



## Reakcje i procesy katalityczne (cz. XII c)

## Hydrokraking katalityczny cd.

Zenon Sarbak\*

**6. Katalizatory dwufunkcyjne Ni(Co)-Mo(W) [40]**

Obecnie jako katalizatory przemysłowe hydrokrakingu najczęściej stosuje się układ Ni-Mo naniesiony na zeolity lub glinokrzemiany amorficzne, albo ich mieszaniny z tlenkiem glinu, gdyż wykazują one wysoką aktywność w reakcjach uwodornienia, hydrokrakingu oraz hydrorafinacji. Jedynie wyższą aktywność wykazują katalizatory Ni-W, ale ze względu na wyższą cenę wolframu ich zastosowanie jest ograniczone.

Wybór nośnika katalizatorów przemysłowych jest uzależniony najczęściej od rodzaju surowca lub jakości produktu. Uzyskanie maksymalnej wydajności benzyny wymagać będzie nośnika o silniejszych właściwościach kwasowych, którym może być mieszanina składająca się z 80% zeolitu i 20% obojętnego lepiszcza. Natomiast dla uzyskania maksymalnej wydajności średniego destylatu, stosuje się mieszaninę zawierającą 10% zeolitu, 70% tlenku glinu i 20% lepiszcza [41, 42].

**6.1. Charakter naniesionej fazy metalicznej na zeolity**

Zwykle stosowane są dwie metody nanoszenia fazy metalicznej na nośnik:

– impregnacja wodnymi rozтворami soli

– wymiana jonowa w stanie stałym a następnie kalcynację. Podczas impregnacji i kalcynacji część jonów glinu może ulec wymyciu ze struktur powierzchniowych, co powoduje powstawanie w zeolicie miejsc nieaktywnych. Należy więc tak dobrać warunki impregnacji i kalcynacji, aby wprowadzenie do zeolitu fazy metalicznej jak najmniej wpływało na zmianę jego tekstury i struktury a w tym kwasowości, i dyspersji fazy metalicznej [43, 44].

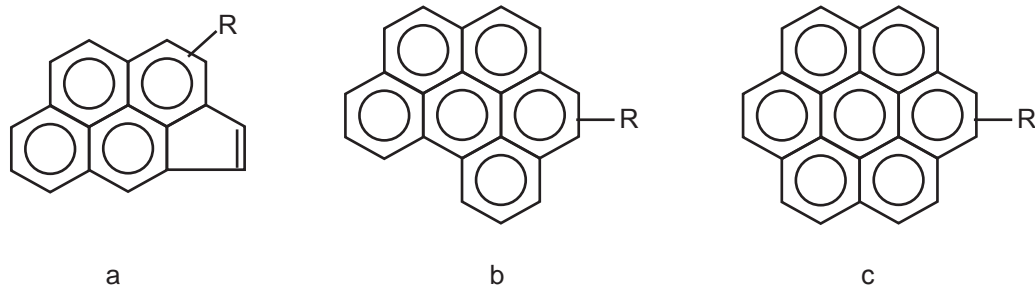
Wykazano, że w wyniku impregnacji ultrastabilnego zeolitu Y roztworem wodnym heptamolibdenianu amonu  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$  oraz kalcynacji na pierwszym etapie występuje silne wzajemne oddziaływanie pomiędzy  $MoO_3$  a większością grup OH zeolitu. Impregnacja solami niklu na drugim etapie powoduje współdziałanie jonów niklu wyłącznie z silnie kwasowymi grupami OH, co z kolei powoduje częściowe zmniejszenie kwasowości zeolitu. Natomiast jednoczesna impregnacja jonami obu metali następuje współdziałanie pomiędzy jonami Ni i Mo, w wyniku czego kwasowość zeolitu

nie zmienia się [45]. Należy jednakże podkreślić, że do tej pory natura fazy metalicznej nie została dokładnie poznana. Wiadomo, że jony niklu  $Ni^{2+}$  z łatwością penetrują wewnątrz zeolitu (nawet w mikroporach), zwiększając liczbę centrów kationowych. Natomiast ilość molibdenu, jaka może być wprowadzona do zeolitu jest limitowana rozmiarem i objętością porów. Ponadto w zeolitach impregnowanych jonami molibdenu obserwuje się mikrokryształy  $MoO_3$  [46] zdypergowane na powierzchni ziaren zeolitu. Wykazano również, że część jonów molibdenu, w wyższych temperaturach kalcynacji migruje i wbudowuje się w strukturę szkieletu zeolitowego. Molibden może występować na powierzchni zeolitu w postaci różnych ugrupowań, takich jak:  $MoO_4^-$ ,  $(Mo_7O_{24})^{6-}$  lub  $(Mo_8O_{24})^{4-}$ . Aktywność i selektywność procesu hydrokrakingu bardzo silnie zależy od stężenia centrów metalicznych i kwasowych oraz ich rozkładu na powierzchni nośnika [47]. W przypadku gdy centra metaliczne determinują właściwości katalizatora, wówczas zachodzą reakcje hydrogenolizy i w rezulta-

cie otrzymuje się duże ilości produktów gazowych ( $C_1$  i  $C_2$ ), natomiast gdy przeważają właściwości kwasowe to dominują reakcje krakingu, wówczas otrzymany produkt jest mniej uwodorniony. Idealny proces hydrokrakingu gwarantuje tylko odpowiednia równowaga między liczbą i mocą centrów kwasowych oraz liczbą centrów metalicznych [48, 49].

**7. Dezaktywacja katalizatorów**

Dezaktywacja katalizatorów jest ważnym problemem technicznym i ekonomicznym katalitycznych procesów przeróbki surowców naftowych. Czas życia katalizatorów stosowanych w poszczególnych procesach jest bardzo różny i wynosi od kilku sekund w krakingu fluidalnym do kilku miesięcy a nawet lat w przypadku katalizatorów wodoroodsiarczania. Zjawisko dezaktywacji jest spowodowane silną adsorpcją substancji na centrach aktywnych katalizatora. Adsorpcja tych substancji jest silniejsza niż adsorpcja reagentów na tych samych centrach. Zwykle substancje dezaktywujące mogą być obecne w substratach jako zanieczyszczenia,



Rys. 16. Typy struktur poliaromatycznych koksu wysokotemperaturowego: alkilocyklopentapiren - a, alkilobenzoperylen - b, alkilokoronen - c [3,52]

lub mogą tworzyć się w czasie reakcji w wyniku przemiany produktów pośrednich lub końcowych; mogą też pochodzić z innych źródeł np. z aparatury.

Koszt związany z wymianą, regeneracją i utylizacją zużytych katalizatorów stanowi znaczącą pozycję w kosztach całego procesu [50]. Względę ekonomiczne są więc ważnym powodem badań nad przyczyn dezaktywacji i możliwością jej uniknięcia. Podstawowymi czynnikami, które wpływają na dobór warunków procesu są szybkość dezaktywacji oraz możliwość regeneracji katalizatora [51].

Proces dezaktywacji zachodzi głównie w wyniku:

- zatrucia polegającego na utracie aktywności poprzez silną chemisorpcję trucizny na centrach aktywnych; typowym przykładem jest działanie zasadowych heterocyklicznych związków azotu (pirydyna, chinolina i inne) na kwasowe komponenty katalizatorów hydrokrakingu (glinokrzemiany, zeolity),
- pokrycia powierzchni katalizatora nieaktywnymi substancjami powstającymi w reakcjach ubocznych. Dezaktywacja może zachodzić poprzez pokrycie centrów

aktywnych polimerycznymi węglowodorami zwanymi depozytem węglowym (zwanym koksem) lub przez blokowanie dostępu do centrów aktywnych,

- procesów związanych z przemianami w katalizatorze. Dotyczy to spiekania, które spowodować może zmniejszenie powierzchni właściwej i z nią związanej liczby centrów aktywnych lub wzrost krystalitów. Mogą również nastąpić zmiany chemiczne natury faz podczas przemian temperaturowych lub też utworzenie nowych związków chemicznych.

Przyczyny wymienionych zmian można upatrywać w błędach powstałych w czasie syntezy katalizatorów, niewłaściwej aktywacji, niewłaściwej procedurze ekspe-

rymentalnej związanej z doбором temperatury, doborem stężenia reagentów lub też niewłaściwej regeneracji katalizatora. Wrażliwość katalizatora na czynniki powodujące dezaktywację katalizatorów jest różna i zależy od całego systemu katalitycznego, tzn. od natury katalizatora, natury i wielkości zatrucia, doboru warunków reakcji.

W przypadku trucizn katalitycznych czułość na zatrucie zależy od:

- liczby centrów aktywnych i ich mocy: w pierwszym rzędzie zatrutowane są centra aktywne o dużej mocy; przy obecności niewielkiej liczby centrów aktywnych ilość trucizny potrzebnej do ich zatrucia jest również mała,
- siły chemisorpcji trucizny na centrum aktywnym: katalizator jest mało podatny na

truciznę gdy adsorpcja trucizny jest słaba,

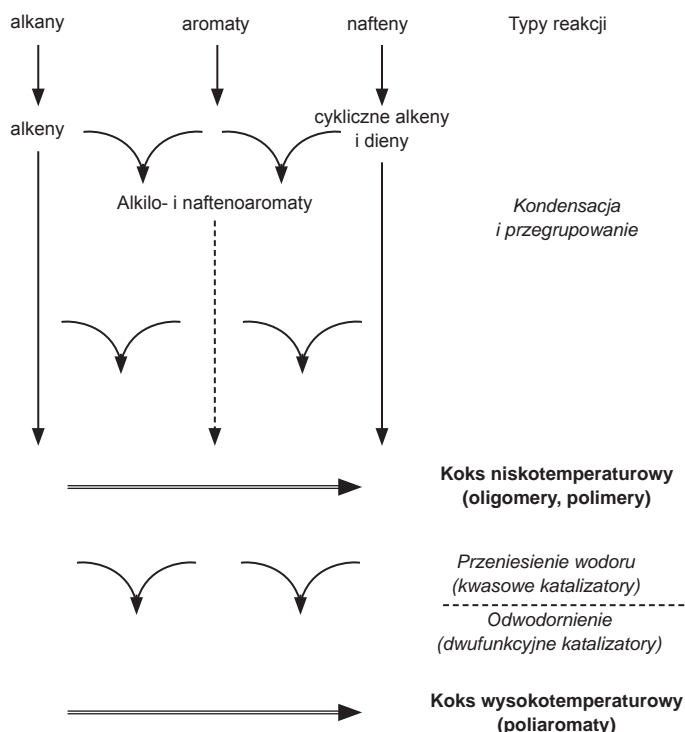
- zdolność zaadsorbowanej trucizny do hamowania aktywności katalitycznej: aktywność katalityczna maleje niekiedy znacznie bardziej po adsorpcji niewielkiej ilości trucizny niż wynikałoby to z obliczenia liczby centrów aktywnych pokrytych przez truciznę.

Proces dezaktywacji związany jest ponadto z reakcjami chemicznymi zachodzącymi w samym katalizatorze. Można go sklasyfikować w trzech grupach (Tabela 2) [40].

Dezaktywacja katalizatora jest procesem dynamicznym w czasie i powoduje zwykle szybkie obniżenie aktywności i selektywności. Głównymi przyczynami tych zmian czasowych jest zatrucie katalizatora, inhibitowanie, zanieczyszczenie, spiekanie, reakcje chemiczne w cieple stałym oraz przemodelowanie ugrupowań powierzchniowych, z którymi są związane centra aktywne. Część z tych zmian jest nieodwracalna, natomiast przykładem dezaktywacji odwracalnej jest utrata aktywności katalitycznej

Tabela 2. Charakterystyka reakcji chemicznych związanych z dezaktywacją katalizatorów [40]

Reakcja	Charakterystyka
reakcja nie powoduje zmian ogólnego składu katalizatora	<ul style="list-style-type: none"> <li>- przemiany fazowe</li> <li>- segregacja fazowa</li> <li>- reakcje między fazami stałymi</li> </ul>
reakcje powodujące zmiany składu katalizatora	<ul style="list-style-type: none"> <li>- reakcja w fazie gazowej lub ciekłej: utlenianie, redukcja, tworzenie węglików</li> <li>- utrata składnika katalizatora</li> <li>- tworzenie związków z depozytem</li> </ul>
reakcje złożone	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jednoczesne pojawienie się zmian teksturalnych wraz z reakcją chemiczną w cieple stałym</li> <li>- jednoczesne pojawienie się dwóch lub więcej reakcji w cieple stałym</li> </ul>



Rys. 17. Uproszczony schemat powstawania koksów z węglowodorów na kwasowych i dwufunkcyjnych katalizatorach [3,53]

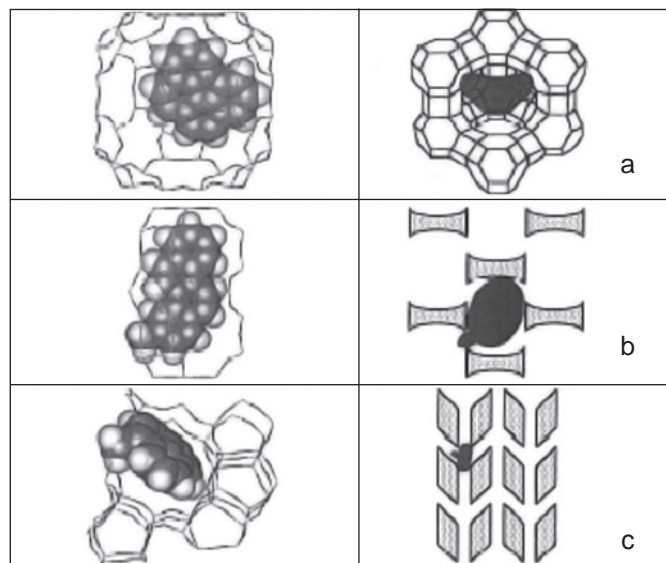
spowodowana osadzeniem się na powierzchni katalizatora koks. Proces regeneracji katalizatora polega w tym przypadku na utlenianiu tego depozytu w atmosferze mieszaniny powietrze – para wodna lub powietrze – azot.

7.1. Dezaktywacja przez zakokowanie [3]

Koks jest depozytem węglowym tworzącym się podczas reakcji katalitycznej na powierzchni katalizatora. W jego skład wchodzi węglowodory (wielopierścieniowe, aromatyczne, olefiny i związki heterocykliczne), które w warunkach procesu, ulegają reakcjom polikondensacji lub polimeryzacji i które blokują dostęp cząsteczkom reagenta do centrów aktywnych katalizatora (rys.16). Mechanizm powstawa-

nia koks jest zróżnicowany, zależy od rodzaju surowca i warunków procesu, głównie od temperatury i właściwości katalizatorów. Schemat powstawania koksów na dwufunkcyjnych katalizatorach kwasowych przedstawiono na rys. 17.

W temperaturach poniżej 200°C powstawanie depozytu węglowego przebiega głównie poprzez reakcje kondensacji i przegrupowania, a skład koks (zawiera poliolefiny) zależy przede wszystkim od rodzaju reagenta. Natomiast koks wysokotemperaturowy powstający w temperaturach powyżej 350°C ma charakter poliaromatyczny i praktycznie jego skład nie zależy od surowca. Wykazano [53], że mechanizm tworzenia depozytu węglowego w wysokich temperaturach obejmuje oprócz



Rys.18. Umieszczenie koksów powstającego z węglowodorów w temperaturze 450°C w porach zeolitu typu X i Y; metylokoronen – a, metylopiren – b, metylochryzen – c [55]

reakcji kondensacji i przegrupowania również szereg reakcji przeniesienia wodoru (na katalizatorach kwasowych) oraz odwodornienia (na katalizatorach dwufunkcyjnych). Stwierdzono [54], że w wysokich temperaturach na zeolicie USY łatwiej tworzą się struktury aromatyczne i poliaromatyczne (rys. 18), a na ZSM-5 dominują poliolefiny i cząsteczki monoaromatyczne, natomiast na SAPO tworzą się wyłącznie struktury olefinowe i poliolefinowe. Rodzaj utworzonych struktur związany jest z różnicami w rozmiarach porów poszczególnych zeolitów, które wynoszą: 7,4 Å dla USY; 5,6 Å dla ZSM-5; i 4,3 Å dla SAPO-34. Jest więc zrozumiałe, że w porach ZSM-5 nie mogą powstawać wielkie pierścieniowe cząsteczki koks w przeciwieństwie do USY gdzie cząsteczki węglowodorów mogą stopniowo odkładać się wielowarstwowo tworząc wielopierścieniowe skupiska.

Stwierdzono również [56], że skład koks utworzonego na danym katalizatorze nie jest jednolity. W dużych komorach oraz odwodornienia (na katalizatorach (ang. *supercages*) zeolitu H-MCM-22, koks składa się z cząstek polialkiloaromatycznych (rys. 19), natomiast koks zlokalizowany w kanałach sinusoidalnych składa się wyłącznie z cząsteczek naftalenu. Wynika to z tego, że dezaktywacja w dużych komorach spowodowana jest blokowaniem porów, a w kanałach sinusoidalnych zatrzymaniem centrów aktywnych, przy czym im większa moc centrów aktywnych tym dezaktywacja jest szybsza. W przypadku katalizatorów dwufunkcyjnych zarówno centra metaliczne o właściwościach uwodorniających – odwodorniających jak i centra kwasowe przyczyniają się do powstawania koks. Na centrach metalicznych koks jest rezultatem sukcesywnego odwodornienia węglowodorów prowadzącego nawet

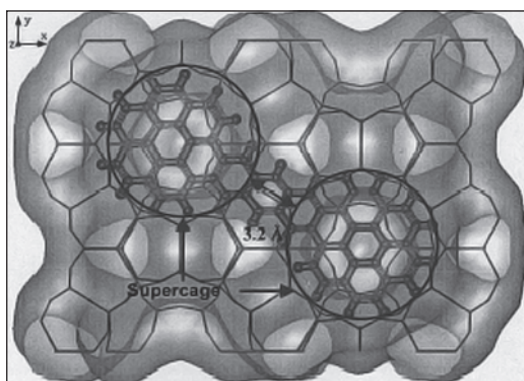


do węgla pierwiastkowego (tzw. koks grafitowy), natomiast na centrach kwasowych koks tworzy się w wyniku polimeryzacji częściowo odwodornionych produktów pośrednich migrujących z centrów metalicznych katalizatora [57]. Ogólnie przyjmuje się, że lokalizacja i natura koksu silnie zależą od właściwości katalizatora, głównie jego kwasowości i liczby silnych centrów kwasowych oraz budowy teksturalnej. Badając zależności pomiędzy kwasowością i rozmieszczeniem centrów aktywnych katalizatora a naturą koksu stwierdzono [58], że koks utworzony na zeolicie H-USY został jedynie na silnych centrach kwasowych, związanych z mostkowymi grupami OH katalizatora. Natomiast grupy skrajne OH (brzegowe) oraz centra kwasowe Lewisa (rys. 12, 13) nie uczestniczyły w tworzeniu koksu.

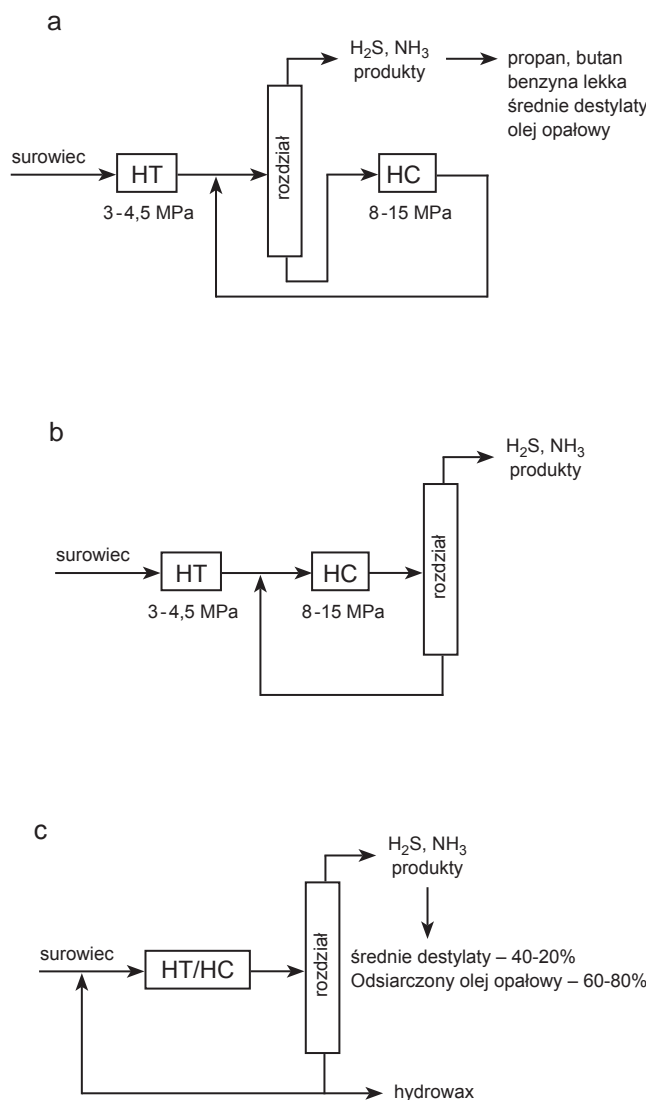
Ponadto istnieją dane doświadczalne [59] świadczące o tym, że prekursorami tworzenia się koksu są adsorbujące się w pierwszej kolejności, na silnych centrach kwasowych, heterocykliczne związki azotu.

### 7.2. Dezaktywacja przez zatrucie centrów aktywnych [3]

Zatrucie jest rezultatem silnej chemisorpcji zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora, które uniemożliwiają dostęp reagenta do centrów aktywnych. Trucizny mogą występować jako składniki surowca a także jako produkty pośrednie lub końcowe reakcji. Przyjmuje się, że podczas zatrucia podstawowa struktura centrów



Rys.19. Kumulowanie się cząsteczek koksu z cząsteczek koronenu ułożonych w dwóch sąsiadujących ze sobą klatkach centralnych zeolitu H-MCM-22 [55]



Rys. 20. Schemat instalacji hydrokrakingu: dwuetapowy – a, przepływowy – b, jednoetapowy – c [3,60]

aktywnych katalizatora nie ulega zmianie. Trucizny mogą adsorbować się na centrach aktywnych odwracalnie, nieodwracalnie lub częściowo odwracalnie [8]. W przypadku adsorpcji odwracalnej aktywność katalizatora powraca do początkowej po usunięciu trucizny z reagenta, w czasie zależnym od sił adsorpcji działających w danych warunkach oraz stężenia trucizny. W adsorpcji częściowo odwracalnej aktywność katalizatora po zatruciu wzrasta z czasem ale bardzo wolno w stosunku do szybkości procesu. Natomiast w adsorpcji nieodwracalnej dezaktywacja nie zależy od stężenia trucizny, ale tylko od sił adsorpcji, wtedy trucizna zajmuje najsilniejsze centra aktywne katalizatora i nie ulega desorpcji w danych warunkach.

### 7.2.1. Zatrucie związkami organicznymi azotu [3]

W procesach uszlachetniania i przeróbki surowca naftowego, gdzie stosowane są dwufunkcyjne katalizatory typu metal – zeolit, podstawowymi truciznami katalizatorów są głównie organiczne związki azotowe. Z powodu ich zasadowej natury adsorbują się one odwracalnie lub nieodwracalnie na kwasowych centrach typu Brønsteda oraz Lewisa.

## 8. Procesy technologiczne w hydrokrakingu

Większość przedstawionych tutaj badań była prowadzona w warunkach idealnych, dla związków modelowych i określonych katalizatorów. Poznanie reakcji zachodzących





na tych układach było bardzo istotne w projektowaniu katalizatorów odpowiednich dla konkretnego surowca czy ukierunkowania reakcji na określony produkt.

Poniżej przedstawiono ogólne schematy stosowanych najczęściej rozwiązań [60]. W rozwiązaniu dwuetapowym (rys. 20a) hydrowyrafinację (HT) i hydrokraking (HC) prowadzi się w oddzielnych reaktorach, po etapie hydrowyrafinacji następuje rozdział produktów, tutaj siarkowodór i amoniak jest usuwany wraz z produktami gazowymi, nie przereagowane frakcje są włączane w drugi etap czyli hydrokraking właściwy. Hydrokraking właściwy prowadzi się pod wysokim ciśnieniem wodoru 80 - 150 atm i w temperaturze 350 - 450°C. Warunki ciśnienia i temperatury są dobierane zależnie od rodzaju surowca. Produktami procesu są węglowodory gazowe, benzyna lekka o dużej zawartości izoparafin, średnie destylaty (paliwo lotnicze, olej silnikowy) oraz średniowrzący, odsiarczony olej opałowy.

W procesie z seryjnym ustawieniem reaktorów HT i HC (rys. 20b), nie ma międzyetapowego rozdziału produktów, więc proces hydrokrakingu przebiega w obecności związków siarki i azotu. Z tego powodu konieczne jest tu stosowanie katalizatorów o umiarkowanej kwasowości. W wyniku otrzymuje się mniejsze ilości destylatów lekkich i średnich. Proces ten jest opłacalny gdyż koszty aparaturowe w porównaniu z poprzednimi rozwiązaniami są znacznie niższe.

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie procesem jednoetapowym (rys. 20c), prowadzonym w jednym reaktorze, pod umiarkowanym ciśnieniem wodoru 30 - 70 atm.

Produktami tego procesu są średnie destylaty w ilości 20 - 40% oraz odsiarczony olej opałowy 60-80%.

Proces prowadzony jest przy użyciu katalizatorów o umiarkowanej kwasowości, naniesionych na tlenek glinu zmieszany z zeolitem lub ułożonych warstwowo, katalizatorach hydrowyrafinacji i hydrokrakingu. Atrakcyjność tego rozwiązania, to mniejsze zużycie wodoru a więc dużo niższe (o ok. 20%) koszty niż w hydrokrakingu głębokim. Cechą wspólną wszystkich tych rozwiązań jest możliwość całkowitego lub częściowego zawracania nieprzereagowanego surowca.

W hydrokrakingu stosowane są reaktory [61]:

- z cyrkulacją katalizatora i częściową jego regeneracją,
- ze stałym złożem katalizatora,
- z katalizatorem zawieszonym w surowcu,
- z mieszadłem.

Obok konstrukcji aparaturowych decydujące znaczenie z technologiczno-ekonomicznego punktu widzenia mają rodzaje zastosowanych katalizatorów. Należy dodać, że istnieją szerokie możliwości dostosowywania właściwości katalizatorów do konkretnego surowca i warunków procesu. Praktycznie dla każdego rodzaju surowca można zaprojektować najbardziej optymalny katalizator. Ostatnio coraz częściej stosuje się jako składniki uwo-

dorniające metale szlachetne (pallad, platynę), półszlachetne (osm, iryd) oraz metale ziem rzadkich. Oprócz katalizatorów na nośnikach wprowadza się również katalizatory metaloorganiczne (np. naftenian molibdenu) w postaci suspensyjnej, które w porównaniu z tradycyjnymi katalizatorami umożliwiają lepszy kontakt pomiędzy reagentami a fazą aktywną, a co za tym idzie wzrost wydajności procesu w kierunku lekkich frakcji [62 - 64].

#### Literatura

- [1] J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1991.
- [2] J.H. Gary, G.E. Handwerk, *Petroleum Refining Technology and Economics*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [3] G. Fabiś, Praca doktorska *Dezaktywacja katalizatorów hydrokrakingu organicznymi związkami azotu, siarki i tlenu* (promotor Z.Sarbak) Uniwersytet im. A.Mickiewicza, Poznań 2005.
- [4] M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021(1991).
- [5] H. Topsøe, B.S. Clause, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin 1996.
- [6] Z. Sarbak, *Struktura i aktywność katalizatorów hydrodenitrogenacji*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1985.
- [7] G.W. Mushrush, E.J. Beal, D.R. Hardy, J.M. Hughes, *Fuel Proc. Tech.*, 61, 197 (1999).
- [8] E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Today*, 52, 381 (1999).
- [9] E. Furimsky, *Appl. Catal. A*, 199, 147 (2000).

[10] Z. Sarbak, *Lab* 17(4), 2012.

[11] R.P. Silvy, *Appl. Catal. A*, 261, 247 (2004).

[12] DECHEMA Raport Nr 13: *Kataliza*, zamieszczony w *Przem. Chem.*, 82, 126 (2003).

[13] F. Hernandez-Beltana, R. Quintana-Solórzano, J. Sanchez-Valente, F. Pedraza-Archila, F. Figureas, *Appl. Catal. B*, 42, 321 (2003).

[14] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal. A*, 8, 123 (1983).

[15] J.B. Butt, E.E. Petersen, *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Academic Press, San Diego, 1988.

[16] J.A. Martens, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, *Appl. Catal. A*, 20, 283 (1986).

[17] G. Fabiś, Z. Sarbak, *Przem. Chem.*, 82, 479 (2003).

[18] G. Guan, Z. Wang, S. Yu, A. Guo, G. Que, *Fuel Proc. Techn.*, 85, 165 (2003).

[19] J.A. Martens, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, *Appl. Catal. A*, 20, 239 (1986).

[20] J.A. Martens, M. Thielen, P.A. Jacobs, *Catal. Today*, 1, 435 (1987).

[21] V. Calemna, S. Peratello, C. Perego, *Appl. Catal.*, 190, 207 (2000).

[22] G.F. Froment, *Catal. Today*, 1, 455 (1987).

[23] J. Lungstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal.*, 166, 29 (1998).

[24] J. Lungstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal.*, 152, 93 (1997).

[25] Z. Zahn, I. Manninger, Z. Paal, D. Barthomeuf, *J. Catal.*, 147, 333 (1994).

[26] E. Blomsma, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 165, 241 (1997).



- [27] J. Scherzer, A.J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [28] Z. Sarbak, *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2009.
- [29] Z. Sarbak, *Adsorpcja i Adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. Naukowe UAM, 2000.
- [30] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69, 220 (1965).
- [31] H. Knzinger, H. Ratnasamy, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 17, 31 (1978).
- [32] J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, 131, 175 (2000).
- [33] M. Trombetta, T. Armaroli, *Appl. Catal. A*, 192, 125 (2000).
- [34] G.M. Zhidomirov, A.L. Jakovlev, M.A. Molov, *Catal. Today*, 51, 397 (1999).
- [35] T. Isoda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Energy and Fuels*, 12, 493 (1998).
- [36] G.T. Kerr, A.W. Chester, D.H. Olsen, *Acta Phys. Et Chem.*, 24, 169 (1978).
- [37] B. Sulikowski, *Wiadomości Chemiczne* 39,405 (1985).
- [38] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97, 2379 (1997).
- [39] S. Coluccia, I. Marchese, G. Martra, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 30, 57 (1998).
- [40] Z. Sarbak, *Kataliza w ochronie środowiska*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [41] H.F. Rase, *Handbook of Heterogenous Catalysts*, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [42] M.A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, *Appl. Catal.*, 233, 77 (2002).
- [43] J.W. Ward, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16, 587(1983).
- [44] J. Valyon, A. K. Meszaros, *Zeolites; Facts, Figures, Future*, Elseviere, Amsterdam, 1989.
- [45] V. Formes, M.J. Vazques, A. Corma, *Zeolites*, 6, 25 (1986).
- [46] T. Klimova, M. Calderon, J. Ramirez, *Appl. Catal.*, 240, 29 (2002).
- [47] J. Lungstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal.*, 168, 29 (1998).
- [48] J. Lungstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal.*, 152, 93 (1997).
- [49] F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, *J. Catal.*, 162, 179 (1996).
- [50] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, 212, 17 (2001).
- [51] S.T. Sie, *Appl. Catal.*, 212, 129 (2001).
- [52] P. Forzatti, L. Letti, *Catal. Today*, 52, 165 (1999).
- [53] M. Guisnet, P. Magnous, *Appl. Catal. A*, 212, 83 (2001).
- [54] J. Li, G.Xiong, Z. Feng, Q. Liu, C.Li, *Micropor. Mezopor. Mat.*, 39, 275 (2000).
- [55] E. Besset, D. Meloni, D. Martin, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 126,171 (1999).
- [56] D. Meloni, D. Martin, M. Guisnet, *Appl. Catal. A*, 215, 67 (2001).
- [57] P. Magnoux, P. Cartrand, S. Mignard, M. Guisnet, *J. Catal.*, 106, 242 (1987).
- [58] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, *Microp. Mesop. Mat.*, 38, 197 (2000).
- [59] D. Dong, S. Jeong, F.E. Massoth, *Catal. Today*, 37, 267 (1997).
- [60] J.K. Minderhand, J.A.R. van Vean, *Fuel Proc. Tech.*, 35, 87 (1993).
- [61] H. Limmer, H. Schuter, K. Washimi, *Chem. Tech.*, 38, 157 (1986).
- [62] W. Kotowski, *Nafta*, 6, 209 (1981).
- [63] B. Fixari, S. Peureux, *Energy and Fuels*, 8, 588 (1994).
- [64] A. Del Bianco, S. Di Carlos, *Energy and Fuels*, 8, 593 (1994).
- \* Prof. Zenon Sarbak - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, e-mail: sarbak@amu.edu.pl

## The Formula for Success in Business and Research



Czas odwiedzić targi  
**BIOTECHNICA 2013!**

Europejskie miejsce spotkań nr 1 dla branży biotechnologii, nauk przyrodniczych i technik laboratoryjnych

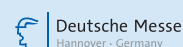
Trzy spośród wielu powodów aby odwiedzić targi:

- dostęp do pełnego spektrum oferty światowej biotechnologii w ciągu trzech dni
- informacje o nowościach w badaniach, bio-usługach, produkcji żywności, biotechnologii w przemyśle i medycynie
- możliwość nawiązania nowych kontaktów biznesowych

Informacje i bilety wstępu:  
[www.biotechnica.de/en/tickets](http://www.biotechnica.de/en/tickets)



Hannover  
8-10 October 2013



[biotechnica.de](http://biotechnica.de)