

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI W ADSORPCJI I KATALIZIE (I)

APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY IN ADSORPTION AND CATALYSIS (I)

Zenon Sarbak

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, Poznań
e-mail: sarbak@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktura adsorbentów i katalizatorów
2. Powierzchniowe centra aktywne adsorbentów i katalizatorów
3. Chemisorpcja etanolu na adsorbentach i katalizatorach
4. Oligomeryzacja alkenów na katalizatorach Phillipsa
5. Adsorpcja dihydroksybenzenów techniką odbiciową

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Zenon Sarbak urodził się w 1940 r. w Poznaniu. Studiował chemię na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał na UAM odpowiednio w 1975 i 1986 r., a tytuł profesora w 2000 r. Na jego dorobek naukowy składa się około 200 publikacji, 5 monografii oraz ponad 100 prezentacji na konferencjach naukowych. Jest również autorem lub współautorem 7 skryptów i podręczników akademickich. Pracował w amerykańskich i europejskich laboratoriach naukowych. Współpracował z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi.

Wygłosił tam również szereg wykładów. W kraju brał udział w realizacji kilku projektów badawczych. Był głównym organizatorem cyklu 10 Ogólnopolskich Mikrosympozjów Tematycznych dotyczących procesów adsorpcji i katalizy oraz metod badania adsorbentów i katalizatorów. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą syntezy i badań katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym oraz adsorbentów o potencjalnym znaczeniu dla ochrony środowiska. W tym celu stworzył Pracownię Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, którą kierował do przejścia na emeryturę. Za swoje osiągnięcia uzyskał nagrody Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki (1981) i Ministra Edukacji Narodowej (1998). Obecnie ma status profesora – seniora Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

ABSTRACT

The review presents some key results of infrared investigations of adsorbents and catalysts, which were obtained in Laboratory of Adsorption and Catalysis at Adam Mickiewicz University – conducted under the author guidance.

After short introduction, review is divided into seven parts. In the first chapter, there was described an application of infrared method devoted to examination of structure of different types of zeolites, such as A, X, Y and mordenite as well as alumina and fly ashes and their modifications. Moreover, some results were presented on cobalt–molybdena catalysts supported on alumina.

In the next chapter chemisorption of pyridine and t-butyl nitrile (TBN) molecules on the alumina and alumina modified with fluoride and sodium ions as well as Co(Ni)-Mo(W) catalysts supported on alumina were investigated. In the last case intensity of some spectra were correlated with catalytic activity for cumene cracking. Another set of experiments were devoted to transesterification on dealuminated mordenites containing cations of alkaline earths elements and correlation with infrared results.

In the next part of review, chemisorption of ethanol was presented. It was concluded, that during chemisorption of ethanol different surface species were produced on alumina, silicaalumina and zeolites X and ZSM-5.

In separate chapter, it was considered oligomerization of different alkenes on Phillips catalyst using IR methods.

In the last chapter, ways of chemisorption of dihydrobenzenes on cobalt-molybdena catalyst were examined using IR reflectance spectra.

It seems that above presented results based on infrared examination will help to better understand adsorbents and catalysts structure and their action during adsorption and catalytic reactions.

Keywords: IR, chemisorption, adsorbents, catalysts

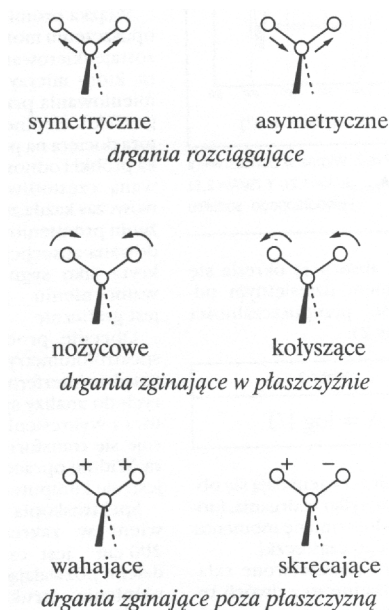
Słowa kluczowe : IR, chemisorpcja, adsorbenty, katalizatory

WPROWADZENIE

Spektroskopia w podczerwieni (*ang.* infrared, IR) znalazła szerokie zastosowanie w badaniu procesów adsorpcji, katalizy oraz adsorbentów i katalizatorów. Prace w tym zakresie rozpoczął w latach pięćdziesiątych Eischens, z którym autor niniejszego artykułu blisko współpracował w latach 1990–1991 w Zettlemyer Center for Surface Studies, Lehigh University, Bethlehem USA. Od okresu pionierskich prac Eischensa opublikowano setki artykułów przeglądowych oraz szereg książek monograficznych dotyczących tych zagadnień. W ciągu tego okresu wprowadzono i rozwinięto prócz techniki transmisyjnej szereg nowych (np. technikę odbiciową). Obecnie stosuje się je w charakterystyce adsorbentów i katalizatorów w celu określenia struktury ugrupowań powierzchniowych lub centrów aktywnych oraz określenia stanu cząstek zaadsorbowanych na adsorbentach i katalizatorach.

Przedmiotem badań spektroskopii w podczerwieni są widma rotacyjne i oscylacyjne rejestrowane odpowiednio w postaci linii i pasm. Cechami charakteryzującymi widmo jest liczba pasm absorpcji, ich położenie na skali długości fali, intensywność pasm oraz ich kształt. Powstające pasma charakteryzują się różnym natężeniem.

Widmo podczerwone składa się zasadniczo z dwóch typów drgań: symetrycznych i asymetrycznych rozciągających wiązanie i drgań deformacyjnych działających prostopadle do wiązania ponad i poza płaszczyznę (Rys. 1).



Rysunek 1. Rodzaje drgań w cząsteczkach (+ i - oznaczają odpowiednio drgania ponad i pod płaszczyznę papieru) [1]

Figure 1. Type of vibrations in molecules (+ and - marks respectively vibrations below and above paper surface) [1]

Pasma odpowiadające drganiom zginającym leżą w zakresie dłuższych fal czyli mniejszej liczby falowej, gdyż wymagają zwykle mniejszej energii w porównaniu z pasmami reprezentującymi drgania rozciągające.

W celu wyznaczenia widma badanej próbki stosuje się spektrofotometrię zaopatrzoną w źródło promieniownia, komorę do próbek, monochromator, detektor, wzmacniacz i rejestrator. Optyka w spektrofotometrach IR oraz przystawkach np. kuwetach wykonana jest zwykle z materiałów, podanych w Tabeli 1, które są efektywne w stosunkowo wąskim obszarze widma.

Tabela 1. Charakterystyka systemów optycznych spektrofotometrów IR [1]
Table 1. Characterisation of optic systems of IR spectrofotometers [1]

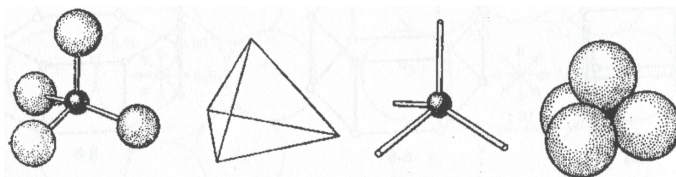
Materiały pryzmatu	Optymalny zakres (cm ⁻¹)	Właściwości
NaCl	40000-625	Higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie, tani, powszechnie stosowany
LiF	83000-1425	Nieznacznie rozpuszczalny w wodzie, stosowany w UV
CaF ₂	77000-1110	Nierozpuszczalny w wodzie, odporny na kwasy i zasady
KBr	40000-400	Higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie, nieznacznie droższy niż NaCl ale bardziej higroskopijny
CsBr	40000-200	Higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie
CsJ	40000-145	Bardzo higroskopijny, rozpuszczalny w wodzie, stosowany w badaniach przy niższych liczbach falowych
KRS-5	16600-285	Nierozpuszczalny w wodzie, toksyczny, rozpuszczalny w zasadach, miękki, stosowany w ATR*

*ATR – Attenuated Total Reflectance Spectroscopy

Obecnie produkowane są spektrofotometry IR pracujące na zasadzie interferometru w których do analizy sygnału detektora i wykreślenia widma stosuje się transformację Fouriera. Widmo to, oznaczane skrótem FT-IR (ang. *Fourier transformed-infrared*) opracowuje się i rejestruje komputerowo.

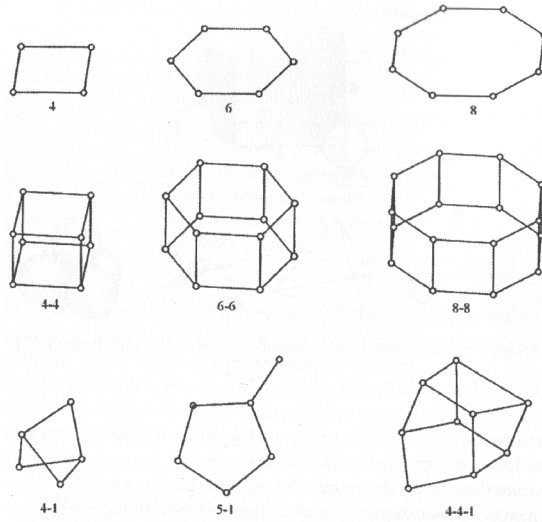
1. STRUKTURA ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW

Spektroskopia w podczerwieni w zakresie 1300–200 cm⁻¹ jest czułym narzędziem pozwalającym na rozróżnienie struktur zeolitowych.



Rysunek 2. Sposoby przedstawienia czworościanów krzem- lub glinotlenowych (tetraedrów) w zeolitach i glinokrzemianach [2]

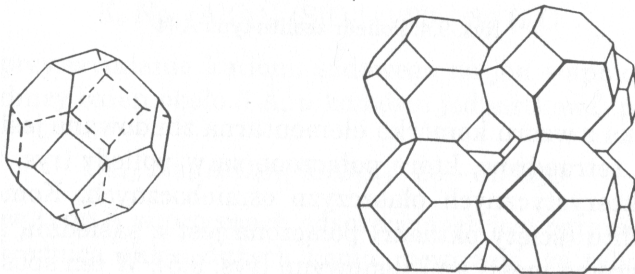
Figure 2. Ways of presentation of silica- and aluminaoxide tetrahedrons in zeolites and aluminosilicates [2]



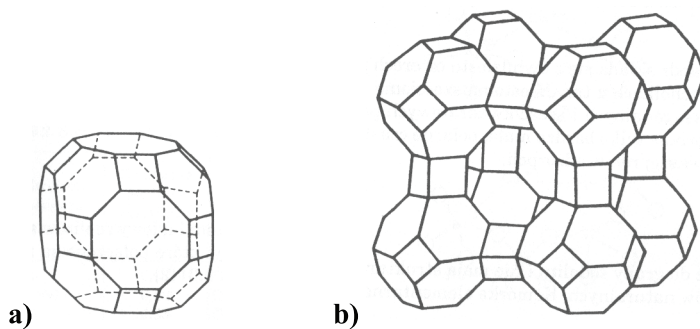
Rysunek 3. Drugorzędowe jednostki budowy zeolitów [2]
 Figure 3. Secondary building units of zeolites [2]

Zasadniczymi elementami budowy zeolitów są tetraedry $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ (Rys. 2), które łączą się w tzw. drugorzędowe jednostki strukturalne (Rys. 3) (ang. *secondary building units*) tworzą np. podwójne pierścienie kwadratowe lub heksagonalne oraz symetryczne poliedry jak np. jednostki sodalitowe czyli kuboooktaedry czyli 24-ściany ze ściętymi narożami.

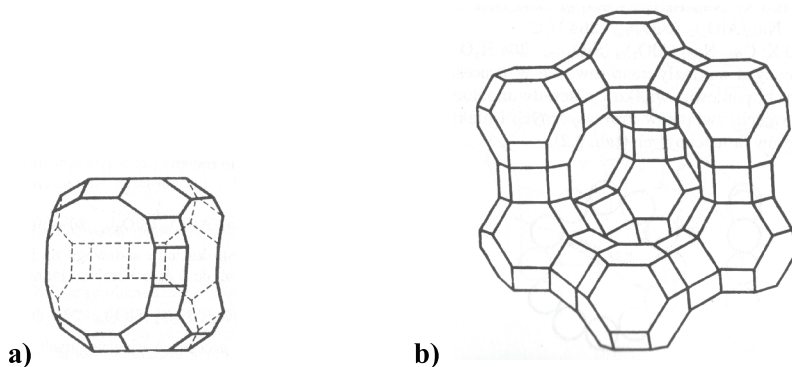
W zeolicie typu sodalitu, osiem kuboooktaedrów (Rys. 4) łączy się z sobą ścianami kwadratowymi a w zeolicie typu A (Rys. 5) wymienione kuboooktaedry łączą się z sobą podwójnymi pierścieniami kwadratowymi. Natomiast w zeolitach typu fojazytu (typ X i Y) (Rys. 6) połączenie kuboooktaedrów realizowane jest poprzez podwójne pierścienie heksagonalne.



Rysunek 4. Kubooooktaedr (a) i połączenie kuboooktaedrów w sodalicie (b) [2]
 Figure 4. Cuboooctahedron (a) and connection of cubooctaheras in sodalite (b) [2]

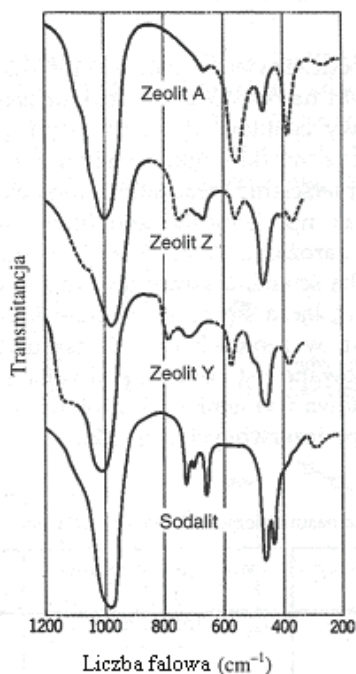


Rysunek 5. Poliedr (a) powstały w wyniku połączenia kuboooktaedrów w zeolicie typu A (b) [2]
Figure 5. Polyhedron (a) formed due to connection of cubooctahedras in zeolite type A (b) [2]



Rysunek 6. Poliedr (a) powstały w wyniku połączenia kuboooktaedrów w zeolitach typu fojazytu (b) [2]
Figure 6. Polyhedron (a) formed due to connection of cubooctahedras in zeolites type faujasite (b) [2]

Zróznicowana budowa wymienionych zeolitów znajduje swoje odzwierciedlenie w widmach podczerwonych (Rys. 7).

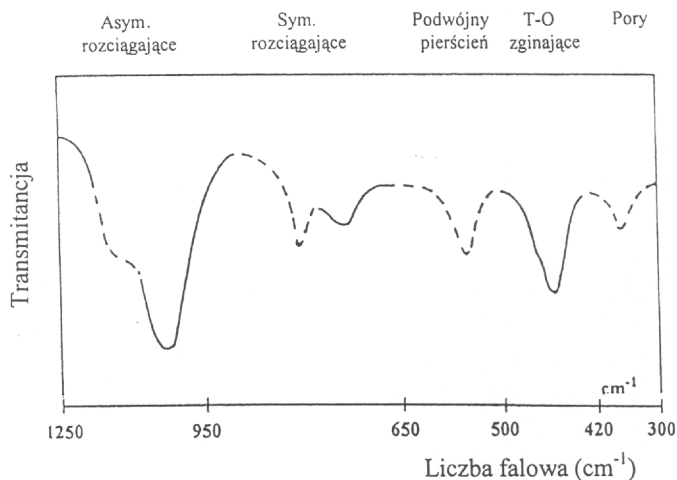


Rysunek 7. Widma w podczerwieni zeolitów A, X (Si/Al = 1,2), Y (Si/Al = 2,5) i uwodnionego sodalitu [3]
 Figure 7. Infrared spectra of zeolites A, X (Si/Al = 1,2), Y (Si/Al = 2,5) and hydroxy sodalite [3]

Na podstawie szczegółowych badań stwierdzono, że w przypadku zeolitów typu Y występują dwa typy drgań: wewnętrzne w tetraedrach, które są „nieczułe strukturalnie” i zewnętrzne – „czułe strukturalnie”. W Tabeli 2 przedstawiono szczegółowe przypisanie pasm IR określonym elementom budowy zeolitów a na Rysunku 8 widmo zeolitu NaY z oznaczeniem drgań.

Tabela 2. Charakterystyka pasm absorpcji IR zeolitu NaY o stosunku molowym Si/Al = 2,5 [1]
 Table 2. Characterisation of IR absorption bands of NaY zeolite with molar ratio of Si/Al = 2.5 [1]

Typ drgań	Wewnątrz tetraedrów (cm ⁻¹)	Zewnętrzne połączenia (cm ⁻¹)
Asymetryczne rozciągające	1250–950	1050–1150
Symetryczne rozciągające	720–650	820–750
Podwójne pierścienie	–	650–500
(Si, Al) – O zginające	500–420	–
Okno wejściowe	420–300	–

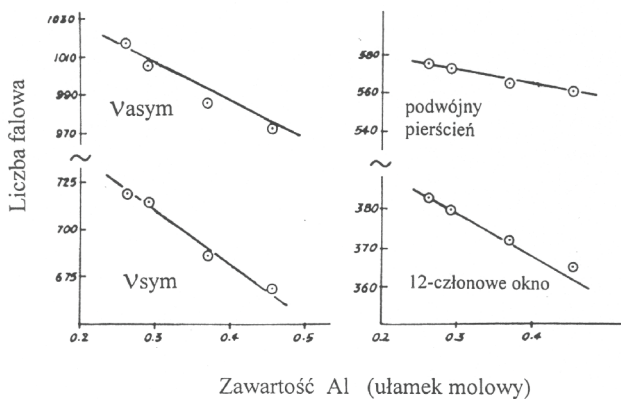


Rysunek 8. Widmo IR zeolitu NaY z oznaczonymi rodzajami drgań [3]

Figure 8. Infrared spectrum of NaY zeolite with assignment of vibration kinds [3]

Na podstawie widm w podczerwieni zeolitów grupy foajazytu można rozróżnić typ zeolitów. Zeolity typu X i Y różnią się między sobą stosunkiem molowym Si/Al. Wraz ze wzrostem stężenia jonów glinu położenie poszczególnych pasm absorpcji ulega przesunięciu w kierunku niższych liczb falowych.

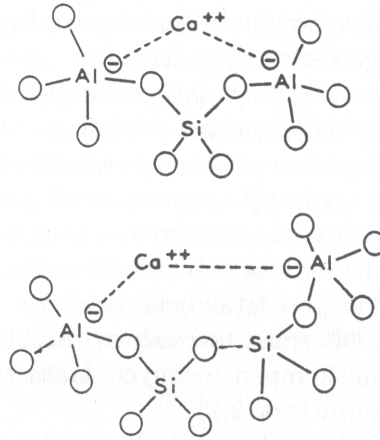
Na Rysunku 9 przedstawiono zmianę położenia pasm charakteryzujących występujące w zeolitach drgania.



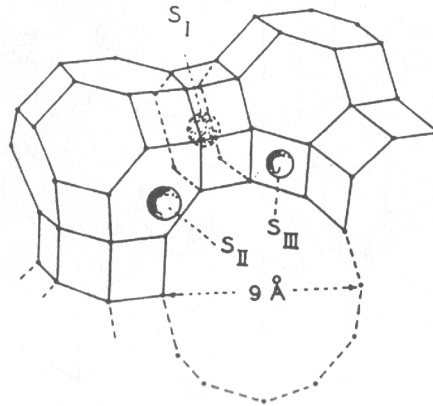
Rysunek 9. Zależność liczby falowej od zawartości glinu w zeolitach typu X i Y [3]

Figure 9. Relationship of wave number from alumina concentration in zeolites type X and Y [3]

Kationy metali wprowadzane są do zeolitów w celu kompensacji ładunków ujemnych tetraedrów AlO_4 (Rys. 10). W strukturze zeolitów mogą one zajmować różne miejsca (Rys. 11).

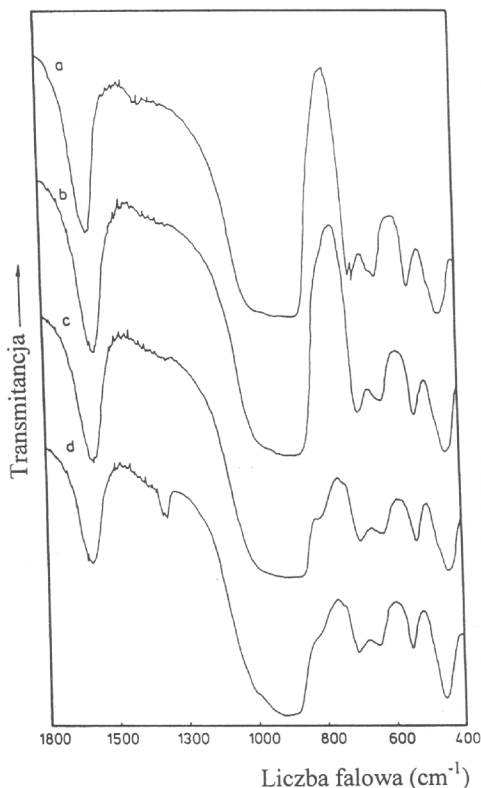


Rysunek 10. Schemat kompensacji ładunków ujemnych przez kationy jonowymienne wapnia [2]
 Figure 10. Scheme of compensation of negative charges by calcium ion exchange cations [2]



Rysunek 11. Rozmieszczenie kationów w sieci krystalicznej fojazytów [2]
 Figure 11. Distribution of cations in crystalline structure of faujasites [2]

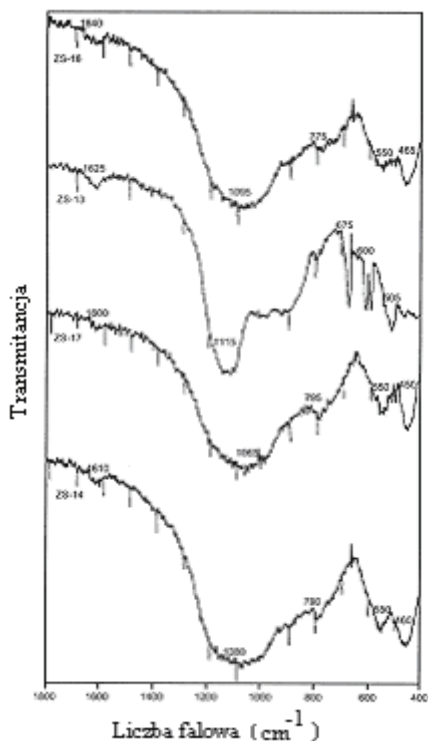
Widma w podczerwieni dostarczają również informacji dotyczących wpływu kationów metali przejściowych wprowadzonych drogą wymiany jonów sodowych na wielkość destrukcji szkieletu zeolitu. Stwierdzono na przykład, że wprowadzenie jonów Cr^{3+} , Ni^{2+} oraz Mo^{6+} do zeolitu typu X (Rys. 12) powoduje destrukcję określonych elementów sieci krystalicznej zeolitu.



Rysunek 12. Widma IR zeolitu NaX (a) poddanego wymianie jonowej na kationy Cr³⁺ (b) na który naniesiono jony Mo⁶⁺ (c) oraz jony Ni²⁺ i Mo⁶⁺ (d) [1]

Figure 12. IR spectra of NaX zeolite (a) subjected to ion exchange for Cr³⁺ cations (b) on which Mo⁶⁺ ions were supported (c) and Ni²⁺ and Mo⁶⁺ ions (d) [1]

Podobne badania opisano w pracach [4–7]. Spektroskopię w podczerwieni zastosowano również do oceny struktury modyfikowanych glin [8] oraz popiołów lotnych [9–14], które z swojej natury podobne są do glinokrzemianów i zawierają szereg metali ciężkich. Na Rysunku 13 przedstawiono widma IR różnych popiołów lotnych pochodzących z polskich elektrociepłowni i elektrowni spalających węgiel brunatny (widma ZS-16 i ZS-13) oraz kamienny (widma ZS-14 i ZS-17). Otrzymane widma dla wszystkich popiołów lotnych z wyjątkiem popiołu ZS-13 są podobne i charakteryzują się pasmami absorpcji w zakresie poniżej 1000 cm⁻¹ leżącymi przy około 1065–1095, 775–790, 550 i 450–465 cm⁻¹, natomiast w przypadku popiołu ZS-13 obserwuje się pasma przy 675, 600 (pasmo dwudzielne) i 505 cm⁻¹, widać również wyraźne pasmo przy 1115 cm⁻¹, podczas gdy w pozostałych preparatach pasmo to zawarte jest w rozmytym szerokim paśmie występującym w zakresie 1400–800 cm⁻¹, z maksimum w 1095–1065 cm⁻¹.

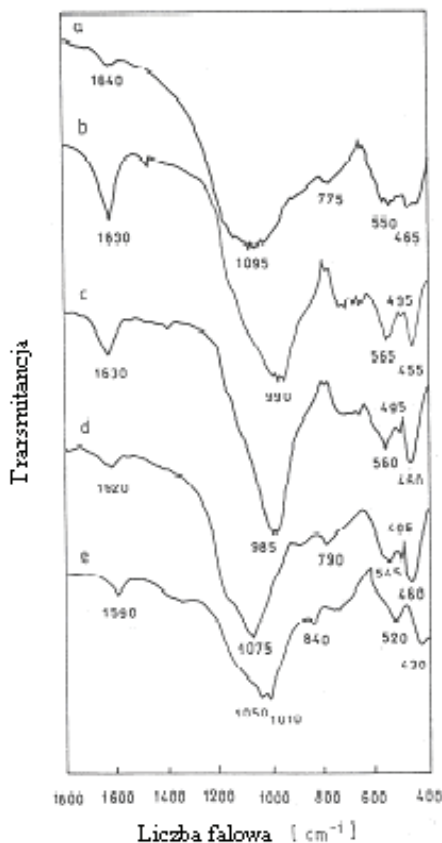


Rysunek 13. Widma IR popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla brunatnego – (ZS-16), (ZS-13); węgla kamiennego – (ZS-14), (ZS-17) [9, 10]

Figure 13. IR spectra of fly ashes originated from brown coal combustion – (ZS-16), (ZS-13); black coal – (ZS-14), (ZS-17) [9, 10]

Jak widać z przedstawionych widm ich kształt jest różny i zależy jest od rodzaju spalanej węgla. W przypadku widm popiołów z węgla kamiennego obserwuje się duże podobieństwo w położeniu pasm absorpcji, szczególnie tych leżących poniżej 1000 cm^{-1} .

Z kolei na Rysunku 14 przedstawiono widma uzyskane po modyfikacji chemicznej popiołu. Modyfikacja miała na celu uzyskanie z popiołów lotnych preparatów o strukturach zeolitowych.

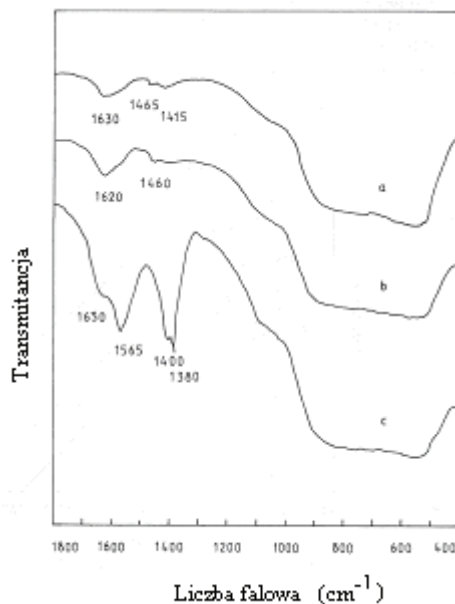


Rysunek 14. Widma IR popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla brunatnego (a) oraz po modyfikacji chemicznej roztworem NaOH (b), mieszaniną roztworów NaOH i NH₄HCO₃ (c), roztworem HCl (d) oraz roztworem EDTA (e) [11, 12]

Figure 14. IR spectra of fly ash originated from brown coal combustion (a) and after chemical modification with NaOH solution (b), mixture of NaOH and NH₄HCO₃ solutions (c), HCl solution (d) and EDTA solution (e) [11, 12]

Obróbkę chemiczną prowadzono w temperaturze około 100°C stosując wodne roztwory wodorotlenku sodu, mieszaniny tego wodorotlenku z wodorowęglanem amonu oraz z rozcieńczonym kwasem solnym i roztworem kwasu etylenodiaminoteraoctowego. Widmo popiołu wyjściowego (Rys. 14a) zawiera kilka słabych i rozmytych pasm absorpcji. Pasma 1640 cm⁻¹ przypisuje się symetrycznym drganiom rozciągającym H–O–H, natomiast pasma 1095, 775 i 550 cm⁻¹ są czułe na zmiany strukturalne w tetraedrach glinotlenowych i krzemotlenowych – pierwsze z nich przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązania Si(Al)–O, a drugie charakteryzuje symetryczne drgania rozciągające wiązania Si(Al)–O, podczas gdy ostatnie jest przypisane asymetrycznym drganiom walencyjnym Si(Al)–O. Pasma leżące przy 465 cm⁻¹ jest związane z wewnętrznymi drganiami w tetraedrach i nie jest czułe na destrukcję struktury krystalicznej. W widmach preparatów uzyska-

nych po modyfikacji chemicznej wyjściowego popiołu lotnego roztworami NaOH oraz NaOH/NH₄HCO₃ (Rys. 14b,c) obserwuje się dobrze rozwinięte i stosunkowo ostre pasma charakteryzujące się tymi samymi liczbami falowymi co popiół wyjściowy. Wyjątek stanowi pasmo 1095 cm⁻¹, którego maksimum jest przesunięte do około 980–985 cm⁻¹. Modyfikacja popiołu wyjściowego roztworem kwasu solnego (Rys. 14d) prowadzi do tworzenia struktury wykazującej w widmie IR pasma absorpcji podobne do preparatu wyjściowego ale z bardziej wykształconymi pasmami. Natomiast potraktowanie popiołu wyjściowego roztworem EDTA (Rys. 14e) prowadzi do zmian w widmie IR charakteryzujących się przesunięciem pasm absorpcyjnych w kierunku niższych liczb falowych. Wyjątek stanowi pasmo z maksimum w 840 cm⁻¹, które uległo przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych. Wykazano, że każdy z tych roztworów spowodował stosunkowo duże zmiany w strukturze preparatu wyjściowego, prowadzące do wyraźnie wykształconych struktur krystalicznych podobnych do struktur zeolitowych. Najlepszy efekt uzyskano w przypadku modyfikowania roztworami NaOH oraz NaOH/NH₄HCO₃, co prowadziło do uzyskania produktów z stosunkowo dobrze uporządkowanymi strukturami zeolitowymi podobnymi do fojazytu (Rys. 7, 8, 12a).



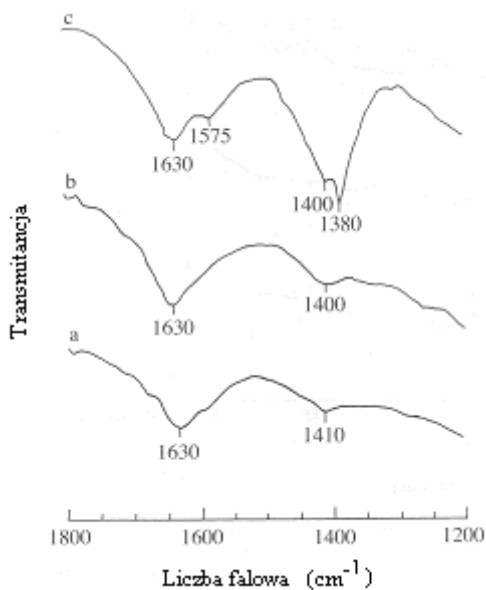
Rysunek 15. Widma IR Al₂O₃ (a), Al₂O₃-F (b) i Al₂O₃-Na (c) [15]

Figure 15. IR spectra of Al₂O₃ (a), Al₂O₃-F (b) and Al₂O₃-Na (c) [15]

Spektroskopię IR wykorzystano również do badań zmian struktury tlenku glinu poddanego działaniu jonów fluorkowych (F⁻) oraz sodowych (Na⁺) (Rys. 15). Modyfikowanie tlenku glinu jonami F⁻ ma na celu indukowanie nowych centrów kwasowych Brønsteda oraz wzrost mocy istniejących centrów kwasowych Lewisa

(co opisano w następnym rozdziale), natomiast jony Na^+ są uznawane jako trucizna dla obu rodzajów centrów kwasowych. Z drugiej strony jony te mogą również powodować zmiany strukturalne w tlenku glinu, co jest istotą przeprowadzonych badań. Z przedstawionych widm widać że w preparacie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ nastąpił nieznaczny wzrost intensywności pasma 1620 cm^{-1} , a w widmie preparatu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ pojawiło się kilka nowych pasm (1565 , 1400 i 1380 cm^{-1}). Można więc sądzić, że w preparacie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ zostaje zachowana struktura tlenku glinu, podczas gdy w preparacie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ nastąpiły zmiany strukturalne. Opis rodzaju powstałych zmian wymaga jednakże zastosowania dodatkowych metod badawczych.

Widoczne zmiany w strukturze katalizatora $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zachodzą również w wyniku wprowadzania jonów Na^+ na Al_2O_3 jednocześnie z komponentami CoMo lub przed CoMo albo też po wprowadzeniu CoMo (Rys. 16).



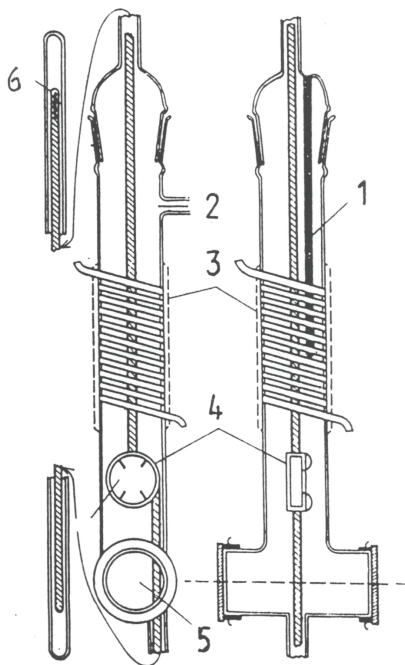
Rysunek 16. Widma IR katalizatora $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zawierającego jony Na^+ : CoMo-Na (a), Na/CoMo (b) i CoMo/Na [16–21]

Figure 16. IR spectra of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst containing Na^+ ions: CoMo-Na (a), Na/CoMo (b) and CoMo/Na [16–21]

Tutaj największe zmiany strukturalne obserwuje się w preparacie, w którym jony Na^+ wprowadzono na wcześniej zsyntezowaną próbkę $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Świadczą o tym nowe pasma absorpcji 1575 , 1380 cm^{-1} oraz znaczny wzrost pasm 1400 cm^{-1} .

2. POWIERZCHNIOWE CENTRA AKTYWNE ADSORBENTÓW I KATALIZATORÓW

Ważnym zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni jest identyfikacja powierzchniowych grup hydroksylowych na adsorbentach i katalizatorach co ma znaczenie w wyznaczaniu kwasowości powierzchniowej. Badania wykonuje się w specjalnych kuwetach w których istnieje możliwość ogrzewania próbki oraz jej próżniowego odgazowania oraz szeregu innych operacji [22, 23]. Na Rysunku 17 przedstawiono jedną z takich kuwet.

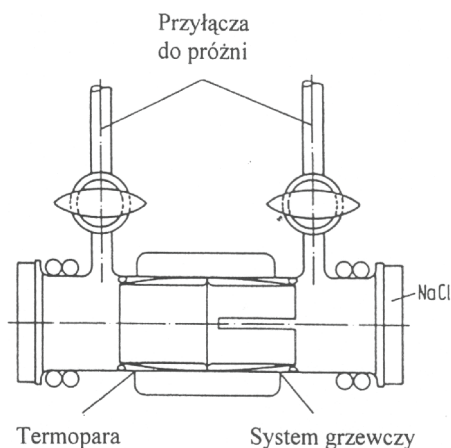


Rysunek 17. Schemat wysokotemperaturowej kuwety do badań w podczerwieni: 1 – termopara, 2 – przyłącze do próżni, 3 – część grzejna, 4 – uchwyt próbki, 5 – okienko NaCl, 6 – magnes [22]

Figure 17. Scheme of high temperature cell for infrared investigation: 1 – thermocouple, 2 – connection to vacuum, 3 – heating part, 4 – sample holder, 5 – NaCl window, 6 – magnet [22]

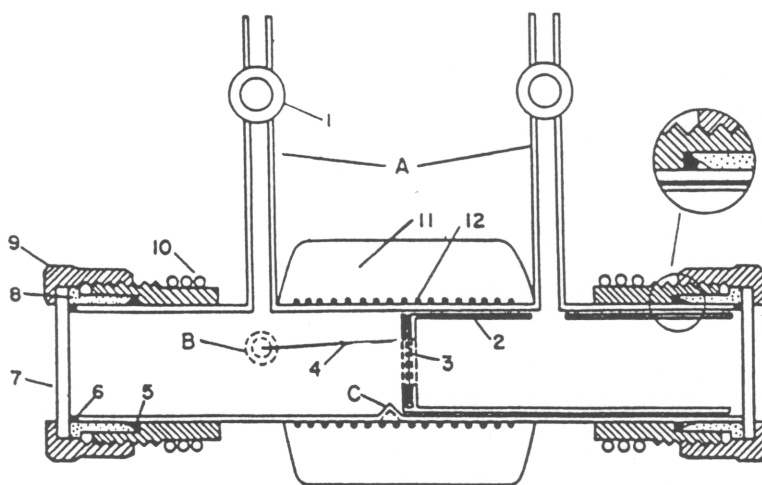
Próbka sprasowana w postaci cienkiego dysku zamocowana jest w specjalnym uchwycie, który posiada prowadnice. W górnej części prowadnicy zamontowany jest magnes przy pomocy którego istnieje możliwość przesunięcia próbki w strefę grzewczą lub w strefę pomiarową.

Innym rozwiązaniem jest kuweta przedstawiona na Rysunku 18. W tym przypadku strefa grzewcza mieści się w środkowej części kuwety.



Rysunek 18. Schemat kuwety do badań w podczerwieni[22]
Figure 18. Scheme of cell for infrared investigation [22]

Ze względu na możliwość oddziaływania ciepła na okienka wymagane jest dość intensywne chłodzenie przestrzeni przyokienkowej. Podobna kuweta przedstawiona jest na Rysunku 19. Jednakże w tym rozwiązaniu okienka nie są przyklejone do korpusu kwarcowego jak w kuwecie na Rysunku 18.

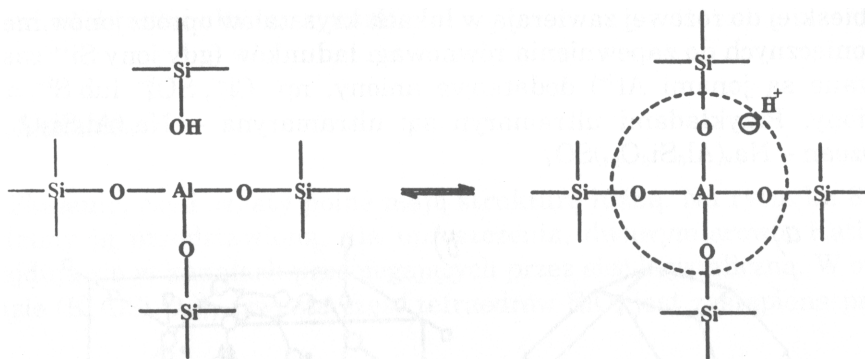


Rysunek 19. Schemat wysokopróżniowej kuwety do badań w podczerwieni: 1 – wysokopróżniowe krany szklane, 2 – uchwyt próbki, 3 – próbka, 4 – termopara, 5, 6 – pierścienie z witonu, 7 – okienko NaCl, 8 – połączenie okienka z korpusem, 9 – przyłącze Cajon Ultra-Tor, 10 – rurkowy system chłodzący, 11 – izolacja termiczna, 12 – system grzewczy [22]

Figure 19. Scheme of high vacuum cell for infrared investigation: 1 – high vacuum glass valves, 2 – sample holder, 3 – sample, 4 – thermocouple, 5, 6 – viton rings, 7 – NaCl window, 8 – window connection with main body, 9 – Cajon Ultra-Tor attachment, 10 – tubes cooling system, 11 – thermal insulation, 12 – heating system [22]

Zastosowano pierścienie wykonane z vitonu a okienka przymocowano za pomocą gotowych połączeń metalowych typu Cajon Ultra-Torr zaopatrzonych w uszczelki. Środkowa część korpusu jest ogrzewana a części metalowe są chłodzone w celu ochrony okienek. Do korpusu przymocowane są szklane krany próżniowe umożliwiające połączenie do systemu próżniowego stosowanego w celu termicznego oczyszczenia powierzchni próbki i jej aktywacji oraz dozowanie odpowiednich reagentów.

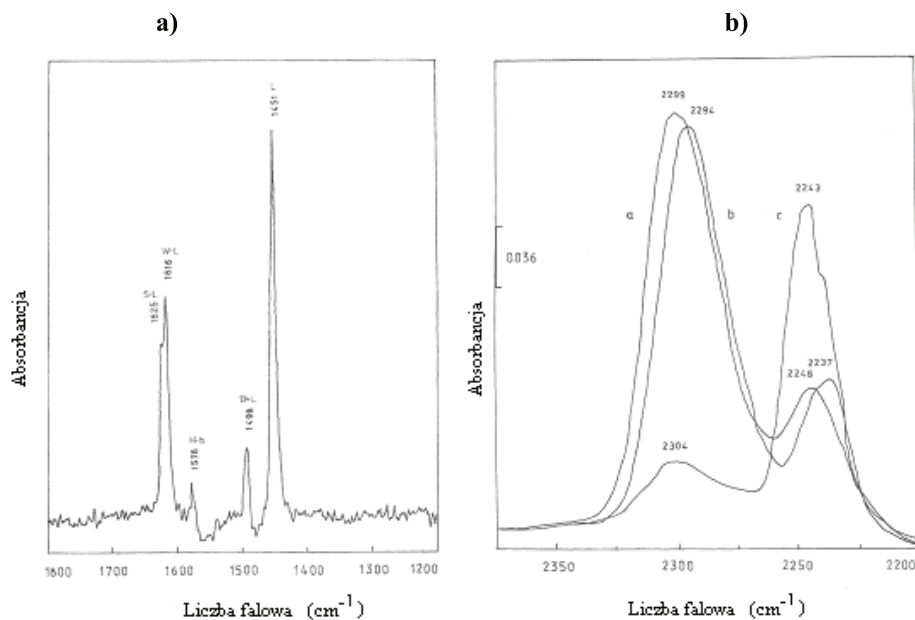
W takich kuwetach można także przeprowadzić badania IR zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni ciała stałego. Na podstawie obserwacji położenia pasm charakterystycznych dla cząsteczek zaadsorbowanych w stosunku pasm typowych dla cząsteczek swobodnych można stwierdzić, które z wiązań ulega aktywacji w procesie adsorpcji. Z kolei pojawienie się nowych pasm pozwala na określenie sposobu oddziaływania cząsteczki z badaną powierzchnią i pozwala na identyfikację kompleksów chemisorpcyjnych. Najczęściej przy pomocy kuwet rejestruje się widma IR zaadsorbowanych cząsteczek – sond np. pirydyny, *t*-butylnitrylu, amoniaku, tlenku azotu, tlenku węgla. Powyższe pomiary mają istotne znaczenie w wyznaczaniu kwasowości powierzchni, np. kwasowości Brønsteda (Rys. 20) oraz dyspersji metali na powierzchni nośnika.



Rysunek 20. Powstawanie w glinokrzemianach centrów kwasowych Brønsteda [2]

Figure 20. Formation of Brønsted acid sites in aluminosilicates [2]

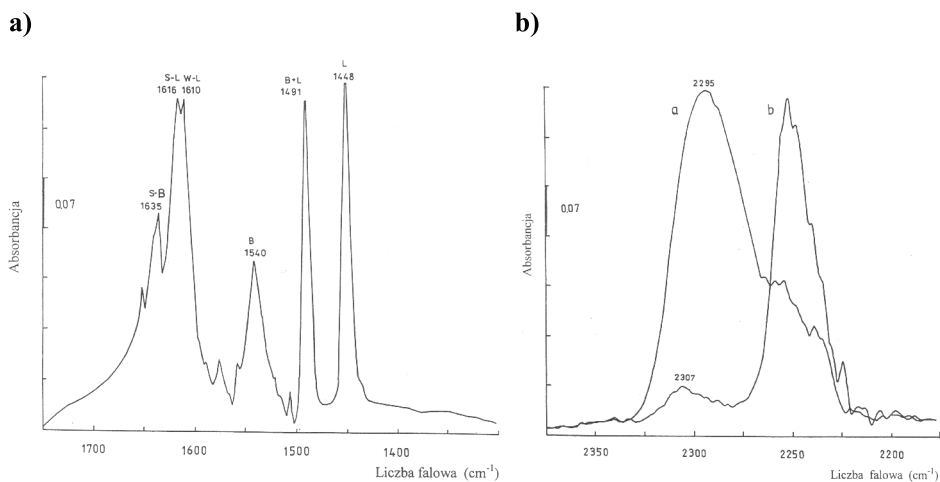
Na Rysunku 21a przedstawiono widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na Al_2O_3 , a na Rysunku 22a pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorze $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ w którym nośnik modyfikowano jonami fluorkowymi [24–29]. Dla porównania wykonano również badania dla niemodyfikowanego katalizatora (Rys. 23a). Występujące w widmie pasma są przypisane centrom kwasowym Lewisa oraz centrom kwasowym Brønsteda. Dla oceny ilościowej najbardziej przydatne są dwa pasma jedno przy 1540 cm^{-1} charakteryzujące centra kwasowe Brønsteda a dokładniej kompleks pirydyniowy (PyH^+) a drugie przy około 1450 cm^{-1} charakteryzujące koordynacyjne wiązanie cząsteczki pirydyny z centrum kwasowym Lewisa (Py:L).



Rysunek 21. a – Widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na Al_2O_3 (B – centrum kwasowe Brønsteda, L – centrum kwasowe Lewisa, H-b – ugrupowania związane wiązaniem wodorowym, s – silne, w – słabe); b – Widma FT-IR *t*-butylonitrylu zaadsorbowanego na Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ (b) i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (c) [24]

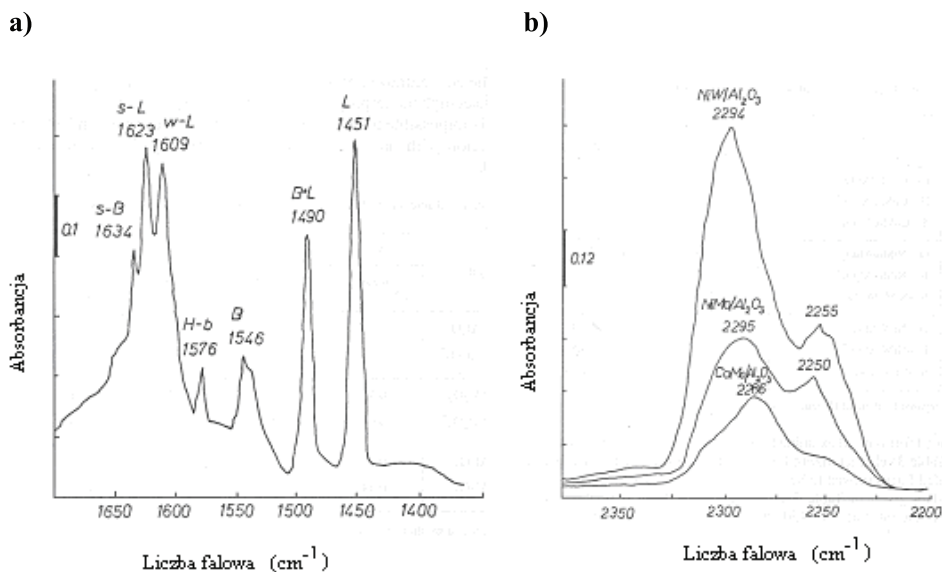
Figure 21. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on Al_2O_3 (B – Brønsted acid site, L – Lewis acid site, H-b – species with hydrogen bond, s – strong, w – weak); b – FT-IR spectrum of *t*-butyl nitrile adsorbed on Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ (b) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (c) [24]

Szeroko stosowana jako cząsteczka – sonda jest również *t*-butylonitryl (TBN). Na Rysunkach 21b–23b przedstawiono jej widmo FT-IR w stanie zaadsorbowanym na modyfikowanym Al_2O_3 i na katalizatorach $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, w którym nośnik modyfikowano jonami fluorkowymi lub kationami sodowymi oraz katalizatorach $\text{Co(Ni)Mo(W)}/\text{Al}_2\text{O}_3$. W badanych przypadkach występują pasma przy około 2300 cm^{-1} charakterystyczne dla koordynacyjnych ugrupowań na centrach kwasowych Lewisa oraz pasma w zakresie 2250 cm^{-1} typowe dla fizycznie zaadsorbowanych ugrupowań lub wiązanych wiązaniem wodorowym. Widać wyraźnie, że w katalizatorze CoMo w którym nośnik modyfikowany był jonami fluorkowymi intensywność pasma położonego przy około 2300 cm^{-1} jest wielokrotnie wyższa niż w drugim przypadku. Przeprowadzając badania termicznej desorpcji pirydyny oraz TBN można w sposób ilościowy oznaczyć zarówno stężenie centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa jak i ich moc. Powyższe badania wykazały, że następuje wzrost stężenia centrów kwasowych Brønsteda oraz wzrost mocy centrów kwasowych Lewisa co wytłumaczyć można wysoką elektroujemnością jonów fluorkowych zastępujących niekwasowe grupy hydroksylowe tlenku glinu (Schemat 1).



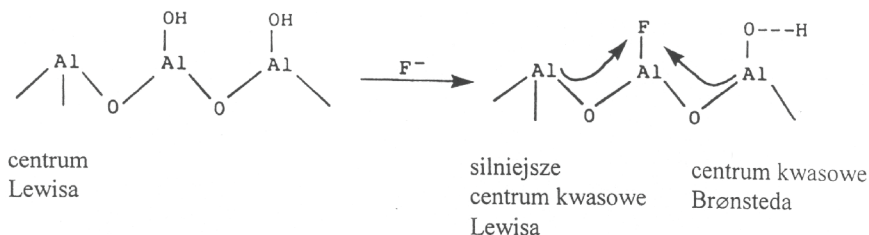
Rysunek 22. a – Widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorze CoMo/Al₂O₃-F; b – Widma FT-IR *t*-butylonitrylu zaadsorbowanego na katalizatorach CoMo/Al₂O₃-F (a) i CoMo/Al₂O₃-Na (b) [25]

Figure 22. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on CoMo/Al₂O₃-F; b – FT-IR spectrum of *t*-butyl nitrile adsorbed on CoMo/Al₂O₃-F (a) and CoMo/Al₂O₃-Na (b) [25]



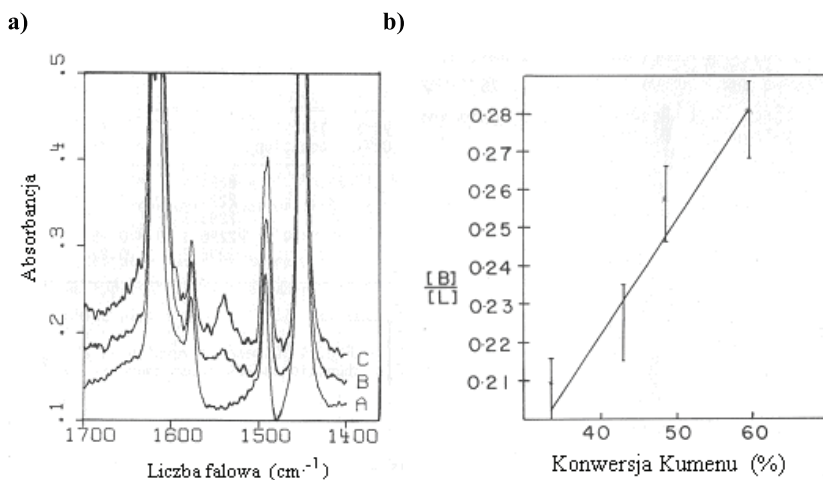
Rysunek 23. a – Widmo FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorze CoMo/Al₂O₃ (B – centrum kwasowe Brønsteda, L – centrum kwasowe Lewisa, H-b – ugrupowania związane wiązaniem wodorowym, s – silne, w – słabe); b – Widma FT-IR *t*-butylonitrylu zaadsorbowanego na Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ [26]

Figure 23. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on CoMo/Al₂O₃ (B – Brønsted acid site, L – Lewis acid site, H-b – species with hydrogen bond, s – strong, w – weak); b – FT-IR spectrum of *t*-butyl nitrile adsorbed on Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ [26]



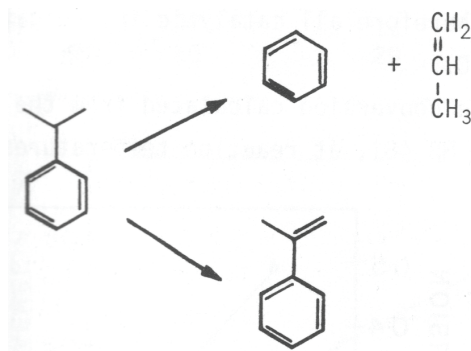
Schemat 1
Scheme 1

Badania kwasowości i stężeń centrów kwasowych, wziętych tutaj jako stosunek stężenia centrów kwasowych Brønsteda [B] do stężenia centrów kwasowych Lewisa [L] (Rys. 24 a,b) korelowano z konwersją kumenu (Schemat 2), otrzymując zależność wskazującą na udział tych centrów w przemianie kumenu.



Rysunek 24. a – Widma FT-IR pirydyny zaadsorbowanej na katalizatorach, po desorpcji w 100°C : γ - Al_2O_3 (A), $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) i $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C); b – Zależność między stosunkiem stężeń centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa a konwersją kumenu [30]

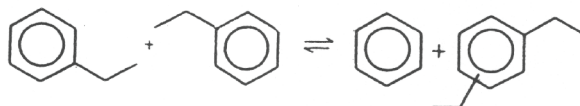
Figure 24. a – FT-IR spectrum of pyridine adsorbed on catalysts, after desorption at 100°C : γ - Al_2O_3 (A), $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) i $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C); b – Relationship between the ratio of Brønsted and Lewis acid sites and cumene conversion [30]



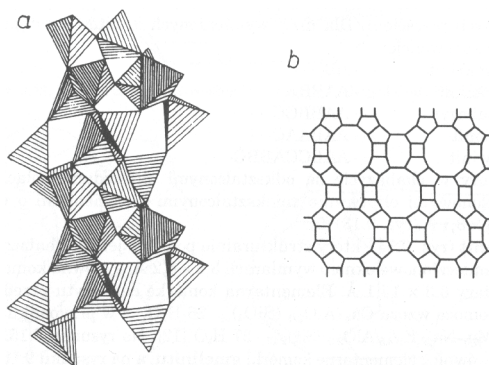
Schemat 2
Scheme 2

Karge i współpracownicy [31] przeprowadzili badania transalkilacji etylobenzenu do dietylobenzenów (Schemat 3) katalizowanej na zeolitach typu mordenitu (M) (Rys. 25) poddanego dealuminowaniu. Otrzymany produkt – dealuminowany mordenit (M-D) poddano następnie wymianie jonów sodu na kationy ziem alkalicznych otrzymując preparaty, które ogólnie oznaczono symbolem Me-M-D gdzie Me = Be, Mg, Ca, Sr, Ba. W celu porównawczym zastosowano dealuminowany mordenit w formie wodorowej (H-M-D). Stwierdzono (Rys. 25), że aktywność katalizatorów w badanej reakcji zależy od rodzaju kationów wprowadzonych do struktury dealuminowanego mordenitu.

Na podstawie badań IR wykazano, że wraz ze wzrostem rozmiarów kationów następuje systematyczne zmniejszenie absorpcji kwasowych grup hydroksylowych A(OH) charakteryzowanych pasem absorpcji przy około 3600 cm^{-1} oraz absorpcji kompleksu pirydyniowego A(Py), którego pasmo absorpcji występuje przy około 1540 cm^{-1} (Rys. 26, 27).

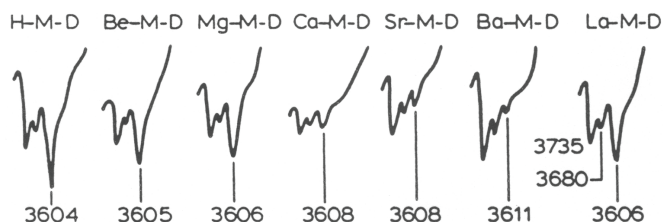


Schemat 3
Scheme 3



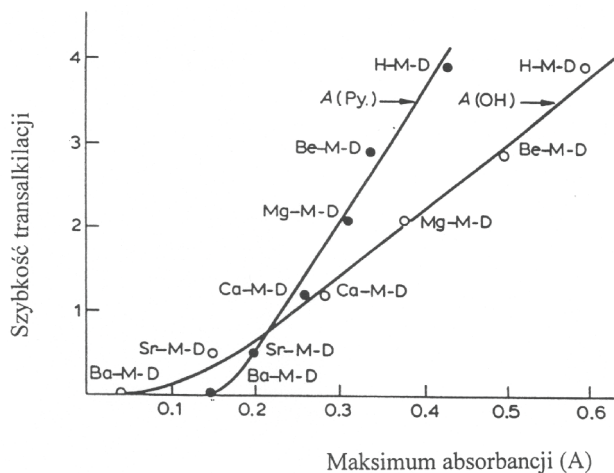
Rysunek 25. Model struktury mordenitu (a) wraz z przekrojem głównego systemu kanałowego (b) [2]

Figure 25. Model of mordenite structure (a) with section of main channel system (b) [2]



Rysunek 26. Pasma IR charakteryzujące drgania rozciągające w grupach hydroksylowych w dealuminowanych mordenitach [31]

Figure 26. IR bands of stretching vibrations in hydroxyl groups of dealuminated mordenites [31]

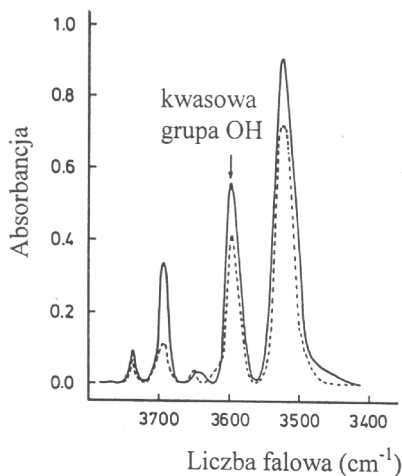


Rysunek 27. Zależność szybkości transalkilacji od stężenia kwasowych grup hydroksylowych mierzonych jako absorbancja [31]

Figure 27. Relationship between transalkylation rate and concentration of hydroxyl groups measured as absorbance [31]

Wyniki przeprowadzonych badań stanowiły podstawę do zaproponowania transalkilacji etylobenzenu jako wygodnej reakcji testowej do pomiarów kwasowości Brønsteda zeolitów.

Badania reakcji dysproporcjonowania etylobenzenu zostały rozszerzone przez Karge i współpracowników [32] na bifunkcyjne katalizatory zeolitowe. Jako model badawczy wybrano zeolit NaX modyfikowany na drodze wymiany jonowej kationami La^{3+} i zawierający platynę. Wykazano, że w wyniku redukcji wodorem katalizatora NaLaX zawierającego 0,5% wag. Pt następuje wzrost intensywności pasm IR (Rys. 28) leżących przy 3690 cm^{-1} (chemisorbowana woda), 3598 cm^{-1} (kwasowe grupy OH) i 3525 cm^{-1} (grupy OH związane z kationami La^{3+}).



Rysunek 28. Widma IR w zakresie drgań rozciągających grupy hydroksylowe w katalizatorze 0,5% mas. Pt/NaLaX przed (linia przerywana) i po (linia ciągła) redukcji wodorem w temperaturze 300°C [32]

Figure 28. IR spectra in the range of stretching vibrations of hydroxyl groups for 0,5% mas. Pt/NaLaX before (dotted line) and after hydrogen reduction at temperature of 300°C [32]

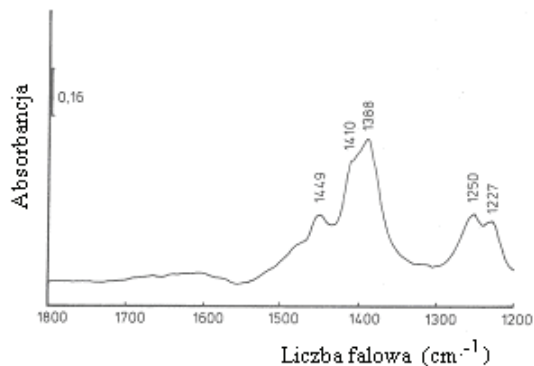
Wraz ze wzrostem stężenia platyny następował wzrost intensywności kwasowych grup OH oraz wzrost aktywności katalitycznej w dysproporcjonowaniu etylobenzenu.

3. CHEMISORPCJA ETANOLU NA ADSORBENTACH I KATALIZATORACH

Spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) zastosowano do badań oddziaływań par etanolu z adsorbentami [33].

W przypadku tlenku glinu ($190\text{ m}^2/\text{g}$) na powierzchni wykazano obecność w widmie zarejestrowanym w temperaturze 350°C (przed ewakuacją) pasm absorpcji przy 1227 , 1250 , 1388 , 1410 i 1449 cm^{-1} (Rys. 29). Pierwsze dwa przypisuje się drganiom wiązania C–O, podczas gdy następne dwa odpowiadają symetrycznym drganiom deformacyjnym wiązania C–H odpowiednio w zaadsorbowanej i nie

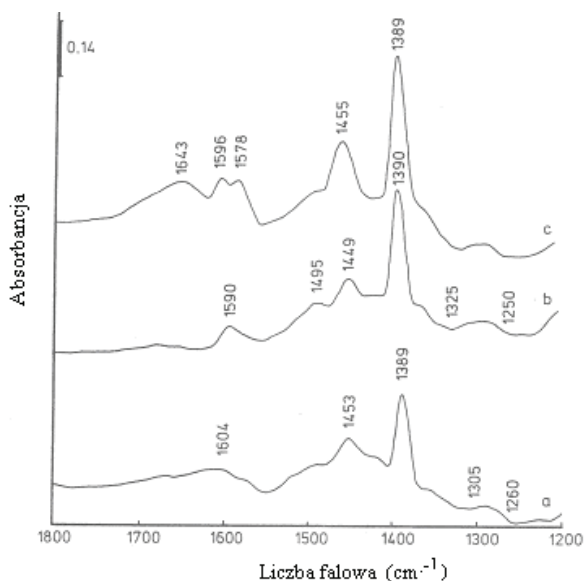
zaadsorbowanej cząsteczce metanolu. Ostatnie pasmo przy 1449 cm^{-1} jest charakterystyczne do asymetrycznych drgań deformacyjnych wiązania C–H w $-\text{CH}_3$.



Rysunek 29. Widmo FT-IR etanolu zaadsorbowanego na Al_2O_3 w temperaturze 35°C przed ewakuacją z kuwety próżniowej [33]

Figure 29. FT-IR spectrum of ethanol adsorbed on Al_2O_3 at the temperature of 35°C before evacuation from vacuum cell [33]

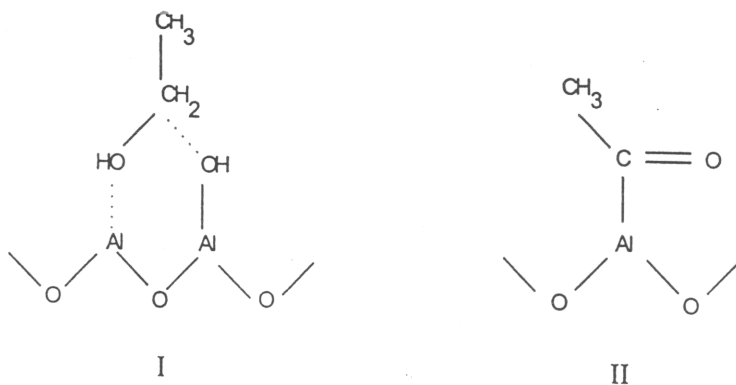
Po ewakuacji nie zaadsorbowanego na Al_2O_3 etanolu (Rys. 30) w widmie FT-IR następują liczne zmiany zarówno w intensywności pasm jak i w ich położeniu.



Rysunek 30. Widma FT-IR etanolu zaadsorbowanego na Al_2O_3 po ewakuacji w temperaturze: 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) [33]

Figure 30. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on Al_2O_3 after evacuation at temperature of 35°C (a), 200°C (b) and 300°C (c) [33]

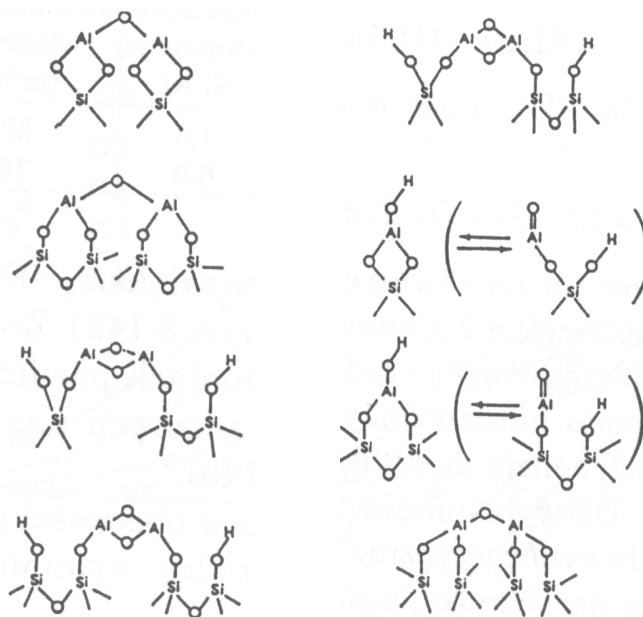
W temperaturze 200°C tworzy się powierzchniowe ugrupowanie karboksylowe (Schemat 4-I) i aetalowe (Schemat 4-II), które po przekroczeniu tej temperatury ulega rozkładowi. W temperaturze 300°C stwierdzono występowanie konwencjonalnego (aromatycznego) depozytu koksowego. Powstawanie i rodzaj depozytów kokosowych omówiony zostanie w artykule II niniejszego opracowania.



Schemat 4
Scheme 4

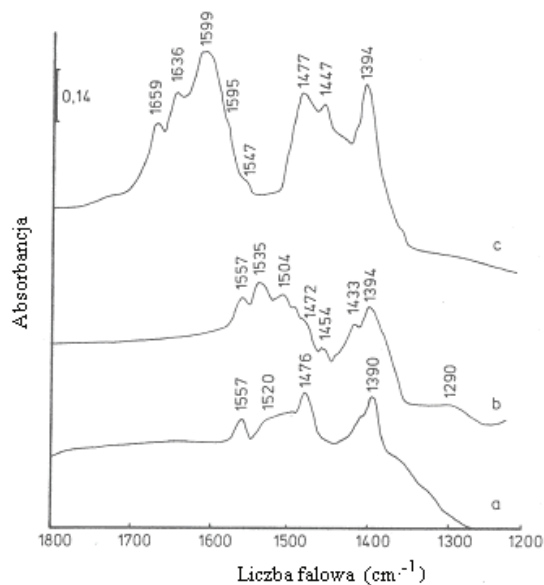
O takim oddziaływaniu świadczą pasma absorpcji występujące w widmie podczerwonym (Rys. 30).

Charakterystykę zmian zachodzących w przypadku oddziaływań etanolu z glinokrzemianem (w którym mogą istnieć różne centra chemisorpcyjne – Rys. 31) przedstawiono na Rysunku 32.



Rysunek 31. Rodzaje ugrupowań powierzchniowych w glinokrzemianach [2]

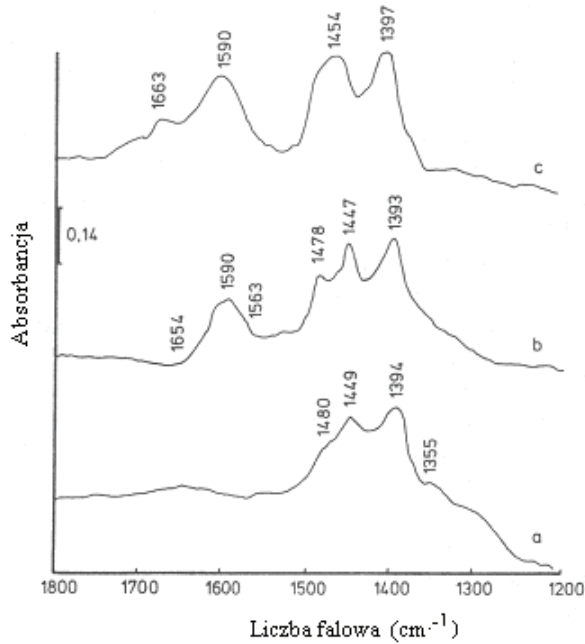
Figure 31. Type of surface species in aluminosilicates [2]



Rysunek 32. Widma FT-IR etanolu zaadsorbowanego na glinokrzemianie po ewakuacji w temperaturze: 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) [33]

Figure 32. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on aluminosilicate after evacuation at the temperature of 35°C (a), 200°C (b) and 300°C (c) [33]

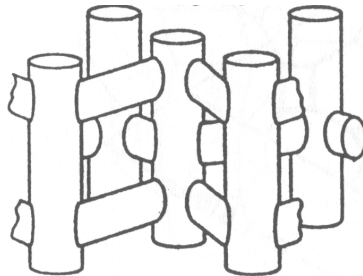
Natomiast na Rysunku 33 przedstawiono widma etanolu zaadsorbowanego na zeolicie HX po ewakuacji w takich samych temperaturach jak w poprzednich preparatach.



Rysunek 33. Widma FT-IR etanolu zaadsorbowanego na zeolicie HX po ewakuacji w temperaturze: 35°C (a), 200°C (b) i 300°C (c) [33]

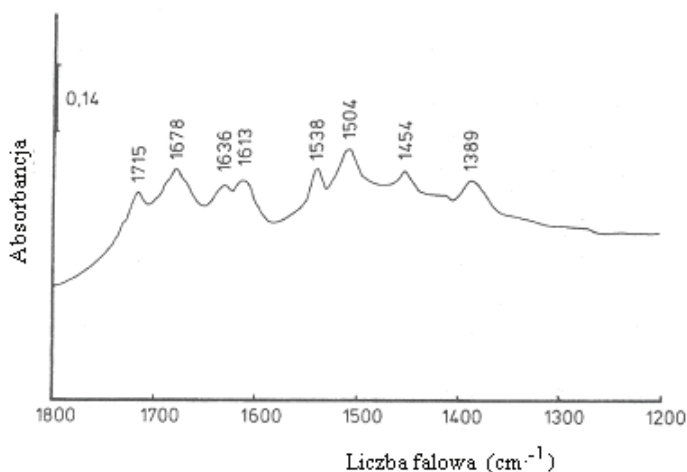
Figure 33. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on HX zeolite after evacuation at temperature of 35°C (a), 200°C (b) and 300°C (c) [33]

W przypadku sita cząsteczkowego H-ZSM-5, którego strukturę przedstawiono na Rysunku 34 widmo po desorpcji etanolu w temperaturze 300°C (Rys. 35) jest bardziej skomplikowane w porównaniu do widm poprzednio omówionych.



Rysunek 34. Struktura kanałowa w zeolicie ZSM-5 [2]

Figure 34. Channel structure of ZSM-5 zeolite [2]



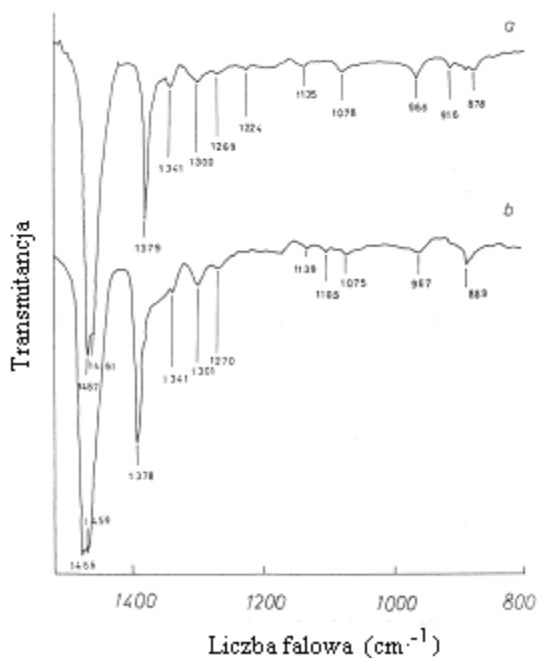
Rysunek 35. Widmo FT-IR etanolu zaadsorbowanego na zeolicie H-ZSM-5 po ewakuacji w temperaturze 300°C [33]

Figure 35. FT-IR spectra of ethanol adsorbed on H-ZSM-5 zeolite after evacuation at temperature of 300°C [33]

Podsumowując tę część badań wykazano, że w temperaturze 300°C we wszystkich preparatach tworzy się konwencjonalny (aromatyczny) depozyt węglowy. Jedynie w glinokrzemianie i sicie cząsteczkowym H-ZSM-5 taki depozyt powstaje już w temperaturze 200°C. W tej samej temperaturze na Al_2O_3 zidentyfikowano tylko ugrupowania karboksylowe. Natomiast w przypadku preparatu HX stwierdzono, że oba rodzaje depozytów są obecne.

4. OLIGOMERYZACJA ALKENÓW NA KATALIZATORACH PHILLIPSA

Badano również hydrokonwersję alkenów, a w tym oktenu-1 w obecności dwóch katalizatorów chromowych naniesionych na krzemionkę (tzw. katalizatory Phillipsa): $Cr(II)/SiO_2(850/350)$ i $Cr(II)/SiO_2(500/500)$; pierwsza wartość liczbową oznacza temperaturę kalcynacji, a druga temperaturę redukcji za pomocą tlenku węgla. Wykazano, że w obu przypadkach uwodornienie wiązania podwójnego jest reakcją główną, podczas gdy w zastosowanych warunkach oligomeryzacja jest mniej uprzywilejowana. Typ powstałych oligoalkanów oceniono na podstawie badań FT-IR.



Rysunek 36. Widmo IR produktów reakcji polimeryzacji 1 – okteny na katalizatorze Cr(II)/SiO₂ under hydrogen pressure of 30 bar (a) i 60 bar (b) [34]

Figure 36. IR spectrum of reaction products of 1-octene polymerization on Cr(II)/SiO₂ under hydrogen pressure of 30 bar (a) and 60 bar (b) [34]

Stwierdzono, że zaznaczone na Rysunku 36 pasma i ich intensywność są typowe dla taktycznego systemu oligomerów. Wykazano, że pasma absorpcji przy 968 i 1135–1140 cm⁻¹ są typowe dla ataktycznych polimerów, natomiast nie stwierdzono obecności pasm charakterystycznych dla polimerów izotaktycznych.

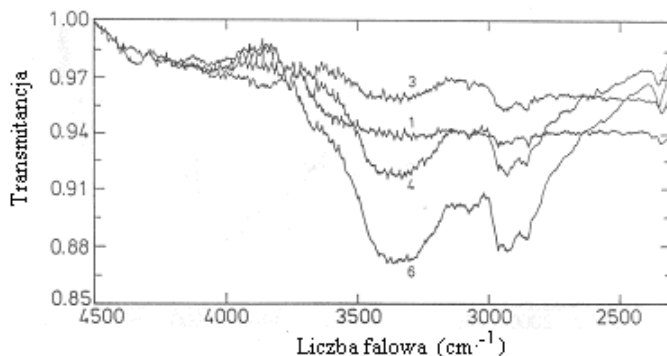
5. ADSORPCJA DIHIDROKSYBENZENÓW TECHNIKĄ ODBICIOWĄ

W badaniach ciała stałego prócz szczegółowo omówionej techniki transmisyjnej mają coraz większe znaczenie niżej wymienione:

- odbicia rozproszonego (ang. *diffuse reflection spectroscopy*, DRS)
- odbicia wewnętrznego (ang. *internal reflection spectroscopy*, IRS)
- odbicia zwierciadlanego (ang. *external reflection spectroscopy*, ERS)
- fotoakustyczna (ang. *photoacoustic spectroscopy*, PA)

Połączenie wymienionych spektroskopii IR z transformacją Fouriera znacznie zwiększa ich czułość w porównaniu z tradycyjnym sposobem dyspersyjnym (ang. *continuous wave*). W przypadku metody odbicia rozproszonego (DRS) można prowadzić bezpośrednie badania materiałów proszkowych, na których adsorbują określone cząsteczki reagenta. Badania prowadzi się w specjalnych przystawkach

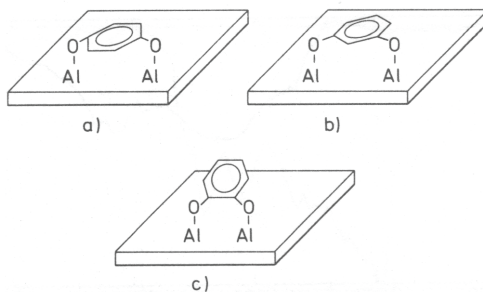
spektroskopowych wyposażonych w komory z regulowaną temperaturą i ciśnieniem. Bredenberg i Sarbak [35] zastosowali przystawkę DRS Barnes Analytical – Spectra Tech pozwalającą na badania spektroskopowe w podwyższonych temperaturach. Jako adsorbat zastosowano dihydroksybenzeny (katechol, rezorcynol, hydrochinon), orto-, meta- i para- metoksyfenole oraz orto-, meta- i para- dimetoksybenzeny a jako adsorbenty Al_2O_3 , MoS_2 i katalizator $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Badania prowadzono w temperaturach od pokojowej do 300°C . Na Rysunku 37 przedstawiono przykładowo widma FT-IR-DRS dla różnych temperatur adsorpcji.



Rysunek 37. Widma FT-IR chemisorbowanego *p*-dimetoksybenzeny na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w temperaturach 20°C (1), 150°C (3), 200°C (4) i 300°C (6) [35]

Figure 37. FT-IR spectra of chemisorbed *p*-dimethoxybenzene on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at temperature: 20°C (1), 150°C (3), 200°C (4) and 300°C (6) [35]

Wykazano np. że w przypadku dihydroksybenzenów: rezorcynol i hydrochinon adsorbują się na powierzchni tlenku glinu płasko (Rys. 38) poprzez elektrony π pierścienia benzenowego oraz *p*-elektrony tlenów. Natomiast w przypadku katecholu adsorpcja następuje głównie poprzez *p*-elektrony tlenu a pierścień benzenowy tylko nieznacznie oddziałuje z adsorbentem, wskutek czego jest nieco odchyłony od pozycji pionowej.



Rysunek 38. Modele chemisorpcji hydrochinonu (a), rezorcynolu (b) i katecholu (c) na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35]

Figure 38. Models of chemisorption of hydroquinone (a), resorcinol (b) and catechol (c) on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35]

PODSUMOWANIE

Z przytoczonych w prezentowanej pracy przykładów widać że spektroskopia w podczerwieni jest bardzo czułą i nie destrukcyjną techniką, którą z powodzeniem można stosować w rozwiązywaniu wielu problemów związanych z adsorpcją i katalizą.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Z. Sarbak, *Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2005.
- [2] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [3] *Second International Conference on Molecular Sieve Zeolites*, ACS, Washington 1970.
- [4] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Chemia Stosowana*, 1980, **24**, 43.
- [5] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Chemia Stosowana*, 1980, **24**, 161.
- [6] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1983, **18**, 1505.
- [7] S. Zieliński, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1993, **28**, 979.
- [8] Z. Sarbak, *Mater. Chem. Phys.*, 1994, **39**, 91.
- [9] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Archiv. Envir. Prot.*, 1997, **23**, 19.
- [10] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Polish J. Appl. Chem.*, 1997, **41**, 245.
- [11] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Pol. J. Envir. Stud.* 1997, **6**, 53.
- [12] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Hung. J. Ind. Chem.*, 1998, **26**, 101.
- [13] Z. Sarbak, A. Stańczyk, M. Kramer-Wachowiak, *Powder Technol.*, 2004, **145**, 82.
- [14] Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, *Polish J. Chem. Technol.*, 2004, **6**, 47.
- [15] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 491.
- [16] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 1007.
- [17] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1998, **33**, 471.
- [18] M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1996, **31**, 773.
- [19] M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1997, **32**, 439.
- [20] M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.*, 1998, **33**, 315.
- [21] Z. Sarbak, G. Fabiś, S. Binkowski, *Polish J. Chem. Technol.*, 2007, **9**, 27.
- [22] Z. Sarbak, *Laboratorium Aparatura Badania*, 2000, **5(4)**, 24.
- [23] Z. Sarbak, *Laboratorium Aparatura Badania*, 2000, **5(5)**, 4.
- [24] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.*, 1985, **96**, 115.
- [25] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.*, 1986, **100**, 287.
- [26] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.*, 1987, **106**, 544.
- [27] Z. Sarbak, *Polish J. Chem.*, 1993, **67**, 1995.
- [28] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A*, 1997, **159**, 147.
- [29] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A*, 1997, **164**, 13.
- [30] Z. Sarbak, P.M. Boorman, R.A. Kydd, A. Somogyvari, *Catalysis on the Energy Scene*, Elsevier, Amsterdam 1984, s.55.
- [31] H.G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak, K. Hatada, *Zeolites*, 1982, **2**, 95.
- [32] H.G. Karge, Z. Sarbak, K. Hatada, J. Weitkamp, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 1983, **82**, 236.
- [33] Z. Sarbak, *Polish J. Chem.*, 2000, **74**, 439.
- [34] Z. Sarbak, *Appl. Catal.*, 1995, **124**, 245.
- [35] J.B.-son Bredenberg, Z. Sarbak, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1988, **42**, 221.