

Сульфидные катализаторы гидрообессеривания: структура активного компонента и механизм каталитического действия

А.Н.Старцев, И.И.Захаров

*Институт катализа им. Г.К.Борескова, Сибирское отделение Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 234–3056*

Рассмотрено новое явление в гетерогенном катализе — окислительное присоединение водорода к активным атомам металла (Ni, Co) в составе сульфидных катализаторов гидрообессеривания. Показана возможность окклюирования водорода в матрицу MoS₂ активного компонента этих катализаторов. Проанализирована электронная структура активных центров Ni(IV) и Co(III) с d⁶-электронной конфигурацией. Рассмотрен и обоснован концертный механизм гидрогенолиза тиафена на биметаллическом активном центре. Критически проанализирована концепция определяющей роли энергии связи металл–сера в катализе сульфидами металлов. Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	579
II. Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания	580
III. Концертный механизм гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах	589
IV. Концепция определяющей роли энергии связи металл–сера в гетерогенном катализе сульфидами металлов	592
V. Заключение	598

I. Введение

Гидроочистка нефтяных фракций — наиболее многотоннажный процесс во всей нефтеперерабатывающей промышленности. Ежедневно в мире перерабатывается более 80 миллионов баррелей (около 12.7 млн м³) нефти со средним содержанием серы 1.0–1.3 мас.%.¹ В последнее десятилетие в связи с ухудшением экологической обстановки резко возросли требования к качеству моторных и реактивных топлив. Согласно Директиве Европейского Сообщества от 11 мая 2001 г., общее содержание серы в дизельном топливе к 2005 г. не должно превышать 50 млн^{–1} при содержании ароматических соединений не более 10 об.%. Существующие промышленные катализаторы гидроочистки обеспечивают снижение содержания серы в дизельном топливе лишь до ~500 млн^{–1}, и для достижения требуемого уровня необходимо либо повышать температуру процесса на 38°C,² либо значительно снижать скорость подачи сырья, либо, наконец, существенно увеличивать активность катализаторов. Эконо-

мически наиболее целесообразным является последний вариант, поскольку вклад стоимости катализаторов в себестоимость продуктов гидроочистки составляет менее 0.5%. Поэтому ведущие лаборатории мира уделяют значительное внимание разработке нового поколения катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций. Показательно, что ассортимент катализаторов гидроочистки, выпускаемых зарубежными фирмами, насчитывает более 200 наименований.³

В настоящем обзоре мы не будем останавливаться на способах приготовления катализаторов, их химическом составе, пористой структуре, кинетических исследованиях процесса гидроочистки и т.д. Вопросы, касающиеся каталитической гидропереработки нефтяных фракций, по-видимому, наиболее полно рассмотрены в монографии⁴, проблемы глубокой гидроочистки — в обзоре⁵, особенности гидрогенолиза полиароматических серосодержащих соединений — в работе⁶, а некоторые технологические проблемы проанализированы в публикации⁷.

Основной задачей данного обзора является анализ фундаментальных аспектов катализа реакции гидрогенолиза C–S-связи на сульфидных катализаторах гидроочистки. Со времени выхода предыдущего обзора на данную тему прошло 10 лет.⁸ За это время был достигнут существенный прогресс в понимании механизма действия сульфидных катализаторов на молекулярном уровне. Вообще говоря, установление механизма гетерогенного катализа и природы химического взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью твердых катализаторов является весьма трудной задачей. Это обусловлено следующими причинами:

— обычно на поверхности катализатора присутствуют соединения нескольких типов, различающиеся по составу и структуре, в результате чего химические превращения протекают по различным направлениям и маршрутам, что

А.Н.Старцев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией сульфидных катализаторов ИК СО РАН. Телефон: (383) 234–3314, e-mail: startsev@catalysis.nsk.su

Область научных интересов: гетерогенный катализ, сульфидные катализаторы, гидропереработка нефтяных фракций, металлокомплексы, адсорбция, кинетика, механизм реакций.

И.И.Захаров. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии того же института.

Телефон: (383) 234–1064, e-mail: ivan@catalysis.nsk.su

Область научных интересов: гетерогенный катализ, квантовая химия, механизм реакций, адсорбция.

Дата поступления 2 октября 2002 г.

приводит к появлению в газовой фазе различных промежуточных и побочных продуктов реакции;

— степень покрытия поверхности адсорбированными молекулами может варьироваться в весьма широких пределах, что усложняет кинетические исследования;

— в подавляющем большинстве случаев структура активных центров твердых катализаторов неизвестна, поэтому для описания механизма каталитической реакции приходится прибегать к некоторым теоретическим моделям активного компонента, основываясь на аналогии с известными структурами (в этом смысле сульфидные катализаторы гидроочистки являются редким исключением: геометрическая структура их активного компонента достаточно хорошо изучена (см. ниже));

— до сих пор в мировой практике не существует достаточно чувствительных физических методов (подобных многоядерному ЯМР в гомогенном катализе), позволяющих исследовать *in situ* адсорбцию и химические превращения молекул на поверхности;

— гетерогенные каталитические реакции протекают, как правило, в жестких условиях (при высоких температурах и давлениях), когда реакционная среда способна воздействовать на структуру активного компонента.

Обычно бывает известен лишь общий химический и фазовый состав катализатора, а для установления структуры активного компонента прибегают к использованию ряда физических, химических и кинетических методов, чтобы получить отклики каталитической системы на различные внешние воздействия. После этого строят корреляционные зависимости активности и селективности катализатора от того или иного параметра и выявляют общие закономерности протекания данной химической реакции.

В отношении механизма катализа гидрообессеривания сульфидами металлов существуют и параллельно развиваются две независимые и взаимоисключающие концепции. Одна из них предполагает, что определяющую роль в механизме катализа сульфидами металлов играет энергия связи поверхностных атомов серы с твердым катализатором. В основе другой, разрабатываемой в Институте катализа им. Г.К.Борескова, лежит представление о единой природе гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа как явления природы. Рассмотрению этих концепций и посвящен настоящий обзор.

II. Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания

1. Геометрическая структура активного компонента

Каталитическую гидроочистку нефтяных фракций начали осуществлять в промышленном масштабе в середине 1950-х годов. Причиной этого стала необходимость подготовки бензиновых фракций для процесса риформинга. В свою очередь риформинг послужил источником дешевого водорода, необходимого для гидроочистки. Изначально для гидроочистки применяли композицию сульфидных соединений двух пар металлов — Mo(W)–Ni(Co). Эти катализаторы использовались в процессе ожигания угля, реализованном в Германии в середине 1930-х годов. До настоящего времени они остаются непревзойденными и обеспечивают наилучшую совокупность эксплуатационных характеристик⁹ — активности, стабильности, устойчивости к ядам, стоимости и т.д., несмотря на то что все эти годы велись интенсивные поиски новых каталитических систем.

Накопление экспериментальных данных об общих закономерностях гидрогенолиза C–S-связи на сульфидных ката-

лизаторах способствовало появлению в 1950–1960-е годы первой модели строения активного компонента,¹⁰ получившей название «монослойной».¹¹ Впоследствии данная модель была усовершенствована^{12,13} с учетом неизбежного осернения катализатора в условиях его эксплуатации.

Параллельно с монослойной моделью появлялись и развивались модели, базирующиеся на представлении о сульфидной форме катализаторов MoS₂ и WS₂: к ним относятся интеркаляционные модели^{14–16} и модели с разделенными в пространстве MoS₂- и Co₉S₈-кластерами.¹⁷ Особое место занимают модели поверхностных комплексов и граничных зерен, предложенные в работе¹⁸.

С появлением в 1960-х годах новых методов исследования высокодисперсных частиц в нанесенных катализаторах открылась перспектива более детального изучения строения активного компонента катализаторов гидрообессеривания. Это привело к появлению новых моделей, в которых предполагалось, что активным компонентом являются биметаллические сульфиды.^{19,20} Модель, известная как «синергизм при контакте», трансформировалась в модель «дистанционного управления».²¹ Наиболее привлекательной, на наш взгляд, является модель, предложенная в работе²². Она предполагает присоединение к свободным валентным связям атомов S в боковой грани MoS₂ атомов «промотора» — Co или Ni. Однако эта точка зрения не получила убедительного экспериментального подтверждения, поэтому впоследствии (в 1980-х годах) были созданы другие модели, базирующиеся на представлениях об одиночном пакете MoS₂[†] с включенными в его боковую грань ионами Co.

По-видимому, наибольшее признание получила модель «Co–Mo–S-фазы», разработанная Тонсё с соотр.,⁴ в которой предполагается локализация ионов Co в боковой грани одиночного пакета MoS₂. Исходной базой для этой модели послужили результаты исследования катализаторов методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии, подтвержденные затем методом EXAFS. В дальнейшем данная модель получила развитие в работах других авторов.^{23–27} Подобие структур MoS₂ и Co–Mo–S-фазы не вызывает сомнений, но относительно мест локализации ионов Co(Ni) существуют, по крайней мере, три точки зрения. Так, авторы работы²⁸ предполагают, что атомы Co или Ni имеют плоское квадратное окружение из атомов серы, находящихся в боковой грани (10 $\bar{1}$ 0) одиночного пакета MoS₂. Авторы работы²⁹ считают, что для Co и Ni характерно квадратно-пирамидальное окружение пятью атомами серы, находящимися в боковой грани одиночного пакета MoS₂, а в работе³⁰ для них предложено искаженное тетраэдрическое и октаэдрическое окружение (как это следует из данных, полученных методом ЯМР⁵⁹Co).

Близкая по сути модель, получившая название «СБМС» (сульфидное биметаллическое соединение), разработана в Институте катализа имени Г.К.Борескова.^{8,31–35} С использованием современных физико-химических методов исследования поверхности твердых катализаторов было показано, что СБМС представляет собой одиночный пакет MoS₂(WS₂), в боковой грани (10 $\bar{1}$ 0) которого локализованы атомы Ni(Co). На рис. 1 показана структура активного комплекса СБМС с окклюдированным атомом водорода. Атомы Ni(Co) координированы четырьмя атомами серы матрицы MoS₂, а пятое координационное место занимает адсорбированная молекула H₂S. В этом случае атом Ni(Co) попадает в центр квадратной пирамиды из атомов серы (расстояние от

[†] Одиночный пакет MoS₂ представляет собой сэндвич, в котором между двумя слоями из атомов серы располагается слой из атомов молибдена, так что атом молибдена находится в центре тригональной призмы из атомов серы, при этом каждая вторая призма остается «пустой».

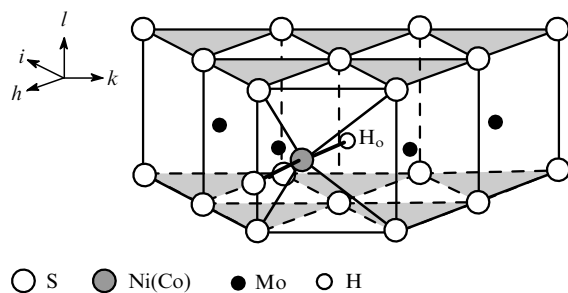


Рис. 1. Структура активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания с окклюдируемым атомом водорода. Основания тригональных призм из атомов серы, в центре которых находятся атомы молибдена, выделены цветом.

плоскости основания до атома Ni(Co) составляет $0.5 \text{ \AA}$. Окклюдируемый атом водорода находится в центре «пустой» тригональной призмы сульфидной матрицы MoS₂ под атомом Ni(Co) на расстоянии $1.5 \text{ \AA}$.

Ниже перечислены принципиальные, на наш взгляд, отличия модели СБМС от других сходных моделей.

1. Необходимым и достаточным структурным элементом СБМС является одиночный пакет MoS₂ (или другого дисульфида, кристаллизующегося в структурном типе молибденита) с локализованными в его боковой грани ионами переходного металла (никеля или кобальта, а также любого другого металла, способного взаимодействовать с сульфидной матрицей). Последние являются активными центрами катализатора. Такую структуру имеют также биметаллические сульфиды «Ni–W–S», «Cu–W–S», «Ni–Nb–S», «Ni–Re–S» и др., матрицы которых кристаллизуются в структурном типе молибденита MoS₂.³¹

2. Вторым неотъемлемым элементом СБМС является водород, окклюдируемый на стадии осернения катализатора. Именно он определяет электронную структуру активного атома металла. В модели СБМС не проводится различие между плоско-квадратной и квадратно-пирамидальной координациями ионов активного металла, эти два состояния переходят одно в другое после удаления окклюдируемого водорода и адсорбированного сероводорода.

3. Сульфидное биметаллическое соединение представляет собой электронейтральную макромолекулу.

4. Размеры СБМС на поверхности различных носителей в наиболее активных катализаторах не превышают $10\text{--}20 \text{ \AA}$, а это означает, что никакой отдельной фазы этого соединения (в кристаллографическом смысле) не существует. Дифракционные методы позволяют обнаружить только фазу MoS₂ или WS₂.

При разработке модели СБМС использовали высокоактивные сульфидные катализаторы, которые получали путем синтеза соответствующих металлокомплексных предшественников на носителях различной природы (Al₂O₃, SiO₂, новый углеродный материал Сибунит) с последующим переводом их в сульфидную форму.^{36,37} Приготовленные таким способом катализаторы имели однородный химический состав. Это позволило получить более достоверную информацию о структуре активного компонента и электронном состоянии ионов металлов, входящих в его состав. Для изучения структуры активного компонента использовали следующие методы: просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР),³⁸ рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС),³⁹ рентгеновский метод радиального распределения атомов,⁴⁰ EXAFS.⁴¹ Во всех случаях (за исключением РФЭС, о чем будет сказано ниже) полученные результаты хорошо согласовывались с

известными литературными данными, поэтому мы вправе утверждать, что синтез катализаторов с использованием металлокомплексных предшественников приводит к той же структуре активного компонента, что и в катализаторах, приготовленных традиционными методами. Вместе с тем более высокая активность катализаторов, полученных из металлокомплексных предшественников, по сравнению с приготовленными традиционными методами, свидетельствует о преимуществах систем с однородным составом поверхностных соединений. Можно ожидать, что в этом случае все нанесенные металлы входят в состав активного компонента и принимают участие в каталитической реакции.

2. Электронная структура активного компонента

Одним из ключевых факторов, определяющих каталитическую активность сульфидных катализаторов, является электронная структура атома (или иона) переходного металла. Именно электронное состояние металла с учетом лигандного окружения определяет его способность адсорбировать молекулу субстрата. Тем не менее электронная структура атомов металлов, входящих в состав активного компонента сульфидных катализаторов, в литературе не рассматривалась. Причиной этого являются сложность каталитической системы и отсутствие адекватных моделей, описывающих состояние активных атомов металлов.

Одним из основных методов исследования электронного состояния металлов в нанесенных катализаторах является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Многочисленные исследования методом РФЭС комплексных соединений металлов с органическими и неорганическими лигандами показали,⁴² что энергия связи ($E_{\text{св}}$) электронов на уровнях центрального атома является сложной функцией от степени окисления металла, его координационного состояния и природы атомов, входящих в первую координационную сферу. Существенный вклад в эту зависимость может вносить также химическая связь металл–металл. Тем не менее при неизменном составе первой координационной сферы металла $E_{\text{св}}$ может характеризовать степень окисления металла или его формальный заряд. Однако при исследовании твердых катализаторов неизбежно возникает ряд экспериментальных трудностей в определении этой величины, которые достаточно подробно отражены в обзорах^{43,44}.

Метод РФЭС использовали и для изучения электронного состояния металлов в сульфидных катализаторах.^{45–49} Были исследованы каталитические системы различного типа, включая массивные катализаторы и катализаторы на оксидных (Al₂O₃, SiO₂) и углеродных (Сибунит) носителях, на разных стадиях генезиса. Если результаты, касающиеся состояния ионов Mo (или W), в большинстве случаев не противоречат данным, которые относятся к массивным образцам MoS₂ и WS₂, то состояние ионов Co (или Ni) является предметом дискуссии.⁴ В первую очередь это объясняется неоднородным составом поверхностных соединений, что приводит к уширению линий в РФЭС-спектрах.

Едва начав исследование сульфидных катализаторов, приготовленных из металлоорганических предшественников, мы сразу же получили совершенно неожиданный результат:³⁹ линия Ni2p_{3/2} оказалась сдвинутой в сторону больших значений энергии связи на 1 эВ по сравнению с аналогичной линией в высокодисперсном сульфиде никеля, что свидетельствует о повышении степени окисления атома Ni. Впоследствии этот результат воспроизводился с удивительным постоянством при изучении многих систем — как массивных,⁵⁰ так и нанесенных на оксид алюминия.⁵¹ У оппонентов справедливо возникал вопрос: как же это возможно, ведь при высокой температуре в атмосфере водорода никель

(или кобальт) должны восстанавливаться до более низких степеней окисления, а вы наблюдаете обратное явление?

Для ответа на этот вопрос нами было предпринято специальное исследование. Его проводили методом РФЭС *in situ* на примере сульфидных Ni–Mo-катализаторов,[‡] нанесенных на оксид алюминия и углеродный материал Сибунит.^{52,53} Катализаторы, осерненные *ex situ*, загружали в камеру РФЭС-спектрометра без контакта с воздухом. В спектре сульфидных катализаторов (Ni,Mo)S_x/Al₂O₃ линия Mo3d представляет собой узкий плохо разрешенный дублет. Значение $E_{св}$ (Mo3d_{5/2}) соответствует аналогичному значению для массивного и высокодисперсного MoS₂ (рис. 2). В спектрах нанесенных на Сибунит биметаллических сульфидных катализаторов эта линия представлена узким хорошо разрешенным дублетом (рис. 3), сдвинутым в сторону больших значений $E_{св}$ (по сравнению с аналогичными значениями для массивного и высокодисперсного MoS₂) вследствие эпитаксиального взаимодействия активного компонента с поверхностью углеродного материала, который обладает проводящими свойствами. Сразу же отметим, что положение этой линии в спектрах обоих катализаторов не менялось после их термической обработки в камере спектрометра (см. рис. 2, 3).

Совершенно иначе обстоит дело с положением линии Ni2p. В спектрах катализаторов, нанесенных на оксид алюминия (см. рис. 2), достаточно узкая линия Ni2p_{3/2} сдвинута на 1 эВ в сторону больших значений $E_{св}$ по сравнению со спектром высокодисперсного NiS. В спектрах катализаторов, нанесенных на Сибунит, это смещение еще больше (см. рис. 3). После прогрева сульфидных катализаторов в высоком вакууме при 300–400°C линия Ni2p_{3/2} сдвигается обратно, в сторону меньших значений энергии связи, и ее положение соответствует формальному заряду 2+ на атоме никеля в высокодисперсном NiS. Если же полученный образец вновь осернить сероводородом в камере спектрометра, то опять наблюдается смещение этой линии в сторону больших значений $E_{св}$ (см. рис. 2, 3). Обратимость смещения линии Ni2p (см. рис. 3) свидетельствует о возвращении катализатора в исходное состояние после реосернения.

При исследовании твердых катализаторов методом РФЭС изменения энергий связи электронов на внутренних уровнях исследуемого атома зачастую связывают с отсутствием возможности релаксации энергии, которая накапливается в дисперсных частицах при их фотоионизации (см., например, публикации^{54,55}). Однако против такой интерпретации результатов применительно к данной каталитической системе могут быть выдвинуты по крайней мере четыре контраргумента.

1. Размер частиц NiS в катализаторах, нанесенных на Al₂O₃, не превышает 10 Å (см.⁵⁶). Термическая обработка таких катализаторов в камере РФЭС-спектрометра сначала в высоком вакууме, а затем в водороде приводит к реальному восстановлению сульфидных частиц до металла. Очень важно, что нагрев восстановленных катализаторов в смеси H₂ + H₂S не сопровождается повторным образованием сульфидных частиц.⁵³

2. Прогрев биметаллических сульфидных катализаторов в камере спектрометра в различных условиях не приводит к изменению положения линии Mo3d, тогда как положение линии Ni2p изменяется существенно и обратимо. При наличии релаксационного эффекта следовало бы ожидать одинаковых изменений $E_{св}$ для обоих металлов.

3. Возрастание $E_{св}$ наблюдается и в случае массивных катализаторов Ni–MoS₂ (Ni–WS₂),⁵⁰ в которых атомы

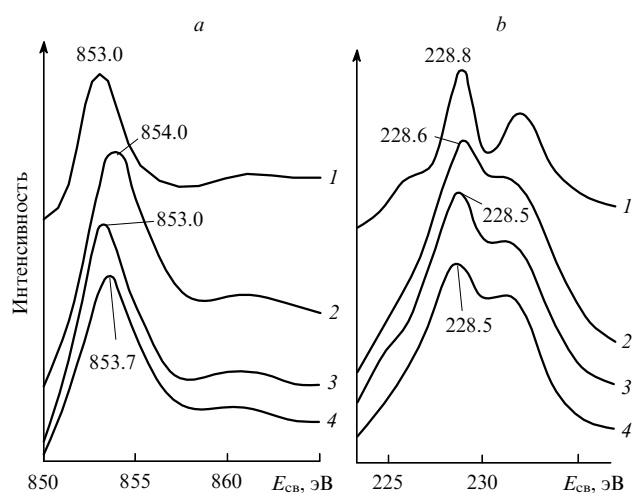


Рис. 2. Электронное состояние атомов Ni2p_{3/2} (a) и Mo3d (b) в составе активного компонента сульфидных катализаторов (Ni,Mo)S_x/Al₂O₃ по данным РФЭС.^{52,53}

1 — высокодисперсный катализатор NiS/Al₂O₃ (a) и механическая смесь MoS₂ + Al₂O₃ (b); 2 — катализатор (Ni,Mo)S_x/Al₂O₃, осерненный *ex situ* в токе H₂S при 400°C; 3 — образец 2, прогретый в вакууме при 300°C до остаточного давления 5·10^{−9} Торр; 4 — образец 3, осерненный *in situ* в смеси H₂ + H₂S при 300°C.

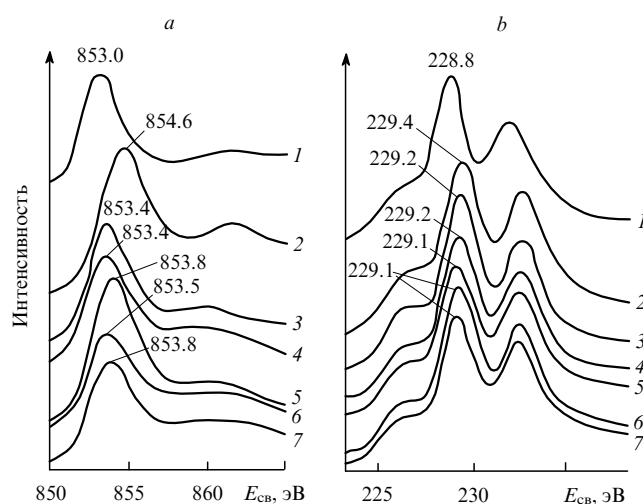


Рис. 3. Электронное состояние атомов Ni2p_{3/2} (a) и Mo3d (b) в составе активного компонента сульфидных катализаторов (Ni,Mo)S_x/Сибунит по данным РФЭС.^{52,53}

1 — высокодисперсный катализатор NiS/Сибунит (a) и механическая смесь MoS₂ + Сибунит (b); 2 — катализатор (Ni,Mo)S_x/Сибунит, осерненный *ex situ* в токе H₂S при 400°C; 3 — образец 2, прогретый в вакууме при 400°C до остаточного давления 5·10^{−9} Торр; 4 — образец 3, обработанный водородом при 300°C; 5 — образец 4, осерненный *in situ* в смеси H₂ + H₂S при 300°C; 6 — образец 5, прогретый в вакууме при 400°C до остаточного давления 5·10^{−9} Торр; 7 — образец 6, осерненный *in situ* в смеси H₂ + H₂S при 300°C.

никеля локализованы в боковой грани массивного дисульфиды.

4. Углеродный носитель Сибунит является проводящим материалом, что исключает эффект «подзарядки» образца под действием ионизирующего излучения.

‡ Катализаторы получали с использованием металлокомплексных предшественников.

Приведенные аргументы позволяют утверждать, что эффект обратимого изменения $E_{\text{св}}$ электронов на внутренних уровнях никеля невозможно объяснить никаким физическим воздействием излучения на исследуемый объект, его следует интерпретировать как химическое явление, а именно, увеличение энергии связи электронов на внутренних уровнях никеля (или кобальта) следует приписать необычно высоким степеням окисления никеля в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания.

Попытаемся объяснить, почему наши данные не согласуются с данными, полученными другими авторами при изучении аналогичных систем. Во-первых, как уже отмечалось, сульфидные катализаторы, синтезированные из металлокомплексных предшественников, характеризуются высокой однородностью состава поверхностных частиц, благодаря чему линии в РФЭ-спектрах становятся достаточно узкими. Во-вторых, рассматриваемые эффекты не наблюдаются при длительном контакте сульфидных катализаторов с воздухом, так как совершенно очевидно, что в этом случае могут протекать окислительные процессы. Следует отметить, что результаты, полученные другими исследователями в экспериментах, которые были выполнены с учетом всех возможных негативных эффектов (см., например, работу⁵⁷), хорошо согласуются с нашими данными.

Возможность существования ионов Ni(IV) с d^6 -электронной конфигурацией была подтверждена теоретическими исследованиями *ab initio* комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{H}_2\text{S})$.^{58–60} Согласно полученным результатам, плоско-квадратный комплекс $\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ с d^8 -электронной конфигурацией⁶¹ превращается в квадратно-пирамидальный комплекс Ni(IV) с конфигурацией d^6 после адсорбции молекулы H_2S по пятому координационному месту. При этом атом никеля выводится из плоскости четырех атомов серы на расстояние 0.35 Å. Аналогичное превращение происходит при адсорбции H_2S на активных Ni-центрах в составе активного компонента. В этом случае электронная плотность с атомов никеля переносится не на молибден, а на соседние атомы серы, связанные с никелем. Отметим, что этот вывод согласуется с данными РФЭС (см. рис. 2, 3).

Чтобы объяснить необычно высокую степень окисления Ni, мы предположили возможность окислительного присоединения водорода к иону никеля в составе активного компонента.^{52,62,63} Расчеты *ab initio* подтвердили, что окислительное присоединение водорода, сопровождающееся образованием Ni(IV) с d^6 -электронной конфигурацией, термодинамически выгодно. Предполагается, что молекула водорода диссоцииативно присоединяется к иону Ni(II) с образованием «поверхностного» (H_s) и «окклюдированного» (H_o) атомов водорода. Последний локализуется под атомом никеля в матрице активного компонента в центре «пустой» тригональной призмы, образованной шестью атомами серы (см. рис. 1).

Представление об окислительном присоединении водорода к иону никеля в составе активного компонента позволяет объяснить приведенные выше данные РФЭС. Действительно, при вакуумировании осерненного образца *ex situ* при повышенной температуре окклюдированный водород должен удаляться в результате восстановительного элиминирования, что приводит к образованию Ni(II). При обработке смесью $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ происходит окислительное присоединение водорода, в результате чего линия Ni2p смещается в сторону больших значений энергии связи. Длительное пребывание образцов на воздухе может приводить к окислению окклюдированного водорода.

Первое соединение, содержащее ионы Ni(IV), было получено более 90 лет назад.⁶⁴ Им оказался гетерополимолибдат-анион $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$. Для существования никеля в высокой степени окисления важно, чтобы число окружающих никель

лигандов и их электроотрицательность были достаточно большими. В упомянутом комплексе катион Ni(IV) находится в псевдооктаэдрическом окружении из атомов кислорода и имеет d^6 -электронную конфигурацию. Все известные комплексы Ni(IV) диамагнитны, и для них характерна тенденция к октаэдрическому окружению.^{65,66} Из других соединений Ni(IV) следует упомянуть неорганические соединения K_2NiF_6 , BaNiO_3 , NiO_2 , NaNiO_6 , NiAs_2 и др. (см.⁶⁷).

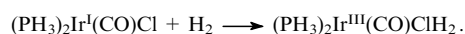
3. Обоснование возможности окислительного присоединения водорода в гетерогенном катализе

Поскольку в настоящее время прямых экспериментальных методов исследования природы промежуточных соединений, образующихся при адсорбции исходных реагентов на центрах гетерогенных катализаторов, не существует, то для объяснения возможности окислительного присоединения водорода к этим центрам мы обратимся к аналогиям в структуре и механизме действия гомогенных катализаторов, хотя условия протекания соответствующих процессов (температура, давление, наличие растворителя) существенно различаются. В основе нашего подхода лежит представление о единой природе гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа.^{68–71}

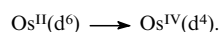
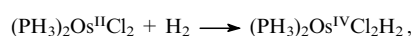
Реакция окислительного присоединения водорода к плоско-квадратным комплексам Ir(I) была открыта более 40 лет назад⁷² и в настоящее время является одной из ключевых в гомогенном катализе.⁷³ В частности, хорошо известно, что данная реакция является первой стадией формирования активных центров катализаторов гидрирования олефинов.⁷⁴ В этом случае водород выступает в качестве уникальной молекулы, проявляющей одновременно в одних и тех же условиях протекания каталитической реакции и восстановительные, и окислительные свойства.

Окислительное присоединение водорода является частным случаем реакции присоединения нейтральных молекул XY к соединениям переходных металлов со свободными координационными центрами. В этой реакции молекула XY восстанавливается, образуя два анионных лиганда X^- и Y^- , а металл окисляется. Одним из наиболее известных примеров является открытая Шилковым^{75,76} реакция окислительного присоединения углеводородов $\text{R}-\text{H}$ к комплексам металлов M(0), которая сопровождается увеличением формальной степени окисления металла на две единицы и образованием алкил-гидридных комплексов. Поскольку алкильные и гидридные лиганды являются очень сильными восстановителями, то стабильные продукты реакции содержат только металлы в низких степенях окисления.

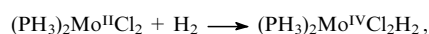
В настоящее время известны многочисленные примеры окислительного присоединения водорода к различным переходным металлам.⁷³ Различают два типа окислительного присоединения водорода — двух- и одноэлектронное. В упоминавшейся работе⁷² в результате окислительного присоединения водорода происходила формальная трансформация Ir(I) (d^8 -электронная конфигурация) в Ir(III) (d^6 -конфигурация):

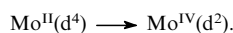


Известны случаи присоединения водорода к металлу в более высоких степенях окисления, например к Os(II):⁷⁷

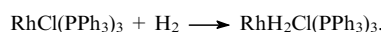


В окислительном присоединении водорода могут участвовать и металлы VI группы, например Mo(II):⁷⁸

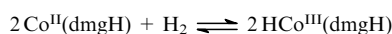
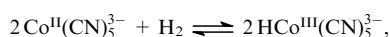




Характерным примером двухэлектронного присоединения водорода к плоско-квадратным комплексам является получение катализаторов Вилкинсона:⁷⁹



Важно отметить, что окислительное присоединение протекает очень легко, если в координационной сфере металла имеются донорные молекулы типа PPh_3 , P^iBu_3 и т.д. В рассмотренных выше реакциях формальная степень окисления металла и его координационное число увеличиваются на две единицы. Известны случаи и одноэлектронного окислительного присоединения водорода, в частности, к $\text{Co}(\text{II})$ ($\text{Co}^{\text{II}}(\text{d}^7) \longrightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{d}^6)$).^{80, 81}

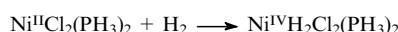


dmg — диметилглиоксим.

Последняя реакция типична для плоско-квадратных комплексов, которые имеют выраженную тенденцию к окислительному присоединению.

Поскольку возможность окислительного присоединения водорода к активному атому металла в составе активного компонента сульфидных катализаторов была показана лишь неэмпирическими квантово-химическими методами, было желательно подтвердить достоверность этого вывода на примере известных структур. Для этой цели был выбран плоско-квадратный комплекс $\text{NiCl}_2(\text{PH}_3)_2$ с d^8 -электронной конфигурацией центрального атома.⁶² Детали расчетов подробно описаны в наших публикациях.^{58–60, 62, 63}

Основным критерием достоверности такого рода теоретических расчетов является изменение свободной энергии системы при образовании нового химического соединения. Например, теоретическое исследование⁸² показало, что окислительное присоединение водорода к структурным аналогам $\text{PtCl}_2(\text{PH}_3)_2$ и $\text{PdCl}_2(\text{PH}_3)_2$ вызывает снижение энергии (ΔE) на -32.2 и -67.8 кДж·моль⁻¹ соответственно. Для реакции



значение ΔE оказалось равным -52.4 кДж·моль⁻¹ (см.^{61, 62}). Геометрическая структура полученного комплекса была полностью оптимизирована, межатомные расстояния и валентные углы приведены на рис. 4.

Об электронном состоянии никеля при переходе от плоско-квадратного комплекса $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{d}^8)$ к октаэдрическому комплексу $\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{d}^6)$ можно судить по корреляционной диа-

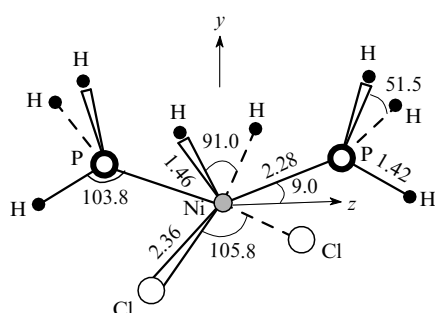


Рис. 4. Полностью оптимизированная на уровне MP2 геометрическая структура d^6 -комплекса $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_2$ (симметрия C_{2v}).⁶³ Длины связей и валентные углы указаны соответственно в ангстремах и градусах.

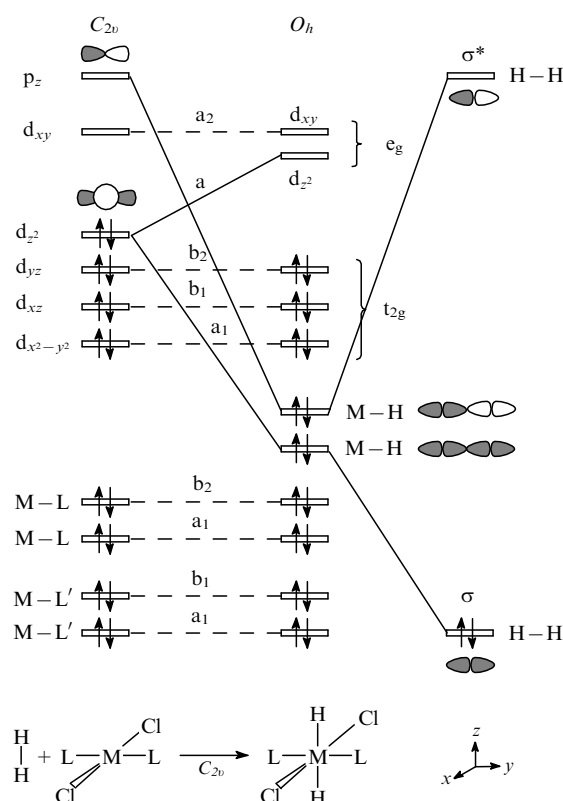


Рис. 5. Корреляционная диаграмма окислительного присоединения водорода к плоско-квадратному комплексу $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_2$ в d^8 -электронной конфигурации.⁶⁵ Координата реакции $\text{H}_2 + \text{M}(\text{d}^8)\text{L}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{M}(\text{d}^6)\text{L}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ сохраняет симметрию C_{2v} .

грамме, приведенной на рис. 5. Как следует из расчетов, в результате окислительного присоединения водорода d_{z^2} -орбиталь никеля значительно дестабилизируется, тогда как $4p$ -орбиталь становится более стабильной благодаря образованию связи $\text{Ni}-\text{H}$. Таким образом, орбитали d_{xy} и d_{z^2} формально становятся вакантными, а электронная плотность на орбиталях $\text{Ni}4s$ и $\text{Ni}4p$ увеличивается. В соответствии с рассмотренной корреляционной диаграммой была рассчитана⁶³ энергия связи электронов на уровне $\text{Ni}2p$. У $\text{Ni}(\text{II})$ она оказалась на 1.5 эВ ниже, чем у $\text{Ni}(\text{IV})$. Этот результат очень хорошо согласуется с экспериментальными данными для металлокомплексов никеля,⁸³ а также с РФЭ-спектрами сульфидных катализаторов.^{39, 50–53, 57}

Столь хорошее соответствие дало нам основание использовать те же самые квантово-химические методы для анализа электронного состояния никеля и кобальта в составе активного компонента сульфидных катализаторов.

Для расчетов был выбран кластер $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}_2\text{S}_{10}\text{H}_{10}$, который обладает следующими характерными особенностями:^{63, 84}

1) данный кластер является фрагментом структуры активного компонента, межатомные расстояния в котором найдены экспериментально методом EXAFS;^{85–87}

2) атом $\text{Ni}(\text{Co})$ находится в вершине квадратной пирамиды, построенной из четырех атомов серы, высота пирамиды составляет 0.5 Å^{85–87} (рис. 6, 7);

3) данный кластер стехиометрически отличается от MoS_2 , однако рассчитанные заряды на атомах Mo и S являются «стехиометрическими» благодаря компенсации свободных валентных связей на атомах серы концевыми атомами водорода.⁸⁸

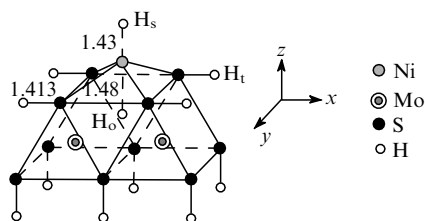


Рис. 6. Квантово-химическая модель кластера $\text{NiMo}_2\text{S}_{10}\text{H}_{10}$ после окислительного присоединения молекулы водорода к атому никеля (длины связей указаны в Å). H_o , H_s и H_t — соответственно окклюдируемый, адсорбированный и терминальный атомы водорода.

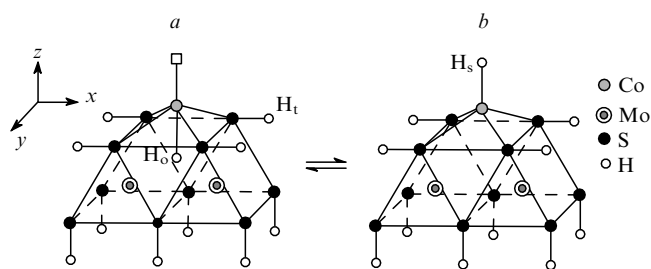


Рис. 7. Квантово-химическая модель кластера $(\text{H})\text{CoMo}_2\text{S}_{10}\text{H}_{10}$ (активный центр — Co(III) в d^6 -электронной конфигурации) в катализаторе Co/MoS_2 с окклюдируемым (a) и адсорбированным (b) водородом.

□ — вакантное координационное место.

Неэмпирические расчеты были выполнены с использованием квантово-химического вычислительного комплекса⁸⁹ Gaussian 92 на уровне методов Хартри–Фока (HF), теории возмущения Меллера–Плессета (MP2) и теории функционала плотности (DFT).

При диссоциативной адсорбции молекулы водорода на атомах никеля в составе активного компонента образуется комплекс, содержащий адсорбированный (H_s) и окклюдируемый (H_o) атомы водорода (см. рис. 6), при этом рассчитанная энергия системы ($\Delta E = -192.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) существенно уменьшается. Оптимизированные межатомные расстояния $\text{Ni}-\text{H}_s$ и $\text{Ni}-\text{H}_o$ составляют 1.43 и 1.48 Å соответственно. Результаты расчета формального заряда на этих атомах свидетельствуют о том, что поверхностный водород H_s является более «кислым» ($q = +0.16$), чем окклюдируемый H_o ($q = -0.42$). Окислительное присоединение молекулы водорода приводит к существенному повышению формального заряда на никеле (от +0.45 до +0.79) за счет ковалентного связывания ионов никеля с ионами серы в основании пирамиды. При этом следует подчеркнуть два важных обстоятельства:

1) электронная плотность с атомов никеля частично переходит на связанные с ним атомы серы, но никак не на атомы молибдена, как можно было бы ожидать, и этот результат хорошо согласуется с данными РФЭС (см. предыдущий раздел);

2) орбитали d_{z^2} и d_{xy} никеля (в системе координат на рис. 6) становятся формально «вакантными», и, как будет показано ниже, именно они принимают участие в адсорбции донорных молекул.

Аналогичная ситуация возникает при окислительном присоединении водорода к ионам Co(II) в составе активного компонента (см. рис. 7). В работе⁸⁴ была рассчитана термодинамическая вероятность образования поверхностного и окклюдируемого водорода. Расчеты *ab initio* показали,

что общее уменьшение свободной энергии в обоих случаях, представленных на рис. 7, примерно одинаково, поэтому с большой долей уверенности можно утверждать, что если существует возможность адсорбции водорода, то с такой же долей вероятности должно происходить и его окклюдирование в матрицу активного компонента. Оптимизированные межатомные расстояния $\text{Co}-\text{H}_o$ и $\text{Co}-\text{H}_s$ составляют 1.52 и 1.42 Å соответственно.

Как следует из расчетов *ab initio*, важную роль в стабилизации электронного состояния Ni(IV) и Co(III) в составе активного компонента играет молекула сероводорода, адсорбированная на активном атоме металла. Схема взаимодействия орбиталей донорной молекулы H_2S с вакантными орбиталями Co(III) приведена на рис. 8 (эта схема распространяется и на Ni(IV)). Рассчитанные теплоты адсорбции сероводорода на центрах Ni и Co составляют 82.6 и 69.6 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно,^{67,84} в то время как

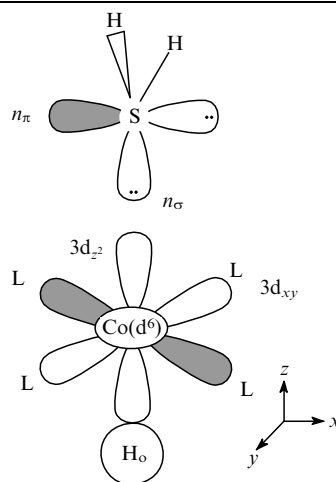


Рис. 8. Схема взаимодействия n_σ - и n_π -орбиталей молекулы сероводорода соответственно с $3d_{z^2}$ - и $3d_{xy}$ -орбиталями атома Co(III) в d^6 -электронной конфигурации.

теплота адсорбции сероводорода на Ni(II) равна лишь 36.0 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁶⁷). Вследствие различия в теплотах адсорбции молекулы H_2S на Ni(II) - и Ni(IV) -центрах равновесные длины связей $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{S}$ и $\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{S}$ различаются (2.77 и 2.60 Å соответственно).⁶⁷

4. Экспериментальные свидетельства существования окклюдируемого водорода

Поскольку прямые экспериментальные доказательства существования окклюдируемого водорода в литературе отсутствуют, попробуем проанализировать имеющиеся многочисленные данные о системе $\text{MoS}_2 + \text{H}_2$ с целью получения информации о состоянии водорода в данной системе. При этом мы будем исходить из того, отвечают или не отвечают те или иные экспериментальные данные представлению о существовании окклюдируемого водорода.

Впервые значительное поглощение водорода массивным дисульфидом молибдена было отмечено, по-видимому, в работе⁹⁰. При температуре 140°C и давлении 1 атм количество водорода, удерживаемое образцом, составляет 0.37 моль H_2 на 1 моль MoS_2 , что значительно превышает количество водорода при монослойном покрытии. В работах^{91–94} показано, что количество водорода, адсорбированного при 300–400°C массивными MoS_2 и WS_2 , по крайней мере в три раза превышает его количество при монослойном покрытии (последнее измерено по адсорбции N_2 и CO_2). При

нанесении MoS_2 на оксид алюминия количество поглощенного водорода существенно увеличивается.^{95–98} Поскольку в данном случае слоистая упаковка дисульфида молибдена является нерегулярной, авторы работ^{96,97} предположили, что имеет место спилловер водорода с MoS_2 на поверхность носителя. Последний служит как бы «резервуаром для хранения водорода».⁹⁷ Некоторые другие аспекты сорбции водорода массивным и нанесенным сульфидами молибдена отражены в обзоре⁹⁹.

Однако наличие «избыточного» водорода в сульфидных катализаторах можно объяснить и с других позиций. Рассмотрим прочность связи водорода с катализаторами, которую легко оценить по температуре его появления в газовой фазе при температурно-программированном нагреве (ТПН) катализаторов. В работах^{100,101} впервые был обнаружен прочносвязанный водород, который десорбировался из сульфидных Co-Mo -катализаторов при температурах выше 400°C . В работе¹⁰² показано наличие как слабо-, так и прочносвязанного водорода в массивном MoS_2 (общее содер-

жание водорода соответствовало формуле $\text{H}_{0.027}\text{MoS}_2$). При введении в образец MoS_2 кобальта пик выделения водорода смещался в область высоких температур; при оптимальном составе катализатора максимум десорбции водорода наблюдался при 600°C (содержание водорода в катализаторе соответствовало формуле $\text{H}_{0.015}\text{Co}_{0.8}\text{MoS}_2$). Позднее аналогичные результаты были получены и другими авторами (см. работы^{103–107}).

Нами была исследована десорбция водорода из сульфидных катализаторов в режиме ТПН (рис. 9).¹⁰⁸ Катализаторы готовили путем нанесения на оксид алюминия металлокомплексных предшественников с последующим осернением образцов в потоке H_2S при 400°C . Существуют две области удаления водорода из всех изученных катализаторов: низкотемпературная (температура десорбции до 500°C) и высокотемпературная. В низкотемпературной области удаляется слабосвязанный водород, а в высокотемпературной — прочносвязанный. После удаления водорода из катализаторов в режиме ТПН при температурах до 750°C образцы были вновь подвергнуты осернению порциями H_2S при 400°C , после чего была проведена повторная десорбция в режиме ТПН (см. рис. 9, кривые 2). Оказалось, что в повторно осерненных образцах прочносвязанный водород отсутствует.

По нашему мнению, прочносвязанный водород — это водород, окклюдированный в сульфидную матрицу. Действительно, в структуре дисульфида молибдена (см. рис. 1 и 10) каждая вторая тригональная призма, построенная из атомов серы, является «пустой». Если из межатомного расстояния Mo-S ($2.41 \text{ \AA}$) вычесть ионный радиус S^{2-} ($1.58 \text{ \AA}$), то получим радиус «пустого» пространства ($0.83 \text{ \AA}$), который немного превышает расстояние H-H в молекуле водорода

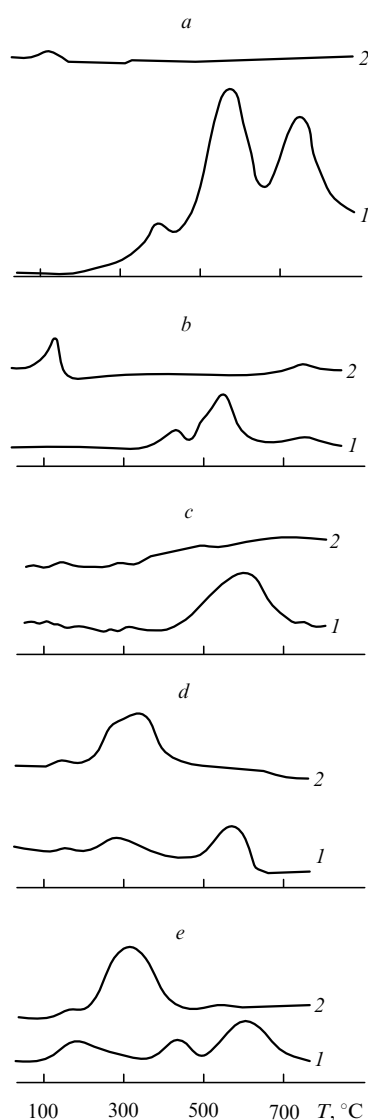


Рис. 9. Десорбция водорода из сульфидных катализаторов.¹⁰⁸ 1 — катализаторы, осерненные *in situ* в потоке H_2S при 400°C ; 2 — те же образцы, осерненные после ТПН порциями H_2S при 400°C . Катализаторы: а — $3.0 \text{ Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$; б — $3.0 \text{ Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; в — $7.1 \text{ Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; д — $(1.6 \text{ Co} + 7.5 \text{ Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$; е — $(1.6 \text{ Ni} + 7.1 \text{ Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3$.

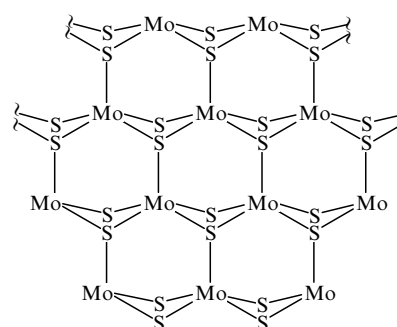


Рис. 10. Электронейтральная макромолекула $(\text{MoS}_2)_x$.

($0.74 \text{ \AA}$). Таким образом, введение в это пространство атома водорода или даже молекулы водорода не будет искажать структуру дисульфида молибдена. Расчеты *ab initio* структуры активного компонента с окклюдированным атомом водорода показали,^{62,84} что оптимизированные межатомные расстояния Ni-H_o ($1.48 \text{ \AA}$) и Co-H_o ($1.52 \text{ \AA}$) соответствуют ковалентному связыванию. Легко показать, что эти «оптимизированные» расстояния совпадают с расстояниями, рассчитанными из геометрической структуры дисульфида молибдена.

Введение термина «окклюдированный водород»[§] в приложении к сульфидным катализаторам было продиктовано необходимостью подчеркнуть его особую роль в формиро-

§ Occlusio (лат.) — запирание, скрывание; occlude (англ.) — закрывать, закупоривать. В металлургии термин «окклюзия» означает растворение газов в твердых или расплавленных металлах. В химии существуют синонимы этого слова — абсорбция, поглощение, растворение.

Таблица 1. Кристаллографические данные о структуре гексагонального NbS₂, содержащего и не содержащего окклюдированный водород. Для сравнения приведены соответствующие параметры гексагонального монокристалла MoS₂.

Система	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å		Объем, Å ³	Длины связей, Å				Ссылки
		<i>a</i> = <i>b</i>	<i>c</i>		M—H	S—H	M—S	M—M	
NbS ₂	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (<i>D</i> _{6h} ⁴)	3.320(1)	11.945(4)	114.02	—	—	2.467	3.320	109
H _{0.76} NbS ₂	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	3.34(7)	12.39(5)	119.7	1.928(6)	2.51(1)	2.51(1)	3.34(7)	110
MoS ₂	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (<i>D</i> _{6h} ⁴)	3.1602(1)	12.294(4)	—	—	—	2.42	3.16	111

вании и функционировании активного компонента. Выделим важнейшие свойства окклюдированного водорода:

1) прочное связывание с матрицей активного компонента (окклюдированный водород удаляется только при высоких температурах, существенно превышающих температуру типичных каталитических реакций);

2) локализация лишь в строго определенных местах матрицы активного компонента (в отличие от растворенного (адсорбированного) водорода);

3) взаимодействие с поверхностными атомами металла, благодаря которому окклюдированный водород способствует созданию «активной» электронной конфигурации у этих атомов (именно она определяет каталитические и адсорбционные свойства активного компонента);

4) окислительные свойства (окклюдированный водород появляется в результате окислительного присоединения водорода к активному атому металла на стадии формирования активного компонента и поэтому выступает в роли окислителя).

Одной из немногих систем, в которых присутствие окклюдированного водорода было доказано экспериментально, является гексагональный слоистый дисульфид H_{0.76}NbS₂, кристаллизующийся в структурном типе молибденита (табл. 1).^{109–111} Методом дифракции нейтронов была изучена структура монокристалла этого дисульфида и определены координаты атома водорода.¹¹⁰ Последние свидетельствуют о его локализации в центре «пустой» тригональной призмы из шести атомов серы. Установлено, что атом водорода находится в центре треугольника из атомов ниобия (расстояния Nb—H составляют ~1.93 Å). Как видно из табл. 1, структура дисульфида ниобия¹⁰⁹ претерпевает лишь минимальные изменения при окклюдировании водорода: незначительно увеличиваются объем элементарной ячейки и межатомные расстояния Nb—S и Nb—Nb. Это доказывает, что попадание атомарного водорода в центр «пустой» тригональной призмы из атомов серы не искажает структуру дисульфида. Аналогичные результаты, но с менее однозначными выводами, были получены ранее той же группой авторов¹¹² для системы H_xTaS₂.

Сравним частоты колебаний окклюдированного водорода, рассчитанные неэмпирическими методами, с литературными данными, полученными различными спектроскопическими методами (табл. 2). Валентные колебания связей S—H в соединении H_xMoS₂ лежат в области 2450–2650 см⁻¹ (данные¹¹³), что соответствует аналогичным показателям для индивидуальных соединений, содержащих тиольные группы.¹¹⁴ В спектрах неупругого рассеяния нейтронов (НРН) образца H_{0.5}TaS₂ была обнаружена¹¹² полоса при 744 см⁻¹, приписанная авторами деформационным колебаниям группы Ta—S—H. Отсюда ими был сделан вывод, что данное соединение представляет собой нестехиометрический ковалентный гидросульфид тантала. Однако отсутствие полос валентных колебаний S—H-связей вызывает сомнение в обоснованности указанного отнесения. Такая же полоса была обнаружена Райтом с соавт.¹¹⁰ в спектрах образца H_{0.76}NbS₂. Из трех возможных вариантов отнесения данной полосы предпочтение было отдано деформационным коле-

баниям связи Nb—H параллельно оси *c*. Позже методом НРН были изучены системы H_xMoS₂ и H_xWS₂.^{91–94} Отсутствие структурных данных для этих систем заставило Райта и соавт. проявить большую осторожность при отнесении наблюдаемых полос поглощения. Тем не менее они отметили следующие моменты: 1) обработка сульфидных катализаторов водородом при 300–400°С приводит к появлению полос, отвечающих валентным колебаниям S—H-связей, тогда как при низкой температуре эти полосы отсутствовали; 2) полосы при ~870 и ~660 см⁻¹ наблюдаются в спектрах тех образцов, где отсутствуют полосы, отвечающие валентным колебаниям S—H-связей, следовательно, их следует отнести к другим видам колебаний (например, первую полосу — к деформационным колебаниям M—H-связи, а вторую — к деформационным колебаниям связи H—S₃ (колебания водорода в центре треугольника из атомов S) внутри матрицы дисульфида молибдена).

В работе¹¹⁷ полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей ASED-MO[¶] выполнены расчеты частот колебаний водорода в матрице H_xMoS₂ (табл. 3). Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что полосу в области ~870 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям окклюдированного водорода, который находится в центре треугольника из атомов молибдена и, следовательно, локализован в центре «пустой» тригональной призмы из атомов серы. Рассчитанная длина связи Mo—H (1.82 Å) полностью соответствует структурным характеристикам дисульфида молибдена, поэтому полученные результаты можно считать достаточно достоверными.

Спектроскопических исследований адсорбции водорода биметаллическими сульфидными катализаторами известно очень мало. В тщательно выполненной работе¹¹⁵ адсорбцию водорода осуществляли при высоком давлении, после чего образцы вакуумировали при 200–400°С и изучали методом НРН (см. табл. 2). Таким образом, предметом изучения был «остаточный» прочносвязанный водород, который не удалялся при температуре, превышающей температуру каталитической реакции. Полосу при 650 см⁻¹ авторы приписали деформационным колебаниям S—H-групп, хотя в спектрах отсутствовали полосы, отвечающие их валентным колебаниям, а условия подготовки образцов способствовали, скорее всего, удалению групп SH с поверхности. Широкая полоса с максимумом при 795 см⁻¹ перекрывает полосу деформационных колебаний S—H-связей и полосу колебаний атома водорода в никеле Ренея (950 см⁻¹). Вторая широкая полоса при 1895 см⁻¹ была приписана валентным колебаниям связи Ni—H, несмотря на то что колебания гидридной связи в металлокомплексах имеют частоту выше 1970 см⁻¹, а в никеле Ренея — 2070 см⁻¹.

Чтобы выявить природу связи водорода в сульфидных Ni—Mo-катализаторах, мы рассчитали⁶² частоты валентных и деформационных колебаний адсорбированного и окклюдированного атомов водорода в структуре NiMo₂S₁₀H₁₀ (см. рис. 6). Как видно из табл. 4, полоса при 1895 см⁻¹ в спектрах НРН (см.¹¹⁵) хорошо согласуется с валентными колеба-

¶ Atom Superposition and Electron Delocalisation Molecular Orbital.

Таблица 2. Фундаментальные частоты колебаний водорода в сульфидных катализаторах и их отнесение.

Катализатор	Спектроскопический метод ^a	Условия адсорбции водорода	Частоты колебаний, см ⁻¹	Отнесение	Ссылки
H _x MoS ₂	ИК	200°C 200°C с последующим вакуумированием при 300°C	2516 (широкая) 2649 2532 2454	— — ν_{S-H}^b —	113
H _{0.5} TaS ₂	НРН	Электрохимическое восстановление	744	δ_{Ta-S-H}^c	112
H _{0.76} NbS ₂	НРН	То же	2600 1544 744	— — δ_{Nb_3-H}	110
H _x WS ₂	НРН	400°C	2659 2470 694	ν_{S-H} ν_{S-H} δ_{S-H}	94
H _{0.067} MoS ₂	НРН	300°C, 0.9 атм	1977 1348 847 662	— — — —	91
H _x MoS ₂	НРН	Комнатная температура, 1 атм Комнатная температура, 70 атм ^d	872 662 872 662 ~400	δ_{Mo-S-H} , δ_{Mo-H} δ_{S-H} δ_{Mo-S-H} , δ_{Mo-H} δ_{S-H} ?	92
H _x MoS ₂ /Al ₂ O ₃	НРН	300°C, 0.9 атм	960 686 400	— — —	91
H _x NiMoS ₂	НРН	Адсорбция при 1–30 атм, десорбция в вакууме при 200–400°C	1895 795 650	ν_{Ni-H} ? δ_{S-H}	115
H _x CoMoS ₂	КРН	H ₂ + H ₂ S, затем H ₂ при 800°C	1392 ± 26	—	116

^a НРН — неупругое рассеяние нейтронов, КРН — комптоновское рассеяние нейтронов. ^b Частоты колебаний связи S—H в газообразном H₂S, тиофене и меркаптанах составляют 2668, 2550 и 2550–2650 см⁻¹ соответственно (см. ¹¹⁴). ^c Полосы валентных колебаний связей S—H отсутствуют. ^d Полученные результаты были интерпретированы как свидетельство активированной адсорбции и образования интеркалированного водорода.

ниями фрагмента H_o—Ni—H_s, тогда как полосу 795 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям водорода, адсорбированного на никеле. Таким образом, рассчитанные нами частоты колебаний адсорбированного и окклюдированного атомов водорода обеспечивают лучшее согласие с экспериментальными данными, чем отнесения, сделанные в работе ¹¹⁵.

На основании измерения средней кинетической энергии водорода в сульфидных Co—Mo-катализаторах методом комптоновского рассеяния нейтронов ¹¹⁶ была вычислена

Таблица 3. Частоты колебаний водорода в матрице MoS₂, рассчитанные методом ASED-MO.¹¹⁷

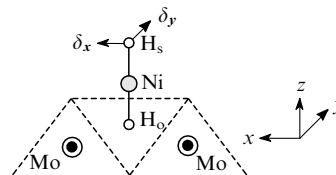
Тип связи	Частоты колебаний, см ⁻¹	
	валентные	деформационные
H—S (базальная)	2347	432
H—S (боковая)	2292	492, 583
H—S (угловая)	2190	621
H—Mo ^{IV}	1901	519
H—Mo ^{II}	1948	224
H—Mo ₃ (см. ^a)	—	865

^a Вертикальные колебания водорода в центре треугольника из атомов молибдена.

средняя частота колебаний водорода в этих катализаторах, составившая 1392 см⁻¹ (см. табл. 2). Среднеарифметическая частота валентных и деформационных колебаний связи S—H оказалась равной 1270–1310 см⁻¹. На этом основании

Таблица 4. Частоты и интенсивность колебаний адсорбированного и окклюдированного атомов водорода в активном компоненте сульфидных Ni—Mo-катализаторов, рассчитанные неэмпирическими методами.⁶²

Тип колебания	Частоты колебаний, см ⁻¹		Интенсивность, усл. ед.
	расчет	эксперимент ¹¹⁵	
ν_z^s	1890.0	1895.0	174.0
ν_z^{as}	2010.0		124.5
$\delta_x(H_s)$	704.0		28.4
$\delta_y(H_s)$	834.0	795.0	45.8
$\delta_x(H_o)$	2062.0		339.2
$\delta_y(H_o)$	926.0		12.9



авторы работы¹¹⁶ пришли к заключению, что водород в данных катализаторах связан с атомами серы, поскольку частоты связей М—Н_s существенно ниже ($\sim 1100\text{ см}^{-1}$).

Выполненные нами расчеты частот колебаний адсорбированного и окклюдированного водорода на сульфидных Со—Мо-катализаторах⁸⁴ в системе координат, представленной на рис. 7, дали следующие результаты: для Со—Н_s $\nu = 1972\text{ см}^{-1}$, $\delta_x \approx \delta_y = 652\text{ см}^{-1}$; для Со—Н_o $\nu = 1696\text{ см}^{-1}$, $\delta_x = 1764\text{ см}^{-1}$, $\delta_y = 880\text{ см}^{-1}$.

Рассчитанная средняя частота колебаний адсорбированного водорода Со—Н_s составляет 1092 см^{-1} , а окклюдированного водорода Со—Н_o — 1447 см^{-1} , что также удовлетворительно согласуется с данными работы¹¹⁶.

Таким образом, рассмотренные в этом разделе спектральные характеристики водорода в сульфидных катализаторах не только не противоречат гипотезе о существовании окклюдированного водорода в данных системах, а скорее подтверждают ее. Для прямого доказательства существования окклюдированного водорода необходимо проведение целенаправленных экспериментальных исследований сульфидных катализаторов одного и того же химического состава и структуры, содержащих и не содержащих такой водород. Первые шаги в этом направлении уже сделаны. Так, в работе¹⁰⁸ впервые получены сульфидные катализаторы подобного типа.

III. Концертный механизм гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах

Синхронные (концертные,[†] или согласованные) механизмы играют ключевую роль в ферментативном катализе. В последнее время все чаще стали появляться работы по гомогенному и гетерогенному катализу, в которых также предполагается синхронный механизм каталитических превращений.^{68–71} Многочисленные примеры синхронного механизма в реакциях кислотно-основного типа рассмотрены в публикациях^{68, 69, 71}. Подобные каталитические превращения возможны, когда кислотный и основной центры катализатора действуют сопряженно (согласованно), при условии, что их достаточная близость друг к другу и строгая ориентация в пространстве создают благоприятную для катализа координацию субстрата. В этом случае высокая скорость каталитического превращения обеспечивается синхронным переносом протона по системе химических и водородных связей в циклических промежуточных структурах. Существуют также примеры синхронного механизма в гетерогенном катализе с участием молекулярного кислорода.^{118–121} Характерной чертой синхронных механизмов являются низкие значения энергии активации (E_a) и высокая селективность процесса.

Наиболее хорошо изученной реакцией, протекающей по синхронному механизму, является гидрогенолиз тиафена на сульфидных катализаторах.

Основные закономерности гидрогенолиза тиафена на биметаллических сульфидных катализаторах подробно рассмотрены в обзорах^{8, 31–35}, здесь же отметим лишь наиболее важные особенности данной реакции.

1. Гидрогенолиз тиафена на биметаллических сульфидных катализаторах характеризуется низкими значениями энергии активации, которая составляет $42–63\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в области температур $300–400^\circ\text{C}$. При модифицировании катализаторов фосфором или фтором E_a уменьшается до $30\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Даже при использовании сульфидных катализаторов неоптимального химического состава (Ni—Nb, Ni—Re, Cu—W), на которых скорость реакции невелика,

значения E_a для различных пар металлов также лежат в пределах $38–63\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

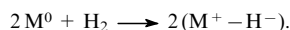
2. Реакция гидрогенолиза тиафена на биметаллических сульфидных катализаторах любого химического состава характеризуется высокой селективностью: к молекуле тиафена присоединяются сразу четыре молекулы водорода, и в газовую фазу не выходят продукты частичного гидрирования тиафенового кольца или другие возможные интермедиаты (в частности, бутadiен). Единственными реальными промежуточными продуктами являются бутены, доля которых в смеси с образующимся бутаном тем меньше, чем выше активность катализатора.

Две эти особенности служат весомым аргументом в пользу отнесения механизма гидрогенолиза тиафена к числу синхронных (согласованных, или концертных). Ниже описан предложенный нами механизм активации молекул водорода и тиафена и передачи активированного водорода на адсорбированную молекулу тиафена.

1. Механизм активации молекулярного водорода на сульфидных катализаторах

Водород является главным «действующим лицом» во всех процессах гидропереработки нефтяных фракций, однако работ, посвященных изучению механизма его активации на сульфидных катализаторах, крайне мало. Как правило, авторы ограничиваются общими умозаключениями, без привлечения теоретических обоснований взаимодействия водорода с поверхностью сульфидных катализаторов. Это связано с малым количеством соответствующих физико-химических методов исследования *in situ* адсорбции и активации водорода на реальных катализаторах в реальных условиях процесса. В то же время в гомогенном катализе механизм активации водорода изучен достаточно хорошо. В своих дальнейших рассуждениях мы будем основываться на принципе единой сущности гетерогенного и гомогенного катализа.

Активация молекулярного водорода может осуществляться либо в результате его окислительного присоединения, либо в результате гомолитического и гетеролитического расщепления.¹²² Гомолитическую активацию молекулы водорода на поверхности металлических катализаторов можно, впрочем, рассматривать как частный случай окислительного присоединения водорода.⁷³ Если в объеме катализатора каждый атом металла со всех сторон окружен соседями, то поверхностные атомы имеют свободные координационные места, и поэтому адсорбция молекулярного водорода на поверхности сопровождается его диссоциацией (рис. 11). Движущей силой присоединения водорода к металлу является высвобождение энергии в результате образования двух связей металл—водород. С химической точки зрения этот процесс формально может быть записан как



Термодинамические параметры процесса активации водорода на металлах приведены в табл. 5. Изменение свободной энергии при гомолитической (диссоциативной) адсорбции молекулы водорода на металлах при комнатной температуре составляет $-(25–109)\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для оценки термодинамической возможности гетеролитической диссоциации молекулярного водорода на сульфидных катализаторах мы воспользовались термохимическими величинами, приведенными в работе¹²³. Как следует из табл. 5, изменение свободной энергии при температурах $300–400^\circ\text{C}$, типичных для каталитической реакции, составляет $-(34–117)\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Таким образом, есть основание полагать, что гетеролитическая активация молекулы водо-

[†] В англоязычной литературе — «concerted» mechanism.

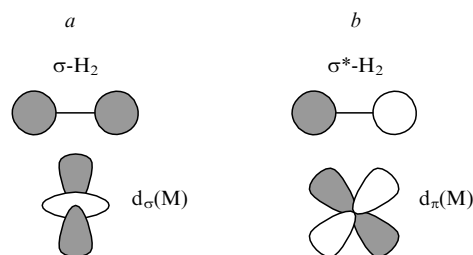


Рис. 11. Схема взаимодействия молекулярных орбиталей при гомолитической активации водорода на поверхности металлических катализаторов: *a* — ВЗМО; *b* — НСМО.

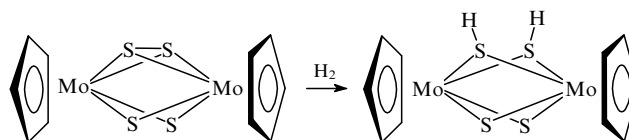
рода на сульфидных катализаторах столь же эффективна, как и гомолитическая активация на металлах.

Однако нельзя отвергать и механизм гомолитической активации молекулярного водорода на сульфидных катализаторах с участием терминальных атомов серы. Действительно, как видно из рис. 10, боковые грани одиночного пакета электронейтральной макромолекулы MoS₂ ограничены плоскостями либо (10 $\bar{1}$ 0), либо (30 $\bar{3}$ 0). В первом случае боковая грань представлена координационно-ненасыщенными атомами серы, во втором случае — атомами молибдена. Учитывая принцип электронейтральности, можно утверждать, что свободные валентные связи периферийных атомов серы могут участвовать в образовании попарных связей S—S, а избыточная электронная плотность будет делокализовываться на периферийных атомах молибдена, что может привести к формальному «восстановлению» Mo⁴⁺ в Mo²⁺. О существовании дисульфидных групп (S—S)²⁻ в массивном MoS₂ свидетельствует наличие характеристической полосы при 529 см⁻¹ в спектрах комбинационного рассеяния.¹²¹ Возможность диссоциативной (гомолитической) активации водорода на терминальных дисульфидных группах подтверждена также квантово-химическими расчетами (см. ниже).

Хорошими модельными соединениями для изучения диссоциативной адсорбции молекулы водорода на терминальных атомах серы могут служить описанные в работах^{124, 125} бинарные кластеры молибдена CrMo(μ-S)₂(μ-S)₂MoCr (Cr = η⁵-C₅H₅) с дисульфидными мостиковыми группами.

Таблица 5. Некоторые термодинамические параметры процесса активации молекулы водорода на металлах и сульфидах (термодинамическая оценка).

Параметр	Гомолитическая активация на металлах ¹²²	Гетеролитическая активация на сульфидных катализаторах ¹²³
Энергия связи Н—Н, кДж·моль ⁻¹	436	—
Энергия связи М—Н, кДж·моль ⁻¹	251–293	335–377
Энергия связи S—Н, кДж·моль ⁻¹	—	210–251
Энтальпия ΔH° (экспериментальное значение), кДж·моль ⁻¹	—(67–151)	—(109–456)
Энтальпия ΔS° (оценка), Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	—147	—126
—TΔS°, кДж·моль ⁻¹	42 (при 300 K)	75 (при 600 K)
Изменение свободной энергии ΔG°, кДж·моль ⁻¹	—(25–109)	—(34–117)



Взаимодействие молекулярного водорода с дисульфидными лигандами этих комплексов протекает в очень мягких условиях.^{124, 125}

Возможность диссоциативной адсорбции водорода на дисульфидных лигандах отмечалась также в работах^{121, 126}. Следует подчеркнуть, что особую роль во взаимодействии с молекулярным водородом играет химическая связь S—S в дисульфидной группе, поскольку молекулярный водород не взаимодействует, например, с атомами серы, напыленными на грань (110) монокристалла Mo.^{123, 127}

Таким образом, молекулярный водород может активироваться на сульфидных катализаторах по различным механизмам в зависимости от состава катализатора и условий проведения процесса. О легкости его активации на сульфидных катализаторах свидетельствует тот факт, что изотопный обмен H₂–D₂ протекает уже при 80–150°C, т.е. при существенно более низкой температуре, чем гидрогенолиз тиофена.^{128–131} Следовательно, в реальных условиях гидроочистки активация водорода не может лимитировать общую скорость реакции.

2. Концертный механизм реакции гидрогенолиза тиофена

Как уже было отмечено выше, активный компонент сульфидных катализаторов гидрообессеривания представляет собой электронейтральную макромолекулу (MoS₂)_x, в боковой грани которой локализованы ионы Ni(IV) или Co(III) в d⁶-электронной конфигурации. Фрагмент этой макромолекулы в реальном масштабе с учетом всех межатомных расстояний и ионных радиусов представлен на рис. 12. Внутри макромолекулы находится окклюдированный водород, который, взаимодействуя с поверхностными атомами никеля или кобальта, создает необходимую для адсорбции и катализа электронную конфигурацию активного атома металла. В условиях катализа на активном центре всегда находится адсорбированная молекула сероводорода, что способствует стабилизации «активного состояния» никеля или кобальта. Адсорбция осуществляется за счет эффективного взаимодействия вакантных d_{z²}- и d_{xy}-орбиталей атома металла с nσ- и n_π-орбиталями сероводорода (см. рис. 8).

Каталитический цикл начинается с вытеснения молекулы сероводорода из координационной сферы активного атома металла молекулой тиофена, что обусловлено большей теплотой адсорбции последнего. Теплоты адсорбции серосодержащих молекул на активных центрах различного состава, рассчитанные полуэмпирическими и неэмпирическими методами, приведены в табл. 6.¹³² Как было показано в работе¹³³, при η¹-координации молекулы тиофена с координационно-ненасыщенным атомом молибдена в боковой грани MoS₂ электронная плотность с атома серы перетекает на макромолекулу MoS₂. Очевидно, что такой процесс может иметь место и при координации молекулы тиофена с активным атомом металла (Co, Ni). В этом случае на электронейтральной макромолекуле активного компонента появляется дополнительный отрицательный заряд. Поскольку все валентные связи внутри макромолекулы насыщены, избыток отрицательного заряда будет локализоваться на терминальных атомах серы. Это, в свою очередь, может стать дополнительной движущей силой для диссоциативной адсорбции молекулы водорода по механизму гомолитической активации, когда электронная плотность с атомов серы передается

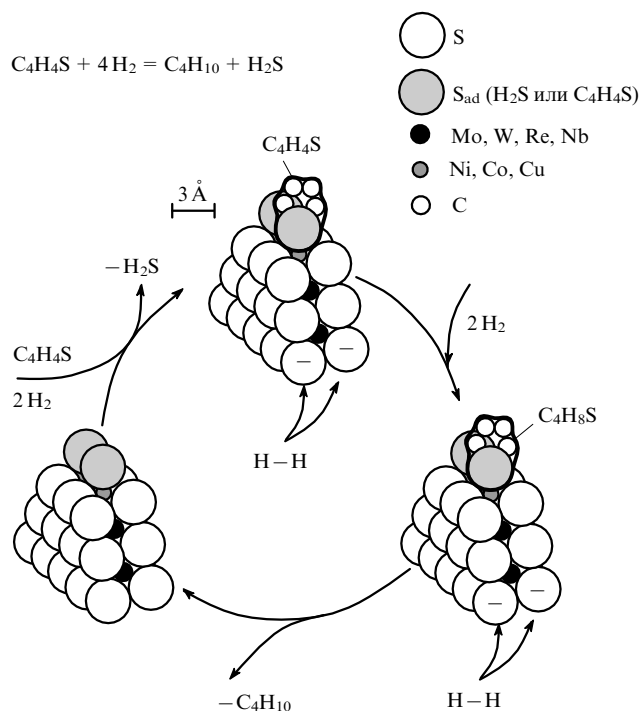


Рис. 12. Каталитический цикл гидрогенолиза тиофена на сульфидном биметаллическом соединении — активном компоненте катализаторов гидрообессеривания (отношения межатомных расстояний и ионных (ковалентных) радиусов соответствуют реальным масштабам).

на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода (см. предыдущий раздел).

Активированный водород через систему химических связей, создаваемых мостиковыми атомами серы, передается на адсорбированную молекулу тиофена, обеспечивая гидрирование тиофенового кольца (см. рис. 12). Этот процесс приводит к снятию π -сопряжения с ароматического кольца тиофена и к появлению дополнительной электронной плотности на атоме серы. Молекула тетрагидротиофена (ТГТ), будучи более основной, чем молекула тиофена, остается прочно связанной с активным центром,¹³² а возникшая избыточная электронная плотность вновь передается на макромолекулу активного компонента и сосредотачивается на терминальных атомах серы. Этот избыток отрицательного заряда становится движущей силой диссоциативной адсорбции водорода. Образовавшийся в результате диссоциации активированный водород через систему валентных связей вновь передается на адсорбированную молекулу ТГТ. При этом происходит разрыв C—S-связей, выделение бутана (бутенов) в газовую фазу и образование адсорбированного сероводо-

Таблица 6. Теплоты адсорбции сероводорода, тиофена и тетрагидротиофена (ТГТ) на активных центрах различного состава.

Метод расчета	Состав активного компонента	Теплота адсорбции, кДж·моль ⁻¹			Ссылки
		H ₂ S	тиофен	ТГТ	
Метод взаимодействия связей (МВС)	Co—MoS ₂	48	89	147	132
	Ni—MoS ₂	51	92	151	
	Co—WS ₂	50	91	150	
	Ni—WS ₂	53	95	154	
Метод Хартри—Фока	Co—MoS ₂	69	77	112	84

рода. Адсорбированная молекула H₂S, являющаяся слабым лигандом, может быть вновь замещена молекулой тиофена. Таким образом замыкается каталитический цикл.

Чтобы понять, почему тиофен адсорбируется, а ТГТ не десорбируется в ходе каталитического цикла, в работе¹³² методом взаимодействующих связей были выполнены расчеты теплот адсорбции этих молекул на сульфидных биметаллических катализаторах различного химического состава (см. табл. 6). Низкие теплоты адсорбции H₂S указывают на существенную обратимость его адсорбции в условиях катализа и подтверждают, что адсорбированный сероводород может быть замещен молекулой тиофена. Большая теплота адсорбции ТГТ полностью соответствует практической необратимости адсорбции этой молекулы. Это также означает, что единственным способом завершения каталитического цикла является разрыв C—S-связей и десорбция H₂S и углеводородов в газовую фазу. Основной причиной прочной адсорбции ТГТ на активном центре является высокая основность атома серы в этой молекуле (по сравнению с молекулой тиофена), обусловленная снятием π -сопряжения после гидрирования тиофенового кольца.

Прямое экспериментальное подтверждение данного механизма было получено методом EXAFS при изучении *in situ* адсорбции молекулы селенофена (структурного аналога тиофена) на сульфидных катализаторах (Ni,Mo)S_x/Al₂O₃ металлокомплексного происхождения.¹³⁴ Было показано, что адсорбция селенофена протекает именно на атомах Ni (расстояние Ni—Se равно 2.50 Å), а не на атомах Mo.

Итак, для описания механизма гидрогенолиза тиофена на биметаллических сульфидных катализаторах вовсе не обязательно принимать гипотезу о нарушении электронейтральности таких катализаторов и рассматривать анионные вакансии в качестве участников каталитического процесса. Низкая энергия активации, т.е. высокая степень компенсации энергии, затрачиваемой на разрыв «старых» валентных связей в молекуле тиофена, является результатом перераспределения избытка энергии, выделяющейся при адсорбции тиофена и гидрировании его кольца, внутри макромолекулы активного компонента. Высокая скорость каталитического процесса (синергизм) обеспечивается быстрой передачей электронов и протонов по замкнутой системе валентных связей макромолекулы активного компонента оптимального химического состава.

Синергизм проявляется в каталитических системах Cr—WS₂ и Ni—NbS₂, а ярко выраженный антагонизм — в системах V—WS₂, Mn—WS₂, Cu—WS₂, Zn—WS₂, Ni—ReS₂ (см.¹³⁵). Для объяснения этого эффекта в рамках метода взаимодействующих связей были выполнены расчеты теплот адсорбции тиофена на сульфидных биметаллических катализаторах различного состава.¹³⁶ Наблюдалась хорошая корреляция между теплотой адсорбции тиофена и каталитической активностью биметаллических сульфидов (рис. 13). Неаддитивное снижение активности может быть результатом возникновения как очень прочных (M = Ti, V, Mn, Zn), так и очень слабых (M = Cu) связей M—S. В рамках рассматриваемогоconcertного механизма это может означать (при неизменном источнике активированного водорода и одинаковом окружении иона металла первого переходного ряда), что высокая прочность связей M—S затрудняет вытеснение H₂S, адсорбированного на активном центре, молекулой тиофена, а слабая связь M—S не позволяет тиофену удерживаться на активном центре в течение времени, достаточного для завершения каталитического цикла. Безусловно, для понимания более глубоких причин необходимо перейти к рассмотрению электронного фактора. Чтобы выяснить природу связывания тиофена с металлом, следует изучить электронную структуру иона переходного металла в составе активного компонента квантово-химическими методами и учесть

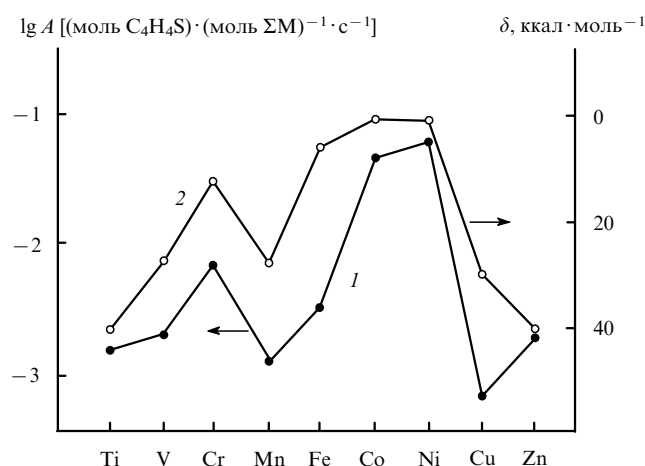


Рис. 13. Зависимости активности (A) катализаторов в реакции гидрогенолиза тиафена (кривая 1) и отклонения энтальпии адсорбции тиафена δ от оптимальной величины (за оптимальную принята теплота адсорбции на никеле и кобальте) (кривая 2) от природы металлов в составе активного компонента биметаллических сульфидных катализаторов.¹³⁶

возможность окклюдирования водорода в матрицу, а чтобы выявить глубинные причины синергизма (или антагонизма), требуется установить «коллективные» электронные свойства активного компонента данного химического состава.

В начале раздела было отмечено, что концертные механизмы известны преимущественно для реакций кислотно-основного типа. Действительно, трудно ожидать реализации концертного механизма в окислительно-восстановительных каталитических реакциях, когда поверхность катализатора последовательно подвергается восстановлению – реокислению под воздействием реакционной среды, как, например, в «классическом» варианте механизма гидрогенолиза связи C–S, согласно которому поверхность MoS₂ сначала восстанавливается с образованием анионной вакансии, а затем реокисляется молекулой тиафена (см. следующий раздел).

Рассматриваемый концертный механизм гидрогенолиза тиафена нельзя отнести к реакциям окислительно-восстановительного типа, поскольку в нем не предполагается в явном виде восстановление и реокисление поверхности сульфидного катализатора. Формально его следует считать механизмом кислотно-основного типа. Действительно, ионы Ni(IV) или Co(III) в d⁶-электронной конфигурации, находящиеся в боковой грани матрицы MoS₂, являются льюисовскими кислотными центрами, на вакантные d_{z²}- и d_{xy}-молекулярные орбитали которых передается неподеленная электронная пара адсорбирующейся молекулы — основания (в частности, тиафена). В то же время координационно-ненасыщенные атомы серы, лежащие в плоскости (0110) активного компонента, имеют некомпенсированную валентную связь и, как было показано выше, получают дополнительный отрицательный заряд в процессе катализа. Иными словами, они выступают в качестве льюисовского основного центра, поставляющего электронную плотность на разрыхляющую орбиталь адсорбирующейся молекулы водорода, что приводит к его диссоциации. Таким образом, электронейтральная макромолекула активного компонента содержит кислотно-основные пары, что является обязательным условием для реализации концертного механизма. Перераспределение электронной плотности и передача активированного водорода на молекулу тиафена в процессе катализа не сопровождаются изменением формальных степеней окисления металлов, входящих в состав активного компонента.

Концертный механизм гидрогенолиза C–S-связи на биметаллических сульфидных катализаторах, предложенный в качестве альтернативы общепринятому окислительно-восстановительному механизму данной реакции, полностью согласуется с концепцией единой сущности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа. Активный компонент сульфидных катализаторов рассматривается как электронейтральная макромолекула, содержащая кислотно-основные пары — центры адсорбции и активации реагирующих молекул. Высокая скорость и селективность каталитического процесса, а также низкая энергия активации обеспечиваются синхронным взаимодействием реагирующих молекул в координационной сфере активного компонента в результате быстрой передачи электронов и протонов по замкнутой системе валентных связей. При этом обеспечивается также высокая степень компенсации энергии, затрачиваемой на разрыв старых связей, за счет выделения энергии в экзотермических стадиях адсорбции, гидрирования и образования новых связей.

IV. Концепция определяющей роли энергии связи металл — сера в гетерогенном катализе сульфидами металлов

В середине 1950-х годов Г.К.Боресковым была выдвинута гипотеза об определяющей роли энергии связи кислорода с поверхностью оксидных катализаторов в реакциях окисления.¹³⁷ Наиболее последовательно эта концепция была развита в работах В.В.Поповского (см. работу¹³⁸ и ссылки в ней). Однако уже тогда было обнаружено, что во многих случаях процессы парциального и глубокого окисления подчиняются разным закономерностям. Поэтому параллельно возникло представление о слитном механизме взаимодействия реагирующих веществ между собой и с твердым катализатором.⁷⁰

По-видимому, впервые гипотеза об участии анионных вакансий сульфидных катализаторов в каталитической реакции была высказана в работе¹³⁹, хотя в ней не приводилось никаких экспериментальных свидетельств в пользу такого механизма.[‡] Анионные вакансии на поверхности сульфидных катализаторов возникают в результате взаимодействия поверхностных атомов серы с водородом при повышенных температурах и последующего удаления атомов серы в виде сероводорода.

Для обоснования представления об определяющем влиянии энергии связи атомов серы с поверхностью сульфидных катализаторов на их каталитическую активность были выполнены следующие исследования:

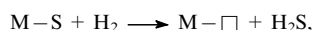
- 1) оценена прочность связи серы с поверхностью сульфидных катализаторов в условиях их температурно-программированного восстановления в атмосфере водорода;
- 2) определена подвижность поверхностных атомов серы путем измерения скорости изотопного обмена сероводорода из газовой фазы с поверхностью твердых катализаторов;
- 3) выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры активного центра.

1. Прочность связи серы с поверхностью сульфидных катализаторов

Температурно-программированный нагрев твердых катализаторов в атмосфере того или иного газа (или смесей газов) является достаточно распространенным и информативным методом изучения природы поверхностных соединений и возможных интермедиатов каталитических реакций.¹⁴⁰ При-

[‡] Именно на эту работу чаще всего ссылались впоследствии для обоснования роли анионных вакансий.

менительно к сульфидным катализаторам для установления корреляции между прочностью связи поверхностных атомов серы с катализатором и его каталитической активностью чаще всего используют метод температурно-программированного восстановления (ТПВ) в атмосфере водорода. Водород, взаимодействуя с поверхностными атомами серы, удаляет их в виде сероводорода с образованием анионных вакансий:



где $\square$ — анионная вакансия. *A priori* предполагается, что количество удаляемого сероводорода может служить количественной мерой числа вакансий, образующихся на поверхности сульфидных катализаторов.

Уже в одной из первых работ¹⁴¹ по ТПВ сульфидных катализаторов было показано, что первый максимум выделения сероводорода из Ni—Mo- и Co—Mo-катализаторов отвечает температурам 320 и 380°C соответственно. Дальнейшее повышение температуры сопровождается непрерывным выделением H_2S . Непрерывное выделение сероводорода как из моно-, так и из биметаллических сульфидных катализаторов при температурах выше 300°C, описанное в работе¹⁴², послужило авторам основанием для вывода о том, что никель не влияет на природу поверхностных соединений серы.

Вместе с тем, ТПВ массивного дисульфида молибдена начинается при более высоких температурах — выше 700°C.¹⁴³ В катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 , обнаруживается нестехиометрическая сера (S_x), которая может быть адсорбирована на поверхности как моно-, так и биметаллических сульфидных катализаторов. Здесь прослеживается аналогия с адсорбцией кислорода на оксидных катализаторах. Именно эта нестехиометрическая сера легко гидрируется водородом при низких температурах, тогда как стехиометрические сульфиды начинают восстанавливаться лишь при температуре > 500°C, которая существенно выше типичной температуры каталитических реакций. Аналогичные результаты были получены при изучении сульфидных Ni—W-катализаторов.¹⁴⁴ Механизм образования нестехиометрической серы предложен в работе¹⁴⁵.

В спектрах ТПВ сульфидных Co—Mo-катализаторов при низком и высоком давлении водорода (1 и 31 атм соответственно) особых различий не было обнаружено.¹⁴⁶ В обоих случаях наблюдалось низкотемпературное выделение сероводорода, которое заканчивалось при 200°C. При дальнейшем повышении температуры H_2S выделялся лишь в незначительном количестве, которое увеличивалось при температурах выше 500°C. Авторы работы¹⁴⁶ не отрицают возможности образования нестехиометрической серы на поверхности катализаторов в результате разложения сероводорода при их осернении, однако не исключают существования и других источников H_2S , например SH-групп.

Мы не будем анализировать другие работы, посвященные ТПВ сульфидных катализаторов, поскольку в большинстве случаев объектом изучения были плохо охарактеризованные образцы, а также образцы, подвергнутые термической обработке в несопоставимых условиях. Соответствующие ссылки можно найти в монографии⁴, а также в цитированных выше работах. Выделим только краткое сообщение¹⁴⁷, в котором была предпринята целенаправленная попытка получения прямых экспериментальных корреляций между прочностью связи M—S и количеством анионных вакансий, с одной стороны, и каталитической активностью, с другой. Однако отсутствие достаточной информации об условиях эксперимента не позволяет удостовериться в надежности сделанных выводов.

2. Подвижность поверхностных атомов серы

Для определения подвижности поверхностного кислорода в оксидных катализаторах широко применялся метод изотопного обмена молекулярного кислорода с кислородом решетки твердого оксида (гетерообмен).^{70, 137, 138} Для исследования сульфидных катализаторов также использовался метод гетерообмена сероводорода, меченного изотопом ^{35}S , с атомами серы кристаллической решетки MS_2 . По-видимому, в работе¹⁴⁸ впервые было показано, что гетерообмен H_2^{35}S с поверхностью массивного или нанесенного WS_2 протекает в толуоле уже при комнатной температуре. Эти данные были использованы для определения удельной подвижности сульфидных катализаторов. В газовой фазе обмен идет при температуре 70°C.¹⁴⁹

В работах^{150, 151} было обнаружено наличие радиоактивного сероводорода в продуктах гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах, содержащих радиоактивную серу. На основании анализа кинетических кривых, полученных в импульсном режиме, были сделаны выводы об участии в реакции атомов серы катализатора и о существовании двух типов атомов серы, способных к быстрому и медленному обмену.

Систематические исследования превращений радиоактивного дибензотиафена (^{35}S]DBT) на различных катализаторах^{152–154} позволили обосновать механизм гидрогенолиза C—S-связи с участием анионных вакансий. В основу сделанных выводов были положены данные о появлении или исчезновении радиоактивного сероводорода в продуктах гидрогенолиза ^{35}S]DBT после периодического изменения условий процесса.

Изучение реакций гетерообмена H_2^{35}S с поверхностью сульфидных катализаторов при высоком давлении водорода (10–50 атм) показало,^{155, 156} что количество «мобильной» серы не зависит от давления, но зависит от температуры. Отношение количества «мобильной» серы к ее общему содержанию изменялось от 10% при 200°C до 44% при 400°C. При снижении концентрации сероводорода в газовой фазе скорость обмена уменьшалась, однако количество «мобильной» серы при этом оставалось неизменным. Следует подчеркнуть, что обмен протекает с заметной скоростью уже при 200°C, когда ни о каком гидрогенолизе C—S-связи не может быть и речи.

Гетерообмен H_2^{35}S в высокодисперсных сульфидных катализаторах «металлоорганического происхождения» происходит уже при температуре $\leq 150^\circ\text{C}$.¹⁵⁷ Сравнение температурной зависимости скоростей гетерообмена и гидрогенолиза тиафена (рис. 14) показывает, что в области средних температур (250–300°C) скорость гетерообмена на 2–5 порядков превосходит скорость каталитической реакции. При более низких температурах гидрогенолиз тиафена, требующий большой энергии активации, вообще не протекает, тогда как гетерообмен, характеризующийся низкой энергией активации, идет легко. На этом основании был сделан вывод,^{35, 157} что гетерообмен и гидрогенолиз на сульфидных катализаторах в условиях каталитической реакции протекают одновременно и независимо по различным, не связанным между собой механизмам.

3. Квантово-химические расчеты

Гипотеза о решающей роли энергии связи серы с поверхностью катализатора является доминирующей в представлениях о механизме гидрогенолиза C—S-связи на сульфидных катализаторах. Были предприняты многочисленные попытки обосновать эту гипотезу с позиции возможности образования вакансий и их участия в координации серосо-

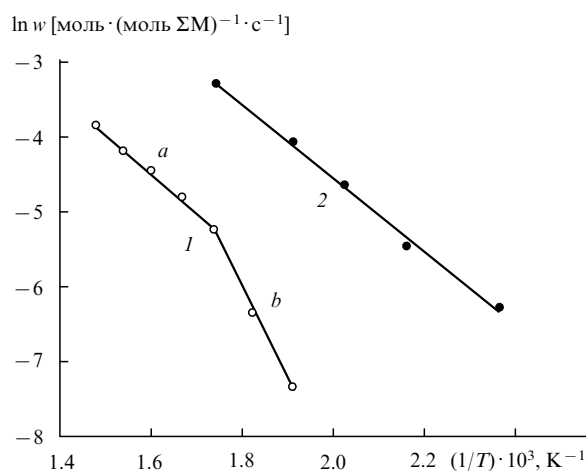


Рис. 14. Температурные зависимости скорости гидрогенолиза тиофена (1) и изотопного гетерообмена H_2^{35}S (2) на сульфидных Ni – Мо-катализаторах.¹⁵⁷

Энергия активации гидрогенолиза на участке *a* равна 14, а на участке *b* — 28 ккал · моль⁻¹, энергия активации гетерообмена составляет 10 ккал · моль⁻¹.

держающих молекул, а также объяснить происхождение обнаруженного синергизма.

По-видимому, впервые электронное взаимодействие молекулы тиофена с ионом молибдена было рассмотрено в работе¹⁵⁸. Несмотря на неадекватность принятой модели активного центра (молибден в кислородном окружении), с помощью расширенного метода Хюккеля удалось продемонстрировать возможность донорно-акцепторного взаимодействия молекулы тиофена с вакантной d_{z^2} -орбиталью иона Mo^{4+} в d^2 -электронной конфигурации. На основании оценки прочности связи Мо–S было сделано заключение, что наиболее предпочтительным для адсорбции является активный центр Mo^{3+} в d^3 -электронной конфигурации, поскольку он обеспечивает энергетически благоприятную возможность удаления серы и регенерации активного центра.

Результаты предпринятого в рамках того же расширенного метода Хюккеля исследования адсорбции тиофена на кластере молибдена и на атомах кобальта в составе гипотетического активного центра показали,^{159, 160} хотя и в неявном виде, что возможны два способа адсорбции тиофена: либо односторонняя на анионной вакансии, либо двух- или четырехточечная на атомах кобальта.

В дальнейшем, однако, работы по изучению электронной конфигурации активного атома металла и его взаимодействия с субстратом не проводились, а основное внимание исследователей было сосредоточено на поисках общих закономерностей изменения каталитических свойств в зависимости от электронной структуры сульфидов переходных металлов. В работе¹⁶¹ было обнаружено, что активность сульфидов различных металлов второго и третьего переходных рядов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена различается на 2–3 порядка. В то же время для металлов первого переходного ряда это различие слабо выражено. Привлекательность такого рода исследований заключалась в том, что полученные закономерности могли дать универсальный ключ к разгадке катализа сульфидами металлов как общего явления, поскольку подобные зависимости активности от природы катализатора были найдены и для других систем, включая металлы и оксиды.¹⁶² Бинарные сульфиды переходных металлов хорошо изучены физическими и структурными методами (см., например, работы^{163, 164} и ссылки в них). Важным свойством бинарных сульфидов, взятым за

основу теоретических исследований, является ковалентность связи металл–сера, которая вносит доминирующий вклад в электронную структуру дисульфида.^{165, 166}

Расчеты, призванные определить, как изменяется электронная структура переходного металла в зависимости от его положения в Периодической системе и какой электронный фактор определяет каталитическую активность, были выполнены в работах^{166–168}. В рамках расчета методом рассеянных волн (SCF-X α) были проанализированы энергетические уровни и распределение зарядов в октаэдрических кластерах MS_6^{n+} . В качестве центрального атома в этих кластерах рассматривались металлы первого и второго переходных рядов, формальная степень окисления серы была принята равной 2–, а формальная степень окисления металла соответствовала найденной экспериментально. Оказалось, что вычисленная ковалентность связи М–S не коррелирует в явном виде с активностью сульфидов. Вместе с тем была обнаружена корреляция между числом d-электронов на ВЗМО переходного металла и активностью его сульфида. На основе анализа симметрии ВЗМО было сделано заключение, что необходимым условием высокой активности является не только наличие определенного числа электронов на ВЗМО, но и ее $2t_{2g}$ -симметрия. В этой связи был введен новый параметр *B*, который определяет прочность данной связи:

$$B = n_{\sigma}D_{\sigma} + n_{\pi}D_{\pi},$$

где величины D_{σ} и D_{π} определяют вклад d-орбиталей металла в σ - и π -связывающие орбитали молекулы, а n_{σ} и n_{π} — число σ - и π -связывающих электронов соответственно. Таким образом, произведения $n_{\sigma}D_{\sigma}$ и $n_{\pi}D_{\pi}$ являются мерой относительного вклада σ - и π -составляющих в прочность связи М–S. Однако и после этого корреляционная зависимость оставалась неудовлетворительной, поэтому был введен другой параметр — параметр активности связи A_2 :

$$A_2 = nB,$$

где n — общее число электронов.

Хотя в результате была достигнута достаточно хорошая корреляция A_2 с каталитической активностью,¹⁶⁶ физический смысл этого параметра неясен.

Описываемый подход был использован для объяснения природы синергизма в биметаллических сульфидных катализаторах гидроочистки. В качестве модели был выбран кластер $[\text{M}'\text{MoS}_9]^{n-}$, где M' — металл первого переходного ряда. Этот кластер состоит из двух октаэдров MoS_6 , связанных по основанию тремя атомами серы. Как показали расчеты,^{166, 167} при $\text{M}' = \text{Co}$ или Ni электроны с $3d(e_g)$ -орбитали атома «промотора» передаются на более низкую орбиталь молибдена $4d(t_{2g})$, при этом молибден формально восстанавливается. Если $\text{M}' = \text{Cu}$, передача электронов происходит в обратном направлении. При $\text{M} = \text{Fe}$ и Zn обмена электронами с молибденом нет, а для остальных металлов первого переходного ряда ситуация неясна. Таким образом, промотирующий эффект объясняется передачей электронов с орбитали промотора на антисвязывающую орбиталь молибдена. Поскольку эти электроны находятся на антисвязывающей орбитали, прочность связи Мо–S снижается, что приводит к уменьшению параметра *B* и возрастанию каталитической активности. Таким образом, роль промотора сводится к увеличению или уменьшению числа электронов на антисвязывающей орбитали молибдена: чем больше электронная плотность на металле, тем выше активность катализатора. Активными центрами являются анионные вакансии, образование которых облегчается при ослаблении связи Мо–S.

Однако рассмотренные корреляционные зависимости не объясняют, почему линейная комбинация рассчитанных электронных параметров определяет каталитические свой-

ства бинарных сульфидов переходных металлов. Поэтому в цикле работ Топсё с соавт.^{4, 169, 170} неэмпирическими методами были выполнены расчеты зонной структуры этих катализаторов. В основу всех расчетов была положена идея об определяющей роли прочности связи $M-S$ в активности катализаторов, поэтому авторы назвали свою гипотезу моделью энергии связи (МЭС). В этой модели рассматривается гибридизация валентных состояний серы с d -состояниями переходного металла и гибридизация состояний серы с s -состоянием металла. Комбинируя различные термы, авторы рассчитали суммарную энергию связи серы в бинарных сульфидах переходных металлов. Найденная таким образом прочность связи $M-S$ хорошо коррелировала с наблюдаемой активностью катализатора, поэтому был сделан вывод, что активность сульфидов переходных металлов обусловлена разностью между выигрышем энергии в результате гибридизации состояний атома металла с валентными состояниями серы и потерей энергии в результате ослабления связи металл-металл, когда атомы серы находятся на поверхности. Эта точка зрения принципиально отличается от рассмотренной выше тем, что в соответствии с ней максимальная активность катализатора достигается при некоторой оптимальной прочности связи $M-S$. Таким образом, скорость гидрогенолиза $C-S$ -связи должна быть пропорциональна концентрации анионных вакансий на поверхности сульфидных катализаторов, которая зависит от состава реакционной смеси и прочности связи $M-S$.

На следующем этапе развития МЭС была рассмотрена возможность образования вакансий на боковой грани одиночного пакета дисульфида молибдена.¹⁷¹ В рамках теории самосогласованного функционала плотности (DFT) было показано, что для удаления атома серы из боковой грани (3030) MoS_2 (см. рис. 10) требуется не менее $326 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Существенно меньше энергии ($46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) необходимо затратить для удаления серы из плоскости (1010). Обращает на себя внимание тот факт, что межатомные расстояния в одиночном пакете дисульфида молибдена без анионных вакансий, рассчитанные в рамках метода DFT, заметно отличаются от соответствующих расстояний в монокристалле. Авторы¹⁷¹ объясняют это тем, что при расчетах рассматривался лишь относительно небольшой участок поверхности.

После замещения части атомов молибдена на атомы кобальта удаление атома серы, связанного одновременно и с молибденом, и с кобальтом, становится уже термодинамически выгодным процессом и дает выигрыш энергии $34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В то же время «оставшийся» атом серы оказывается очень прочно связанным с матрицей ($222 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Этот факт согласуется с рассчитанными длинами связей $Co-S$ ($2.34 \text{ \AA}$ в первом и $2.24 \text{ \AA}$ во втором случае).

Авторы работы¹⁷² попытались определить, какую геометрическую форму должен иметь активный компонент с максимально возможным числом анионных вакансий, что, по их мнению, необходимо для достижения наибольшей активности катализатора. Поскольку возможное количество анионных вакансий на боковой грани правильного гексагона весьма ограничено (см. рис. 10), предполагалось, что геометрическая форма активного компонента может быть динамической функцией условий реакции. Было найдено, что наибольшую концентрацию активных центров (анионных вакансий) на единицу объема обеспечивает треугольная конфигурация активного компонента. Выполненные методом DFT расчеты подтвердили, что чем выше дефектность структуры активного компонента, тем меньше прочность связи $M-S$ и тем больше активность катализатора.

Исходной точкой для работы¹⁷¹ послужили исследования нанокластеров сульфида молибдена методом сканирующей

туннельной электронной микроскопии (СТМ).^{173, 174} Нанокластеры получали напылением на поверхность монокристалла $Au(111)$ атомов молибдена в атмосфере сероводорода при 127°C и последующим отжигом при 400°C (также в атмосфере сероводорода). Методом СТМ в образце были обнаружены островки преимущественно треугольной формы со средней длиной ребра $30 \text{ \AA}$, которые являются нанокластерами сульфида молибдена, ориентированными базальной плоскостью (0001) параллельно плоскости $Au(111)$. Анализ изображений нанокластера, полученных с атомным разрешением, позволил установить, что межатомные расстояния в нем составляют $3.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$, т.е. совпадают с межатомными расстояниями в дисульфиде молибдена. Это послужило основанием для заключения, что описанным способом был получен нанокластер MoS_2 треугольной формы, боковые грани которого ограничены одиночными атомами серы, находящимися в нерегулярных позициях решетки. После обработки кластера атомарным водородом на снимках с атомным разрешением были обнаружены точечные дефекты — анионные вакансии. Авторы утверждают, что им впервые удалось увидеть активный центр каталитической реакции.

Безусловно, работы^{173, 174} выполнены на высочайшем экспериментальном уровне и могут служить эталоном исследования поверхности твердых тел. Результаты этих работ получили определенный резонанс в научных кругах (см., например, работу¹⁷⁵). Однако попробуем взглянуть на описанные выше результаты с точки зрения того, насколько полученная картина адекватна реальным каталитическим системам.

Во-первых, сразу жестораживает необычная треугольная форма частиц, в то время как термодинамически наиболее устойчивой формой любой изолированной системы является сферическая¹⁷⁶ (для двумерных систем такой формой является окружность). Наиболее термодинамически устойчивой формой одиночного пакета дисульфида молибдена является правильный гексагон, что было подтверждено экспериментально. Треугольная форма частиц свидетельствует об избытке внутренней энергии в нанокластерах сульфида молибдена. Неизменность этой формы после отжига при 400°C в атмосфере сероводорода возможна только в случае сильного эпитаксиального взаимодействия нанокластера с подложкой.

Действительно, грань $Au(111)$ представляет собой гексагональную плотноупакованную структуру с расстоянием $Au-Au$ $2.884 \text{ \AA}$. Хорошо известно,¹⁷⁷ что эпитаксиальное взаимодействие твердых тел возможно при совпадении групп симметрии контактирующих тел и при равенстве межатомных расстояний в пределах 10%. В данном случае наблюдается именно такое совпадение: дисульфид молибдена имеет гексагональную плотноупакованную структуру с параметром решетки $3.16 \text{ \AA}$, который отличается от параметра решетки золота менее чем на 9%. В случае несовпадения симметрии решеток кристалла и нанокластера одиночные пакеты дисульфида молибдена ориентируются перпендикулярно поверхности подложки, на которую они осаждаются тем или иным способом (см. работу¹¹¹). Это объясняется отсутствием сильного химического взаимодействия базальной плоскости дисульфида молибдена с поверхностью подложки. Поэтому стабилизация осуществляется благодаря образованию химических связей между атомами боковой грани MoS_2 и атомами подложки. Параллельная ориентация пакетов наблюдалась, например, в системе $MoS_2/Mo(111)$.¹⁷⁸

Второе важное замечание также связано с формой частиц нанокластеров. Легко показать (см., например,¹⁷⁹), что частицы MoS_2 любой формы, отличной от правильного гексагона, являются нестехиометрическими, в результате

чего происходит нарушение электронейтральности макромолекулы. При треугольной форме частиц атомы серы будут присутствовать в большом избытке, что неизбежно приведет к образованию заряженного кластера $[\text{MoS}_x]^{n-}$. Так как эпитаксиальное наслаивание предполагает электронное взаимодействие субстрата с подложкой, то следует ожидать переноса электронной плотности с поверхностных атомов подложки на треугольный нанокластер MoS_2 . Таким образом, большой избыток атомов серы находится в прямом противоречии с заключением тех же авторов^{173, 174} о «врожденных» дефектах структуры дисульфида молибдена.

Третий важный момент связан с обнаружением дефектов (анионных вакансий) после обработки нанокластера атомарным водородом. По утверждению самих авторов,^{173, 174} боковая грань треугольника представлена атомами серы, располагающимися в нерегулярных позициях кристаллической решетки нанокластера. Именно такие атомы серы удаляются при взаимодействии кластера с атомарным водородом. В то же время, согласно расчетам тех же авторов,¹⁷¹ для удаления этих атомов требуется энергия 326 кДж·моль⁻¹. Это означает, что в условиях катализа удаление указанных атомов невозможно и данный дефект может существовать только в ультравысоком вакууме.

И, наконец, четвертый важный момент. Предложенная в работе¹⁷¹ модель предполагает наличие «врожденных» дефектов — анионных вакансий.⁸ Известно (см., например,¹⁸⁰), что линейные размеры активного компонента в наиболее активных катализаторах не превышают 10–15 Å (электронейтральная макромолекула $(\text{MoS}_2)_x$ такого размера представлена на рис. 10). На поверхности оксида алюминия активный компонент может иметь вид нитеобразных структур длиной до 50 Å и высотой в несколько атомных слоев. Именно такая структура рассматривается в рамках МЭС. Число «врожденных» дефектов в такой структуре должно составлять один дефект на один атом кобальта или один дефект на два атома молибдена. Нетрудно видеть, что в этом случае нитеобразный одиночный пакет MoS_2 следует представлять в виде Mo_2S_3 , так как количество анионных вакансий должно соответствовать количеству дефектов. В табл. 7 приведены межатомные расстояния в монокристалле Mo_2S_3 , взятые из публикации¹⁸¹, и межатомные расстояния, рассчитанные для дефектной структуры дисульфида молибдена.¹⁷¹ Как видно, эти межатомные расстояния хорошо совпадают, что неудивительно: удаление атома серы из структуры MoS_2 неизбежно должно сопровождаться восстановлением Mo(IV) в Mo(III) . Тем не менее ни в одной работе, посвященной изучению сульфидных катализаторов методом РФЭС, не были обнаружены восстановленные формы дисульфида молибдена. Кроме того, по данным¹⁸¹, Mo_2S_3 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$ (C_{2h}^2), которая отличается от группы симметрии MoS_2 (см. табл. 1). Методом электронной микроскопии высокого разрешения всегда регистрируются именно частицы MoS_2 .

Таким образом, в работах Топсё с сотр.^{169–174} имеется внутреннее логическое противоречие между экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов, которые неизменно интерпретируются авторами в пользу развиваемой ими модели энергии связи без учета законов термодинамики и структурной химии.

§ Следует отметить, что при сильной деформации структуры пакета MoS_2 образуются новые межатомные расстояния, что способствует ослаблению связей $\text{Mo}—\text{S}$. Введение кобальта еще больше деформирует структуру пакета MoS_2 . В наиболее активных катализаторах дефектность достигает максимального значения, так что вакансии появляются у каждого атома кобальта.¹⁷²

Таблица 7. Межатомные расстояния в структуре монокристалла Mo_2S_3 и в дефектной структуре сульфида молибдена.

Связь	Межатомные расстояния (Å) в	
	монокристалле Mo_2S_3 ¹⁸¹	дефектной структуре ¹⁷¹
Mo—Mo	2.86	2.85
	3.208	3.12
	3.22	—
Mo—S	2.31–2.72	2.34–2.43

Концепция энергии связи положена также в основу цикла работ^{182–186}. В рамках неэмпирического метода DFT была изучена кристаллическая структура, электронные и энергетические свойства более 30 сульфидов переходных металлов.^{182, 184} При расчетах учитывалась реальная кристаллическая структура каждого сульфида и возможность реконструкции (релаксации) поверхностных атомов в сравнении с внутриобъемными атомами. В этих публикациях, в отличие от работ^{169–174}, проводился расчет энергии когезии, т.е. межмолекулярного сцепления. В отличие от стандартной теплоты образования сульфидов, энергия когезии представляет собой энергию атомизации соединения. Таким образом, энергия каждой конкретной связи является долей общей энергии межмолекулярного взаимодействия. В простейшем случае прочность связи $\text{M}—\text{S}$ можно определить как силу межмолекулярного сцепления, поделенную на число валентных связей в элементарной ячейке. Рассчитанная таким образом прочность связи $\text{M}—\text{S}$ очень хорошо коррелирует с активностью катализаторов, измеренной в работе¹⁶¹. Однако необходимо отметить, что найденные величины энергии связи отражают реальную прочность связи $\text{M}—\text{S}$ в сульфиде и никак не могут быть использованы в кинетических уравнениях каталитической реакции. Действительно, прочность связи $\text{M}—\text{S}$ в наиболее активном сульфиде RuS_2 составляет 210 кДж·моль⁻¹, а в менее активных MoS_2 и WS_2 — 251 и 272 кДж·моль⁻¹ соответственно. В то же время хорошо известно, что энергия активации каталитической реакции гидрогенолиза $\text{C}—\text{S}$ -связи составляет 42–63 кДж·моль⁻¹ (см., например,⁸). Если предположить, что лимитирующей стадией является удаление атома серы из активного центра, то энергия связи серы с этим центром не должна превышать величину энергии активации.

В рамках метода DFT в работе¹⁸³ была рассчитана геометрическая структура поверхности одиночного пакета MoS_2 и электронная структура молибдена в боковой грани этого пакета. Согласно полученным результатам, боковая грань (3030) претерпевает заметную реконструкцию: поверхностные атомы молибдена втягиваются внутрь макромолекулы на расстояние 0.04 Å, тогда как поверхностные атомы серы перемещаются в противоположном направлении на 0.6 Å. По нашему мнению, это очень хорошо соответствует структуре реальной макромолекулы, на которую действуют силы поверхностного натяжения. Еще один важный вывод, сделанный в работе¹⁸³, состоит в том, что реконструированная грань макромолекулы устойчива по крайней мере до 400°C.

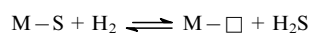
Наконец, в публикации¹⁸⁶ рассмотрены места локализации кобальта в структуре MoS_2 . Оказалось, что замещение атомами кобальта атомов молибдена внутри макромолекулы, а также координация кобальта к атомам серы в боковой грани (1010) энергетически менее выгодны, чем замещение атомов молибдена в боковой грани (3030) одиночного пакета MoS_2 . Оптимизированные межатомные расстояния $\text{Co}—\text{S}$ и $\text{Co}—\text{Mo}$, составляющие соответственно 2.21 и 2.84 Å, хорошо согласуются с величинами, найденными экспериментально методом EXAFS. Базируясь на представ-

лении об определяющей роли прочности связи $M-S$ в активности катализатора, авторы рассчитали энтальпию адсорбции атомов серы на атомах металла в боковой грани пакета MoS_2 . Следует подчеркнуть, что при этом рассматривалась именно адсорбция на координационно-ненасыщенных атомах металла, но никак не образование анионных вакансий, как постулировалось в предыдущих работах тех же авторов. Полагают, что адсорбция серы (по-видимому, H_2S , как в неявном виде следует из текста статьи¹⁸⁶) происходит с участием одновременно двух соседних атомов металла. Адсорбция серы на двух атомах кобальта является слабо экзотермическим процессом (теплота адсорбции составляет $3.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Теплота адсорбции серы на паре $Co-Mo$ возрастает до $9.6-28.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и достигает максимального значения на паре $Mo-Mo$ ($122 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). В то же время адсорбция серы на парах $Ni-Ni$ и $Cu-Cu$ протекает как эндотермический процесс (-38 и $-113 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно). В работе не приведены теплоты адсорбции серы на одиночных атомах металлов, что, по нашему мнению, может объясняться отрицательными значениями этих величин. При расчете теплот адсорбции серосодержащих молекул нами было обнаружено,⁸⁴ что ионы $Ni(II)$ и $Co(II)$ не способны адсорбировать донорные молекулы. Такая адсорбция становится возможной только при наличии связи этих атомов с окклюдированным водородом и при d^6 -состоянии активного металла.

Мы не будем здесь подробно анализировать другие теоретические исследования, поскольку для этого потребовался бы специальный тематический обзор. Приведем лишь некоторые примечательные результаты, непосредственно касающиеся темы данной статьи. Так, в работе¹⁸⁷ было показано, что создание анионной вакансии в торцевой части макромолекулы дисульфида молибдена требует затраты энергии не менее 5 эВ . В работе¹⁸⁸, где рассматривалась прочность связи $3p$ -орбиталей серы с d -орбиталями металла, первостепенное значение придавалось степени окисления металла: в результате переноса электронной плотности с атомов никеля или кобальта на молибден степень их окисления становилась выше, чем в бинарных сульфидах. Аналогичный перенос электронной плотности с атома Ni на MoS_2 был обнаружен в работе¹²². Авторы рассматривали адсорбцию тиофена на координационно-ненасыщенных атомах, а не на анионных вакансиях (аналогично протекает адсорбция пиридина¹⁸⁹). В работах^{190, 191} была рассчитана полностью оптимизированная гексагональная структура электронейтрального кластера $Mo_{27}S_{54}$ и рассмотрена адсорбция тиофена на этом кластере. По данным расчетов, адсорбция тиофена происходит на атомах молибдена, расположенных в углах и боковых гранях, анионные вакансии не рассматривались.

Таким образом, хотя изначально многие авторы постулируют определяющую роль прочности связи $M-S$ в активности сульфидных катализаторов (т.е. участие анионных вакансий в каталитических превращениях), в итоге большинство из них рассматривает взаимодействие серосодержащих молекул с координационно-ненасыщенными поверхностными атомами металла. По нашему мнению, это является вполне объективным отражением реальной картины участия активных центров гетерогенных катализаторов в каталитическом процессе.

В заключение приведем еще несколько аргументов против участия анионных вакансий в каталитическом цикле. Термодинамическая оценка возможности образования анионных вакансий в структурах MoS_2 и WS_2 методом взаимодействующих связей показала,¹⁹² что возникновение таких вакансий в атмосфере водорода невыгодно, поскольку адсорбция на вакансии сероводорода дает существенно больший выигрыш энергии. Поэтому в условиях каталитической реакции равновесие



всегда сдвинуто влево.

Прямые экспериментальные доказательства отсутствия корреляции между активностью MoS_2 и концентрацией анионных вакансий были получены при изучении *in situ* электропроводности монокристалла MoS_2 в условиях гидрогенолиза бутилмеркаптана, осуществляемого в импульсном режиме.¹⁹³⁻¹⁹⁵ Монокристалл MoS_2 , восстановленный в токе H_2 при 257°C , содержал более 10^{18} электронов в 1 см^3 , что соответствовало концентрации анионных вакансий. После подачи порции бутилмеркаптана электропроводность сначала резко уменьшалась, а затем увеличивалась, не достигая, однако, начальной величины. Конверсия бутилмеркаптана не превышала нескольких процентов. Периодическое введение новых порций бутилмеркаптана приводило к снижению электропроводности (уменьшению концентрации анионных вакансий) и увеличению конверсии. При отсутствии проводимости n -типа конверсия бутилмеркаптана составила $\sim 100\%$. Таким образом, рост концентрации анионных вакансий в процессе восстановления MoS_2 приводит к уменьшению его активности в реакции гидрогенолиза $C-S$ -связи, тогда как снижение их концентрации в результате достригания поверхности за счет серы из газовой фазы, наоборот, сопровождается увеличением каталитической активности.

При введении в монокристалл MoS_2 ионов Co^{2+} возникает проводимость p -типа,¹⁹³⁻¹⁹⁵ при этом концентрация носителей тока, практически не зависящая от условий термической обработки образца в атмосфере H_2 или He , не изменяется в ходе каталитической реакции. Конверсия бутилмеркаптана в таких условиях близка к 100% . С одной стороны, это означает, что Co стабилизирует структуру MoS_2 и препятствует его восстановлению. С другой стороны, приведенные данные еще раз подчеркивают необязательность участия анионных вакансий в каталитической реакции.

Выше отмечалось, что сульфидные катализаторы представляют собой высокодисперсную систему, которая в реальных условиях устойчиво работает при высоких температурах ($350-380^\circ\text{C}$) и давлении водорода $20-150 \text{ атм}$ в течение длительного времени (месяцы и годы). В качестве примера приведем следующие расчеты. Скорость гидрогенолиза дибензотиофена (основной загрязнитель дизельного топлива) при 400°C составляет $\sim 3 \text{ (г S)} \cdot \text{(г Co)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (см., например,¹⁶⁵). Пусть скорость подачи дизельного топлива, содержащего 0.5% серы, составляет $5 \text{ г} \cdot \text{(г Kt)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (Kt — катализатор). Тогда оказывается, что при 3% -ном содержании кобальта в катализаторе через него проходит $0.8 \text{ (г S)} \cdot \text{(г Co)}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Таким образом, при 100% -ной конверсии дибензотиофена и при условии, что каждый атом кобальта имеет анионную вакансию и способен ускорять реакцию, в каждый момент времени три четверти вакансий не участвуют в каталитическом цикле, но обязательно присутствуют на поверхности высокодисперсных частиц. Получается, что активный компонент — это высокодефектная структура, которая, тем не менее, стабильно работает в течение года, причем каждый активный центр за это время более $50\,000$ раз претерпевает цикл восстановления — реокисления.

Мы же считаем, что активный компонент сульфидных катализаторов представляет собой термодинамически устойчивую систему[¶] с минимальным количеством структурных дефектов.

Краткий анализ работ, в которых рассматривается модель энергии связи, свидетельствует о наличии тенденции

[¶] Одной из таких устойчивых структур является природный минерал молибденит, состоящий из MoS_2 ; кроме того, дисульфид молибдена образуется при термическом разложении многих соединений молибдена с серосодержащими лигандами.¹¹¹

к пересмотру ее основного положения, а именно, все чаще признается, что активным центром является не точечный дефект кристаллической структуры активного компонента, а координационно-ненасыщенный атом металла. Данная концепция не противоречит концепции концертного механизма действия сульфидных катализаторов, разрабатываемой в Институте катализа. Действительно, многие экспериментальные факты, интерпретируемые в рамках модели энергии связи, можно объяснить с позиций синхронного взаимодействия реагирующих молекул в координационной сфере биметаллического активного центра. Например, прочность связи $M-S$ тождественна теплоте адсорбции серосодержащей молекулы на активном атоме металла. В этом случае становится понятной необходимость «оптимальной прочности» связи.¹³⁶ Протекающий с высокой скоростью гетерообмен ^{35}S при низких температурах^{148–157} следует рассматривать как внутримолекулярный обмен адсорбированной молекулы сероводорода со структурообразующими атомами серы активного компонента. Совершенно очевидно, что такой обмен не требует значительных затрат энергии. При температурно-программированном нагреве сульфидного катализатора в атмосфере водорода или инертного газа происходит удаление адсорбированного сероводорода. Об этом убедительно свидетельствуют результаты исследования реакции гидрирования бензола на сульфидных катализаторах в нестационарном режиме.^{196–198}

Мы надеемся, что дальнейший прогресс в области изучения механизма действия сульфидных катализаторов приведет к слиянию двух альтернативных концепций в единую теорию катализа сульфидами металлов.

V. Заключение

Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций являются одной из наиболее изученных и детально охарактеризованных систем в гетерогенном катализе. Их успешному изучению в немалой степени способствовало специфическое строение активного компонента данных катализаторов, который легко распознается на фоне различных носителей и неактивных в катализе поверхностных соединений. Тем не менее мы еще далеки от понимания фундаментальных основ природы каталитического действия сульфидных катализаторов. Общепринятые воззрения, которые были выработаны в результате исследований, проводимых в смежных с гетерогенным катализом областях, оказались непригодными для описания многих закономерностей протекания каталитических реакций на сульфидных катализаторах. Однако знание структуры активного компонента этих катализаторов открывает широкие перспективы для понимания фундаментальных основ гетерогенного катализа.

Описанный выше концертный механизм действия сульфидных катализаторов базируется на принципе единой сущности гетерогенного, гомогенного и ферментативного катализа как явления природы. Мы полагаем, что активный компонент твердого катализатора представляет собой электронейтральную макромолекулу, содержащую центры адсорбции и активации молекул субстратов. Химическое превращение субстрата происходит в координационной сфере активного компонента без участия структурообразующих атомов. Любые точечные дефекты, в том числе и анионные вакансии, следует рассматривать как результат отклонения данной системы от равновесного состояния, что должно приводить к необратимым последствиям — дезактивации катализаторов, отравлению активных центров, протеканию побочных процессов и т.д.

Ниже сформулированы основные особенности концертного механизма гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах гидрообессеривания.

1. Химическая реакция протекает в координационной сфере сульфидного биметаллического активного компонента без участия в каталитическом цикле структурообразующих атомов серы.

2. Активными центрами адсорбции молекулы тиафена являются атомы $Ni(IV)$ или $Co(III)$ в d^6 -электронной конфигурации. Адсорбция осуществляется в результате взаимодействия неподеленных электронных пар (n_σ и n_π) атомов серы донорной молекулы с вакантными d_{z^2} - и d_{xy} -орбиталями активного атома металла.

3. Неотъемлемой частью активного центра является окклюдированный атом водорода, который появляется в активном компоненте в результате окислительного присоединения молекулы водорода к ионам $Ni(II)$ и $Co(II)$ при осернении катализаторов. Окклюдированный водород находится в матрице одиночного пакета MoS_2 в центре «пустой» тригональной призмы, образуемой атомами серы, под атомом никеля (кобальта) на расстоянии 1.5 Å.

4. Активация водорода протекает на спаренных атомах серы в боковых гранях одиночного пакета $MoS_2(WS_2)$. Движущей силой этого процесса является наличие химической связи $S-S$ у терминальных атомов серы, ограничивающих электронейтральную макромолекулу активного компонента и выступающих в роли люисовских основных центров. Избыточная электронная плотность с этих атомов передается на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода, что приводит к его гомолитической диссоциации.

5. Высокая скорость каталитического превращения обеспечивается быстрой передачей электронов и протонов по системе химических связей внутри электронейтральной макромолекулы активного компонента.

6. Низкая энергия активации гидрогенолиза объясняется высокой степенью компенсации энергии разрыва «старых» связей в молекуле тиафена энергией, выделяющейся в экзотермических процессах адсорбции и гидрирования кольца тиафена.

7. Концертный механизм гидрогенолиза тиафена на сульфидных катализаторах гидрообессеривания относится к классу кислотно-основных гетерогенных каталитических реакций.

8. Концертный механизм применим и к другим сульфидным катализаторам, кристаллизующимся в структурном типе молибденита.

По-видимому, концертные (согласованные, или синхронные) механизмы каталитических процессов распространяются на более широкий круг гетерогенных катализаторов, чем считалось до недавнего времени. Основную трудность для выявления подобных механизмов создает неоднородный состав поверхностных соединений, а также возможность их превращений под воздействием реакционной среды. Это существенно усложняет анализ кинетических закономерностей и приводит к необходимости построения сложных кинетических моделей. Очевидно, решение данной проблемы следует искать на пути создания гетерогенных катализаторов однородного состава с известным строением активного компонента.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32417).

Литература

1. T.G.Kaufmann, A.Kaldor, G.F.Stuntz, M.C.Kerby, L.L.Ansell. *Catal. Today*, **62**, 77 (2000)
2. K.G.Knudsen, B.H.Cooper, H.Topsoe. *Appl. Catal.*, **A**, **189**, 205 (1999)
3. A.K.Rhodes. *Oil Gas J. (Special Issue)*, 35 (1995)
4. H.Topsoe, B.S.Clausen, F.E.Massoth. *Hydrotreating Catalysis. Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin, 1996

5. P.T.Vasudevan, J.L.G.Fierro. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 161 (1996)
6. D.D.Whitehurst, T.Isoda, I.Mochida. *Adv. Catal.*, **42**, 345 (1998)
7. E.Furimsky. *Appl. Catal., A*, **171**, 177 (1998)
8. А.Н.Старцев. *Успехи химии*, **61**, 332 (1992)
9. I.B.McKinley. In *Catalysis*. (Ed. P.H.Emmett). Reinhold, New York, 1957. P. 405
10. J.M.J.G.Lipsch, G.C.A.Schuit. *J. Catal.*, **15**, 163 (1969)
11. G.C.A.Schuit, B.C.Gates. *ACH E J.*, **19**, 417 (1973)
12. P.C.H.Mitchell. *J. Catal.*, **33**, 350 (1974)
13. F.E.Massoth. *J. Catal.*, **36**, 164 (1975)
14. R.J.H.Voorhoeve, J.C.M.Stuiver. *J. Catal.*, **23**, 243 (1971)
15. A.L.Farragher, P.Cossee. In *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis*. North-Holland, Amsterdam, 1972. Prep. 98
16. V.H.J.de Beer, G.C.A.Schuit. In *Preparation of Catalysts I*. (Eds B.Delmon, P.A.Jacobs, G.Poncelet). Elsevier, Amsterdam, 1976. P. 343
17. G.Hagenbach, Ph.Courty, B.Delmon. *J. Catal.*, **31**, 264 (1973)
18. R.W.Phillips, A.A.Fote. *J. Catal.*, **41**, 168 (1976)
19. P.R.Wentrick, H.Wise. *J. Catal.*, **45**, 349 (1976)
20. Y.Jacquin. *Catalyse de Contact*. Technip, Paris, 1978
21. B.Delmon. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 979 (1979)
22. P.Ratnasamy, S.Sivasanker. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22**, 401 (1980)
23. T.G.Parham, R.P.Merrill. *J. Catal.*, **85**, 295 (1984)
24. M.Boudart, J.S.Arrieta, R.Dalla Betta. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6501 (1983)
25. N.-S.Chin, L.S.H.Bauer, M.F.Johnson. *J. Catal.*, **98**, 32 (1986)
26. S.M.A.M.Bouwens, D.S.Koningsberger, V.H.J.de Beer, R.Prins. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96**, 951 (1987)
27. S.P.A.Louwers, R.Prins. *J. Catal.*, **133**, 94 (1992)
28. W.Nieman, B.S.Clausen, H.Topsoe. *Catal. Lett.*, **41**, 355 (1990)
29. S.M.A.M.Bouwens, J.A.R.van Veen, D.C.Koningsberger, V.H.J.de Beer, R.Prins. *J. Phys. Chem.*, **95**, 123 (1991)
30. M.J.Ledoux, G.Maire, S.Hantzer, O.Michaux. In *Proceedings of the IXth International Congress on Catalysis. Vol. 1*. Calgary, 1988. P. 74
31. A.N.Startsev. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37**, 353 (1995)
32. А.Н.Старцев. *Кинетика и катализ*, **37**, 794 (1996)
33. А.Н.Старцев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **7**, 433 (1999)
34. А.Н.Старцев. *Кинетика и катализ*, **40**, 898 (1999)
35. A.N.Startsev. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **152**, 1 (2000)
36. Пат. 2052285 РФ; *Бюл. изобрет.*, (2), 143 (1996)
37. Yu.I.Yermakov, A.N.Startsev, V.A.Burmistrov. *Appl. Catal.*, **11**, 1 (1984)
38. V.I.Zaikovskii, L.M.Plyasova, V.A.Burmistrov, A.N.Startsev, Yu.I.Yermakov. *Appl. Catal.*, **11**, 15 (1984)
39. A.P.Shepelin, P.A.Zhdan, V.A.Burmistrov, A.N.Startsev, Yu.I.Yermakov. *Appl. Catal.*, **11**, 29 (1984)
40. E.M.Moroz, S.V.Bogdanov, S.V.Tsybulya, V.A.Burmistrov, A.N.Startsev, Yu.I.Yermakov. *Appl. Catal.*, **11**, 173 (1984)
41. D.I.Kochubei, M.A.Kozlov, K.I.Zamaraev, V.A.Burmistrov, A.N.Startsev, Yu.I.Yermakov. *Appl. Catal.*, **14**, 1 (1984)
42. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*. Химия, Москва, 1984
43. Х.М.Миначев, Г.В.Антошин, Е.С.Шпиро. *Успехи химии*, **47**, 2097 (1978)
44. W.N.Delgas, T.R.Huges, Ch.S.Fadley. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **4**, 179 (1970)
45. M.Breysse, M.Cattenot, T.Decamp, R.Frety, C.Gachet, M.Lacroix, C.Leclercq, L.de Mourgues, J.L.Potrefaix, M.Vrinat, M.Houari, J.Grimblot, S.Kasztelan, J.P.Bonnelle, S.Housni, J.C.Duchet. *Catal. Today*, **4**, 39 (1988)
46. R.L.Chin, D.M.Hercules. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3079 (1982)
47. I.Alstrup, I.Chorkendorff, R.Candia, B.S.Clausen, H.Topsoe. *J. Catal.*, **77**, 397 (1982)
48. W.Eltzner, M.Breysse, M.Lacroix, M.Vrinat. *Polyhedron*, **5**, 203 (1986)
49. R.J.P.Vissers, V.H.J.de Beer, R.Prins. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2145 (1987)
50. V.I.Zaikovskii, A.P.Shepelin, V.A.Burmistrov, A.N.Startsev, Yu.I.Yermakov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **25**, 17 (1984)
51. А.Н.Старцев, А.В.Калинкин. *Кинетика и катализ*, **35**, 292 (1994)
52. А.Н.Старцев, И.И.Захаров, Д.Г.Аксенов, А.В.Калинкин, В.Н.Пармон. *Докл. АН*, **358**, 207 (1998)
53. A.N.Startsev, A.V.Kalinkin, I.I.Zakharov, D.G.Aksenov, V.N.Parmon. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **151**, 171 (2000)
54. Y.Takasu, R.Unwin, B.Tesche, A.M.Bradshaw, A.Grunze. *Surf. Sci.*, **77**, 219 (1978)
55. C.Vedrin, M.Defaux, C.Naccache, B.Imelik. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 440 (1978)
56. А.Н.Старцев, В.И.Зайковский. *Кинетика и катализ*, **35**, 288 (1994)
57. A.Olivas, E.S.Samano, S.Fuentes. *Appl. Catal., A*, **220**, 279 (2001)
58. I.I.Zakharov, A.N.Startsev, G.M.Zhidomirov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **119**, 437 (1997)
59. И.И.Захаров, А.Н.Старцев, И.В.Юданов, Г.М.Жидомиров. *Журн. структ. химии*, **37**, 231 (1996)
60. I.V.Yudakov, I.I.Zakharov, A.N.Startsev, G.M.Zhidomirov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**, 117 (1997)
61. И.И.Захаров, А.Н.Старцев, Г.М.Жидомиров. В кн. *Тезисы Всероссийской конференции по теоретической химии*. Казань, 1997. С. 33
62. I.I.Zakharov, A.N.Startsev, G.M.Zhidomirov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **64**, 231 (1998)
63. I.I.Zakharov, A.N.Startsev, G.M.Zhidomirov, V.N.Parmon. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **137**, 101 (1999)
64. R.D.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 692 (1907)
65. G.Foulds. *Coord. Chem. Rev.*, **80**, 1 (1987)
66. A.G.Lappin, A.McAuley. *Adv. Inorg. Chem.*, **32**, 241 (1988)
67. *Химия. Справочное руководство*. Химия, Ленинград, 1975
68. К.И.Замараев. *Успехи химии*, **62**, 1051 (1993)
69. K.I.Zamaraev, G.M.Zhidomirov. In *Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. (Eds Yu.I.Yermakov, V.A.Likholobov). VNU Sci. Press, Utrecht, 1986. P. 23
70. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. Наука, Москва, 1986
71. K.I.Zamaraev. In *Perspectives in Catalysis*. (Eds J.M.Thomas, K.I.Zamaraev). Blackwell, London, 1994. P. 35
72. L.Vaska, J.W.DiLuzio. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 679 (1962)
73. Г.Хенрици-Оливье, С.Оливье. *Химия каталитического гидрирования СО*. Мир, Москва, 1987
74. J.Halpern, T.Okamoto, A.Zachariev. *J. Mol. Catal.*, **2**, 65 (1977)
75. A.E.Shilov. *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*. Reidel, Dordrecht, 1984
76. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Активация и каталитические реакции углеводородов*. Наука, Москва, 1995
77. M.Aracama, M.A.Esteruelas, F.J.Lahoz, J.A.Lopez, U.Meyer, L.A.Oro, H.Werner. *Inorg. Chem.*, **30**, 288 (1991)
78. T.Hascall, D.Rabinovich, V.J.Murphy, M.D.Beachy, R.A.Frisner, G.Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11402 (1999)
79. D.Wink, P.C.Ford. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1794 (1985)
80. J.Halpern. *Inorg. Chim. Acta*, **62**, 31 (1982)
81. T.H.Chao, J.H.Espenson. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 129 (1978)
82. S.Yoshida, S.Sakaki, H.Kobayashi. *Electronic Processes in Catalysis*. Kodansha, Tokio, 1994
83. C.A.Tolman, W.M.Riggs, W.J.Linn, C.M.King, R.C.Wendt. *Inorg. Chem.*, **12**, 2770 (1973)
84. I.I.Zakharov, A.N.Startsev. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9025 (2000)
85. S.M.A.M.Bouwens, D.C.Koningsberger, V.H.J.de Beer, S.P.A.Lowers, R.Prins. *Catal. Lett.*, **5**, 273 (1990)
86. S.M.A.M.Bouwens, F.B.M.van Zon, M.P.van Dijk, A.M.van der Kraan, V.H.J.de Beer, J.A.R.van Veen, D.C.Koningsberger. *J. Catal.*, **146**, 375 (1994)
87. M.W.J.Craje, S.P.A.Lowers, V.H.J.de Beer, R.Prins, A.M.van der Kraan. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5445 (1992)
88. G.M.Zhidomirov, V.B.Kazansky. *Adv. Catal.*, **34**, 131 (1986)
89. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel. *Gaussian 92/DFT. Revision G. 2*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1993
90. E.H.M.Badger, R.H.Griffiths, W.B.S.Newling. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **197**, 184 (1959)
91. C.J.Wright, C.Sampson, D.Fraser, R.B.Moyes, P.B.Wells, C.Riekel. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1585 (1980)

92. C.Sampson, J.M.Thomas, S.M.Vasudevan, C.J.Wright. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **90**, 1215 (1981)
93. S.M.Vasudevan, J.M.Thomas, C.J.Wright, C.Sampson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 418 (1982)
94. C.J.Wright, D.Fraser, R.B.Moyes, P.B.Wells. *Appl. Catal.*, **1**, 49 (1981)
95. J.Polz, H.Zelinger, B.Mueller, H.Knoezinger. *J. Catal.*, **120**, 22 (1989)
96. L.Jalowiecki, A.Aboulaz, S.Kasztelan, J.Grimblot, J.P.Bonnelle. *J. Catal.*, **120**, 108 (1989)
97. L.Jalowiecki, J.Grimblot, J.P.Bonnelle. *J. Catal.*, **126**, 101 (1990)
98. G.B.McGarvey, S.Kasztelan. *J. Catal.*, **148**, 149 (1994)
99. R.B.Moyes. In *Hydrogen Effects in Catalysis*. Ch. 22. (Eds Z.Paal, P.G.Menon). Marcel Dekker, New York, 1988. P. 583
100. В.И.Ерофеев, И.В.Калечиц. *Кинетика и катализ*, **23**, 426 (1982)
101. V.I.Erofeev, I.V.Kaletchits. *J. Catal.*, **86**, 55 (1984)
102. R.C.Hoodless, R.B.Moyes, P.B.Wells. *Bull. Chem. Soc. Belg.*, **93**, 673 (1984)
103. X.S.Li, Q.Xin, X.X.Guo, P.Granger, B.Delmon. *J. Catal.*, **137**, 385 (1992)
104. S.Kasztelan, G.B.McGarvey. *J. Catal.*, **147**, 476 (1994)
105. L.Zhang, G.Karakas, U.S.Ozkan. *J. Catal.*, **178**, 457 (1998)
106. В.В.Розанов, Ц.Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 598 (1996)
107. В.В.Розанов, Ц.Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 603 (1996)
108. A.E.Shalagina, G.I.Aleshina, A.N.Startsev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78**, 91 (2003)
109. J.Dunn, W.Glaunsinger. *Solid State Ionics*, **27**, 285 (1988)
110. C.Riekel, H.G.Reznik, R.Schoellhorn, C.J.Wright. *J. Chem. Phys.*, **70**, 5203 (1979)
111. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. Molybdenum*. (8th Ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1992
112. C.J.Wright, C.Riekel, R.Schoellhorn, B.C.Tofield. *J. Solid State Chem.*, **24**, 219 (1978)
113. P.Ratnasamy, J.J.Fripiat. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2897 (1970)
114. Л.Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
115. P.Sandberg, R.B.Moyes, J.Tomkinson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 967 (1991)
116. P.C.H.Mitchell, D.A.Green, E.Payen, A.C.Evans. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4467 (1995)
117. A.V.Anderson, Z.Y.Al-Saigh, W.K.Hall. *J. Phys. Chem.*, **92**, 803 (1988)
118. B.N.Kuznetsov, O.N.Kimkhay, D.Gutschick, A.N.Startsev, G.K.Boreskov. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **493**, 149 (1982)
119. Д.Гутшик, О.Н.Кимхай, Б.Н.Кузнецов, А.Н.Старцев, В.И.Шинкаренко, Г.К.Боресков. *Кинетика и катализ*, **21**, 436 (1980)
120. А.А.Ефремов, Л.Б.Хандрос, А.А.Давыдов, Г.К.Боресков. *Кинетика и катализ*, **20**, 1215 (1979)
121. G.K.Boreskov. In *Catalysis. Science and Technology*. (Eds J.R.Anderson, M.Boudart). Springer-Verlag, Berlin, 1982. P. 39
122. J.P.Collman, L.S.Hegedus, J.R.Norton, R.G.Finke. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Sci. Books, Mill Valley, CA, 1987
123. J.A.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7524 (1997)
124. M.Rakowski DuBois. *Polyhedron*, **16**, 3089 (1997)
125. M.Rakowski DuBois. *Chem. Rev.*, **89**, 1 (1989)
126. A.Sierraalta, F.Ruette. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **109**, 227 (1996)
127. J.A.Rodriguez, S.Y.Li, J.Hrbek, H.H.Huang, G.-Q.Xu. *Surf. Sci.*, **366**, 29 (1996)
128. C.Thomas, L.Vivier, J.L.Lemberton, S.Kasztelan, G.Pérot. *J. Catal.*, **167**, 1 (1997)
129. C.Thomas, L.Vivier, A.Travert, F.Maugé, S.Kasztelan, G.Pérot. *J. Catal.*, **179**, 495 (1998)
130. C.Thomas, L.Vivier, M.Lescanne, S.Kasztelan, G.Pérot. *Catal. Lett.*, **58**, 33 (1999)
131. E.J.M.Hensen, G.M.H.J.Lardinois, V.H.J.de Beer, J.A.R.van Veen, R.A.van Santen. *J. Catal.*, **187**, 95 (1999)
132. N.N.Bulgakov, A.N.Startsev. *Mendeleev Commun.*, 97 (1991)
133. R.P.Diez, A.N.Jubert. *J. Mol. Catal.*, **83**, 219 (1993)
134. A.N.Startsev, S.A.Shkuropat, V.V.Kriventsov, D.I.Kochubey, K.I.Zamaraev. *Mendeleev Commun.*, 6 (1991)
135. V.N.Rodin, B.M.Reddy, V.V.Rao, A.V.Kalinkin, A.N.Startsev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **40**, 71 (1989)
136. N.N.Bulgakov, A.N.Startsev. *Mendeleev Commun.*, 173 (1993)
137. Г.К.Боресков. *Кинетика и катализ*, **8**, 1020 (1967)
138. В.В.Поповский. В кн. *Механизмы гетерогенных реакций окисления*. (Под ред. В.С.Музыкантова). Ин-т катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск, 1993. С. 37
139. J.M.J.C.Lipsch, G.C.A.Schuit. *J. Catal.*, **15**, 179 (1969)
140. J.L.Falconer, J.A.Schwarz. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**, 141 (1983)
141. N.K.Nag, D.Fraenkel, J.A.Moulijn, B.C.Gates. *J. Catal.*, **66**, 162 (1980)
142. R.Burch, A.Collins. *Appl. Catal.*, **18**, 371 (1985)
143. B.Scheffer, N.J.J.Dekker, P.J.Mangnus, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **121**, 31 (1990)
144. P.J.Mangnus, A.Bos, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **146**, 437 (1994)
145. P.J.Mangnus, A.Riezebos, A.D.van Langeveld, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **151**, 178 (1995)
146. F.Labruyere, M.Lacroix, D.Schweich, M.Breysse. *J. Catal.*, **167**, 464 (1997)
147. L.P.Nielsen, S.V.Christensen, H.Topsoe, B.S.Clausen. *Catal. Lett.*, **67**, 81 (2000)
148. H.R.Lukens, R.G.Meisenheimer, J.N.Wilson. *J. Phys. Chem.*, **66**, 469 (1962)
149. J.Freel, J.G.Larson, J.F.Adams. *J. Catal.*, **96**, 544 (1985)
150. Г.В.Исагулянц, А.А.Грейш, В.М.Коган. *Кинетика и катализ*, **28**, 550 (1987)
151. V.M.Kogan, A.A.Greish, G.V.Isagulyants. *Catal. Lett.*, **6**, 157 (1990)
152. T.Kabe, W.H.Qian, S.Ogawa, A.Ishihara. *J. Catal.*, **143**, 239 (1993)
153. T.Kabe, A.Ishihara, W.Qian. *Catal. Surv. Jpn.*, **3**, 17 (1999)
154. W.Qian, Ya.Hachiya, D.Wang, K.Hirabayasi, A.Ishihara, T.Kabe, H.Okazaki, M.Adachi. *Appl. Catal. A*, **227**, 19 (2002)
155. T.Kabe, W.Qian, A.Ishihara. *Catal. Today*, **39**, 3 (1997)
156. W.Qian, A.Ishihara, D.Wang, T.Tsuzuki, M.Godo, T.Kabe. *J. Catal.*, **170**, 286 (1997)
157. A.N.Startsev, E.V.Artamonov, Yu.I.Yermakov. *Appl. Catal.*, **45**, 183 (1988)
158. A.J.Duben. *J. Phys. Chem.*, **82**, 348 (1978)
159. С.Б.Никишенко, А.А.Слинкин, Г.В.Антошин, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **20**, 1334 (1979)
160. С.Б.Никишенко, А.А.Слинкин, Г.В.Антошин, Х.М.Миначев, Б.К.Нефедов. *Кинетика и катализ*, **23**, 340 (1982)
161. T.A.Pecoraro, R.R.Chianelli. *J. Catal.*, **67**, 430 (1981)
162. J.Sinfelt. *Prog. Solid State Chem.*, **10**, 55 (1975)
163. J.A.Wilson, A.D.Yoffe. *Adv. Phys.*, **18**, 193 (1969)
164. N.A.W.Holzwarth, S.Harris, K.S.Liang. *Phys. Rev. B*, **32**, 3745 (1985)
165. R.R.Chianelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 361 (1984)
166. S.Harris, R.R.Chianelli. In *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis*. (Ed. J.B.Moffat). Reinhold, New York, 1990. P. 206
167. S.Harris, R.R.Chianelli. *J. Catal.*, **86**, 400 (1984)
168. S.Harris. *Polyhedron*, **5**, 151 (1986)
169. J.K.Norskov, B.S.Clausen, H.Topsoe. *Catal. Lett.*, **13**, 1 (1992)
170. H.Topsoe, B.S.Clausen, N.Y.Topsoe, J.K.Norskov, C.V.Ovesen, C.J.H.Jacobsen. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 283 (1995)
171. L.S.Byskov, B.Hammer, J.K.Norskov, B.S.Clausen, H.Topsoe. *Catal. Lett.*, **47**, 177 (1997)
172. L.S.Byskov, J.K.Norskov, B.S.Clausen, H.Topsoe. *Catal. Lett.*, **64**, 95 (2000)
173. S.Helveg, J.V.Lauritsen, E.Laegsgaard, I.Stensgaard, J.K.Norskov, B.S.Clausen, H.Topsoe, F.Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 951 (2000)
174. J.V.Lauritsen, S.Helveg, E.Laegsgaard, I.Stensgaard, B.S.Clausen, H.Topsoe, F.Besenbacher. *J. Catal.*, **197**, 1 (2001)
175. E.G.Derouane. *CaTtech*, **3**, 104 (2000)
176. Р.А.Свелин. *Термодинамика твердого состояния*. Металлургия, Москва, 1968

177. Л.С.Палатник, И.И.Папилов. *Ориентированная кристаллизация*. Металлургия, Москва, 1964
178. J.M.Wilson. *Surf. Sci.*, **59**, 315 (1976)
179. А.Н.Старцев, Д.И.Кочубей. *Кинетика и катализ*, **35**, 591 (1994)
180. А.Н.Старцев, В.И.Зайковский. *Кинетика и катализ*, **35**, 282 (1994)
181. R.De Jonge, T.J.A.Porma, G.A.Wiegers, F.Jellinek. *J. Solid State Chem.*, **2**, 188 (1970)
182. P.Raybaud, G.Kresse, J.Hafner, H.Toulhoat. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 11107 (1997)
183. P.Raybaud, J.Hafner, G.Kresse, H.Toulhoat. *Surf. Sci.*, **407**, 237 (1998)
184. H.Toulhoat, P.Raybaud, S.Kasztelan, G.Kresse, J.Hafner. *Catal. Today*, **50**, 629 (1999)
185. P.Raybaud, J.Hafner, G.Kresse, S.Kasztelan, H.Toulhoat. *J. Catal.*, **189**, 129 (2000)
186. P.Raybaud, J.Hafner, G.Kresse, S.Kasztelan, H.Toulhoat. *J. Catal.*, **190**, 128 (2000)
187. R.P.Diez, A.N.Jubert. *J. Mol. Catal.*, **73**, 65 (1992)
188. T.S.Smit, K.H.Johnson. *Catal. Lett.*, **28**, 361 (1994)
189. E.N.Rodriguez-Arias, A.E.Gainza, A.J.Hernandez, P.S.Lobos, F.Ruette. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **102**, 163 (1995)
190. Y.-W.Li, X.-Y.Pang, B.Delmon. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11375 (2000)
191. X.Ma, H.H.Schobert. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **160**, 409 (2000)
192. Yu.I.Yermakov, A.N.Startsev, V.A.Burmistrov, O.N.Shumilo, N.N.Bulgakov. *Appl. Catal.*, **18**, 33 (1985)
193. H.Wise. *Polyhedron*, **5**, 145 (1986)
194. P.Hou, H.Wise. *J. Catal.*, **78**, 469 (1982)
195. H.Wise. *J. Less-Common. Met.*, **54**, 331 (1977)
196. А.Н.Старцев, В.Н.Родин, Г.И.Алешина, Д.Г.Аксенов. *Кинетика и катализ*, **39**, 328 (1998)
197. А.Н.Старцев, Г.И.Алешина, Д.Г.Аксенов, В.Н.Родин. *Кинетика и катализ*, **39**, 391 (1998)
198. А.Н.Старцев, И.И.Захаров, В.Н.Родин, Г.И.Алешина, Д.Г.Аксенов. *Кинетика и катализ*, **39**, 549 (1998)

SULFIDE CATALYSTS FOR HYDRODESULFURISATION: STRUCTURE OF THE ACTIVE COMPONENT AND MECHANISM OF THE CATALYTIC ACTION

A.N.Startsev, I.I.Zakharov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-3056*

A new phenomenon in heterogeneous catalysis, namely, oxidative addition of hydrogen to active metal atoms (Ni, Co) within sulfide catalysts for hydrodesulfurisation, is considered. The possibility of hydrogen occlusion into the MoS₂ matrix of the active component of the catalysts is demonstrated. The electronic structure of Ni(IV) and Co(III) active centres with d⁶ electron configuration is analysed. A concerted mechanism of thiophene hydrogenolysis on a bimetallic active site is considered and substantiated. The concept of the governing role of the metal-sulfur bond energy in catalysis by metal sulfides is critically analysed.

Bibliography — 198 references.

Received 2nd October 2002