Prečo sa ideme zoznámiť s katalýzou?

Bez katalyzátorov by sme nemali mnoho vecí,
bez ktorých si náš život vôbec nevieme predstaviť
(niektoré z nich by sme síce mali, ale boli by oveľa drahšie)**.**

Napríklad: acetón, acidofilné mlieko, alkohol, benzín, buchty, jogurty, laky, lepidlá, pivo, pneumatiky, saponáty, syry, umelé hmoty a umelé vlákna, víno, žinčica,...

90 % všetkých výrobkov sa vyrába procesmi, pri ktorých sa v určitom kroku použil katalyzátor.

(t. j. oveľa ťažšie sa dá nájsť výrobok, pri výrobe ktorého sa katalýza neuplatnila než taký, pri ktorého výrobe sa katalýza vyskytla)

Všetky katalyzátory prispievajú k ochrane životného prostredia.

Čo je pre nás najvýznamnejšie:

Bez biokatalyzátorov – *enzýmov*, katalyzujúcich reakcie prebiehajúce v našom organizme, by sme tu neboli ani my.

Ako vzniklo slovo katalýza?

V gréčtine: cata = **dolu** lysein = **rozštiepiť**

V starom Grécku **katalýza** = bitka,

„zanedbanie sociálnych a etických zdržanlivostí“

t. j. katalýza znamená **rozpad, rozklad**

Pojem KATALÝZA zaviedol v roku 1835 BERZELIUS. Podľa neho

„Katalyzátory sú látky, ktoré svojou prítomnosťou vyvolávajú chemické reakcie, ktoré by sa inak neuskutočnili“

(táto definícia nie je celkom správna!)

Katalyzátory však boli známe už oveľa dávnejšie:

Stredoveký alchymista **Al Anfani** (14. stor.) opisuje

„*xerion, alixír, kameň mudrcov čiže magisterium, ktoré uzdravuje chorých, mení obyčajné kovy v zlato, pričom samé nedoznáva najmenšej zmeny*“

Čínsky termín pre katalyzátor 觸媒 „**CÚ MEJ**“

má aj starší význam: **sobášny dohadzovač**

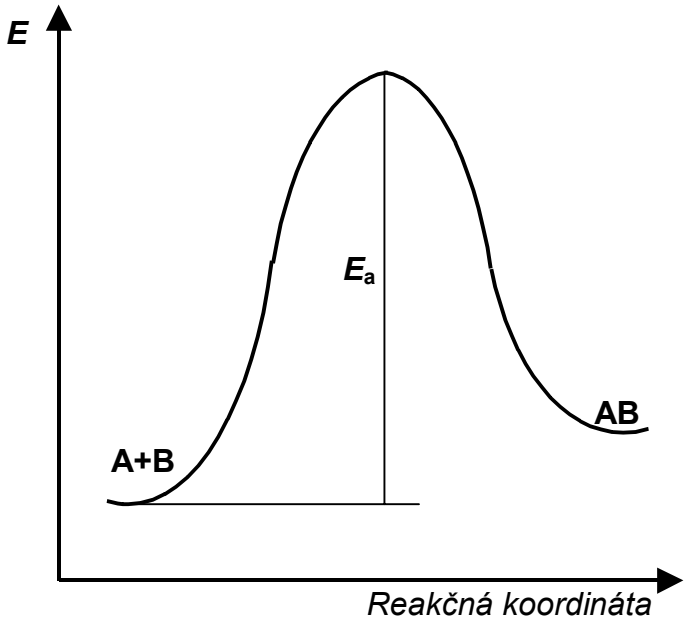
Definícia katalýzy

Katalyzátor	**je látka, ktorá urýchľuje priebeh chemickej reakcie bez toho, že by sa v nej sama spotrebovávala**

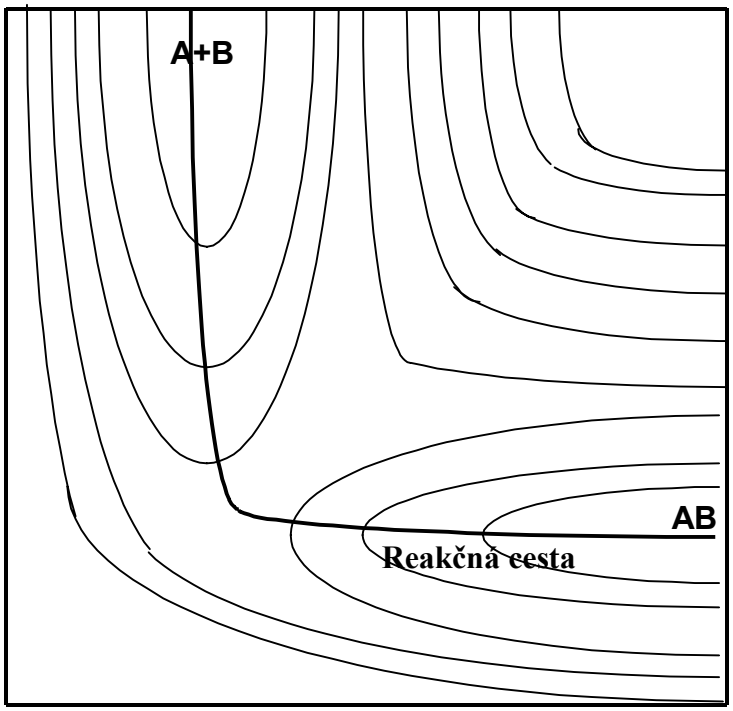
(na prebehnutie reakcie preto postačí aj veľmi malé množstvo katalyzátora, keďže jeho koncentrácia sa v priebehu reakcie nezmenšuje)

Na prebehnutie ľubovoľnej chemickej reakcie je potrebné reaktantom dodať energiu potrebnú na prekonanie energetickej bariéry, ktorej výšku nazývame **aktivačná energia** E_a.

Budeme uvažovať reakciu A + B = AB



Ak sa na tento obrázok pozrieme „zvrchu“, uvidíme, že reakčná koordináta je priemet cesty spájajúcej reaktanty s produktmi cez najnižšiu možnú bariéru. Je to, akoby sme na horskej túre prechádzali z jedného údolia cez hrebeň pohoria do druhého údolia – určite by sme si vybrali cestu cez sedlo:

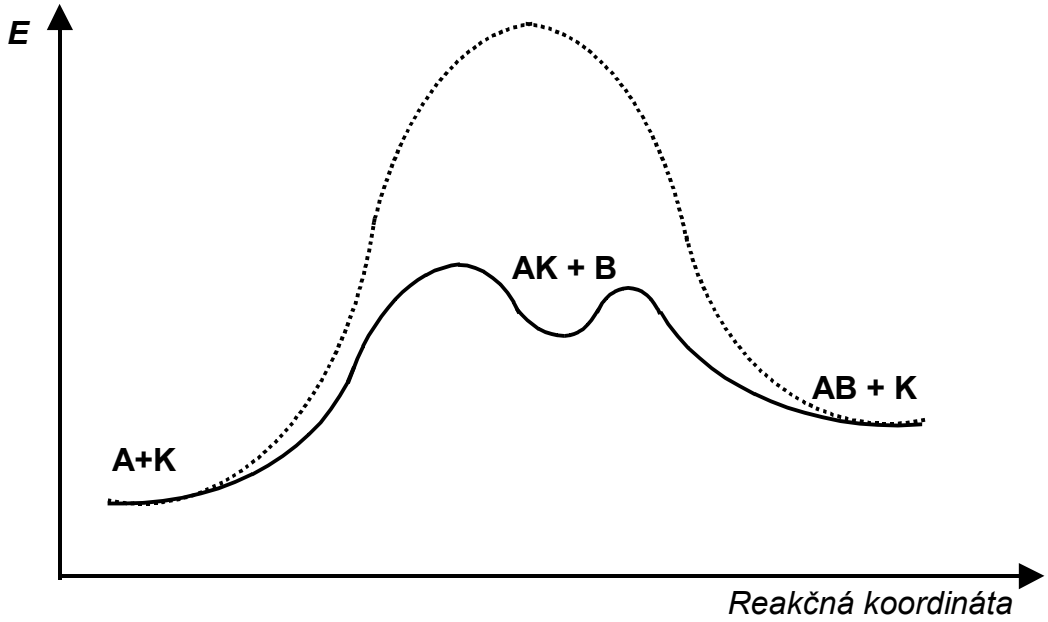


Katalyzátor umožňuje znížiť energetickú bariéru reakcie (aktivačnú energiu) nájdením novej reakčnej cesty:

Namiesto pôvodnej reakcie, napr. **A + B → AB**

prebehne sled iných reakcií **A + K → AK + B → AB + K**

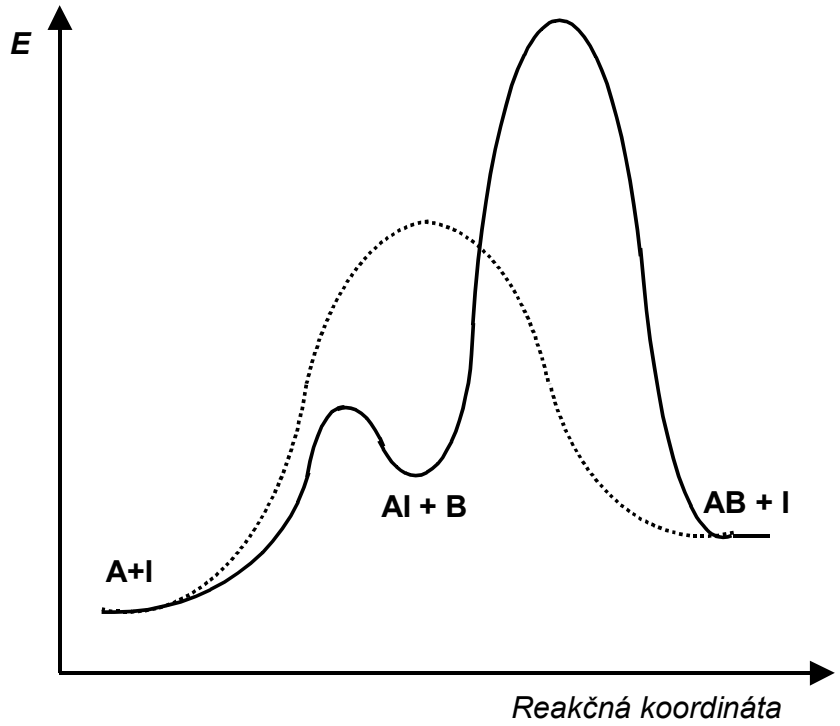
pričom **aktivačná energia oboch medzistupňov je podstatne nižšia než v nekatalyzovanej reakcii.**



Katalyzátor slúži ako „obsluha výhybky“ posielajúcej reaktant na inú, energeticky výhodnejšiu cestu.

DOLINA
REAKTANTOV
DOLINA
PRODUKTOV
BEZ KATALÝZ
S
KATALÝZOU

Existujú aj takzvané negatívne katalyzátory – „inhibítory“, znižujúce rýchlosť reakcie. Ich pôsobenie sa dá prirovnať k odvedeniu na slepú koľaj. Energetický diagram vtedy vyzerá takto:



Dalo by sa z toho odvodiť poučenie, že ľahký začiatok nemusí vždy smerovať k úspešnému koncu.

Inhibítory sa niekedy využívajú: zabraňujú napr. degradácii gumy.

Látky, ktoré dezaktivujú katalyzátor, napr. tak, že prednostne obsadzujú aktívne centrá na jeho povrchu sa označujú ako **katalytické jedy.** Reaktanty je preto potrebné pred reakciou zbavovať katalytických jedov (napr. zlúčenín síry v rope; v benzíne pre automobily s katalyzátorom nesmú byť zlúčeniny olova; reaktanty palivových článkov ako aj reaktanty pre výrobu amoniaku musia byť zbavené oxidu uhoľnatého).

Ak je katalyzátorom produkt alebo medziprodukt danej chemickej reakcie, hovoríme o **autokatalýze**.

Napr. redukcia manganistanu draselného v kyslom prostredí
(katalyzovaná vznikajúcimi iónmi Mn^{2+})

jodácia acetónu (katalyzovaná hydroxóniovými iónmi).

Rýchlosť reakcie (t. j. rýchlosť úbytku koncentrácie c_A reaktantu A) pre reakciu bez katalyzátora je:

$$v = -\Delta c_A / \Delta t = k\, c_A\, c_B$$ (***k*** je rýchlostná konštanta)

(Táto rovnica platí pre reakciu prebiehajúcu v konštantnom objeme.)

Rýchlosť katalyzovanej reakcie je úmerná konštantnej koncentrácii katalyzátora:

$$v = -\Delta c_A / \Delta t = k'\, c_K\, c_A = k_k\, c_A$$

Po dosiahnutí rovnováhy sa chemický dej nezastaví – v sústave môže ďalej dochádzať k vzájomnej premene molekúl, pričom rýchlosti priamej a spätnej reakcie sú rovnaké. Koncentrácie reaktantov a produktov sa už nemenia, t. j. rýchlosť zmeny koncentrácie reakčných zložiek je nulová.

Pre uvedenú reakciu **A + B = AB** bude za rovnováhy

$$v = k_{\rightarrow}\, c_A\, c_B - k_{\leftarrow}\, c_{AB} = 0$$

a tento stav pri danej teplote charakterizuje rovnovážna konštanta

$$K = k_{\rightarrow} / k_{\leftarrow} = c_{AB} / c_A\, c_B$$

Ak katalyzátor zníži aktivačnú energiu priamej reakcie, zníži súčasne aj aktivačnú energiu spätnej reakcie. Rovnako teda urýchľuje priamu aj spätnú reakciu. Katalyzátor ale nemení polohu rovnováhy.

Katalýzou sa nemení rovnovážne zloženie reakcie.

Nedá sa teda tvrdiť, že katalyzátor vyvoláva chemickú reakciu, ktorá by sa inak neuskutočnila. Katalyzátor mení podmienky priebehu reakcie – umožňuje znížiť reakčnú teplotu. Katalyzátor nevyvolá chemickú reakciu, len zvýši jej celkovú rýchlostnú konštantu pri danej teplote.

Z jednej východzej látky môžeme získať rôzne produkty v závislosti od použitého katalyzátora. Napríklad:

---

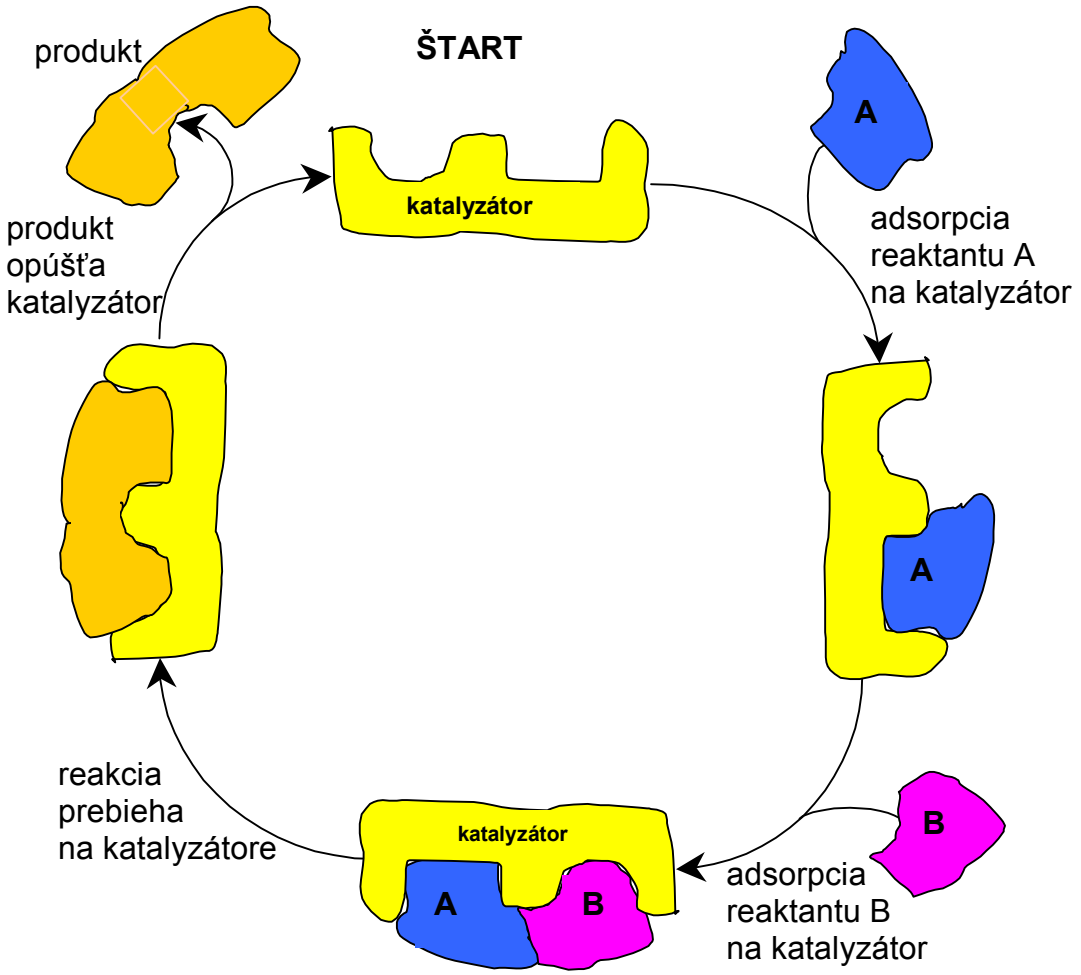
	katalyzátor teplotný interval		
	Cu **250 - 350 °C**	→	CH_3CHO + H_2 *acetaldehyd* *vodík*
	Al_2O_3 **300 - 400 °C**	→	C_2H_4 + H_2O *etylén* *voda*
	Al_2O_3 - ZnO **420 - 450 °C**	→	C_4H_6 + H_2O + H_2 *butadién* *voda* *vodík*
C_2H_5OH *etanol*	**Al_2O_3** **170 - 200 °C**	→	$C_2H_5OC_2H_5$ + H_2O *dietyléter* *voda*
	Cu - Cr_2O_3 **300 °C**	→	CH_3COCH_3 *acetón*
	Cu - Ce **300 °C**	→	$CH_3COOC_2H_5$ *etylester kyseliny octovej*
	Ni **400 °C**	→	CH_4 + CO + H_2 *metán* *oxid uhoľnatý* *vodík*

Účinnosť katalyzátora určuje jeho

aktivita – udáva sa ako počet molekúl premenených na jednom aktívnom mieste katalyzátora za jednotku času. Máva hodnoty od 10^3/h až po 10^{10}/h pre najaktívnejšie enzýmy.

selektivita – udáva, koľko z východiskovej látky zreagovalo na požadovaný produkt. Selektivita 99,99 % znamená, že katalyzátor spraví jednu chybu na 10 000 konverzií. Takúto (alebo ešte lepšiu) selektivitu dosahujú enzýmy; syntetické priemyselné katalyzátory za takýmito hodnotami väčšinou zaostávajú.

stabilita – udáva počet katalytických cyklov, ktoré prebehnú na aktívnom mieste katalyzátora do jeho dezaktivácie. Mala by presahovať 1 000 000.



Cyklus práce katalyzátora

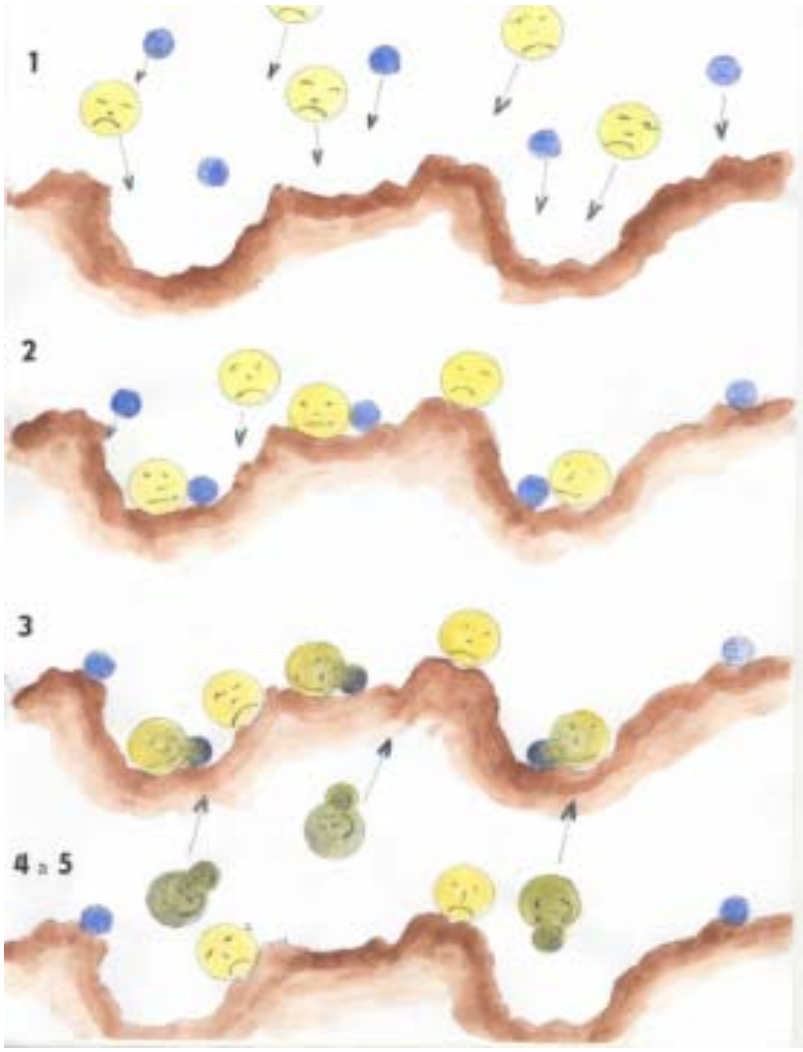
Katalýza podľa priebehu deja môže byť:

homogénna všetky zložky reakčnej sústavy sú v jednej fáze (kvapalnej alebo plynnej)

heterogénna katalyzátor je v tuhej fáze, reakčné zložky v plynnej alebo kvapalnej fáze

Pri použití heterogénnych katalyzátorov reakcia prebieha na povrchu katalyzátora. Pozostáva z týchto krokov:

1. príchod reaktantov k povrchu katalyzátora (**difúzia**)
2. priľnutie reaktantov na povrch katalyzátora (**adsorpcia**)
3. reakcia na povrchu katalyzátora
4. uvoľnenie produktov z povrchu katalyzátora (**desorpcia**)
5. odchod produktov od povrchu katalyzátora (**difúzia**)



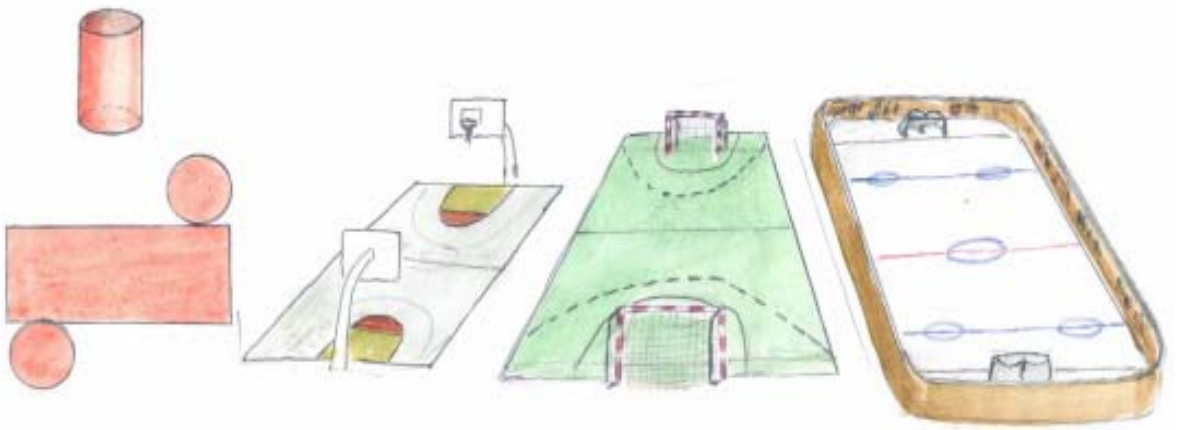
Veľkosť povrchu katalyzátora

je dôležitou fyzikálno-chemickou vlastnosťou heterogénneho katalyzátora.

Anorganické materiály vhodné na prípravu katalyzátorov majú mnohonásobne väčší povrch ako bežné tuhé látky. Tento veľký povrch je vytvorený stenami jemných pórov a dutín vo vnútri katalyzátora. Veľký vnútorný povrch majú najmä aluminosilikáty *zeolity*, známe aj ako „molekulové sitá“. Ich kryštálová štruktúra obsahuje veľké množstvo kanálikov a dutín, ktorých povrch je z hľadiska katalýzy aktívny.

Valčeky s rovnakým objemom 1 cm^3 z rôznych materiálov sa môžu výrazne odlišovať veľkosťou svojho aktívneho povrchu. Napríklad:

sklo	**oxid hlinitý**	**zeolit**	**aktívne uhlie**
$4{,}71.10^{-4}$ m^2	280-350 m^2 (podľa typu) *t. j. približne: plocha basketbalového ihriska*	420-910 m^2 *plocha hádzanárskeho ihriska*	vyše 1000 m^2 *plocha hokejového ihriska*



Dôležitý je tiež tvar katalyzátora (závisí od použitého reaktora). V tvarovacích strojoch sa z účinnej zložky a spojiva pripravujú katalyzátory rôznych tvarov:

Tabletky Šupinky Duté tabletky Extrudáty Drvina Guľôčky

Urob si „molekulové sito“

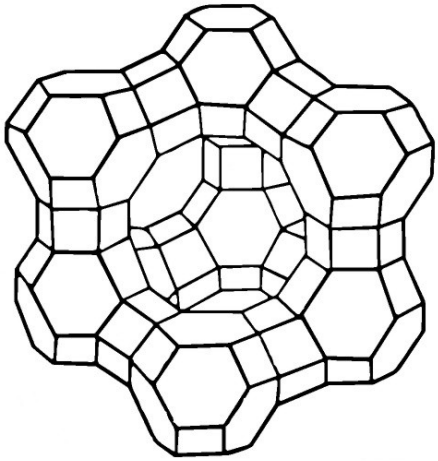
Vystrihni nakreslené plochy a poohýbaj ich vo vyznačených hranách (výhodné je prejsť si po hranách najprv pritlačenou ceruzkou, večným perom, nožnicami alebo tupým nožíkom).

Potom je potrebné jednotlivé veľké časti zlepiť (trojuholníkovými plôškami zvnútra) a pospájať ich pomocou malých dielov. Na jednu veľkú dutinu zeolitu typu Y treba 10 veľkých dielov a 12 malých dielov. Pre zeolit A treba 8 veľkých dielov a 8 malých dielov so štyrmi štvorcovými políčkami (od konca, ktorý nekončí trojuholníkom, odstrihni dva štvorčeky).

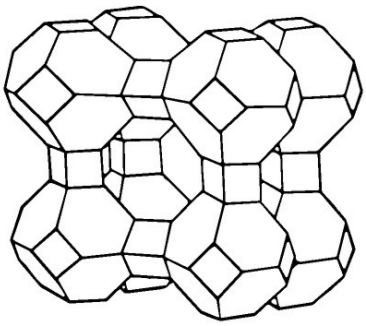
Na jednu bunku zeolitu typu A potrebuješ 2 listy predtlačeného vzoru, pre zeolit typu Y 3 listy. Ak chceš väčší model, potrebuješ viac listov.

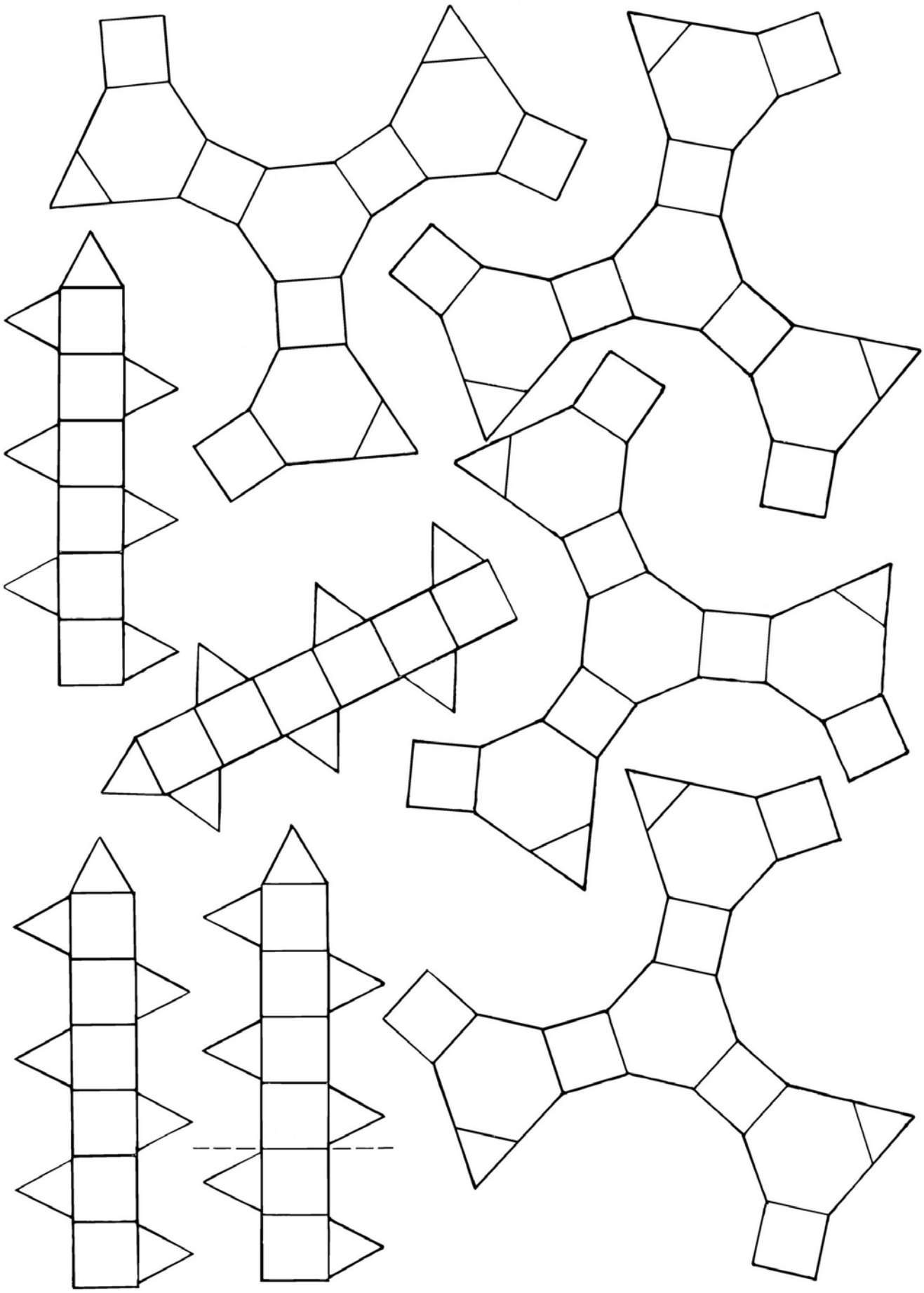
Základné bunky daných typov zeolitov vyzerajú takto:

Y



A





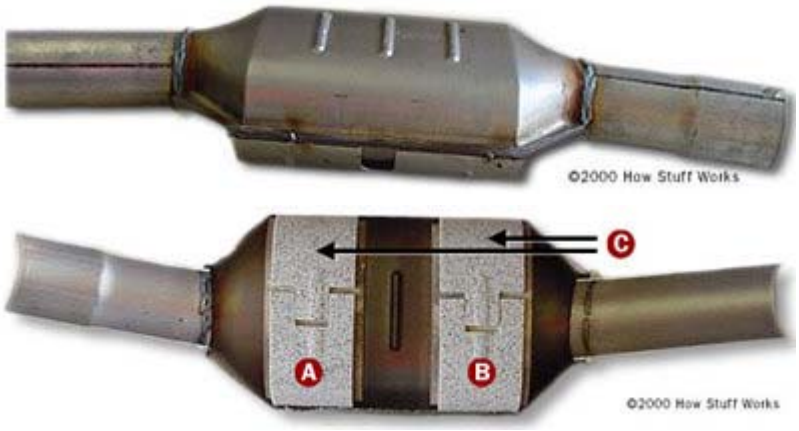
Katalyzátor v automobile

má za úlohu z výfukových plynov odstrániť oxid uhoľnatý CO, uhľovodíky a oxidy dusíka NO_x.

Základnou časťou katalyzátora je keramický monolit, odolávajúci vysokým teplotám. Jedným cm^2 jeho prierezu prechádza v smere prúdenia výfukových plynov 60 - 65 kanálikov s hrúbkou steny 0,10 - 0,15 mm. Používajú sa dva typy štruktúr tzv. medový plást (na obrázku) alebo keramické lôžko.

Na povrchu kanálikov je nanesená medzivrstva tvorená najmä γ-Al_2O_3, ktorý zabezpečuje veľký merný povrch katalyzátora (až 10 m^2 na 1 cm^3 objemu katalyzátora).

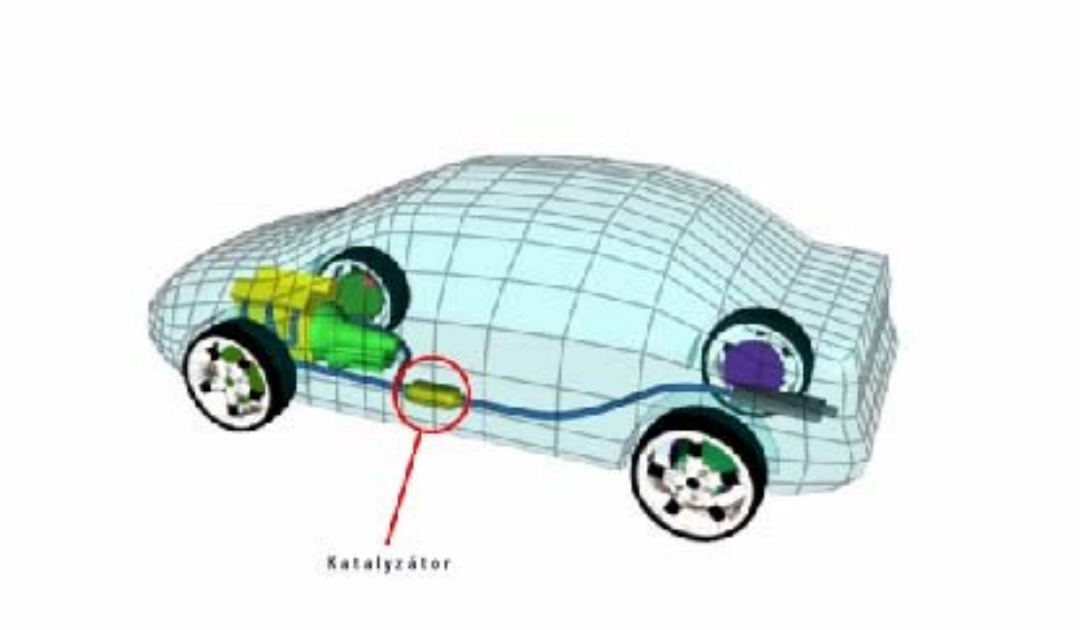
Vnútorný povrch kanálikov je pokrytý účinnou vrstvou 1-3 g Pt a Rh v pomere 5 : 1. Ródium v prvom stupni katalyzuje redukciu oxidov dusíka NO_x na N_2. Platina katalyzuje oxidačné reakcie CO a uhľovodíkov na CO_2 a H_2O.



A redukčný katalyzátor **B** oxidačný katalyzátor **C** „medový plást“

Účinnosť práce katalyzátora závisí od zloženia zmesi vzduchu a benzínu. Najväčšiu účinnosť (90 % i viac) katalyzátor dosiahne, ak je v zmesi stechiometrický pomer benzínu a kyslíka. Vtedy sa na spálenie 1 kg benzínu spotrebuje asi 14,7 kg vzduchu.

Katalyzátor pracuje s vysokou účinnosťou až keď dosiahne svoju prevádzkovú teplotu približne 300 °C. Z tejto požiadavky vyplýva jeho umiestnenie v automobile:



Katalyzátor si musí zachovať dobrú účinnosť (a spĺňať zákonom predpísané limity škodlivín) najmenej počas 80 000 až 100 000 km.

Bezchybná práca katalyzátora vyžaduje používanie bezolovnatého benzínu.

Podobnú funkciu „dospaľovania“ ako katalyzátor benzínového motora majú aj katalyzátory, napomáhajúce dokonalému spaľovaniu napr. odpadov v spaľovniach komunálneho odpadu.

Z komínov a výfukov by mali vychádzať len plyny, ktoré sa vo vzduchu prirodzene vyskytujú (t. j. O_2, N_2, CO_2)**.**

Pri ochrane životného prostredia sa využívajú aj enzýmy.

Enzýmy tvoria aktívnu zložku mikroorganizmov (baktérií, kvasiniek, plesní), ktoré sa používajú na biologické odbúravanie (**biodegradáciu**) nežiadúcich chemikálií.

Výhody biologického čistenia:
- biodegradácia prebieha pri bežných teplotách (okolo 25 °C)
- látky, ktoré sa odstraňujú, sú pre mikroorganizmy potravou
- produktmi rozkladu sú CO_2, voda a látky nezaťažujúce životné prostredie
- náklady na biologické čistenie sú podstatne nižšie v porovnaní s inými metódami (spaľovanie, extrakcia, neutralizácia, adsorpcia, skládkovanie)

Príkladom takéhoto odbúravania sú:

Likvidácia ropných látok v pôde, používaná pri odstraňovaní následkov havárií.

Ako sa vykonáva biodegradácia?
- priamo v mieste znečistenia alebo na vyhradených izolovaných plochách
- hrúbka vrstvy zeminy je max. 0,5 metra
- dostatočný prívod kyslíka sa udržuje kyprením
- dodávanie ďalších živín (N, P, K, stopové prvky) sa zabezpečuje prihnojovaním
- dôležité je regulovať obsah vody v zemine a taktiež hodnotu pH
- niekedy sa biodegradácia urýchľuje prídavkom baktérií

Dekontaminácia trvá spravidla jednu - dve sezóny.

Účinnosť biologických metód býva 92 – 95 %. Pri fyzikálnych a chemických metódach dekontaminácie vzniká mŕtva hmota, pri biotechnologických postupoch vzniká zdravá, biologicky aktívna hmota – pôda, ktorá sa dá znovu poľnohospodársky využívať.

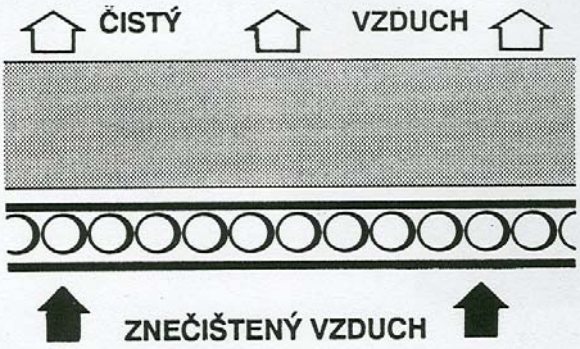
Čistenie vzduchu od zapáchajúcich a prchavých látok pomocou biofiltra

Závody chemického, papierenského, potravinárskeho priemyslu, poľnohospodárske závody a komplexy intenzívneho chovu zvierat produkujú aj látky s ostrým zápachom (uhľovodíky, zlúčeniny síry, halogénov, dusíka, sírovodík, sírouhlík, oxid siričitý, amoniak atď.).

Na rozdiel od fyzikálnych a chemických metód prebieha biologické čistenie pri bežných teplotách (10 - 40 °C) pri atmosferickom tlaku. Účinne odstraňuje látky prítomné vo veľmi nízkych koncentráciách.

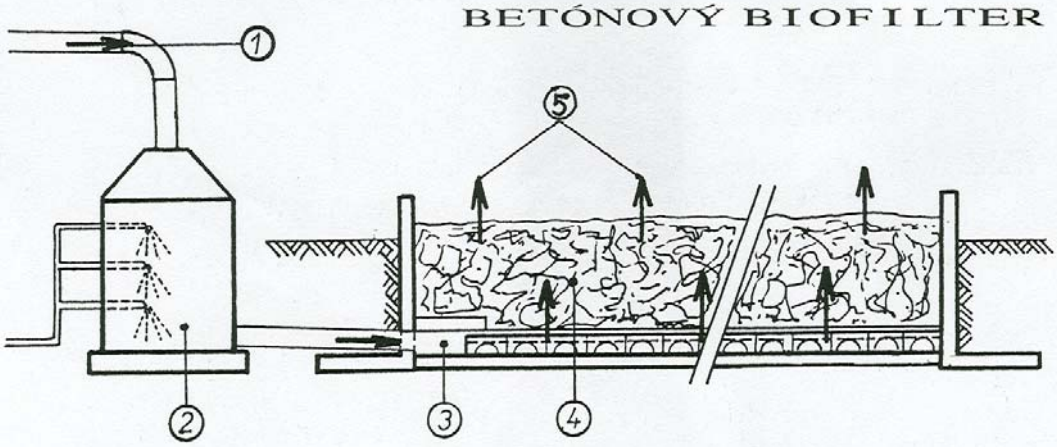
Základnou časťou biofiltra je filtračná vrstva z kompostu, rašeliny, drevnej kôry a iných prírodných materiálov, v ktorých žijú mikroorganizmy, schopné rozkladať škodlivé látky. Tieto materiály obsahujú aj živiny, potrebné na rast mikroorganizmov. Čistený vzduch sa do zariadenia vháňa pomocou ventilátora a pred vstupom na filtračnú vrstvu sa zvlhčuje. Filtračný materiál sa postupne pokrýva vrstvou biomasy (mikroorganizmami). S danou náplňou môže biofilter pracovať rok i dlhšie a dosiahnuť stupeň vyčistenia vzduchu i nad 90 %.

BIOFILTER S AKTÍVNOU BIOMASOU



JEDNODUCHÝ
EKONOMICKÝ
A BEZODPADOVÝ
SPÔSOB
REGENERÁCIE
VZDUCHU

BETÓNOVÝ BIOFILTER



1 PRÍVOD ZNEČISTENÉHO VZDUCHU

2 ZARIADENIE NA ZVLHČOVANIE VZDUCHU

3 ROZVÁDZACÍ KANÁL

4 FILTRAČNÁ VRSTVA

5 VZDUCH ZBAVENÝ ZAPÁCHAJÚCICH NEČISTÔT

Príklady katalytických procesov v chemickom priemysle:

Katalytické reformovanie – **na zvýšenie oktánového čísla benzínov**

Funkcia katalyzátora: premieňať nízkooktánové zložky v benzíne na vysokooktánové:

Katalyzátor: Pt na Al_2O_3

Hydrogenačná rafinácia – **na zníženie obsahu síry alebo síry a dusíka v ropných frakciách**

Funkcia katalyzátora: v prítomnosti vodíka premieňať rôzne typy sírnych a dusíkatých zlúčenín, prítomných v ropných frakciách, na plynné produkty – H_2S a NH_3

Katalyzátor: kovy – Mo, Co,Ni, W, na oxide hlinitom alebo na amorfných aluminosilikátoch, zvyčajne v dvojkombinácii CoMo, NiMo, NiW

Krakovanie – **na premenu ťažkých ropných frakcií na ľahšie, najmä na pohonné hmoty - benzín a motorovú naftu**

Katalyzátor: v prítomnosti vodíka: kovy - Ni, Mo, Co, nanesené v dvojkombinácii na amorfný aluminosilikát alebo zeolit

bez vodíka: zeolit typu Y s obsahom kovov vzácnych zemín

Izomerizácia aromátov C_8 – **premena 1,2- a 1,3-dimetylbenzénu (** o- a m-xylénu**) a etyl benzénu na 1,4-dimetylbenzén** (p-xylén, potrebný na výrobu polyesterových vlákien)

Katalyzátor: Pt alebo Ni, na amorfnom aluminosilikáte alebo zeolite

Dealkylácia – **pri výrobe benzénu z toluénu**

Katalyzátor: Cr na Al_2O_3

Alkylácia – **výroba etylbenzénu** (z benzénu a etylénu)**,** východiskovej suroviny pre výrobu polystyrénu

Katalyzátor: $AlCl_3$

Stužené tuky

kvapalné rastlinné oleje, obsahujúce nenasýtené dvojité väzby, sa „stužujú“ na tuhé rastlinné tuky hydrogenáciou katalyzovanou niklom (šupinky niklu).

<u>Enzýmová katalýza</u> prebieha všade okolo nás.

Kde sa nachádzajú enzýmy? Gréci by odpovedali „én zyme“ – v droždí

Enzýmy, podobne ako iné katalyzátory, znižujú aktivačnú energiu biochemických a chemických reakcií.

Účinnosť a najmä selektivita enzýmov je oveľa vyššia ako chemických katalyzátorov. Napríklad reakcie spaľovania potravy, ktoré by inak prebiehali len pri vysokých teplotách (pri horení), v živých organizmoch prebiehajú postupne, cez jednotlivé medzistupne, <u>pri 37 °C</u>.

Popri názve *enzým* sa (napr. v nemčine a ruštine) používa aj *ferment* (termín zaviedol Justus Liebig), pripomínajúci súvislosť s kvasením.

<u>Štruktúra enzýmu:</u>

Všetky doteraz preskúmané a izolované enzýmy sú bielkoviny (proteíny). Niektoré sa skladajú z nasledujúcich častí:

apoenzým – vysokomolekulová neaktívna bielkovinová časť enzýmu,

koenzým – nízkomolekulová nebielkovinová zložka enzýmu, nevyhnutná pre katalytickú schopnosť (ióny kovov, organické molekuly, vitamíny).

Enzýmy sa zatrieďujú do šiestich hlavných skupín, podľa druhu reakcie, ktorú katalyzujú:

1. oxidoreduktázy *reakcie spojené s oxidáciou alebo redukciou,*

2. transferázy *reakcie spojené s prenosom časti molekuly,*

3. hydrolázy *reakcie spojené so štiepením molekuly za prítomnosti vody,*

4. lyázy *reakcie spojené so štiepením molekuly inak ako hydrolyticky (rozklad bielkovín na peptidy pomocou* trypsínu *– súčasť trávenia),*

5. izomerázy *reakcie spojené s vnútromolekulovými zmenami,*

6. ligázy *reakcie spojené so zlučovaním dvoch molekúl,*

Inhibítory - **látky znižujúce aktivitu enzýmu**

Inhibícia enzýmov môže byť:
a) vratná (reverzibilná) – aktivita enzýmu po odstránení inhibítora sa dá obnoviť,
b) nevratná (ireverzibilná) – aktivitu enzýmu nie je možné obnoviť.

Inhibícia enzýmov zapríčiňuje otravy v ľudskom a živočíšnom organizme.