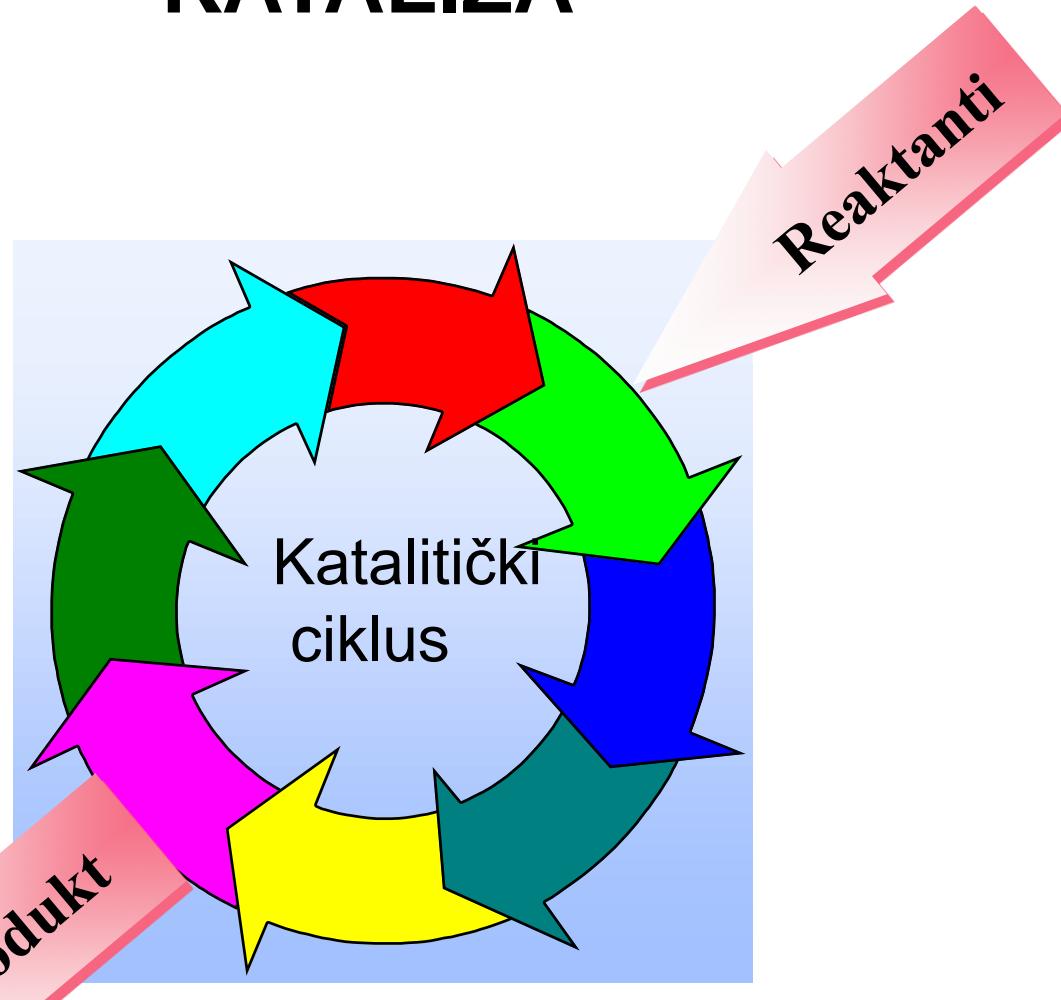


KATALIZA



Katalizator je supstanca koja ubrzava hemijsku reakciju **ne menjajući Gibsovu slobodnu energiju ukupne reakcije**, proces se naziva kataliza a reakcija u kojoj ušestvuje katalizator je katalizovana reakcija.

Definicija po IUPAC



Katalizator menja reakcioni put reakcije!!!!



$$\Delta G^\circ = 2(-395) - (0) - 2(-297) = -196 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 2.3 \cdot 10^{34}$$

Reakcija je spontana, ali uprkos tome proces je veoma spor i zahteva veoma visoku energiju aktivacije!

Ako je u sistemu prisutan NO, reakcija će se ubrazati jer će se promeniti mehanizam reakcije:



$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2][\text{SO}_2] \quad \text{Ukupna brzina procesa}$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] - k_2 [\text{NO}_2][\text{SO}_2] \quad \text{Stac. stanje}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{2k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{SO}_2]}$$

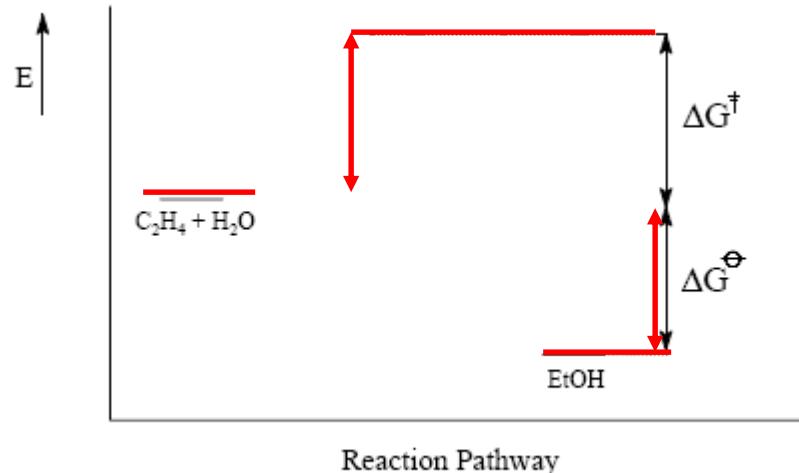
$$\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = k_2 [\text{SO}_2] \frac{2k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{SO}_2]} = 2k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

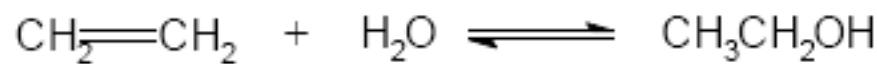


$$\Delta G^\ominus = -6 \text{ kJMol}^{-1}$$
$$K = 11.3$$

Reakcija je spontana jer je $\Delta G < 0$ ali se nedešava !!!!

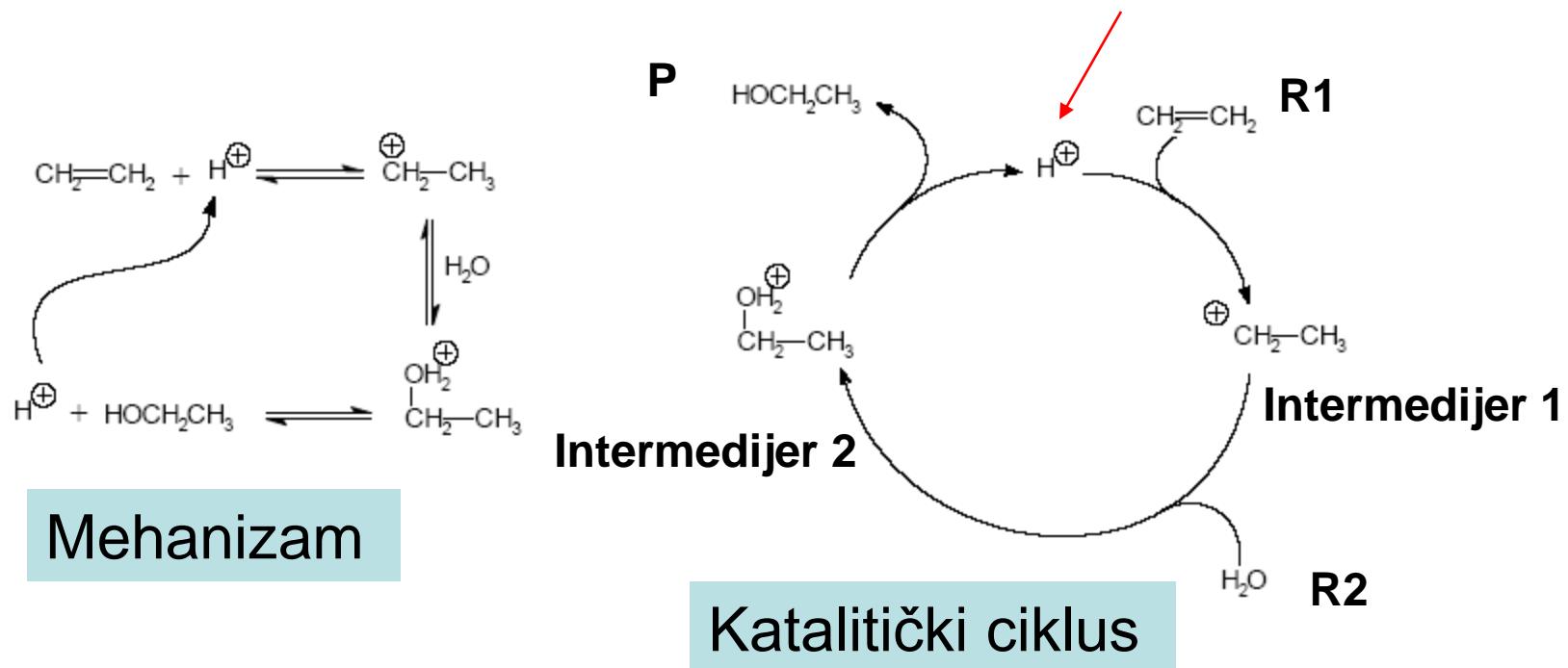
Voda i etilen ne reaguju ! Ova reakcija ne može da dostigne ravnotežu zbog toga što je aktivaciona barijera ΔG^{++} visoka. Reakcija uključuje interakciju elektronima bogatog sistema ($\text{C}=\text{C}$) sa nukleofilnim agensom kakva je voda (H_2O). Nema jednostavnog mehanizma kojim se od ovih reaktanata gradi produkt.





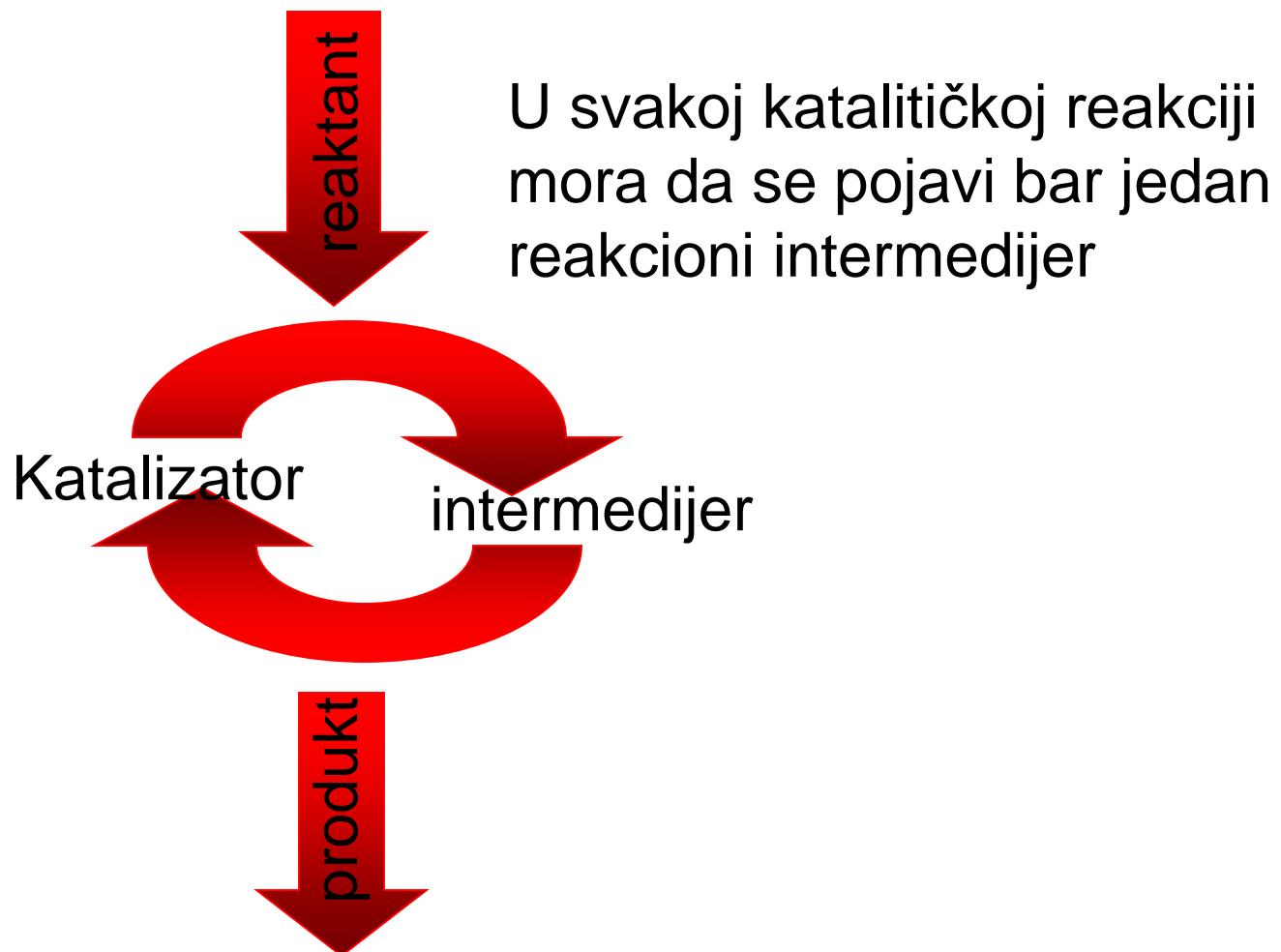
$$\Delta G^\ominus = -6 \text{ kJMol}^{-1}$$
$$K = 11.3$$

Ovu reakciju katališu H^+ joni.



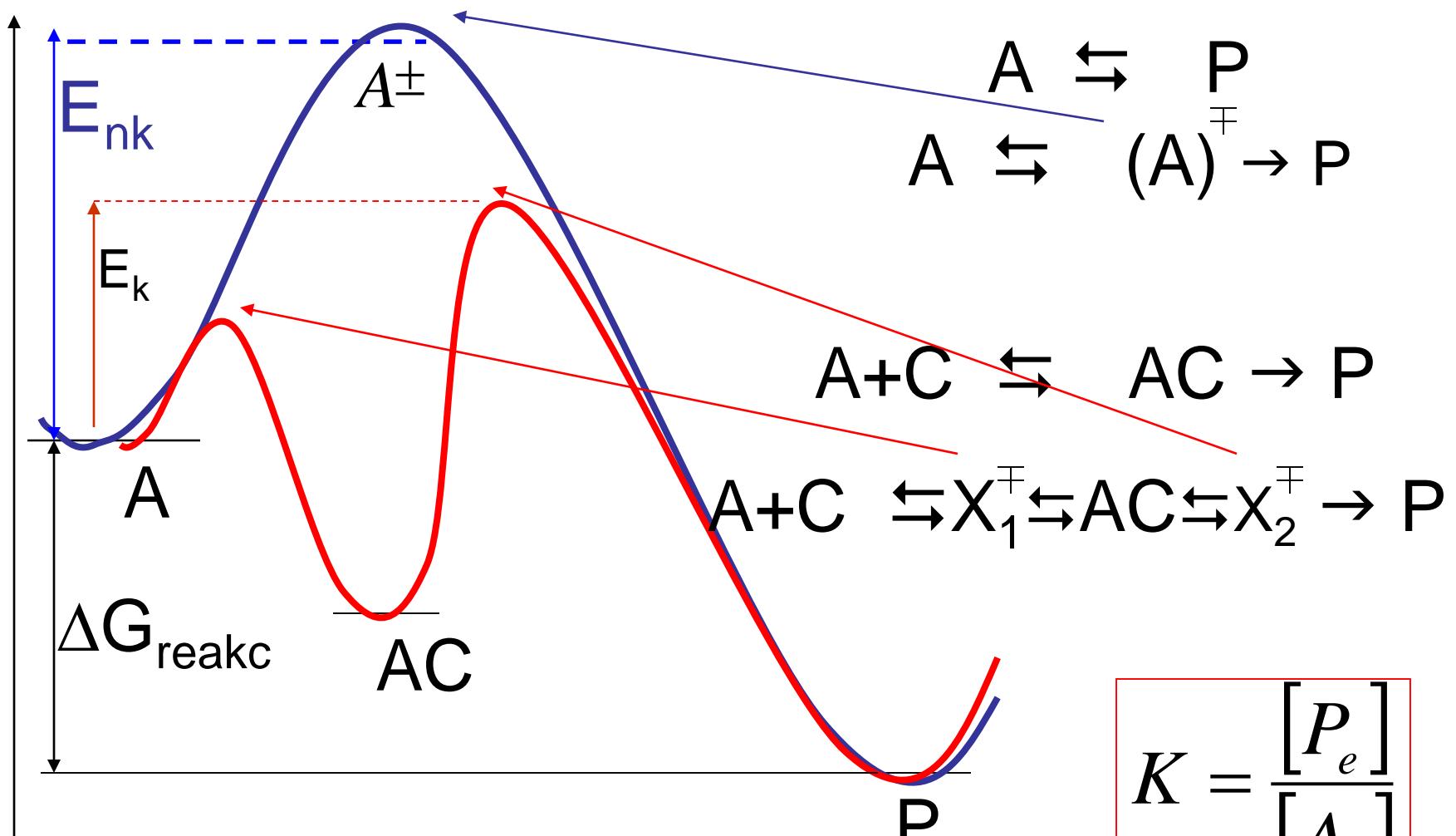
Jednostruki katalitički ciklus

Najjednostavniji katalitički ciklus



Energetski dijagram katalitičke reakcije

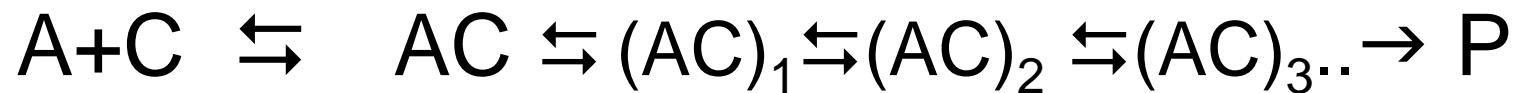
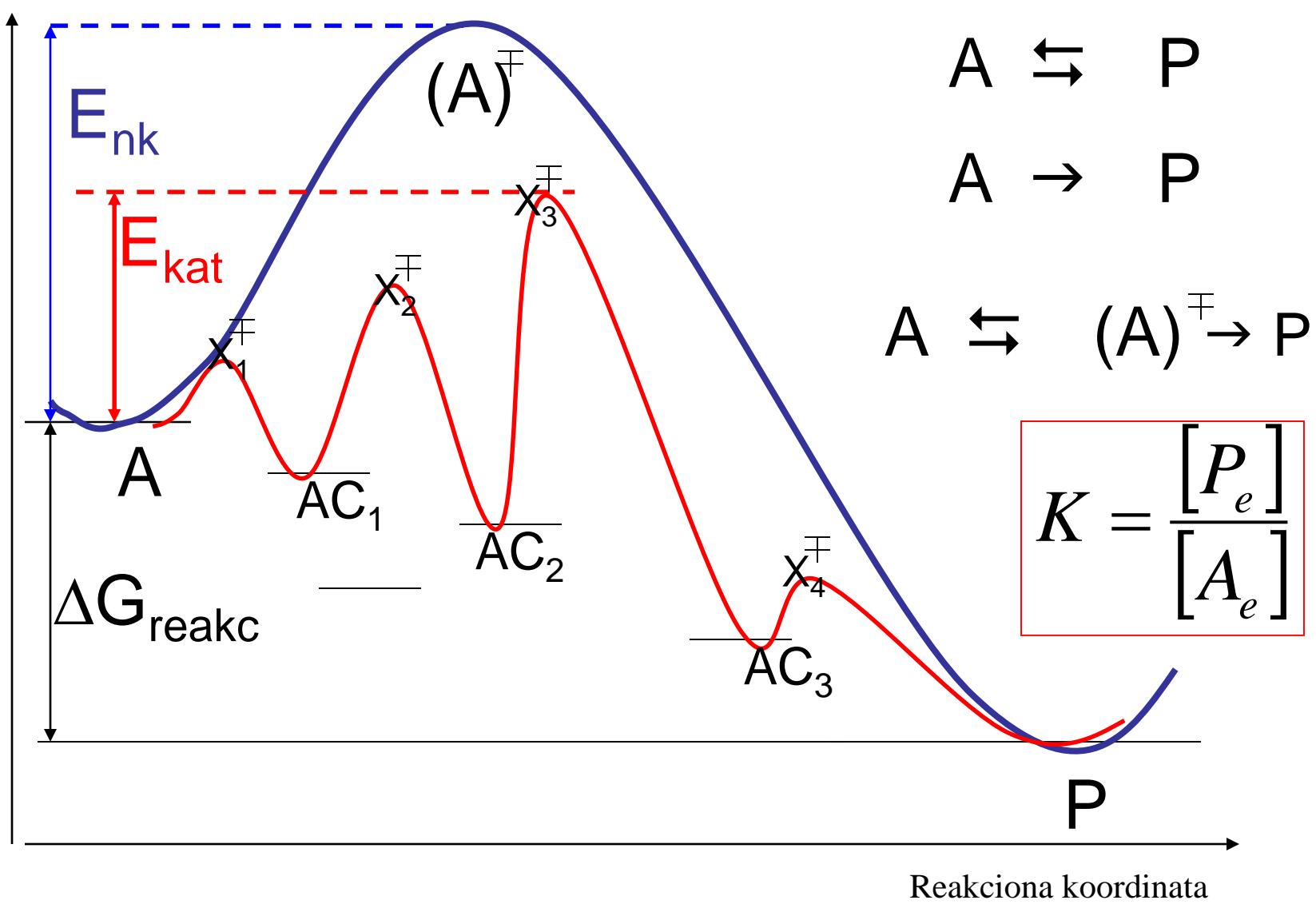
- Generaliyovani opis energetskog puta svih katalitičkih reakcija



$$K = \frac{[P_e]}{[A_e]}$$

Reakciona koordinata

$$-RT \ln K = \Delta G_{reak}^0$$



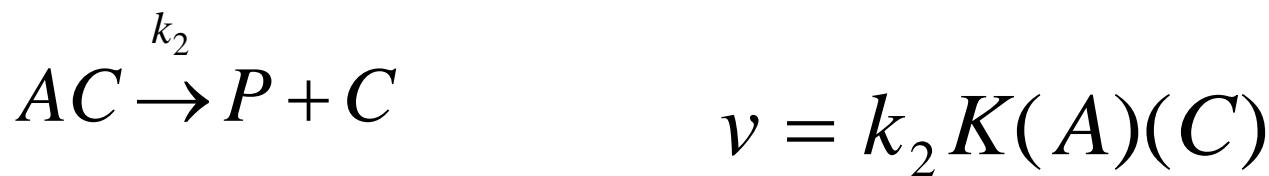
Primer katal. Reakcije sa više intermedijera

Nekatalizovana reakcija



$$\nu = k(A)$$

Katalizovana reakcija



Iz prethodnog izraza postaje očigledno da će brzina razlaganja supstance A u prisustvu supstance C biti veća od brzine direktnе transformacije A u produkte, ako je $k_2 K > k$. Budući da je $k_1 \gg k_{-1}$, $K \gg 1$, sledi da navedeni uslov znači da će, u slučaju brze ravnoteže, proces u kome učestvuje supstanca C biti brži od direktnog formiranja produkata iz reaktanta A.

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

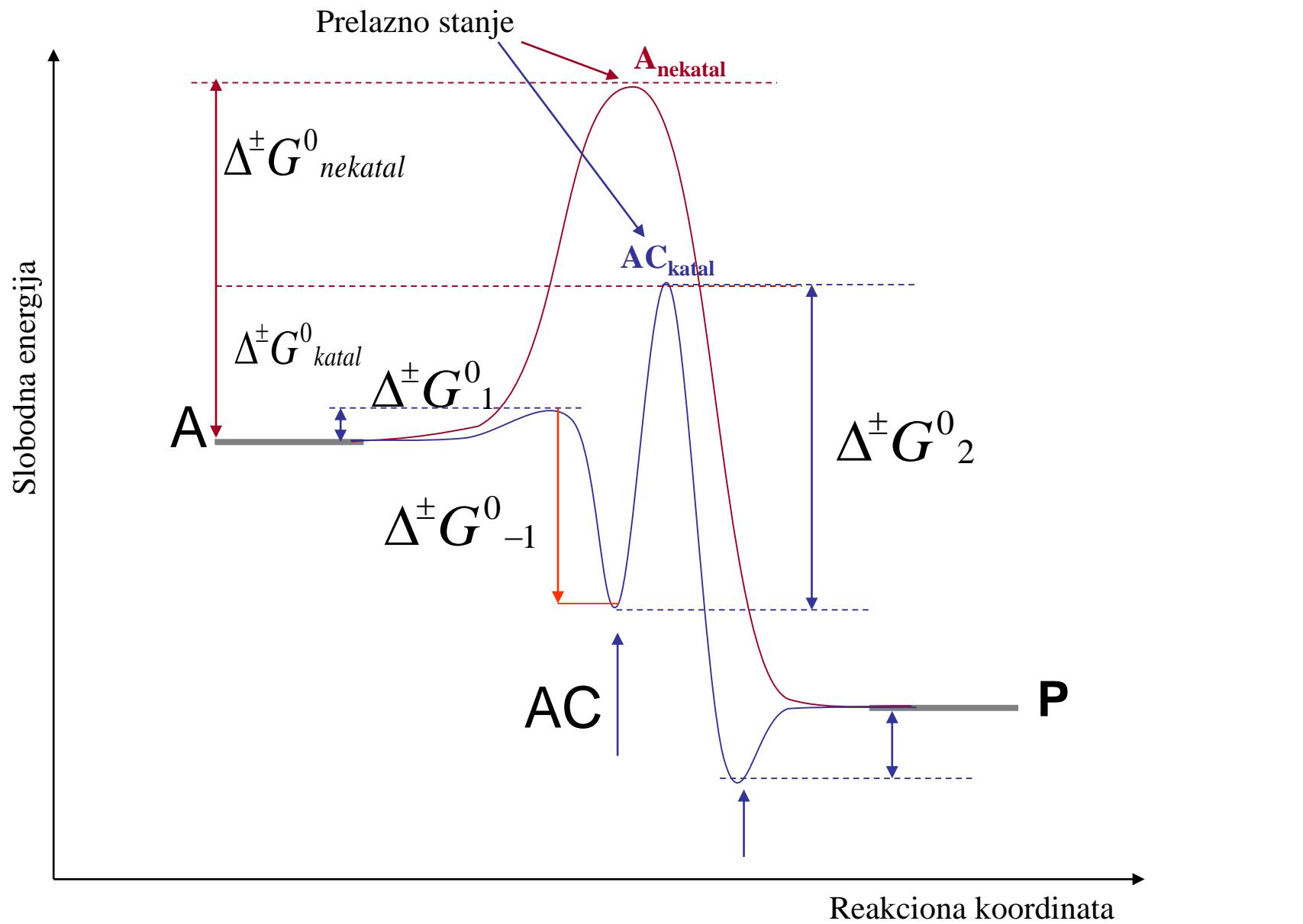
$$E_2 - (E_{-1} - E_1) = E_{katal}$$

Prema detaljnijoj teoriji konstante brzine, energije aktivacije su proporcionalne slobodnoj energiji formiranja aktivirnog kompleksa odgovarajuće elementarne reakcije:

$$\Delta^\pm G^0_2 - (\Delta^\pm G^0_{-1} - \Delta^\pm G^0_1) = \Delta^\pm G^0_{katal}$$

**GENERALNO: ENERGIJA AKTIVACIJE
KATALIZOVANOG PROCESA ĆE ZAVISITI OD
KATALIZATORA ODNOSNO OD MEHANIZMA
KATALITIČKE REAKCIJE**

$$\Delta^\pm G^0_2 - (\Delta^\pm G^0_{-1} - \Delta^\pm G^0_1) = \Delta^\pm G^0_{katal}$$





$$\frac{d(P)}{dt} = k(A) = v_{nekatal}$$



$$\frac{d(P)}{dt} = k_2(AC) = v_{katal}$$

$$v_{nekatal} < v_{katal}$$

AC Arenijusov intermedijer



$$\frac{d(P)}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} (A)(C)$$

AC vant Hofov intermedijer

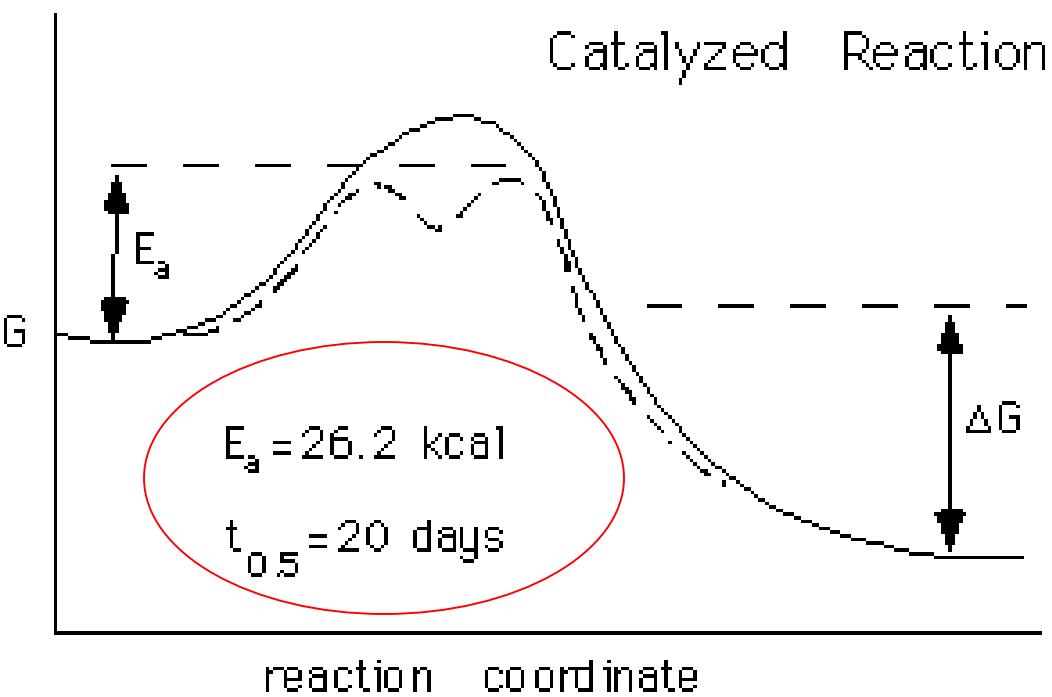
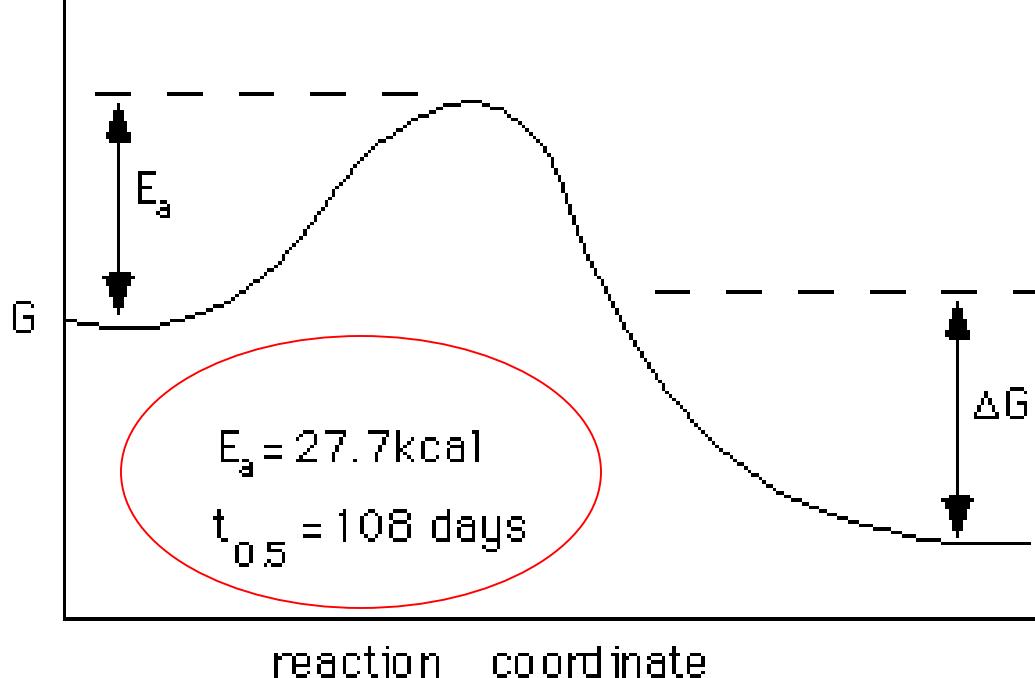


$$\frac{d(P)}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} (A)(C)$$

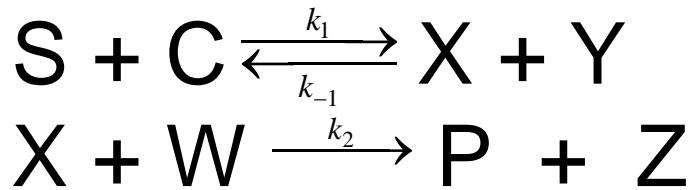


Katalisana

nekatalisana

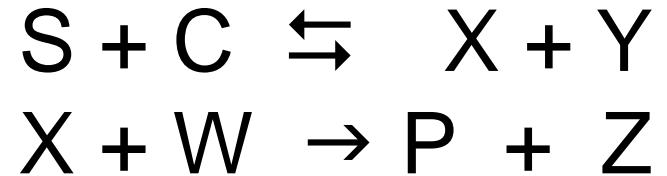


Katalizovane reakcije se dešavaju po mnogobrojnim različitim mehanizmima, ali postoji ipak jedan osnovni mehanizam koji se često može primeniti na mnogobrojne reakcije jednog reaktanta koji se katališe na nekoj površini, enzimom kiselinom ili bazom.



- ❖ S je reaktant koji se u katalizi često naziva supstrat
- ❖ C je katalizator
- ❖ X i Y su intermedijeri
- ❖ W je drugi reaktant
- ❖ P i Z produkti reakcije

Šema daje samo kinetički značajne stupnjeve da bi se kinetika pojednostavila uzima se da poslednji stupanj nema povratnu reakciju.



$k_2(X)(W) \ll k_1$, $k_{-1}(X)(Y)$ Arenijusov intermedijer
intermedijer X je prisutan u znatnoj količini jer se sporo
troši u drugom stupnju.

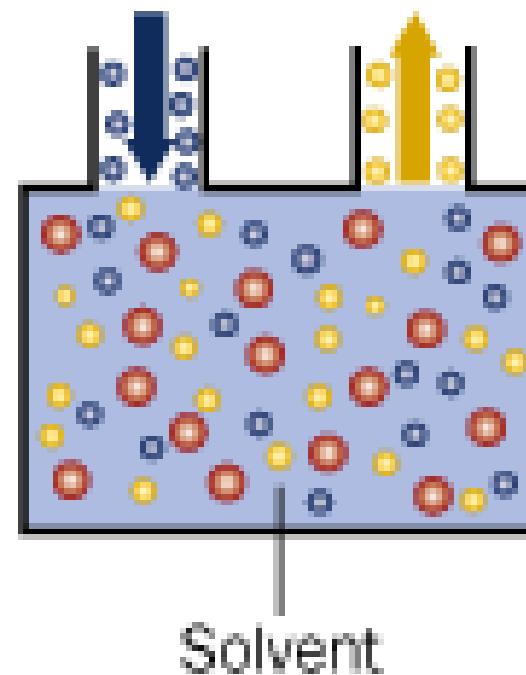
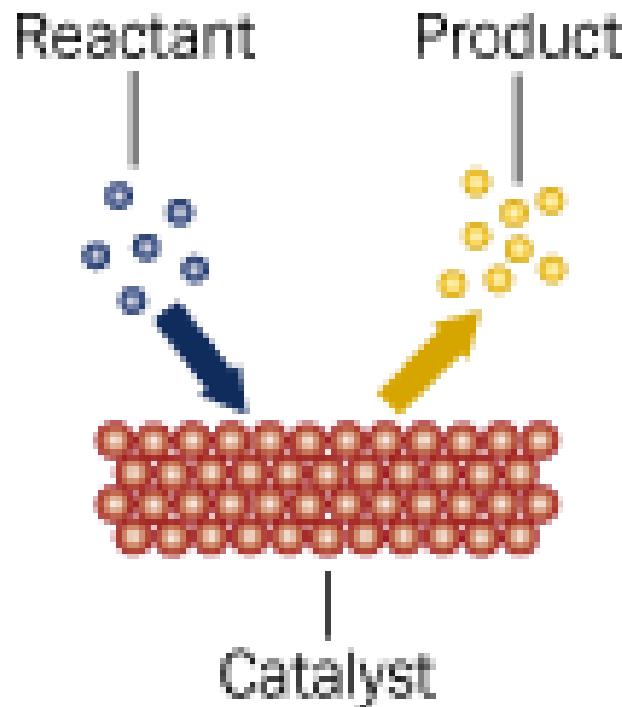
K_1 , $k_{-1}(X)(Y) \ll k_2(X)(W)$ Vant Hofov intermedijer
intermedijer koncentracija X vrlo mala jer se brzo troši u
drugom stupnju

- Tipovi katalizatora

Klasifikacija prema faznom sastavu sistema

Homogena - sve komponente sistema u jednoj fazi

Heterogena – komponente sistema se nalaze u više faza



Tipovi katalize & katalitičkih reakcija

- Klasifikacija bazirana na fizičkom stanju sistema:
 - gas
 - tečno
 - čvrsto
- Klasifikacija bazirana na prirodi katalizatora:
 - Neorganski (gasovi, metali, metalni oksidi, soli kiseline baze itd.)
 - Organski (organske kiseline, baze, enzimi itd.)
- Klasifikacija prema faznom sastavu sistema C
 - Homogena - sve komponente sistema u jednoj fazi
 - Heterogena – komponente sistema se nalaze u više faza
- Klasifikacija prema načinu na koji katalizator deluje
 - Kiselo –bazna kataliza
 - Enzimska kataliza
 - Fotokataliza
 - Electrokataliza , itd.

Heterogena kataliza , Homogena kataliza, homogeno-heterogena kataliza i Biokataliza

Heterogena kataliza

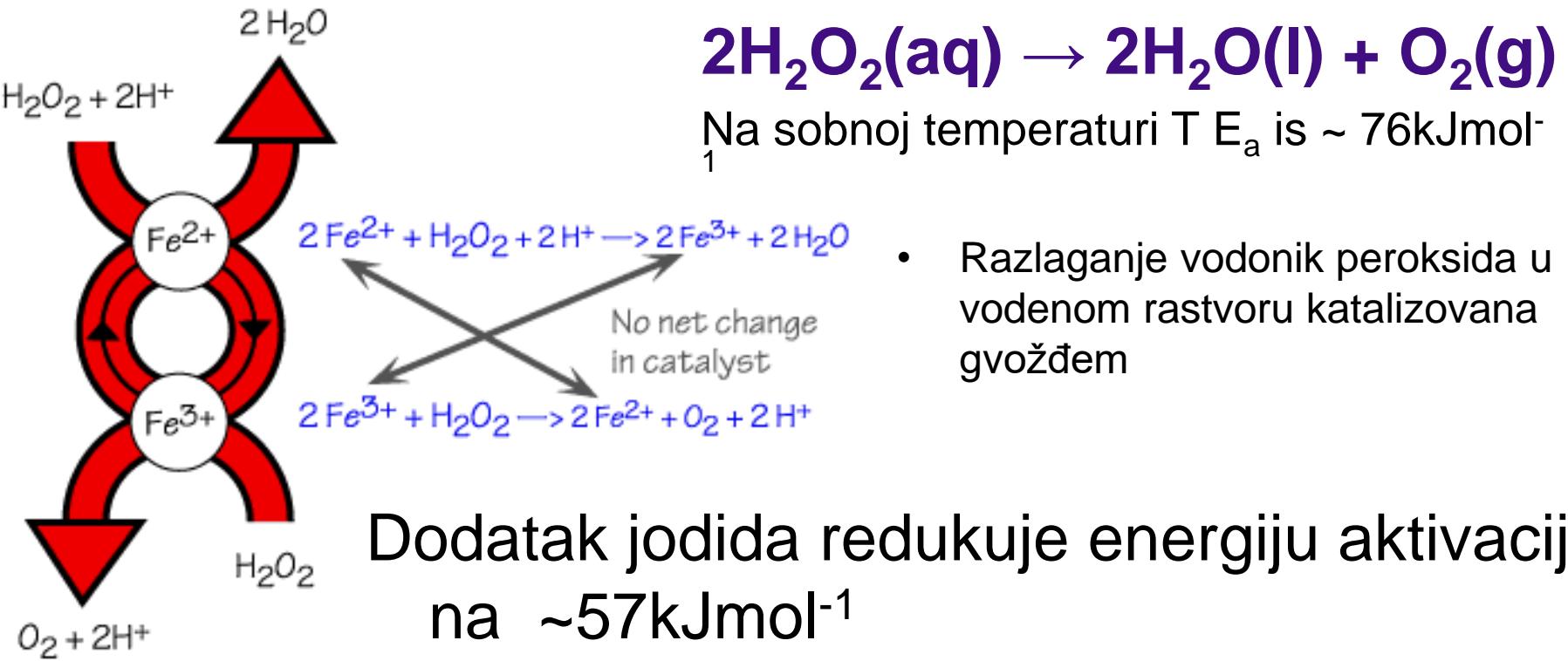
- katalizator i reakztant su u dve različite faze
- Rasподела кatalitički “aktivnih centara”
- Visoka temperatura

Homogena kataliza

- Reaktant i katalizator su u istoj fazi, najčeće tečnoj fazi, jedna vrsta aktivnih centara
- Umereni reakcioni uslovi

Biokataliza

- Odvija se skoro uvek u vodenim rastvorima
- Vrlo blagi reakcioni uslovi
- Odvija se na izolovanom enzimu ili u živom organizmu



Dodatak jodida redukuje energiju aktivacije na ~57kJmol⁻¹

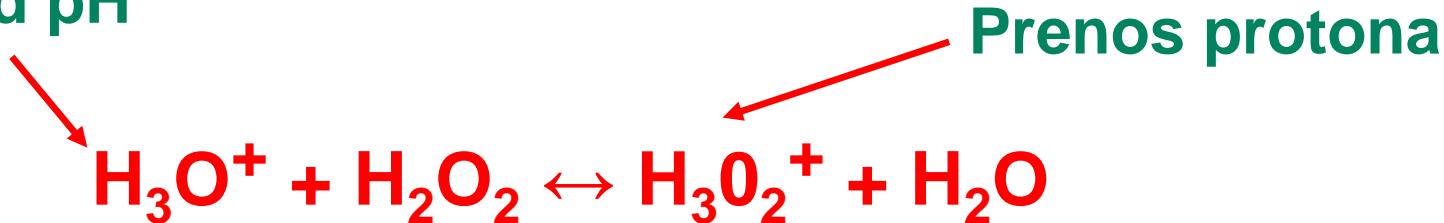
Brzina reakcije raste za faktor 2000!

Dodatak enzima katalaze redukuje energiju aktivacije na ~8 kJmol⁻¹

Brzina reakcije se povećava za faktor 10¹⁵ !!!



Zavisi od pH



Odl stupanj

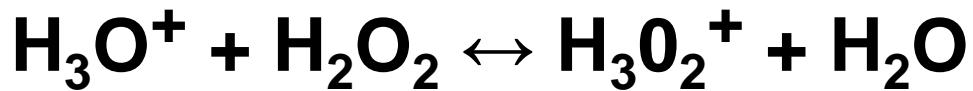


Prenos protona

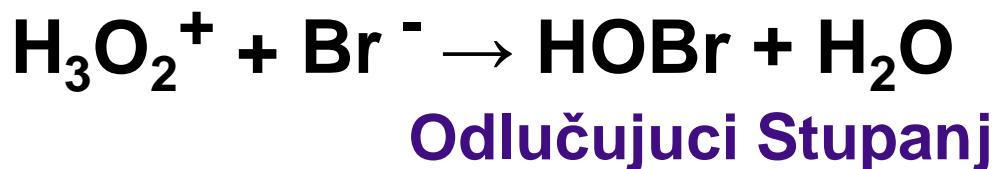
Katalizator se
regeneriše



Pred-ravnoteža

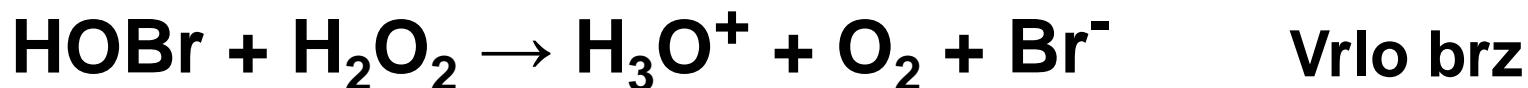


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}_2^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}$$



$$\nu = k[\text{H}_3\text{O}_2^+][\text{Br}^-]$$

spor



Uzimajući: $K = \frac{[H_3O_2^+]}{[H_2O_2][H_3O^+]}$

Može se izraziti $[H_3O_2^+] = K[H_2O_2][H_3O^+]$

Zbog odlučujućeg stupnja: $v = k[H_3O_2^+][Br^-]$

Ukupna brzina procesa je:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[H_3O_2^+][Br^-]$$

Zamenom za $H_3O_2^+$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = kK[H_2O_2][H_3O^+][Br^-]$$

Dobiće se efektivna brzina: $\frac{d[O_2]}{dt} = k_{eff}[H_2O_2][H_3O^+][Br^-]$

Ea zavisi od proizvoda kK, promena halida dovešće naravno do promene energije aktivacije ove reakcije.

Istorijске činjenice o katalizi, vremenski tok katalitičkih otkrića

Najraniji katalitički procesi

-6000 dobijanje piva iz slada

-3000 dobijanje vina

-2000 alkoholna pića

hleb i drugi proizvodi

Vinsko sirće

-800 Sir

1850 jogurt

enzim u sladu

vrenje šećera iz groždja

fermentacija različitih
ugljenih hidrata

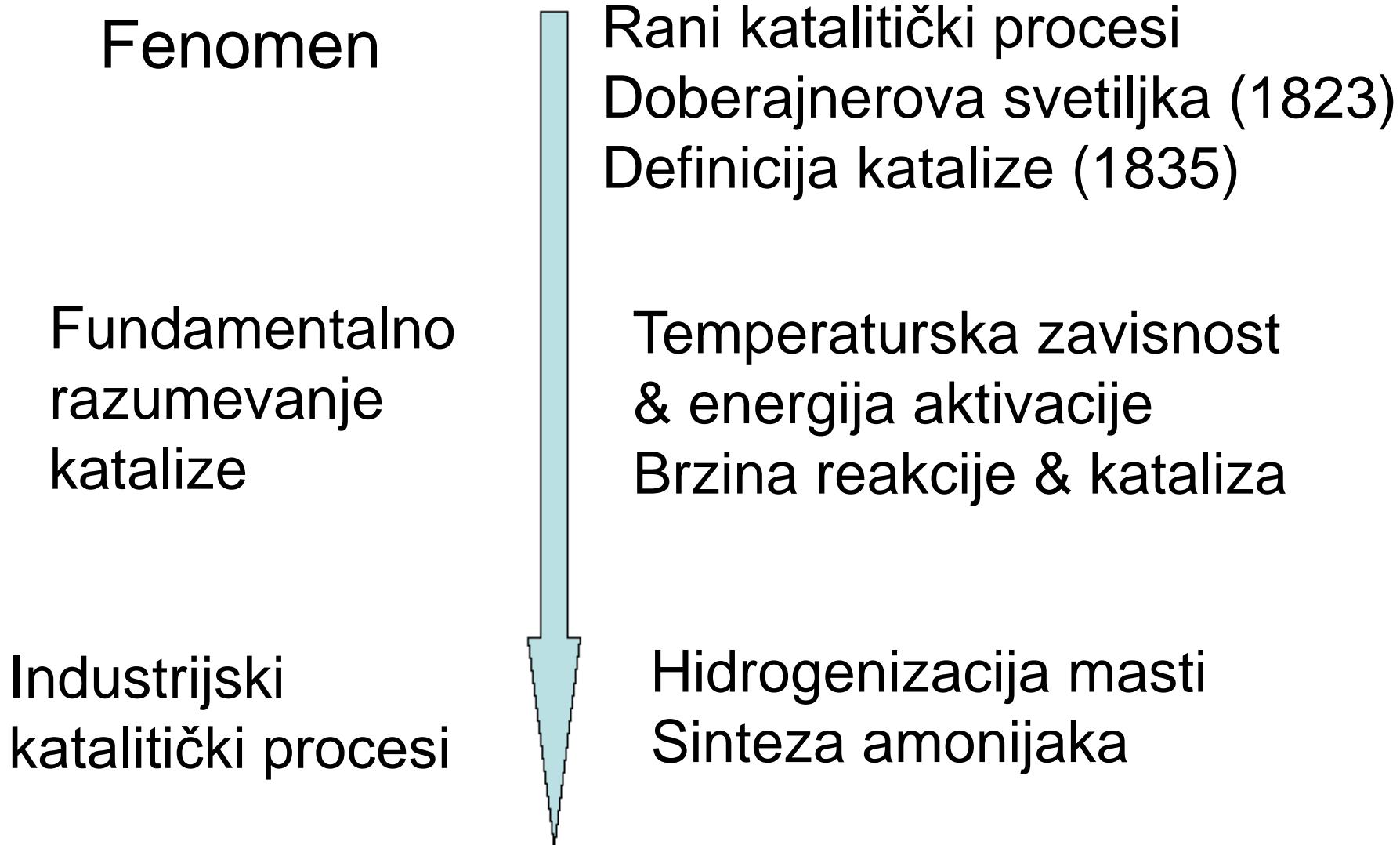
pekarski kvasac

fermentacija alkohola,
acetobakter –'

hidroliza kazeina , himozin
iz mleka konverzija lakoze
u laktonsku kiselinu ,

Lactobacillus

Hronološki prikaz razvoja, razumevanja i primene katalitičkih procesa



Johann Wolfgang Dobereiner (1780-1849)

Dobio nekoliko kg platine od vojvode Karl August-a iz Vajmara

- 1816 konverzija alkohola do sirćetne kiseline / Pt žica
- 1832 konverzija alkohola do acetaldehida / Pt žica

Proizveo je H₂ Reakcijom Zn i sumporne kiseline (25%)
Proizvedeni vodonik je skupljao u sundjerastoj Pt



Deberajnerova
svetiljka



U Nemačkoj i Engleskoj
samo za 5 godina bilo je
prodato 20.000 ovih
svetiljki



Humphry Davy (1778-1829)

1817ispitivao reakcije gasa koje tpušta ugalj sa kieonikom i našao da su žce od, Pd Pt aktivne a od Co, Ag, Au, Fe neaktivne



Michael Faraday (1791-1867)

Ispitivao je reagovanje kiseonika i vodonika na površini platine



Jons Jakob Berzelius (1779–1848)

Berzelius' Ideja o "Katalitičkoj moći" (1835)

Sposobnost supstance "da probudi afinitet koji koji je zaspao na odredjenoj temperaturi, koji nije više prisutan.

Ideju je iskoristio da objasni konverziju skroba u šećer u prisustvu kiseline, razlaganje vodonik peroksida na metalima, konverziju etanola u sirćetu kiselinu na Pt. Uporebio je izraz "kataliza" kao analogiju sa izrazom "analiza"

Vereovao je da je kataliza uobičajen proces ne samo u neorganskom već i u organskom svetu, i da se u živim organizmima biljkama i životinjama odvijaju hiljade katalitičkih procesa.



Wilhelm Ostwald (1853-1932)

Studirao hemiju, 1881. postao profesor Fizičke hemije u Lajpcigu.

Dobio Nobelovu nagradu 1909. godine
“kao priznanje za svoj rad u oblasti katalize i istraživanja fundamentalnih principa koje utiču na hemijsku ravnotežu i brzine hemijskih reakcija ”

Ostwald'ova definicija katalize (1894)

**Osnivač
savremene fizičke
hemije**

Kataliza je proces ubrzanja spore hemijske reakcije pod dejstvom strane supstance ubrzanje se dogodja bez promene energije, na kraju reakcije strana supstanca se može otkloniti iz sistema

Rani industrijski katalitički procesi

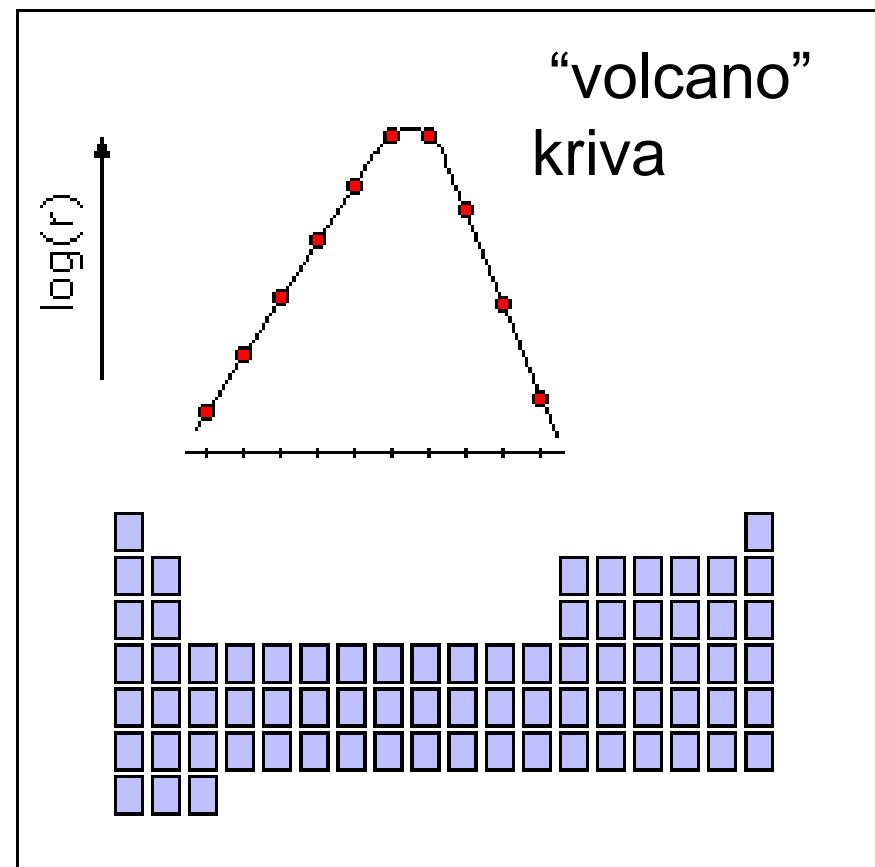
1750 H ₂ SO ₄	NO, NO ₂
1870 H ₂ SO ₄	SO ₂ oks. Pt
1880 Dikon proces (Cl ₂ iz HCl)	ZnCl ₂ /CuCl ₂
1885 Klausov proces (H ₂ S i SO ₂ do S)	Boksit Al ₂ O ₃
1900 Hidrogenizacija masti	Ni
Metan iz sintetskog gasa	Ni
1910 utečnjavanje uglja	Fe
Sinteza amonijaka (Haber-Bosch)	Fe/K
NH ₃ oksidacija do azotne kiseline	Pt



Paul Sabatier (1854 - 1941)

Nobelova nagrada za hemiju 1912.
Zajedno sa V. Grignard "za njihov metod
hidrogenizacije organskih jedinjenja "
Margarin!

Kada se različiti metali koriste za istu katalitičku reakciju , generalno brzina reakcije će zavisiti od položaja metala u periodnom sistemu.





Fritz Haber (1868-1934)

Nobelova nagrada za hemiju
1918.
"za sintezu amonijaka iz
elemenata"



Carl Bosch (1874-1940)

Nobelova nagrada za hemiju
zajedno sa F.
Bergius u 1931. godini.
"za doprinos uvođenja reakcija
pod pritiskom"

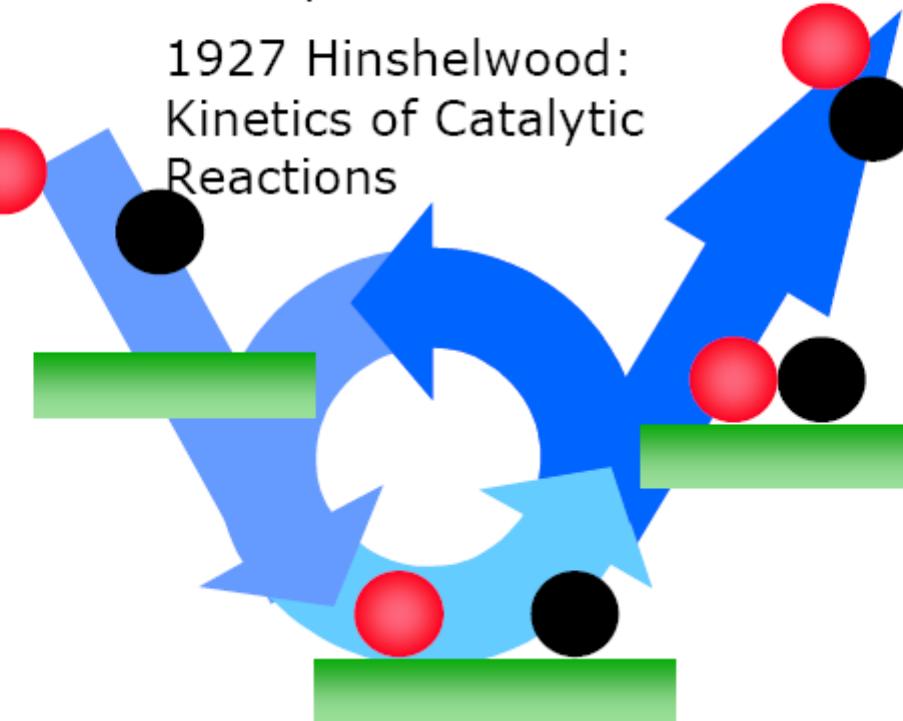
Langmuir - Hinshelwood Kinetics



Cyril Norman
Hinshelwood
1897 - 1967
Nobel Prize 1956

1915 Langmuir:
Adsorption Isotherm

1927 Hinshelwood:
Kinetics of Catalytic
Reactions



Irving Langmuir
1881 - 1957
Nobel Prize 1932

**Nobelova nagrada za
hemiju za 1956.
“za istraživanje katalitičkih
reakcija na površinama”**

**Nobelova nagrada za
hemiju za 1932.
“za istraživanje reakcija na
površinama”**

Heterogeni industrijski katalitički procesi

1920

Methanol synthesis (high pressure process)	Zn, Cr oxide
Fischer-Tropsch synthesis	Promoted Fe, Co
SO ₂ oxidation	V ₂ O ₅
Acetaldehyde from acetylene*	Hg ²⁺ /H ₂ SO ₄

1930

Catalytic cracking (fixed bed, Houdry)	Clays
Ethene epoxidation	Ag
Polyvinyl chloride*	Peroxide
Polyethene (low density, ICI)*	Peroxide
Oxidation of benzene to maleic anhydride	V
Alkylation*	HF/H ₂ SO ₄
Hydroformylation, alkene to aldehyde*	Co
Catalytic reforming (gasoline)	Pt

1940

Cyclohexane oxidation (nylon 66 production)*	Co
Benzene hydrogenation to cyclohexane	Ni, Pt
Synthetic rubber, SBR*	Li, peroxide
BNR*	Peroxide
Butylrubber*	Al

Heterogeni industrijski katalitički procesi

1950

Polyethylene (high density), Ziegler–Natta	Ti
Phillips	Cr
Polypropene, Ziegler–Natta	Ti
Polybutadiene, Ziegler–Natta	Ti
Hydrodesulphiding (HDS)	Co, Mo sulphides
Naphthalene oxidation to phthalic anhydride	V, Mo oxides
Ethene oxidation to acetaldehyde*	Pd, Cu
<i>p</i> -Xylene oxidation to terephthalic acid*	Co, Mn
Ethene oligomerization*	Co
Hydrotreating of naphtha	Co-Mo/Al ₂ O ₃

Ziegler (1898-1973) and Natta (1903-1979)



Nobelova nagrada za hemiju za 1963. "za njihovo otkriće u oblasti hemije i tehnologije polimera"



Heterogeni industrijski katalitički procesi

1960

Butene oxidation to maleic anhydride	V, P oxides
Acrylonitrile via ammoxidation of propene (Sohio)	Bi, Mo oxides
Propene oxidation to acrolein/acrylic acid	Bi, Mo oxides
Xylene hydroisomerization	Pt
Propene metathesis	W, Mo, Re
Adiponitrile via butadiene hydrocyanation*	Ni
Improved reforming catalysts	Pt, Re / Al ₂ O ₃
Improved cracking catalysts	Zeolites
Acetic acid from MeOH (carbonylation)*	Co
Vinyl chloride via ethene oxychlorination	Cu chloride
Ethene oxidation to vinyl acetate	Pd/Cu
<i>o</i> -Xylene oxidation to phthalic anhydride	V, Ti oxides
Propene oxidation to propene oxide*	Mo
Hydrocracking	Ni-W / Al ₂ O ₃
HT water-gas shift process	Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ /MgO
LT water-gas shift process	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃

Heterogeni industrijski katalitički procesi

1970

Methanol synthesis (low pressure, ICI)	Cu-Zn-Al oxide
Acetic acid from MeOH (carbonylation, low pressure process, Monsanto)*	Rh
Improved process for xylene isomerization	Zeolite
α -Alkenes via ethene oligomerization*/isomerization/metathesis (SHOP)	Ni, Mo
Improved hydroformylation*	Rh
Auto exhaust gas catalysts	Pt/Rh
L-DOPA (Monsanto)*	Rh
Cyclooctenamer (metathesis)*	W
Hydroisomerization	Pt/zeolite
Selective reduction of NO (with NH ₃)	V ₂ O ₅ /TiO ₂

Hererogeni procesi u zastiti životne sredine

Heterogeni industrijski katalitički procesi

1980

Gasoline from methanol process (Mobil)	Zeolite
Vinyl acetate from ethene and acetic acid	Pd
Methylacetate (carbonylation)*	Rh
Methylacrylate via t-butanol oxidation	Mo oxides
Improved coal liquefaction	Co, Mo sulphides
Diesel fuel from syngas	Co
Polyketone (from CO and ethene)*	Pd

1990



Geoffrey Wilkinson 1921-1996

Nobelova nagrada za hemiju za 1973. "za otkriće reakcije katalitičke hidrogenizacije na organometalnim jedinjenjima"



RYOJI NOYORI

Nobelova nagrada za hemiju za 2001. "za otkrića u oblasti asimetrične katalize "

2001.
2005.
2007.
G. ERTL – 2007
R. Heck 2010