

Dr inż. Marek Lewandowski
Pion Badań i Rozwoju,
Zakłady Chemiczne SYNTHOS S.A
Ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim

Autoreferat w języku polskim:

Nowe materiały katalityczne procesów wodorowych:

*„Niesiarczkowe katalizatory głębokiej
hydrorafinacji”*

Oświęcim 2016

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: **Marek Lewandowski**

Data urodzenia: 1960-07-29

Adres e-mail: marco297@wp.eu

Miejsce zatrudnienia: Zakłady Chemiczne SYNTHOS S.A ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim, Budynek E-182

Stanowisko: specjalista do spraw badań i rozwoju.

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

1996 Doktor nauk chemicznych – 1996 Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Praca doktorska pt. „**Charakterystyka fizykochemiczna i aktywność hydrorafinacyjna katalizatorów niklowo-molibdenowych naniesionych na modyfikowany tlenek glinowy**”
Promotor przewodu doktorskiego: Prof. dr hab. Zenon Sarbak. Publiczna obrona pracy doktorskiej odbyła się w dniu 29 listopada 1996 roku.

specjalizacja: hydrorafinacja, reakcje uwodornienia, kinetyka chemiczna,

1979/1984 Magister inżynier chemii

5 letnie studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

specjalizacja: chemia węgla i ropy naftowej

1974/1979 Chemik - operator procesów w przemyśle chemicznym

4 letnie Liceum Zawodowe w Zespole Szkół Chemicznych w Chorzowie.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

18.05.2012 – do chwili obecnej: zatrudniony w Zakładach Chemicznych SYNTHOS S.A w Oświęcimiu na stanowisku specjalista do spraw badań i rozwoju.

2007-2012 Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, ul. Marii Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, jako adiunkt.

1986-2007 Zakład Petro- i Karbochemii Polskiej Akademii Nauk, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice, **1986-1996** jako asystent, **1996-2007** jako adiunkt.

1984-1986 Wydział Farmacji Uniwersytetu Medycznego w Katowicach.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 Ust. 2 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (DZ. U. Nr 65, poz. 595 ze zmianami):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Nowe materiały katalityczne procesów wodorowych:
„Niesiarczkowe katalizatory głębokiej hydrorafinacji”

b) Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych stanowiących „osiągnięcie naukowe” w ujęciu chronologicznym z określonym IF, ilością punktów wg. Listy MNiSW oraz udziałem własnym habilitanta w powstaniu każdej z prac:

H1. *Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodenitrogenation of carbazole.* Lewandowski, Marek^{*}; *Applied Catalysis, B: Environmental* (2015), 168, 322-332.

(IF=7.435, 45 pkt. MNiSW, udział własny 100%)

H2. *Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodesulfurization 4,6-dimethyldibenzothiophene.* Lewandowski, Marek^{*}; *Applied Catalysis, B: Environmental* (2014), 160-161, 10-21.

(IF=7.435, 45 pkt. MNiSW, udział własny 100%)

H3. *Atomic level characterization and sulfur resistance of un-support W₂C during dibenzothiophene hydrodesulfurization. Classical kinetics simulation of the reaction.* Lewandowski, Marek^{*}; Agnieszka Szymanska-Kolasa, Celine Sayag, Patricia Beaunier, Gerald Djega-Mariadassou *Applied Catalysis, B: Environmental* (2014), 144, 750-759.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przeprowadziłem syntezy węglika wolframu – dwie syntezy, wykonałem reakcje modelowe HDS DBT na obu syntezowanych porcjach węglika, oraz 100 godzinny test stabilności, wykonałem charakterystykę XRD, analizę elementarną preparatów po reakcji, dokonałem interpretacji wyników, napisałem i zredagowałem artykuł wraz z rysunkami, odpowiedziałem na zastrzeżenia recenzentów jako autor korespondujący. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

(IF=7.435, 45 pkt. MNiSW, udział własny 75%)

H4. *Catalytic performance of platinum doped tungsten carbide in simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization*

Lewandowski, Marek*; Da Costa, P.; Benichou, D.; Sayag, C. Applied Catalysis, B: Environmental (2010), 93(3-4), 241-249.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: dokonałem modyfikacji węgla wolframu platyną, wykonałem reakcje modelowe HDS 4,6-DMDBT, HDN karbazolu i uwodornienia benzenu, charakterystykę fizykochemiczną (XRD, chemisorpcja CO, powierzchnia właściwa - BET) badanych preparatów, dokonałem interpretacji wyników, napisałem i zredagowałem artykuł wraz z wszystkimi rysunkami, odpowiedziałem na pytania recenzentów jako autor korespondujący. Jestem pomysłodawcą modyfikacji węgla W₂C małą ilością platyny. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

(IF=4.749, 45 pkt. MNiSW, udział własny 80%)

H5. *Simultaneous HDS and HDN over supported PtSn catalysts in comparison to commercial NiMo/Al₂O₃* **Lewandowski, Marek***; Sarbak, Zenon Applied Catalysis, B: Environmental (2008), 79(4), 313-322.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przeprowadziłem reakcje modelowe HDS 4,6-DMDBT i HDN karbazolu, dwa 120 godzinne testy stabilności preparatów PtSn/Al₂O₃ i PtSn/SiO₂, wykonałem charakterystykę fizykochemiczną katalizatorów (XRD, chemisorpcja CO, XPS, powierzchnia właściwa - BET), dokonałem interpretacji otrzymanych wyników, napisałem i zredagowałem artykuł wraz z wszystkimi rysunkami, odpowiedziałem na pytania recenzentów jako autor korespondujący. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

(IF=4.853, 45 pkt. MNiSW, udział własny 90%)

H6. *Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole* Szymanska-Kolasa, Agnieszka; **Lewandowski, Marek**; Sayag, Celine; Brodzki, Dominique; Djega-Mariadassou, Gerald Catalysis Today (2007), 119(1-4), 35-38.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przeprowadziłem reakcje modelowe HDN karbazolu. Wykonałem charakterystykę XRD, pomiary chemisorpcji CO, powierzchni właściwej BET węglików, dokonałem interpretacji wyników, napisałem i zredagowałem artykuł wraz z rysunkami, odpowiedziałem na pytania recenzentów. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

(IF=2.764, 35 pkt. MNiSW, udział własny 70%)

H7. *Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene* Szymanska-Kolasa, A.; **Lewandowski, Marek***; Sayag, C.; Djega-Mariadassou, G. Catalysis Today (2007), 119(1-4), 7-12.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przeprowadziłem reakcje modelowe HDS dibenzotiofenu, wykonałem analizę XRD węglików, pomiary chemisorpcji CO, powierzchni właściwej BET, rozkładu porów – metoda BJH, dokonałem interpretacji wyników, napisałem i zredagowałem artykuł wraz z rysunkami, odpowiedziałem na pytania i uwagi recenzentów jako autor korespondujący. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

(IF=2.764, 35 pkt. MNiSW, udział własny 75%)

H8. *Catalytic performances of platinum doped molybdenum carbide for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization*

Lewandowski, Marek*; Szymanska-Kolasa, A.; Da Costa, P.; Sayag, C. *Catalysis Today* (2007), 119(1-4), 31-34.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przeprowadziłem syntezę węgla molibdenu oraz dokonałem jego modyfikacji platyną przed i po syntezie (0.3% Pt), wykonałem badania charakterystyki fizykochemicznej (XRD, chemisorpcja CO, powierzchnia właściwa - BET) otrzymanych preparatów, wykonałem reakcje modelowe HDS 4,6-DMDBT oraz HDN karbazolu i uwodornienia benzenu, dokonałem interpretacji wyników – rysunki, wykresy, napisałem i zredagowałem artykuł, odpowiedziałem na pytania i uwagi recenzentów jako autor korespondujący. Jestem pomysłodawcą modyfikacji węgla Mo₂C małą ilością platyny. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

(IF=2.764, 35 pkt. MNiSW, udział własny 80%)

H9. *Kinetic study of the hydrodenitrogenation of carbazole over bulk molybdenum carbide* Szymanska, Agnieszka; **Lewandowski, Marek**; Sayag, Celine; Djega-Mariadassou, Gerald. *Journal of Catalysis* (2003), 218(1), 24-31.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: przeprowadzeniu reakcji HDN karbazolu, charakterystyki fizykochemicznej preparatów (XRD, chemisorpcja CO, HR-TEM), pomocy w redagowaniu artykułu – rysunki 1,2,7. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

(IF=4.063, 40 pkt. MNiSW, udział własny 40%)

H10. *Transformations of dibenzothiophene and alkyldibenzothiophenes in advanced hydrodesulfurization processes* Czachowska-Kozłowska, Danuta;

Lewandowski, Marek* *Przemysł Chemiczny* (2003), 82(12), 1484-1490.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: wraz z współautorką dokonałem wyszukania i zebrania materiałów źródłowych do opracowania artykułu, współuczestniczyłem w jego redagowaniu i odpowiedziałem na pytania recenzentów jako autor korespondujący. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

(IF=0.296, 15 pkt. MNiSW, udział własny 50%)

H11. *New processes for deep hydrodesulfurization of diesel fuels*

Czachowska-Kozłowska, Danuta; Lewandowski Marek* *Przemysł Chemiczny (2002), 81(9), 577-582.*

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: wraz z współautorką dokonałem wyszukiwania i zebrania materiałów źródłowych do opracowania artykułu, współuczestniczyłem w jego redagowaniu i odpowiedziałem na pytania recenzentów jako autor korespondujący. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

(IF=0.180, 15 pkt. MNiSW, udział własny 50%)

*

- autor korespondujący

Publikacje zgłoszone jako „osiągnięcie naukowe” stanowią równoważnik **400** punktów algorytmicznych (wg. Listy czasopism punktowanych MNiSW z 2014r.) i mają **sumaryczny IF = 44.738** (wg. roku wydania, Web of Science).

Lewandowski

Tabela zbiorcza wykazu publikacji stanowiących podstawę do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Oznaczenie	publikacja	IF w roku wydania	IF 5-letni	Udział (%)
H1	<i>"Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodenitrogenation of carbazole". Lewandowski, Marek*</i> ; Applied Catalysis, B: Environmental (2015), 168 322-332.	7.435	7.490	100
H2	<i>"Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodesulfurization 4,6-dimethyldibenzothiophene" Lewandowski, Marek*</i> ; Applied Catalysis, B: Environmental (2014), 160-161, 10-21.	7.435	7.490	100
H3	<i>"Atomic level characterization and sulfur resistance of un-support W₂C during dibenzothiophene hydrodesulfurization. Classical kinetics simulation of the reaction" Lewandowski, Marek*</i> ; Agnieszka Szymanska-Kolasa, Celine Sayag, Patricia Beaunier, Gerald Djega-Mariadassou Applied Catalysis, B: Environmental (2014), 144, 750-759.	7.435	7.490	75
H4	<i>"Catalytic performance of platinum doped tungsten carbide in simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulphurization" Lewandowski, Marek*</i> ; Da Costa, P.; Benichou, D.; Sayag, C. Applied Catalysis, B: Environmental (2010), 93(3-4), 241-249.	4.749	7.490	80
H5	<i>"Simultaneous HDS and HDN over supported PtSn catalysts in comparison to commercial NiMo/Al₂O₃" Lewandowski, Marek*</i> ; Sarbak, Zenon Applied Catalysis, B: Environmental (2008), 79(4), 313-322.	4.853	7.490	90
H6	<i>"Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole" Szymanska-Kolasa, Agnieszka; Lewandowski, Marek; Sayag, Celine; Brodzki, Dominique; Djega-Mariadassou, Gerald Catalysis Today (2007), 119(1-4), 35-38.</i>	2.764	4.030	70
H7	<i>"Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene" Szymanska-Kolasa, A.; Lewandowski, Marek*; Sayag, C.; Djega-Mariadassou, G. Catalysis Today (2007), 119(1-4), 7-12.</i>	2.764	4.030	75
H8	<i>"Catalytic performances of platinum doped molybdenum carbide for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization" Lewandowski, Marek*; Szymanska-Kolasa, A.; Da Costa, P.; Sayag, C. Catalysis Today (2007), 119(1-4), 31-34.</i>	2.764	4.030	80

H9	<p><i>“Kinetic study of the hydrodenitrogenation of carbazole over bulk molybdenum carbide”</i> Szymanska, Agnieszka; Lewandowski, Marek; Sayag, Celine; Djega-Mariadassou, Gerald Journal of Catalysis (2003), 218(1), 24-31.</p>	4.063	7.310	40
H10	<p><i>„Transformations of dibenzothiophene and alkyldibenzothiophenes in advanced hydrodesulfurization processes”</i> Czachowska-Kozłowska, Danuta; Lewandowski, Marek* Przemysł Chemiczny (2003), 82(12), 1484-1490. IF=0.296</p>	0.296	0.310	50
H11	<p><i>“New processes for deep hydrodesulfurization of diesel fuels”</i> Czachowska-Kozłowska, Danuta; Lewandowski Marek* Przemysł Chemiczny (2002), 81(9), 577-582.</p>	0.180	0.310	50
Sumaryczny IF		44.738	57.470	
Punkty wg. MNiSW		400		

Lewandowski

5. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągnięć stanowiących podstawę autoreferatu do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Wstęp.

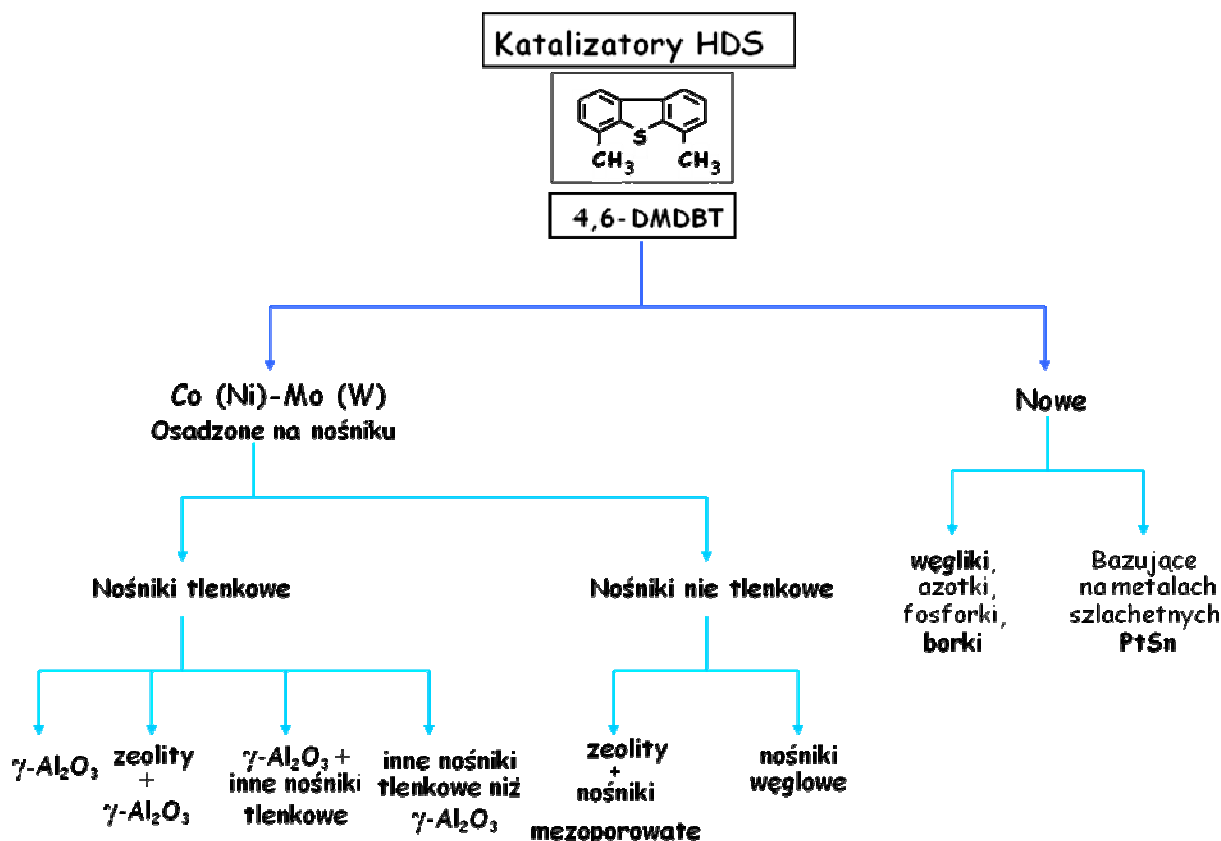
Zaostrzenie przepisów dotyczących ochrony środowiska i związane z tym coraz bardziej restrykcyjne ograniczanie zawartości siarki (emisja SO₂) w produkowanych paliwach zmusza przemysł rafineryjny do systematycznego ulepszania procesów hydroodsiarczania, stosowanych od przeszło sześćdziesięciu lat. W 2009 roku, dopuszczalna zawartość siarki dla olejów napędowych, została obniżona z 50 ppm do 10 ppm i obowiązuje obecnie jako obligatoryjna jej zawartość [1, 2]. W przyszłości przewiduje się osiągnięcie dopuszczalnego poziomu siarki poniżej 1 ppm wagowego [3, 4]. Należy również pamiętać o drugim ważnym procesie hydrorafinacji jakim jest hydroodazotowanie w aspekcie obniżenia emisji NO_x oraz dezaktywacji katalizatorów procesu.

Prowadzone badania wskazują, że właściwym sposobem uzyskania odpowiedniej jakości produktów może być wysokoefektywny proces hydroodsiarczania, w literaturze zdefiniowany jako głęboki. Główne wysiłki koncentrują się na badaniu aktywności nowych katalizatorów w modelowych reakcjach hydroodsiarczania (HDS) dibenzotiofenu (DBT) i jego alkilowych pochodnych (w pozycjach 4 lub 4,6 jako związków bardziej odpornych na usunięcie siarki) prowadzonych symultanicznie wraz z reakcją modelową hydroodazotowania (HDN) takich związków jak indol, czy karbazol. Ich obecność we frakcjach olejowych paliw ogranicza możliwość obniżenia zawartości siarki do wymaganego poziomu.

W chwili obecnej, w aspekcie procesu głębokiej hydrorafinacji, najdokładniej przebadaną grupą katalizatorów stanowią siarczkowe katalizatory Co(Ni)-Mo(W) osadzone na różnego typu nośnikach takich jak: tlenek glinu, mieszanina zeolitów z tlenkiem glinu, oraz inne nośniki dwuskładnikowe, zeolity i związki mezoporowate, a także węgle aktywne. Dotychczasowe wysiłki zmierzały głównie do zmiany kwasowości układu katalitycznego – wpływającej na migrację grup alkilowych z pozycji 4 i 6 w inne, eliminując w ten sposób efekt przeszkód przestrzennych. Jednakże w dalszym ciągu fazą aktywną jest faza siarczkowa. Ponadto katalizatory siarczkowe przy pewnych warunkach reakcji (niska

zawartość związków siarki w surowcu, a zatem niskie ciśnienie parcjalne H_2S) mogą ulegać wysiarczeniu, tracąc w ten sposób swoją aktywność.

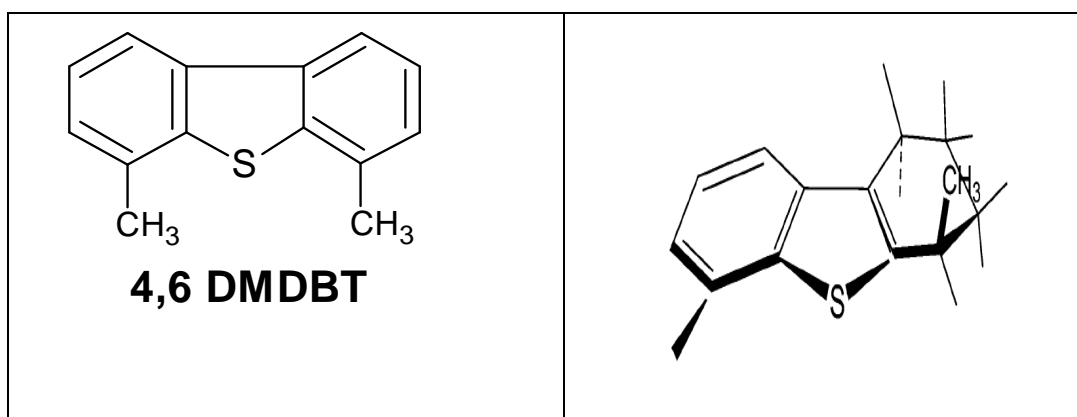
Ogólną klasyfikację katalizatorów przedstawioną powyżej w aspekcie głębokiego hydroodsarczenia 4,6-dimetylodibenzotiofenu (4,6-DMDBT) jako związku modelowego zaprezentowano na podstawie danych literaturowych na rysunku 1 [5].



Rysunek 1. Klasyfikacja stosowanych katalizatorów w procesie głębokiej hydrowyafinacji [5].

Usunięcie niereaktywnych w tych procesach alkilowych pochodnych dibenzotiofenu wymaga jednak istotnej zmiany warunków prowadzenia procesu, jak również zmiany właściwości stosowanych katalizatorów [H10, H11]. Proces głębokiego hydroodsarczenia definiowany jest najczęściej, jako proces usuwania siarki z tych właśnie poliaromatycznych związków typu dibenzotiofenu (DBT) i jego alkilowych pochodnych, niereaktywnych, a zatem nieusuwalnych w warunkach konwencjonalnych [H11], czyli w pierwszym stopniu hydrowyafinacji. Niską reaktywność 4,6-DMDBT przypisuje się występowaniu ograniczeń przestrzennych spowodowanych obecnością podstawników metyloowych. Uniemożliwia to

adsorpcję związku na centrum aktywnym poprzez heteroatom i bezpośrednią reakcję usunięcia siarki [6]. Zatem mechanizm przemian chemicznych tego typu związków zachodzą na drodze uwodornienia, pozwala to na zmianę konformacji częściowo uwodornionej cząsteczki 4,6-DMDBT zwiększając w ten sposób dostęp do heteroatomu i umożliwiając dzięki temu łatwą ekstrakcję atomu siarki – rysunek 2.



Rysunek 2. Zmiana konformacji 4,6 DMDBT (płaska) po uwodornieniu do 4,6-dimetylotetrahydrodibenzotiofenu [6].

Zawartość związków siarki i azotu pozostałych po pierwszym stopniu hydrowodnienia w przeliczeniu na S i N wynosi odpowiednio 250-300 ppm S i około 100 ppm N [7]. W przypadku związków siarki, stanowią je głównie alkilowe pochodne dibenzotiofenu, a azotu pochodne indolu i karbazolu. Fakt ten zdecydował o wykorzystaniu DBT, 4,6-DMDBT oraz karbazolu jako związków modelowych do badań katalitycznych.

Obecny kierunek rozwoju katalizatorów hydrowodnienia wiąże się z poszukiwaniem nowych materiałów katalitycznych, nośnika i fazy aktywnej, które w przyszłości mogłyby się stać materiałami wyjściowymi do opracowania preparatyki nowych, bardziej aktywnych katalizatorów wielu procesów chemicznych, np. właśnie hydrowodnienia. Istnieje duża grupa materiałów będących potencjalnymi nie siarczkowymi katalizatorami głębokiej hydrowodnienia, do której należą: węgliki, azotki, fosforki i borki metali przejściowych, które to materiały są powszechnie nazywane „ceramiką beztlenową” oraz katalizatory oparte o metale szlachetne.

W prezentowanych pracach autor skupił się na badaniach nowej grupy katalizatorów (nie badanych dotychczas w aspekcie głębokiej hydrowodnienia) opartych o masowy borek niklu (NiB) oraz bimetalicznych katalizatorach zawierających platynę, a mianowicie układach

PtSn osadzonych na SiO_2 i Al_2O_3 . Ponadto przedstawiono wyniki badań aktywności węglików molibdenu oraz wolframu oraz tychże węglików modyfikowanych małą ilością platyny.

Podsumowując, wybór do badań nowych układów katalitycznych podyktowany był generalnie dwiema przesłankami, a mianowicie:

- **ich wysoką aktywnością uwodorniającą, która jest wskazana w reakcjach głębokiej hydrorafinacji.**
- **ich odpornością na zatrucie siarką powodującą zazwyczaj dezaktywację klasycznych katalizatorów w reakcji uwodornienia.**

Masowy borek niklu (NiB)

Grupą związków objętych zainteresowaniem autora, nie badanych dotychczas w aspekcie drugiego stopnia hydrorafinacji, są borki metali przejściowych - szczególnie NiB [H1, H2]. Luo i współpracownicy [8] badali adsorpcję siarki wykorzystując metodę DFT (density functional theory). Ich teoretyczne rezultaty pokazały, że siarka preferując przyłączanie się do boru w stopowych katalizatorach NiB, chroni tym samym aktywny nikiel przed dezaktywacją podczas katalitycznych reakcji uwodornienia. Wyniki pracy Luo i współpracowników [8], potwierdzają wcześniejsze badania przeprowadzone przez Li i współpracowników [9], czy też badania Wang'a i współpracowników [10], którzy postulują, że siarka w stopach NiB adsorbuje się w sposób odwracalny na pierwiastkowym borze.

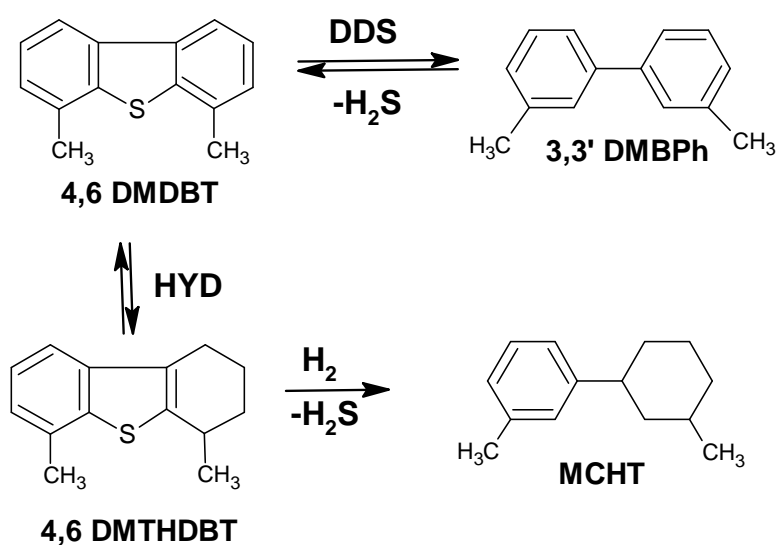
W dostępnej literaturze znaleziono jedynie dwie publikacje dotyczące badań tego typu materiałów jako katalizatorów hydrorafinacji - praca Skrabalak'a i Suslick'a [11] oraz Bussell'a i współpracowników [12].

Skrabalak i Suslick [11] stwierdzają, że borki – NiB oraz CoB są niestabilne i ulegają nasiarczeniu w warunkach klasycznej hydrorafinacji (pierwszego stopnia hydrorafinacji). Natomiast Bussell i współpracownicy [12] stwierdzili, że katalizatory preparowane przez siarczenie NiB/ SiO_2 i NiMoO-B/ SiO_2 wykazywały wyższą aktywność w reakcji HDS tiofenu niż konwencjonalne siarczone katalizatory Ni/ SiO_2 i NiMo/ SiO_2 .

Autor/habilitant, jako związek modelowy do badań aktywności hydroodsierczania (HDS) katalizatora NiB, zastosował 4,6-dimetylodibenzotiofen (4,6-DMDBT) [H2]. Reakcję

modelową przeprowadzono w dwóch wariantach: jako samą reakcję HDS i jako symultaniczną reakcję HDS wraz z reakcją hydroodazotowania (HDN) karbazolu.

Przeprowadzona przez autora [H2] reakcja modelowa HDS 4,6-DMDBT na badanym masowym NiB w obu wariantach procesu z i bez HDN karbazolu zachodzi z powstawaniem produktu pośredniego jakim jest 1,2,3,4-tetrahydro-4,6-dimetylodibenzotiofen (4,6-DMTHDBT), a następnie na drodze bezpośredniego odsiarczenia (DDS) dając 3,3'-dimetylobifenyl (3,3'-DMBPh), jak i na drodze uwodornienia (HYD) z utworzeniem 3-(3'-metylocykloheksylo)-toluenu (MCHT) – co przedstawiono na rysunku 3 [H2].

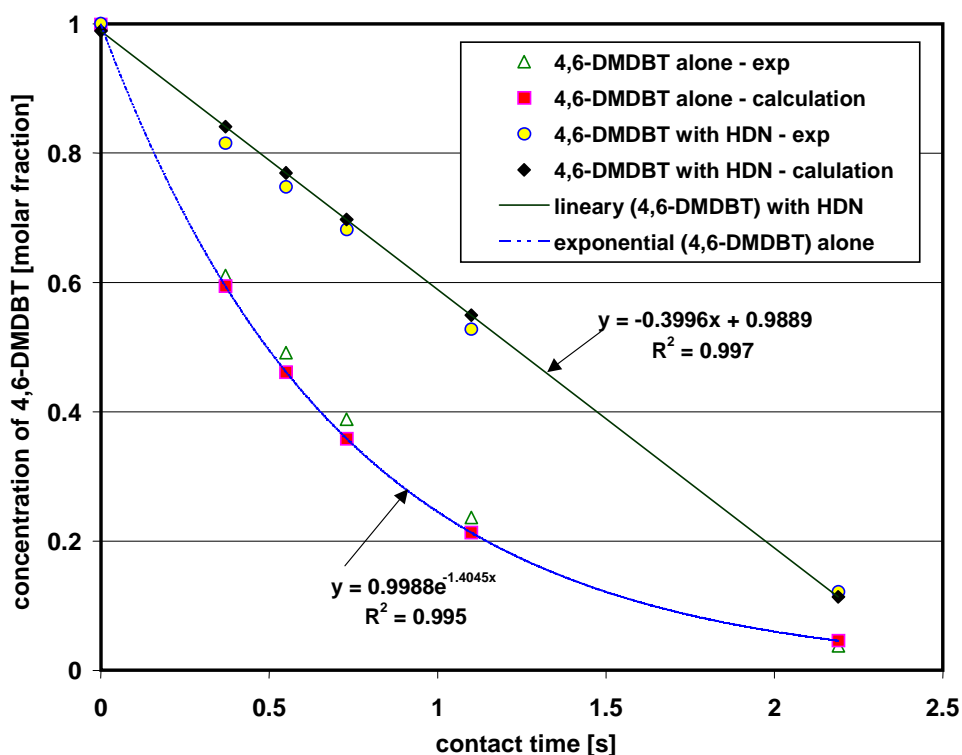


Rysunek 3. Schemat przemian 4,6-DMDBT zachodzący na masowym katalizatorze NiB [H2].

Przeszkody przestrzenne występujące w cząsteczce 4,6-DMDBT uniemożliwiającej bezpośrednią ekstrakcję siarki powodują, że jest ona bardziej reaktywna podczas procesu uwodornienia [6]. Tak więc, katalizatory aktywne w reakcji (uwodornienia/odwodornienia) preferują ścieżkę uwodornienia, wykazując w efekcie dużą aktywność w hydroodsiarczaniu tego typu związków. Wśród produktów reakcji HDS na NiB nie stwierdzono obecności produktu całkowitego uwodornienia, czyli 3,3'-dimetylobicykloheksylu (3,3'-DMBCH) [H2]. Związek ten może utworzyć się w wyniku stopniowego uwodornienia 4,6-DMDBT do perhydro-4,6-DMDBT, a następnie ulec odsiarczeniu dając bezpośrednio 3,3'-DMBCH. Druga możliwość to uwodornienie MCHT. Jednakże w tym przypadku jest to znacznie trudniejsze, gdyż uwodornienie drugiego pierścienia aromatycznego zachodzi znacznie oporniej. Ponadto cząsteczka MCHT nie jest płaska i wobec tego jej adsorpcja jest

utrudniona. W przypadku badań autora ilość MCHT rosła wyraźnie ze wzrostem czasu kontaktu. Można, więc sądzić, że MCHT na NiB podczas reakcji HDS powstaje bezpośrednio przez odsiarczenie heksahydro-4,6-DMDBT [H2].

Interesujące okazały się badania kinetyczne przeprowadzone przez autora, to jest kalkulacja rzędowości reakcji [H2]. Na podstawie krzywych kinetycznych zależności zmiany stężenia substratu w funkcji czasu kontaktu, stwierdzono, że reakcja bez obecności związku azotu (karbazolu) jest reakcją pierwszego rzędu. Tymczasem dla obu reakcji HDS/HDN prowadzonych jednocześnie następuje zmiana rzędowości reakcji HDS na rząd zerowy (linia prosta) – co przedstawiono na rysunku 4.



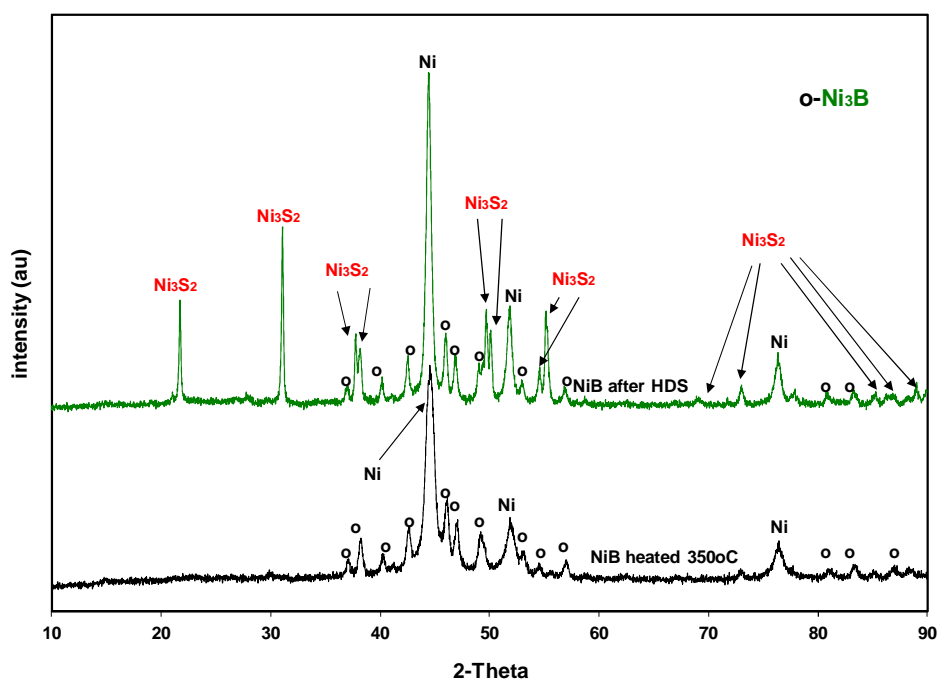
Rysunek 4. Dopasowanie pomiędzy danymi eksperymentalnymi (▲,○) a obliczonymi (■,◆) dla zależności stężenia 4,6-DMDBT w funkcji czasu kontaktu [H2].

Możemy więc sądzić, że dla samej reakcji HDS 4,6-DMDBT mamy do czynienia z nienasyceciem centrów aktywnych substratem, a zatem reakcja jest zależna od stężenia substratu. Natomiast dla reakcji symultanicznej HDS/HDN nastąpiła, jak wspomniano wcześniej, zmiana kinetyki reakcji HDS (z pierwszego rzędu na zerowy) [H2].

Można zatem przypuszczać, że w przypadku symultanicznej reakcji HDS/HDN następuje całkowite nasycenie centrów aktywnych katalizatora substratami – część przez karbazol, a

reszta przez 4,6-DMDBT, co powoduje zmianę kinetyki reakcji HDS właśnie na reakcję zerowego rzędu. Kinetyczne dane sugerują, że pierwszym etapem HDS 4,6-DMDBT oraz HDN karbazolu jest uwodornienie, które zachodzi na tych samych centrach aktywnych badanego masowego katalizatora NiB [H2].

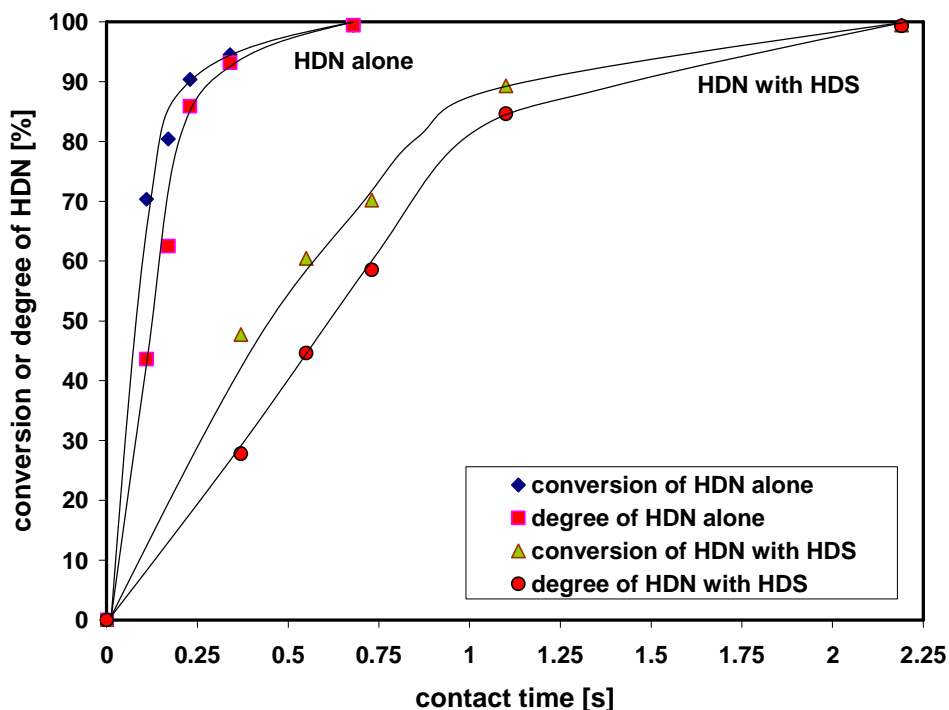
Na podstawie charakterystyki rentgenowskiej (XRD) przeprowadzonej przez autora „wyjściowy” katalizator (amorficzny NiB) ulegał nieuchronnym przemianom związanym z wpływem temperatury reakcji oraz obecnością siarkowodoru (H_2S) jako ubocznego produktu hydroodsiarczania. Badania wykazały, że podczas procesu następowała krystalizacja amorficznej fazy NiB, rozkład stopu NiB na metaliczny nikiel oraz małą ilość Ni_3B i dobrze zdyspergowany bor, oraz następowało częściowe nasiarczenie niklu [H1, H2], co przedstawiono na rysunku 5. Obecność metalicznego Ni i Ni_3S_2 (rysunek 5 - XRD) dowodzi, że proces nasiarczenia mający miejsce podczas reakcji HDS nie jest całkowity. Przeprowadzone na podstawie analizy elementarnej obliczenia wskazują, że tylko 26% niklu uległo transformacji do Ni_3S_2 w warunkach reakcji. W związku z tym nasuwa się przypuszczenie, że „prawdziwym” katalizatorem reakcji HDS jest metaliczny nikiel Ni^0 oraz relatywnie mała ilość obecnej fazy borkowej Ni_3B [H2].



Rysunek 5. Widmo dyfrakcyjne katalizatora wygrzewanego w temperaturze 350°C oraz po procesie HDS 4,6-DMDBT [H2].

Badany masowy katalizator NiB wykazywał ponadto znacznie większą stabilność podczas prowadzenia reakcji w dłuższym czasie (100 godzin) w porównaniu do referencyjnego katalizatora jakim był 20%Ni/SiO₂ i to w obu reakcjach: HDS i symultanicznej HDS/HDN [H2].

Badania nowych katalizatorów hydrowy rafinacji obejmują również drugi istotny proces jakim jest hydroodazotowanie (HDN). W praktyce oba procesy (HDS i HDN) zachodzą jednocześnie i wymagają właściwości uwodorniających oraz aktywności w hydrogenolizie wiązań C-S i C-N. Podobnie jak w poprzednio omawianej reakcji HDS 4,6-DMDBT reakcję HDN karbazolu przeprowadzono bez i z obecnością związków siarki (4,6-DMDBT) [H1]. Przeprowadzone przez autora badania HDN karbazolu wskazują, że katalizator NiB był bardzo aktywny w tejże reakcji prowadzonej bez obecności związku siarki. Podczas gdy w przypadku symultanicznej reakcji HDN/HDS jego aktywność katalityczna zmniejszyła się, ze względu na częściowe jego nasiarczenie (tworzenie Ni₃S₂) [H1, H2]. Jednakże zastosowane warunki procesu pozwoliły na osiągnięcie wysokiego stopnia odazotowania oraz konwersji karbazolu, co przedstawiono na rysunku 6 [H1].



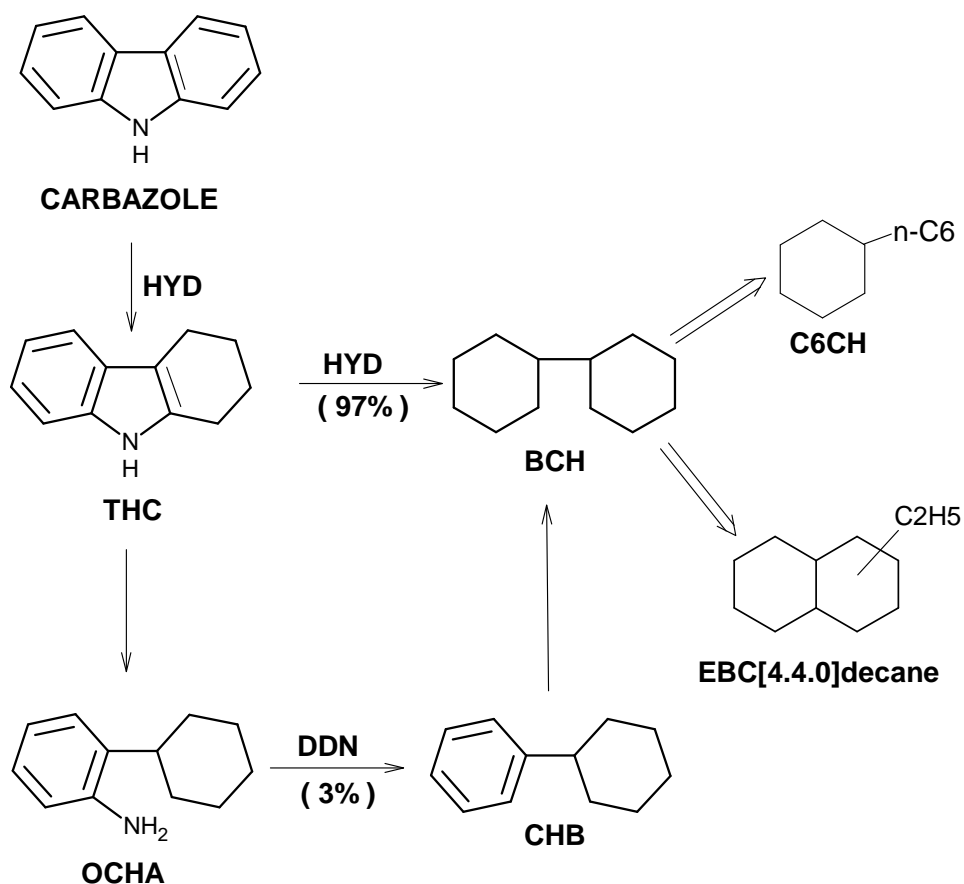
Rysunek 6. Konwersja i stopień odazotowania w funkcji czasu kontaktu dla reakcji HDN karbazolu na NiB prowadzonej oddzielnie i wspólnie z reakcją HDS 4,6-DMDBT [H1].

Dla krótkich czasów kontaktu ($t_c < 0.23$ s, rys. 6) zaobserwowano dużą różnicę pomiędzy konwersją, a stopniem odazotowania karbazolu spowodowaną powstawaniem dużej ilości tetrahydrokarbazolu (THC). Dla najdłuższego czasu kontaktu $t_c = 0.68$ s reakcja HDN praktycznie była skończona – otrzymano 100% odazotowania. Dla reakcji HDN karbazolu prowadzonej wraz z HDS 4,6-DMDBT zastosowany zakres czasów kontaktu podyktowany był uzyskaniem dużego zakresu konwersji związków modelowych – zarówno karbazolu jak i 4,6-DMDBT. W tym przypadku również zaobserwowano wyraźną różnicę pomiędzy konwersją karbazolu, a jego stopniem odazotowania dla krótszych czasów kontaktu $t_c < 0.73$ s. Dla najdłuższego czasu kontaktu ($t_c = 2.19$ s) uzyskano 100% odazotowania (rys. 6) [H1].

Reakcja HDN karbazolu na masowym katalizatorze NiB przebiega poprzez uwodornienie karbazolu do produktu pośredniego, jakim jest tetrahydrokarbazol (THC), a głównym produktem HDN jest bicyclohexyl (BCH). Ponadto stwierdzono obecność etylobicyklo[4,4,0]dekanu (EBC[4.4.0]dekan) i n-heksylocykloheksanu (C6CH) jako produktów izomeryzacji BCH. Zaobserwowano również tworzenie się małej ilości (<3%) cykloheksylobenzenu (CHB) [H1].

Dla reakcji HDN karbazolu prowadzonej równoległe z procesem HDS dominującym produktem nie był BCH, ale produkty jego izomeryzacji. Również i tym razem proces HDN przebiega poprzez tworzenie się THC (powstały w relatywnie dużych ilościach). Otrzymana ilość CHB była również niewielka i podobnie jak dla samego procesu HDN, CHB ulegał ostatecznie uwodornieniu do BCH. Oczywiście w obu wariantach ta ścieżka reakcji z powstaniem CHB nie ma istotnego znaczenia [H1].

Ogólnie reakcja HDN karbazolu zachodząca na masowym NiB w obu wariantach przebiegała identycznie. Jednakże podczas procesu HDN karbazolu miała miejsce następcza reakcja izomeryzacji produktu odazotowania – BCH, która była dominująca dla symultanicznego procesu HDN karbazolu prowadzonego wraz z reakcją HDS [H1]. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano mechanizm przemiany karbazolu podczas reakcji HDN na katalizatorze NiB, który pokazano na rysunku 7 [H2].



Rysunek 7. Schemat przemian karbazolu zachodzący na masowym katalizatorze NiB [H1]. DDN – ścieżka bezpośredniego odazotowania, **HYD** – ścieżka uwodornienia.

Biorąc pod uwagę wariant reakcji – HDN czy HDN/HDS, zasadnicza różnica uwidacznia się w wydajności powstawania produktów procesu. Dla samej reakcji HDN karbazolu głównym produktem był BCH, natomiast ilość jego izomerów była mniejsza. W przypadku reakcji symultanicznej HDN/HDS ilość izomerów była przeważająca - głównie EBC[4.4.0]dekan. A zatem dla procesu symultanicznego HDN/HDS następcza reakcja izomeryzacji produktu HDN (BCH) stała się reakcją wiodącą [H1].

Charakterystyka rentgenograficzna katalizatora po procesie HDN karbazolu pokazała obecność tylko metalicznego niklu Ni⁰ [H1]. A zatem wykazano, że w rzeczywistości masowy katalizator NiB był prekursorem „prawdziwego” katalizatora jakim był metaliczny nikiel Ni⁰ występujący w otoczeniu dobrze zdyspergowanego boru [H1].

W przypadku obu reakcji HDN/HDS zaobserwowano obniżenie się aktywności badanego katalizatora. Powodem było częściowe jego nasiarczenie – tworzenie się Ni₃S₂, a więc

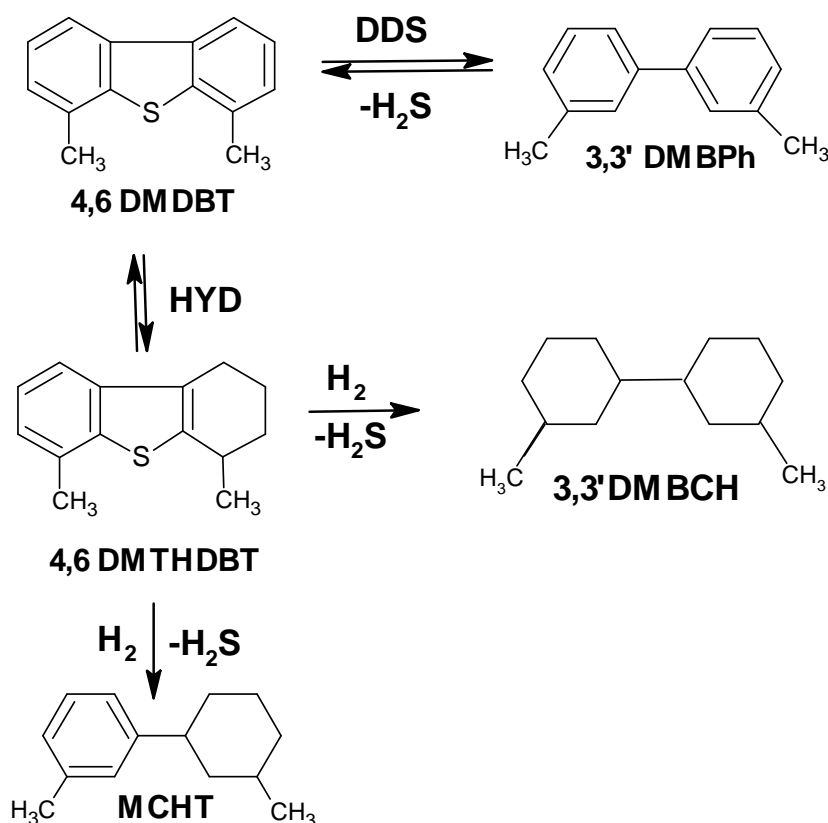
zmniejszenie się ilości fazy metalicznej niklu Ni⁰ [H1]. Mimo to w obydwu reakcjach (HDN i HDN/HDS) badany preparat wykazywał wysoką stabilność aktywności w porównaniu do referencyjnego katalizatora – 20%Ni/SiO₂ [H1].

Wnioski.

Masowy borek niklu NiB był aktywny w obu reakcjach modelowych HDS 4,6-DMDBT i HDN karbazolu. Podczas reakcji HDS i HDS/HDN miało miejsce częściowe nasiarczanie (tworzenie Ni₃S₂) katalizatora oraz dekompozycja stopu na metaliczny Ni⁰ i Ni₃B. W rzeczywistości masowy NiB był prekursorem „prawdziwego” katalizatora jakim był metaliczny nikiel Ni⁰ w otoczeniu dobrze zdyspergowanego boru. Ścieżki przemian związków modelowych były takie same jak dla katalizatorów siarczkowych. Aktywność preparatu związana jest głównie z obecnością Ni⁰ jak i pozostałej fazy borku niklu Ni₃B i to zarówno dla reakcji HDS i HDN prowadzonych osobno i równoległe. W zastosowanych warunkach reakcji możliwym jest zatem prowadzenie procesu (HDS, HDS/HDN) utrzymując katalizator w częściowym stanie metalicznym Ni⁰. Niekorzystne zjawisko częściowego nasiarczania (powstawianie Ni₃S₂) katalizatora było główną przyczyną obniżenia się jego aktywności w przeprowadzonych reakcjach HDS jak i HDN.

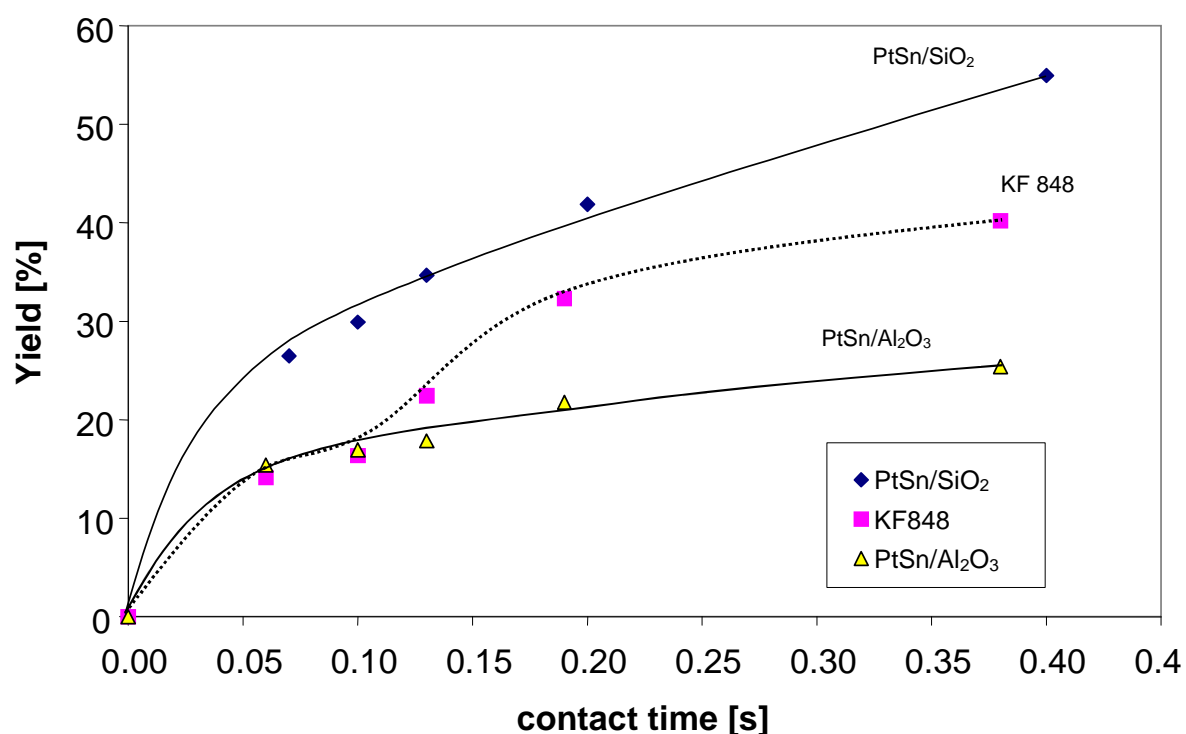
Osadzone katalizatory metaliczne PtSn

Drugim rodzajem katalizatorów objętych badaniami autora pod kątem aktywności w głębokiej hydorafinacji były układy metaliczne PtSn osadzone na nośnikach SiO₂ i Al₂O₃ w równoległych reakcjach HDS 4,6-DMDBT oraz HDN karbazolu [H5]. Aktywność tych katalizatorów porównywano do aktywności przemysłowego katalizatora jakim był katalizator KF848 (AKZO-NOBEL ALBEMARLE). Przeprowadzone badania wykazały, że reakcja HDS 4,6-DMDBT podobnie jak w przypadkach klasycznych katalizatorów siarczkowych przebiega zarówno poprzez bezpośrednie odsiarczania (DDS) jak i na drodze uwodornienia HYD, a katalizator PtSn/SiO₂ wykazywał większą aktywność dla krótszych czasów kontaktu w porównaniu do katalizatora przemysłowego KF848 [H5]. Jednakże w porównaniu do katalizatorów siarczkowych badane preparaty, a w szczególności PtSn/SiO₂ preferują reakcję destrukcyjnego uwodornienia (hydrogenolizę wiązań C-S) 4,6-DMDBT do MCHT, a kierunki jego przemian przedstawiono na rysunku 8 [H5].



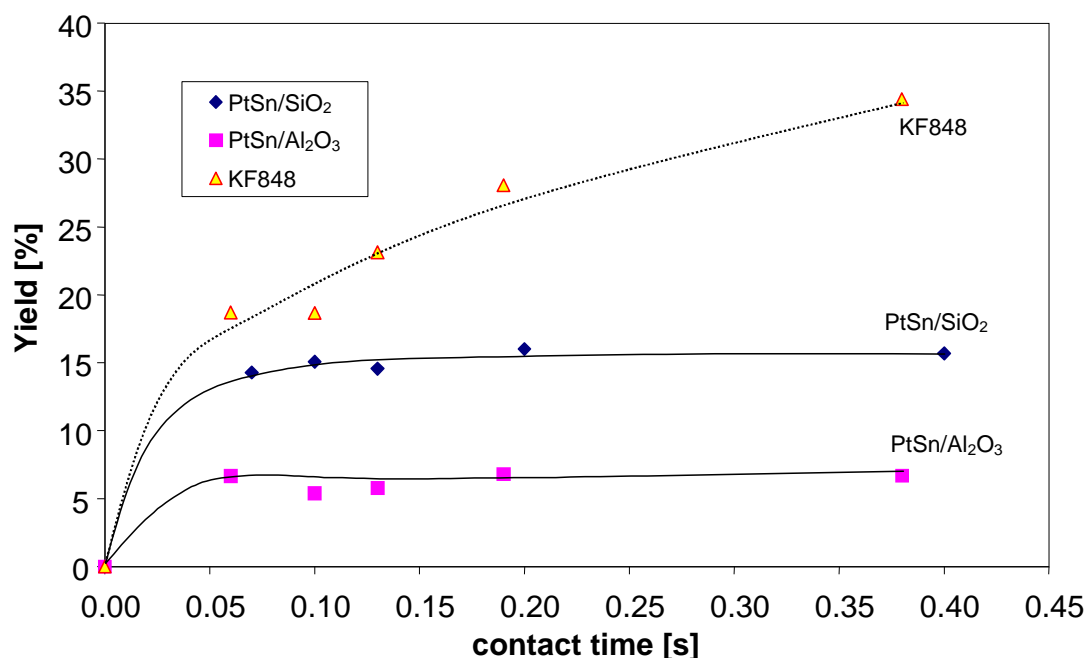
Rysunek 8. Schemat przemian 4,6-DMDBT zachodzących na katalizatorach PtSn [H5].

Zasadnicza różnica (oprócz różnicy w aktywności) pomiędzy badanymi przez autora katalizatorami PtSn, a przemysłowym katalizatorem KF848 uwidaczniała się w selektywności do 3,3'-DMBPh i MCHT – co przedstawiono odpowiednio na rysunkach 9 i 10 [H5]. Katalizator PtSn/SiO₂ wykazywał zdecydowanie najwyższą selektywność do MCHT w całym zakresie stosowanych czasów kontaktu w porównaniu do katalizatora komercyjnego i PtSn/Al₂O₃ (Rys. 9).



Rysunek 9. Wydajność 3-(3'-metylocykloheksylo)-toluenu (MCHT) w funkcji czasu kontaktu dla katalizatorów PtSn/Al₂O₃, komercyjnego KF848 i PtSn/SiO₂ [H5].

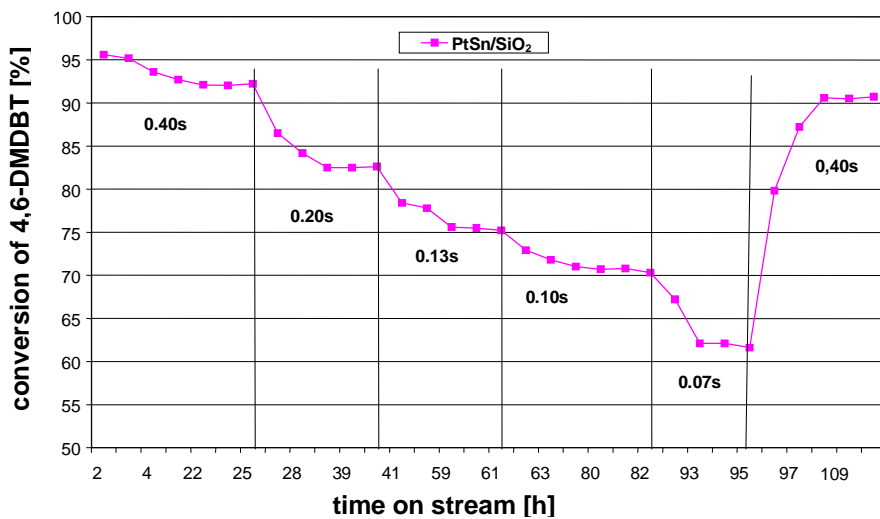
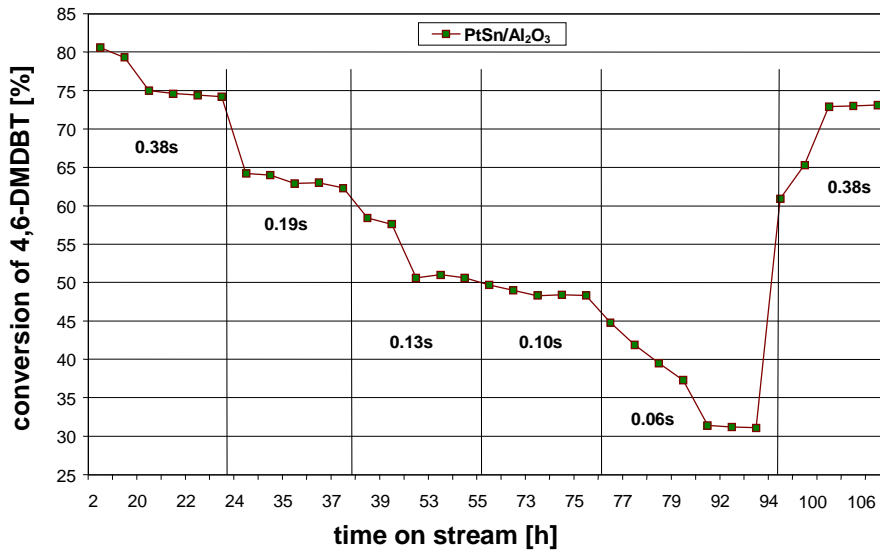
Natomiast katalizator przemysłowy KF848 był bardziej selektywny do 3,3'-DMBPh w porównaniu do obu katalizatorów PtSn. Ponadto selektywność do 3,3'-DMBPh katalizatorów PtSn nie zależała od czasów kontaktu procesu (Rys. 10).



Rysunek 10. Wydajność 3,3'-dimetylobifenylu (3,3'-DMBPh) w funkcji czasu kontaktu dla katalizatorów PtSn/Al₂O₃, komercyjnego KF848 i PtSn/SiO₂ [H5].

Ponadto, porównując dystrybucję produktów powstających w reakcji hydroodsiarczania 4,6-DMDBT na obu katalizatorach - PtSn/Al₂O₃ i PtSn/SiO₂ wykazano różnicę w ich działaniu. Mianowicie, głównym produktem reakcji HDS zachodzącej na PtSn/Al₂O₃ jest 3,3'-DMBCH, a na PtSn/SiO₂ MCHT [H5]. Autor wykazał, że różnica w aktywności obu katalizatorów PtSn jest spowodowana między innymi właściwościami nośnika. Al₂O₃ jest nośnikiem kwasowym, natomiast SiO₂ nośnikiem obojętnym. Może to sugerować, że centra kwasowe są czynnikiem wpływającym na proces całkowitego uwodornienia 4,6-DMTHDBT do 3,3'-DMBCH. Wśród produktów reakcji nie zaobserwowano bardziej uwodornionych pochodnych 4,6-DMDBT, gdyż prawdopodobnie ulegają one szybko konwersji do końcowych produktów HDS lub ich stężenie jest bardzo małe. Poza wysoką aktywnością oba katalizatory PtSn wykazują znacznie większą odporność na dezaktywację związkami siarki występującymi w mieszaninie reakcyjnej (300 ppm S jako 4,6-DMDBT) w porównaniu z monometalicznym katalizatorem Pt/Al₂O₃ [H5]. W przeprowadzonych jednocześnie

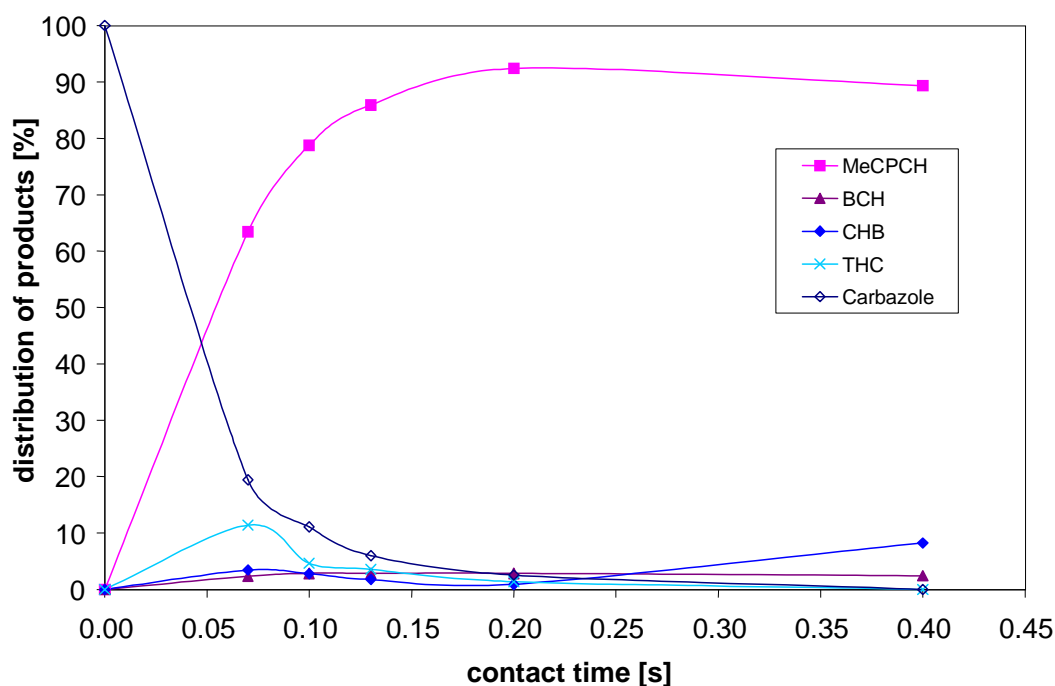
reakcjach HDS i HDN obecność cyny wpływa w sposób zdecydowany na stabilność i aktywność katalizatora platynowego (Rys. 11).



Rysunek 11. Stabilność katalizatorów PtSn (jako konwersja 4,6-DMDBT) w funkcji czasu prowadzenia procesu [H5].

Po około 120 godzinach prowadzenia procesu, oba katalizatory PtSn wykazywały aktywność porównywalną do tej jaką posiadały na początku reakcji [H5].

Reakcja HDN karbazolu na katalizatorach PtSn zachodzi, podobnie jak na katalizatorze NiB, poprzez uwodornienie, pośrednio do tetrahydrokarbazolu (THC), ale głównym produktem hydrogenolizy wiązania C-N był bicykloheksyl (BCH). Ilość otrzymanego cykloheksylobenzenu (CHB) jako produktu bezpośredniego odazotowania (poprzedzonego jedynie uwodornieniem jednego pierścienia aromatycznego) była niewielka. Zaobserwowano również aktywność badanych katalizatorów PtSn w następczej reakcji izomeryzacji, tak jak w przypadku katalizatora NiB. Największą aktywnością izomeryzującą charakteryzował się katalizator PtSn/SiO₂, w porównaniu do PtSn/Al₂O₃ jak i katalizatora komercyjnego KF848. Praktycznie jedynym związkiem dla PtSn/SiO₂ otrzymanym z całego procesu przemian karbazolu był produkt izomeryzacji BCH, to jest metylocyklopentylocykloheksan (MeCPCH, ok. 90%), podczas gdy BCH i CHB powstawały w bardzo małych ilościach [H5]. Zostało to przedstawione na rysunku 12.



Rysunek 12. Dystrybucja produktów HDN karbazolu w funkcji czasu kontaktu dla katalizatora PtSn/SiO₂ [H5].

Wykazano, że rodzaj nośnika wpływa zasadniczo na tworzenie się różnego rodzaju powierzchniowych ugrupowań bimetalicznych osadzonych na Al₂O₃ czy SiO₂, które to w

efekcie decydują o aktywność HDS i HDN badanych katalizatorów. Może to być związane z efektem strukturalnym („ensembles effect”) cyny powodującym zarówno zwiększenie aktywności katalizatora platynowego jak i jego odporności na zatrucie siarką. Badania XPS wykonane przez autora [H5] wykazały, że na katalizatorze PtSn/SiO₂ powstaje więcej metalicznej fazy stopowej PtSn odpowiedzialnej za wysoką aktywność uwodorniającą badanych preparatów, w porównaniu do katalizatora PtSn/Al₂O₃, co potwierdziły również badania chemisorpcji CO [H5].

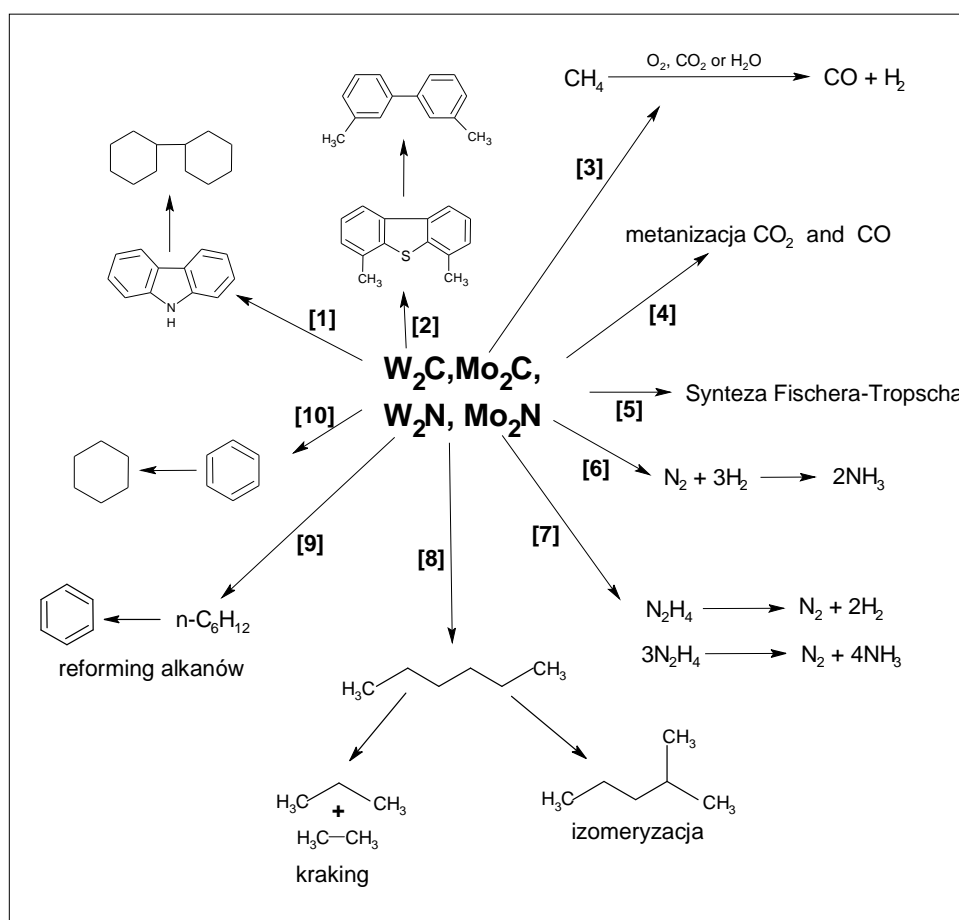
Powyższe dane korelują z wynikami testów katalitycznych, które pokazały wyższą aktywność katalizatora PtSn/SiO₂ w porównaniu do katalizatora PtSn/Al₂O₃, szczególnie w reakcji izomeryzacji głównego produktu (BCH) reakcji HDN karbazolu. W przypadku zastosowania Al₂O₃ jako nośnika, część cyny tworzy na nim powierzchniowe struktury chemiczne i w ten sposób mniejsza jej ilość jest zdolna do tworzenia stopowych ugrupowań powierzchniowych z Pt, co wpływa na zmniejszenie aktywności preparatu. Natomiast dla nośnika SiO₂ cała obecna na powierzchni nośnika cyna może być zdolna do utworzenia różnorodnych bimetalicznych stopowych ugrupowań powierzchniowych PtSn z platyną [H5], co zwiększyło aktywność katalizatora.

Wnioski.

Katalizatory PtSn są bardzo aktywne w reakcji HDS i HDN, co jest związane głównie z ich silną aktywnością uwodorniającą. Dominującym produktem HDS 4,6-DMDBT dla PtSn/SiO₂ był MCHT, a dla katalizatora PtSn/Al₂O₃ 3,3'-DMBCH. We wszystkich prowadzonych reakcjach modelowych aktywność katalizatora PtSn/SiO₂ okazała się wyższa niż PtSn/Al₂O₃, co wskazuje, że zależy ona od rodzaju zastosowanego nośnika. Rodzaj nośnika wpływa na rodzaj i ilość fazy stopowej PtSn odpowiedzialnej za aktywność preparatu jak i jego odporność na obecność siarki. Katalizatory PtSn wykazywały się również bardzo dużą aktywnością w następczej reakcji izomeryzacji bicykloheksylu podczas procesu HDN karbazolu. Reakcja izomeryzacji była reakcją dominującą całego procesu. Ponadto dla katalizatora PtSn/SiO₂ głównym produktem reakcji HDN był izomer BCH, którym był MeCPCH.

Masowe węgliki: molibdenu (Mo_2C) i wolframu (W_2C)

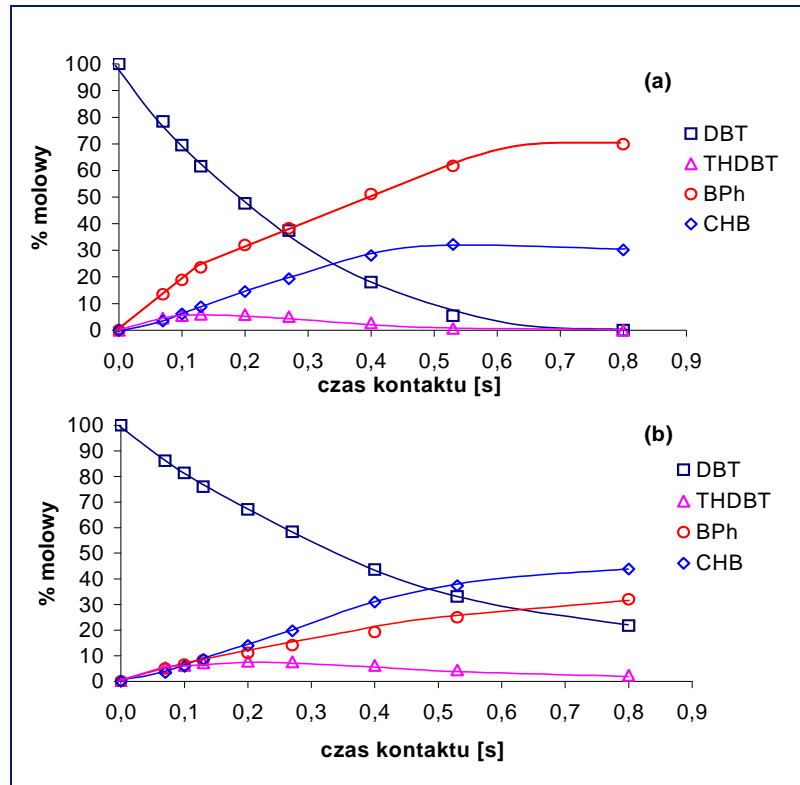
Grupą materiałów której autor poświęcił najwięcej uwagi były masowe węgliki molibdenu (Mo_2C) i wolframu (W_2C) [H3, H6, H7, H9]. Węgliki (azotki) stanowiąc grupę związków o uniwersalnych właściwościach katalitycznych mających zastosowanie w wielu procesach chemicznych mogą zastąpić szereg metali szlachetnych stosowanych powszechnie jako katalizatory. Szeroką gamę ich zastosowań pokazano na rysunku 13 [13].



Rysunek 13. Zastosowania węglików i azotków metali przejściowych jako katalizatorów wielu reakcji [13].

Zarówno węgliki molibdenu jak i wolframu wykazywał dużą aktywność w modelowych reakcjach HDS dibenzotiofenu (DBT) [H7], jak i HDN karbazolu [H6]. Oba węgliki posiadały mezo- i makroporową strukturę. Głównymi produktami odsiarczenia DBT były bifenylny (BPh) i cykloheksylobenzen (CHB). W produktach reakcji stwierdzono również obecność niewielkich ilości produktu pośredniego – tetrahydrodibenzotiofenu (THDBT).

Dystrybucję produktów HDS DBT otrzymaną na obu węglkach przedstawiono na rysunku 14 [H7]. Bicykloheksyl (BCH) jako produkt całkowitego uwodornienia nie był obserwowany w warunkach procesu.

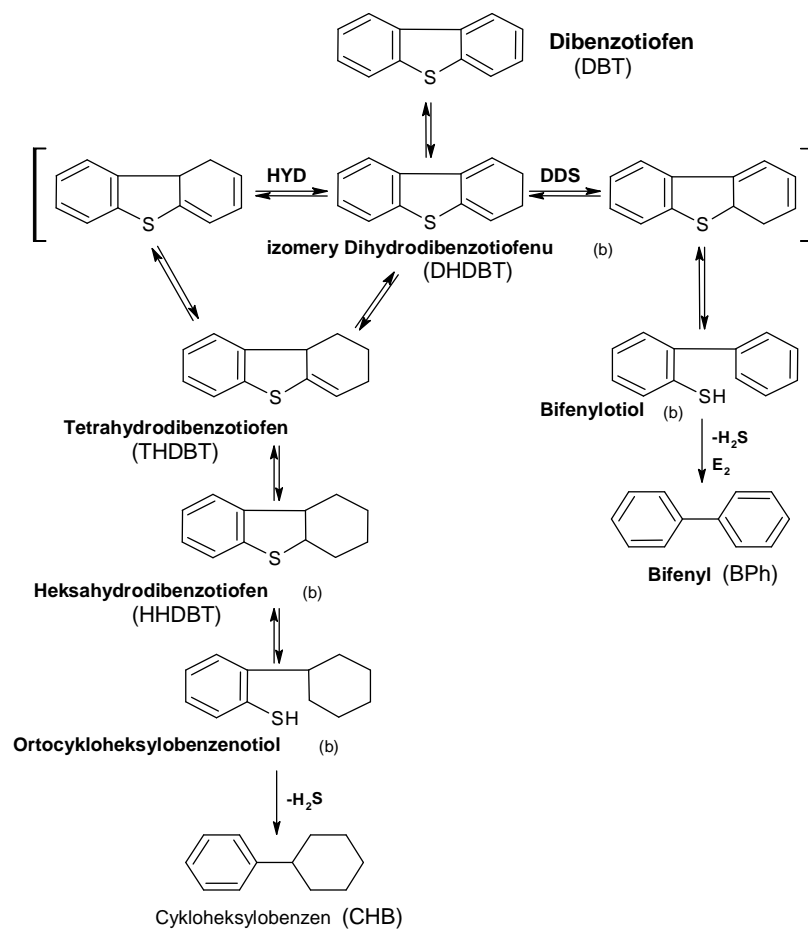


Rysunek 14. Dystrybucja produktów procesu HDS DBT w zależności od czasu kontaktu na masowym Mo₂C (a) i W₂C (b) dla 340 °C [H7].

Biorąc pod uwagę wydajności BPh (rys. 14) na obu katalizatorach, Mo₂C charakteryzował się około trzykrotnie większą wydajnością BPh niż W₂C. Można więc sądzić, że główną drogą reakcji odsiarczenia zachodzącą na W₂C jest kierunek poprzez uwodornienie (HYD), gdzie końcowym produktem reakcji był CHB. Jednakże nie wyklucza się równoległej reakcji bezpośredniego odsiarczenia (DDS) lub uwodornienia BPh do CHB jako reakcji wtórnej. Dla Mo₂C kierunkiem uprzywilejowanym było z kolei bezpośrednie odsiarczenie (DDS), a reakcja na drodze uwodornienia zachodziła w mniejszym stopniu. W₂C posiada zatem silniejsze właściwości uwodorniające niż Mo₂C. Biorąc pod uwagę zarówno całkowitą konwersję DBT jak i stopień odsiarczenia (Rys. 14) Mo₂C charakteryzował się w procesie HDS wyższą aktywnością w porównaniu do W₂C w przeliczeniu na masę katalizatora. Oba katalizatory charakteryzowały się również różną selektywnością do BPh. Ilość BPh tworzącego

się na węglu molibdenu była dwukrotnie większa niż CHB. Na węglu wolframu, gdzie CHB był głównym produktem reakcji, zaobserwowano odwrotną zależność. Węgiel wolframu okazał się bardziej aktywny w przeliczeniu na jednostkę powierzchni właściwej [H7].

Na podstawie zanalizowanych produktów zaproponowano schemat przemian HDS dibenzotiofenu (DBT) na masowym węglu molibdenu i wolframu (rys. 15) [H7]. W schemacie umieszczono produkty uwodornienia DBT oraz produkty przejściowe zawierające siarkę, które nie były zidentyfikowane w trakcie procesu. Pozwoliło to na dokładniejsze zrozumienie mechanizmu reakcji.



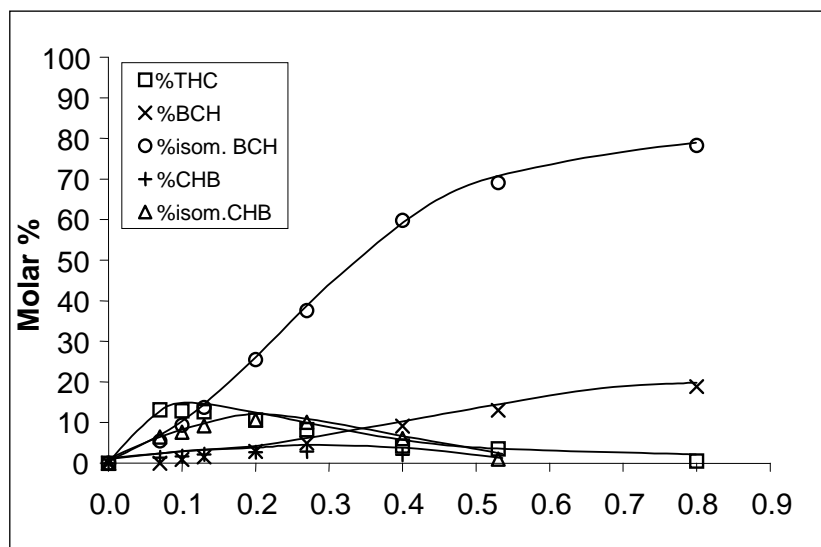
Rysunek 15. Drogi reakcji HDS dibenzotiofenu na nienaniesionym Mo₂C i W₂C [H7].

Hydroodsiarczanie DBT zachodzi dwiema równoległymi drogami: uwodorniającą i bezpośredniego odsiarczania (Rys. 15, drogi HYD i DDS). Przyłączenie cząsteczki H₂ do DBT daje trzy izomery diwodoropochodnej DBT, ale tylko w jednym z izomerów jest możliwa hydrogenoliza wiązania C-S (Rys. 15, droga DDS) prowadząca do bifenyliolu,

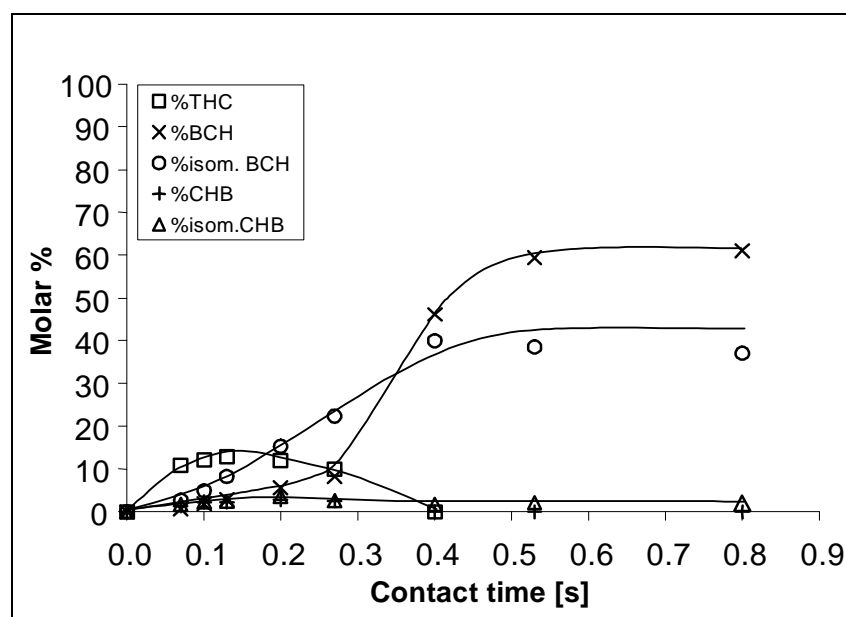
ponieważ tylko dla jednego z tych izomerów atom węgla połączony z atomem S ma hybrydyzację sp^3 . Otrzymany bifenyliol w wyniku reakcji eliminacji (E_2) daje bifenyl (Rys. 15, droga DDS) [H7].

Druga droga to następujące po sobie uwodornienia DBT i jego produktów przejściowych dihydro-DBT, tertahydro-DBT, heksahydro-DBT (Rys. 15, droga HYD). Droga ta również prowadzi do zmiany hybrydyzacji atomu węgla w pozycji α , z sp^2 na sp^3 , jednak następuje to po całkowitym uwodornieniu jednego z pierścieni aromatycznych DBT. Po etapie uwodornienia zachodzą kolejne reakcje hydrogenolizy, w wyniku których otrzymuje się ortocykloheksylobenzenol i ostateczny produkt reakcji cykloheksylobenzen (Rys. 15, droga HYD) [H7].

Masowe węgliki molibdenu i wolframu badano również porównawczo w reakcji HDN karbazolu (100 ppm N) prowadzonej w obecności małej ilości siarki – 50 ppm S jako dwusiarczka dimetylu (DMDS) [H6]. Przeprowadzone przez autora badania pokazały, że w czasie trwania reakcji struktura krystalograficzna węglików nie ulega zmianie [H6, H9] i że są one aktywne w badanej reakcji HDN karbazolu, a produktami reakcji są BCH i jego izomery [metylocyklopentylcykloheksan (MeCPCH) oraz n-heksylocykloheksan (C6CH)] oraz małe ilości cykloheksylobenzenu (CHB). Reakcja przebiega z powstawaniem produktu pośredniego jakim jest tetrahydrokarbazol (THC). Jednakże zaobserwowano istotne różnice w zachowaniu katalicznym obu węglików. Badania mikroskopowe (TEM) katalizatorów po procesie HDN pokazały obecność bardzo małej ilości płytek MoS_2 na powierzchni katalizatora Mo_2C , gdy tymczasem na W_2C nie stwierdzono obecności płytek WS_2 [H6]. Związane jest to z faktem, że entalpia tworzenia WS_2 jest wyższa niż entalpia tworzenia MoS_2 . Badania pokazały, że Mo_2C jest bardziej aktywny niż W_2C . Wyznaczone energie aktywacji etapu uwodornienia potwierdzają tę obserwację – 123 kJ/mol dla W_2C i 86.6 kJ/mol dla Mo_2C [H6]. Ponadto znaczne różnice pomiędzy Mo_2C a W_2C odnoszą się do dystrybucji produktów HDN karbazolu, co pokazano na rysunkach 16 i 17 [H6].



Rysunek 16. Dystrybucja produktów HDN karbazolu na masowym W₂C (613 K i 6 MPa H₂) [H6].

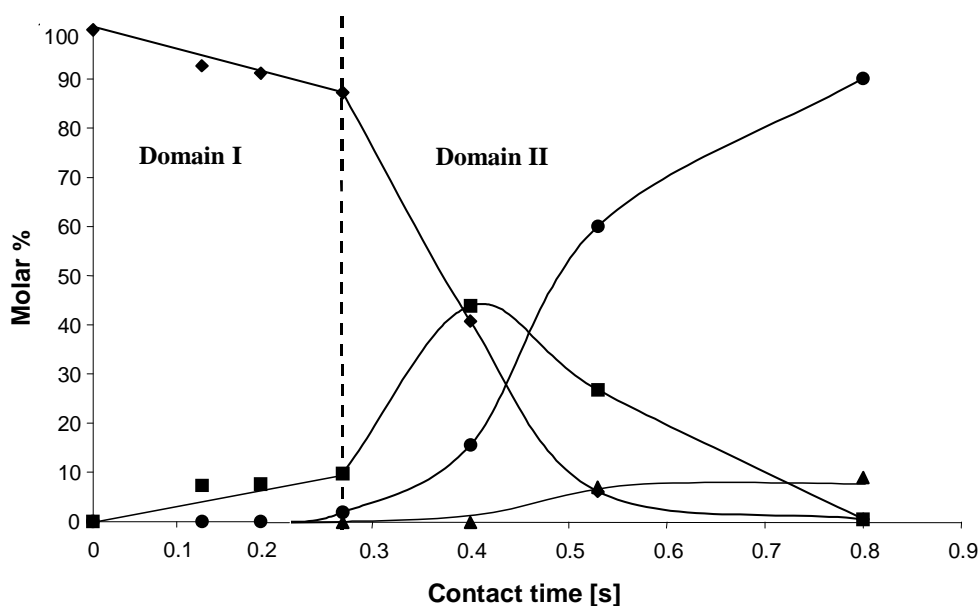


Rysunek 17. Dystrybucja produktów HDN karbazolu na masowym Mo₂C (613 K i 6 MPa H₂) [H6].

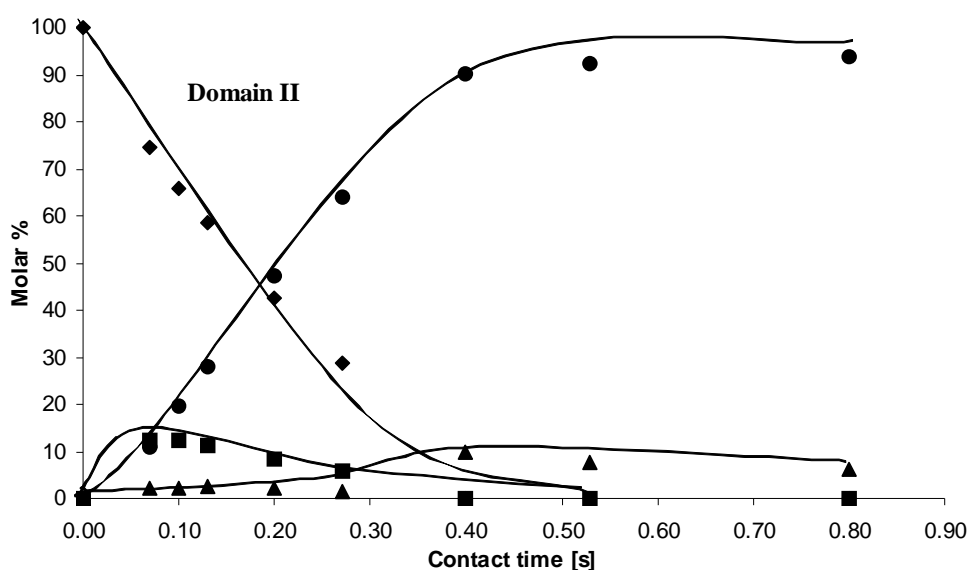
Dla obu katalizatorów BCH i jego izomery były głównymi produktami reakcji HDN, ale całkowita ilość izomerów BCH powstałych w następczej reakcji była zdecydowanie większa dla węgliku wolframu. CHB i jego izomery były obecne w nieznaczących ilościach. Dlatego

też ścieżka uwodorniająca reakcji HDN karbazolu wydaje się być preferowana jako wiodąca zarówno w przypadku W_2C jak i Mo_2C . Różnica pomiędzy nimi dotyczyła selektywności do BCH i jego izomerów. Izomeryzacja BCH była dominująca dla W_2C (rys. 16). Reakcja izomeryzacji obserwowana podczas HDN karbazolu wskazuje, że obydwa badane węgliki są katalizatorami dwufunkcyjnymi posiadającymi centra kwasowe jak i metaliczne, wymagane w reakcji izomeryzacji cykloalkanów [H6].

Szczegółowe badania kinetyki HDN karbazolu na Mo_2C , wskazują, że zależy ona od temperatury reakcji jak i czasu kontaktu, co zostało przedstawione na rysunkach 18 i 19 [H9].



Rysunek 18. Dystrybucja produktów i reagenta na masowym β - Mo_2C w 573 K. (♦) karbazol, (■) tetrahydrokarbazol (THC), (▲) cykloheksylobenzen (CHB), (●) bicykloheksyl (BCH) [H9].

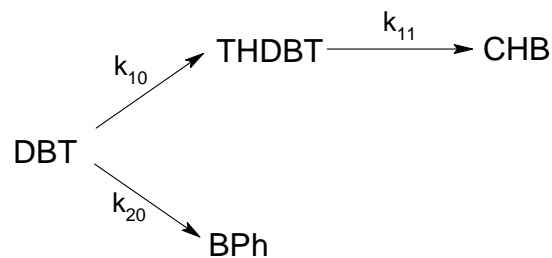


Rysunek 19. Dystrybucja produktów i reagenta na masowym β - Mo_2C w 633 K. (♦) karbazol, (■) tetrahydrokarbazol (THC), (▲) cykloheksylobenzen (CHB), (●) bicykloheksyl (BCH) [H9].

W domenie I (Rys. 18, $t_c < 0.27$ s) reakcja HDN karbazolu ogranicza się do nieznacznego uwodornienia karbazolu do THC i większość centrów aktywnych jest zajętych przez karbazol. W konsekwencji ilość centrów pozwalających na dysocjację H_2 jest niewielka i reakcja zachodzi wolniej. Wydłużenie czasu kontaktu powyżej 0.27 s (domena II, rys. 18) powoduje szybki wzrost konwersji karbazolu, a reakcja jest zerowego rzędu. Natomiast wzrost temperatury reakcji od 573 K do 633 K powoduje, że reakcja zachodzi tylko w strefie domeny II (Rys. 19) i jest to również reakcja zerowego rzędu. Przeprowadzone badania kinetyczne pokazały, że rzeczywista reakcja HDN karbazolu na Mo_2C zachodziła po przekroczeniu pewnych progowych parametrów procesu (temperatury i czasu kontaktu), a limitującym etapem reakcji było uwodornienie karbazolu do THC [H9].

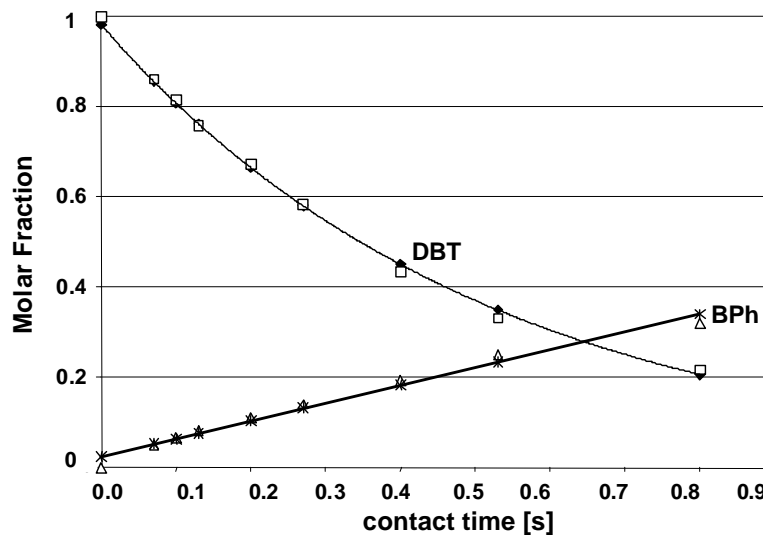
Na masowym węglu wolframu po procesie HDN karbazolu jak wspomniano wcześniej nie zaobserwowano obecności płytek WS_2 [H6]. Postanowiono zatem przeprowadzić badania kinetyki reakcji HDS DBT i na ich podstawie przeprowadzić obliczenia symulacji procesu na W_2C [H3]. Szczegółowe badania mikroskopowe (HR-TEM) pokazały ewidentny brak płytek WS_2 , (choć stężenie S jako BDT wynosiło 2700 ppm) po pięciu dniach prowadzenia reakcji, a badania rentgenograficzne wykazały brak zmian struktury krystalograficznej badanego preparatu węgla W_2C . Można zatem przypuszczać, że siarka na katalizatorze występuje

prawdopodobnie jako siarka zaadsorbowana na powierzchni, ale nie tworzy z wolframem płytek siarczku WS_2 . Reakcja HDS DBT na W_2C przebiega dwiema konkurencyjnymi drogami: (1) bezpośredniego odsiarczenia (DDS) do bifenyłu i (2) uwodornienia (HYD) poprzez tetrahydrodibenzotiofen (THDBT) do cykloheksylobenzenu (CHB), co pokazano na rysunku 20.

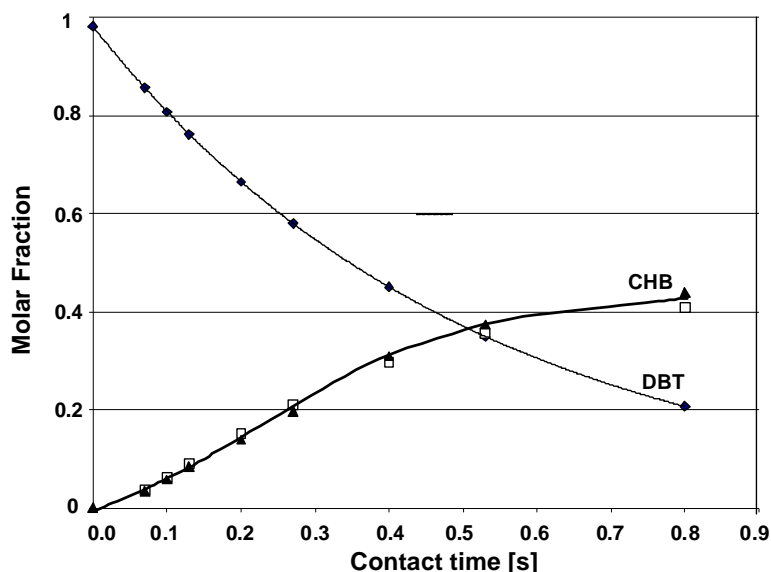


Rysunek 20: Schemat dwóch równoległych ścieżek reakcji HDS DBT zachodzących na masowym W_2C . k_x – stałe szybkości reakcji.

Przeprowadzone badania kinetyki HDS DBT pokazały, że całkowity rząd zachodzącej na W_2C reakcji jest pierwszego rzędu. Wyznaczone eksperymentalnie i symulacyjne krzywe kinetyczne równoległych dróg reakcji HDS DBT (DDS i HYD) przedstawiono na rysunkach 21 i 22. Uzyskano bardzo dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do równań klasycznej kinetyki rzędowości reakcji.

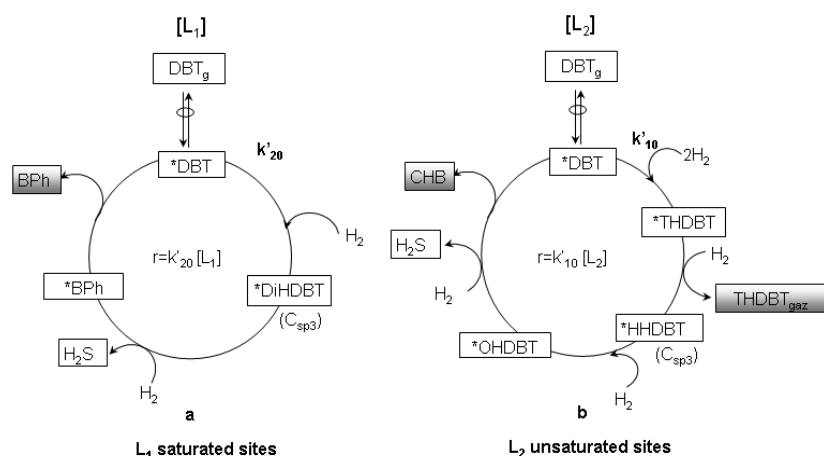


Rysunek 21. Eksperymentalne i symulacyjne krzywe zależności ilości DBT i BPh od czasu kontaktu dla reakcji HDS DBT na masowym W_2C . (\square) DBT eksperymentalne, (\blacklozenge) DBT symulacyjne = $0.98\exp(-1.946 t)$ z $R^2=0.99$, (Δ) BPh eksperymentalne, (\blacklozenge) BPh symulacyjne = $0.39 t + 0.025$ z $R^2=0.98$ [H3].



Rysunek 22. Dopasowanie pomiędzy eksperymentalnymi a obliczonymi stężeniami CHB dla reakcji HDS DBT na W_2C . (♦) DBT obliczone $= 0.98 \exp(-1.946 t)$ z $R^2 = 0.99$, (▲) CHB eksperymentalne, (□) CHB obliczone [H3].

Wyznaczony rząd reakcji ścieżki DDS dającej jako produkt BPh jest w rzeczywistości zerowego rzędu (Rys. 21), podczas gdy wyznaczony rząd reakcji ścieżki HYD do CHB jest pierwszego rzędu (rys. 22), podobnie jak rząd całej reakcji w odniesieniu do DBT. Kinetycznie reakcja zerowego rzędu wskazuje, że na drodze DDS mamy do czynienia z nasyceniem wszystkich centrów aktywnych. Oznacza to w konsekwencji, że reakcja na ścieżce uwodorniającej (HYD) zachodzi na drugich (innych) centrach aktywnych. Wynika z tego, że na W_2C występują dwa rodzaje centrów aktywnych biorących udział w globalnej reakcji HDS DBT, to jest centrów będących koordynacyjnie niewysyconymi (Coordinatively Unsaturated Sites – CUS), co zostało przedstawione w omawianej pracy [H3]. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano cykl katalityczny reakcji HDS DBT uwzględniający obecność dwóch rodzajów centrów aktywnych [H3]:



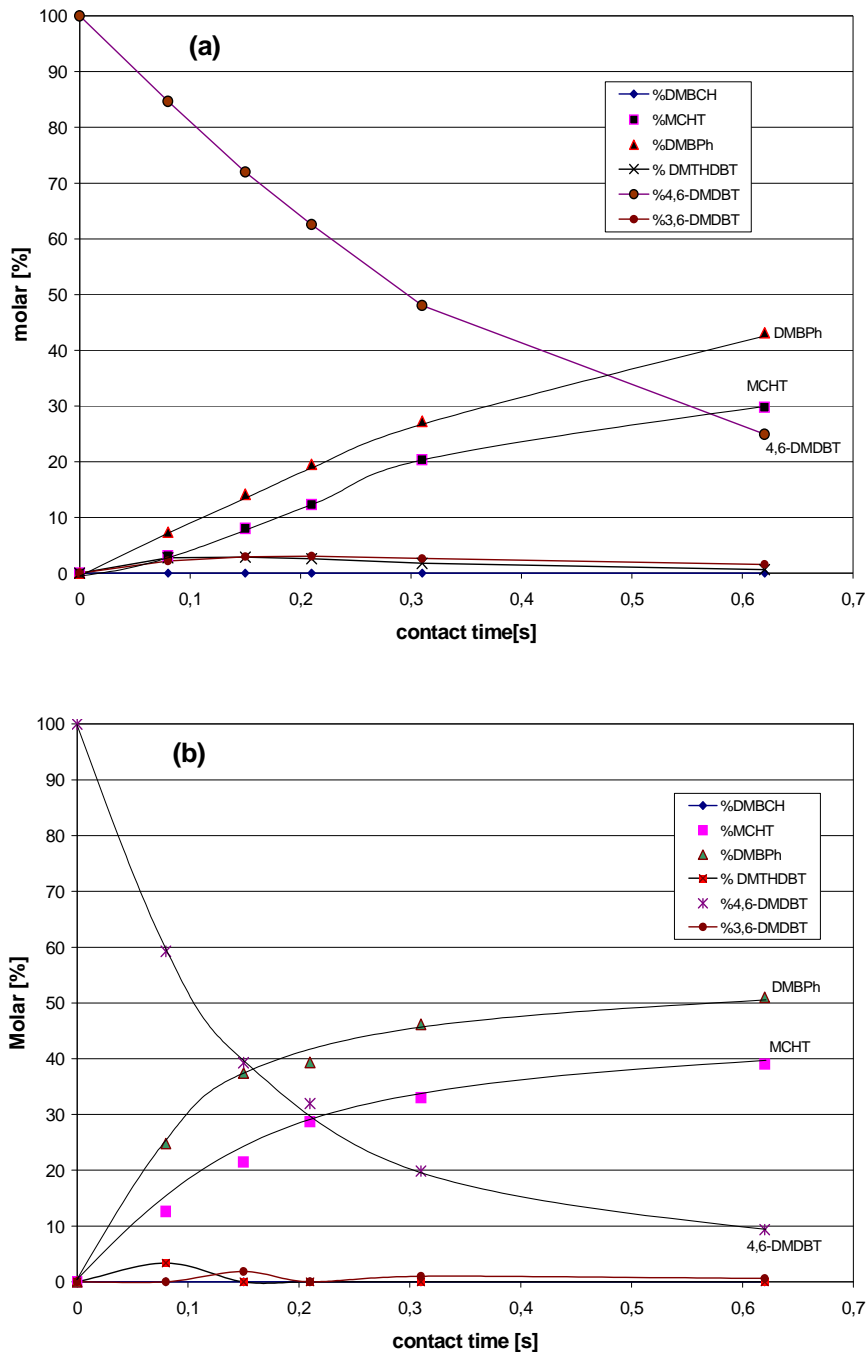
Rysunek 23 Cykle katalityczne reakcji HDS DBT na masowym W₂C. **a)**—droga DDS na centrach L₁ **b)**—droga HYD na centrach L₂ [H3].

Centra L₁ (rys. 23) będące centrami nasyconymi przez DBT są aktywne na ścieżce reakcji bezpośredniego odsiarczenia, dając BPh jak produkt reakcji. Gdy tymczasem centra L₂ (nienasycone) są aktywne na ścieżce uwodorniającej dając końcowy produkt reakcji w postaci CHB.

Jak pokazano w poprzednich badaniach, masowe węgliki molibdenu i wolframu charakteryzują się dobrymi właściwościami uwodorniającymi istotnymi zarówno w reakcji HDS, jak i HDN. Celem „wzmocnienia” aktywności uwodorniającej katalizatorów węglkowych przeprowadzono ich modyfikację poprzez dodatek małej ilości platyny (0.3% wag.) [H4, H8]. Badania efektu dotowania prowadzono na związkach bardziej odpornych na odsiarczenie, czy odazotowanie, a mianowicie stosując: 4,6-DMDBT i karbazol.

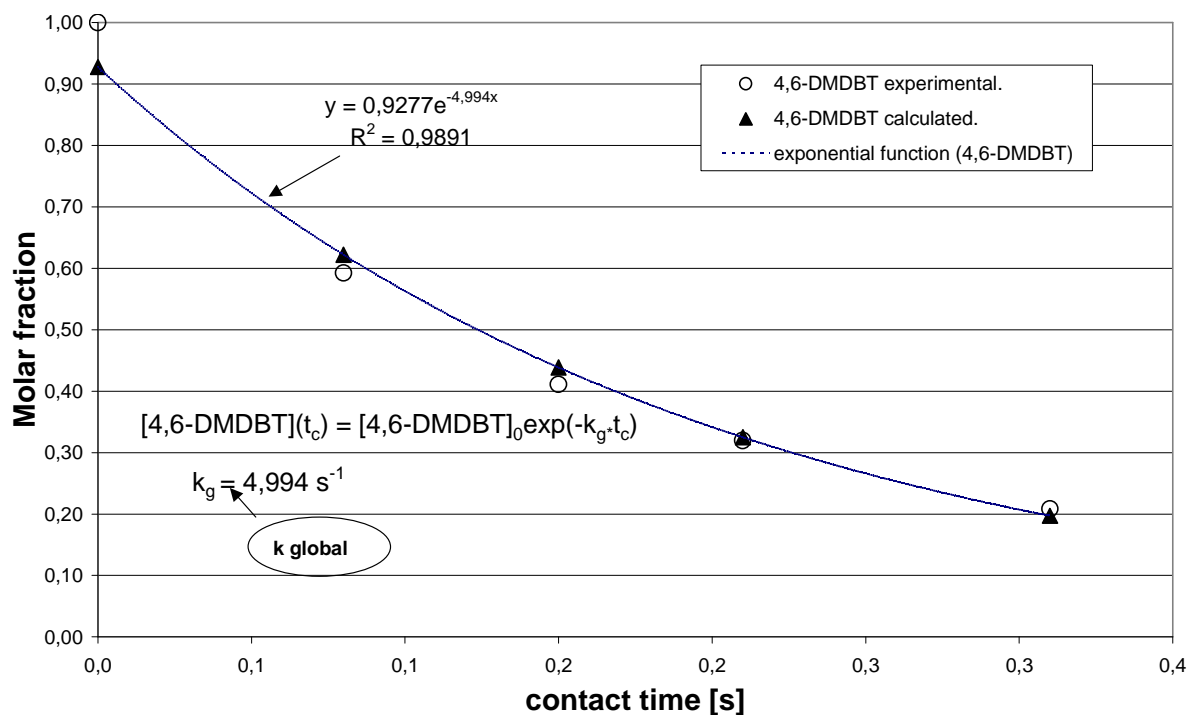
Węgiel molibdenu modyfikowano platyną po jego syntezie. Dodatek platyny w sposób istotny zwiększał aktywność badanego układu katalizatora (Mo₂C-Pt) zarówno w reakcji HDS jak i HDN. Obie reakcje na Mo₂C i Mo₂C-Pt zachodziły według dróg pokazanych na rysunkach 7 i 8, nie uwzględniając izomerów tworzących się z BCH. Dystrybucja produktów na obu katalizatorach (Mo₂C i Mo₂C-Pt) była taka sama – główne produkty reakcji HDS to 3,3'-DMBPh i MCHT, a wyższa aktywność Mo₂C-Pt przejawiała się w większej wydajności zarówno 3,3'-DMBPh jak i MCHT. Wykresy dystrybucji produktów pokazano na rysunku 24 [H8]. Aktywność węgliku molibdenu dotowanego platyną dla krótkich czasów kontaktu (<0.31 s) była około dwukrotnie wyższa, a jak widać z rysunku 24a dla 4,6-DMDBT

reakcja jest zerowego rzędu. Dodatek platyny, oprócz wzrostu aktywności katalizatora, spowodował zmianę kinetyki reakcji z zerowego rzędu na I-go rzędu w stosunku do 4,6-DMDBT (rys. 24b). Podobnie w przypadku reakcji HDN karbazolu dodatek platyny zwiększył aktywność katalizatora Mo_2C , głównie poprzez wzrost wydajności BCH [H8].



Rysunek 24. Dystrybucja produktów reakcji HDS 4,6-DMDBT na: (a) Mo_2C i (b) $\text{Mo}_2\text{C-Pt}$ w 623 K i 6 MPa H_2 [H8].

Kalkulacja dopasowania danych eksperymentalnych do równania kinetyki reakcji I-go rzędu pozwoliła na wyznaczenie globalnej stałej szybkości HDS 4,6-DMDBT zachodzącej na Mo₂C-Pt (Rys. 25) [H8].



Rysunek 25. Zależność pomiędzy eksperymentalnymi (○) a obliczonymi (▲) wartościami stężenia 4,6-DMDBT, stosując wzory kinetyki reakcji I-go rzędu zachodzącej na katalizatorze Mo₂C-Pt w 623K i 6MPa [H8].

Można zatem stwierdzić, że dodatek małej ilości platyny wpływa na wzrost ilości centrów aktywnych katalizatora i w związku z tym nie następuje wysycenie wszystkich aktywnych centrów substratem, co w rezultacie zmienia rzędowość reakcji z zerowego na reakcję pierwszorzędową (rys. 24 i 25) [H8].

Wnioski.

Masowe węgliki molibdenu i wolframu są aktywne w reakcjach modelowych HDS i HDN. Podczas reakcji nie ulega zmianie ich struktura krystalograficzna. Jedynie na Mo₂C zaobserwowano tworzenie się na jego powierzchni małej ilości płytek MoS₂. Natomiast na powierzchni węgliku wolframu zaobserwowano, że siarka występowała w formie zaadsorbowanej powierzchniowo, jednakże nie w postaci płytek WS₂. A zatem wykazywał on odporność na nasiarczanie. Węgiel molibdenu był aktywniejszy niż węgiel wolframu w

reakcji HDS DBT i HDN karbazolu. Jednakże W_2C wykazywał większą aktywność uwodorniającą jak i aktywność w następczej reakcji izomeryzacji niż Mo_2C . Dodatek platyny do węglików znacznie zwiększał ich aktywność w obu reakcjach – HDS i HDN. Ponadto obecność platyny na Mo_2C powodowała zmianę kinetyki reakcji HDS 4,6-DMDBT z zerowego na I-szo rzędową.

Podsumowanie:

Stanowiące obiekt badań, niesiarczkowe katalizatory charakteryzowały się dobrymi właściwościami hydrrafinacyjnymi w zastosowanych modelowych reakcjach HDS i HDN. Prowadzone badania pokazały, że mechanizm przemian modelowych związków siarki – DBT, 4,6-DMDBT jak i azotu – karbazolu jest praktycznie taki sam, nie uwzględniając produktów izomeryzacji BCH w przypadku reakcji HDN karbazolu. Kierunki zachodzących przemian obu reakcji były takie same jak na katalizatorach siarczkowych, jednakże z większą wydajnością produktów HDS czy HDN. Tak więc, wzmocnienie właściwości metalicznych odpowiedzialnych za uwodornienie, jak i hydrogenolizę wiązań C-N i C-S wydaje się być właściwym kierunkiem rozwoju katalizatorów II-go stopnia hydrrafinacji. Prowadzone badania pokazały znaczącą odporność badanych układów katalitycznych na obecność siarki, jak również możliwość zastosowania ich jako „składników fazy aktywnej” nowych układów katalitycznych II-go stopnia hydrrafinacji. Ponadto ich właściwości metaliczne ujawniają się w ich aktywności w reakcjach izomeryzacji produktu HDN karbazolu jakim był BCH. Zatem opracowanie katalizatorów o silnych właściwościach metalicznych (uwodorniających), a jednocześnie odpornych na obecność siarki (co zostało pokazane w prezentowanych badaniach) wydaje się być właściwym kierunkiem rozwoju nie siarczkowych katalizatorów drugiego stopnia hydrrafinacji, jak również katalizatorów reakcji uwodornienia prowadzonych na surowcach „zanieczyszczonych” siarką.

Osiągnięcia autora:

- Autor po raz pierwszy na Świecie przeprowadził badania z zastosowaniem masowego borku NiB jako katalizatora II-go stopnia hydrrafinacji w reakcjach modelowych, pokazując, że przy zastosowanych warunkach reakcji HDS/HDN NiB nie ulega całkowitemu nasiarczaniu i wykazuje aktywność w całym przebiegu reakcji hydrrafinacji. Ponadto autor pokazał, że reakcja HDS 4,6-DMDBT zachodząca na NiB jest reakcją pierwszego rzędu, ale

gdy obie reakcje HDS i HDN zachodzą jednocześnie następuje zmiana rzędowości reakcji HDS z I-go na zerowy rząd.

- Autor wykazał, że katalizator PtSn/SiO₂ jest bardziej aktywny niż przemysłowy katalizator KF848 i że jest stabilny termicznie w obecności siarki w surowcu.
- Przeprowadzone przez autora szczegółowe badania symulacji kinetyki reakcji HDS DBT na W₂C oraz badania TEM wykazały obecność dwóch rodzajów centrów aktywnych występujących na węgliku wolframu oraz pokazały jego odporność na zatrucie siarką. Wykazano, że siarka na powierzchni węglika W₂C jest obecna w formie zaadsorbowanej i nie tworzy płytek siarczku wolframu WS₂.
- Autor wykazał, że wszystkie badane układy katalityczne charakteryzują się aktywnością w następczej reakcji izomeryzacji produktów reakcji HDN karbazolu z racji swoich właściwości metalicznych.

Literatura uzupełniająca cytowana w autoreferacie:

1. T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev, Appl. Catal.B: **71** (2007) 223
2. A. Hynaux, C. Sayag, S. Suppan, J. Trawczyński, M. Lewandowski, A. Szymańska-Kolasa, G. Djega-Mariadassou, Appl. Catal.B: **72** (2007) 62
3. B. Pawelec, R.M. Nawarro, J. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Catal. Sci. Technol. **1** (2011) 23
4. B. Alsolami, J.T. Carneiro, J.A. Moulijn, M. Makkee, Fuel **90** (2011) 3021
5. S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, Energy & Fuels **18(5)** (2004) 1227
6. M. Egorova, R. Prins, J. Catal. **224** (2004) 278
7. R. Prins, Adv. in Catalysis, **46** (2001) 399
8. C. Luo, W.N. Wang, M.H. Qiao, K. N. Fan, J. Mol. Catal. A, **184** (2002) 379
9. H. Li, H. Li, W.L. Dai, W. Wang, Z. Fang, J-F Deng, Appl. Surf. Sci. **152** (1999) 25
10. W.J. Wang, H.X. Li, J-F. Deng, Appl. Catal. A, **203** (2000) 293
11. S.E. Skrabalak, K.S. Suslick, Chem. Mater. **18** (2006) 3103
12. G.L. Parks, M.L. Pease, A.W. Burns, K.A. Layman, M.E. Bussell, X. Wang, J. Hanson, J.A. Rodriguez, J. Catal. **246** (2007) 277
13. A. Szymańska, M. Lewandowski, Przemysł Chemiczny, **82(5)**, (2003) 335

Lewandowski

OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH (ARTYSTYCZNYCH)

Po rozpoczęciu pracy (1986 r.) w Zakładzie Petro- i Karbochemii PAN (obecnie Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN) uczestniczyłem w pracach zespołu pod kierownictwem Prof. Włodzimierza Kisielowa w temacie: „*Uszlachetnianie produktów upłynniania węgla jako paliw w kierunku eliminacji związków szkodliwych dla środowiska naturalnego*” realizowanym w ramach Centralnego Programu Badań Podstawowych (CPBP temat nr 01.16.2.8). Zajmowałem się procesem hydroodsiarczania (HDS) i hydroodazotowania (HDN) cieczy węglowej, skupiając się głównie na procesie HDN. Celem tych badań było opracowanie siarczkowego katalizatora hydroodazotowania cieczy węglowej. Skupiono się na katalizatorach niklowo-molibdenowych naniesionych na nośniki o różnej porowatości oparte o tlenek glinu, naturalne i syntetyczne glinokrzemiany, lub o nośniki zeolitowe. Tematyka ta była prowadzona do 1989 roku. Dalsze prace nad katalizatorami hydrowyodróżnienia cieczy węglowej kontynuowałem w ramach mojej pracy doktorskiej. W tym samym czasie brałem również udział w pracach związanych z badaniami węgli i macerałów węglowych – inertynitu, egzynitu i wityrnytu metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) w aspekcie: rozkładu widma EPR na składowe Gaussa i Lorentza, wyznaczanie koncentracji centrów paramagnetycznych, relaksacji spin-sieć itp. Prace te obejmowały również badania metodą EPR próbek macerałów wygrzewanych w atmosferze obojętnej (N₂) w zakresie temperatur 300-650°C. Po obronie pracy doktorskiej (1996), w latach 1996-2000, prowadziłem działalność naukową obejmującą badania węgli metodą EPR oraz procesy hydrowyodróżnienia. Po odbyciu staży naukowych we Francji na Uniwersytecie w Poitiers, w latach 1998 i 1999, zbudowałem samodzielnie mikroreaktor do badań aktywności katalizatorów i kinetyki reakcji, koncentrując się na badaniach dotyczących zastosowania węglików molibdenu i wolframu oraz ich modyfikacji do procesów hydroodsiarczania (HDS) i hydroodazotowania (HDN) prowadzonych na związkach modelowych. Prace te prowadziłem w ramach wieloletniej współpracy z Prof. Gerald Djega Mariadassou i dr Celine Sayag z Laboratorium Reaktywności Powierzchni Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu (1998-2012). W tym czasie brałem udział w prowadzeniu trzech prac doktorskich doktorantów z Francji – Ammelie Hynaux (2002-2005), Leila Kartous (2005-2009), Colin Dupont (2009-2012). Ale przede wszystkim prowadziłem w całości pod względem merytorycznym pracę doktorską Pani mgr inż. Agnieszki Szymańskiej (1999-2004).

W 2010 roku rozszerzyłem moje zainteresowania o badania zastosowania węglików w reakcji otwarcia pierścienia naftenowego. W 2012 roku, po zmianie pracy (Zakłady Chemiczne Synthos S.A Oświęcim), moja działalność naukowa w ramach stosunku pracy skupiła się na poszukiwaniu nowych katalizatorów dla reakcji otrzymania butadienu z etanolu. W tym czasie odbyłem 15to miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Bath w Anglii. Moim pomysłem było zastosowanie lantanu jako modyfikatora katalizatora $ZrZn/SiO_2$, co zaowocowało zgłoszeniem patentowym – patent opublikowano w 2014 roku.

Jednakże w dalszym ciągu w kręgu moich zainteresowań są procesy hydroodsiarczania i hydroodazotowania, a ostatnie prace w tym zakresie są przedmiotem mojego osiągnięcia naukowego, które przedkładałam do postępowania habilitacyjnego.

Podsumowując, na mój dorobek naukowy składają się łącznie **47** publikacje, w tym **39** artykułów opublikowanych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), **8** artykułów opublikowanych w czasopismach międzynarodowych lub krajowych spoza bazy JCR oraz **17** publikacji w materiałach konferencyjnych z konferencji krajowych i międzynarodowych. Sumaryczny Impact Factor wszystkich publikacji wg bazy Web of Science (WoS) wynosi **79.637**, a wg listy czasopism punktowanych MNiSW z 2014 r. stanowią one równoważnik **1135** punktów algorytmowych. Wg. bazy Web of Science publikacje z moim udziałem były cytowane **292** razy (bez autocytowań), a **indeks Hirscha wynosi 11**. Brałem udział w **8** projektach badawczych, krajowych i międzynarodowych. Zdecydowana większość mojego dorobku naukowego powstała w okresie po uzyskaniu stopnia doktora.

Lewandowski