

Reakcje i procesy katalityczne (cz. VIII)

Katalityczna rafinacja ropy naftowej (cd.)

Zenon Sarbak*

Zrozumienie zależności rządzących własnościami katalitycznymi siarczków metali przejściowych jako katalizatorów reakcji hydrodesulfuryzacji wymaga rozpatrzenia czterech efektów:

- 1 - efektu elektronowego związanego z rozkładem gęstości elektronowej układu metal przejściowy - jony siarki S^{2-} ;
- 2 - efektu geometrycznego – struktura siarczków metali przejściowych;
- 3 - efektu chemicznego – związanego z konfiguracją centrów aktywnych;

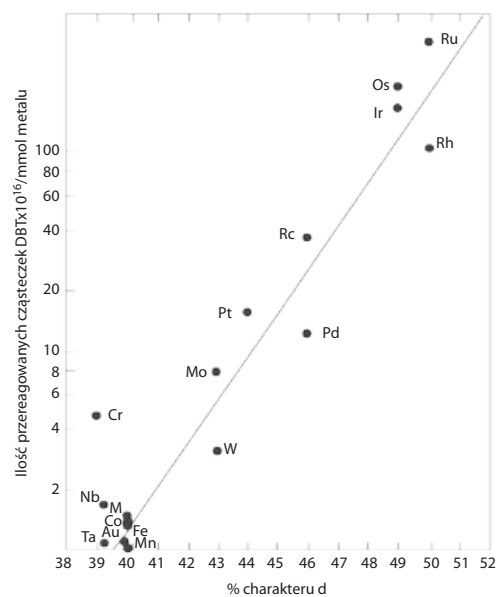
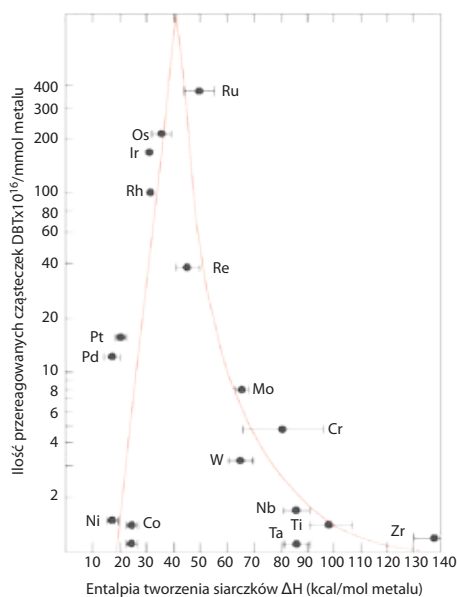
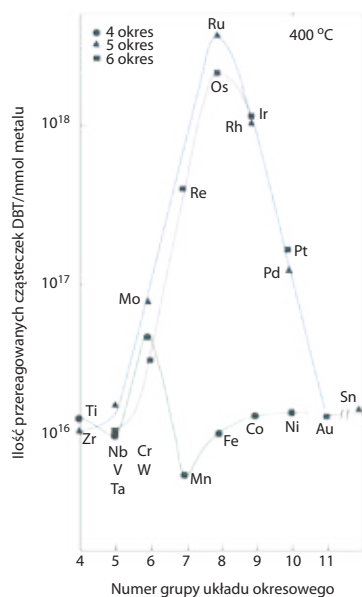
4 - efektu promotującego – związanego z obecnością drugiego metalu.

Efekt elektronowy

Wpływ efektu elektronowego związanego z aktywnością siarczków metali przejściowych w reakcji HDS dwubenzotiofenu (DBT) jest zależny od położenia tego metalu w układzie okresowym, co przedstawiono na rys.1. Wykazano, że dla metali położonych w 5 i 6 okresie pierwiastki tworzą krzywe wulkaniczne, w których siarczki rutenu i osmu

charakteryzują się najwyższą aktywnością, natomiast siarczki metali okresu czwartego są stosunkowo mało aktywne. Jednakże wyjaśnienie powyższych zależności wymaga uwzględnienia kilku wybranych czynników fizycznych, takich jak np. ciepło tworzenia siarczku, charakteru d elektronowego metalu przejściowego, liczby elektronów d w atomie, oddziaływania metal-siarka. Zgodnie z zasadą Sabatiera związki cechujące się maksimum aktywności katalitycz-

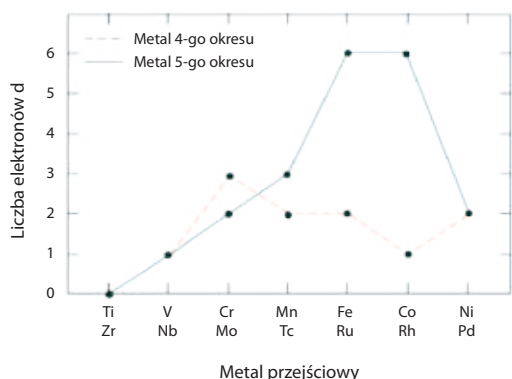
nej w danej reakcji powinny wykazywać pośrednie ciepła tworzenia, co oznacza, że na powierzchni siarczków metali przejściowych wiązanie metal-siarka nie powinno być ani za silne ani też za słabe. Zależność ujmującą aktywność wybranych siarczków metali przejściowych od entalpii tworzenia tych siarczków przedstawia rys. 2. Wykazano, że najwyższą aktywnością charakteryzują się metale o średnich wartościach ciepła tworzenia siarczków (30-55 kcal/mol).



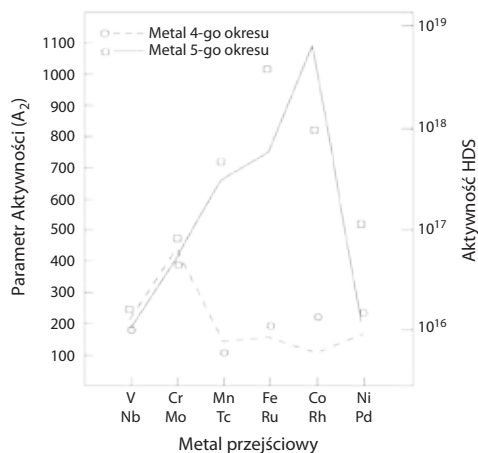
Rys. 1. Zależność aktywności HDS siarczków metali przejściowych od ich położenia w układzie okresowym

Rys. 2. Zależność aktywności HDS siarczków metali przejściowych od entalpii tworzenia

Rys. 3. Aktywność HDS siarczku metalu przejściowego od % charakteru d elektronów metalu



Rys. 4. Zależność liczba elektronów *d* od rodzaju metalu przejściowego



Rys. 5. Zależność pomiędzy położeniem metalu w układzie okresowym a parametrem aktywności A_2 , aktywnością HDS

Wykazano również, że szybkość reakcji HDS jest zależna od procentowego udziału orbitali *d* (4*d*, 5*d*) dla metali przejściowych, co syntetycznie ujęto na rys. 3.

Na podstawie badań [77-81] określono zależność pomiędzy strukturą elektronową siarczków metali przejściowych a ich aktywnością katalityczną w reakcji HDS. Obliczenia przeprowadzono dla klasterów oktaedrycznych Me^{n-6} . Z przeprowadzonych obliczeń metodą HOMO stwierdzono, że orbitale mające symetrię 2*tg* i *eg* w klastrach są odpowiedzialne za oddziaływanie metal-siarka, czyli oddziaływanie pomiędzy orbitalami *d* metalu i 3*p* siarki, które mogą wytworzyć wiązanie typu δ lub π . Według Harrisa [77] istotne w rozerwaniu wiązania C-S są oddziaływania orbitali *d* metalu w badanych klastrach preferują tworzenie z orbitalami 3*p* siarki wiązania π . Uzyskano również wyraźną zależność pomiędzy liczbą elektronów *d* w najwyższej ob-

sadzonego orbitalu molekularnym, a miejscem metalu przejściowego w układzie okresowym [78], co przedstawiono na rys. 4.

W rozważanym przypadku maksymalne wartości uzyskano również dla Rh i Ru należących do piątego okresu w układzie okresowym Mendelejewa.

W odrębnych badaniach (rys. 5) określono zależność pomiędzy położeniem danego metalu w układzie okresowym a parametrem aktywności A_2 (który uwzględnił ilość elektronów *d*, metalu przejściowego w strukturze klasteru) oraz aktywnością HDS [82].

Stwierdzono, że parametr aktywności jest dobrym przelicznikiem aktywności HDS siarczków metali przejściowych.

Przedstawione powyżej rozważania pozwalają stwierdzić [86], że optymalna aktywność w katalitycznej reakcji HDS występuje przy:

- wysokiej gęstości elektronów *d* występujących w metalach przejściowych;

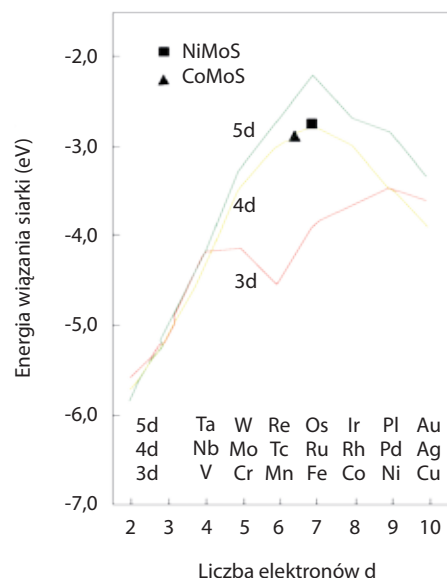
- zdolności metali przejściowych do tworzenia silnego kowalencyjnego wiązania z orbitalami 3*p* siarki;

- kowalencyjnym oddziaływaniu typu δ i π i tworzeniu wakancji na metalach przejściowych.

Wyjaśnieniem zależności występujących pomiędzy aktywnością HDS a położeniem metalu w układzie okresowym zajmowali się również Nor-

skov i współpracownicy [83] oraz Topsøe i współpracownicy [84]. Ich obliczenia oparte o tzw. model energii wiązania nazwany w skrócie BEM (*ang.* bond energy model) opisujący zmiany energii wiązań metal-siarka w siarczkach metali przejściowych wykazały (rys. 6), że aktywność HDS zależała od energii wiązania siarczków. Dla porównania przedstawiono dane dla mieszananych siarczków CoMoS i NiMoS.

W oparciu o model BEM zaobserwowano, że najwyższą aktywność wykazują siarczki metali przejściowych cechujące się słabymi wiązaniami metal-siarka. Powyżej cytowani autorzy sugerują, że akt katalityczny ma miejsce na koordynacyjnie niewysycionych centrach metalicznych lub wakancjach siarkowych, a na aktywność ma wpływ ilość wakancji, których liczba jest związana z energią wiązania metal-siarka. Otrzymane wyniki są kontrowersyjne



Rys. 6. Zależności pomiędzy energią wiązań w siarczkach, a ilością elektronów *d*

w stosunku do rozważań Chianelliego i Harrisa [77-82], którzy wysoką aktywność HDS upatrują w silnym wiązaniu metal-siarka.

Smit i Johnson [85] przedstawili zależności aktywności HDS od położenia metalu w układzie okresowym opierając się na obliczeniach siły oddziaływania pomiędzy orbitalami 3p siarki i elektronami d metalu określonej parametrem J. W tym parametrze wzięto pod uwagę oraz stopień utlenienia metalu, długość wiązania metal-siarka oraz ilość elektronów δ i π w oktaedrycznych klastersach siarczkowych MeS^{n-}_6 . Autorzy wykazali, że parametr J dobrze koreluje z aktywnością HDS, a zależność (rys. 7) miała podobnie jak w wcześniej omówionych rozważaniach charakter krzywej wulkanicznej.

Głównym czynnikiem wpływającym na wartość parametru J jako wykładnika aktywności

reakcji HDS jest stopień utlenienia metalu w klastersze oraz długość wiązania metal-siarka.

Efekt geometryczny

W rozważaniu optymalnej aktywności reakcji HDS przebiegającej na siarczku metalu przejściowych należy również brać pod uwagę geometrię ich struktur krystalograficznych, co związane jest na wielkością powierzchni właściwej, rozmiarem i kształtem porów oraz wielkością kryształów. Badania przeprowadzone dla 13 katalizatorów MoS_2 o różnej powierzchni wykazały [86], że aktywność w reakcji HDS nie zależy od wielkości powierzchni właściwej, natomiast stwierdzono, że zależność między szybkością reakcji HDS a pojemnością chemisorpcyjną tlenu, ma charakter liniowy. Porównano również aktywność chemisorpcyjną tlenu na dwóch

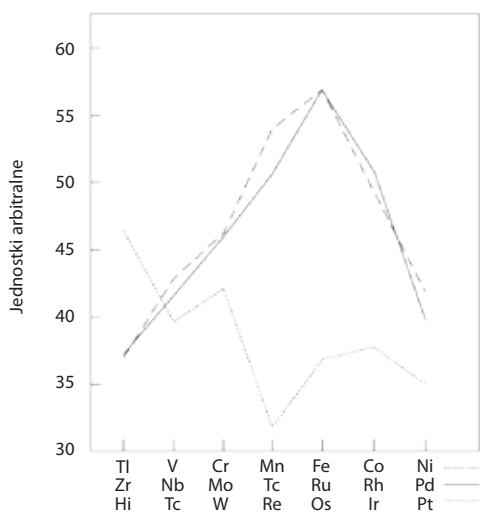
katalizatorach siarczkowych RuS_2 i MoS_2 . Pierwszy z nich posiada izotropową strukturę regularną i wykazuje liniową zależność aktywności w reakcji HDS dibenzotiofenu a powierzchnią właściwą i chemisorpcją tlenu. Natomiast MoS_2 wykazuje strukturę anizotropową oraz brak liniowej zależności między powyższymi parametrami. Przeprowadzone badania wykazały, że chemisorpcja tlenu ma miejsce przy krawędzi płaszczyzn MoS_2 , podczas gdy płaszczyzna podstawowa (ang. basal) MoS_2 nie jest istotna dla chemisorpcji O_2 , ale gdy powstaną w niej defekty (np. spiekania), to one będą miejscami aktywnymi dla chemisorpcji tlenu, a co za tym idzie i dla reakcji HDS [87]. Przykładem badań uwzględniających efekt geometryczny jest omówiony wcześniej model „Obwód-Krawędź” (ang. „Rim-Edge”), według Daage i Chianelliego [39].

Efekt chemiczny

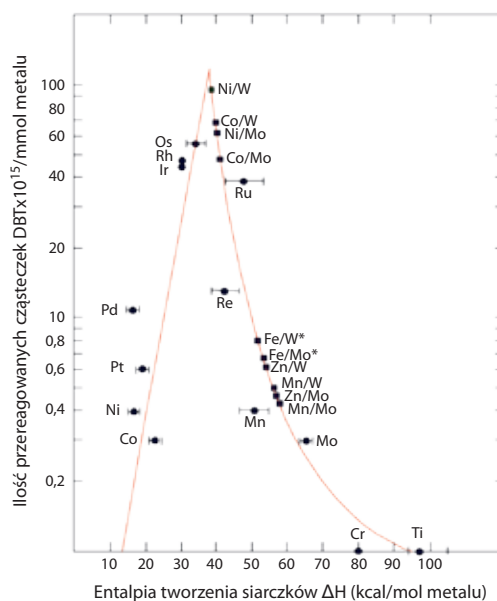
Przemiana katalityczna reagenta zależy zarówno od jego natury jak i od omawianej w tej publikacji natury katalizatora. Jednym z głównych czynników mających wpływ na aktywność jest rodzaj występujących na powierzchni katalizatora centrów aktywnych oraz ich stężenie i moc. Rozpatrując to zagadnienie w przypadku reakcji HDS użyto metodę elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [80]. Stwierdzono, liniową zależność pomiędzy sygnałem EPR, chemisorpcją tlenu a aktywnością HDS dibenzotiofenu. Wskazuje to na obecność dwóch rodzajów centrów, jednych aktywnych w chemisorpcji tlenu, a drugich w chemisorpcji dibenzotiofenu. Te dwa rodzaje centrów nie muszą być tymi samymi centrami. Wykazano, że dla MoS_2 istnieje sygnał EPR o wartości $g = 2,004$ przypisany rodnikowi siarkowemu, który zanika w czasie reakcji HDS i sugeruje obecność jonów molibdenu Mo^{5+} .

Efekt promotujący

W wielu badanych katalizatorach siarczkowych zawierających jony metali jednego rodzaju wprowadzenie innego jonu metalu jako drugiego komponenta prowadzi do znacznie wyższej aktywności niż to wynika z prostego sumowania aktywności bazującej na tych siarczku oddzielnie. Badano aktywności HDS wielu różnych siarczków pojedynczych i podwójnych, którą korelowano z ich ciepłami tworzenia (rys. 8).



Rys. 7. Zależność pomiędzy parametrem J a aktywnością HDS



Rys. 8. Zależność aktywności HDS siarczków metali przejściowych od ich entalpii tworzenia

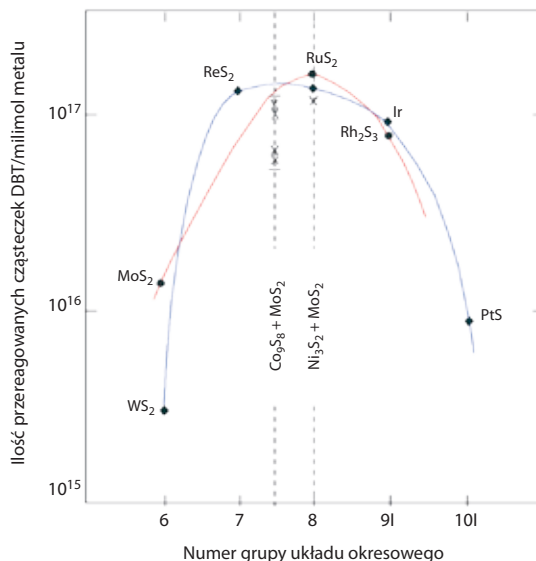


Stwierdzono, że najwyższą aktywność w hydrodesulfuryzacji dibenzotiofenu wykazują podwójne katalizatory siarczkowe NiW, CoW, NiMo, CoMo, dla których ciepła tworzenia mają wartości w zakresie 30-50 kcal/mol.

W przypadku niepromotorowanych katalizatorów siarczkowych aktywność w reakcji HDS dibenzotiofenu jest najwyższa dla siarczków ReS_2 , RuS_2 (rys. 9), natomiast dla katalizatorów promotorowanych najwyższą aktywność wykazują układy mieszane $Co_9S_8+MoS_2$ i $Ni_3S_2+MoS_2$.

W dotychczasowych badaniach wykazano ogólną prawidłowość polegającą na tym, że siarczki pierwiastków będących na lewo w układzie

Rys. 9. Zależność aktywności HDS od rodzaju siarczku metalu oraz metalu promotorującego



okresowym (np. Cr, Mo, Nb, Ti) mają wysokie ciepła tworzenia i wiążą siarkę z cząsteczkami re-

agenta zbyt mocno, przez co są „zatrutowane” przez tę siarkę. Natomiast siarczki pierwiast-

ków z prawej strony układu (Ni, Co) wykazują niskie ciepła tworzenia, a cząsteczki związków siarki są wiązane za słabo aby mogła zajść reakcja.

Można więc powiedzieć, że dla podwójnych siarczków układ składający się z siarczku o małej wartości ciepła tworzenia i siarczku o jej wysokiej wartości posiadają optymalny skład i wykazują maksymalną aktywność. Jak wcześniej stwierdzono są to układy NiMo, CoMo, NiW, CoW, które pod względem aktywności HDS zachowują się jak proste siarczki piątego i szóstego okresu (rys. 9). Z powyższych rozważań wynika, że najlepszymi promotorami reakcji hydrorefinacji surowców paliwowych zawierających siarkę, a także azot są jony niklu i kobaltu.

THE LINDE GROUP
Linde

Z górnej półki.

HiQ® - gazy specjalne, oprzyrządowanie i usługi.

W metodach analitycznych i pomiarowych, a także w procesach przemysłowych o wysokich wymogach technologicznych liczy się jakość i precyzja. HiQ® to najlepsze, co firma Linde może zaoferować w zakresie czystości gazów, dokładności mieszanek gazowych i zaawansowania technologicznego osprzętu. HiQ® zapewnia odpowiedni poziom jakości, bezpieczeństwa i komfortu użytkowania w każdym aspekcie związanym z gazami specjalnymi.

HiQ®. Dla nas liczy się precyzja. We wszystkim, co robimy.

Linde Gaz Polska Sp. z o.o.
al. Jana Pawła II 41 a, 31-864 Kraków
Telefon: +48 12 643 92 00, Fax: +48 12 643 93 00
www.linde-gaz.pl/gazyspecjalne



Stwierdzono również występowanie małych klastrów CoS_x na krawędziach MoS_2 [86], co może sugerować że małe klasterki siarczków Ni i Co wykazują wysoką aktywność HDS. Na tej podstawie Neurock i van Santen [87] przeprowadzili kwantowe obliczenia oddziaływania atomów siarki, cząsteczek H_2S i H_2 , tiofenu oraz 2,5 dihydrotiofenu z małymi klastrami Ni_3S_y i Ni_4S_y . Autorzy stwierdzili, że klasterki typu Ni_3S_y są aktywne w reakcji HDS, a klasterki typu Ni_4S_y są nieaktywne. Zdaniem cytowanych autorów mechanizm procesu HDS przebiega początkowo poprzez chemisorpcję związku organicznego zawierającego siarkę, a nie jak proponują inni przez usunięcie atomu siarki z klastru katalizatora i utworzeniu wakancji. Procesy rozerwania wiązania C-S w cząsteczce chemisorbowanego reagenta i usunięcia atomu siarki z katalizatora

z utworzeniem wakancji są współzawodniczącymi etapami kontrolującymi reakcję HDS i zależą one od warunków prowadzenia reakcji [87]. Doprowadza to do wniosku, że wysoka aktywność HDS jest ściśle powiązana z interakcją pomiędzy siarczkiem metalu przejściowego a tiofenem jako modelowym reagentem [87,88].

Podsumowanie

Proces hydrotorafinacji surowców paliwowych jest ciągle aktualny. Ze względu na ochronę środowiska dąży się do obniżenia zawartości siarki (a także azotu) w paliwie, a to wymaga nowych skutecznych katalizatorów lub opracowania nowych procesów. Proponuje się nowe rozwiązania procesowe np. po etapie hydrodesulfuryzacji nie w pełni zrafinowany surowiec poddaje się pogłębionemu odsiarczaniu poprzez utlenienie. Wówczas reszta związków siarki, tych

trudnych do hydrogenolizy np. heterocyklicznych związków siarki takich jak 4,6-dimetylodibenzotiofen lub benzonaftotiofen lub inne ulega utlenieniu do sulfotlenków, znacznie mniej uciążliwych dla środowiska, które stosunkowo łatwo można odseparować z paliwa np. przez adsorpcję lub destylację. Obecnie trwają intensywne badania nad tego typu procesami. Zagadnienie utleniającego odsiarczania będzie tematem kolejnej publikacji.

(Opracowanie dotyczące HDS oparto częściowo na pracy Z. Sarbak, M. Lewandowski, G. Fabiś opublikowaną w Przem. Chem.)

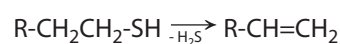
Literatura

[77] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, 67, 430 (1981).
 [78] S. Harris, *Chem.Phys.*, 67, 229 (1982).
 [79] S. Harris, R.R. Chianelli, *J.Catal.*, 86, 400 (1984).

[80] S. Harris, R.R. Chianelli, *J.Catal.*, 98, 17 (1986).
 [81] R.R. Chianelli, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 26 (3,4), 361 (1984).
 [82] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djega - Mariadassou, Reunion Carbures - Nitrures de Metaux de Transition Action Concertee PICS 508 Kraków 22-24.09.1997.
 [83] J.H. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Catal.Lett.*, 13, 1 (1992).
 [84] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.Y. Topsøe, J.N. Norskov, C.V. Ovesen, C.J.H. Jacobsen, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 104, 283 (1995).
 [85] T.S. Smit, K.H. Johnson, *Catal. Lett.*, 28, 361.1994,
 [86] S.J. Tauster, T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J.Catal.*, 63(2), 515 (1980).
 [87] M. Neurock, R.A. Van Santen, *J.Am.Chem.Soc.*, 116, 4427 (1994).
 [88] J.M. Hensen, M.J. Vissenberg, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, R.A. Van Santen, *J.Catal.*, 163, 429 (1996).

Katalityczna dehydrosulfuryzacja (DHS)

Dehydrosulfuryzacja jest procesem rozkładu organicznych związków siarki z odszczepieniem siarkowodoru zachodzącym zwykle w obecności katalizatora [1].



Usunięcie siarki ze związku organicznego bez udziału

wodoru jest ważnym zagadnieniem w procesach odsiarczania gazu ziemnego a ponadto perspektywnym w odsiarczaniu surowców petrochemicznych. Już w latach sześćdziesiątych Komarow i współpracownicy [2] zastosowali w dehydrosulfuryzacji ropy i benzyn różne gliny zawierające jony żelaza (III). Natomiast

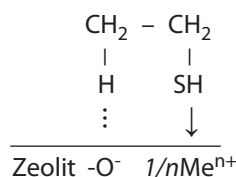
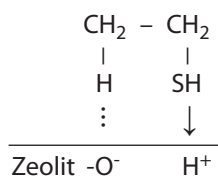
Sidorenkov [3] użył do tego celu zeolit sodowy typu X oraz zeolity X uzyskane na drodze wymiany jonów sodowych na dwuwartościowe kationy. Stwierdzono, że aktywność badanych katalizatorów w reakcji DHS malała w następującej kolejności: $\text{CdX} > \text{CoX} > \text{CaX} > \text{NiX}$. Autor stwierdza, że zachodziło oddziaływanie związków

siarkoorganicznych z kationami zeolitu poprzez atom siarki w wyniku czego nastąpiło osłabienie wiązania C-S a następnie jego rozerwanie. Venuto i Landis [4] wskazują na sodową formę zeolitu X jako aktywną w odszczepieniu H_2S z merkaptanu benzylowego w zakresie temperatur 200-300°C. Sugioka i Aomura [5, 6] opublikowali



prace, które dotyczyły katalitycznego krakingu merkaptanów na zeolitach typu X i Y modyfikowanych na drodze wymiany jonowej głównie kationami metali przejściowych. Stwierdzili, że zeolit typu NaX wykazuje znacznie wyższą aktywność w rozkładzie merkaptanu etylowego niż zeolit NaY. Ponadto wykazali zależność początkowej aktywności w DHS merkaptanu etylowego od pojemności wprowadzonego do zeolitu Y kationu metalu. Otrzymali krzywą wulkaniczną na której jony Ni²⁺ zajmowały najwyższą pozycję. Jednakże szczegółowa analiza prezentowanych wyników wskazuje, że sporządzona krzywa dotyczy, zeolitów w których jony sodowe wymienione zostały na kationy metali w różnym stopniu. Z tego powodu stopień destrukcji sieci krystalicznej jest różny. Ogólnie biorąc wiadomo, że przy niskim stopniu wymiany jonów sodowych na kationy metali dwuwartościowych destrukcja nie jest duża. Natomiast w przypadku wprowadzonych do sieci krystalicznej kationów metali trójwartościowych np. Fe³⁺ i Cr³⁺ przy wymianie odpowiednio 93 i 98% jonów Na⁺ [5, 6] struktura krystaliczna ulega bardzo dużemu załamaniu, co stwierdzili Sarbak i Lewandowski [7,8]. Z tego powodu zależność w postaci krzywej wulkanicznej jest wątpliwa. Sugioka i Aomura [9] zakładają z jednej strony, że zawartość jonów sodowych decyduje o aktywności w rozkładzie merkaptanu etylowego (NaX > NaY),

a z drugiej strony twierdzą, że kwasowość Brønsteda nie odgrywa decydującej roli w rozkładzie etanotolu. Badania wykonane przez Sarbaka [1,10] wykazały, że wprowadzenie w zeolicie NaX w miejsce jonów sodowych kationów metali (Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺) lub kationów ziem rzadkich (Y³⁺, La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺) powoduje proporcjonalny wzrost stopnia dehydrosulfuryzacji wraz ze stopniem wymiany jonowej. Najbardziej aktywnymi katalizatorami z grupy zeolitów modyfikowanych kationami metali przejściowych były NaNiX oraz NaCoX, natomiast najaktywniejszymi z grupy zeolitów modyfikowanych kationami ziem rzadkich okazały się NaSmX i NaPrX. Stwierdzono prostoliniową zależność między katalityczną dehydrosulfuryzacją merkaptanu etylowego a kwasowością powierzchni zeolitów. Znaczny wzrost aktywności katalitycznej badanych zeolitów w porównaniu do zeolitu wyjściowego NaX wskazuje, że centrami aktywnymi są zarówno kationy metali grające rolę niewysyconych centrów aktywnych (centra kwasowe Lewisa), jak i centra kwasowe Brønsteda generowane przez wprowadzone kationy na drodze ich hydrolyzy zgodnie z odpowiednimi schematami:



Badania przeprowadzone dla modyfikowanych zeolitów NaX kationami Zn²⁺ [11] oraz Cd²⁺ i Hg²⁺ [12] wykazały podobne zależności. Ziółek i Decyk [13] przeprowadzili szczegółowe badania dla zeolitu typu X poddanego wymianie kationami alkalicznymi (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) wykazując, że te zasadowe kationy są centrami aktywnymi i mają one wpływ zarówno na aktywność jak i selektywność dehydrosulfuryzacji merkaptanu. Reakcja DHS czyli bezpośredniej desulfuryzacji (bez użycia drogiego wodoru) jest bardzo obiecująca, jednakże wymaga jeszcze dalszych badań, szczególnie w odniesieniu do związków heterocyklicznych, których zawartość w surowcach paliwowych jest stosunkowo wysoka. Nie mniej proces DHS może być stosowany w pierwszym etapie rafinacji, przez co obniżone może zostać zużycie wodoru.

Literatura

[1] Z. Sarbak, Praca doktorska. „Studia nad zeolitem 13X modyfikowanym niektórymi jonami metali jako katalizatorem reakcji dehydrodesulfuryzacji merkaptanu etylowego”, Poznań, 1974.
 [2] W.S. Komarow, Adsorbционно-структурные физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Изд.

Наука i Technika, Minsk, 1970, str. 272.
 [3] G.G. Sidorenkow, Osnovy Predvidenija Kataliticeskogo Diejstwija, Trudy IV Mieżdunarodnogo Kongressa po Katalizu, Izd. Nauka, Tom.2, Moskwa 1970, str. 159.
 [4] P.B. Venuto, P.S. Landis, Adv. Catal., 18, 259 (1968).
 [5] M. Sugioka, K. Aomura, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 471.
 [6] M. Sugioka, K. Aomura, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 1279.
 [7] Z. Sarbak, M. Lewandowski, Appl. Catal. A, 208, 317 (2001).
 [8] Z. Sarbak, Appl. Catal. A, 207, 309 (2001).
 [9] M. Sugioka, K. Aomura, Symposium on Novel Methods of Metal and Heteroatom Removal, Div. Petrol. Chem. Inc., A.C. S, Huston, 1980, str. 245.
 [10] S. Zieliński, Z. Sarbak, Chemia Stosowana, 23, 205 (1979).
 [11] S. Zieliński, Z. Sarbak, React. Kinet. Catal. Lett., 21, 461 (1982).
 [12] Z. Sarbak, Appl. Catal., 147, 47 (1996).
 [13] M. Ziółek, P. Decyk, Studies in Surface Sciences and Catalysis, 84, 1579 (1994).

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