

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА НА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ MoS₂ В УСЛОВИЯХ ГИДРОКОНВЕРСИИ

© 2018 г. Х. М. Кадиев¹*, А. М. Гюльмалиев¹, М. Х. Кадиева¹, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP/dgdzvp в кластерном приближении смоделирован механизм реакции активации молекулы водорода при взаимодействии с поверхностью наноразмерных частиц катализатора гидроконверсии MoS₂. В качестве структурных моделей наноразмерных частиц катализатора рассмотрены два кластера: Mo₂S₄ и Mo₃S₆. Показано, что первичным актом взаимодействия молекулярного H₂ с поверхностью катализатора является хемосорбция атомов водорода на атоме молибдена с разрывом связи H–H. Найдены локальные минимумы полной электронной энергии комплексов при хемосорбции атомов водорода на атомы Mo и S и энергии переходного состояния между локальными минимумами. Установлено, что по устойчивости комплексы [Mo₃S₆...H₂] образуют ряд: [...MoH₂] > [(S)H... (S)H] > [(Mo)H... (S)H] > [(Mo)H... (Mo)H] > [...SH₂].

Ключевые слова: гидроконверсия, наночастицы, дисульфид молибдена, водород, хемосорбция, квантово-химический анализ.

DOI: 10.1134/S002824211804010X

При гидрогенизационной переработке тяжелого нефтяного сырья особенно важны разработка и применение наногетерогенных каталитических систем для эффективного осуществления реакций гидрогенолиза химических связей различной природы. В работах [1, 2] предложен новый подход к синтезу катализатора на основе дисульфида молибдена без применения носителей, суть которого заключается в том, что наноразмерные частицы катализатора формируются непосредственно в углеводородной среде (*in situ*) образуя суспензионную “наногетерогенную” систему с размером кластеров 10–250 нм, состоящих из частиц дисперсной фазы 0.5–10 нм. Представляет интерес установление зависимости каталитических свойств таких систем от различных факторов: размера и геометрической конфигурации, состава кристаллической фазы, характеристик электрофильных и нуклеофильных активных центров на поверхности частицы.

Следует отметить, что в литературе больше внимания уделяется изучению структуры и физических свойств отдельных кристаллических фаз дисульфида Mo из-за значимости их для техники [3]. Каталитические свойства MoS₂ широко исследованы на примере использования нанесенных на носитель катализаторов в гетерогенном

катализе, в основном, в реакциях гидроочистки нефтяных фракций [4].

В работе [5] по результатам термодинамических расчетов равновесного состава сульфидов молибдена установлено, что в зависимости от соотношения S/Mo в широком диапазоне температур в различных соотношениях образуются стехиометрические формы: MoS₂, MoS₃ и Mo₂S₃. При температуре 350–450°C и мольном соотношении S/Mo более 2.5 в равновесной системе преобладает MoS₂.

Реакция активации водорода при взаимодействии молекулярного водорода с катализатором является одной из основных стадий реакций процесса гидрогенизационной переработки тяжелого сырья. Данная работа посвящена исследованию методом квантовой химии в кластерном приближении реакции активации молекулы водорода на поверхности катализатора MoS₂.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор кластеров, моделирующих структуру наночастиц катализатора MoS₂. Структуру кластеров выбрали исходя из экспериментальных рентгенографических данных MoS₂ [5]. Согласно этим данным:

– MoS_2 имеет слоистую структуру, где каждый слой в свою очередь состоит из трех плоскостей типа “сендвич”, на которых расположены атомы только одного сорта: S-Mo-S и один атом молибдена окружен шестью атомами серы;

– внутри одного слоя атомы Mo и S связаны прочной ковалентной связью, а слои между собой – слабыми силами Ван-дер-Ваальса;

– по форме координации атома Mo внутри одного слоя и относительного расположения слоев между собой MoS_2 образует различные кристаллические структуры, основные из них – термодинамически стабильная 2H-фаза, координация атома Mo – тригональная призма, и метастабильная 1T фаза с тригональной симметрией, координация атома Mo – октаэдрическая, которые отличаются по сдвигу плоскостей [5].

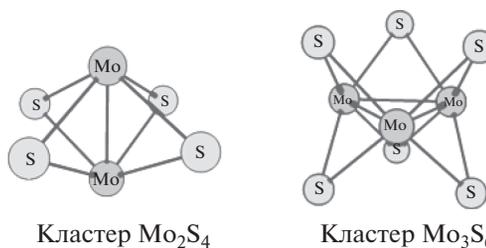
Квантово-химические расчеты электронной структуры комплексов кластеров с водородом проводились в пакете программ GAMESS [8] методом функционала плотности DFT (density functional theory) с гибридным функционалом B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) в базисах dgdzvp (DGauss double-zeta valence polarized). Энергию переходных состояний между локальными минимумами системы катализатор + водород оценивали по методу квадратичного транзита QST3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В реакционной среде форма кристаллитов и концентрация активных центров может сильно меняться в зависимости от химического потенциала среды [3]. Согласно данным [4] в зависимости от концентрации H_2S в среде меняется кристаллическая форма MoS_2 : при низкой концентрации преимущественно образуется гексагональная форма, а при высокой – тригональная.

Как показано в работах [6, 7], кристаллические структуры MoS_2 отличаются по электронной структуре, следовательно, и по каталитическим свойствам.

При выборе структурных моделей принимали во внимание необходимость соответствия моделей по стехиометрическому составу Mo_nS_{2n} ($n = 1, 2, 3, \dots$). При этом в зависимости от n характерные параметры наночастицы, такие как межатомные расстояния, энергии молекулярных орбит, распределение электронной плотности на атомах и т.д., должны приближаться к равновесным значениям. Можно предположить, что из-за малого размера молекулы водорода увеличение размера кластера не сильно скажется на величине ее энергии взаимодействия с катализатором. Основываясь на вышесказанном, исследовали электронную структуру и свойства двух небольших кластеров Mo_2S_4 и Mo_3S_6 , структуры которых приведены ниже:



Квантово-химические расчеты электронной структуры кластеров проводили методом [8], который применим для систем, содержащих атомы переходных металлов. Расчеты проводили в приближении “супермолекулы” с оптимизацией всех геометрических параметров системы “кластер + молекула” без ограничения на симметрию. Чтобы идентифицировать стационарные точки как минимум энергии проводили анализ колебательных частот.

Исследовали профиль поверхности потенциальной энергии реакции гомолитического разложения молекулы водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ на поверхности кластера. Зондированием атомов водорода на разных атомах кластера, таких как $[\text{MoH}_2]$, $[\text{SH}_2]$, $[\text{MoH}\cdots\text{MoH}]$, $[\text{MoH}\cdots\text{SH}]$ и $[\text{SH}\cdots\text{SH}]$, находили локальные минимумы энергии Хартри–Фока (E_{XF}) комплексов, а также энергию переходного состояния (ПС) между отдельными локальными минимумами. Переходное состояние определяли по методу квадратичного транзита QST3.

В табл. 1 приведены значения энергии Хартри–Фока (E_{XF}), а также энергии системы при температуре 0 К $E(0)$ для исследованных комплексов: $E(0) = E_{\text{XF}} + E(0)_{\text{vib}}$, где $E(0)_{\text{vib}}$ – энергии нулевых колебаний системы.

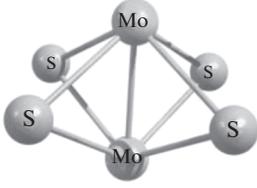
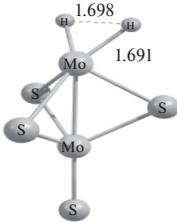
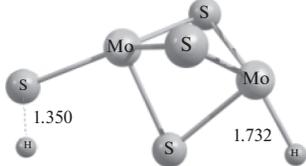
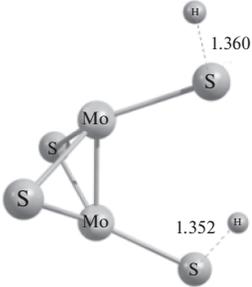
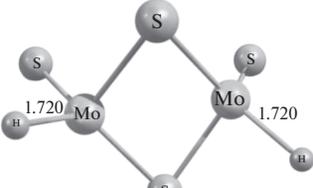
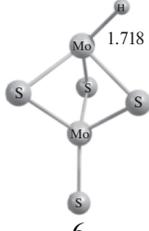
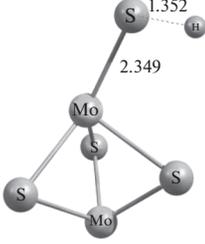
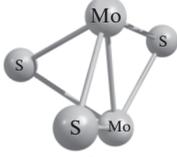
Каталитические свойства MoS_2 в различных реакциях деструктивной гидрогенизации высокомолекулярных углеводородов наряду с другими факторами будут зависеть от энергии адсорбции атомов водорода на поверхности катализатора. Результаты квантово-химических расчетов показали, что при взаимодействии молекулы H_2 с поверхностью катализатора адсорбция ее на атоме Mo энергетически наиболее выгодна. Так, по реакции: $\text{Mo}_2\text{S}_4 + \text{H}_2 = [\text{Mo}_2\text{S}_4\cdots\text{H}_2]$ по данным табл. 1 для E_{XF} имеем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{XF}} &= -9548.2965 + 1.17616 + 9546.9955 = \\ &= -0.12484 \text{ а. е.} = -78.3 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, в данном случае реакция образования комплекса атомов водорода на атоме молибдена является экзотермической, а величины E_{XF} и $E(0)$ составляют -78.3 и -75.3 ккал/моль соответственно.

Как видно из данных табл. 1(2), при образовании комплекса сильно меняется геометрия самого кластера и расстояние между атомами водорода увеличивается с равновесного 0.741 \AA в молеку-

Таблица 1. Энергии комплексов кластера Mo_3S_6 с молекулой водорода (1 а. е. = 627.5095 ккал/моль, цифры на рисунках указывают на величину длины связи между атомами в Å)

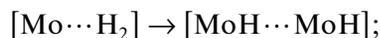
 <p>1 $E_{\text{XF}} = -9546.9955$ а. е. $E(0) = -9546.9883$ а. е.</p>	 <p>2 $E_{\text{XF}} = -9548.2965$ а. е. $E(0) = -9548.2743$ а. е.</p>	 <p>3 $E_{\text{XF}} = -548.2896$ а. е. $E(0) = -9548.2672$ а. е.</p>
 <p>4 $E_{\text{XF}} = -9548.3269$ а. е. $E(0) = -9548.3045$ а. е.</p>	 <p>5 $E_{\text{XF}} = -9548.3407$ а. е. $E(0) = -9548.3194$ а. е.</p>	 <p>6 $E_{\text{XF}} = -9547.7136$ а. е. $E(0) = -9547.6992$ а. е.</p>
 <p>7 $E_{\text{XF}} = -9547.6832$ а. е. $E(0) = -9547.6683$ а. е.</p>	 <p>8 $E_{\text{XF}} = -9148.8559$ а. е. $E(0) = -9148.8499$ а. е.</p>	<p>H_2 $E_{\text{HF}} = -1.17616$ а. е. $E(0) = -1.1660$ а. е.</p>

ле H_2 до 1.698 Å в комплексе с кластером, что может быть обусловлено разрывом связи Н–Н и вероятностью миграции атома водорода между атомами Мо или S кластера дисульфида молибдена. Наиболее выгодные положения локализации водорода на кластере Mo_2S_4 оценивали по энергии адсорбции. В табл. 1 структуры (3–5) приведены энергетические характеристики комплексов с зондированием атомов водорода на атомах Мо или S кластера Mo_2S_4 . Результаты расчетов показывают, что разность энергий $E(0)$ наиболее устойчивого положения $[\text{MoH}\cdots\text{MoH}]$ и наименее устойчивого положения $[\text{MoH}\cdots\text{SH}]$ существенна и составляет $\Delta E(0) = -32.8$ ккал/моль. В целом, по устойчивости комплексы образуют ряд: $[\text{MoH}\cdots\text{MoH}] > [\text{SH}\cdots\text{SH}] > [\text{MoH}_2] > [\text{MoH}\cdots\text{SH}]$.

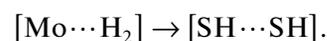
Для установления характера миграции атомов водорода на поверхности кластера построен профиль поверхности потенциальной энергии реак-

ций перехода водорода от комплекса $[\text{Mo}\cdots\text{H}_2]$ к другим, отличающимся положением атомов водорода на поверхности кластера. На рис. 1 приведены профили поверхности потенциальной энергии вдоль координат реакций между следующими комплексами:

– реакция миграции одного атома водорода на другой атом молибдена



– реакция миграции обоих атомов водорода на атомы серы.



Расчетные значения энергий E_{XF} и $E(0)$ для рассмотренных комплексов приведены в табл. 1. Как видно из данных рис. 1, значения энергии (E_1) активации прямых реакций миграции водорода от атома Мо к другому атому Мо и к атомам

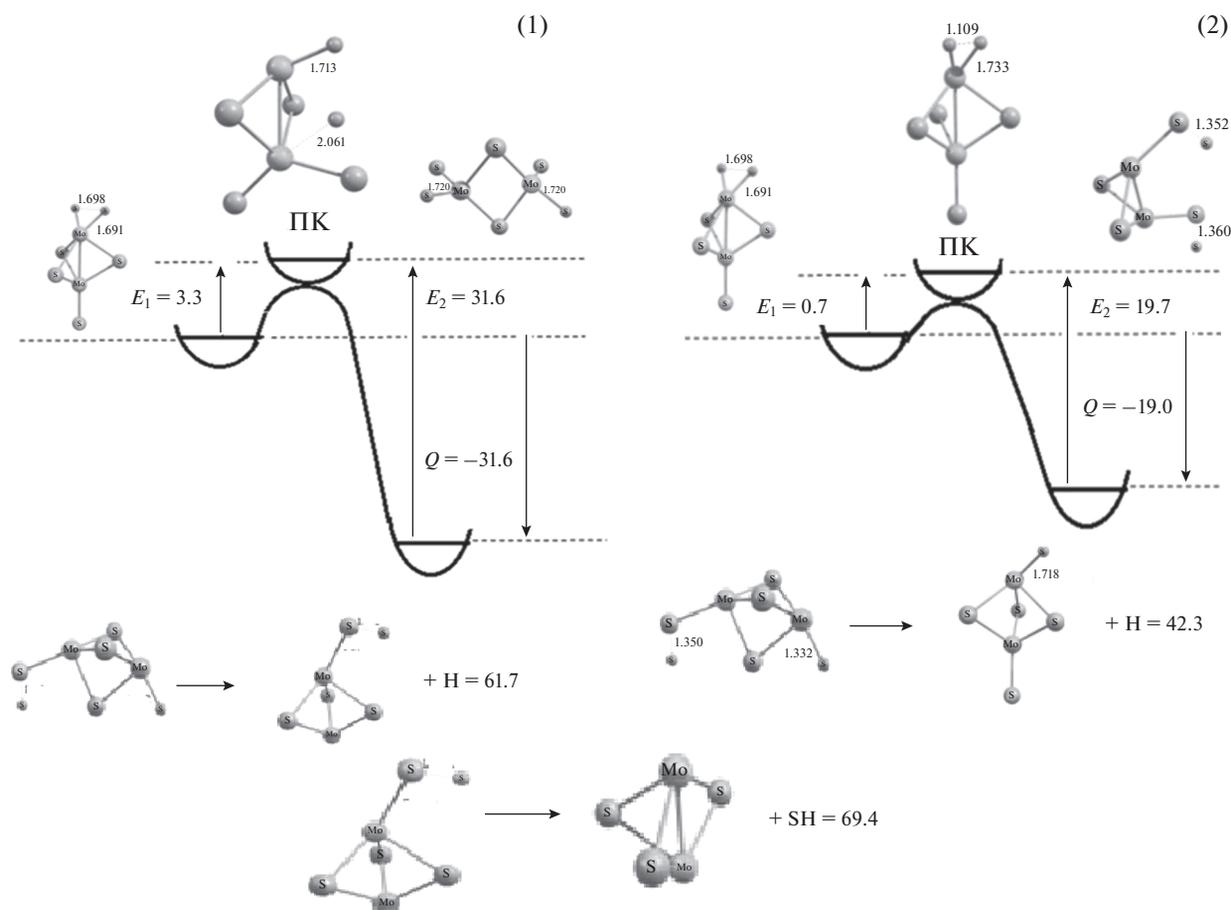


Рис.1. Профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакций между двумя комплексами $[\text{Mo}_2\text{S}_4 \cdots \text{H}_2]$: 1) атомы водорода зондированы на атомах молибдена; 2) атомы водорода зондированы на атомах молибдена и серы.

S небольшие и составляют 3.3 и 0.7 ккал/моль. Обе реакции являются экзотермическими, с тепловым эффектом -28.3 и -19.0 ккал/моль соответственно. Следовательно, можно заключить, что, судя по энергетическим характеристикам комплекс $[(\text{S})\text{H} \cdots (\text{S})\text{H}]$ легче отдает водород и должен быть более активным в реакциях гидрирования, чем комплекс $[\text{Mo} \cdots \text{H}, \text{Mo} \cdots \text{H}]$. Подтверждением этому является, также то, что значения энергии гомолитического разрыва связей $\text{Mo}-\text{H}$ и $\text{S}-\text{H}$ в комплексе $[\text{Mo} \cdots \text{H}, \text{S} \cdots \text{H}]$ составляют 61.7 и 42.3 ккал/моль соответственно (рис. 1).

В этой связи, интересно отметить результаты работы [6], где квантово-химическим методом функционала плотности исследованы электронные структуры монослоев кристаллических фаз 2Н и 1Т. Зондированием разных участков поверхности монослоев показано, что функциональные группы $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CF}_3, -\text{OCH}_3,$ и $-\text{NH}_2$ предпочтительно адсорбируются на атомах S с образованием ковалентных связей. При этом энергия адсорбции на монослой кристаллической фазы 1Т намного выше, чем на 2Н. Фаза 1Т ста-

новится более устойчивой, чем фаза 2Н. С увеличением размера кластера, с одной стороны, можно проследить эти изменения, с другой — более корректно моделировать отличительные свойства кристаллических фаз 1Т и 2Н, что очень важно для понимания каталитической активности наноразмерных частиц катализатора. С этой целью, для сравнительного анализа, в табл. 2 приведены результаты расчета электронной структуры комплексов кластера Mo_3S_6 с молекулой водорода.

В табл. 2 структура 1 метастабильна и при минимуме энергии имеет одну колебательную частоту с отрицательным значением. Однако, после хемосорбции молекулы водорода (структура 2) при минимуме энергии все колебательные частоты имеют положительные значения.

По данным табл. 2 вычислены тепловые эффекты ΔE_{XF} и $\Delta E(0)$ реакции $\text{Mo}_3\text{S}_6 + \text{H}_2 \rightarrow [\text{Mo}_3\text{S}_6 \cdots \text{H}_2]$. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что энергетически наиболее выгодна реакция (1), когда

Таблица 2. Энергии комплексов кластера Mo_3S_6 с молекулой водорода

<p>1</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14320.7228795$ а. е. $E(0) = -14320.711341$ а. е.</p>	<p>2</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14321.8162481$ а. е. $E(0) = -14321.791120$ а. е.</p>	<p>3</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14320.8228712$ а. е. $E(0) = -14320.809618$ а. е.</p>
<p>4</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14321.4145708$ а. е. $E(0) = -14321.394786$ а. е.</p>	<p>5</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14322.0076654$ а. е. $E(0) = -14321.979337$ а. е.</p>	<p>6</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14321.9651183$ а. е. $E(0) = -14321.938323$ а. е.</p>
<p>7</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14321.9440736$ а. е. $E(0) = -14321.916993$ а. е.</p>	<p>8</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14321.9868517$ а. е. $E(0) = -14321.959099$ а. е.</p>	<p>9</p> <p>$E_{\text{HF}} = -14321.93509$ а. е. $E(0) = -14321.90917$ а. е.</p>

оба атома водорода связаны с одним атомом молибдена. Как видно из табл. 3, и в этом случае реакция образования комплекса $[(\text{S})\text{H}\cdots(\text{S})\text{H}]$ (реакция (IV)), термодинамиче-

ски более вероятна, чем комплекса $[(\text{Mo})\text{H}\cdots(\text{Mo})\text{H}]$ (реакция (II)).

Из табл. 2(3) и 2(9) следует, что в случае когда молекула H_2 зондируется на одном атоме серы

Таблица 3. Тепловые эффекты реакций $\text{Mo}_3\text{S}_6 + \text{H}_2 \rightarrow [\text{Mo}_3\text{S}_6\cdots\text{H}_2]$

Исходные реагенты	№ реакции	Положения зондирования атомов водорода в комплексе	Энергия реакции ΔE_{HF} , ккал/моль	Энергия реакции $\Delta E(0)$, ккал/моль
$\text{Mo}_3\text{S}_6 + \text{H}_2$	(I)	$[(\text{Mo})\text{H}_2]$	-5.4	-2.3
	(II)	$[(\text{Mo})\text{H}\cdots(\text{Mo})\text{H}]$	22.8	36.8
	(III)	$[(\text{Mo})\text{H}\cdots(\text{S})\text{H}]$	9.6	23.4
	(IV)	$[(\text{S})\text{H}\cdots(\text{S})\text{H}]$	-4.1	10.4
	(V)	$[\text{SH}_2]$		28.4

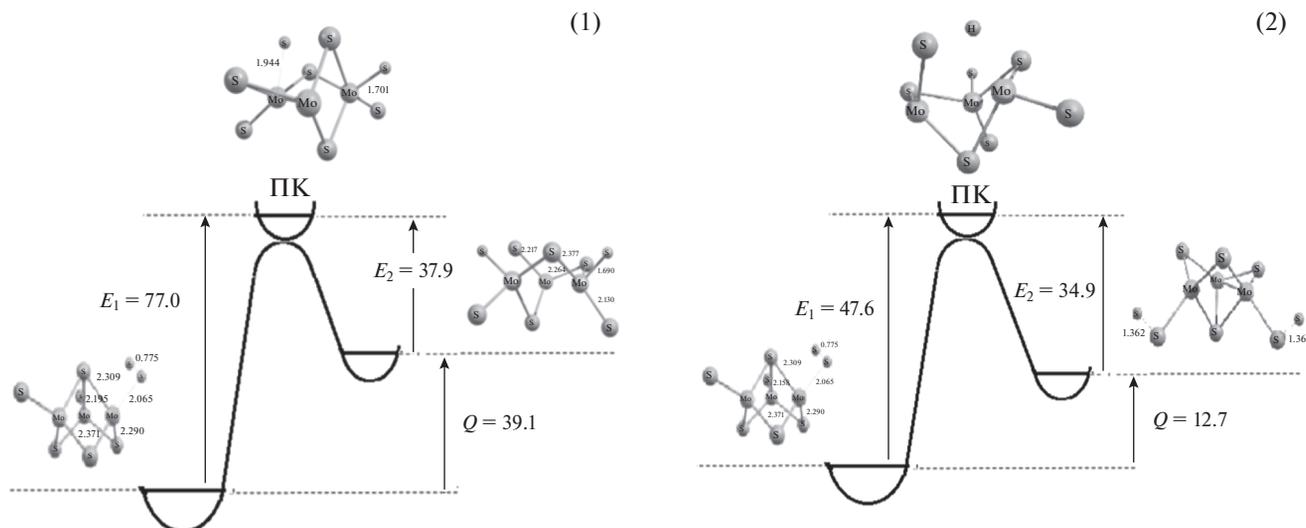


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакций между двумя комплексами $[Mo_3S_6 \cdots H_2]$: 1) $[MoH_2] \rightarrow [MoH \cdots MoH]$; 2) $[MoH_2] \rightarrow [SH \cdots SH]$.

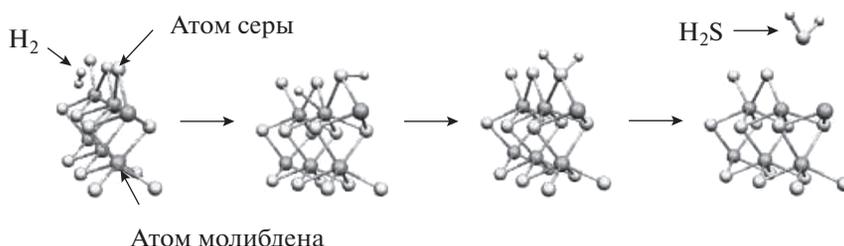
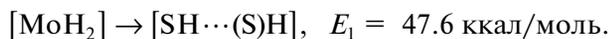
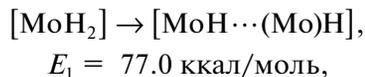


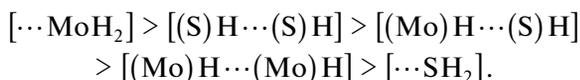
Рис. 3. Реакция разложения комплекса $[Mo \cdots (S)H_2]$ с образованием анионной вакансии [10].

$[SH_2]$, то образуется молекула H_2S , и она удаляется от кластера. Однако, согласно данным табл. 3 реакция $Mo_3S_6 + H_2 \rightarrow Mo_3S_5 \cdots H_2S$ эндотермична и энергетически затруднена.

На рис. 2 приведены профили поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакций миграции атомов водорода в комплексе $[Mo_3S_6 \cdots H_2]$:



Следовательно, также как и в случае комплекса $[Mo_2S_4 \cdots H_2]$, в комплексе $[Mo_3S_6 \cdots H_2]$, перемещение атомов водорода к атомам серы энергетически более выгодно, чем локализация их на атомах молибдена. По значениям энергий E_{HF} и $E(0)$, приведенных в табл. 2 и 3, рассмотренные комплексы Mo_3S_6 по устойчивости образуют ряд:



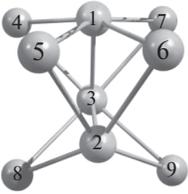
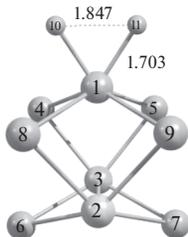
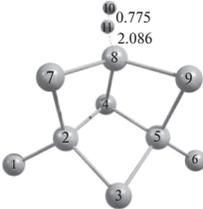
Интересно отметить результаты работы [8] по исследованию взаимодействия молекулы водорода

с кластером MoS_2 , где на основе квантово-химических расчетов по методу функционала плотности (DFT) установлено, что водород адсорбируется как на атомы молибдена, так и на атомы серы. Однако, во втором случае водород с поверхности катализатора удаляет серу в виде сероводорода с образованием анионных вакансий. По устойчивости комплексы образуют следующий ряд: $[MoH_2] > [MoH \cdots SH] > [\cdots SH_2]$.

Авторы [10, 11] делают вывод о том, что комплекс $[Mo \cdots (S)H_2]$ разлагается с выделением H_2S и образованием анионных вакансий на поверхности кластера (рис. 3).

В [9] отмечено, что, при высоком давлении водорода и сероводорода реакция $[Mo \cdots SH_2] \rightleftharpoons H_2S + [Mo \cdots]$ обратимая. Как показано выше, реакция адсорбции молекулы водорода на атоме серы катализатора эндотермическая, с тепловым эффектом 41.7 ккал/моль и термодинамически наименее вероятна и практически не может осуществляться. По результатам проведенных нами термодинамических расчетов равновесного состава реакции $Mo + 2H_2S \rightleftharpoons MoS_2 + 2H_2$ при температуре $T = 420^\circ C$ и давлении $P = 7$ МПа, энергия Гиббса составляет $\Delta G = -37$ ккал/моль. Согласно этим

Таблица 4. Сравнительный анализ зарядов на атомах и уровней энергии кластеров Mo_3S_6 , моделирующих структуру кристаллических фаз 2H-MoS_2 и 1T-MoS_2

2H-MoS₂		
1. Mo +0.241145 2. Mo +0.242185 3. Mo +0.320055 4. S -0.146507 5. S -0.108681 6. S -0.108681 7. S -0.146507 8. S -0.146504 9. S -0.146504		1. Mo -0.139184 2. Mo +0.211946 3. Mo +0.211946 4. S -0.067141 5. S -0.067143 6. S -0.084524 7. S -0.084524 8. S -0.067143 9. S -0.067141 10. H +0.076454 11. H +0.076454
$E_n = -6.67$ эВ $E_{n+1} = -4.41$ эВ $\Delta E = 2.26$ эВ; $\chi = 128$ ккал/моль; $\eta = 26$ ккал/моль	$E_n = -6.40$ эВ $E_{n+1} = -4.90$ эВ $\Delta E = 1.50$ эВ; $\chi = 130$ ккал/моль; $\eta = 56$ ккал/моль	
1T-MoS₂		
1. S -0.148384 2. Mo +0.138087 3. S -0.063651 4. S -0.012306 5. Mo +0.138085 6. S -0.148388 7. S -0.076324 8. Mo +0.249292 9. S -0.076410		1. S -0.154258 2. Mo +0.136752 3. S -0.047584 4. S -0.007549 5. Mo +0.136752 6. S -0.154258 7. S -0.085375 8. Mo +0.163397 9. S -0.085375 10. H +0.029975 11. H +0.067522
$E_n = -6.42$ эВ $E_{n+1} = -4.61$ эВ $\Delta E = 1.81$ эВ; $\chi = 127$ ккал/моль; $\eta = 21$ ккал/моль	$E_n = -6.33$ эВ $E_{n+1} = -4.24$ эВ $\Delta E = 2.09$ эВ; $\chi = 122$ ккал/моль; $\eta = 24$ ккал/моль	

данным, высока вероятность заполнения анионной вакансии сероводородом из газовой фазы.

Выше рассматривался гомолитический разрыв H-N -связи. Однако, неравномерность распределения зарядов на атомах катализатора может привести к поляризации электронной плотности на атомах в молекуле H_2 и к ее гетеролитическому распаду. В этом случае механизм гидрирования будет другой. Величины зарядов на атомах определяют основно-кислотные свойства активных центров на поверхности катализатора. В кластерах Mo_nS_{2n} маллиkenовские эффективные заряды на атомах Mo и S распределены как $\text{Mo}_n^{+\delta}-\text{S}^{-\delta}$, где величина заряда δ зависит от размера и геометри-

ческой формы кластера. В катализаторе MoS_2 атом $\text{Mo}^{+\delta}$ являются слабыми льюисовскими кислотными центрами, благоприятными для нуклеофильного присоединения (H^- , R^- , $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$) и $\text{S}^{-\delta}$ -льюисовскими основными центрами – для электрофильного присоединения (H^+ , R_3C^+).

В табл. 4 приведены маллиkenовские эффективные заряды на атомах в кластере Mo_3S_6 . Например, заряды на атомах кластера 2H-MoS_2 распределены как: $\text{Mo}^{+0.234}\text{S}^{-0.234}$. После хемосорбции H_2 на атоме Mo, электронная плотность от молекулы H_2 перемещается к атому Mo и его заряд становится отрицательным.

Таблица 5. Электронная структура и энергии разложения молекул H_2 , H_2^{-1} , H_2^{+1} на атомы

Электронная структура	Реакции разложения
H_2 : $E(0) = -1.166007$ а. е.; $R = 0.74$ Å	$H_2 \rightarrow 2H$; $\Delta E(0) = 103.5$ ккал/моль
H_2^{-1} : $E(0) = -1.021627$ а. е.; $R = 1.62$ Å	$H_2 \rightarrow H^+ + H^-$; $\Delta E = 438.1$ ккал/моль
H_2^{+1} : $E(0) = -0.594355$ а. е.; $R = 1.11$ Å	$H_2^+ \rightarrow H^+ + H$; $\Delta E = 58.9$ ккал/моль
	$H_2^- \rightarrow H^- + H$; $\Delta E = 33.4$ ккал/моль

В табл. 4 приведены энергии верхней занятой E_n и нижней вакантной E_{n+1} молекулярных орбиталей кластеров и их комплексов с водородом, а также значения индексов абсолютной электроотрицательности χ , характеризующей способность молекулы притягивать к себе электронную плотность:

$$\chi = -1/2(E_n + E_{n+1})$$

и индекса жесткости молекулы η , которая характеризует стабильность системы, препятствующую ее изменению [12]

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_n - E_{n+1}).$$

Индексы абсолютной электроотрицательности χ кластеров $2H-MoS_2$ ($\chi = 128$ ккал/моль) и $1T-MoS_2$ ($\chi = 127$ ккал/моль) близки, однако в случае их комплексов с водородом наиболее электроотрицателен комплекс с $2H-MoS_2$ ($\chi = 130$ ккал/моль). Индекс жесткости η у кластера фазы $2H-MoS_2$ и его комплекса с водородом больше, чем у фазы $1T-MoS_2$, а это означает, что фаза $2H-MoS_2$ относительно более стабильна.

В табл. 5 приведены энергетические характеристики нейтральной молекулы H_2 , ее анион (H_2^{-1})- и катион (H_2^{+1})-радикалов. Наименьшую энергию разложения при наибольшем межатомном расстоянии между атомами водорода, имеет анион-радикал H_2^- ($\Delta E = 33.4$ ккал/моль, $R = 1.62$ Å), по сравнению с катион-радикалом (H_2^+) ($\Delta E = 58.9$ ккал/моль, $R = 1.11$ Å). Заряженные молекулы более склонны к гетеролитическому распаду. В термических процессах гетеролитический распад молекулы H_2 невозможен ($\Delta E = 438.1$ ккал/моль).

Таким образом, в результате квантово-химического моделирования взаимодействия молекулы водорода с поверхностью катализатора, в кластерном приближении, установлено:

– первым актом реакции взаимодействия молекулярного водорода с поверхностью катализатора MoS_2 является его хемосорбция на атоме Mo с разрывом $H-H$ -связи;

– атомы водорода могут мигрировать по поверхности катализатора по локальным минимумам энергии комплексообразования благодаря низким значениям энергиям перехода между ними;

– по энергетической устойчивости комплексы $[Mo_3S_6...H_2]$ образуют ряд: $[...MoH_2] > [(S)H...((S)H)] > [(Mo)H...((S)H)] > [(Mo)H...((Mo)H)] > [...SH_2]$, и каждый из них, с определенной долей вероятности, может выступать в качестве гидрирующего звена в процессе гидроконверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60716X0148.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 3].
2. *Khadzhiev S.N., Khadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Khadieva M.Kh.* // Adv. Colloid and Interface Science. 2013. V. 197–198. P. 132.
3. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Мусеев И.К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 41.
4. *Lauritsen J.V., Bollinger M.V., Lægsgaard E., Jacobsen K.W., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F.* // J. of Catalysis. 2004. V. 221. P. 510.
5. *Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Кадиева М.Х.* // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 2. С. 1. [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 14. P. 1215].
6. *Tang Q., Jiang D.* // Chem. Mater. 2015. V.27. № 10. P. 3743.
7. *Song I., Park Ch., Choi H.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 7495.
8. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
9. *Старцев А.Н., Захаров И.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579.
10. *Franck D., Paul J.-F., Veilly E., Qian E.W., Ishihara A., Payen E., Kabe T.* // App. Catalysis A: General 289. 2005. P. 51.
11. *Kogan V.M., Isagulians G.V.* // Catal. Today. 2008. 130. P. 243.
12. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. 1-е изд. / М: Бином, 2010. 496 с.