



# Reakcje i procesy katalityczne (cz. VII b)

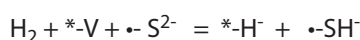
Zenon Sarbak\*

## Procesy zachodzące na powierzchni katalizatora podczas aktywacji

Opisanie struktury powierzchni katalizatorów hydrotorafinacji wiąże się z wyjaśnieniem

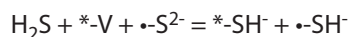
procesów powierzchniowych związanych z adsorpcją oraz aktywacją wodoru i siarkowodoru, powstawaniem wakancji anionowych, wymianą atomów siarki i zmianą stopnia utlenienia molibdenu w fazie aktywnej. W literaturze rozpatruje się dwa mechanizmy adsorpcji i dysocjacji wodoru oraz siarkowodoru na siarczkowej fazie aktywnej.

Pierwszy to heterolityczna dysocjacja wodoru na podwójnych centrach (wakancja anionowa – atom siarki) [40]:



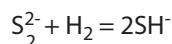
gdzie:  $*-\text{V}$  - oznacza wakancję anionową,  $\cdot-\text{S}^{2-}$  oznacza jon siarki związany z molibdenem

Dysocjacja  $\text{H}_2\text{S}$  może przebiegać na tych samych centrach z powstaniem dwóch grup SH [40, 41]:

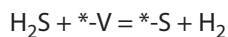


Reakcje dysocjacyjnej adsorpcji  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  przedstawione powyżej mogą umożliwiać wymianę wodoru pomiędzy sobą.

Druga hipoteza rozpatruje dysocjację wodoru na jonach siarki  $\text{S}_2^{2-}$  według równania:



Rozważa się również możliwość według której siarkowodor może być źródłem wodoru [25] w wyniku reakcji z wakancją anionową:



gdzie:  $*-\text{V}$  - oznacza wakancję

W pracy Tops'e [43] autorzy sugerują, że wytworzone grupy tiolowe SH mogą być źródłem wodoru. Grupy te mogą powstać w procesie redukcji atomów molibdenu wodorem. Skutkiem tej reakcji jest wytworzenie protonu, który reaguje z jonami siarki dając grupy tiolowe. W typowych warunkach hydrotorafinacji w obecności  $\text{H}_2\text{S}$  ma miejsce szybka jego adsorpcja i desorpcja,

która wiąże się z wymianą atomów siarki oraz migracją powstałych wakancji. Podsumowując dotychczasowe badania związane z „dynamiką” powierzchni katalizatora hydrotorafinacji, możemy powiedzieć, że zachodzą dwa zasadnicze procesy:

- proces związany z adsorpcją organicznego związku siarki i desorpcją węglowodoru czyli wodoroodsiarczanie któremu może towarzyszyć proces uwodornienia substratu za pomocą zaadsorbowanego dysocjacyjnie wodoru. Następnie może mieć miejsce odszczepienie  $\text{H}_2\text{S}$  i powstanie wakancji anionowej w innym miejscu na powierzchni katalizatora;
- proces wymiany atomów siarki związany z adsorpcją i desorpcją  $\text{H}_2\text{S}$  i wytworzeniem wakancji anionowej w innym miejscu [44].

## Przemiany heterocyklicznych związków siarki

Procesy HDS i HDN polegają na destrukcyjnym uwodornieniu (hydrogenolizie) wiązań C-S lub C-N. Ponadto zachodzić może reakcja hydrokrakingu (hydrogenolizy wiązań C-C) węglowodorów aromatycznych. W tabeli 1 przedstawiono energie wiązań między atomem węgla i heteroatomami. Jak widać z powyższych danych energia potrzebna do rozerwania wiązań maleje w szeregu: C-C>C-N>C-S, z czego wynika fakt, że proces HDS jest łatwiejszy niż HDN.

W badaniach procesów katalitycznego wodoroodczyszczania surowców ropopochodnych wiele uwagi poświęcono mechanizmom przemian heterozwiązków stanowiących składniki tych surowców. Mechanizmy usuwania siarki z połączeń heterocyklicznych stanowiły przedmiot licznych badań. Na uwagę zasługują prace poświęcone kinetyce wodoroodsiarczania (HDS) tiofenów benzo- i dibenzotiofenów prowadzone przez grupę Gatesa [45-48]. W pracy [48] na podstawie badań HDS tiofenu i jego pochodnych aromatycznych stwierdzono, że zwiększenie

Tabela 1. Energia wiązań węgiel-węgiel i węgiel-heteroatom w cząsteczkach poliatomowych

| Wiązanie | Energia (kcal/mol) | Wiązanie | Energia (kcal/mol) |
|----------|--------------------|----------|--------------------|
| C-H      | 99                 | C-N      | 73                 |
| C-C      | 83                 | C=N      | 147                |
| C=C      | 146                | C≡N      | 213                |
| C≡C      | 200                | C-S      | 65                 |
| N-H      | 93                 | C=       | 128                |
|          |                    | S-H      | 83                 |



Tabela 2. Reaktywność heterocyklicznych związków siarki

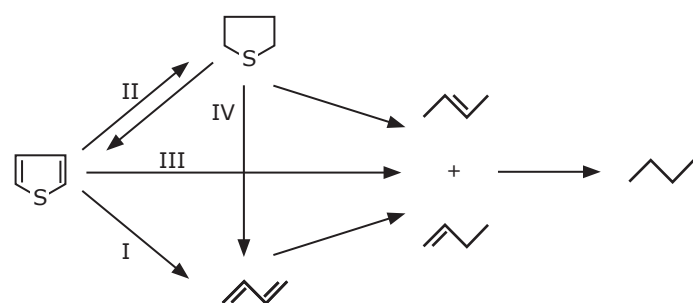
| Reagent                    | Struktura | Stała szybkości reakcjiI-rzędu |
|----------------------------|-----------|--------------------------------|
| Tiofen                     |           | $1,38 \times 10^{-3}$          |
| Benzotiofen                |           | $8,11 \times 10^{-4}$          |
| Dibenzotiofen              |           | $6,11 \times 10^{-5}$          |
| Benzonaftotiofen           |           | $1,61 \times 10^{-4}$          |
| Tetrahydrobenzonaftotiofen |           | $7,78 \times 10^{-5}$          |

cząsteczki poprzez przyłączenie dodatkowego pierścienia benzenowego powoduje obniżenie szybkości reakcji w szeregu: tiofen > benzotiofen > dibenzotiofen (tabela 2). Natomiast przyłączenie dodatkowego pierścienia do dibenzotiofenu powoduje że szybkość reakcji ulega zmniejszeniu. Szybkość HDS związku w którym następuje częściowe uwodornienie pierścienia benzenowego, tak jak w tetrahydrobenzonaftotiofenie jest porównywalna z szybkością HDS dibenzotiofenu (tabela 2).

W przypadku hydrodesulfuryzacji tiofenu są możliwe cztery drogi reakcyjne (rys. 12). Tiofen może bezpośrednio ulegać desulfuryzacji, przed uwodornieniem pierścienia (I) dając butadien, który ulega uwodornieniu do butenu [49]. Tiofen może również ulegać uwodornieniu do tetrahydropiofenu (II), który następnie ulega hydrogenolizie do butenu [50-53]. Ponadto została zaproponowana bezpośrednia desulfuryzacja tiofenu (III) [57] oraz desulfuryzacja tetrahydropiofenu do butadienu (IV) a dalej do butenu [54-56].

Obecnie zakłada się, że reakcja HDS przebiega przez etap saturacji pierścienia tiofenu i hydrogenolizy wiązań C-S na centrach aktywnych bez tworzenia butadienu i tetrahydropiofenu.

W przypadku benzotiofenu możliwe są dwie drogi reakcji HDS (rys. 13) [58-60]. Według pierwszej benzotiofen ulega uwodornieniu do dihydrobenzotiofenu a następnie zachodzi hydrogenoliza wiązania C-S z utworzeniem etylobenzenu. Natomiast zgodnie z drugą drogą reakcyjną zachodzi bezpośrednia desulfuryzacja do styrenu.

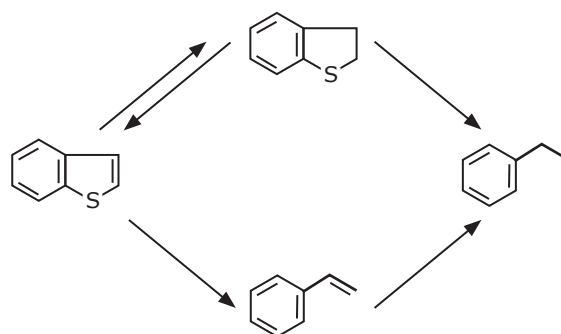


Rys. 12. Mechanizm HDS tiofenu

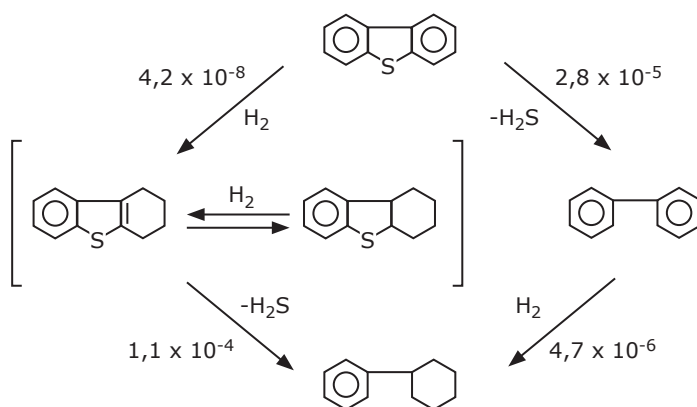
Bardziej skomplikowany przebieg ma hydrodesulfuryzacja dibenzotiofenu (DBT) co przedstawiono na rys. 14, podając stałe szybkości reakcji. Houalla i współpracownicy [61] oraz Nagai

nieniu do dihydrobenzotiofenu a następnie zachodzi hydrogenoliza wiązania C-S z utworzeniem etylobenzenu. Natomiast zgodnie z drugą drogą reakcyjną zachodzi bezpośrednia desulfuryzacja do styrenu.

Bardziej skomplikowany przebieg ma hydrodesulfuryzacja dibenzotiofenu (DBT) co przedstawiono na rys. 14, podając stałe szybkości reakcji. Houalla i współpracownicy [61] oraz Nagai



Rys. 13. Mechanizm HDS benzotiofenu



Rys. 14. Mechanizm HDS dibenzotiofenu

i Kabe [62] zaproponowali dwie równoległe drogi reakcyjne. Zgodnie z pierwszą następuje bezpośrednia desulfuryzacja do bifenyliu a według drugiej uwodornienie DBT do 1, 2,3,4-tetrahydrodibenzotiofenu i/lub 1,2,3,4,10,11-heksahydrodibenzotiofenu, a następnie hydrogenoliza wiązań C-S z utworzeniem cykloheksylobenzenu.

Jeszcze bardziej skomplikowany jest mechanizm przemiany pochodnych tiofenu zawierających kilka pierścieni aromatycznych np. benzonaftotiofenu (BNT) – co ilustruje schemat na rys. 15 [63].

W tym przypadku obserwowano, że w BNT ulega wcześniej uwodornieniu pierścieni, a dopiero później hydrodesulfuryzacja czyli odwrotnie niż w przypadku DBT. W celu wyjaśnienia tego zjawiska przyjęto, że BNT ulegał płaskiej adsorpcji na katalizatorze z wytworzeniem p-kompleksu, co było przyczyną łatwiejszego uwodornienia.

W przypadku jedno- i dialkilo-podstawionych pochodnych T, BT i DBT stwierdzono, że w zależności od pozycji podstawnika w pierścieniu efektywność HDS jest różna. Dla tiofenu (T) względem aktywności rośnie w szeregu:



dla benzotiofenu (BT):



a dla dibenzotiofenu (DBT):



Porównując aktywność jedno- i dimetylo-pochodnych BT i DBT stwierdzono, że najtrudniej ulega desulfuryzacji 4,6 dimetylo-dibenzotiofen.

### Mechanizm działania katalizatorów hydrodesulfuryzacji heterocyklicznych związków siarki

Analiza schematów przemian T, BT i DBT wskazuje, że reakcje tych związków w warunkach wysokiego ciśnienia wodoru mogą zachodzić poprzez bezpośrednią hydrogenolizę wiązań C-S oraz poprzez częściowe uwodornienie pierścienia. Te dwie drogi reakcyjne wymagają różnych sposobów adsorpcji na centrach katalitycznie aktywnych.

Dla najprostszej cząsteczki heterocyklicznej – tiofenu zaproponować można trzy sposoby adsorpcji (rys. 16):

#### jednopunktowy:

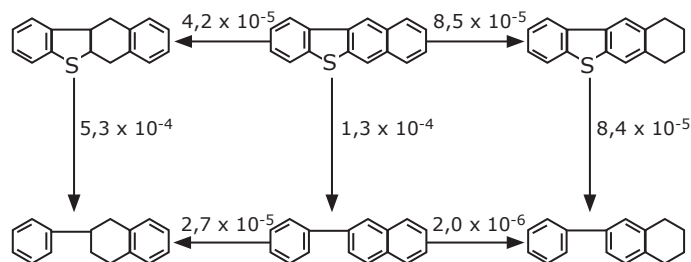
- poprzez wytworzenie wiązania  $\sigma$  między atomem S i centrum aktywnym katalizatora. W tej sytuacji usunięcie heteroatomu może zachodzić bezpośrednio;

#### dwupunktowy:

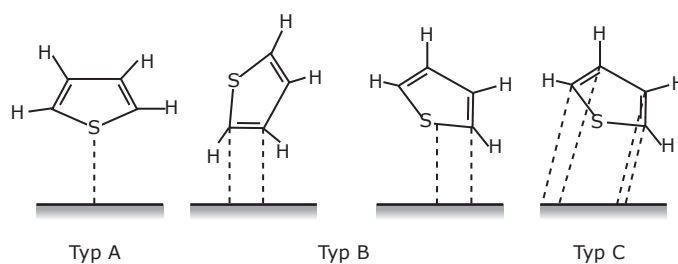
- poprzez wiązanie  $\pi$ , co prowadzi do uwodornienia pierścienia;

- poprzez atom S i sąsiadujący atom węgla, co prowadzi do hydrogenolizy wiązania C-S;

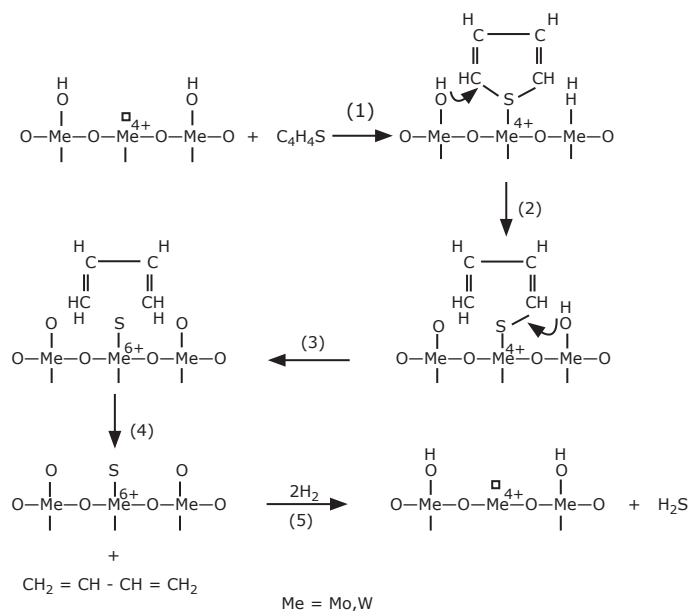
czteropunktowy – najmniej prawdopodobny.



Rys. 15. Mechanizm HDS benzonaftotiofenu



Rys. 16. Adsorpcja tiofenu na centrach aktywnych



Rys. 17. Mechanizm działania katalizatora w HDS tiofenu według Lipscha i Schuita

Każdy z powyższych modeli ma swoich zwolenników i przeciwników.

Lipsch i Schuit [68] zakładają adsorpcję pionową poprzez atom S na wakacjach anionowych katalizatora (rys. 17) Natomiast według Zdrażila [69] ma miejsce wyłącznie płaska adsorpcja. Z kolei Kwart i współpracownicy [70] twierdzą, że zachodzi płaska adsorpcja zarówno poprzez wiązanie  $\pi$  jak i elektrony atomów S (rys. 18).

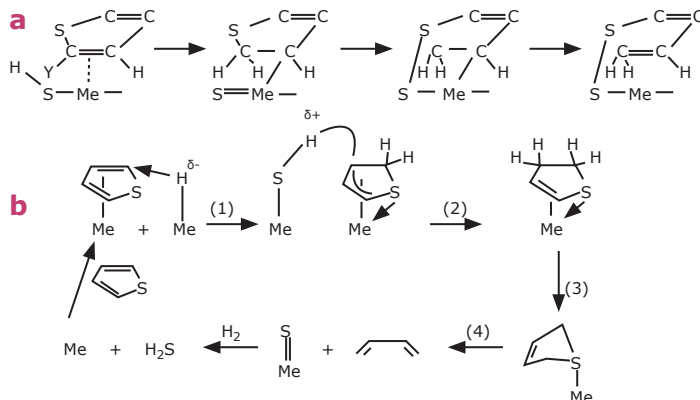


Podobny pogląd wyraża Cowley [71], który zakłada, że w pierwszym etapie zachodzi adsorpcja poprzez elektrony  $\pi$  a potem adsorpcja przez atom S. Singhal i współpracownicy [72] twierdzą, że obie drogi adsorpcyjne są możliwe, a o kierunku przebiegu reakcji decyduje struktura reagenta:

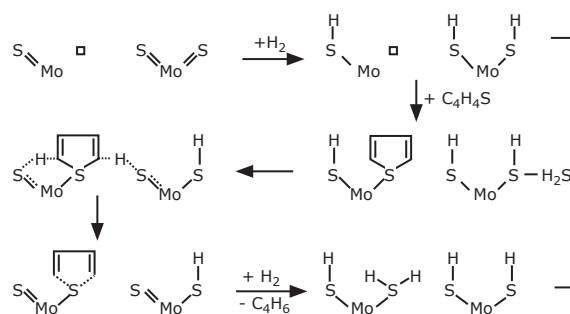
- gdy gęstość elektronowa jest zlokalizowana na atomie S zachodzi hydrogenoliza wiązania C-S,
- gdy gęstość elektronowa jest zdelokalizowana na całą cząsteczkę to zachodzi uwodornienie.

Na podstawie powyżej przedstawionych rozważań można wnioskować, że potrzebne są dwa typy centrów aktywnych na powierzchni katalizatora, jedno aktywne w uwodornieniu pierścienia a drugie w hydrogenolizie wiązania C-S. Według Massotha [73] centrami odpowiedzialnymi za desulfuryzację są wakancje anionowe. Mechanizm przebiegu reakcji HDS tiofenu przedstawiono na rys. 19. Inny pogląd na przebieg HDS tiofenu z udziałem wakancji anionowych prezentuje Okamoto i współpracownicy [74] (rys. 20).

Natomiast Topsøe i współpracownicy [75] postulują adsorpcję tiofenu w formie w koordynacji  $\eta^1(S)$  na wakancji anionowej, który następnie ulega transformacji do formy w koordynacji  $\eta^5$ , czyli w pierwszym etapie zachodzi adsorpcja poprzez atom S, a w drugim poprzez elektrony  $\pi$ . W następnym etapie po do-



Rys. 18. Mechanizm działania katalizatora HDS tiofenu według Kwarta i współpracowników



Rys. 19. Mechanizm działania katalizatora w HDS tiofenu według Massotha

•Funkcjonalność •Bezpieczeństwo •Redukcja kosztów •Ekologia



# MTCE Media

czołowy polski producent oprogramowania do terminali sieciowych (\*)

Oferujemy:

1. Oprogramowanie terminalowe LaNeo.
2. Terminale sieciowe czołowych europejskich producentów NTT i Wortmann.
3. Dedykowane serwery do rozwiązań terminalowych.

info@laneo.pl  
www.laneo.pl



MTCE Media sp z o.o.

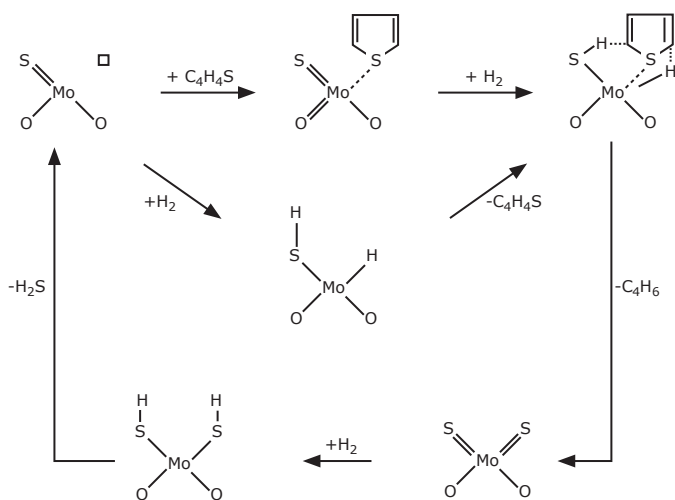
31-035 Kraków, ul. Starowiślna 68/11

e-mail: biuro@mtce.pl

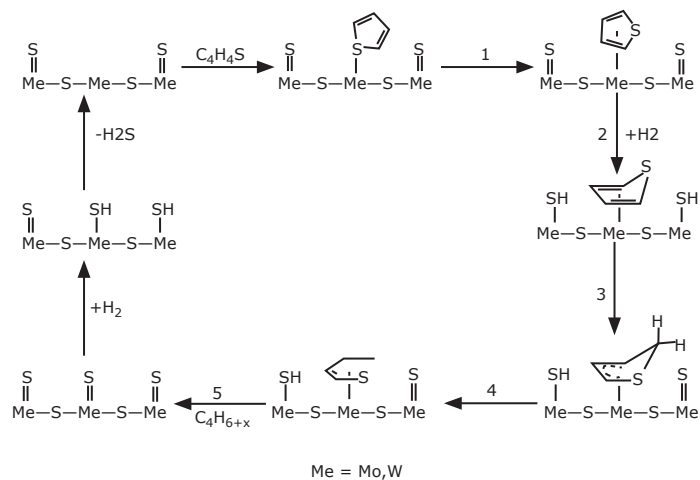
tel. +48 012 399 44 36

fax +48 012 399 44 39

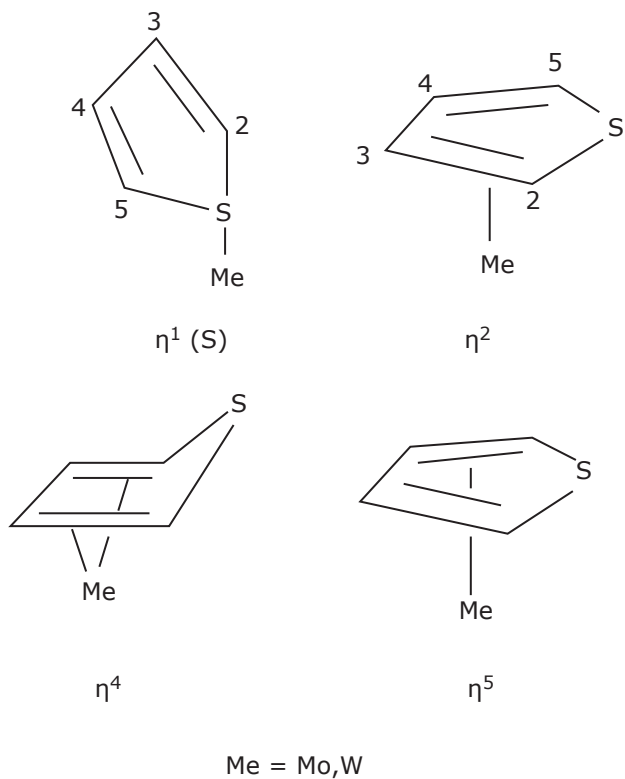
(\*) Terminal to narzędzie do zdalnej pracy na serwerze. Terminal przyjmuje dane i wyświetla wyniki na monitorze. Terminal może obsługiwać drukarki, skanery, inne urządzenia peryferyjne i laboratoryjne. Systemy terminalowe oparte są na tzw. architekturze „thin client/server”. Aplikacje uruchamiane są zdalnie i wykonywane w 100% na serwerze, podczas gdy komputer użytkownika działa jako monitor (prezentujący zdalny pulpit użytkownika) oraz jako narzędzie do wprowadzania danych (mysz, klawiatura). Klient takiej architektury określany jako „thin” (ang. „cienki”), ze względu na jego niskie zapotrzebowanie na pasmo komunikacyjne oraz niewielkie wymagania sprzętowe.



Rys. 20. Mechanizm działania katalizatora w HDS tiofenu według Okamoto i współpracowników



Rys. 22. Mechanizm działania katalizatorów siarczkowych w HDS tiofenu



Rys. 21. Sposoby koordynacji tiofenu w kompleksach metali przejściowych

daniu wodoru następuje przejście formy  $\eta^5$  do  $\eta^4$  i utworzenie ugrupowań -SH na powierzchni katalizatora, w wyniku czego zachodzi protonowanie węgla C<sub>2</sub> przez grupę -SH i rozerwanie wiązania C-S. Koordynacje tiofenu przedstawiono na rys. 21, a mechanizm przemiany tiofenu na rys. 22.

Z powyższych przykładów wyraźnie widać różnice dotyczące zarówno budowy katalizatora, jego działania jak i przemian modelowych heterocyklicznych związków siarki. Wydaje

się, że istnieje potrzeba powiązania szczegółowych badań kinetycznych i mechanistycznych na dobrze scharakteryzowanych katalizatorach, w czym od pewnego czasu pomocne są rozwiązania oparte na chemii koordynacyjnej [76] oraz na właściwościach katalitycznych siarczków metali.

**Literatura**

[1] W. Kotowski, B. Lücke, W. Fechner, *Przemysł Chem.*, **78**, 11 (1999).  
 [2] W. Kotowski, B. Lücke, W. Fechner, *Przem. Chem.*, **78**, 51 (1999).  
 [3] J. A. R. Van, S. T. Sie, *Fuel Proc. Technol.* **61**, 1 (1999).  
 [4] M. J. Grigis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2021 (1991).  
 [5] H. Topsøe, B.S. Clausen, F. E. Massoth, „Hydrotreating Catalysis”, Springer Verlag, Berlin, 1996.  
 [6] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catal. Today* **59**, 423 (2000).  
 [7] I.M.I.G. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catal.* **15**, 163; 174, (1969).  
 [8] G.C. A. Schuit, B. C. Gates, *Am. Inst. Chem. Eng.* **19**, 417, (1973).  
 [9] F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **23**, 236 (1978).  
 [10] G. A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.* **76**, 67, (1978).  
 [11] G. A. Tsigdinos, C. J. Hallanda, *Climax Molybdenum Company*, Bulletin Cdb-14(1969).  
 [12] P. Luck, P. Vierz, „Structure and Reactivity of Surface”, (ed. O. Morttella, A. Zecchina, G. Costal), vol. 48, Amsterdam, Elsevier 1989, s.611.  
 [13] Z. Sarbak, *Cryst. Res. Technol.* **25**, 683, (1990).  
 [14] Z. Sarbak, *Acta Chim. Hung.* **127**, 655, (1990).  
 [15] I. R. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiver, *J. Catal.*, **23**, 228 (1971).  
 [16] I. R. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiver, *J. Catal.*, **23**, 236 (1971).  
 [17] I. R. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiver, *J. Catal.*, **23**, 243 (1971).  
 [18] A. L. Farragher, P. Cossee, *Proc. 5th Inter. Congr. Catal.*, Miami Beach 1972 (ed. I. W. Hightower), Elsevier, Amsterdam, 1973, s. 1301.



- [19] B. Delmon, Proc. 3th Inter. Confer. Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, Michigan 1979 s. 73.
- [20] G. P. Delvaux, Grange, B. Delmon, J. Catal., **56**, 99 (1979).
- [21] P. Gajardo, A. Mathieux, P. Grande, B. Delmon, Appl. Catal., **3**, 347, (1982).
- [22] M. Karraura, P. Grange, B. Delmon, Appl. Catal., **50**, L5, (1989).
- [23] P. R. Wentrcek, M. Wise, J. Catal., **41**, 168, (1978).
- [24] I. F. LePage, „Catalyse de Contact”, Technip, Paris s. 495, 1978.
- [25] N. Y. Topsøe, H. Topsøe, J. Catal., **84**, 386, (1984).
- [26] H. Topsøe, B. S. Clausen, Catal. Rev. – Sci. Eng., **26**, 395, (1984).
- [27] H. Topsøe, B. S. Clausen, Appl. Catal., **25**, 273 (1986).
- [28] S. M. A. M. Bouwens, F. B. M. van Zon, M. P. van Dijk, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, J. Catal., **146**, 375 (1994).
- [29] I. Bachelier, M. J. Tilliette, I. C. Duchet, D. Garnet, J. Catal., **87**, 292 (1984).
- [30] B. Delmon, Appl. Catal., **15**, 1 (1985).
- [31] S. P. A. Louwers, R. Prins, J. Catal., **133**, 94 (1992).
- [32] R. R. Chianelli, M. Daage, „Studies in Surface Science and Catalysis”, **50**, 1 (1989).
- [33] J. L. Brito, J. Laine, J. Catal., **139**, 540 (1993).
- [34] T. Kabe, W. Qian, A. Ishihara, J. Catal., **149**, 171 (1994).
- [35] U. S. Ozkan, L. Zhang, Ni. S., E. Moctezuma, J. Catal., **148**, 181 (1994).
- [36] M. Karroua, H. Matralis, P. Grange, B. Delmon, J. Catal., **139**, 371 (1993).
- [37] M. Karroua, H. Matralis, E. Sham, P. Grange, B. Delmon, Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**, 107, 1995.
- [38] A. N. Startsev, Catal. Rev. – Sci. Eng., **37**, 353 (1995).
- [39] M. Daage, R. R. Chianelli, J. Catal., **149**, 414 (1994).
- [40] S. Kasztelan, D. G. Guillaume, Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 203 (1994).
- [41] A. Olalde, G. Perot, Appl. Catal., **13**, 373 (1985).
- [42] R. T. Haulou, Energy and Fuels, **1**, 424 (1987).
- [43] N. Y. Topsøe, H. Topsøe, J. Catal., **139**, 610, (1993).
- [44] W. Qian, A. Ishihara, G. Wang, T. Tsuzuki, M. Godo, T. Kabe, J. Catal., **170**, 286 (1997).
- [45] D. H. Broderick, B. C. Gates, Preprints ACS Div. Fuel Chem. **25**, 53 (1980).
- [46] P. R. Kilanowski, H. Teeuwen, H. I. de Beer, B. C. Gates, G. C. A. Schuit, H. Kwart, J. Catal. **55**, 129 (1978).
- [47] P. R. Kilanowski, B. C. Gates, J. Catal., **62**, 70 (1980).
- [48] N. K. Nag, A. V. Sapre, G. H. Broderick, B. C. Gates, J. Catal., **57**, 510 (1979).
- [49] P. J. Owens, C. H. Amberg, Adv. Chem. Ser., **33**, 182 (1961).
- [50] P. Desikan, C. H. Amberg, Can. J. Chem., **42**, 843 (1964).
- [51] S. Kolboe, C. H. Amberg, Can. J. Chem., **44**, 2623 (1966).
- [52] A. E. Hargreaves, J. R. H. Ross, J. Catal., **56**, 363 (1979).
- [53] K. F. Mc Carthy, G. L. Schrader, J. Catal., **103**, 261 (1987).
- [54] P. C. H. Mitchell, „Catalysis” (ed. C. Kemball), The Chemical Society, London, 1977, Vol. 1, s. 204.
- [55] M. R. Blake, M. Eyre, R. B. Moyes, P. B. Wells, Bull. Soc. Chim. Belg., **90**, 1293 (1981).
- [56] P. Pokorny, M. Zdražil, Collect. Czech. Chem. Commun. **46**, 2185 (1981).
- [57] A. N. Startsev, V. A. Burmistrov, Yu. I. Hermakov, Appl. Catal., **45**, 191 (1988).
- [58] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, „Chemistry of Catalytic Processes”, Mc Graw-Hill, New York, 1979, s. 390.
- [59] M. L. Vrinat, Appl. Catal., **6**, 137 (1983).
- [60] F. E. Massoth, G. Muralidhar, Proc. 4th Inter. Confer. Chemistry and Use of Molybdenum Climax Molybdenum Co., Golden, Colorado, 1982, s. 343.
- [61] M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, AIChEJ., **24**, 1019 (1978).
- [62] M. Nagai, T. Kabe, J. Jpn. Petrol. Inst., **23**, 82 (1980).
- [63] A. V. Sapre, D. H. Broderick, D. Fraenkel, N. K. Nag, B. C. Gates, AIChEJ., **26**, 690 (1980).
- [64] W. S. O'Brien, J. W. Chen, R. V. Nayak, G. S. Carr, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **25**, 221 (1986).
- [65] E. N. Givens, P. B. Venuto, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., **15**, A183 (1970).
- [66] D. R. Kilanowski, H. Teeuwen, V. H. J. De Beer, B. C. Gates, G. C. A. Schuit, H. Kwart, J. Catal., **55**, 129 (1978).
- [67] M. D. Houalla, D. Broderick, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, G. C. A. Schuit, H. Kwart, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., **22**, 941 (1977).
- [68] J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, J. Catal., **15**, 179 (1969).
- [69] M. Zdražil, Coll. Czech. Chem. Commun., **42**, 1484 (1977).
- [70] H. Kwart, G. C. A. Schuit, B. C. Gates, J. Catal., **61**, 128 (1980).
- [71] S. W. Cowley, Praca doktorska, Southern Illinois University, 1975.
- [72] G. P. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel, G. A. Huff, J. Catal. **67**, 457 (1981).
- [73] F. E. Massoth, Adv. Catal., **27**, 265 (1978).
- [74] Y. Okamoto, H. Tomioka, Y. Katoh, T. Imanaka, S. Teranishi, J. Phys. Chem., **84**, 1833 (1980).
- [75] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, „Hydrotreating Catalysis”, Springer Verlag, Berlin (1996), s. 111.
- [76] „Transition Metal Sulphides. Chemistry and Catalysis” (ed. T. Weber, R. Prins, R. A. van Santen), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.

\*Prof. Zenon Sarbak - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, sarbak@amu.edu.pl