ALTERNATOR
Misliti znanost.

Kataliza, ki omogoča moderni svet

8. 6. 2023

Number: 22/2023

Author:

- Matej Huš



Foto: Arne Hodalič

Obilje 20. stoletja nas je razvadilo, da so v vsakem trenutku dostopni domala vsi izdelki, ki jih je možno proizvesti, da se energija zdi brezmejna in poceni, potovanja pa na dlani. Enostavna dosegljivost je otopela razumevanje, kako izdelki nastanejo in od kod prihajajo. Medtem ko v javnosti še vztrajata zavedanje in vsaj okvirno poznavanje *obstoja* postopkov, ki dajejo končne izdelke – mize, steklenice, plastične vrečke in avtomobile –, je proizvodnja kemikalij odmaknjena daleč od oči javnosti. Debeli katalogi proizvajalcev kemikalij požanjejo zgolj zanimanje kemikov, medtem ko sta javnosti obstoj deset tisoč kemikalij in njihova uporaba tako samoumevna, da ji zanju sploh ni treba vedeti. Raznolikost kemijske proizvodnje omogoča koncept, o katerem slišimo nekaj malega v srednji šoli, potem pa šele ob nakupu avtomobila. Moderni svet je posledica katalize in katalizatorjev.

Svetovna zdravstvena organizacija ocenjuje (https://www.who.int/tools/compendium-on-health-and-environment/chemicals) , da obstaja 160 milijonov kemikalij, izmed katerih jih je 40.000–60.000 komercialno dostopnih. V tej nepregledni množici je Paretovo načelo še bolj ekstremno, saj približno desetina kemikalij zakrivi več kot 99 odstotkov vse proizvodnje in prometa. Kemična industrija je že sedaj druga najpomembnejša industrijska panoga na svetu, do leta 2030 pa pričakujejo podvojitev proizvodnje in prodaje kemikalij.

Večna tekma

Eno izmed najbolj univerzalnih pravil vesolja je težnja po zniževanju energije in povečevanju nereda. Čeprav to načelo v različnih vejah znanosti ubesedimo na različne načine, osnovni premislek ostaja enak. V fiziki se formalno zrcali v prvih

dveh zakonih termodinamike, ki pravita, da se energija nikoli ne uniči ali nastane, marveč le pretvarja, in da se v toplotno izoliranem sistemu (kar je tudi celotno vesolje) entropija – tako merimo nered – neizogibno povečuje. Kar v vsakdanjem življenju napačno razumemo kot zniževanje energije – avtomobil brez pogona se ustavi, nihala počasi obmirujejo, kemične reakcije spontano tečejo, ko se sprošča energija –, je zgolj posledica našega omejenega horizonta. Iz praktičnih razlogov se osredotočimo na *sistem*, ki nas zanima, čeprav istočasno razumemo, da je v resnici energija iz sistema zgolj odtekla v okolico in se *razpršila*.

Pri kemiji nas zanima, kaj se dogaja v kemijskem reaktorju, kdaj bo reakcija v njem tekla spontano, ne pa spremembe entropije in energije v celotnem vesolju. Zato je prikladna količina Gibbsova prosta energija, ki hkrati opisuje spremembo energije in entropije v sistemu. Kemične reakcije bodo spontane, če bo energija produktov manjša od energije reaktantov, hkrati pa se bo entropija povečala. V nasprotnem primeru jih bo treba gnati na silo, na primer z dovajanjem energije – in v celotnem vesolju se bo entropija spet povečevala. Kadar pa sta prispevka spremembe energije in entropije nasprotna, Gibbsova prosta energija omogoča enostavno oceno, kateri prispevek bo prevladal. Pri nizkih temperaturah para kondenzira, saj tako odda več energije, kot znaša kazen zaradi zmanjšanja nereda, pri višjih temperaturah pa je ravnotežje potisnjeno proti plinasti fazi in tedaj je prispevek entropije pomembnejši.

S spontanostjo kemičnih reakcij se ukvarja termodinamika. Ta neprizadeto ugotovi, da je pretvorba vseh živih bitij v ogljikov dioksid in vodo spontan proces. To se resda zgodi v požarih, sicer pa je ljudem v povprečju danih 80 let, preden se razgradimo do termodinamično najugodnejših produktov. Povsem enak premislek lahko opravimo na kosu železa, ki bi želelo postati železov oksid, a le počasi rjavi. Po drugi strani pa uprašeno železo zlahka zagori, podobno kot seno ali žagovina.

Zakaj torej svet obstaja v svoji raznolikosti, ne pa kot mrtva krogla oksidov ali – na galaktični skali – v popolnost spolirane železne krogle? Navsezadnje je železo-56 najstabilnejši izotop, v katerem so protoni in nevtroni najmočneje vezani. To pomeni, da se bodo dolgoročno, v milijardah milijard let, vanj pretvorili vsi drugi elementi.

Razlog je preprost. Termodinamika ne ve ničesar o *hitrosti* kemičnih reakcij, s čimer se ukvarja kemijska kinetika. Pretvorba v najstabilnejše produkte, dasiravno spontana, je lahko prepočasna za praktične namene. V takih primerih bi naivno povišali temperaturo in tlak ter upali, da bo reakcija hitrejša. To se zgodi, a včasih ni ekonomično, praktično ali sploh izvedljivo. Tudi ni redko, da se reaktanti hitreje pretvorijo v kakšne druge produkte, ki sploh niso najstabilnejši. V človeškem telesu smo temu priče vsakodnevno. Pri prebavi kompleksnih ogljikovih hidratov se ti razgradijo, a ne takoj do najstabilnejšega ogljikovega dioksida, temveč sprva do enostavnih sladkorjev, katerih usoda je odvisna od energetskih potreb v telesu. Morda bodo svoje življenje nadaljevali kot maščobne kisline ali pa kot gorivo v mitohondrijih. Tekmovanje med kinetično favoriziranimi produkti, ki nastajajo *najhitreje*, in termodinamično najugodnejšimi produkti, ki so *najstabilnejši*, je ključni del življenja in nasprotje, ki ga izkoriščajo katalizatorji.

Srečna naključja

Davno preden je kemija postala samostojna veda, je nemški zdravnik in botanik Valerius Cordus leta 1552 ugotovil (https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63805-7) , da je z žvepleno kislino alkohole možno pretvoriti v etre. Leta 1781 je Antoine Augustin Parmentier opazil, da krompirjev škrob v vodi, če primeša vinski kamen, sčasoma dobi sladek okus. Znameniti nemški kemik Johann Wolfgang Döbereiner je kasneje ugotovil, da škrob povre v alkohol, vmesna stopnja pa je sladkor. To je verjetno najstarejša katalizirana reakcija, ki so jo poznale že zgodnje civilizacije, ko so z dodatkom kvasovk proizvajale alkoholne pijače. V 19. stoletju se je nadaljevalo odkrivanje kemijskih reakcij, ki so potekale le ob dodatku snovi, ki se med reakcijami dozdevno niso spreminjale, pri čemer niso opazili nobenih sistematičnih zakonitosti. Louis-Jacques Thenard je ugotovil, da pri spontani fermentaciji naravnih raztopin sladkorjev nastane snov, ki je podobna kvasu, in nato omogoča fermentacijo tudi čistih sladkorjev. Prepričan je bil, da gre za živalsko snov, saj je vsebovala dušik, a mu ni uspelo razložiti, kako omogoča pretvorbo sladkorjev v alkohol in ogljikov dioksid. Thenard ni vedel, da je odkril *encime*, a to ga ni ustavilo. Njegovo delo je razširil Louis Pasteur, sam pa je nadaljeval poskuse z alkoholnim vrenjem in razpadanjem vodikovega peroksida. Skupaj s Pierrom-Louisom Dulongom sta med drugim leta 1823 ugotovila, da na platini vodik in NO_2 reagirata v amonijak.

Raziskave čudežnih lastnosti platine so bile v polnem teku. Različni znanstveniki so odkrili številne reakcije, ki jih je omogočala, pri čemer nihče ni zares razumel, kaj se dogaja. Döbereiner je pravilno domneval, da ima platina neko aktivnost, ki se med reakcijo ne porablja in bi teoretično omogočala neskončno uporabo. Šele William Henry je leta 1825 ugotovil, da to ni res in da nekatere spojine, zlasti žveplove in ogljikove, njeno aktivnost počasi ustavijo. Platino *zastrupijo*, reakcijo *inhibirajo*.

Do konca 19. stoletja je postalo jasno, da čudežnih lastnosti nima zgolj platina. Številne kovine (baker, železo, nikelj, kobalt), različni oksidi, ogljik in nekatere kisline so prav tako pospeševali kemične reakcije. Razvilo se je živahno področje raziskav, ko so poizkušali napraviti red v razumevanju, katere snovi omogočajo katere reakcije in zakaj. Še vedno pa je platina ostajala nesporna kraljica področja, ki ga je že leta 1835 švedski kemik Jöns Jakob Berzelius poimenoval kataliza po grških besedah *katá* (dol, raz-) in *lýō* (odvežem, razvežem, podrem). Berzelius je katalizo opredelil (https://doi.org/10.1023/A:1025001809516) kot »sposobnost delovanja na druga telesa na način, ki se zelo razlikuje od kemijske afinitete; s tem delovanjem povzročajo razgradnjo teles in nastanek novih spojin v sestavah, v katerih niso vstopile«. Leto pozneje je Berzelius zapisal, da je do leta 1800 veljalo prepričanje, da na potek kemijskih reakcij vplivajo zgolj *afiniteta* (zastarela teorija za reaktivnost), toplota in svetloba, kasneje pa je to prepričanje zamajalo odkritje učinkov

elektrike in kopice snovi, ki so vplivale na kemijske reakcije. Njihovo sposobnost je imenoval katalitična moč (*pouvoir catalytique*). Berzelius je leta 1843 katalizo presenetljivo daljnovidno pripisal spremembam polarnosti atomov in električnim vplivom na katalizatorjih. Ni se zelo zmotil.

Razumevanje

Med velikane katalize sodi Paul Sabatier, ki je preizkusil številne žlahtne kovine v različnih oblikah (https://doi.org/10.1002/0471227617.eoc098.pub2) . Ugotovil je, da so nikelj in druge kovine iz platinaste skupine posebej pripravni za aktivacijo vodika in njegovo vezavo na druge molekule. Postopku pravimo katalitična hidrogenacija in je še danes eden najpomembnejših v kemični industriji. Za svoje odkritje je Sabatier leta 1912 prejel Nobelovo nagrado za kemijo. Hkrati je opazil, da so nekatere druge kovine katalizatorji za druge vrste reakcij. Znatne količine platine, ki sta ji dodana paladij in rodij, dandanes vozi naokoli vsak avtomobil z motorjem na notranje zgorevanje v svojem *katalizatorju*.

V katalizi poznamo Sabatierjevo načelo (https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.033) , da so najučinkovitejši katalizatorji takšni, ki reaktante vežejo ravno dovolj močno, a ne preveč. A prvotne razlage katalize so bile okorne in nespretne. Fizikalna teorija, ki so jo zagovarjali Jacques Duclaux, Henri Moissan in Wilhelm Ostwald, je katalizirane pretvorbe plinov razlagala z ujetjem njihovih molekul v votle dele poroznih kovin, kjer so se zaradi visoke temperature in stiskanja laže pretvorili v produkte. Georges Lemoine je leta 1877 ugotovil, da katalizatorji ne vplivajo na kemijsko ravnotežje, temveč zgolj na to, kako hitro se vzpostavi. Ostwald je nato leta 1894 pravilno trdil, da katalizatorji zgolj pospešujejo kemijske reakcije v smeri znižanja proste energije sistema, ne morejo pa povzročiti nastanka produktov, ki tudi sicer ne bi nastali.

Četudi to drži, fizikalna teorija katalize ne more pojasniti vsega, je menil Sabatier. V nasprotnem primeru bi bilo aktivno oglje s svojimi špranjami univerzalni katalizator, pa je daleč od tega. Bolj je verjel kemijski teoriji, da med reakcijo nastajajo različne nestabilne spojine, ki so na posameznih katalizatorjih lahko bolj ali manj stabilizirane. Nastanek teh spojin na površini katalizatorjev usmerja kemijsko reakcijo, kar še danes razlagamo zelo podobno. Katalizatorji spremenijo *mehanizem* kemijske reakcije, zato ima nižjo *aktivacijsko energijo*. Takšna reakcija je hitrejša. Hkrati lahko usmerjajo tudi nastanek produktov, saj je načeloma vedno možno pridelati več stabilnejših produktov. Katerega bo katalizator favoriziral, in to ni nujno najstabilnejši, opisuje lastnosti *selektivnost*, ki je ena izmed dveh najpomembnejših karakteristik vsega katalizatorja. Druga je *aktivnost*, ki ponazarja hitrost reakcije, ki poteka.

Hiter razvoj

V 20. stoletju je kataliza postala gonilo mlade vede, ki se je osamosvojila spon fizike in predrugačila svet – kemije. Katalitični postopki so postali industrijski, prelomnico pa predstavlja modernizacija pridobivanja žveplene kisline leta 1898. Za odkritja, ki so povezana s katalizo, je bilo podeljenih petnajst Nobelovih nagrad za kemijo (https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30074-0) . Ostwald je prvo prejel že leta 1909 za razumevanje osnovnih principov katalize, tri leta pozneje jo je dobil Sabatier za zgoraj omenjeno katalitično hidrogenacijo. Leta 1918 so prepoznali pomen postopka za katalitično pretvorbo dušika in vodika v amonijak, s katerim je Fritz Haber ob sodelovanju Carla Boscha omogočil izdelavo umetnih gnojil. Karl Ziegler in Giulio Natta sta bila leta 1963 nagrajena za organokovinske katalizatorje, ki omogočajo polimerizacijo, kar je svetu prineslo poceni plastiko. Ernst Otto Fischer in Geoffrey Wilkinson sta nagrado dobila leta 1973 za odkritje nove vrste organokovinskih sendvič katalizatorjev.

Medtem je postalo jasno, da je živa sila v naravi v resnici *le* organska kataliza. Da v živih bitjih poteka na tisoče različnih kemijskih reakcij, vse dovolj hitro in pri sorazmerno blagih pogojih, so potrebni katalizatorji. To funkcijo opravljajo encimi, ki jih je evolucija iz aminokislin zgradila tako, da zelo selektivno in učinkovito katalizirajo vsak svojo reakcijo, pri čemer jih ne zmedejo niti zelo podobne molekule, ki so morda le zrcalna slika druga druge. Zgradbo proteinov lahko rutinsko določamo z analizo v kristalni obliki, za kar so Nobelovo nagrado leta 1946 prejeli James Sumner, John Northrop in Wendell Stanley. John Cornforth in Vladimir Prelog pa sta jo leta 1975 prejela za delo na področju stereokemije, torej zrcalnih oblik molekul.

Katalizatorji so povsod

Danes več kot 90 odstotkov vseh komercialno pomembnih kemikalij proizvedemo s katalitičnimi postopki. Kar se je začelo pred tisočletji s proizvodnjo vina in varjenjem piva, je večstomilijardna industrija. Nekateri katalizatorji v nišni proizvodnji so izjemno specifični. Spet drugi postopki so tako razširjeni, da gre proizvodnja v milijone ton. Zagotovo najpomembnejši katalitični postopek je pretvorba dušika in vodika v amonijak. Dušik je tako slabo reaktiven, da kljub uporabi železovih katalizatorjev še vedno terja temperature nad 400 °C in tlake nad 100 atmosfer, da se z vodikom spoji v amonijak. Samo za to reakcijo se letno porabita dva odstotka vse industrijsko dostopne energije, lani pa so tako proizvedli več kot 150 milijonov ton amonijaka. Levji delež so predelali v umetna gnojila, brez katerih bi bili lačni. Druga dva izjemno pomembna katalizirana procesa sta proizvodnji žveplene in dušikove kisline, ki uporabljata katalizatorje z vanadijem ter s platino in rodijem. Medtem ko je železo kljub odkritju učinkovitejših katalizatorjev ostalo motor proizvodnje amonijaka, saj je najcenejše, je proizvodnja žveplene kisline lep zgled napredka v razvoju. Zamenjala je že celo paleto katalizatorjev (dušikov oksid, pirit, platina in danes vanadijevi oksidi). Tudi proizvodnja plastike je tako poceni zaradi katalize, ki omogoča učinkovito polimerizacijo organskih molekul.

Pregled industrijskih postopkov bi lahko vlekli v nedogled, zato omenimo le še tri najpomembnejše. Medtem ko je frakcionirna destilacija surove nafte v javnosti znan postopek, pri katerem jo razstavimo na komponente, malokdo ve, da

ima le malo ustrezno kratkih molekul za bencinsko in dizelsko gorivo. Precej več ima dolgoverižnih, slabo reaktivnih molekul. Katalizirano krekiranje surove nafte, pri čemer dolgi ogljikovodiki razpadejo na krajše, rešuje to težavo. Soroden postopek je katalitični reforming, pri katerem se ogljikovodiki z nizkim oktanskim številom pretvorijo v odpornejše na klenkanje. Zadnji postopek v tej družini je hidrodesulfurizacija, s čimer se iz fosilnih virov odstranjuje žveplo. Tega v resnici izvedejo najprej, saj bi žveplo zastrupilo katalizatorje v preostalih postopkih, pa tudi pri uporabi žveplastih goriv bi se sproščal žveplov dioksid, ki povzroča kisli dež.

Obstajajo tudi katalizatorji, ki povzročajo škodo. Šele po več desetletjih uporabe klorofluoroogljikov (znameniti CFC-ji) v hladilnikih smo ugotovili, da njihovi razpadni produkti visoko v atmosferi izjemno učinkovito in dolgotrajno katalizirajo razpad ozona. Prepoved njihove uporabe, ki jo je prinesel montrealski protokol leta 1987, je še danes najuspešnejši primer usklajenega ravnanja držav za rešitev kakšnega okoljskega problema. In ozonska luknja se je resnično začela zmanjševati.

Razvoj novih katalizatorjev je še danes izjemno aktivno področje raziskav s tisoči katalizatorjev. V nekaterih primerih so katalizatorji trdni (heterogena kataliza), kar poenostavi ločevanje produktov, v drugih primerih so v istem agregatnem stanju kot reakcijska mešanica (homogena kataliza). Raziskave potekajo tako na novih sistemih kot na stoletje starih. To je razumljivo, saj vsaka izboljšava, četudi jo merimo v promilih, predstavlja občutne prihranke v industriji, ki letno proizvaja na stotine milijonov ton posameznih produktov. Po drugi strani pa se iščejo katalizatorji, ki bi omogočili učinkovito izvajanje postopkov, s katerimi skušamo popraviti posledice desetletij mačehovskega odnosa do narave. Značilen primer je hidrogenacija ogljikovega dioksida, s katero lahko toplogrednega nepridiprava spremenimo v ogljično nevtralna goriva, če le imamo na voljo zeleno energijo, čemur bo posvečen eden izmed prihodnjih prispevkov.

https://www.alternator.science/en/long/kataliza-ki-omogoca-moderni-svet/