

**ІСТОРІЯ, КОНЦЕПЦІЇ
ТА СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ХІМІЇ
ЕВОЛЮЦІЯ ВЧЕННЯ ПРО КАТАЛІЗ
КОРОТКІ ІСТОРИЧНІ ВІДОМОСТІ**



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе

**ІСТОРІЯ, КОНЦЕПЦІЇ
ТА СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ХІМІЇ
ЕВОЛЮЦІЯ ВЧЕННЯ ПРО КАТАЛІЗ
КОРОТКІ ІСТОРИЧНІ ВІДОМОСТІ**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для здобувачів освіти факультету хімії та фармації
спеціальності ЕЗ Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2026

УДК 549.6-414-44
P191

Автори:

Т. Л. Ракитська, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти;

Т. О. Кіосе, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти.

Рецензенти:

М. В. Шестакова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри безпеки життєдіяльності, екології і хімії Одеського національного морського університету;

Р. Є. Хома, доктор хімічних наук, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано до видання науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 27 жовтня 2025 р.*

Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О.

P191 Історія, концепції та сучасні досягнення хімії. Еволюція вчення про каталіз. Короткі історичні відомості [Електронний ресурс] : навч.-метод. посіб. для здобувачів освіти ф-ту хімії та фармації спец. ЕЗ Хімія. Електронні текстові дані (1 файл : 1,4 МБ). Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2026. 52 с.

ISBN 978-966-186-402-2

В навчально-методичному посібнику висвітлено окремі теми програми обов'язкового курсу «Історія, концепції та сучасні досягнення хімії» для здобувачів освіти факультету хімії та фармації третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти спеціальності ЕЗ «Хімія». Навчально-методичний посібник охоплює основні етапи становлення вчення про каталіз – від перших історичних прикладів до сучасних промислових та екологічних застосувань. Показано внесок провідних вчених і визначено роль каталізу в розвитку науки та виробництва. Особливу увагу приділено індустріальному періоду, зумовленому потребами воєнного часу, нафтохімії та екологічної безпеки. Розглянуто розвиток досліджень у галузі каталізу в Україні та формування екологічного напрямку.

УДК 549.6-414-44

ISBN 978-966-186-402-2

© Ракитська Т. Л., Кіосе Т. О., 2026

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2026

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ПЕРІОДИ РОЗВИТКУ ВЧЕННЯ ПРО КАТАЛІЗ	5
1.1. Каталіз в давні часи цивілізації	5
1.2. Перші систематичні дослідження каталітичних реакцій. Від алхімії до хімії	5
1.3. Від емпіричного до науки	8
1.3.1. Теорія спорідненості Берцеліуса	8
1.3.2. Кінетична інтерпретація каталітичних процесів	9
1.3.3. Роль В. Оствальда в розвитку вчення про каталіз	11
1.3.4. Роль П. Сабатьє в розвитку вчення про каталіз	12
1.4. Становлення індустріального каталізу. Ранній період	14
1.5. Сучасне визначення каталізу. Теорії каталізу. Лауреати Нобелівської премії в галузі каталізу	18
Питання до самоконтролю	25
2. ІСТОРИЧНІ ПЕРІОДИ РОЗВИТКУ КАТАЛІЗУ В УКРАЇНІ	26
2.1. Ранні роботи в галузі каталізу	26
2.2. Л. В. Писаржевський – засновник наукової школи електронної хімії (окисно-відновного та гетерогенного каталізу)	28
2.3. Одеська школа каталізу	34
Питання до самоконтролю	39
3. ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ	40
3.1. Короткі відомості про становлення екологічного каталізу	40
3.2. Деякі приклади реалізації проєктів в галузі екологічного каталізу ...	44
3.2.1. Крупномасштабні проєкти	44
3.2.2. Індивідуальні та колективні засоби захисту органів дихання	44
Питання до самоконтролю	48
Використані джерела	49

ВСТУП

Незважаючи на те, що з явищем каталізу людство стикається з давніх часів, наука про каталіз набуває системності приблизно 200 років поспіль, коли Якоб Берцеліус вперше опублікував результати вчених про вплив різних речовин на перебіг хімічних реакцій, який визначається «каталітичною силою» речовин (1835–1836 рр.).

Еволюція вчення про каталіз має декілька періодів, які в багатьох працях з історії каталізу характеризуються наступним чином. Перший період каталізу відноситься до давніх часів, коли людство використовувало каталіз, не знаючи про це. Виходячи із сучасної точки зору, це були приклади ферментативного каталізу. Цей період був хаотичним. Другий період каталізу характеризується накопиченням експериментальних даних. Перше свідоме застосування каталізу відноситься до VIII століття нашої ери: отримання етилового ефіру в присутності сульфатної кислоти. Далі систематичні дослідження Кіргхофа С. К., Тенара Л., Деві Г., Деберейнера Й. та інших вчених. Цей період характеризується працями Я. Берцеліуса, який узагальнив попередні дослідження вчених та ввів поняття про каталіз, а також першими теоретичними висновками В. Оствальда, П. Сабатьє. Значний вплив на подальший розвиток каталізу мала кінетична інтерпретація каталітичних процесів.

Індустріальний період розвитку каталізу розпочинається в кінці XIX століття, коли накопичення академічних знань трансформується в промислове використання. Так званий індустріальний період включає третій, четвертий та п'ятий періоди, які визначаються потребами суспільства. Третій період – потребами Першої світової війни, четвертий – потребами Другої світової війни, п'ятий – потребами нафтохімії, виробництва полімерів і захисту навколишнього середовища (екологічний каталіз).

В навчально-методичному посібнику автори дотримувалися саме такої періодизації в еволюції вчення про каталіз. Окремо стисло розглянули історичні періоди розвитку каталізу в Україні та становлення екологічного каталізу.

1. ПЕРІОДИ РОЗВИТКУ ВЧЕННЯ ПРО КАТАЛІЗ

1.1. Каталіз в давні часи цивілізації

Перший період каталізу відноситься до давніх часів цивілізації, а саме до того часу, коли почали виробляти алкоголь ферментацією. Але жодних пояснень не було. Без каталізу неможливо життя і тому каталіз є давнім як життя. Давнішні каталітичні процеси використовувались людьми для виробництва вина, пива, алкоголю, ацетатної кислоти шляхом ферментації вуглеводів. Ця технологія була започаткована раніше ніж 2000 років до нашої ери.

Згадки в Біблії про отримання хліба і вина шляхом ферментації були першими прикладами застосування каталізу. Людство використовувало каталіз з давніх-давен, не знаючи про це.

Інформація про деякі ранні каталітичні процеси є обмеженою і торкається взагалі ферментативного каталізу (біокаталізу).

- 6000 р. до н. е. – пивоваріння з додаванням солодового ензиму;
- 3000 р. до н. е. – отримання вина додаванням дріжджів;
- 2000 р. до н. е. – алкогольні напої ферментацією різних вуглеводів;
- 2000 р. до н. е. – отримання оцтової кислоти шляхом аеробної ферментації та етанолу в присутності ацетобактерій;
- 800 р. до н. е. – отримання сиру гідролізом казеїну.

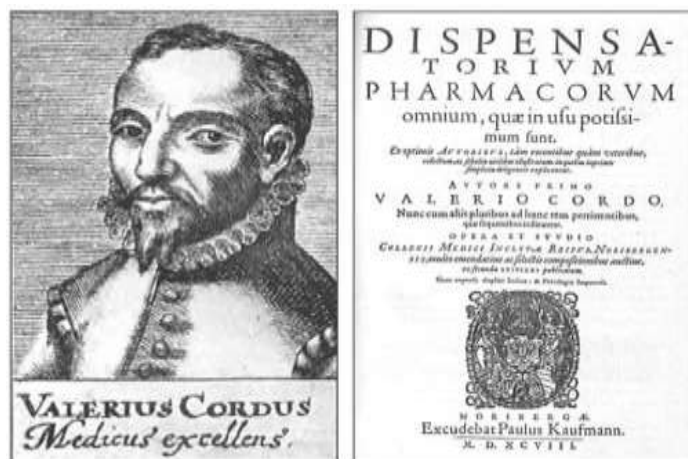
Перша свідоме застосування каталізаторів відноситься до VIII століття нашої ери: утворення етилового етеру із спирту в присутності сульфатної кислоти.

Невідомо, коли вперше було виявлено таке явище, яке зараз отримало назву каталіз. Першою задокументованою датою його відкриття можна вважати 1480 рік, коли алхіміки спостерігали перетворення спирту в ефір під дією сірчаної кислоти (купоросного масла). Детальний пропис цього каталітичного синтезу з'явився в 1552 році.

1.2. Перші систематичні дослідження каталітичних реакцій.

Від алхімії до хімії

Спосіб (мистецтво) виробництва алкоголю із цукру ферментацію має давні коріння. Але цей процес був вперше чітко описаний в алхімічний період. Перше відоме посилення відноситься до використання в 1552 році неорганічного каталізу, коли Валерій Кордус за допомогою сульфатної кислоти каталізував конверсію спирту в етер.



В алхімічний період домінували пошуки «магічного каталізатора», який міг би конвертувати основні метали в благородні.

Вчені в цей період були ізольовані та не співпрацювали один з одним. В 1597 році А. Лібавіус написав працю «Алхімія», на яку посилаються як перший підручник з хімії, який дав можливість вченим зіставити свої результати. Ця робота має інтерес для нас як перша робота, в якій є перше історичне посилання на каталіз як алхімічний феномен. А. Лібавіус використовує термін каталіз, щоб описати розкладання базових металів на срібло та золото. Хоча каталізатори використовувалися людством з давніх часів (отримання алкоголю шляхом ферментації цукру) систематичні дослідження не здійснювалися до 1700 року.



Елізабет Фулхем



Елізабет Фулхем – шотландська хімікеня, яка одна із перших вивчала каталітичні окисно-відновні процеси (кінець XVIII – початок XIX ст.). З 1780 року проводить систематичні дослідження з осадження золота та срібла, а також інших металів на шовкових тканинах, використовуючи при цьому різні відновники: водень, фосфор, сірководень, фосфін, деревне вугілля. Результати своєї роботи узагальнила в книзі «Роздуми про горіння», яку видала в США. В ній

започаткована концепція каталізу: показано, що багато окисно-відновних реакцій відбуваються лише у присутності води, за її безпосередньої участі та з її відновленням в кінці реакції.

В 1811 році Сігізмунд Костянтин Кірхгоф відкрив, що при нагріванні крохмалю в присутності розбавленої сульфатної кислоти відбувається його

трансформація в цукор. Кірхгоф заклав один з перших промислових каталітичних процесів – отримання патоки і глюкози із крохмалю.



**Гамфрі Деві
(1778–1829)**

Гамфрі Деві підтвердив експерименти Кірхгофа по перетворенню крохмалю під дією сульфатної кислоти. В 1815 році відкрив здатність парів спирту та етерів окиснюватися киснем в присутності платини. В 1817 році Деві виявив каталітичні властивості платини та паладію в реакціях окиснення вугільного газу киснем повітря.



**Деберейнер Йоганн
Вольфганг (1780–1849)**

Німецький вчений Деберейнер був одним із перших, хто спостерігав ферментативну конверсію крохмальної пасти в цукор і дав конкретне пояснення алкогольної ферментації, знайшовши, що крохмаль транспортується в алкоголь тільки після конверсії в цукор. В області каталізу він працював з платиною, як каталізатором. Він вивчав дію твердого каталізатора та був одним із ініціаторів гетерогенного каталізу:

- 1810 – окиснення етилового спирту до оцтової кислоти в присутності дрібнодисперсної платини (платинова чернь). Заклав основи каталітичної хімії;
- 1822 – реакція між O_2 і H_2 при звичайній температурі в присутності платинової черні;
- 1832 – конверсія спирту в ацетальдегід в присутності платинової проволочки;
- досліджував каталітичну дію діоксиду мангану в реакції термічного розкладання хлората калію (отримання кисню).

Тенар Луї Жак здійснив низку досліджень щодо спиртової ферментації та зробив висновок, що цукристі соки, що з'являються в процесі спонтанної (мимовільної) ферментації, є субстанціями, які нагадують пивні дріжджі та мають здатність здійснювати ферментацію чистого цукру. Він був впевнений в тому, що ці дріжджі мають тваринне природне походження, оскільки вони містили азот і виділяли аміак під час дистиляції. Результати досліджень про ферментацію дали можливість зробити висновок, що цукровий матеріал переходить в спирт і діоксид карбону за допомогою проміжних продуктів.



Тенар Луї Жак (1777-1857)

здатний запалювати водень, а губчатий ірідій, дуже сильно нагрітий, також реалізує цю реакцію отримання води. Вперше дослідили реакцію між воднем і оксидами азоту (NO , NO_2) в присутності губчатої платини та довели, що при кімнатній температурі продуктами реакції є вода та аміак.

Тенар Л. (1813 р.) систематично досліджував вплив металів на реакції розкладання аміаку в присутності платини та перекису водню в присутності Cu , Fe , Pd , Pt . Тенар взяв до уваги результати Деберейнера (реакція між O_2 і H_2 в присутності платинової черні) та прийшов до висновку, що ті матеріали, які розкладають пероксид водню, можуть викликати реакцію між киснем і воднем. Тенар разом з П'єром Дюлонгом повторили та підтвердили результати Деберейнера (1823 р.).

Вони знайшли, що губчатий паладій також

1.3. Від емпіричного до науки

1.3.1. Теорія спорідненості Берцеліуса



Берцеліус Єнс Якоб (1779–1848)

Єнс Якоб Берцеліус – видатний хімік першої половини XIX століття запропонував запис хімічних перетворень речовин за допомогою формул; до того реакції між речовинами записували словами. Берцеліус суттєво спростив опис хімічних реакцій, він запропонував у практику символи елементів та широко популяризував запис реакцій за допомогою хімічних формул речовин.

Тільки після початку XIX століття, після ери гіпотез та емпіричних нотаток про хімічні трансформації шведський хімік Берцеліус вводить концепції «каталітичної сили» та «каталізу». В хімічній реакції діють нові сили – каталітичні сили. Берцеліус зібрав (отримав) велику кількість результатів як в гомогенних, так і гетерогенних каталітичних реакціях і запропонував наявність «нових каталітичних сил», які діють на матерію. Він писав «речовини, що викликають розкладання H_2O_2 не входять у склад нових сполук (H_2O і O_2); в кожному випадку вони повертаються в незмінному вигляді та знову діють за допомогою сили, природа якої ще не відома». Слово каталіз комбінує із грецьких слів ката (down) та ліз (solution, loosening). Каталізатор –

речовина здатна починати реакцію без участі в ній і без витрачання (каталізатор не витрачається в ході реакції).

Перший період каталізу закінчився, коли Якоб Берцеліус у 1835 році систематично досліджував записані попередні спостереження і класифікував їх як каталіз. Перший період каталізу був хаотичним, другий характеризується систематичними дослідженнями.

Була виділені особливі групи явищ, названих німецьким хіміком Е. Мічерліхом контактними (1833) і шведським хіміком Я. Берцеліусом – каталітичними (1835).

У березні 1835 року Я. Берцеліус подав до Шведської академії наук в річний звіт в розділі «Рослинна хімія» та узагальнив висновки різних вчених (Кіргоф, Деві, Деберейнер) про отримання етерів із спиртів; покращення конверсії крохмалю в цукор в присутності кислот; прискорене горіння газу в присутності платини; стабільність пероксиду водню в кислому середовищі та розкладання пероксиду водню в лужному середовищі та в присутності таких неорганічних речовин як діоксид мангану, срібло, платина і золото; спостереження, що окиснення спирту до оцтової кислоти відбувається в присутності дрібнодисперсної платини. Він повторив цей звіт у статті, яка була опублікована на рік пізніше (1836 р.). Вчений робить висновок, що «речовини як прості, так і складні, як в твердому стані, так і розчинені мають властивість виявляти вплив на компоненти тіла, який цілком відрізняється від звичайної хімічної спорідненості. Ця нова сила продукує хімічну активність, як в неорганічній так і органічній природі. Я назвав це каталітичною силою».

1.3.2. Кінетична інтерпретація каталітичних процесів

Перші інтерпретації каталітичної дії припадають на початок XIX століття та головним чином пов'язані з дослідженням реакцій в розчинах. В цей час для інтерпретації хімічних процесів використовують ідею спорідненості між реагуючими речовинами. Але такий метафоричний підхід не задовольняв вчених, які були схильні до термодинамічної інтерпретації хімічних процесів. Започаткував нові підходи в дослідженні хімічних реакцій німецький вчений Л. Вільгельмі (Ludwig Ferdinand Wilhelmy), який у 1850 році вивчав інверсію тростникового цукру за допомогою неорганічних кислот і експериментально довів, що початкова швидкість реакції пропорціонально залежить від концентрації цукру та кислоти. Він вперше описав ці результати за допомогою диференціального рівняння:

$$dz/dt = mzs,$$

де z і s – концентрація цукру і кислоти; t – час реакції; m – коефіцієнт швидкості, який є сталим впродовж великого інтервалу часу.



Ludwig Ferdinand Wilhelmy
(1812–1864)



Augustus George Vernon Harcourt
(1834–1919)



Pierre Eugène Marcellin Berthelot
(1827–1907)



Cato Maximilian Guldberg
(1838–1902)

Йому також належить відкриття (1851 р.), що хімічні реакції є оборотними: етери легко можна перевести в спирт. Але на той час важність цієї роботи не була оцінена та була проігнорована, поки Вільгельм Оствальд (засновник сучасної хімічної фізики (фізичної хімії) не звернув увагу на таке важливе відкриття та навіть реалізував кількісний аналітичний метод вимірювання сили кислот, від якої залежить їх здатність каталізувати інверсію цукру.

Англійський хімік George Vernon Harcourt (1834–1919) з колегами вивчав реакцію між йодид-іоном і пероксидом водню (1866 р.), а також окиснення щавлевої кислоти перманганатом калію і встановив, що швидкість реакції була пропорційна концентрації реактантів. Ця робота була суттєвим внеском в дослідження кінетики реакцій. Детально досліджують вплив температури на швидкість реакції Harcourt and Esson (1912). Важливий висновок цієї роботи

полягає в тому що вчені передбачили, що «абсолютний кінетичний нуль» буде при $-272,6^{\circ}\text{C}$ і співпадає із сучасним значенням $-273,15^{\circ}\text{C}$.

В 1862 році Berthelot (1827–1907) з колегами показав, що швидкість етерифікації була прямо пропорційна концентрації кислоти. Результати, які отримали Wilhelmy і Harcourt, були пізніше формалізовані хіміками Peter Waage і Cato Maximilian Guldberg як закон діючих мас (ЗДМ) (1864). Вони показали, що швидкість реакції залежить від концентрації реагентів і константи швидкості, яку можна визначити експериментально.

В 1877 році Клеман Жорж Лемуан зробив важливе відкриття: рівновага реакції розкладання $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ досягається при 350°C незалежно від наявності каталізатора (Pt) або його відсутності. З цього випливає висновок, що каталізатор не впливає на положення рівноваги. Каталізатор тільки прискорює його досягнення (встановлення). Це положення було модифіковано Оствальдом, який стверджував, що каталізатор не може ініціювати хімічні зміни, а може тільки прискорювати або сповільнювати.

1.3.3. Роль В. Оствальда в розвитку вчення про каталіз

До кінця XIX століття вважалося, що каталізатор ініціює перебіг реакцій. Вільгельм Оствальд був першим, хто зрозумів, чому за його відсутності реакція не відбувається, це не тому, що вона взагалі не відбувалась, а тому, що її швидкість є надто малою для експериментального виявлення. Після робіт



Оствальд Вільгельм
(1853-1932)

Оствальда теорія каталізу набула сучасних рис. З 90-х років XIX століття Вільгельм Оствальд розпочинає цикл робіт з каталізу «Скрізь ми стикаємося з явищем каталізу, тому маємо всі підстави серйозно їм зайнятися» (1882 р. із листа до С. Арреніуса). Вчений вважав, що треба приділити велику увагу вивченню хімічної кінетики та каталізу. Це питання, на його думку, є надзвичайно важливим для техніки: «для техніки знання законів, які управляють швидкістю хімічних реакцій, є надзвичайно важливим питанням... Особливо це важливо для процесів, що перебігають повільно оскільки для хімічної

індустрії час – гроші». Відсутність загальної плідної концепції каталізу до останньої чверті XIX століття, на думку Оствальда, пояснювалось тим, що в хімію ще не ввійшло належним чином поняття часу та не були систематичні визначення швидкостей хімічних перетворень, що відображає найбільш суттєву сторону каталітичних процесів. Він писав: «каталізатором може бути

будь-яка речовина, яка змінює швидкість хімічної реакції та не з'являється в кінцевому продукті реакції. Каталіз є прискорення в присутності сторонніх речовин реакцій, що перебігають повільно» (1894). Розуміння того, що в каталізі справа полягає у питаннях хімічної кінетики. Адекватне пояснення каталітичним явищам вдалося дати лише завдяки успіхам хімічної кінетики та хімічної термодинаміки. У 90-х роках XIX століття німецький хімік Вільгельм Оствальд опублікував серію класичних робіт з каталізу, в яких визначив каталізатор як речовину, яка змінює швидкість реакції, не з'являючись в кінцевому продукті реакції. Він довів, що каталізатори не змінюють стан хімічної рівноваги, а лише прискорюють її досягнення; заклав в своїх статтях основи хімічної термодинаміки та кінетики каталітичних реакцій. За міру каталітичної дії вибрав зміну константи швидкості реакції і цим започаткував кількісні дослідження в галузі каталізу.

Значні заслуги в розвитку уявлень про каталіз належать Оствальду, який дав сучасне визначення поняття каталізатор:

- 1890 – роботи Оствальда про швидкість реакцій привели до висновку, що каталізатори є речовини, що змінюють швидкість; каталізатор не впливає на положення рівноваги;
- 1902 – розробив спосіб каталітичного окиснення амоніаку до нітратної кислоти, встановив зв'язок між хімічною термодинамікою, кінетикою та каталізмом. Він показав, що утворення проміжного продукту у вигляді сполуки одного з реагентів із каталізатором вимагає меншої енергії активації, ніж безпосереднє (некаталітичне) утворення кінцевих продуктів реакції.

Оствальд один із засновників хімічної термодинаміки, ввів термодинаміку в каталіз і довів, що каталізатор не впливає на рівновагу реакції (залишається незмінною).

1.3.4. Роль П. Сабатьє в розвитку вчення про каталіз

Значні заслуги в розвитку вчення про каталіз належать П. Сабатьє:

- 1897 – разом із Сандераном здійснив пряму одностадійну гідрогенізацію етилена до етана в присутності каталізатора дрібнозернистого порошкового Ni;
- 1899–1901 – каталітична гідрогенізація олефінових, ацетиленових і ароматичних вуглеводів (каталізатори Co, Ni, Cu);
- 1901 – гідрогенізація бензола до циклогексана; запропонував теорію гідрогенізації, каталізатор утворює проміжні сполуки – гідриди металів;
- 1902 – синтез метану із CO і H₂ в присутності каталізатора Ni;
- 1907–1911 – досліджував каталітичні перетворення спиртів в присутності металів і їх оксидів; вперше використовує носії для каталізаторів.



**Сабатьє Поль
(1854–1941)**

Принцип Сабатьє – якісна концепція в гетерогенному каталізі: взаємодія між каталізатором і реагентами повинна бути правильною, а саме, не дуже сильною і не дуже слабкою. Принцип можна продемонструвати графіком залежності швидкості реакції від такої властивості як теплота адсорбції реагента каталізатором. Така залежність проходить через максимум і має вигляд, подібний трикутнику, або перевернутій (інвертованій) параболі та має назву ділянки вулкана (volcano plots). Рис. 1 показує залежність розкладання мурашиної кислоти в присутності різних перехідних металів-каталізаторів в координатах температура реакції – теплота утворення ΔH_f форміатів металів. Максимальна швидкість реакції (нижча температура реакції ~ 370 K) спостерігається у разі Pt, Ir. Дослідження реакцій гідрогенізації сприяли швидкому розвитку нафтохімічної індустрії.

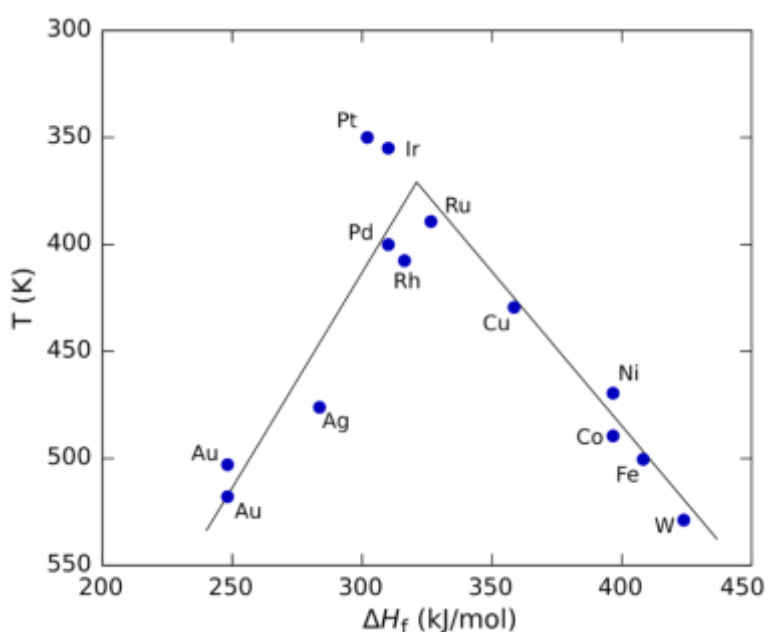


Рис. 1. Вулканічна залежність розкладання мурашиної кислоти на перехідних металах

Принцип Сабатьє: взаємодія поверхні та адсорбатів повинна бути оптимальною: не дуже слабкою, щоб бути інертною по відношенню до реагентів і не дуже сильною, щоб отруїти поверхню та виключити десорбцію продуктів.

1.4. Становлення індустріального каталізу. Ранній період

Середині XVIII століття – Джон Робак розробив спосіб отримання сульфатної кислоти окисненням SO_2 киснем повітря в присутності нітрозилсульфатної кислоти в свинцевій камері.

В 1832 році Деберейнер встановив, що діоксид сульфуру може бути окиснений до SO_3 киснем повітря в присутності платини, але це дослідження не було втілено в промисловість, оскільки Перегрін Філіпс (Peregrine Phillips), торговець оцтом в Брістолі, отримав в 1831 році англійський патент на виробництво концентрованої сульфатної кислоти в присутності Pt або V_2O_5 .

В 1838 році Ф. Кульманн (F. Kuhlmann) запатентував процес виробництва сульфатної кислоти окисненням сульфуру в присутності дрібнодисперсної платини, нанесеної на скло або інший кислотностійкий матеріал. Також він вивчав окиснення аміаку до нітратної кислоти в присутності платини.

Уільям Генрі (William Henry, 1774–1836) був першим, хто дослідив дезактивацію платинових каталізаторів. Він довів, що деякі субстанції, наприклад H_2S , CS_2 , гальмують горіння водню; встановив, що платинові каталізatori були менш активні в реакції горіння метану і етилену, ніж в реакціях горіння водню та монооксиду карбону. Каталізatori були в формі губчатої платини або шариків, які були зроблені із клею та платини.

Всупереч того, що багато металів виявляли каталітичні властивості, найбільшу увагу все ж таки приділяли платині. Поль Сабатьє в 1913 році узагальнив відомі факти про платину («La Catalyse en Chimie Organique // Librairie Polytechnique, Paris, 1913»). Він писав, що каталітичні властивості виявляє губчата форма (sponge), дрібнодисперсна платина та у вигляді проволони. Також активність платини залежить від способу її отримання із водних розчинів хлороплатинату – платинова чернь (чорний порошок) була більш активна ніж губчата платина. Ці властивості платини були виявлені також в інших металах (Cu, Fe), металоксидах (наприклад, MnO_2).

Вплив каталізу і каталізаторів є суттєвим. Сьогодні більше 90 % усіх промислових хімікатів виробляються за допомогою каталізаторів. Каталізatori, які вперше використовували для виробництва великих обсягів ключових хімікатів:

- сульфатна кислота (1746) – процес в свинцевій камері (камерний спосіб);
- SO_2 окиснення (1831) контактним способом;
- виробництво Cl_2 (1875) в присутності CuCl_2 (процес Дікона) при взаємодії $\text{HCl} + \text{O}_2$;
- сульфатна кислота (1875) в присутності V_2O_5 (покращений спосіб);
- виробництво нітратної кислоти (1904) з використанням Pt;

- синтез NH_3 із N_2 і H_2 (1905) (великі обсяги фірмою BASF в 1910 р.);
- синтез метанолу (BASF, 1923) за умови високого тиску в присутності каталізатора ZnO (Chromia);
- синтез Фішера-Тропша синтетичних видів палива (1930).

Технологічна еволюція каталізу показала тісний (безпосередній) взаємозв'язок між важливими політичними, суспільними подіями та (впровадженням) використанням нових каталітичних технологій. Взаємозв'язок між науковими дослідженнями та їх використанням в суспільстві є досить складним. Відповідно до наведеної тези в таблиці – представлена історія найбільш важливих каталітичних процесів.

Таблиця 1

Історія найважливіших каталітичних процесів

[Rutger van Santen. Catalysis in Perspective: Historic Review. Catalysis From Principles to Application: Wiley – VCH, 2012]

Рік потреби суспільства	Каталізатор	Процес
1	2	3
1900	Благородний метал	Гідрогенізація
1910 Перша світова війна	Промотоване залізо	Азот в аміак Синтез-газ в метанол бензин
1920	Сульфіди	Десульфуризація – денітрогенізація
1930 Автомобілі	Тверді кислоти	Каталітичний крекінг
1940 Друга світова війна	Нові кислотні каталізатори Суперкислоти Аніонний каталіз	Синтетичний керосин Алкілати Синтетичний каучук
1950	Координаційний каталіз	Полімери
1960 Нафтохімічна промисловість	Біфункціональний каталіз Цеоліти Відновно-оксидні системи	Гідрокрекінг Каталітичний крекінг Селективне окиснення
1970 Енергетична криза	Нові кислотні синтетичні цеоліти Органометалічні комплекси	Метанол в бензин Синтез-газ в хімікати
1980 Навколишнє середовище	Сплави благородних металів Змішані оксиди Молекулярний гетерогенний каталіз	Каталітична очистка вихлопних газів Обробка димових газів Отримання чистих хімікатів
1990 Навколишнє середовище	Каталітична органічна хімія Імобілізовані ензими Органо-металічні комплекси в нано/мезопористих матеріалах Відновлювані оксиди Цеолітні редокс-системи	Енантіомерний каталіз Відновлення NO_x , SO_2 Утилізація N_2O

1	2	3
Сировина: природний газ і вугілля	Відновлювані змішані оксиди Pt/Rn Ga, Zn на цеолітах $\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$ – цеолітна система Со-наночасточки	Селективне окиснення алканів Дегідрогенізація алканів; синтез-газ Перетворення алканів в олефіни та ароматичні сполуки Перетворення метанола в олефіни Синтез-газ у вуглеводні
2000 Клімат	Електрокаталізатори Cr/розплавлені солі Перехідні метали Неорганічні оксиди Фотокаталіз Гібридні системи	Паливні елементи Глюкоза в дизельне пальне Зберігання водню Зберігання CO_2 і активація

Зародження індустріального каталізу, на думку авторів [Bard Lindstrom, Larsy Peterson], припадає на третій період розвитку каталізу (1898-1918 pp.), коли накопичені академічні знання трансформуються в конкретне використання в промисловості. Хронологічно це виглядає наступним чином.

1905 – Фріц Габер вперше у великих обсягах здійснив синтез NH_3 із азоту і водню на ферумвмісному каталізаторі за умови високого тиску;

1921 – Томас Мідглей (Tomas Midgley) (General Motors Chemical Company) після широкомасштабних досліджень (близько 2000 різних субстанцій) запропонував тетраетилсвинець як добавку в паливо (антидетонаційний агент);

1922 – Франц Фішер (Franz Fisher) і Ганс Тропш (Hans Tropsch) розпочали роботи з синтезу вуглеводів із CO і H_2 при кімнатній температурі;

1926 – перші великі обсяги виробництва синтетичного метанолу завдяки роботам Дюпонта (Dupont);

1936 – Хоудрі Євгеній (Houdry Eugene) – розробив каталітичний крекінг нафти, який став одним із найважливіших індустріальних хімічних процесів;

1938–1950 – в нафтохімічній промисловості було задіяно декілька установок крекінгу нафти;

1951–1954 – дослідження Циглера-Натта в галузі каталітичної полімеризації;

1960 – три найбільш важливі каталітичні процеси, задіяні в індустрії:

- Перетворення етилену в ацетальдегід в присутності розчинених комплексів паладію і купруму (Ваккер-процес);
- Перетворення бензолу в циклогексан;
- Перша у світі установка виробництва акрилонітрилу.

1964 – розробка надзвичайної кількості нових каталізаторів і каталітичних процесів. Найбільш важливим був каталізатор крекінгу – рідкісні земельні метали на X-цеоліті. Виробництво цього каталізатора стало революційною

подією в нафтохімічній промисловості, а тепер це один із найважливіших доступних каталітичних матеріалів.

1965 – важливу роль відіграє гомогенний каталіз у виробництві фармпрепаратів та чистих реактивів. Внесок Джефрі Вілкінсона.

1966 – розробка концепції жорстких та м'яких кислотних центрів (Пірсон Ральф); розробка методу розрахунку координаційного числа поверхневих атомів в стабільній формі малих металічних частинок (Hardeveld and Montfoort).

В теоретичному плані важливими були дослідження механізму гідрокрекінгу Кунрадт (Coonradt) і Гарвуд (Garwood); положення механізму адсорбції CO перехідними металами; розробка концепції жорстких та м'яких кислотних центрів (Р. Пірсон, 1966 р.); розробка методу розрахунку координаційного числа поверхневих атомів.

В 1950 році відбулася перша конференція з гетерогенного каталізу, яка була започаткована Faraday Society. В 1956 році відбувся перший Міжнародний конгрес по каталізу (Філадельфія), в якому взяли участь 500 делегатів. В 1952 році був заснований тематичний журнал Journal of Catalysis.

В табл. 2 наведений скорочений варіант відомостей про значущі промислові каталітичні процеси, які узагальнили автори [Jacob A. Moulijin, Rutger A. van Santen, 2017].

Таблиця 2

Хронологія деяких каталітичних процесів

Рік	Процес	Каталізатор
1	2	3
1750	H ₂ SO ₄ камерним способом	NO/NO ₂
1870	Окиснення SO ₂	Pt
1880	Дікон – процес (Cl ₂ із HCl)	Cu/ZnCl ₂
1885	Клаус – процес (SO ₂ і H ₂ S до S)	Боксити
1900	Гідрогенізація жирів	Ni
1910	Синтез NH ₃ (Габер-Бош) Окиснення NH ₃ до нітратної кислоти	Fe Pt
1920	Окиснення SO ₂ Синтез метилового спирту Синтез Фішера – Тропша Синтез ацетальдегіда із ацетилену Синтетичний каучук із бутадієна (Buna)	V ₂ O ₅ ZnO/Cr ₂ O ₃ Промотовані Co, Fe Hg ²⁺ / H ₂ SO ₄ Na
1930	H ₂ CN із окисненням CH ₄ /NH ₃ Епоксидування етилену Каталітична десульфуризація Каталітичний крекінг (Houdry) Хлористий вініл із ацетилену	Pt/марля Ag/Al ₂ O ₃ Co-Mo Глини HgCl ₂ /AB

1	2	3
1940	Алкілювання парафіну Каталітичний ріформінг (бензин)	HF/H ₂ SO ₄ Pt/кислота
1950	Окиснення етилену в ацетальдегід Поліетилен високої щільності (Ціглер-Натта) Поліпропілен (Ціглер-Натта) Полібутадієн (Ціглер-Натта)	Pd-Cu TiCl ₄ /AlEt ₃ TiCl ₄ Ti, Co, Ni
1960	Окиснення етилену у вінілацетат Удосконалений каталітичний ріформінг Удосконалений каталітичний крекінг, гідрокрекінг	Pd-Cu Pt, Re(Ir)/Al ₂ O ₃ Цеоліти Ni-W/Al ₂ O ₃ (цеоліти)
1970	Синтез метилового спирту (низький тиск) Окиснення HCl до Cl ₂ Обробка автовихлопних газів, окиснення Обробка автовихлопних газів, трьохмаршрутний каталіз Селективне відновлення NO аміаком	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ NO/NO ₂ /H ₂ SO ₄ Pt, Pd/Al ₂ O ₃ Pt/Rh V ₂ O ₅ /TiO ₂
1980	Отримання бензину із метанолу Дизельне паливо із сінгазу Селективне каталітичне відновлення NO _x аміаком (SCR)	Цеоліти Co Оксиди, V, W, Ti
1990	Контроль за емісією озона Каталітична дегідрогенізація легких алканів Фенол із бензолу і N ₂ O Розкладання N ₂ O	Pd Pt/Al ₂ O ₃ ; Cr/Al ₂ O ₃ ; Pt-Sn/Zn-Al ₂ O ₃ Fe/ZSM-5 Fe/ZSM-5
2000	Біопаливо із рослинної олії (гомогенний процес) Біопаливо (гетерогенний процес) Обробка дизельних вихлопних газів Етилен із біоетанолу	NaOH, NaOMe Zn/Al – оксиди Pt Тверді кислоти

1.5. Сучасне визначення каталізу. Теорії каталізу.

Лауреати Нобелівської премії в галузі каталізу

Вчення про каталіз має майже 200-літню історію з моменту визначення його Берцеліусом. Каталіз є досить молодою наукою, тому судження про сутність каталізу постійно розвиваються. У літературі зустрічаються різні визначення каталізу. Слово «каталіз» ймовірно вперше введено в XVI віці алхіміком А. Лібавіусом в його підручнику «Алхімія» і мало значення «розкладання» або «руйнування». У 1835 році цей термін був узаконений Я. Берцеліусом для реакцій, що перебігають в присутності сторонніх сполук, які самі неначе в реакції не беруть участь. Берцеліус писав про каталітичну силу, що приводить до розкладання тіл. Приблизно в той же час Мітчерліх ввів термін «контактна дія». Каталізатор – це сполука, яка прискорює хімічну реакцію, не впливаючи на положення рівноваги (В. Оствальд). Каталізатор –

речовина або система, яка змінює швидкість реакції, шляхом участі в послідовності стадій, але не перетворюється в продукти (П. Сабатьє).

Найбільш ємким можна вважати визначення, яке в 1962 році сформулював Г. К. Боресков: «Каталіз як явище можна визначити як ініціювання хімічних реакцій або зміна їх швидкості під впливом речовин – каталізаторів, що багаторазово вступають у проміжні хімічні перетворення за участі реагентів та проміжних сполук, останні відновлюють свій склад після кожного каталітичного циклу».

Таке визначення передбачає наступне: будь-яка каталітична реакція може здійснюватися і без каталізатора, але повільніше або швидше ніж з каталізатором; каталізатор може як прискорювати так і гальмувати реакцію. Тобто каталізatori виступають як інгібітори реакцій. За останніми рекомендаціями IUPAC інгібітори реакції не визнаються каталізаторами. Д. В. Сокольський і В. А. Друзь розглядають каталіз не тільки як зміна швидкості, але і як збудження хімічної реакції за допомогою каталізаторів. Вчені називають каталізом вибіркоче (селективне) пришвидшення одного із термодинамічно можливих (в даних умовах) напрямів реакції. Таке визначення підкреслює: 1) вибіркочу дію каталізаторів; 2) їх здатність спрямовувати реакцію по одному із багатьох маршрутів; 3) їх відмінність від інгібіторів, які гальмують або призупиняють реакцію.

Каталізatori – це хімічні речовини, які при введенні у реакційну систему прискорюють хімічну реакцію. Каталізатор не зазнає хімічних перетворень під час реакції та відновлюється в первинному вигляді після завершення реакції. Каталізатор в реакційній системі утворює нестабільний тимчасовий зв'язок із субстратом, що знижує енергію активації. Каталізатор не входить у стехіометричне рівняння загального процесу. Каталітичними можуть бути термодинамічно можливі реакції. Каталізатор не впливає на положення рівноважного стану. Він лише прискорює час його досягнення, який є критерієм активності каталізатора. Другий критерій – селективність, яка визначається як відношення кількості цільового продукту до загальної кількості всіх продуктів, що утворюються в реакції.

Швидкість багатьох хімічних реакцій залежить від присутності у реакційній суміші речовин, які не входять у стехіометричне рівняння хімічної реакції і після закінчення реакції залишаються незмінними як за хімічним складом, так і за кількістю. Ці речовини, що змінюють швидкість реакції, але стехіометрично не є учасниками реакції, отримали назву каталізatori (Берцеліус, 1836 р.), а саме явище зміни швидкості реакції у присутності каталізатора називається каталізом.

Для пояснення каталітичної дії була висунена ідея (Менделєєв, Сабатьє, Зелінський) про утворення проміжних продуктів: каталізатор утворює з однією із реагуючих речовин проміжну сполуку, активуючи реагент і полегшуючи реакцію.

Каталізом (у перекладі з грецької – руйнування) називається зміна швидкості хімічних реакцій.

Каталіз – фундаментальне фізико-хімічне явище і має міждисциплінарний характер. Каталіз посідає місце на стику двох наук – хімії та фізики.

Перші теорії каталізу з'являються в той період, коли були відкриті і визнані хіміками закон сталості складу та закон кратних співвідношень. Відкриття стехіометричних законів дало можливість вперше розібратися в закономірностях взаємодії між реагентами і в той же час дали можливість виявити також відхилення від стехіометричних правил. В роботах С. Кірхгофа, Л. Тенара, Г. Деві, Й. Деберейнера (1812–1825 рр.) було наведено багато прикладів реакцій, в яких участь речовини не укладалася в стехіометричні закони. Для того, щоб не порушувати фундаментальний закон хімії, вчені для пояснення каталізу вдавались до будь-яких пояснень, які мали фізичну природу. Так, на думку Л. Тенара каталізатор діє завдяки «електричній рідині». Й. Деберейнер каталітичну дію вбачав в кристалічній природі агентів. Отже, це були перші тлумачення каталітичних теорій, які потім отримали назву фізичних теорій: каталітична дія агента тільки за рахунок фізичного впливу на перебіг реакції без порушення стехіометричних законів.

Узагальнення Берцеліуса щодо відкриття позастехіометричного впливу агентів на різні реакції мали виключно прогресивне значення для розвитку вчення про каталіз. Він робить припущення про електрохімічний характер впливу агентів на реакцію і вводить інтегральне поняття «каталітичної сили», а активацію реагентів за допомогою цієї сили називає каталізом. Відхилення в каталізі від стехіометричних законів Берцеліус пов'язував з «особливим проявом спорідненості».

В 1839 році Ю. Лібіх запропонував універсальну теорію каталізу, яка базувалась на уявленні, що хімічний зв'язок атомів в молекулі – тяжіння складових частин змінюється поступово від дотику з дисперсним вугіллям, пластиною та іншими твердими тілами, які після такої взаємодії залишаються хімічно незмінними. Теорія каталізу Лібіха була першою теорією, яка визнавала безперервність зміни хімічної спорідненості при взаємодії двох речовин.

Інша група вчених (У. Генрі, Г. І. Гесс, О. І. Ходнев) вважала, що каталізатор (агент) бере таку ж саму участь в реакції як і реагент, тобто утворює сполуки сталого складу: $A + K = AK$. Каталізатор виділяється в результаті

наступної реакції $AK + B = AB + K$. Отже, позастехіометричну участь каталізаторів згадані вчені пояснювали за допомогою стехіометричних рівнянь утворення та розкладання проміжних сполук сталого складу. Виходячи з цих поглядів, вони не бачили в каталізі щось особливе, що відрізняло б його від некаталітичних процесів. Наведені погляди стали джерелом хімічних теорій каталізу, головна мета яких була встановлення проміжних сполук, що визначають механізм каталітичного процесу.

Наступні дослідження показали, що в присутності каталізаторів-солей в реакції утворюються проміжні комплекси, склад яких змінюється. Було зроблено висновок, що формою взаємодії каталізатора з реагентами є проміжна хемосорбція та існує зв'язок між безперервністю зміни хімічної спорідненості і каталізом. Ці положення в каталізі розвивали І. Ленгмюр, Х. С. Тейлор, Е. Ріділ, О. О. Баландін.



Ленгмюр І.
1881-1957



Тейлор Х.С.
1890-1974



Р. Е. Кейтлі
1890-1974



Баландін О.О.
1898-1967

Ленгмюр Ірвінг в 1909 році розпочав фундаментальні дослідження в області каталізу, які пов'язані з хімією поверхні. Гетерогенний каталіз відбувається в моношарі молекул газу.

В 1916 році опублікував статтю (J. Am. Chem. Soc.) щодо теорії адсорбції молекул газів, в основу якої покладено наступні тези: адсорбція є моношаровою; усі центри (місця) є енергетично еквівалентними і незалежні, тобто адсорбція на одному центрі не впливає на адсорбцію на інших центрах; процес адсорбції знаходиться в динамічній рівновазі з процесом десорбції.

Ізотерма адсорбції Ленгмюра описується рівнянням, розв'язання якого дає можливість розрахувати константу (K_L), що характеризує спорідненість газоподібних молекул до адсорбента та ємність моношару.

Тейлор Хью Стотт (1890–1974) досліджував адсорбцію CO кварцем і прийшов до висновку, що тільки незначна частка поверхні є активною; розвинув теорію активних центрів (1925), яка заснована на уявленні про неоднорідність поверхні твердих тіл, а також на тому факті, що поверхня бере участь у реакції. Теорія Тейлора різко відрізнялася від теорії Ленгмюра.

Ріділ Ерік Кейтлі (1890–1974) – відомий фізико-хімік, працював в галузі каталізу. Запропонував метод визначення питомої поверхні твердих тіл (1928). Встановив умови активованої адсорбції та величини енергії активації для різних адсорбентів і адсорбатів. Застосував (1939) метод мічених атомів для вивчення проміжної хемосорбції в каталізі. Встановив (1940–1955) наявність двоцентричної хемосорбції органічних молекул на каталізаторах і тим самим підтвердив мультиплетну теорію О. О. Баландіна, яка побудована на принципах структурної і енергетичної відповідності між молекулами реагента і кристалічною ґраткою каталізатора. В 1919 році Тейлор і Ріділ видали першу книгу «Каталіз в теорії і практиці», яка є актуальною і в наш час.

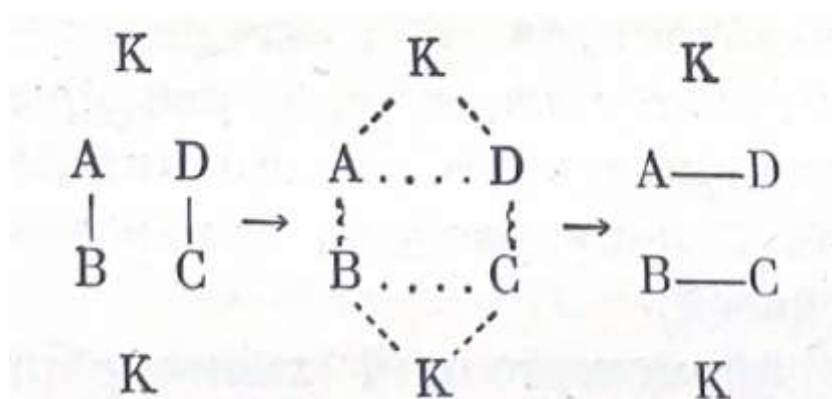
Подальший розвиток теорії адсорбції:

1923 – ізотерма адсорбції Г. Фрейндліха;

1930 – теорія об'ємного заповнення мікропор (Дубінін-Радускевич);

1938 – теорія Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ); полішарова адсорбція.

Наступним етапом у розвитку концепції проміжної хемосорбції були узагальнюючі теорії. Першою такою теорією була мультиплетна теорія О. О. Баландіна (1929–1930 рр). Ця теорія пояснює причини ініціювання та орієнтації реакцій за допомогою розслаблення та перерозподілу зв'язків у мультиплетному комплексі.



Головні положення мультиплетної теорії:

- атоми, що реагують, хемосорбуються на поверхні кристалічної ґратки (решітки);
- умовою хемосорбції є структурна відповідність між реагуючими молекулами і каталізаторами, що приводить до утворення мультиплетного комплексу;
- в мультиплетному комплексі відбуваються хімічні зміни переважно по законам безперервності без утворення вільних радикалів;
- умовою такої зміни є енергетична відповідність, яка і забезпечує розпушування вихідних зв'язків; дуже слабкі та дуже сильні зв'язки реагуючих атомів із каталізатором є неефективними для каталізу.

До узагальнених теорій каталізу належать також наступні:

- теорія активованої адсорбції (теорія активних центрів) (Ірвінг Ленгмюр, Г'ю Тейлор);
- мультиплетна теорія (Микола Зелінський, Олександр Баландін);
- електронна теорія (Лев Писаржевський, Федір Волькенштейн);
- ланцюгова теорія (Микола Семенов, Владислав Воєводський);
- теорія активованого комплексу (Генрі Ейрінг, Майкл Поляні);
- теорія активних ансамблей (Микола Кобозєв).

Лауреати Нобелівської премії в галузі каталізу

Рік	Ім'я, прізвище	Країна	Обґрунтування
1	2	3	4
1909	Вільгельм Оствальд	Німеччина	За його роботи в каталізі та фундаментальні дослідження хімічної рівноваги і швидкостей реакцій
1912	Поль Сабатьє	Франція	За його метод гідрогенізації органічних сполук в присутності дрібнодисперсних металів
1918	Фріц Габер	Німеччина	За синтез аміаку із його елементів
1931	Карл Бош, Фрідріх Бергіус	Німеччина	За їх внесок у виробництво хімічних речовин методом високого тиску
1932	Ірвін Ленгмюр	США	За відкриття та дослідження в галузі хімії поверхневих явищ
1946	Джеймс Самнер	США	За відкриття явища кристалізації ферментів
1963	Карл Ціглер, Джуліо Натта	Німеччина	За дослідження в галузі хімії і технології полімерів
1972	Стенфорд Мур, Уільям Хоуард Стайн	США	За внесок у розуміння зв'язку між хімічною структурою і каталітичною дією активного центру молекули рибонуклеази

1	2	3	4
1975	Джон Корнфорт, Вільям Ноулз	Австралія США	За дослідження стереохімії реакцій ферментативного каталізу
1983	Генрі Таубе	США	За вивчення механізмів реакцій з перенесенням електрона, особливо комплексів металів
1989	Сідней Олтмен і Томас Роберт Чек	США, Канада	За відкриття каталітичних властивостей рибонуклеїнових кислот
2001	Уильям Ноулз, Рьодзі Нойори, Баррі Шарплесс	США, Японія	За роботи стосовно гідрування та окиснення на хіральных каталізаторах
2010	Ричард Хек, Ейіті Негісі, Акіра Судзукі	США, Японія	За розвиток паладій-каталізуємих реакцій крос-сполучення в органічному синтезі
2017	Френсіс Арнольд	США	За дослідження еволюції ферментів
2021	Беньямін Ліст, Девід Макміллан	Німеччина, США	За розвиток асиметричного органокаталізу

Питання до самоконтролю

1. Які основні стадії історичного розвитку каталізу можна виділити?
2. Які каталітичні процеси використовувалися в давнину, і які їхні сучасні аналоги?
3. Як алхіміки вплинули на розвиток знань про каталіз?
4. Які каталітичні процеси досліджувала Елізабет Фулхем, і чому її праці важливі?
5. Які експериментальні спостереження Берцеліус використав для визначення каталізу?
6. Як розуміння каталізу еволюціонувало після Берцеліуса?
7. Чому введення поняття «каталітичної сили» стало революційним у хімії XIX століття?
8. Які сучасні промислові процеси базуються на концепції каталізу Берцеліуса?
9. У чому полягає суть закону діючих мас, запропонованого Ваге та Гульдбергом у 1864 році?
10. Який внесок Вільгельма Оствальда у формування сучасного розуміння каталізу?
11. Чому каталізатор не змінює положення хімічної рівноваги, а лише прискорює її досягнення?
12. У чому полягає зв'язок між хімічною термодинамікою, кінетикою та каталізмом?
13. Як Поль Сабатьє узагальнив знання про каталіз та каталітичні властивості платини?
14. Які каталітичні процеси сприяли масовому виробництву ключових хімічних сполук у XIX–XX століттях?
15. Як технологічна еволюція каталізу пов'язана з політичними та суспільними подіями?
16. Які фактори сприяли переходу від академічних досліджень до промислового застосування каталізу?
17. Яким було перше визначення терміна «каталіз», запропоноване А. Лібавіусом у XVI столітті?
18. Яке визначення каталізу дав Я. Берцеліус у 1835 році, і чим воно відрізнялося від сучасних уявлень?
19. Чому Вільгельм Оствальд визначив каталіз як зміну швидкості реакції без зміни положення рівноваги?
20. Як П. Сабатьє пояснював роль каталізатора у хімічних реакціях?

2. ІСТОРИЧНІ ПЕРІОДИ РОЗВИТКУ КАТАЛІЗУ В УКРАЇНІ

2.1. Ранні роботи в галузі каталізу

Перші роботи в галузі каталізу в Україні з'явилися значно пізніше від тих, що описані в розділі 1. До них відносяться роботи Ходнєва О. І. і Турбаби І. П.



Ходнєв О. І.



Турбаба Д. П.

Ходнєв Олексій Іванович (1818–1883) закінчив в 1841 році фізико-математичний факультет Головного педагогічного інституту і з 13.06.1846 р. – магістр хімії Санкт-Петербурзького університету та назначений (ад'юнкт) помічником для викладання фізики та хімії в Імператорському Харківському університеті; з 3.06.1854 до 1.10.1854 року очолював кафедру хімії; в цьому році переїхав в Санкт-Петербург. Робота Ходнєва О. І. «Каталітичні явища» («Журнал Міністерство народної освіти», № 8, 1852) – перша робота в області каталізу в Україні. Він зазначив, що каталітичні явища – це звичайні хімічні реакції взаємодії, що відбуваються з утворенням і розкладанням проміжних сполук. Так наприклад, реакцію горіння водню в присутності платини він пояснював наступним чином:



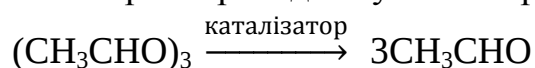
Каталізатор Pt утворює з молекулою кисню проміжну сполуку «Окисел Pt», яка далі взаємодіє з молекулою водню та утворюється H_2O і вивільнюється платина.

Експериментальні роботи Ходнєва О. І. відносяться до тієї тематики, що і роботи Кірхгофа. В 1844–1845 роках вчений досліджував складні драглисті (студенисті) рослинні речовини; вивчав їх гідролітичне розкладання при кип'ятінні за допомогою розбавлених розчинів лугів і виділив три пектинові кислоти. Ці результати повною мірою були використані ним в 1852 році в узагальненій праці в галузі каталізу.

Дмитро Петрович Турбаба (1863–1933) український хімік, учень М. Бекетова. У 1880-х роках навчався на фізико-математичному факультеті Харківського університету. Надалі він зацікавився маловивченими на той час проблемами каталізу й у 1900 р. підготував докторську дисертацію з цієї тематики: «З царини каталізу паральдегід–альдегід». У 1917–1918 рр. Д. П. Турбаба керував кафедрою неорганічної хімії Томського технологічного інституту. А надалі у 1920 р. переїхав до новоствореного (1918) Самарського університету на запрошення його керівництва. У 1923 р. Д. П. Турбаба переїхав до університету в Сімферополі, який потім (1925 р.) був перетворений на Кримський педагогічний інститут, де керував кафедрою неорганічної та аналітичної хімії, а також хімічною лабораторією.

Турбаба Д. П. став одним із засновників вітчизняних досліджень у галузі каталізу, зробивши низку відкриттів, які мали велике значення для розвитку фізичної та неорганічної хімії. Його увага була зосереджена на вивченні ролі кислот та інших сполук у перебігу каталітичних реакцій. Учений одним із перших сформулював положення про існування прямої залежності між силою кислоти та її каталітичною активністю. Турбаба показав, що кислоти з високим ступенем дисоціації ($\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$) є сильнішими каталізаторами, ніж слабкі кислоти. Це мало важливе значення для подальшого розвитку концепції кислотно-основного каталізу.

Особливе місце у його науковій спадщині займають дослідження розкладання паральдегіду (CH_3CHO)₃, який у водному чи органічному середовищі під дією каталізаторів переходить у мономерну форму:



Турбаба Д. П. встановив, що на швидкість цієї реакції істотно впливають як мінеральні кислоти (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), так і органічні кислоти (наприклад, оцтова кислота). Він довів, що сила їх каталітичного ефекту зростає зі збільшенням ступеня електролітичної дисоціації. Водночас учений підкреслив, що хоча каталізатори значно прискорюють досягнення рівноважного стану, саме положення рівноваги (співвідношення між паральдегідом і ацетальдегідом) залишається незмінним незалежно від природи чи концентрації каталізатора. Це відкриття підтвердило фундаментальне положення сучасної теорії каталізу: каталізатор не змінює константу рівноваги, а лише впливає на кінетику процесу. Крім кислотного каталізу Турбаба Д. П. вивчав і дію неорганічних солей як каталізаторів. Зокрема, було показано, що солі перехідних металів можуть проявляти специфічний вплив на швидкість реакцій у водних та органічних розчинах. Він експериментально довів, що каталітична ефективність таких сполук залежить від природи катіона металу та його здатності утворювати комплекси з реагентами.

Результати своїх досліджень учений узагальнив у фундаментальній праці «Из области катализа» (Томськ, 1901). У ній було систематизовано дані про кислотний та сольовий каталіз, наведено експериментальні підтвердження залежності каталітичної активності від ступеня дисоціації кислоти та показано, що каталізатори є універсальними регуляторами швидкості реакцій, не впливаючи на термодинамічний стан системи.

Отже, Турбаба Д. П. одним із перших у вітчизняній науковій школі заклали основи кількісного підходу до вивчення каталізу, сформулював закономірності кислотно-основного впливу на реакції та продемонстрував загальне правило незмінності хімічної рівноваги у присутності каталізатора. Його праці стали важливим підґрунтям для подальшого розвитку як теоретичного, так і прикладного каталізу.

2.2. Л. В. Писаржевський – засновник наукової школи електронної хімії (окисно-відновного та гетерогенного каталізу)



**Бекетов Микола
Михайлович
(1827–1911)**



**Базаров Олександр
Іванович
(26.08.1845–30.01.1907)**

Становленню електронної хімії в Україні, засновником якої був видатний вчений, педагог та громадський діяч Л. В. Писаржевський, передували роботи М. М. Бекетова, О. І. Базарова, Г. В. Дайна. Бекетов М. М. закінчив Казанський університет у 1849 році зі ступенем кандидата природничих наук; 1855 р. – отримав посаду ад'юнкта на кафедрі хімії Харківського університету; 1857 р. – очолив кафедру; харківський період наукової діяльності продовжувався до 1887 року. Головна область наукової діяльності відноситься до фізичної хімії. У 1865 році висунув ряд теоретичних положень про залежність напрямку реакції від стану реагентів і зовнішніх умов, які мали певний вплив на розвиток каталізу. З 1870 року М. М. Бекетов розвиває ідеї атомістики про складну структуру атома та його здатність до трансформації, які знайшли відображення в статті «Про енергію елементів» (1908 р., Петербург), де вперше висунув припущення про можливість розкладання атома. Ці припущення стали основою теорії атомної енергії.

Базаров Олександр Іванович навчався в Петербурзькому університеті, а з 1864 року в провідних університетах Німеччини; в 1868 році

отримав ступінь доктора філософії Лейпцигського університету. В 1870 році в Санкт-Петербурзі у Бутлерова склав іспит на магістра та був назначений лаборантом в Київський університет Святого Володимира, з 1871 року на посаді доцента хімії. В 1875 році в Харківському університеті захистив дисертацію та отримав ступень доктора хімії. В Київський період Базаров О. І. виконав наукові праці «Про будову деяких азотних сполук» (1871) та «Про атомність і будову» (1873), які мали велике значення для ствердження атомно-молекулярної теорії. Він представив гіпотезу про складну структуру атома та заперечував загальнопоширене тоді уявлення про хімічні елементи як неподільні індивіди; вважав, що елементи можуть мати різні за величиною валентності.

Дайн Г. В., працюючи викладачем в Київському університеті, в 1913 р. висловив думку про електронний характер реакцій окиснення – відновлення. У своїй праці «Спряжені реакції окиснення – відновлення з електронної точки зору Г. В. Дайна» (1914 р.) він пояснював окисно-відновні реакції на основі тогочасних уявлень про структуру атома. Будь-яка хімічна реакція полягає в перенесенні електронів від одних атомів на інші. Відщеплення електронів характеризує окиснення атомів, а приєднання електронів обумовлює відновлення атомів. Ці процеси є нерозривними. Він вказує на прояв окисно-відновних властивостей елементів залежно від їх положення в Періодичній системі елементів.

Системна розробка теорії електронної хімії належить академіку Льву Володимировичу Писаржевському, який, за словами його дружини Мальвіни Ассиризовни Розенберг, «жив в епоху величезних потрясінь, в епоху політичних і соціальних революцій, революцій в природознавстві й філософії...»

Деякі основні дати із послужного списку Л. В. Писаржевського

1896 – закінчив Новоросійський університет; був залишений в університеті для підготовки до професорського звання;

1898 – лаборант при хімічній лабораторії;

1899 – склав іспит на магістра та отримав дозвіл читати приват-доцентський курс «Теоретичні основи неорганічної хімії» та лекції з фізичної хімії;

1900 – був відряджений в Лейпциг в Фізико-хімічний інститут проф. В. Оствальда;

1902 – захистив в Одесі дисертацію «Перекуси і надкислоти»;

1904 – 1908 – професор Юр'ївського (зараз Тартуського) університету;

1908 – 1911 – професор Київського політехнічного інституту; залишив посаду в знак протесту проти політики міністра народного просвітництва Л. А. Кассо;

1911–1913 – викладав на Бестужівських курсах і в Психоневрологічному інституті в Петербурзі;
1913–1938 – період роботи в Дніпропетровську (Єкатеринослав);
1913 – професор Гірничого інституту;
1924–1926 – ректор Дніпропетровського гірничого інституту;
1927 – директор Українського інституту фізичної хімії, який засновано за ініціативою Л. В. Писаржевського;
1929–1934 – працював в Політехнічному інституті в Тбілісі.



**Лев Володимирович
Писаржевський
(14.02.1874–23.03.1938)**

В збірці вибраних праць з електронної хімії (Электрон в химии: Избранные труды. Л. В. Писаржевский: Киев, Издательство Академических наук УССР, 1956, 192 с.) представлені статті, які відносяться до раннього періоду розвитку електронної хімії та затверджують пріоритет вітчизняної науки в цій області знань. Основні питання, що висвітлені в збірці: механізм реакцій окиснення-відновлення; будова неорганічних сполук і розрахунок енергії хімічних зв'язків; загальні питання електронної теорії в хімії; питання викладання нових електронних уявлень. В 1914 році Л. В. Писаржевський читав цикл лекцій в гуртку інженерів на тему «Фізична хімія та одна із її чергових задач». Тут він вперше використовує уявлення електронної фізики та іонної хімії для пояснення основних питань хімії. З цього часу питання електронної теорії в хімії складають основний напрям наукових досліджень вченого. Перша наукова стаття, в якій були узагальнені основні положення електронної теорії в хімії, була опублікована тільки в 1919 році (Ионная теория с точки зрения учения об электроне // Бюлетень Екатеринославского горного института, № 1, 1919.). В 1923 році виходить монографія Л. В. Писаржевського і М. А. Розенберг «Электрон в химии растворов и электрохимии», в якій представлені перші результати досліджень в новій галузі науки та зроблені важливі узагальнення, до яких слід віднести наступні:

1. З'ясування експериментальним шляхом механізму окисно-відновних реакцій, суть якого полягає в перенесенні електрона від відновника до окисника. Це положення було доведено в результаті вивчення виникнення току між електродами, які були занурені в реакційне середовище. Дослідження підтвердили основну точку зору вченого: «Окиснення – втрата електронів, відновлення – приєднання електронів».

2. Розв'язання проблеми виникнення гальванічного току. Гіпотеза дисоціації атомів металу на іони та електрони. Ступінь дисоціації в металі повинна залежити від структури його атомів і його кристалічної решітки.

– У будь-якому металі існує дисоціація його атомів на іони і електрони. Це зворотний процес, який веде до встановлення рівноваги між атомами металу, його іонами та електронами.

– Якщо занурити метал у воду або розчин його солі, то виникає рівновага між його атомами, електронами, іонами та молекулами розчинника.

Отже, було розкрито механізм утворення електродного потенціалу, що мало велике значення для розвитку електрохімії.

3. Питання хімічного зв'язку та структури молекул неорганічних і органічних сполук. Л. В. Писаржевський першим визнав роль валентних електронів в утворенні хімічного зв'язку.

4. Застосування електронних уявлень в каталізі. Л. В. Писаржевський вперше поставив питання про зв'язок електронних властивостей твердого тіла з його каталітичною здатністю та про можливу роль прямих електронних переходів в каталізі.

Вже в монографії «Электрон в химии растворов и электрохимии» (1923 р.) було чітко сформульоване основне положення цієї теорії, яке наголошувало на особливу роль вільних електронів, які утворювалися під час дисоціації металів в каталізі металами.

Особливість електронно-іонної теорії каталізу, на відміну від інших, полягає в тому, що вона розглядає взаємодію реагуючих речовин в цілому з усім кристалом металу. Вчений чітко сформулював роль співвідношення між розмірами іонів і сталими кристалічної решітки каталізаторів в каталітичних процесах. Л. В. Писаржевський встановив залежність каталітичної активності від наявності вільних електронів твердого тіла, кількість і стан яких визначається температурою, дією випромінювань, а також взаємодією твердого тіла з компонентами реакції.

Л. В. Писаржевський здійснив надзвичайну складну роботу щодо перебудови викладання хімії в вищих навчальних закладах у світлі нових електронних уявлень. Перші спроби революційної зміни викладання теоретичних основ хімії відображені в підручниках «Основы неорганической химии» (Л. В. Писаржевський, 1933) та «Неорганическая химия» (Л. В. Писаржевський, М. А. Розенберг, 1934). В передмові до підручника автори писали: «Ми зобов'язані знайомити учнів з наукою в її розвитку, пояснювати протиріччя старої атомної хімії, які привели до перетворення її в хімію електронно-іонну...»

В пам'яті сучасників Л. В. Писаржевський зображений перш за все як вчений-педагог, який мав неперевершений дар усного слова та неповторний лекторський талант. Дуже яскраво та образно ці сторони вченого описав Г. М. Файбусович в роботі «Человек, который видел электроны».



«З фотографії дивиться на нас вузьке, нервово обличчя з надзвичайно живими очима. Особа вченого, але вона могла б належати і артисту, оратору, словом тому, чия творча праця здійснюється у безпосередньому контакті з аудиторією, кому потрібна кафедра, сцена чи трибуна. Худорлява, стрімка людина, сповнена своєрідної та невловимої витонченості. Витончені були його тонкі розумні руки, схожі на руки музиканта. Захоплюючись, він махав ними над головою, мов диригент; кущі брів злітали на лоб, чорні очі сяяли натхненням і фанатичним блиском. Артистична зовнішність відповідала артистизму натури Писаржевського. Не випадково він з юнацьких років захоплювався образотворчим мистецтвом і залишився вірним цій любові до кінця своїх днів. Стіни його квартири були обвішані картинами, серед яких були і виконані ним самим. Лев Володимирович професійно писав олією, віддаючи перевагу пейзажам. Він писав вірші та музикував. Це був тип вченого з дуже розвиненою уявою – романтичний тип, як сказали б ми, пригадавши колись популярну антитезу німецького вченого Оствальда, який розділив корифеїв науки на «романтиків» та «реалістів». Природно, що цей дар, що зближує вченого з художником, відіграв величезну роль у науковій творчості засновника вітчизняної електрохімії та особливо у його педагогічній та лекторській діяльності. Недарма відомий хімік Д. П. Коновалов, прослухавши одного разу програмне мовлення Писаржевського, у якому викладалися основи електронно-іонної теорії, сказав:

– Та ви, батюшка, на власні очі бачите ці ваші електрони!»

Велику увагу Л. В. Писаржевський приділяв підготовці молодих вчених через навчання в аспірантурі. Серед таких, що зробили значний внесок в розвиток теорії каталізу були М. В. Поляков і В. А. Ройтер.

Михайло Володимирович (Міхель Вульфович) Поляков (1893–1965) створив і розвинув такий напрям досліджень як гетерогенно-гомогенний каталіз. В 1923 році закінчив хімічне відділення факультету професійної освіти Дніпропетровського інституту народної освіти. Проявив інтерес до проблем каталізу та захистив дипломну роботу «Влияние влаги на катализ»; після закінчення навчання працював у лабораторії Л. В. Писаржевського за темою «Каталіз і адсорбція»; аспірант при кафедрі електронної хімії. Поляков М. В.

вивчав механізми гетерогенно-гомогенного каталізу, як одного з чинників розвитку теорії ланцюгових реакцій. Він вивчав механізми вибуху газової суміші $\text{H}_2 + \text{O}_2$ та гетерогенно-гомогенний каталіз $\text{H}_2 - \text{O}_2$ в присутності платини. Було встановлено, що проміжною стадією як вибухового, так і каталітичного процесів є утворення перекису водню, коли реакція переходить в об'єм і спрацьовує саме ланцюговий механізм. Цей висновок було підтверджено при дослідженні каталітичного окиснення CH_4 та C_2H_4 , яке супроводжується гомогенною ланцюговою реакцією, а саме має місце гетерогенно-гомогенний каталіз, при якому утворення пероксиду водню в кожному з експериментів є результатом об'ємної реакції.

Відповідно гетерогенно-гомогенному механізму на каталізаторі при взаємодії його з реагентами відбувається зародження активних частинок – радикалів або атомів, котрі переходять в об'єм газової або рідкої фаз, ініціюють в ній радикально-ланцюговий процес.

Видатним учнем Л. В. Писаржевського був Ройтер Володимир Андрійович – засновник вітчизняної школи гетерогенного каталізу. Перші кроки В. А. Ройтера в науці пов'язані з розробкою під керівництвом Л. В. Писаржевського основ електронної теорії каталізу. Працював над проблемами гетерогенного каталізу та вивчав переважно промислові каталітичні процеси (синтез амоніаку, окиснення діоксиду сульфуру, парціальне окиснення нафталіну), що дало можливість поєднувати теоретичні дослідження та вдосконалювати каталітичні процеси.



**Ройтер Володимир
Андрійович
(1903–1973)**

Ройтер В. А. зробив вирішальний внесок в дослідження макрокінетики гетерогенних каталітичних процесів, а саме синтезу амоніаку, окиснення ацетилену на діоксиді мангану та інше. Вчений виконав глибокі теоретичні дослідження макрокінетики гетерогенних процесів, одержав загальне для внутрішньокінетичної, перехідної та внутрішньодифузійної областей рівняння кінетики; сформулював практичні рекомендації щодо оптимізації розміру гранул та пористої структури каталізаторів ряду промислових процесів. Дослідження механізмів та залучення термодинаміки для передбачення каталітичної дії. Сформульовано принцип енергетичної відповідності для екзо- і ендотермічних реакцій та встановлені «вулканоподібні» залежності активності каталізатора від теплоти утворення поверхневого кисню для багатьох реакцій, що дало можливість в теоретичному плані передбачувати активність нових каталізаторів та оптимізувати властивості відомих.

На думку вченого, відсутність раціональної класифікації каталізаторів і каталітичних процесів гальмувала створення загальної теорії каталізу. Для виправлення цієї ситуації він разом зі співробітниками здійснив грандіозний проєкт зі створення багатотомного довідника «Каталитические свойства веществ».

Гетерогенний каталіз залишається традиційно потужним напрямом в Україні. Висвітлення діяльності наукових шкіл по каталізу в Україні не є задачею цього методичного посібника, але коротка інформація про дослідження в галузі каталізу у вищих навчальних закладах, науково-дослідницьких інститутах Одеси наведена в наступному підрозділі.

2.3. Одеська школа каталізу

Ранні дослідження в галузі каталізу були зосереджені головним чином в Одеському хіміко-технологічному інституті консервної промисловості та Одеському політехнічному інституті. Назви цих навчальних закладів, особливо першого, весь час змінювалися, тому ми орієнтувалися на назви того періоду, який відноситься до діяльності вчених І. Є. Ададунова, Г.К. Борескова.

Дослідження в галузі каталізу в Одеському державному університеті імені І. І. Мечникова були розпочаті в 1953 році, коли кафедру фізичної хімії



**Іван Євграфович
Ададунов
(1879-1938)**

очолював професор О. К. Давтян. З 1976 року на кафедрі хімічних методів захисту навколишнього середовища досліджуються низькотемпературні гетерогенізовані металокомплексні каталізатори окиснення газоподібних токсичних речовин (проф. Т. Л. Ракитська). Більш детально викладено в розділі 3 «Екологічний каталіз». З 1978 року відділ каталізу в Фізико-хімічному інституті НАН країни очолив професор Г. Л. Камалов. Є. Ададунов брав активну участь у відновленні та розвитку хімічної промисловості України. Розробляв технології виробництва каталізаторів для окиснення SO_2 . Створено цех одержання сульфатної кислоти

контактним способом і цех виробництва цинкових білил на Констянтинівському хімічному заводі (Донецька область).

1928–1933 – завідував кафедрою основної хімічної технології Одеського хіміко-технологічного інституту консервної промисловості.

1933–1938 – завідувач кафедри технології неорганічних речовин Харківського хіміко-технологічного інституту.

Водночас читав курс каталізу в Харківському університеті.

Ададуров І. Є. – автор наукових праць в галузі теорії та практики каталізу та хімічної кінетики. Удосконалив технології виробництва сірчаної та нітратної кислот і різних солей, а також технології приготування каталізаторів для процесів окиснення діоксиду сульфуру та аміаку. Разом із співробітниками досконало вивчав вплив різних чинників, а саме природа, розмір і форма каталізатора, на кінетику окиснення діоксиду сульфуру та виявив умови протікання реакції в кінетичній чи дифузійній області. При дослідженні каталітичного окиснення аміаку прийшов до висновку, що первинним актом на каталізаторі є розкладання молекули аміаку на атомарний N, H і H₂; далі відбувається гомогенна ланцюгова реакція в об'ємі.

Було удосконалено платиновий каталізатор окиснення діоксиду сульфуру шляхом нанесення платини на хромонікелеві сітки; значно скоротилася витрата платини, та досягався високий вихід SO₃, каталізатор не перегрівався. Розробив новий метод одержання сульфатної кислоти через контактне окиснення вологого SO₂, який отримували через окиснення сірководню.

Георгій Константинович Боресков освіту здобув в Одесі та до 1937 року працював в інститутах Одеси. Наведемо деякі біографічні відомості:



**Георгій
Константинович
Боресков**

1928 – закінчив Одеський хімічний інститут; науковий співробітник лабораторії каталізу Одеського хіміко-радіологічного інституту. Керував лабораторією професор І. Є. Ададуров, відомий своїми роботами з технології виготовлення каталізаторів;

1932 – очолив лабораторію каталізу в Одеському хіміко-радіологічному інституті і майже одночасно кафедру процесів і апаратів в Одеському університеті (1934–1937);

1937 – присуджена ступінь кандидата хімічних наук без захисту дисертації;

1946 – присуджена ступінь доктора хімічних наук за дисертацію «Теория сернокислотного катализа».

Лабораторія Г. К. Борескова була переведена із Одеси до Москви: Науково-дослідний інститут добрів і інсектофунгіцидів (1937-1946), а потім в Науково-дослідний фізико-хімічний інститут ім. Л. Я. Карпова (1946-1959).

Основні праці присвячені фундаментальним аспектам гетерогенного каталізу та його використанню



в промисловості. В Одеський період Г. К. Боресков почав працювати під керівництвом професора І. Є. Ададурова та разом досліджують ванадієві каталізатори; в 1929–1931 роках вчені опублікували в співавторстві сім статей в «Журнале химической промышленности». В цей час він починає формувати власну концепцію каталізу, засновану на хімічній природі цього явища та створює наукову школу (О. П. Большаков, В. В. В'язов), діяльність якої було спрямовано на вивчення адсорбційно-каталітичних процесів. В 1931 році запропонував спосіб реалізації каталітичних реакцій в псевдозрідженому шарі каталізатора.

Досліджував вплив тепло- та масопереносу на швидкість каталітичних реакцій. Г. К. Боресков розробив основні положення для вибору оптимальної поруватої структури каталізаторів, встановив залежність питомої активності каталізаторів від хімічного складу їхньої поверхні та створив наукові основи приготування каталізаторів; розвинув теорію передбачення хімічної взаємодії реагентів з каталізатором; заклав основи методів розрахунку оптимізації каталітичних процесів і хімічних реакторів; розробив принципи модулювання каталітичних процесів. Розробив і впровадив у виробництво сірчаної кислоти ванадієвий каталізатор замість платинового.

В 1930 році вчений розпочав цикл робіт в області каталітичного отримання сульфатної кислоти, результатом яких була розробка двох вітчизняних каталізаторів (ванадієвих каталізаторів), які замінили коштовні платинові каталізатори. В кінці 1930 року всі заводи Радянського Союзу, які виробляли сульфатну кислоту контактним способом, стали використовувати ванадієвий каталізатор.

Творча самостійність молодого Борескова виявилась вже з перших шагів у науці. На відміну від Ададурова І. Є., який пояснював суть каталізатора дією виключно фізичних сил, Боресков Г. К. наголошує на тому, що хімічна природа каталізатора є визначальною. В 1932 році вчений зробив доповідь «Ванадиевые катализаторы для производства серной кислоты» на VII Менделєєвському з'їзді хіміків по теоретичній і прикладній хімії (Харків) і ця подія стала відправною точкою початку самостійної наукової діяльності.

В 1935 році на засіданні кафедри Г. К. Боресков зробив доповідь «Физико-химический расчет контактных аппаратов», в якій були закладені основи моделювання та оптимізації хіміко-технологічних процесів.



**Оганес Карапетович
Давтян
(1911–1990)**



**Тетяна Леонідівна
Ракитська**



**Герберт Леонович
Камалов
(1940–2025)**

Оганес Карапетович Давтян (1911–1990) закінчив хімічний факультет Московського державного університету (1936 р.). Захист кандидатської дисертації (1938 р.), захист докторської дисертації (1944 р.) на тему «Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую». Це була перша робота у світі де була описана теорія та принципи роботи паливних елементів і методи їх отримання. В 1953 році О. К. Давтян очолив кафедру фізичної хімії Одеського державного університету імені І. І. Мечникова та заснував лабораторію паливних елементів, науковці якої розробляли питання паливних елементів, нерівноважної термодинаміки, кінетики і каталізу, теорії активованого комплексу. За короткий термін були створені каталізатори із дешевих і не дефіцитних матеріалів, різні типи електродів та конструкцій низькотемпературних воднево-кисневих паливних елементів і батарей з них, електрохімічні генератори. О. К. Давтян читав лекції з квантової хімії на хімічному факультеті, на його лекції приходили студенти-фізики; за його ініціативи було удосконалено курс вищої математики. З цих лекцій було написано та видано підручник «Квантова хімія», який є актуальним і на цей час. Здобувачі освіти, які спеціалізувалися на кафедрі фізичної хімії, науковці проблемної лабораторії прослухали новий курс лекцій, який став основою монографії «Термодинаміка нерівноважних процесів». Автор цього посібника (Т. Л. Ракитська) була останньою дипломанткою (1968 р.) О. К. Давтяна та виконала під його керівництвом дослідження щодо отримання каталізаторів нікелю Ренея та їх активності в реакціях гідрування. О. К. Давтян в 1968 році переїхав до Єревану, де продовжив свої дослідження в галузі паливних елементів. Дослідження в Одеському університеті поступово скорочувалися і на цей час через брак фінансування не відбуваються.

Герберт Леонович Камалов (1940–2025) досліджував активацію малих молекул металокомплексами, механізм каталізу реакцій окиснення металокомплексами у координаційній сфері. Закінчив Одеський державний університет в 1963 році, де працював; з 1978

року – завідувач відділу каталізу в Фізико-хімічному інституті НАН України. Наукові праці присвячено фізико-органічній хімії, гомогенному та гетерогенному каталізу, каталітичним процесам за участю «малих» молекул. Створив новий напрям в хімії циклічних ацеталій, розробив промислові методи отримання й очищення понад 100 органічних та неорганічних сполук. Наукові дослідження: каталітичні процеси за участі «малих» молекул, зв'язок між структурою та реакційною здатністю (зокрема каталітичними властивостями) органічних, координаційних та металоорганічних сполук, формування активної фази каталізатора на поверхні носіїв, каталітичний органічний синтез.

Питання до самоконтролю

1. Коли з'явилися перші роботи в галузі каталізу в Україні?
2. Хто є авторами перших робіт у галузі каталізу в Україні?
3. Хто був засновником електронної хімії в Україні?
4. Який науковий напрям став основним для Л. В. Писаржевського з 1914 року?
5. У чому полягала суть електронної теорії окисно-відновних реакцій, розробленої Л. В. Писаржевським?
6. Як Л. В. Писаржевський пояснював залежність каталітичної активності від стану вільних електронів твердого тіла?
7. Яким чином Л. В. Писаржевський перебудовував викладання хімії у вищих навчальних закладах?
8. Який внесок у розвиток теорії каталізу зробив М. В. Поляков?
9. У чому полягає суть теорії гетерогенно-гомогенного каталізу, розробленої М. В. Поляковим?
10. Які навчальні заклади Одеси займалися ранніми дослідженнями в галузі каталізу?
11. Який внесок зробив І. Є. Ададуров у відновлення хімічної промисловості України?
12. У чому полягала відмінність у поглядах Г. К. Борескова та І. Є. Ададунова на природу каталізу?
13. Які досягнення Борескова стосувалися виробництва сірчаної кислоти?
14. Які напрями досліджень були розвинуті О. К. Давтяном в Одеському державному університеті?
15. Які наукові напрями досліджував Г. Л. Камалов у галузі каталізу?
16. Який вплив мали дослідження Г. Л. Камалова на промислові методи каталізу?

3. ЕКОЛОГІЧНИЙ КАТАЛІЗ

3.1. Короткі відомості про становлення екологічного каталізу

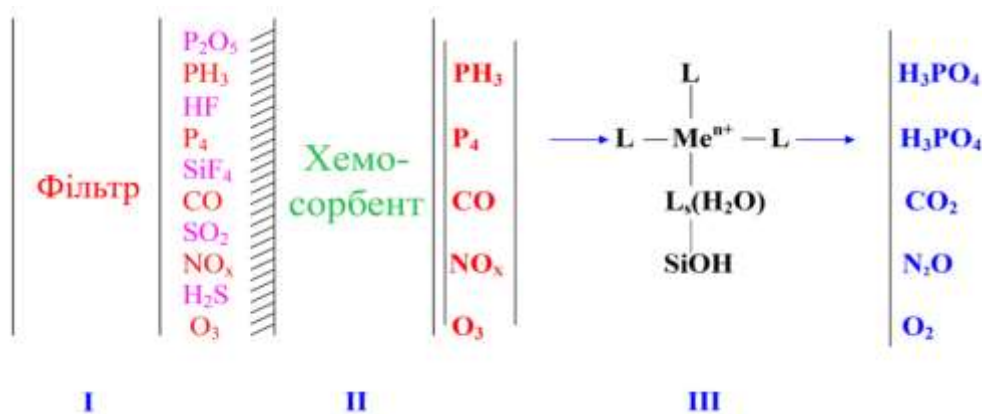
В кінці 50-х і на початку 60-х років XX століття індустріально розвинені країни повинні були констатувати катастрофічне зниження якості атмосферного повітря, яке відбувалося головним чином завдяки інтенсифікації в енергетичному та транспортному секторах, а також прискореному розвитку хімічної промисловості. У 1966 році в Каліфорнії (США) були вперше введені ліміти на викиди вихлопних газів від пасажирського транспорту. В 1980 році в колишньому Радянському Союзі був прийнятий Закон СРСР від 25.06.1980 № 2353-X «Об охроне атмосферного воздуха». Незалежна Україна (1991) прийняла Закон України № 2708-XII від 16.10.1992 р. «Про охорону атмосферного повітря», який неодноразово редагувався, остання редакція № 2059-XIII від 23.05.2017 р.

Забруднення атмосферного повітря газоподібними токсичними речовинами є небезпечним для навколишнього середовища та людини.

Найбільш розповсюдженими токсичними газами є ті, що перелічені нижче і які нами класифіковані за кислотно-основними та редокс-властивостями:

- 1) HF, H₂S, NO₂, N₂O₅, SO₂, SO₃, P₂O₅, CO₂ – кислоти;
- 2) SiF₄, NO, CO, PH₃, AsH₃ – кислоти Льюїса;
- 3) PH₃, NH₃, AsH₃, NO, CO – основи Льюїса;
- 4) PH₃, NO, CO, H₂S, AsH₃, SO₂ – відновники;
- 5) SO₂, NO, O₃ – окисники.

З цього випливає, що очистка повітря від перелічених речовин може бути реалізована тільки через ряд послідовних стадій, а саме уловлювання аеродисперсних частинок; хемосорбційне поглинання речовин, віднесених до групи I-IV; каталітичне знешкодження PH₃, CO, SO₂ і O₃ в присутності закріплених на різних носіях каталізаторів, в якості яких можуть бути металокомплексні сполуки, а також металеві та металоксидні нанокаталізатори.



Інтенсивне застосування каталізу для розв'язання екологічних проблем сприяло формуванню нового наукового напрямку, який отримав визнану науковою спільнотою назву «Екологічний каталіз», в рамках якого розв'язуються теоретичні та практичні питання розробки ефективних каталізаторів для захисту навколишнього середовища та людини. Фундатором цього наукового напрямку в каталізі був член-кореспондент НАН України Власенко Василь Михайлович. Вперше це було озвучено на XIII Український республіканській конференції з фізичної хімії, яка в 1980 році відбулася в Одесі.



**Власенко Василь
Михайлович
(1921–2012)**

У формуванні засад цього напрямку визначено, що особливості процесів екологічного каталізу зумовлені малими концентраціями домішок токсичних речовин у газових викидах. Особливості екологічного каталізу розкриті також в публікації Власенко В. М., Вульфсон В. Л. Особенности экологического катализа // В сб.: Катализ и катализаторы. – 1982. – вып. 20. – С. 3–6.

Під редакцією В. М. Власенко вийшли друком збірник наукових праць «Роль химии в охране окружающей среды», довідник «Экология и экономика» (1986 р.) та монографія «Экологический катализ» / Київ: Наукова думка, 2010. – 237 с.

Роботи в галузі екологічного каталізу були розпочаті в Одеському державному університеті у 1976 році на кафедрі хімічних методів захисту навколишнього середовища. Після організаційно-структурних перетворень цей напрямок залишався головним на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології (на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти) та розвивається у творчій співдружності з Фізико-хімічним інститутом захисту навколишнього середовища та людини МОН і НАН України. Очолила ці роботи та продовжує їх професор Т. Л. Ракитська.

Основний напрямок діяльності – це теоретичні та практичні аспекти розробки низькотемпературних нанесених металокомплексних каталізаторів (НМКК), призначених для очищення повітря від CO , PH_3 , O_3 і SO_2 у малогабаритних колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання працівників різних виробництв. Перша публікація в цій області каталізу була присвячена купрум-паладієвому каталізатору, закріпленому на трепелі, для очистки повітря від монооксиду карбону (Т. Л. Ракитская, А. А. Эннан, В. Я. Паина. О низкотемпературном окислении окиси углерода в присутствии нанесенных металокомплексных катализаторов // Изв. высш. учебн. завед. Химия и химическая технология. – 1978. Т. 21, вып. 7.

– С.1007–1010). Перші узагальнення зроблені в працях «Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода» (1991) та «Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора» (1992).

На бурхливий розвиток нового напрямку в каталізі вказують численні публікації в цій галузі, проведення чотирьох міжнародних конференцій з екологічного каталізу (1995 р. – Італія; 1998 р. – США; 2001 – Японія; 2005 – Німеччина) і обов'язкове виділення цієї тематики в конференціях з каталізу, наприклад, на IV і V Євроконгресах з каталізу (1999 р. – Італія; 2001 р. – Ірландія) і на 12, 13 Міжнародних конгресах з каталізу (2000 р. – Іспанія; 2004 р. – Франція). Наші доповіді були представлені на цих конференціях. У статтях Фарраута і Хека (2000 р.), а також Ченті зі співавторами (2002 р.) сформульовані основні тенденції та перспективи розвитку екологічного каталізу в ХХІ столітті.

Не можна не відзначити і такий важливий фактор, як створення потужної виробничо-технічної бази: так більше 100 потужних фірм США, Німеччини випускають каталізатори екологічного призначення; в США при загальному виробництві каталізаторів на суму 16 мільярдів доларів на рік – третина припадає на екологічні каталізатори.

Поряд з великомасштабними проєктами, що мають комерційний інтерес (створення багатофункціональних каталізаторів і на їх основі пристроїв для очищення повітря від стаціонарних і мобільних джерел), все більша увага приділяється розширенню сфер застосування каталізаторів екологічного призначення.

До найбільш вагомих сфер використання каталізаторів екологічного призначення відносяться: **А)** Сприяння виробничим процесам та випуску продукції, що не завдає шкоди навколишньому середовищу; **В)** Сприяння підвищенню якості життя та навколишнього середовища; **С)** Сприяння раціональному використанню природних ресурсів. Виходячи із задач, щодо розробки ефективних хемосорбентів і каталізаторів для спорядження універсальних індивідуальних та колективних засобів захисту органів дихання, своє місце в цій схемі ми визначили як **Д)** Мінімізація шкідливого впливу токсичних речовин на здоров'я працівників різних виробництв. Треба зазначити, що реалізація цього пункту потребує розв'язання низки складних питань, одне з яких – забезпечення стабільної очистки повітря від токсичних газоподібних речовин до ГДК і нижче за умови, коли вхідні характеристики повітряного потоку (якісний і кількісний склад, температура, відносна вологість) постійно змінюються.



Видно, що цей блок перебуває в тісній взаємодії з рештою областей застосування екологічного каталізу, так як зачіпає питання:

- покращення якості зовнішнього повітря та повітря приміщень;
- очищення відпрацьованих газів промислових підприємств;
- створення екологічно безпечних технологій під час виробництва каталізаторів для ЗІЗОД;
- підвищення ефективності використання енергії та природних ресурсів.



**Еннан Алім
Абдул-Амідович
(1935–2022)**

Розробка каталізаторів екологічного призначення є однією з ланок комплексного завдання зі створення засобів колективного та індивідуального захисту органів дихання працівників різних виробництв. Конструкторські, технічні та технологічні аспекти успішно були вирішені під керівництвом доктора хімічних наук, професора Еннана Алім Абдул-Амідовича.

3.2. Деякі приклади реалізації проєктів в галузі екологічного каталізу

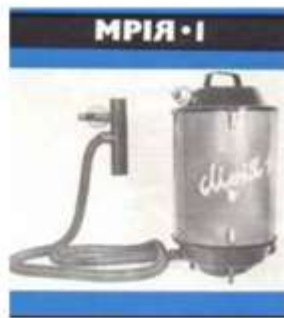
3.2.1. Крупномасштабні проєкти

З 1960 року екологічний каталіз (environmental catalysis) стає потужним сегментом в сучасному глобальному каталітичному бізнесі. Сьогодні продажі каталізаторів екологічного призначення складають 1/3 від 16 млрд. доларів каталітичного бізнесу. Ці комерціалізовані заходи включають:

- Гідродесульфуризація (1960 р.) – надзвичайно важливий метод для видалення сульфуру із палива, що приводить до зниження глобальної емісії діоксиду сульфуру.
- Каталізатори для зниження емісії вихлопних газів: 1974 – каталізатори окиснення; 1978 – трьохмаршрутні каталізатори; 1990 – Pd – трьохмаршрутний каталізатор. В 1990 році емісія вуглеводнів, NO_x і CO від двигунів була знижена на 90 % порівняно з рівнем 1905 року.
- Селективні каталізатори відновлення NO_x аміаком.
- Каталізатори, які контролюють емісію озону.
- Металоксидні каталізатори для розкладання N₂O.
- Каталітична деструкція летких органічних сполук.
- Каталізатори, що контролюють емісію NO_x від стаціонарних установок по виробництву нітратної кислоти (SCR – selective catalytic reduction).
- Розширюються галузі використання синтетичних цеолітів:
- ZSM-5 – цеоліт для конверсії метанола в бензин (1976 р.);
- Fe- ZSM-5 – каталізатор для окиснення бензолу в фенол (1990 р.).

3.2.2. Індивідуальні та колективні засоби захисту органів дихання

Вперше каталізатор окиснення фосфіну з часом захисної дії 50–60 годин застосований в респіраторі «Сніжок ГП-Е» для робітників фосфорної промисловості, агропромислового комплексу та інших підприємств.



Каталізатор розкладання озону в установках очистки повітря в зварювальному виробництві.

Каталізатори окиснення фосфіну та монооксиду карбону в установках для подачі очищеного повітря в кабіни кранівників.

Вагомим внеском в розробку каталізаторів окиснення монооксиду карбону та використання в зазначених СІЗОД, є напрацювання д. х. н. доцента Кіосе Т. О., які були узагальнені в докторській дисертації: Природні алюмосилікати та вуглецеві матеріали, функціоналізовані сполуками d-металів. Синтез, властивості, застосування. Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. 2024, Львів. – 526 с. Наведені засоби захисту органів дихання є унікальними та виробляються на виробничих потужностях Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України (зараз перебуває в структурі Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Каталізатори окиснення СО в полегшених респіраторах та пристроях

Каталізатор: Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K-I)

ТУ У 28.2-02071091-004:2012

«Каталізатор низькотемпературного окиснення оксиду вуглецю(II)
КНО-СО/МТ»



«Одисей»

ТУ У 33.1-01530125-013:2004

Каталізатор Pd(II)-Cu(II)/300-Тр(К-І)
ТУ 28.2-02071091-003:2012
 «Каталізатор від монооксиду вуглецю КНО-СО/Т-ТМ»



Саморятівник термозахисний термокомпенсуючий «Супровідник»
ФХІЗНСІЛ МОН та НАН України

- 1 – вогнестійкий шолом; 2 – ілюмінатор;
 3 – підшоломник з термокомпенсатором і гумовою напівмаскою
 4; 5 – фільтруюче-сорбуючий елемент (каталізатор);
 6 – пелерина; 7 – шийний обтюратор

Каталізатор: Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-6
ТУ У 28.2-01530125-039:2015
 «Каталізатор реакції низькотемпературного окиснення оксиду вуглецю(II)
 КНО СО/М-Кл»



Газопилозахисна півмаска «Платан»
ТУ У 28.2-01530125-038:2015

Каталізатор: Pd(II)-Cu(II)/ЗН-Кл-0,5

ТУ У 28.2-01530125-043:2016

**«Каталізатор реакції низькотемпературного окиснення оксиду вуглецю(II)
КНО-СО/Н-Кл-0,5»**



**Саморятівник з блоком примусового подавання очищеного
повітря в зону дихання**

Питання до самоконтролю

1. Які основні причини катастрофічного зниження якості атмосферного повітря у 50-х – 60-х роках XX століття?
2. Які законодавчі акти щодо охорони атмосферного повітря були прийняті в США, СРСР та Україні?
3. Що таке «Екологічний каталіз» і хто є його фундатором в Україні?
4. Яке значення мають роботи В. М. Власенка для розвитку екологічного каталізу?
5. Які основні питання досліджувалися в галузі екологічного каталізу під керівництвом проф. Т. Л. Ракитської?
6. Які завдання ставляться перед екологічним каталізом в Україні?
7. Які міжнародні конференції з екологічного каталізу відбулися з 1995 по 2005 роки?
8. Які питання розглядалися на Євроконгресах з каталізу та Міжнародних конгресах з каталізу?
9. Які країни беруть активну участь у розробці екологічних каталізаторів?
10. Які завдання вирішують екологічні каталізатори у промислових масштабах?
11. У чому полягає важливість створення засобів захисту органів дихання працівників різних виробництв?
12. Які питання необхідно розв'язати для забезпечення стабільної очистки повітря від токсичних газів?
13. Як розробка екологічних каталізаторів пов'язана з раціональним використанням природних ресурсів?

Використані джерела

1. Armor, J. N. Environmental catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1992. 1(4). P. 221–256.
2. Armor, J. N. A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*. 2011. 163(1). P. 3–9.
3. Gamaliia, V., Zabuga, A., Zabuga, G. On the History of Developing Catalysis in Ukraine. *Acta Baltica Historiae et Philosophiae Scientiarum*, 2023. Vol. 11. N2. P. 1850–1980.
4. Goncharuk V. V., Kamalov G. L., Kovtun G. A., Rudakov E. S., Yatsimirsky V. K. Catalysis. Mechanisms of homogeneous and heterogeneous catalysis, cluster approaches. *Kiyv : Naukova Dumka*, 2002. 540 p.
5. Heck R. M., Farrauto R. J., Gulati S. T. Catalytic air pollution control: commercial technology. *Platinum Metals Rev.* 2010. 54 (3). P. 180–183
6. Hugn S. T. Catalysis chemical process. *Encyclopedia britannica*. 2024
7. Kiose T. O., Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Truba A. S. Palladium-copper catalyst supported on carbon fiber material for oxidation on carbon monoxide by air oxygen. *Handbook Environmental and Technological Aspects of Redox Processes*. IGI Global, Hershey, 2023. Ch. 10. P. 167–187.
8. Lindström, B., Pettersson, L. J. A brief history of catalysis. *Cattech*. 2003. 7(4). P. 130-138. DOI: 10.1023/A:1025001809516.
9. Moulijn J. A., Santen R. A. History of Catalysis. *Contemporary catalysis: science, technology and applications*. Royal Society of Chemistry, 2017. Ch. 1. P. 1–28.
10. Piumetti M. A brief history of the science of catalysis – I: From the early concepts to single-site heterogeneous catalysts. *Chimica Oggi – Chemistry Today*. 2014. 32. P. 22–27.
11. Piumetti M., Lygeros N. A brief history of the science of catalysis –II: from polytopes to hyperstructures. *Chimica Oggi – Chemistry Today*. 2015. 33(1). P. 46–49.
12. Rakitskaya T. L., Ennan A. A. Phosphine. *Physico-chemical properties and practical aspects of capture*. Odessa : Astroprint, 2012. 208 p.
13. Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Volkova V. Ya. Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. *Odesa : Ecology*, 2005. 191 p.
14. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Truba A. S., Ennan A. A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment. *Handbook of Research on Water Sciences and Society*. 2022. 2. P. 469–499. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021.

15. Rakitskaya T. L., Kiose T. O., Ennan A. A.-A. Conceptual basis for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide with atmospheric oxygen. Odesa National University Herald. Chemistry. 2020. T. 25, No. 4 (76). P. 6–23. DOI: 10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920.
16. Rakitskaya T. L., Truba A. S., Ennan A. A.-A. Ozone. Physicochemical properties and catalytic decomposition methods. Odessa : Astroprint, 2020. 224 p.
17. Santen R. A. Catalysis in perspective: Historic review. In Catalysis: from principles to applications. Wiley-VCH Verlag, 2012. P. 1–19.
URL: https://application.wiley-vch.de/books/sample/352732349X_c01.pdf.
18. Wisniak J. The history of catalysis. From the beginning to Nobel prizes. Educación química. 2010. 21(1). P. 60–69.
DOI: h10.1016/S0187-893X(18)30074-0.
19. Zecchina A., Califano S. The development of catalysis: a history of key processes and personas in catalytic science and technology. John Wiley & Sons, 2017. DOI: 10.1002/9781119181286.
20. Ададуров Іван Євграфович. URL: <https://surl.lt/lyysrn>
21. Baklan V. Yu., Vasiliev A. D. The Unfulfilled Dream of the Twentieth Century. Alternative Energy and Ecology. 2011. №8. С. 13–16.
22. Бекетов Микола Миколайович. URL: <https://surl.lu/laqcbd>
23. Болдирєва О. Ю., Лісняк В. В. Гетерогенний Каталіз Частина I. Навч. посіб. Київ. 2023. 48 с.
24. Боресков Георгій Костянтинович. URL: <https://surl.li/ozxxfw>
25. Брей В. В., Власенко Н. В. Каталіз як справа життя (до 100-річчя від дня народження члена-кореспондента НАН України В. М. Власенка). Вісник НАН України. 2021. №11. С. 61–71. DOI: 10.15407/visn2021.11.061.
26. Історія хімії: навчальний посібник / О. М. Камінський та ін. Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2019. 197 с.
27. Історія хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. URL: <https://surl.lt/wzbzgp>
28. Камалов Герберт Леонович. URL: <https://surl.li/szbmyi>
29. Коваленко В. С., Варгалюк В. Ф., Стець Н. В. Академік Лев Володимирович Писаржевський. Серія «Видатні постаті університету». Дніпро : Вид-во ДНУ, 2013. 112 с.
30. Концевой А. Л., Концевой С.А. Теорія адсорбції і каталізу. Курс лекцій та комп'ютерний практикум : навч. посіб. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 237 с. URL: <https://surli.cc/iregdl>
31. Kuznetsov V. I. Development of the doctrine of catalysis. Moscow: Science, 1964. 424 p.

32. Kuznetsov V. I. Dialectics of the development of chemistry. From history to theory of the development of chemistry. Moscow: Nauka, 1973. 328 p.
33. Куйбіда В. В., Лопатинська В. В. Періодизація розвитку хімічної науки та її термінології. Історія науки і біографістика. 2013 №3. С. 21.
34. Kupershtoh N. A. Academician G. K. Boreskov: Catalysis as Destiny. Science Management: Theory and Practice. 2021. Vol.3, N 4. pp. 255-276.
35. Максимов О. С. Методика викладання хімії у вищих навчальних закладах : підручник. Мелітополь. 2014. 91 с.
36. Оствальд Вільгельм. URL: <https://surl.li/ykdrcj>
37. П'ятницький Ю. Засновник вітчизняної школи гетерогенного каталізу: до 100-річчя від дня народження В.А. Ройтера. Вісник НАН України. 2003. №9. С. 64–67.
38. Ракитська Т. Л., Труба А. С., Кіосе Т. О., Раскола Л. А. Металокомплексний каталіз редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин: навч. посіб. Одеса: «Одеський національний університет», 2016. 254 с.
39. Rogozhnikov, S. I. Women Who Left a Notable Mark on the History of Chemistry from Ancient Times to the Early 20th Century. Chemistry. A Teaching Aid for Chemistry and Natural Science Teachers. 2011. N 11 (825). pp. 3–8.
40. Савчук В. С., Сях А. В. Віхи життя і наукової діяльності фізико-хіміка М. В. Полякова: довоєнний період. Наддніпрянська Україна: історичні процеси, події, постаті : зб. наук. пр., 2009. С. 11–18.
41. Soloviev Yu. I., Trifonov D. N., Shamin A. N. History of chemistry. Development of the main directions of modern chemistry. Moscow: Enlightenment, 1983. 408 p.
42. Спасьонова Л. М. Історія розвитку хімії: від зародження до становлення класичної хімії XX століття : навч. посіб. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 54 с. URL: <https://surl.li/gbfnlv>
43. Ходнєв Олексій Іванович. URL: <https://surl.li/kvmcbp>
44. Черненко Я. М., Волошин М. Д., Ларичева Л. П. Каталізатори та сорбенти : навч. посібник. Кам'янське : ДДТУ, 2017. 317 с.

Навчальне видання

Ракитська Тетяна Леонідівна

Кіосе Тетяна Олександрівна

**ІСТОРІЯ, КОНЦЕПЦІЇ
ТА СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ХІМІЇ
ЕВОЛЮЦІЯ ВЧЕННЯ ПРО КАТАЛІЗ
КОРОТКІ ІСТОРИЧНІ ВІДОМОСТІ**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для здобувачів освіти факультету хімії та фармації
спеціальності ЕЗ Хімія

Електронне видання мережевого використання

В авторській редакції

Затв. авт. 15.03.2026. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,4 МБ. Зам. № 3146.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua