

CHARAKTERIZÁCIA KATALYZÁTOROV NANESENÝCH NA POLYMÉRNÝCH NOSIČOCH

ROMAN FIŠERA a MILAN KRÁLIK

Katedra organickej technológie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 16. VI. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Porovnanie vlastností polymérnych a anorganických katalyzátorov
3. Základná charakterizácia polymérnych katalyzátorov
4. Molekulová prístupnosť
5. Kombinované metódy charakterizácie polymérnych katalyzátorov
6. Záver

1. Úvod

Pravdepodobne najvýznamnejšie použitie polymérnych katalyzátorov je pri výrobe metyl-terc.butyléteru (MTBE) z metanolu a izobuténu¹. Ďalšie aplikácie sú z oblasti acidobázickej katalýzy, z použitia polymérov ako nosičov enzýmov, komplexov organokovových zlúčenín, resp. dispergovaných kovov^{2,3}. Zaujímavá je napr. hydratacia olefínov a cykloolefínov⁴⁻⁶, konkrétne hydratacia cyklohexénu⁷, alebo nové syntézy s využitím makromolekulových katalyzátorov⁸. Polymérne materiály majú svoje uplatnenie tiež v analytickej chémii, pri čistení látok, v oblasti agrochemikálií, vo farmaceutickej oblasti a v mnohých iných oblastiach. Osobitnú, mimoriadne dôležitú úlohu začínajú zohrávať polymérne materiály v oblasti prípravy⁹ a delenia chirálnych zlúčenín¹⁰. Napriek rozmachu aplikácii polymérnych katalyzátorov, prác zaoberajúcich sa ich komplexnou charakterizáciou nie je veľa^{11,12}.

Charakterizácia katalyzátorov na báze polymérov je z veľkej časti podobná charakterizácii iných heterogénnych katalyzátorov (napríklad na báze kovov, oxidov kovov,

zeolitov a pod.)^{13,14}, ale má aj svoje špecifiká. Tieto špecifiká vyplývajú najmä z aplikácii polymérnych katalyzátorov v kvapalnom reakčnom prostredí, v ktorom väčšina polymérov vplyvom interakcie s kvapalným médiom mení svoju textúru^{11,12}. V tomto článku sa zameriavame najmä na odlišnosti v charakterizácii rigidných (klasických, najmä anorganických) tuhých katalyzátorov a katalyzátorov na báze polymérov, pričom dôraz je na mikroporézne polyméry aplikované v kvapalnom prostredí. Viaceré z metód charakterizácie dokumentujeme našimi skúsenosťami z tejto oblasti.

2. Porovnanie vlastností polymérnych anorganických katalyzátorov

Podobne ako anorganické materiály aj zosietené polymérne katalyzátory môžu byť rozdelené do dvoch textúrnych skupín:

1. Mikroporézne (gélového typu) materiály (stupeň zosietenia 2-8 %), v práškovej forme alebo v tvare guľčiek
2. Makroporézne materiály (stupeň zosietenia 8-20 %) v tvare guľčiek

Katalytické použitie polymérnych katalyzátorov výrazne závisí od prístupnosti aktívnych centier. Iba nízko zosietené polyméry (do 4 mólových %) majú dokonalú prístupnosť vnútorného povrchu. Avšak v dôsledku malej mechanickej pevnosti nízko zosietených polymérov sa v priemyselnom meradle používajú hlavne makroporézne materiály^{3,6}. Najvýraznejší rozdiel medzi polymérnymi a anorganickými katalyzátormi spočíva v schopnosti napučania polymérnych materiálov vo vhodnom kvapalnom médiu. Molekuly rozpúšťadla, resp. aj reakčných zložiek, prenikajú do polymérnej siete a vzniká napučaný gél. Vplyvom napučania polyméru sa zvýši vzdialenosť medzi jednotlivými polymérnymi reťazcami a zvýši sa prístupnosť vnútorného povrchu. Vyššia prístupnosť umožňuje vyšší stupeň funkcionalizácie a katalytickej aktivity v porovnaní s rigidnými materiálmi. Napríklad celková dĺžka polymérnych reťazcov typického kopolyméru styrénu s divinylbenzénom je až $1,4 \cdot 10^9 \text{ km} \cdot \text{g}^{-1}$ (desaťkrát viac ako vzdialenosť

Zem-Slnko) a merný povrch je $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Napučanie umožňuje prístupnosť tohoto veľkého povrchu molekulám difundujúcim cez polymér.

Porozita mikroporéznych materiálov alebo mikroporéznych frakcií makroporéznych materiálov nie je permanentná. Odpovedajúce mikropóry vznikajú napučaním a môžu byť uvažované ako prázdny objem medzi náhodne orientovanými polymérnymi reťazcami. Priemer takýchto mikropórov je rádovo v nanometroch. Okrem týchto „príležitostných pórov“ sa tu nachádzajú aj makropóry s permanentnou porozitou málo závislou na napučaní polyméru.

Aktívne centrá polymérnych katalyzátorov sú reprezentované zachytenými funkčnými skupinami a/alebo kryštálkami kovov dispergovanými v polymérnom nosiči. Najčastejšie používané skupiny sú $-\text{SO}_3\text{H}$ (kyslé katalyzátory), $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ (zásadité katalyzátory) a komplexy kovov (napr. fosfínové)^{2,3}. Všetky kovy, používané v anorganickej katalýze, sa môžu používať tiež v polymérnej katalýze. Kryštálky kovov v polymérnych katalyzátoroch sú obyčajne prístupné zo všetkých strán, čo zvyčajne spôsobuje vyššiu špecifickú aktivitu ako majú kovy na anorganických nosičoch. Kvôli už spomínanej malej mechanickej pevnosti nízko zosietených polymérov sa v praxi častejšie používajú polyméry s vyšším stupňom zosietenia^{5,6}. Vyšší stupeň zosietenia zapríčiňuje väčší odpor proti transportu látok, a tým menšie využitie vnútorného povrchu. Preto sa v takýchto prípadoch katalytická aktívna zložka umiestňuje v blízkosti vonkajšieho povrchu katalytickej častice, príkladom aplikácie tohoto typu je katalyzátor na odstraňovanie kyslíka z vody určenej pre energetické zariadenia⁴.

Výhody polymérnych katalyzátorov môžu byť zosumarizované nasledovne:

1. Široká škála polymérnych katalyzátorov, odvodená od množstva rozličných monomérov, veľká variabilita ich prípravy a funkcionalizácie, možnosť meniť hydrofóbno-hydrofilný charakter a prístupnosť vnútra katalytickej častice
2. Vysoká reprodukovateľnosť prípravy
3. Vyššia prístupnosť katalytických centier ako pri anorganických katalyzátoroch, čo je výsledkom väčšej elasticity, a tým pohyblivosti organických polymérnych reťazcov
4. Nízka chemická a mechanická agresivita v reaktoroch, napr. v kyslo katalyzovaných procesoch oproti homogénnej kyslej katalýze, alebo menšie obrusovanie povrchu stien reaktora oproti časticiam anorganického (rigidného) katalyzátora

5. Široká možnosť uplatnenia pri príprave heterogenizovaných homogénnych katalyzátorov

Hlavnou nevýhodou polymérnych katalyzátorov je ich relatívne malá životnosť a možnosť ich regenerácie. Polymérne katalyzátory zvyčajne nemajú takú mechanickú a chemickú odolnosť ako anorganické materiály. Táto odolnosť prudko klesá so zvyšujúcou sa teplotou. Dezaktivácia katalyzátora je spôsobená hlavne:

1. Odstraňovaním funkčných skupín komponentami reakčného prostredia (hydrolyza, hydrogenolýza, oxolýza, atď.)
2. Chemickými zmenami zachytených funkčných skupín a síntráciou kryštálikov kovu
3. Deštrukciou polymérneho skeletu, pričom rýchlosť sa zvyšuje so zvyšovaním „agresívnosti“ (najmä silno redukčné alebo oxidačné činidlá) prostredia

Polymérne katalyzátory na báze bežných polymérov, napr. poly(styrén-divinylbenzén) sú vhodné pre procesy uskutočňované pri teplotách pod 150°C a ich životnosť v praktických aplikáciách sa pohybuje rádovo v stovkách až tisíckach hodín^{5,6}. Dezaktivačný proces je obyčajne sprevádzaný deštrukciou polymérneho skeletu, a preto nie je možná jednoduchá regenerácia polymérnych katalyzátorov.

Výsledná katalytická aktivita závisí od prístupnosti katalytických centier (transportné deje) a skutočnej aktivity katalytických centier (rýchlosť vlastnej chemickej reakcie). Vlastnosti polymérnych katalyzátorov závisia od reakčného prostredia viac ako vlastnosti anorganických katalyzátorov. Napríklad, interakcia substrát-povrch katalyzátora je obyčajne limitovaná povrchovou vrstvou atómov anorganického katalyzátora. Pri použití polymérnych katalyzátorov je interakcia väčšia, ovplyvňovaná často celou časticou katalyzátora (napríklad napučívanosť polymérnych katalyzátorov vo vhodnom médiu, interakcia s funkčnými skupinami, ktoré sú fixované na skelete polymérnej matrice, a pod.)^{3,11}. Vplyvom tejto interakcie sa nanoskopická morfológia polymérneho katalyzátora mení a správanie sa takéhoto katalyzátora je odlišné od správania sa nenapučaného katalyzátora. V dôsledku napučievania polymérnych materiálov aj niektoré metódy používané pre anorganické materiály, napríklad distribúcia pórov určená pomocou adsorpčno-desorpčných dusíkových izoterm, nie sú príliš užitočné pre polymérne katalyzátory a získané výsledky sa musia starostlivo zvažovať. V závislosti od typu použitého polymérneho katalyzátora (makroporézny alebo mikroporézny) a typu reakčného prostredia (plynné, kvapalné alebo plynne spolu s kvapalným) je užitočné

nasledovné rozdelenie aplikácií polymérnych katalyzátorov:

1. Makroporézne polymérne katalyzátory, plynná fáza
2. Makroporézne polymérne katalyzátory, kvapalná fáza, resp. kvapalná a plynná fáza
3. Mikroporézne polymérne katalyzátory, kvapalná fáza, resp. kvapalná a plynná fáza

Aplikácia mikroporéznych polymérnych katalyzátorov v plynnej fáze nie je zaujímavá z dôvodu neprístupnosti vnútorného povrchu (je potrebné napučanie vo vhodnom kvapalnom rozpúšťadle).

Makroporézne polymérne katalyzátory, aplikované pre plynne reakčné prostredie, sú najviac podobné anorganickým katalyzátorom a podobné sú aj postupy ich texturálnej charakterizácie. Rozdiel je vo vplyve kapilárnej kondenzácie reakčných komponentov, kde kvapalný podiel môže spôsobiť lokálnu zmenu morfológie v dôsledku napučania polyméru. Zvyčajne tento efekt má pozitívny vplyv na celkovú katalytickú aktivitu, čo je dobre dokumentované, napr. syntézou MTBE, ktorú je oveľa vhodnejšie realizovať na organických polymérnych katalyzátoroch ako na anorganických¹⁵⁻⁶.

Najviac komplikovaný je prípad použitia makroporéznych polymérnych katalyzátorov v kvapalnom alebo kvapalno-plynnom reakčnom prostredí. Vzniká tu totiž kombinácia difúzie vo voľnom objeme a difúzie v napučaných polymérnych časticiach. Na celkovú rýchlosť procesu majú vplyv aj kinetické parametre vlastnej chemickej reakcie. V dôsledku týchto okolností vhodný opis procesu sa dá dosiahnuť len na základe katalytických experimentálnych údajov, získaných za rovnakých podmienok ako sú v samotnom priemyselnom procese.

3. Základná charakterizácia polymérnych katalyzátorov

Do základnej charakterizácie polymérnych katalyzátorov zaradujeme jednak rovnaké metódy ako sa používajú pre anorganické materiály, jednak niektoré metódy špecifické pre polymérne materiály:

- elementárnu analýzu,
- tvar a veľkosť častíc katalyzátora, pričom sa merajú veľkosti častíc, resp. aj merný objem polymérnych častíc napučaných v kompatibilných kvapalinách,
- porozitu, priemernu veľkosť pórov a distribúciu veľkosti pórov, resp. aj distribúciu koncentráciu polymérnych reťazcov v napučanom polyméri,

- priemernu koncentráciu a distribúciu katalytickej zložky.

Začiatočným krokom chemickej charakterizácie polymérov a polymérnych katalyzátorov, vrátane dispergovaných kovov alebo ich komplexov na polymérnych nosičoch je mikroanalýza¹¹. Analýza obsahu kovu v katalyzátore, zachytenom na nosiči, sa obyčajne uskutočňuje tak, že sa katalyzátor rozkladá za vzniku roztoku kovu. Polymérne substráty sa môžu ľahko rozkladať oxidáciou za použitia kombinácie koncentrovanej kyseliny sírovej a 30 % vodného roztoku peroxidu vodíka¹¹. Zvyčajne sa na stanovenie obsahu kovu, ale aj na stanovenie ostatných prvkov používa atomová absorpčná spektrometria¹⁵. V niektorých prípadoch je výhodnejšie na rozklad polymérneho katalyzátora použiť zmes kyseliny dusičnej a chlorovodíkovej¹⁶.

Tvar a veľkosť častíc sa zvyčajne určuje na základe optických mikroskopických snímok súbora častíc (niekoľko desiatok, resp. stoviek), ktoré sa spracovávajú pomocou počítačov („image processing“). Najčastejšie sa pracuje s veľkosťou častíc, vyjadrenou ako priemer ekvivalentnej gule, ktorej plocha kolmého priemetu je rovná ploche kolmého priemetu katalytickej častice. Veľkosť veľmi malých katalytických častíc (pod 0,01 mm) sa môže určiť spracovaním snímok z elektrónovej mikroskopie^{11,16}.

Distribúcia veľkosti pórov polymérov s makro- (priemer viac ako 100 nm) a mezopórnou (2 až 100 nm) štruktúrou sa môže zisťovať pomocou elektrónovej mikroskopie, desorpčných izoterií s dusíkom, sterickej vylučovacej chromatografie (Steric Exclusion Chromatography - SEC) a ortuťovej porozimetrie¹¹. Inverzná sterickej vylučovacia chromatografia (Inverse Steric Exclusion Chromatography - ISEC) je verziou SEC. ISEC umožňuje získať informácie o makromolekulovej štruktúre napučanej polymérnej matrice použitej ako náplň chromatografickej kolóny na základe matematických výpočtov z elučných údajov štandardov s rôznou veľkosťou molekúl¹⁷⁻¹⁹. ISEC je pravdepodobne najúčinnější technika na určenie morfológie napučaných mikroporéznych polymérnych nosičov²⁰. Opisuje polyméry pomocou distribúcie objemu (cm^3/g) frakcií s rozdielnou hustotou polymérnych reťazcov c ($\text{nm}^3 = \text{nm}/\text{nm}^3$). ISEC umožňuje aj spoľahlivé určenie merného objemu napučaného polymérneho materiálu (Swellability - S) a jeho porozity (E). Dobrým ukazovateľom kompatibility polymérneho katalyzátora a reakčného prostredia je taktiež merný objem napučaného lôžka polymérneho materiálu (Bulk Expanded Volume - BEV)^{21,22}. Informácie o nanoskopickí morfológii možno získať aj z rentgenových meraní s použitím ľahkých elektrónov²³.

Katexy v H-forme sa často priamo používajú ako kyslé katalyzátory⁵⁶, prípadne H-forma sa používa ako základ na prípravu kovových katalyzátorov, napr. iónovou výmenou s octanom paládnatým^{24,25}. Stanovenie kyslosti sa najčastejšie uskutečňuje metódou spätnej titrácie.

Dôležitou súčasťou charakterizácie polymérnych katalyzátorov s dispergovaným kovom je určenie distribúcie, veľkosti kovových častíc, prípadne aj kryštalografickej modifikácie, v ktorej je kov prítomný. Rovnomerné rozloženie kovovej zložky je napríklad požiadavkou pre matematické modelovanie²⁶ a porovnávanie rôznych druhov nosičov, napr. ruténiové polymérne katalyzátory na hydrogenáciu benzénu²⁷. Velmi účinným prostriedkom na určenie obsahu kovu je lokálna röntgenová analýza (XRMA) a určenie distribúcie častíc atómov kovov pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM)^{11,25}. Zatiaľ čo SEM poskytuje predovšetkým informácie o tvare a textúre povrchových štruktúr, transmisná elektrónová mikroskopia (Transmission Electron Microscopy - TEM) napomáha vidieť aj vnútornú jemnú štruktúru, veľkosť a usporiadanie jednotlivých aktívnych centier^{28,29}.

Prášková röntgenová difrakcia (powder XRD)³⁰ je ďalšou pomerne jednoduchou metódou, ktorá je vhodná na štúdium vlastností heterogénnych katalytických systémov. Služi predovšetkým k určeniu fázového zloženia katalyzátorov vrátane nosičov a k posúdeniu veľkosti častíc dispergovaného kovu. Priemerná veľkosť častíc dispergovaných kovov sa určuje z polovičnej šírky integrálneho píku s použitím Scherrerovej rovnice³⁰. Príklady určenia častíc paládia v polymérnych katalyzátoroch sú v práci²⁵.

4. Molekulová prístupnosť

Pod molekulovou prístupnosťou sa rozumie prístupnosť katalytických centier katalyzátora. Kvantitatívne sa molekulová prístupnosť posudzuje ako zmeny (matematicky často vyjadrené ako podiely) difúzných koeficientov zložiek reakčného systému oproti difúznym koeficientom vo voľnom objeme tekutiny. Typické vyjadrenie zmeny difúzneho koeficienta pri anorganických katalyzátoroch a rigidných polymérnych katalyzátoroch zahŕňa porozitu a tzv. faktor tortuozity^{31,32}. Pri anorganických mikroporéznych materiáloch, napr. pri zeolitoch, kde sa uplatňuje i Knudsenovská, konfiguračná a povrchová difúzia³¹, na výpočet sa používajú aj zložitejšie vzťahy³¹.

Opis difúzie v polymérnych materiáloch závisí od typu polymérneho materiálu a média, v ktorom je tento materiál

aplikovaný^{33,34}. Ďalšiu pozornosť sústredíme na mikroporézne napučené polymérne materiály. Pri odvodzovaní vzťahov na vyjadrenie difúzných koeficientov sa vychádza alebo z predpokladu úplnej nepohyblivosti polymérnych refazcov³² alebo z predpokladu úplnej pohyblivosti, t.j. predstava o „kvázi“ homogénnom viskóznom roztoku. Posledne uvedená predstava vedie k tzv. viskozitným modelom^{34,35}.

Molekulová prístupnosť polymérnych katalyzátorov môže byť približne určená pomocou lokálnej röntgenovej mikroanalýzy (XRMA). Napríklad, častice polystyrénu o veľkosti 1 mm boli chlórmetylované, potom funkcionalizované fosfinovými skupinami a potom sa tieto materiály podrobili reakcii s komplexami Rh(I). Prenikanie reaktantov do vnútra častíc katalyzátora bolo určované z distribúcie atómov chlóru, fosforu a ródia v polymérnom materiáli určenej pomocou XRMA. Bol zistený pokles prenikania reakčných častíc so zvyšujúcim sa stupňom zosietenia polyméru^{36,37}. Pri podobnom pokuse boli sulfoskupiny zabudované do kopolymérov styrénu s divinylbenzénom. Najviac prístupné domény polyméru boli sulfonované najskor, nasledované frakciami polyméru s vyššou hustotou. Katalytické testy umožnili určiť aktivitu kyslých centier v rozličných častiach polymérneho materiálu a korelovať ju s relatívnou prístupnosťou materiálov³⁸.

EPR spektrometria vhodných paramagnetických sôd na vnútri polymérnych gélov sa široko využíva na určenie rotačnej pohyblivosti (mobility) molekúl v napučených polymérnych katalyzátoroch^{39,42}. Pri hodnotení molekulovej prístupnosti sa vychádza z poznatku, že rotačná mobilita molekúl je úmerná translačnej mobilite⁴³. V konkrétnych vzťahoch sa uvažujú podiely difúzných koeficientov v napučenom mikroporéznom polymérnom materiáli (katalyzátore) a vo voľnej tekutine. Na vyšetrenie mobility sa používajú organické (stabilné nitroxidové radikály), ako aj anorganické (ióny prechodných kovov s nespárenými elektrónmi) látky. Často sa používajú deriváty piperidínu (napr. 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxo-1-piperidínoksylový radikál - TEMPONE). Pomocou týchto meraní sa dajú získať rotačné korelačné časy (ten je definovaný ako čas, ktorý potrebuje sonda na preklenutie jedného radiantu). Podmienkou použitia sondy je, aby priemer skutočnej alebo hypotetickej kavity bol väčší ako je priemer sondy. V prípade TEMPONE je to 0,64 nm (cit.^{44,35}). Prirodzene, rotačný korelačný čas je vyšší pri viacsieťovaných polyméroch, čo indikuje silnejší odpor voči rotačnému pohybu sondy³⁵.

NMR spektrometria zložiek, ktoré sa nachádzajú v napučených polyméroch poskytuje tiež zaujímavé výsledky.

Tabuľka I

Niektoré metódy použité na skúmanie nanoskopických vlastností mikroporéznych polymérnych katalyzátorov

Metóda	Informácia	Referencia
XRMA	penikanie reaktantov počas funkcionalizácie	Grubbs 1975, Ro 1990
Difrakcia (ľahké elektróny, röntgen)	nanoskopická morfológia	Hecht 1985
ISEC	objem „pórov“, veľkosť „pórov“, veľkosť povrchu	Halász 1978, Freeman 1981, Jeřábek 1985
EPR paramagnetických sond	prístupnosť ^a , mobilita ^a	Regen 1975, Rex 1985, Suryanarayana 1982
EPR + katalytické testy + matematické modelovanie	nanoskopická morfológia, prístupnosť ^a , mobilita ^a , vlastná reakčná kinetika ^b	Biffis 1996
SGSE-NMR	prístupnosť ^a , mobilita ^a	Ghosh 1983, Ford 1984
SGSE-NMR + EPR + katalytické testy ^b	nanoskopická morfológia, prístupnosť ^a , mobilita ^a , vlastná reakčná kinetika ^b	Zecca 1997, Králik 1997
SGSE-NMR + EPR + katalytické testy ^c + matematické modelovanie	nanoskopická morfológia, prístupnosť ^a , mobilita ^a vlastná reakčná kinetika ^c , rýchlosť dezaktivácie ^c	Fišera 1997, Králik 1998

^a Mobilita napúšťacieho média alebo sondy dispergovanej v napúšťacom médiu, ^b hydrogenácia cyklohexénu v metanole, ^c štúdium dezaktivácie paládiových katalyzátorov pri hydrogenácii aromatických nitrozlučenín v metanole

Velmi užitočné je napríklad meranie difúzných koeficientov vo vnútri polymérnych katalyzátorov pomocou odozvy na signál v magnetickom poli s konštantne sa meniacim gradientom - SG-SE-NMR (Steady Gradient Spin Echo NMR)^{45,46}. Hodnota difúzneho koeficienta sa vypočíta na základe lineárneho vzťahu medzi logaritmom „spin echovej“ amplitudy a štvorcom gradientu magnetického poľa. Väčšia pohyblivosť polymérnych reťazcov a menší efekt adsorpcie molekúl, ako v prípade skeletu anorganického mikroporézneho materiálu⁴⁷, umožňuje získanie vierohodných hodnôt vlastných difúzných koeficientov v napučených mikroporéznych polymérnych katalyzátorech⁴⁸.

Ako vidno z tabuľky I, charakterizácia mikroporéznych polymérnych katalyzátorov je relatívne dobre prepracovaná a rozličné techniky sú vhodné pre laboratórny výskum ako aj pre ich praktické využitie.

5. Kombinované metódy charakterizácie polymérnych katalyzátorov

Kombinácia výsledkov získaných s rozličnými navzájom nezávislými metódami umožňuje hlbšie porozumenie

skúmaných systémov. Napríklad inverzná sterická vylučovacia chromatografia bola použitá v kombinácii s množstvom rozličných metód. Jeřábek a kol.⁴⁹ študovali súbor vysoko zosietených makroporéznych kopolymérov styrénu s divinylbenzénom pomocou ISEC metódy a fluorescenčnej spektrometrie. Použitá fluorescenčná sonda bola kovalentne zabudovaná do polymérnych reťazcov počas polymerizácie a fluorescenčné emisné spektrá boli merané v rôznych rozpúšťadlách. Taktiež boli merané aj BET povrchy polymérnych katalyzátorov v suchom stave. Pomocou uvedených meraní sa získala nanoskopická morfológia a bol určený vplyv porogénnych činidiel.

Biffis a kol.³⁵ charakterizovali napučené mikroporézne poly(dimetylakrylamidové-metylén-bis-akrylamidové) materiály kombináciou ISEC a EPR technik pri použití rovnakých rozpúšťadiel ako mobilných fáz. Rozdelenie hustoty polymérnych reťazcov a hodnoty rotačného korelačného času TEMONU v roztokoch napúšťacieho média boli korelované. Túto koreláciu použili autori na odhad mobility molekúl v napučených polyméroch na základe rozdelenia hustoty polymérnych reťazcov, získanej pomocou ISEC. Modelovanie polymérnej gélovej štruktúry pomocou „viskozitného modelu“ bolo veľmi úspešné pre po-

lyméne materiály vo vodnom prostredí³⁵, v prípade metanolu sa prejavila väčšia afinita k polymérnym refázcom a kompatibilita výsledkov, získaných pomocou EPR a ISEC meraní, nebola taká dobrá⁵⁰.

Viskozitný model bol použitý na modelovanie hydrogénácie cyklohexénu (testovacia reakcia) na paládium homogénne distribuovanom v poly[*N,N*-dimetylakrylamid-*p*-styrylsulfonát-*N,N'*-metylénbis(akrylamide)]²⁶. Spôľahlivý súbor kinetických a difúzných parametrov bol získaný pri simultánnom spracovaní experimentálnych údajov, získaných pre rôzne tlaky a rôzne veľkosti častíc katalyzátora. Blízkosť hodnôt difúzných koeficientov získaných fitovaním dát a určených pomocou EPR dokázala konzistentnosť týchto postupov. Ďalšia kombinácia metód (NMR, EPR, ISEC a katalytické testy) bola použitá v práci⁴⁸ a v práci opisujúcej deaktiváciu paládiových katalyzátorov⁵¹, kde sa takisto ukázala výborná konzistentnosť týchto metód na charakterizáciu polymérnych katalyzátorov.

Na charakterizáciu polymérnych katalyzátorov sa používajú aj iné metódy a ich kombinácie, ako sú opísané v tejto práci, napríklad röntgenová fotoelektrónová spektrometria, infračervená spektrometria, mössbauerova spektrometria a rad ďalších^{11,14}.

6. Záver

Je zrejmé, že v súčasnosti nie je z metodického hľadiska zásadný problém komplexne charakterizovať polymérny katalyzátor. Výsledky, získané pomocou vyššie opísaných metód, tvoria základ hodnotenia katalyzátora pre jeho potencionálne využitie. Kým pre kvázi homogénne mikroporézne materiály sú uvedené techniky relatívne spoľahlivé a presné, pre makro- mikroporézne materiály situácia nie je taká priaznivá. Preto v súčasnosti pracujeme na adaptácii metód, používaných na charakterizáciu mikroporéznych polymérnych katalyzátorov. Táto adaptácia spočíva napr. v separácii spektrálnych signálov, získaných pre častice v makroporéznej a gélovej fáze, zabudovaní difúzie v makropóroch do matematických modelov a pod.

Uvedené metódy samotné nie sú dostatočné na posúdenie vhodnosti katalyzátora. Určujúce sú katalytické testy, vykonané za určitých konkrétnych podmienok (tlak, teplota, koncentrácia reaktantov a katalyzátora, čas reakcie, spôsob miešania a pod.). Avšak kvalifikovaná analýza katalytických testov, návrh dopĺňujúcich experimentov, návrh optimálnych podmienok procesu, návrh optimálneho katalyzátora a pod., nie sú mysliteľné bez poznania charakteris-

tík katalyzátora, ktoré sú rozdiskutované v predchádzajúcich častiach. Navyše je potrebný opis transportu látok z jadra kvapaliny k povrchu katalyzátora, opis difúzie komponentov vo vnútri častice a skutočná reakčná kinetika. Tieto charakteristiky sú už kombináciou vlastností katalyzátora a zložiek reakčného systému, ako aj podmienok realizácie katalytického procesu.

LITERATÚRA

1. Weissmehl K., Arpe H. J.: *Industrial Organic Chemistry*. Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993.
2. Švec F.: *Polymerní katalyzátory*. Academia, Praha 1987.
3. Garrou P. E., Gates B. C., v knihe: *Synthesis and Separations Using Functional Polymers* (Sherrington D. C., Hodge P., ed.), str. 123. Wiley, New York 1988.
4. Wagner R., Lange P. M.: *Erdöl, Erdgas, Kohle* 105, 414(1989).
5. Rohm and Haas information: *The Use of Amberlyst*, Philadelphia, June 1991.
6. BAYER-Information: LEWATIT-LEWASORB: *Kationenaustauscher als Katalysatoren*, 1985.
7. Panneman H. J., Beenackers A. A. C. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1227 (1992).
8. Bergbreiter D. E., Chen B., Weatherford D.: *J. Mol. Catal.* 74, 409(1992).
9. Wulf G.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1812 (1995).
10. Gattuso M. J., McCulloch B., Priegnitz J. W.: *Chemical Technology Europe*, 3, May/June 1996, str. 27.
11. Hartley F. R.: *Supported Metal Complexes*. Reidel, Dordrecht 1985.
12. Albright R. L.: *Reactive Polymers* 4, 155 (1986).
13. Satterfield Ch. N.: *Heterogenous Catalysis in Practice*. McGraw Hill, New York 1980.
14. Delannay F.: *Characterization of Heterogenous Catalysts*. Marcel Dekker, New York 1984.
15. Miertuš S. a kol.: *Atómová a molekulová spektroskopia*. Alfa, Bratislava 1991.
16. Fišera R., Králík M., Annus J., Krátky V., Zecca M., Hronec M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 62, 1763 (1997).
17. Halász L., Martin K.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 17, 901 (1978).
18. Freeman D. H., Poinescu I. C.: *Anal. Chem.* 49, 1183 (1977).
19. Jeřábek K.: *Anal. Chem.* 57, 1595 (1985).

20. Jeřábek K., v knihe: *ACS Symposium Series No. 635* (Potschka M., Dubin P. L., ed.) 0097-6156-96035-0211, 1996.
21. Arshady R.: *Chim. Ind.* **71**, 84 (1989).
22. Kralík M., Hronec M., Lora S., Palma G., Zecca M., Biffis A., Corain B.: *J. Mol. Catal.* **97**, 145 (1995).
23. Hecht A. M., Duplessix R., Geissler E.: *Macromolecules* **18**, 2167 (1985).
24. Jeřábek K.: *J. Mol. Catal.* **55**, 247 (1989).
25. Králík M., Hronec M., Jorík V., Lora S., Palma G., Zecca M., Biffis A., Corain B.: *J. Mol. Catal.* **101**, 143 (1995).
26. Biffis A., Corain B., Cvengrošová Z., Hronec M., Jeřábek K., Králík M.: *Appl. Catal.* **124**, 355 (1995).
27. Hronec M., Cvengrošová Z., Králík M., Palma G., Corain B.: *J. Mol. Catal.* **705**, 25 (1996).
28. Sanders J. V., v knihe: *Catalysis - Science and Technology* (Anderson J. R., Boudart M., ed.), sv. 7, str. 51. Akademie Verlag, Berlin 1984.
29. Klusoň P., Červený L., Had J.: *Chem. Listy* **88**, 750 (1994).
30. Gallezot P., v knihe: *Catalysis - Science and Technology* (Anderson J. R., Boudart M., ed.), sv. 5, str. 221. Akademie Verlag, Berlin 1984.
31. Doraiswamy L. K., Sharma M. M.: *Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design*. Wiley, New York 1984.
32. Gates B. C.: *Catalytic Chemistry*. Wiley, New York 1992.
33. Mears P., v knihe: *Diffusion in Polymers* (Cranck J., Park G. S., ed.). Academic Press, New York 1968.
34. Muhr A. H., Blanshard M. V.: *Polymer* **23**, 1012 (1982).
35. Biffis A., Corain B., Corvaja C., Jeřábek K., Zecca M.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 1603 (1995).
36. Grubs R. H., Sweet E. M.: *Macromolecules* **8**, 241 (1975).
37. Ro K. S., Woo S. I.: *J. Mol. Catal.* **61**, 27 (1990).
38. Jeřábek K.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **44**, 2612 (1979).
39. Regen S. L.: *Macromolecules* **8**, 689 (1975).
40. Rex G. C., Schlick S.: *J. Phys. Chem.* **89**, 3598 (1985).
41. Suryanarayana D., Narayana P.N., Kevin L.: *J. Phys. Chem.* **86**, 4578 (1982).
42. Watanabe T., Yahagi T., Fujiwara S.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5187 (1980).
43. Kovarskii A. L., Wasserman A. M., Buchachenko A. L.: *J. Magn. Reson.* **7**, 225 (1971).
44. Hwang J. S., Mason R. P., Hwang L. P., Freed J. H.: *J. Phys. Chem.* **79**, 489 (1975).
45. Ford W. T., Periasamy M.: *Macromolecules* **17**, 2881 (1984).
46. Ghosh S. K., Tettamanti E., Ricchiuto A.: *Chem. Phys. Letters* **101**, 499 (1983).
47. Fraissard J., Vincent R., Doremieux C., Karger J., Pfeifer H., v knihe: *Catalysis - Science and Technology* (Anderson J. R., Boudart M., ed.), sv. 10, str. 1. Springer, Berlin 1996.
48. Králík M., Zecca M., Bianchin P., D'Archivio A. A., Galantini L., Corain B.: *J. Mol. Catal.* **130**, 85 (1998).
49. Jeřábek K., Shea K. J., Sasaki D. Y., Stoddard G. J.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **28**, 1387 (1990).
50. Biffis A., Zecca M., Corain B., Jeřábek K.: osobná informácia.
51. Králík M., Fišera R., Zecca M., D'Archivio A. A., Galantini L., Jeřábek K., Corain B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, zaslané na publikovanie.

R. Fišera and M. Králík (*Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Characterization of Catalysts Supported on Polymers**

A review concerns characterization of the catalysts based on polymers and compares them with inorganic catalysts. Characterization of microporous polymer catalysts exploited in liquid-phase systems is mainly discussed. Special attention is paid to the combination of methods for the description of mobilities molecules inside the polymer, e.g., to the evaluation of "nanoscopic" morphology from ISEC data, rotational mobility calculated from EPR measurements of a probe confined in the swollen polymer, and self-diffusion coefficients estimated from spin-echo NMR with a steady-state gradient of the superposed magnetic field. The consistency of obtained quantities with the catalytic activity is also discussed.