

Г. КОВТУН

**НЕВИЧЕРПНІ МОЖЛИВОСТІ КАТАЛІЗУ**

*У створенні сучасних хімічних та нафтохімічних технологій основне місце належить унікальному явищу природи – каталізу. Відомо, що 80–85% промислових процесів, на частку яких припадає 70% валової хімічної продукції України, засновані саме на цьому явищі. 170 років тому в хімічній науці вперше було сформульовано поняття каталізу. Подаємо короткий огляд основних етапів становлення і розвитку каталітичної хімії.*

Дослідники, які зробили визначний внесок у вивчення властивостей каталізаторів різної природи, у розробку теорії, кінетики та механізму каталітичних реакцій, відзначені Нобелівськими преміями у галузі хімії. Це В. Оствальд (1909), П. Сабатьє (1912), Ф. Габер (1918), Ф. Бергіус і К. Бош (1931), І. Ленгмюр (1932), К. Циглер і Дж. Натта (1963), К.Б. Анфінсен, С. Мур і У. Стайн (1972), Дж. Ола (1994) [1, 2].

Людство використовувало каталіз, не знаючи, що це таке, ще в літописні часи, коли навчилося варити сир і пиво, виготовляти вино з винограду, готувати кефір. Пізніше здатність лугів каталізувати гідроліз естерів застосували у процесі виготовлення паперу. Майже два тисячоліття алхіміки марно шукали «філософський камінь», який магично міг би перетворювати прості метали на золото. Фактично це був пошук каталізатора для ядерних перетворень. У середині XVIII століття в Англії освоїли перше

хімічне промислове виробництво, яке базувалося на гомогенній каталітичній реакції, – окисненні сірчистого ангідриду до сірчаного ангідриду у присутності оксидів азоту. Через півстоліття французький хімік Нікола Клеман разом із Шарлем Дезормом пояснили механізм дії оксидів азоту в цьому процесі.

Це був завершальний етап донаукового періоду розвитку каталізу. Відтак почалося становлення науки про каталіз.

У березні 1835 року барон Йєнс-Якоб Берцеліус (1779–1848), загальноновизнаний глава європейських хіміків й автор поширеної на той час електрохімічної теорії реакцій, подав до Шведської академії наук свою традиційну доповідь із оглядом досягнень у галузі хімії та фізики. Невдовзі її було опубліковано у часописах «*Jahresberichte fur Chemie*» та «*Annalen fur Chemie*» і вона стала знаною у науковому середовищі. Відзначимо, що з 1821 року вийшло 27 томів «Оглядів хімії та фізики»

© КОВТУН Григорій Олександрович. Член-кореспондент НАН України. Заступник директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Київ). 2005.

цього талановитого хіміка. Тож в огляді за 1835 рік Берцеліус уперше звернув увагу на раніше не помічену іншими, не менш славнозвісними вченими, внутрішню спільність хімічних реакцій, які були виявлені і досліджені впродовж попередніх десятиліть. Справді, далеко не очевидним був зв'язок між результатами академіка Петербурзької академії наук К. Кірхгофа (1812), який засвідчив утворення цукристих речовин під дією сірчаної кислоти на водну суспензію крохмалю; даними німецького агрохіміка Е. Мічерліха (1834), котрий вивчав роль цієї самої кислоти для одержання етеру зі спирту; результатами англійського хіміка та фізика Г. Деві (1817), що вперше виявив окиснення метану на нагрітому платиновому дроті, досліджував цю реакцію за кімнатної температури, але вже у присутності дрібнодисперсної платини і відкрив утворення оцтової кислоти при контакті з такою платиною; і даними німецького хіміка І. Доберейнера (1822), який спостерігав запалювання суміші водню й кисню у присутності губчастої платини. Саме Берцеліус, досконало володіючи методами наукового аналізу й синтезу, узагальнив усі ці результати у такий спосіб: *«Отже, різні прості і складні речовини, розчинні і нерозчинні, мають властивість здійснювати на інші тіла дію, досить відмінну від хімічної спорідненості. Вони зумовлюють у цих тілах розкладання на складові компоненти, а також спричинюють утворення нових сполук цих елементів, причому самі залишаються незмінними»*. І далі: *«... Я назву каталізом розкладання речовин під дією каталітичної сили аналогічно тому, як називають аналізом розкладання речовин за допомогою сил хімічної спорідненості»* (цит. за [3]). Так уперше у природничих науках, насамперед у хімії, було сформульовано фундаментальне поняття «каталіз».

Слід зазначити, що сам термін «каталіз» з'явився у хімічних текстах значно раніше, в одному з томів головного твору відомого німецького алхіміка і лікаря Андреаса Лібавія «Алхімія» (1597). Однак там він вживався у зовсім іншому сенсі: як «розчинення», «звільнення» — відповідно до первісного значення грецького слова *καταλυσίζ*. Новим змістом поняття «каталіз», введеним у науку 170 років тому, ми зобов'язані саме Йенсу-Якобу Берцеліусу. До речі, Берцеліус запровадив сучасні позначення хімічних елементів (1814) і формули хімічних сполук (1817).

Наприкінці XIX — на початку XX століття німецький хімік В. Оствальд (1853–1932) зробив винятково важливий крок у розвитку теоретичних поглядів щодо каталізу. Сам Берцеліус, а після нього й інші хіміки тривалий час розглядали каталізатор як «агент» (підкреслимо, що саме цей термін вживався до 1835 року), який ініціює хімічне перетворення реагентів. Оствальд був першим, хто зрозумів, чому за відсутності «агента» реакцію не спостерігали. І це не тому, що вона взагалі не відбувалася, а тому, що її швидкість була надто малою для експериментального виявлення. Оствальд стверджував, що основна функція каталізатора визначається не тільки і навіть не стільки здатністю ініціювати реакцію, а головним чином — багаторазовим збільшенням її швидкості [4]. Оствальду ж належить і сучасна класифікація каталітичних процесів на гомогенні, гетерогенні та ферментативні.

Після робіт Оствальда теорія каталізу набула сучасних рис. Найточніше визначив цей процес академік Г.К. Боресков («каталітична» кар'єра Георгія Костянтиновича розпочалася в Одесі), а саме: каталіз — це: *«...зміна швидкості хімічних реакцій під впливом речовин-каталізаторів, що багаторазово вступають у проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції та*

проміжних взаємодій, які відновлюють після кожного циклу свій хімічний склад» [5]. Ця дефініція дуже точно передає всю гаму ідей, що запліднювали каталітичну хімію ще в XIX ст.

Теорії каталізу, створені у різні часи розвитку хімічної науки, можна умовно поділити на 3 основні групи [6]:

*Фізичні теорії каталізу:*

– адсорбційні теорії каталізу (М. Фарадей, М. Поляні, Г. Шваб).

*Хімічні теорії каталізу:*

– теорії проміжних сполук (П. Сабатьє, В. Іпатьєв, Г. Боресков, М. Тьомкін).

*Узагальнені теорії каталізу:*

– теорія активованої адсорбції (І. Ленгмюр, Х. Тейлор);

– мультиплетна теорія (М. Зелінський, О. Баландін);

– електронна теорія (Л. Писаржевський, А. Дауден, Ф. Волькенштейн, С. Рогинський);

– ланцюгова теорія (М. Семенов, В. Воєводський, М. Поляков);

– теорія абсолютних швидкостей реакції (С. Глестон, К. Лейдлер);

– теорія активованого комплексу (Г. Ейрінг, М. Поляні, М. Еванс);

– теорія агравації (М. Кобозев);

– теорія активних центрів (Х. Тейлор).

Перші каталітичні дослідження хімічних реакцій в Україні започаткували професори Харківського університету О.І. Ходнєв (1818–1883) і Д.П. Турбаба (1863–1933), професор Харківського, а згодом — Київського університету О.П. Ельтеков (1846–1894), професор Харківського технологічного інституту Є.І. Орлов (1865–1944). Основи загально визнаної електронної теорії в гетерогенному каталізі заклав професор Катеринославського (Дніпропетровського) гірничого інституту академік АН УРСР Л.В. Писаржевський (1874–1938).

Так, Є.І. Орлов другим в історії хімії (після одержання метану в 1902 р. П. Са-

батьє) здійснив каталітичний синтез на основі синтез-газу (суміш водню і монооксиду вуглецю) з утворенням етилену (1908). Пізніше відкриті Сабатьє та Орловим каталітичні реакції стануть фундаментальною основою надзвичайно актуального і нині промислового процесу Фішера–Тропша (одержання рідкого палива із синтез-газу).

Перша промислова установка каталітичного синтезу азотної кислоти (тоді стратегічно важливої) шляхом окиснення аміаку на платиновому каталізаторі була збудована в Макіївці.

Вітчизняна каталітична школа здобула світове визнання завдяки фундаментальним і прикладним дослідженням наукових шкіл академіків В.С. Гутирі (1910–1983), Л.В. Писаржевського (1874–1938), В.А. Ройтера (1903–1973), Л.М. Литвиненка (1921–1983), І.М. Францевича (1905–1985) та членів-кореспондентів Г.І. Голодця (1936–1992), Я.Б. Гороховатського (1925–1976), О.О. Ясникова (1903–1999), їхніх численних учнів і послідовників\*.

Сьогодні увага дослідників з провідних наукових шкіл світу сфокусована на таких пріоритетних проблемах каталізу:

– кінетичні, термодинамічні та квантово-хімічні дослідження механізмів каталізу й активних центрів каталізаторів;

– металокомплексний і гетерогенний каталіз: їх взаємозв'язки;

– ферментативний каталіз та біоміметика;

– активація С–Н і С–С-зв'язків алканів і «малих молекул» ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_2$ );

\* За цикл наукових праць «Каталіз. Кластерні підходи, механізми гетерогенного та гомогенного каталізу» Державну премію України в галузі науки і техніки за 2003 рік отримали академік НАН України В.В. Гончарук, члени-кореспонденти НАН України Г.О. Ковтун, Г.А. Камалов, Є.С. Рудаків, доктор хімічних наук В.К. Яцимирський (прим. ред.).

– екологія (каталітичні технології очищення води і газів – викидів промисловості та автотранспорту);

– високоефективні, маловідхідні, малотоннажні та гнучкі каталітичні технології у нафтохімічному синтезі.

Зазначимо, що хіміки світу сьогодні покладають велику надію на нове покоління каталізаторів – кластерні каталізатори (*cluster* – у перекладі з англійської означає *гроно, скупчення*) [6]. Ці каталізатори, завдяки наявності в їхньому осові металів у незвичайних ступенях окиснення, прямих зв'язків *метал–метал* і неklasично координованих лігандів, виявляють нову, часто просто унікальну каталітичну здатність (специфічність, активність, селективність, стереоселективність), відмінну від мононуклеарних та суто металевих каталізаторів. Тож кластерний каталіз сьогодні став одним із перспективних напрямів сучасної каталітичної хімії.

До основних хімічних реакцій кластерного каталізу відносять [6]: ацетоксилювання етилену, пропілену і толуолу, окиснення спиртів, позиційну та геометричну полімеризацію олефінів, гідрування ненасичених сполук, активацію Н–Н- і С–Н-зв'язків, олігомеризацію олефінів. В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України вперше виявлено унікальне явище – каталіз обриву ланцюгів окиснення кластерами і нанокластерами металів, що зумовлює тривале гальмування процесів окиснення органічних сполук і матеріалів на їхній основі (нафтопродуктів, ліпідів). Для низки таких реакцій детально досліджено кінетичні закономірності, склад проміжних і кінцевих продуктів каталітичних перетворень С– і О–центрованих вільних радикалів. На основі цих даних запропоновані перші механізми каталізу і порівнянні з такими для раніше досліджених моноядерних комплексів металів.

Одержані результати мають принципове значення як для забезпечення керування глибиною й селективністю перебігу каталітичних процесів окиснення органічних і біоорганічних сполук, так і для розв'язання проблеми стабілізації окиснення органічних матеріалів. Таким чином, важливе для неорганічної та металоорганічної хімії питання реакційної здатності кластерних сполук актуалізувалося у розвитку досліджень, спрямованих на створення нових каталітичних систем окиснення органічних сполук. З огляду на отримані фундаментальні результати у нашому інституті розгорнуто дослідження прикладних аспектів виявленого явища (антиоксиданти до нафтопродуктів, каталізатори горіння палив й антидетонатори до автомобільних бензинів, активація С–Н-зв'язків парафінів, каталізатори у складі паливних елементів). Слід зазначити, що в Україні кластерні підходи до каталітичних перетворень розвивають в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського, Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського, Інституті фізикоорганічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка, Київському національному університеті імені Тараса Шевченка [6].

Історія розвитку науки про каталіз переконує, що потенціал його ще далеко не вичерпаний. У найближчій перспективі (до 2020–2040 років) він буде покликаний здійснити переорієнтацію всієї хімічної та нафтохімічної промисловості на іншу сировинну базу – через тотальне виснаження ресурсів нафти і природного газу. Привабливою альтернативою нафти є кам'яне вугілля, поклади якого значно перевершують запаси вуглеводневої сировини (особливо це характерно для України). За найбільш невітнішими прогнозами, його вистачить на 100–150 років, тоді як запаси нафти і газу вичерпаються вже через 50–60 років (можливо, цей період вдасться подовжити за рахунок розвідки нових родовищ). Інша

альтернатива вугіллю — поновлювана біомаса (наприклад, рослинна), обсяги якої рік у рік не зменшуються, а навпаки — зростають. Щорічно природа робить нам щедрий подарунок — це понад 200 млрд тонн рослинної сировини, отриманої завдяки процесам фотосинтезу. Із біомаси порівняно легко можна одержувати так звані синтетичні газ, каталітичні схеми переробки якого на різні корисні продукти (бензин, дизельне паливо тощо) вже запропоновані хіміками, зокрема фахівцями НАН України.

1. Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia / Eds. Cornils B., Herrmann W.A., Schlogt R., Wong C.-H. — Weinheim: Wiley VCH, 2000. — 640 p.
2. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. — М.: Высшая школа, 1991. — 656 с.
3. Райдил Е.К., Тейлор Х.С. Катализ в теории и практике. — Л.: Госхимтехиздат, 1933. — 416 с.
4. Ostwald W. Uber Katalyse. — Leipzig, 1902. — 162 p.

5. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986. — 304 с.

6. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. — К.: Наук. думка, 2002. — 542 с.

*Г. Ковтун*

#### НЕВИЧЕРПНІ МОЖЛИВОСТІ КАТАЛІЗУ

##### Резюме

Розглянуто історичні джерела каталізу, сформульовано пріоритетні проблеми каталітичної хімії. Акцентовано увагу на важливості розвитку кластерного каталізу хімічних реакцій.

*G. Kovtun*

#### THE BOUNDLESS OPPORTUNITIES OF CATALYSIS

##### Summary

The analysis of historical sources of catalysis is described. Priority problems of catalysis are formulated. The attention is focused on importance of chemical reaction cluster catalysis development.