



# Reakcje i procesy katalityczne (cz. VII a)

Zenon Sarbak\*

## Katalityczna rafinacja ropy naftowej

Ropa naftowa jest obecnie głównym źródłem otrzymywania paliw silnikowych, olejów i smarów. Przetwarzanie ropy naftowej jest zawsze poprzedzone procesami rafinacyjnymi, które można podzielić na zachowawcze i destrukcyjne.

Procesy zachowawcze nie powodują zmian chemicznych surowca, a jedynie wpływają na jakość produktów. Zalicza się do nich:

- destylację ropy na frakcje;
- absorpcję związaną z usuwaniem gazów  $C_4$ ,  $C_5$ ;
- krystalizację prowadzącą do wyodrębnienia parafin;
- ekstrakcję wykorzystywaną do wydzielenia węglowodorów aromatycznych;
- adsorpcję stosowaną do oczyszczania gazów i cieczy.

Natomiast procesy destrukcyjne zmieniają skład surowca i mają wpływ na wydajność produktów. Zalicza się do nich:

- uwodornienie, hydrowodornienie i hydrowodornienie;
- kraking termiczny i katalityczny, powodujący zamianę ciężkich frakcji w lżejsze;
- reforming związany z aromatyzacją węglowodorów nftenowych z uformowaniem produktów o wyższej liczbie oktanowej;
- izomeryzację prowadzącą do powstawania węglowodorów rozgałęzionych, a przez to podwyższenie liczby oktanowej;

- pirolizę czyli wysoko temperaturowy proces rozkładu węglowodorów do olefin i acetyleny.

Uwodornienie związane jest z:

- przyłączeniem wodoru do butanów oraz produktów pirolizy;
- dearomatyzacją benzenu do cykloheksanu oraz węglowodorów aromatycznych w różne produkty naftowe.

Z kolei *hydrowodornienie* (wodoroo czyszczanie) obejmuje dużą grupę procesów technologicznych związaną z usuwaniem przy pomocy reakcji uwodornienia węglowodorów nienasyconych, substancji asfaltowo-żywicznych oraz rozkładem związków organicznych zawierających heteroatomy, czyli siarkę, azot, tlen oraz metale.

*Hydrowodornienie* jest procesem wodorowym mającym na celu zmniejszenie masy cząsteczkowej surowca (substratu), któremu poddawane są destylaty olejowe oraz pozostałości ropne w celu otrzymania paliw silnikowych lub surowców do katalitycznego krakowania.

Przetwarzanie ropy naftowej w powyżej wymienionych procesach winno być prowadzone zgodnie z zasadami ekologii tzn. w sposób energooszczędny oraz zapobiegający zanieczyszczeniu i degradacji środowiska. Coraz większe społeczne zrozumienie zasad

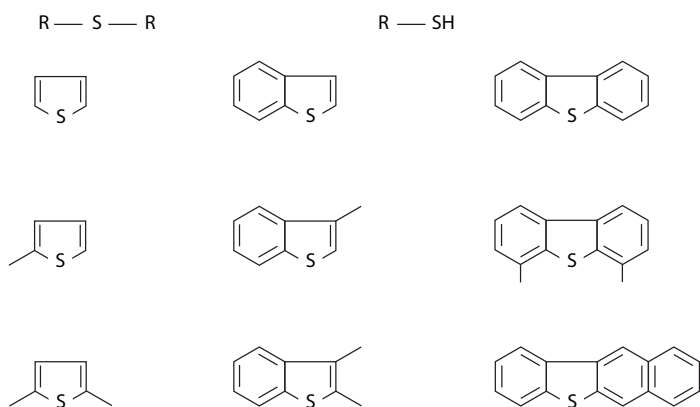
ekologii nakłada na rządy wielu państw obowiązek wprowadzania coraz większych ograniczeń emisji zanieczyszczeń środowiska – głównie w postaci  $SO_2$  i  $NO_x$  pochodzących z paliw silnikowych. Z drugiej strony rosnące ceny ropy naftowej i przewaga rop ciężkich we współcześnie eksploatowanych zasobach, oraz konieczność zagospodarowania będących w nadmiarze ciężkich pozostałości podestylacyjnych, to główne czynniki, które wytyczają nowe zadania dla przemysłu naftowego.

Obecnie przemysł rafinacyjny i petrochemiczny (związany z chemiczną przeróbką ropy naftowej i gazu ziemnego) dąży do:

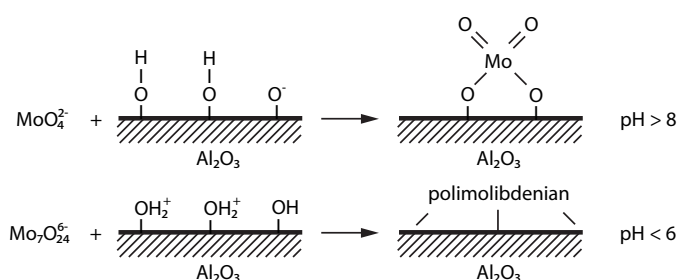
- zwiększenia produkcji benzyny bezołowiowej, przy jednoczesnym ograniczeniu zawartości benzenu poniżej 3% obj., aromatów do zawartości poniżej 35% i zawartości siarki poniżej 200 ppm;
- zwiększenia produkcji lekkich olejów opałowych o temperaturze wrzenia poniżej  $380^\circ C$ , zawierających mniej niż 20% aromatów i mniej niż 500 ppm S;
- eliminowania z rynku ciężkich olejów opałowych (gudronu) i przerobu gudronu na paliwa silnikowe [1,2].

Obecne normy wymagają aby np. maksymalna zawartość siarki w paliwach wynosiła 0,035%, a od roku 2005-0,005% (50ppm) [3].

Z zadaniami tymi wiąże się przede wszystkim opracowanie nowych procesów oraz nowej generacji katalizatorów. Obecnie obserwuje się intensywny rozwój hydrowodornienia i hydrowodornienia. Hydrowodornienie jest procesem bardzo elastycznym, zdolnym do przeróbki ciężkich frakcji ropy naftowej o dowolnym zakresie temperatur wrzenia w kierunku wysokiej jakości komponentów paliw silnikowych. Natomiast hydrowodornienie jest niezbędna dla otrzymania paliw o wymaganych normami zawartościach N i S, oraz jest etapem wstępnym wielu procesów petrochemicznych z uwagi na trujący wpływ heterozwiązków, szczególnie azotu na katalizatory. Głównymi procesami hydrowodornienia są odsiarczanie i odazotowanie. Do tej pory najwięcej uwagi poświęcono procesowi usuwania związków organicznych siarki, natomiast proces odazotowania nie doczekał się właściwego rozwiązania. Błąd ten jest obecnie naprawiany, gdyż okazuje się, że jednym z głównych źródeł emisji  $NO_x$  do atmosfery są paliwa silnikowe. Ponadto tlenki azotu z dwutlenkiem siarki działają synergetycznie powodując spotęgowanie szkodliwego działania tych gazów w mieszaninie. W związku z tym efektywne usunięcie siarki, oraz azotu stało się poważnym wyzwaniem dla nauki i technologii.



Rys. 1. Organiczne związki siarki występujące w ropie naftowej



Rys. 2. Model adsorpcji molibdenu w zależności od pH roztworu impregnującego

**Związki organiczne zawierające siarkę występujące w ropie naftowej**

Zawartość siarki w ropach waha się w szerokich granicach od 0,1% do kilku procent. Ilość i rodzaj związków siarki zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji. Siarka w ropach naftowych występuje w postaci merkaptanów, siarczków i disiarczków (w lekkich frakcjach naftowych) oraz w postaci tiofenowej jako tiofeny, benzotiofeny, dibenzotiofeny i ich alkilowe pochodne oraz w postaci związków z większą ilością pierścieni aromatycznych [4-6] w wyżej wrzących frakcjach (rys. 1). Największa zawartość siarki w wysokowrzących frakcjach przypada na związki zawierające dwa pierścienie aromatyczne.

**Katalityczne wodoroczyszczanie – definicja, katalizatory i ich struktura**

Wodoroczyszczanie (hydrorefinacja) (ang. *hydrorefining* lub *hydrotreating*) surowców naftopochodnych to proces katalityczny, w którym pod wpływem wodoru zostają usunięte ze związków heteroorganicznych siarka, azot i tlen oraz metale. Podstawowymi reakcjami zachodzącymi podczas procesu wodoroczyszczania są więc wodoroodsiarczanie lub hydrosulfuryzacja (HDS), wodoroodazotowanie lub hydrodenitrogenacja (HDN), wodoroodtlenianie lub hydro-

deoksygenacja (HDO) i wodoroodmetalizowanie lub hydrodemetalizacja (HDM). Procesom usunięcia heteroatomów i metali towarzyszy hydrokraking oraz uwodornienie pierścieni aromatycznych. Ogólnie reakcje wodoroczyszczania można zilustrować schematem na rys. 3.

W powyższych procesach stosuje się katalizatory zawierające jony molibdenu lub wolframu wraz z jonami kobaltu lub niklu osadzonymi na tlenku glinu, zeolitach, glinokrzemianach lub węglu aktywowanym. Bardzo ważne jest właściwe dobranie katalizatora, którego wysoka aktywność pozwoli osiągnąć wysoki stopień konwersji w prowadzonym procesie.

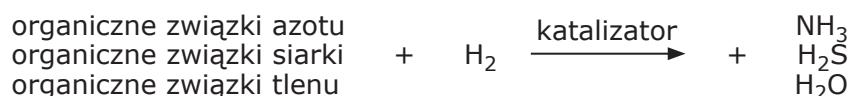
Spośród wymienionych katalizatorów najlepiej został poznany układ kobalt-molibden. W literaturze przedstawionych jest kilka modeli struktury katalizatorów wodoroczyszczania, a w szczególności wodoroodsiarczania (hydrosulfuryzacji HDS). Pierwszy model został zaproponowany w 1969r. przez Lipscha i Schuita [7] a następnie rozwinięty przez Schuita i Gatesa [8] oraz Massotha [9]; nazwano go **modelem monowarstwowym**. Wymienieni autorzy stwierdzają, że MoO<sub>3</sub> łatwo tworzy monowarstwę na powierzchni nośnika (γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w wyniku reakcji z powierzchniowymi grupami wodorotlenowymi OH (schemat). Monowarstwa

jest zbudowana ze struktur molibdenianowych lub polimolibdenianowych, w zależności od wartości pH roztworu użytego do impregnacji nośnika, co zilustrowano na rys. 2 i 4.

Wprowadzenie do takiego układu jonów promotora (Co<sup>2+</sup> lub Ni<sup>2+</sup>) znacznie komplikuje strukturę takiego katalizatora. Jeżeli ilość promotora jest niewielka, to jego jony zostają wbudowane w monowarstwę, natomiast przy większych stężeniach tworzy on odrębną fazę - np. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. W wyniku kalcynacji następuje częściowa dyfuzja jonów promotora do wewnętrznych warstw nośnika, gdzie zachodzi podstawienie jonów Al<sup>3+</sup> w pozycjach tetraedrycznych i/lub oktaedrycznych (rys. 5-7).

Monowarstwa ugrupowań Co(Ni)-Mo(W) wytworzona według tego modelu podczas procesu aktywacji w wodorze i siarkowodorze zostaje zachowana, przy czym jony tlenkowe z powierzchniowej warstwy nakrywającej mogą być wymienione przez jony siarczkowe, natomiast jony Mo<sup>6+</sup> ulegają redukcji do niższych stopni utlenienia [10,11]. Model ten schematycznie przedstawiono na rys.8.

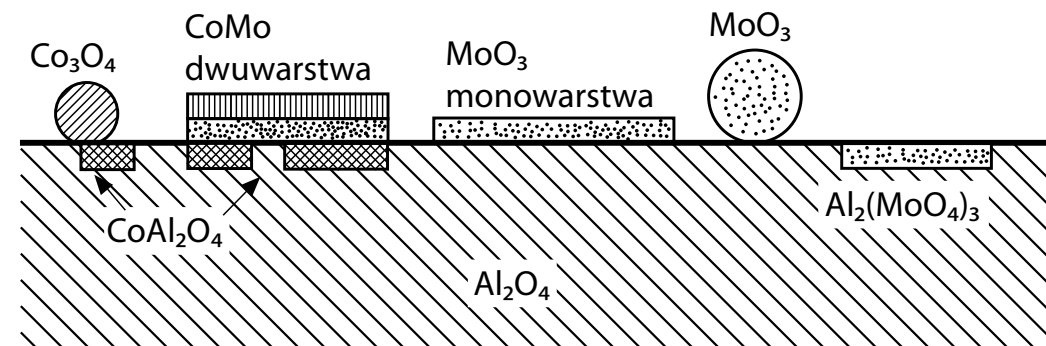
Luck i Viez [12] badając katalizatory niklowo-molibdenowe otrzymane metodą impregnacyjną oraz wytworzone przez mieszanie soli niklu i molibdenu z bemitem, stwierdzili



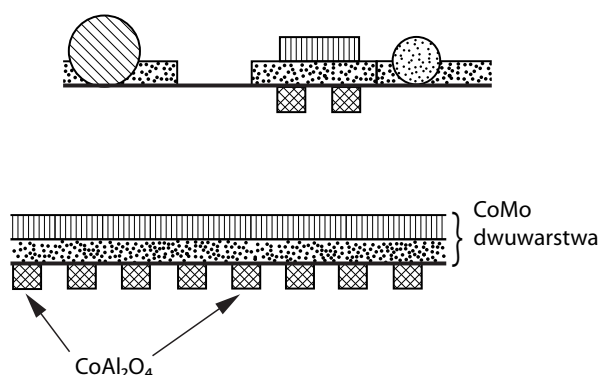
Rys. 3. Schemat reakcji wodoroczyszczania



istnienie mono- i polimolibdenianowych faz powierzchniowych, przy czym dla zawartości Mo większej niż 4,5 atomu Mo w 1 nm<sup>2</sup> wykryli obecność MoO<sub>3</sub> i NiMoO<sub>4</sub>. Ponadto nikiel tworzy z jonami nośnika spinel podpowierzchniowy NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, w którym zajmuje miejsca tetraedryczne i oktaedryczne. Sarbak [13, 14] stwierdził występowanie dimerycznych i polimerycznych struktur oktaedrycznie skoordynowanych jonów Mo<sup>6+</sup> zawierających mostki tlenowe oraz wykrył obecność struktur typu α- i β-Co Ni(Ni) MoO<sub>4</sub>, a także struktur przypominających heteropolimolibdeniany. Z kolei w wypadku katalizatorów redukowanych wodorem wykryto dwie struktury powierzchniowe z pojedynczymi i podwójnymi mostkami tlenowymi typu [Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>O<sub>3</sub>] i [Mo<sub>2</sub><sup>5+</sup>O<sub>4</sub>] oraz częściowo zredukowane heteropolimolibdeniany. Podczas jednoczesnego siarczowania i redukcji następuje częściowa wymiana jonów tlenu na jony



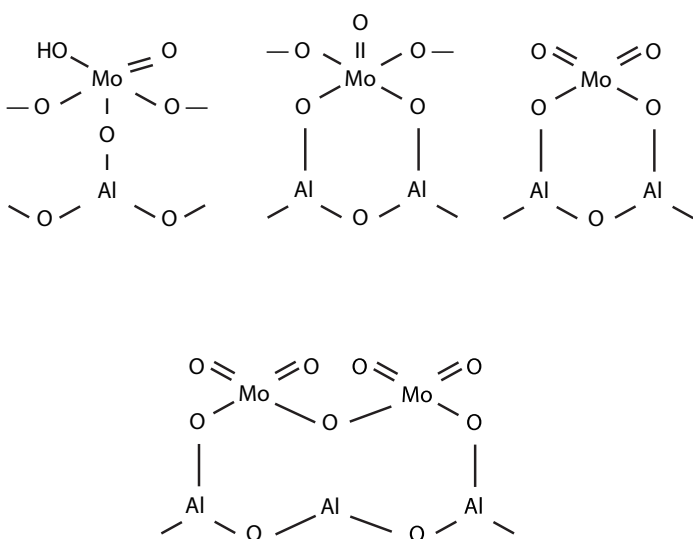
Rys. 5. Ugrupowania na powierzchni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po impregnacji jonami Co<sup>2+</sup> w pierwszym etapie i jonami Mo<sup>6+</sup> w drugim



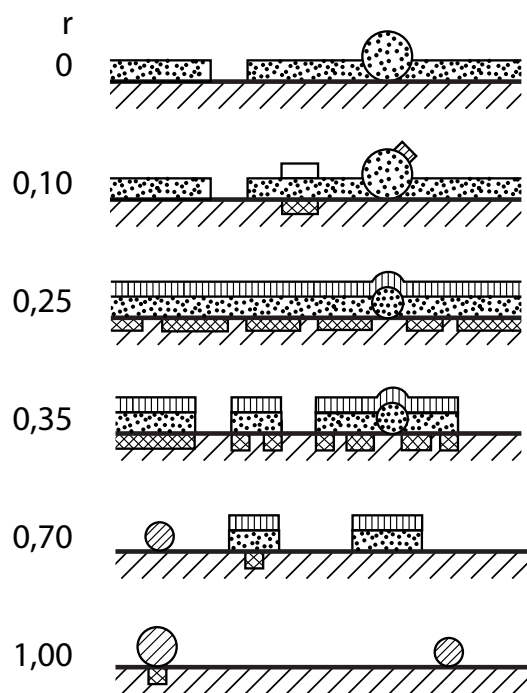
Rys. 6. Ugrupowania na powierzchni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po impregnacji jonami Mo<sup>6+</sup> w pierwszym etapie i jonami Co<sup>2+</sup> w drugim

spinele kobaltu i nikiel oraz α- i β-Co(Ni)MoO<sub>4</sub> nie zmieniają swojej [14] struktury podczas redukcji i nasiarczenia [14]. W kolejnym modelu opracowanym przez Voorhoeve i Stuivera [15-17], a następnie zmodyfikowanym przez Farraghera i Cossee [18], nazwanym **modelem pseudowtrącenio- wym**, założono, że tlenek glinu jest nośnikiem obojętnym. Fazę aktywną tworzą siarczki molibdenu lub wolframu

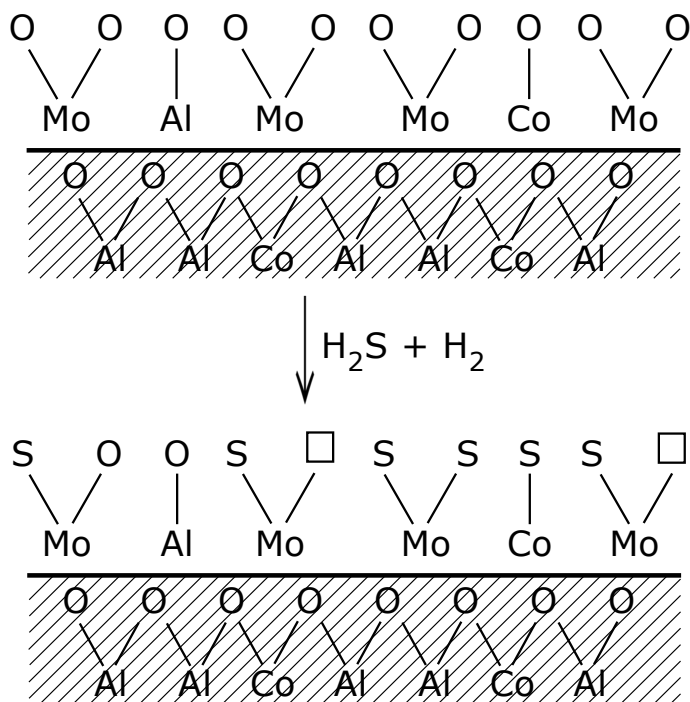
siarki, co świadczy – zdaniem autora [13] – o istnieniu struktury [MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Natomiast



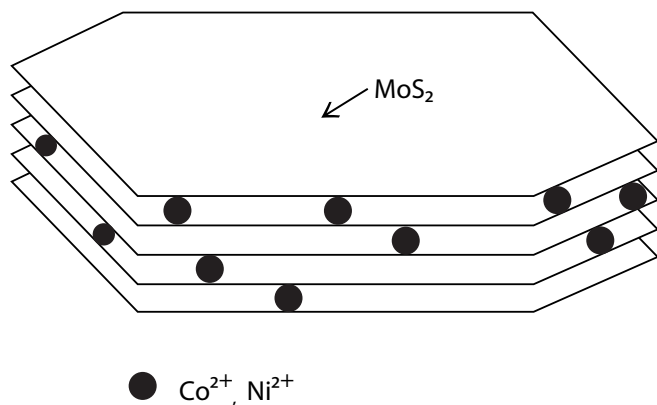
Rys.4. Monomeryczne i dimeryczne ugrupowania tlenkowych form katalizatorów molibdenowych



Rys. 7. Ugrupowania na powierzchni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po impregnacji kolejno jonami Mo<sup>6+</sup> i Co<sup>2+</sup> w zależności od stosunku molowego  $r = Co/Co + Mo$



Rys. 8. Model monowarstwowy katalizatorów hydrotorafinacji



Rys. 9. Model pseudowarstwowy katalizatorów hydrotorafinacji

o strukturze warstwowej. Autorzy postulują istnienie ugrupowań składających się z jonów molibdenu lub wolframu, otoczonych sześcioma atomami siarki i mających symetrię trygonalną. Według autorów jony niklu lub kobaltu mogą istnieć w postaci wtrąceń przy krawędziach warstw, tam gdzie otoczenie siarką jest niepełne. Powyższy model zilustrowano schematycznie na rys.9 [19].

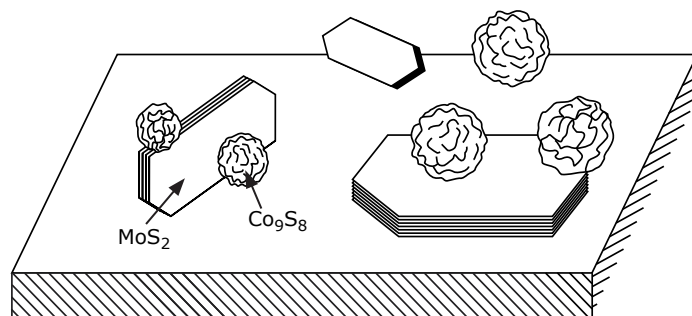
**Model synergetyczny** zaproponowany przez Delmona i współpracowników [19-22] zakłada istnienie dwufazowego układu składającego się z siarczków  $\text{Co}_9\text{S}_8$  i  $\text{MoS}_2$ . Autorzy stwierdzili, że efekt synergetyczny jest wynikiem kontaktu między aglomeratami siarczków  $\text{MoS}_2$  i  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Wskutek tego ułatwione jest przeniesienie elektronów z  $\text{Co}_9\text{S}_8$  do  $\text{MoS}_2$ , bądź też aktywacja wodoru na  $\text{Co}_9\text{S}_8$

i przeniesienie go na  $\text{MoS}_2$  (tzw. spillover). Badając katalizatory kobaltowo-molibdenu w reakcji uwodornienia cykloheksenu i hydroodsiarczania tiofenu, autorzy uzyskali maksimum aktywności w zakresie stosunku atomowego  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}=0,2-0,4$  [23]. Podobnie jak w poprzednim modelu autorzy nie uwzględniają roli nośnika. Opisany powyżej model ilustruje rys. 10 [19].

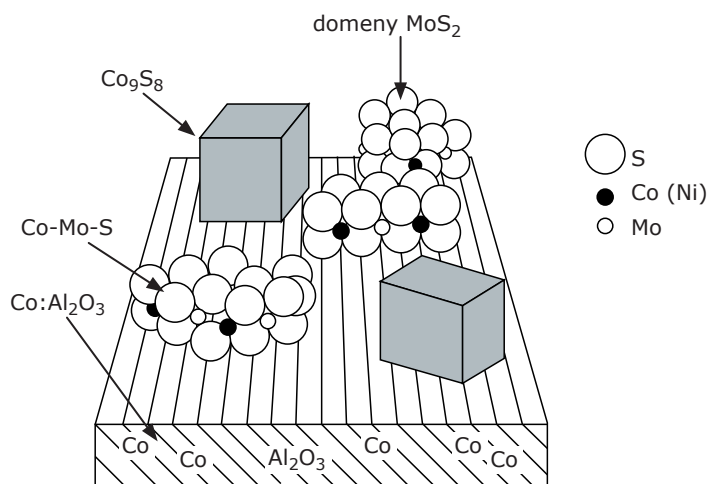
Odmianą koncepcję struktury katalizatorów hydrotorafinacji przedstawili Wentrcek i Wise [23] w modelu tzw. „zdefektowanej struktury”. Autorzy badając właściwości półprzewodnikowe siarczku molibdenu  $\text{MoS}_2$ , do którego wprowadzone zostały jony kobaltu w ilości jeden atom kobaltu na tysiąc atomów molibdenu, stwierdzili występowanie przewodnictwa dziurowego (typu  $p$ ), w odróżnieniu od przewodnictwa czystego  $\text{MoS}_2$ , które jest przewodnictwem elektronowym (typu  $n$ ). Zmiana przewodnictwa siarczku molibdenu związana z dodatkiem jonów kobaltu nie wyjaśnia jego promotującego efektu na aktywność katalityczną  $\text{MoS}_2$ . Podobnie jak w modelu pseudowarstwowym liczba atomów kobaltu wprowadzona do  $\text{MoS}_2$

jest bardzo niska. Efekt synergetyczny obserwowano dla znacznie wyższych zawartości kobaltu. W tym modelu również pominięto rolę nośnika. W opracowanym przez Jacquina [24] modelu „mieszanych siarczków” autor zakłada istnienie mieszanych siarczków o ogólnym wzorze  $(\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x})/\text{S}_{2x}$ , gdzie  $x$  jest stosunkiem atomowym  $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$ . Na podstawie diagramu fazowego określony został obszar występowania tego siarczku. Jednakże nie udało się do tej pory stwierdzić doświadczalnie tworzenia się tego typu układów. Model ten również nie wyjaśnia roli nośnika i oddziaływania z nim naniesionych komponentów.

W następnym modelu zaproponowanym przez Topsøe i współpracowników [25-27] przypisuje się wyższą aktywność katalityczną w uwodornieniu cykloheksenu i wodorodsulfuryzacji tiofenu niestechiometrycznej, amorficznej fazie siarczków  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}$ , którą określono symbolicznie jako „ $\text{CoMoS}$ ” lub „ $\text{NiMoS}$ ”. W modelu tym w aktywnej fazie  $\text{CoMoS}$  ( $\text{NiMoS}$ ) na krawędziach i narożach płytek  $\text{MoS}_2$  występują atomy kobaltu lub niklu. Poza tym nikiel lub kobalt wchodzi w reakcję z jonami



Rys. 10. Model synergetyczny katalizatorów hydrotorafinacji



Rys. 11. Model Topsøe katalizatorów Co(Ni)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

glinu, tworząc spinel glinowo-kobaltowy lub glinowo-niklowy oraz fazę siarczkową Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Zidentyfikowano istnienie dwóch układów CoMoS: „niskotemperaturowego” (Typ I) oraz „wysokotemperaturowego” (Typ II) [27]. Strukturę powierzchni takiego katalizatora przedstawia rys. 11 [26, 27].

Bouwens i współpracownicy [28] stwierdzili, że w fazie Co-MoS atomy kobaltu znajdują się na krawędziach cząsteczek MoS<sub>2</sub> i leżą w tej samej płaszczyźnie co atomy molibdenu. Na powierzchni tlenku glinu faza CoMoS typu II tworzy strukturę wielowarstwową, a faza typu I istnieje w postaci monowarstwowej. Typ II jest całkowicie siarczkową fazą związaną z nośnikiem słabym wiązaniem van der Waalsa, w przeciwieństwie do fazy I związanej z nośnikiem silnym wiązaniem chemicznym Mo-O-Al. Ponadto autorzy [28] stwierdzili występowanie atomów kobaltu skoordynowanych z pięcioma i sześcioma atomami siarki oraz atomów kobaltu pojedynczo i podwójnie skoordynowanych z atomami molibdenu. Bachelier

i współpracownicy [29] badali serię katalizatorów NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z niską (7%) i wysoką (16%) zawartością molibdenu i stwierdzili, że promujący efekt niklu zależy od stężenia molibdenu. Dla niskich zawartości molibdenu nikiel powoduje wzrost adsorpcji tlenu i tlenku węgla na badanych preparatach w stosunku do katalizatoranienpromotowanego, czego nie zaobserwowano dla katalizatorów z wysoką zawartością molibdenu. Jednakże katalizatory z wysoką zawartością molibdenu wykazywały większą aktywność w reakcji wodoroodsiarczania tiofenu. Dla obu serii katalizatorów wysokie zawartości niklu (Ni/Mo>0,6) nie powodowały wzrostu aktywności w wodoroodsiarczaniu. Przedstawione powyżej modele nie wyczerpują wszystkich możliwości. Dotychczas opracowano ponad 10 modeli teoretycznych [30]. Modele te dotyczyły przede wszystkim katalizatorów kobaltowo-molibdenowych. Zachowanie się niklu w takich układach jest bardzo podobne. Louwers i Prins [31], stosując metodę EXAFS (ang. *Extended X-ray Ab-*

*sorption Fine Structure*), badali siarczone katalizatory NiMo osadzone na węglu i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z ich badań wynika, że dla katalizatorów NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cały nikiel w zakresie aż do wartości stosunku Ni/Mo=0,56 jest obecny w postaci fazy NiMoS, w której atomy niklu usytuowane są w piramidzie o podstawie kwadratowej, zbudowanej z pięciu atomów siarki i atomu molibdenu. Atomy niklu są usytuowane na wierzchołku piramidy i na krawędziach MoS<sub>2</sub>. Dla niskich stosunków Ni/Mo część atomów niklu jest obecna w miejscach sąsiadujących z krawędzią MoS<sub>2</sub>.

Z powyższych opisów widać wyraźnie, że wszystkie dotychczasowe wysiłki ukierunkowane na określenie struktury katalizatorów wodoroczyszczania (ang. *hydrorefining*) oraz zrozumienie promującego działania niklu lub kobaltu nie dały definitywnej odpowiedzi dotyczącej budowy tego typu katalizatorów. Niemniej obraz utworzonych ugrupowań powierzchniowych jest już znacznie przybliżony. Pozwala to na poczynienie pewnych uogólnień. Jednej z takich prób dotyczących promującego działania niklu lub kobaltu dokonali Chianelli i Daage [32]. Autorzy uważają, że promujący efekt jonów tych metali wymaga współdziałania pomiędzy elektronami 4d atomu molibdenu i elektronami 3d atomów niklu lub kobaltu, w wyniku czego następuje wzrost liczby elektronów 4d w cząsteczce MoS<sub>2</sub>. W ten sposób aktywność centrów katalitycznych jest wyższa niż centrów w katalizatorach nie-

promotowanych niklem lub kobaltem - jest to tak zwany „efekt elektronowy”.

Z drugiej strony dodatek promotora powoduje większą dyspersję fazy aktywnej, co związane jest ze wzrostem aktywności - jest to „efekt strukturalny”. Autorzy sądzą, że możliwe jest występowanie obu efektów jednocześnie, chociaż, jak sugerują, efekt elektronowy jest dominujący. Uogólnienie Chianelliego i Daage nie wyjaśnia całkowicie aspektów promującego wpływu niklu czy kobaltu. Brito i Laine [33] twierdzą, że występuje wzajemne oddziaływanie pomiędzy Ni a Mo, czego skutkiem jest utworzenie powierzchniowego ugrupowania Ni-Mo-O, prekursora tworzenia się β-NiMoO<sub>4</sub>. Autorzy [33] na podstawie badań temperaturowo programowanej redukcji (TPR) doszli do wniosku, że obecność niklu wpływa na łatwiejszą redukcję Mo i odwrotnie, molibden polepsza zdolności redukcyjne niklu. Natomiast według Kabe i współpracowników [34] promujący wpływ niklu jest przypisywany zwiększeniu się labilności atomów siarki połączonych jednocześnie z molibdenem i niklem w siarczonej fazie aktywnej. Z kolei Ozkan i współpracownicy [35] sugerują, że nikiel polepsza dyspersję molibdenu na powierzchni nośnika i przyczynia się do powstania fazy NiMoS. Promotuje uwodornienie pirydyny poprzez utworzenie siarkowych wakancji związanych z jonami niklu występującymi w strukturze fazy NiMoS. W aspekcie

Dokończenie na str. 31.

więcej działań mających na celu poprawę stanu ekologicznego rzek. Wspomnieć należy program Przyjazna Kłodnica, którego głównym celem jest przywrócenie pełnej czystości wodom rzeki Kłodnicy, co pozwoli udostępnić tereny nadrzeczne mieszkańcom Śląska [11]. W ciągu ostatnich lat powstało w zlewni Kłodnicy kilka oczyszczalni ścieków, a te które funkcjonowały od wielu lat są stale modernizowane celem spełnienia coraz ostrzejszych norm usuwania zanieczyszczeń.

Stowarzyszenie Przyjaciół Białej Przemszy [7] powstało jako inicjatywa kilkunastu... wędkarzy. I choć głównym celem Stowarzyszenia jest odbudowa zdrowej i silnej genetycznie populacji pstrąga potokowego w zlewni Białej Przemszy, jego działania dalece wykraczają poza to zagadnienie, czego przykładami mogą być starania o zachowanie ciągłości ekologicznej Białej Przemszy, identyfikacja i inwentaryzacja źródeł zanieczyszczenia, sprzątanie brzegów rzeki itp.

Nie tylko placówki naukowe oraz lokalni pasjonaci starają się poprawić stan ekologiczny wód płynących aglomeracji górnośląskiej. Również władze samorządowe podejmują starania nad przywróceniem walorów przyrodniczych rzek. M.in. miasto Zabrze w ostatnich miesiącach stara się o środki unijne (50 mln zł) przeznaczone na rekultywację rzeki Bytomki [12].

Rekultywacja czy też renaturyzacja doliny rzecznej to ogromne nakłady finansowe, które prawdopodobnie nigdy nie przyniosą zysków natury ekonomicznej. Jednak takie działania to nieunikniona przyszłość, wynikająca chociażby z Ramowej Dyrektywy Wodnej. Poprawa stanu środowiska naturalnego, jaka obserwowana jest w regionie górnośląskim, częściowo wynikająca z likwidacji przemysłu ciężkiego i wydobywczego nie jest najlepszym przykładem dbałości o środowisko, a stanowi jedynie obraz negatywnych przemian gospodarczych. Problem w tym, aby mimo stałego rozwoju

gospodarczego możliwe było ograniczenie negatywnych skutków działalności człowieka i pozostawienie przyszłym pokoleniom środowiska w stanie lepszym niż my sami odziedziczyliśmy po naszych przodkach.

#### Podziękowania

*W pracy wykorzystano wyniki badań projektu badawczego własnego Nr N N523 413135 finansowanego ze środków na naukę w latach 2008 – 2010*

#### Literatura:

1. Nocoń W., Kostecki M., Kozłowski J.: *Charakterystyka hydrochemiczna Kłodnicy*. Ochrona Środowiska nr 3/2006, 39–44,
2. Czaja S.: *Zmiany stosunków wodnych w warunkach silnej antropopresji (na przykładzie konurbacji katowickiej)*, Wydawnictwo UŚ, Katowice 1999
3. Nocoń W., Kostecki M. 2005: *Hydro-chemical characteristic of the Bytomka River*, Arch. Ochr. Środ., vol. 31, nr 1, 31–42
4. Jankowski A. T., M. Rzętała: *Wyżyna Śląska i jej obrzeża –*

*stan i antropogeniczne zmiany jakości wód powierzchniowych*. Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce (pod red. J. Burcharda), 143 – 154, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2000

5. Nocoń W., Kostecki M. 2005: *Hydro-chemical characteristic of the Czarniawka River*, Arch. Ochr. Środ., vol. 31, nr 2, 95–104
6. [www.wikipedia.pl](http://www.wikipedia.pl)
7. [www.bialaprzemsa.pl](http://www.bialaprzemsa.pl)
8. Nocoń W.: Rola zawiesin w transporcie metali ciężkich na przykładzie Kłodnicy, Grant Nr N N523 413135, *Zabrze 2010*, (praca niepublikowana)
9. Nocoń W.: Rola zawiesin w transporcie metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych, Gliwice 2011, (rozprawa doktorska)
10. Nocoń W., Nocoń K., Dulewicz p.: Metale ciężkie w osadach dennych Białej Przemszy (praca niepublikowana)
11. [www.ietu.katowice.pl/klodnica](http://www.ietu.katowice.pl/klodnica)
12. [www.zabrze.naszemiasto.pl](http://www.zabrze.naszemiasto.pl)

\*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

*Dokończenie ze str. 20:*

modelu synergetycznego Delmona, Karroua i współpracownicy [36,37] stwierdzają istnienie efektu wspomagającego również pomiędzy fazą NiMoS czy CoMoS a siarczkiem kobaltu (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>). Z obszernego opracowania Startseva [38] wynika, że wzrost aktywności HDS tiofenu siarczonych katalizatorów bimetalicznych w stosunku do monometalicznych osadzonych na nośniku

związany jest z utworzeniem jakościowo nowych związków chemicznych. Aktywacja wodoru zachodzi na MoS<sub>2</sub> lub wiazaniu Ni(Co)-S i transferze aktywnego wodoru do zaadsorbowanej cząsteczki tiofenu [38]. Na uwagę zasługuje również model „Obwód - Krawędź” („Rim - Edge”) Daage i Chianelliego [39]. Autorzy sugerują, że hydrogenoliza wiazania C-S w dibenzotiofenu zachodzi na obu centrach

– „rim” i „edge”, gdy tymczasem jego uwodornienie ma miejsce na centrach „rim”. Struktura katalizatorów hydrorafinacji nie jest jeszcze do końca poznana. Spośród przedstawionych teorii katalizatorów hydrorafinacji w ostatnich dziesięciu latach uwzględnia się: model monowarstwowy opisujący dobrze udokumentowane zjawisko tworzenia przez jony molibdenianowe monowarstwy na

powierzchni tlenku glinu oraz model powstania bliżej nie określonej fazy oznaczonej symbolem NiMoS (CoMoS). Zwłaszcza ta druga koncepcja wzbudziła w ostatnich latach duże zainteresowanie i uznanie wśród naukowców. Dlatego też obecnie badania zmierzają do dokładnego określenia struktury tej fazy oraz poznanie jej oddziaływania z nośnikiem i cząsteczkami zaadsorbowanymi.