

RECENZENT

dr hab. Robert Zakrzewski, prof. UŁ

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Hanna Abramowicz

OPRACOWANIE KOMPUTEROWE

Katarzyna Mikołajka

PROJEKT OKŁADKI

Patrycja Czerniak

© Copyright by Wydawnictwo UMCS, Lublin 2015

ISBN 978-83-7784-693-3

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
ul. Idziego Radziszewskiego 11, 20-031 Lublin
Budynek Biblioteki Głównej UMCS, III p., tel.: (081) 537 53 04;
e-mail: sekretariat@wydawnictwo.umcs.lublin.pl

DRUK

Elpil

ul. Artyleryjska 11, 08-110 Siedlce
tel. 025 643 50 42
info@elpil.com.pl

KATALIZA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA JAKO ELEMENTY POSTĘPU CYWILIZACYJNEGO

Janusz Ryczkowski

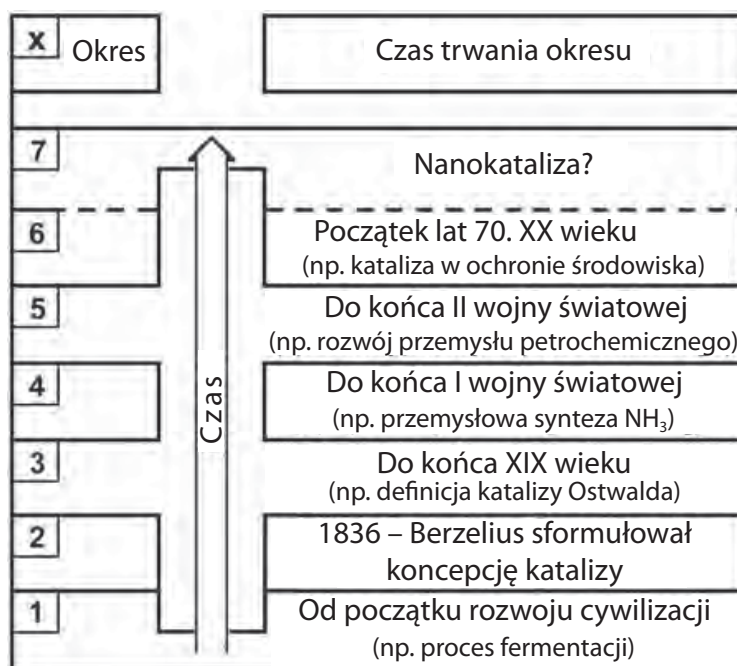
Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Przełom XX i XXI wieku jest uważany za początek ery ekologicznej. Obecnie najważniejszym wyzwaniem dla ludzkości staje się ograniczenie zagrożeń wywołanych przez rozwój cywilizacyjny dla pogodzenia skutków wzrostu liczby ludności i postępu technologicznego z bezpieczeństwem środowiskowym.

Szczególnie istotne są działania służące rozwiązywaniu problemów ochrony zdrowia i wyżywienia, zaspokajania potrzeb energetycznych, racjonalnego gospodarowania surowcami przy równoczesnym zachowaniu ostrych wymagań ochrony środowiska. We wszystkich wymienionych dziedzinach chemia była, jest i będzie jedną z najważniejszych gałęzi przemysłu tworzących postęp, a więc oczywistym fundamentem rozwoju cywilizacji i kultury. Obecny rozwój nauki, techniki wskazuje, że chemia utrzyma swą pierwszoplanową rolę w tym rozwoju, a nawet ją zwiększy [1].

Wpływ katalizy i katalizatorów na współczesną cywilizację jest znaczący. Obecnie ponad 90% produkcji wszystkich chemikaliów realizowane jest z wykorzystaniem katalizatorów [2]. Kataliza pełni kluczową rolę w przemianach chemicznych. Większość przemysłowych syntez i prawie wszystkie reakcje biologiczne wymagają katalizatorów [3–5].

Kataliza, mimo że towarzyszy człowiekowi od zarania dziejów (rys. 1), to związane z nią badania jako dyscypliną naukową pojawiły się dopiero w pierwszej połowie XIX wieku [6, 7].



Rys. 1. Historyczny rozwój katalizy na tle rozwoju cywilizacyjnego człowieka

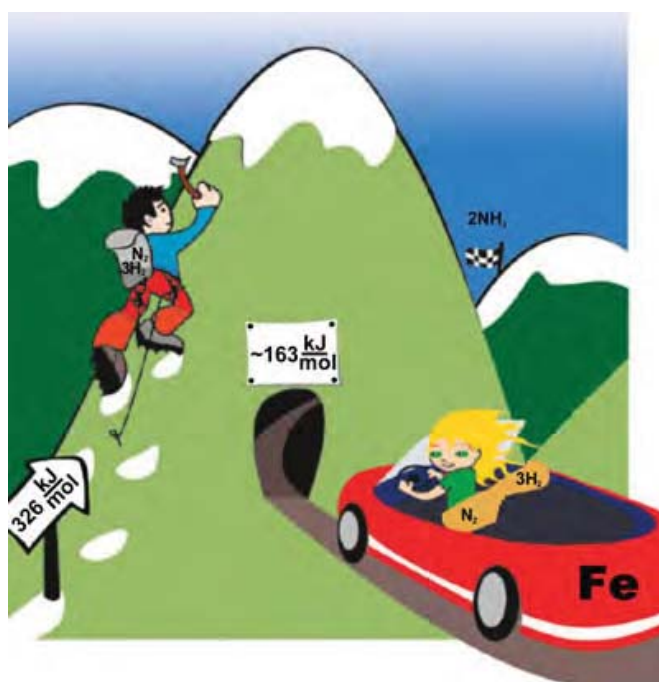
Wraz z rozwojem badań naukowych związanych z katalizatorami i katalizą nastąpiło praktyczne ich wykorzystanie w procesach przemysłowych (tabela 1), które nabrało przyspieszenia od początku XX wieku i trwa do dnia dzisiejszego.

Tabela 1. Wybrane elementy z historii katalizy w procesach przemysłowych [3, 8]

Reakcja katalityczna	Katalizator	Odkrywca lub firma/rok
Produkcja chloru przez utlenianie HCl	CuCl_2	Deacon, 1867
Produkcja HNO_3 przez utlenianie NH_3	siatka Pt/Rh	Ostwald, 1906
Utwardzanie tłuszczów	Ni	Normann, 1907
Synteza NH_3 z N_2 i H_2	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908
Uwodornienie węgla do węglowodorów	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913; Pier, 1927
Synteza metanolu z CO/H_2	$\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$	Mittasch, 1923
Synteza węglowodorów z CO/H_2	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
Utlenienie etylenu do tlenku etylenu	Ag	Lefort, 1930
Technologia produkcji benzyny wysokooktanowej	AlCl_3	Ipatieff, Pines, 1932

Reakcja katalityczna	Katalizator	Odkrywca lub firma/rok
Kraking węglowodorów	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Houdry, 1937
Polimeryzacja etylenu pod niskim ciśnieniem	związki Ti	Ziegler, Natta, 1954
Zastosowanie katalizatora trójfunkcyjnego	Pt, Rh/ monolit	General Motors, Ford, 1974
Konwersja metanolu do węglowodorów	zeolity	Mobil Chemical Co., 1975
Selektywne utlenianie H_2O_2	tytanosilikaty (TS-1)	Enichem, 1983
Selektywna katalityczna redukcja	tlenki V, W, Ti/monolit	~1986

Kataliza jest to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu reakcji na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów, w obecności niewielkich ilości substancji zwanych katalizatorami. Substancje te, tworząc nietrwałe połączenia przejściowe, nie są jednakże zużywane w reakcji i nie występują w jej równaniu stechiometrycznym. Katalizator nie zmienia przy tym położenia równowagi chemicznej, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia układu do tego stanu (rys. 2) [9].



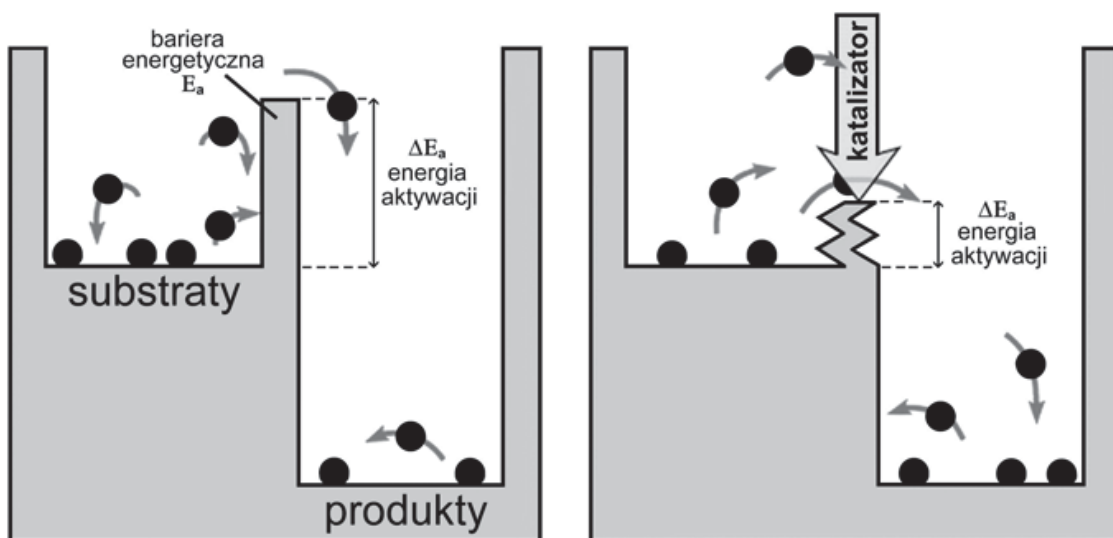
Rys. 2. Uproszczony schemat wpływu katalizatora na obniżenie energii aktywacji

Termin „kataliza” wprowadził Berzelius dla określenia zjawisk obserwowanych przez innych uczonych:

„Jest to właściwa zarówno nieorganicznej, jak i organicznej przyrodzie nowa zdolność wyzwalania chemicznej czynności, niewątpliwie bardziej rozpowszechniona niż nam się to dotychczas wydaje, której istota jest dla nas jeszcze nieznaną. Gdy mówię o tej zdolności jako o nowej sile, nie chcę tym samym twierdzić, aby to była zdolność niezależna od zachodzących w materii elektrochemicznych stosunków. Przeciwnie, nie mogę przypuszczać nic innego jak tylko to, że zdolność ta jest pewnym swoistym wyrazem tych elektrochemicznych zjawisk, lecz dopóki nie znamy tej wewnętrznej zależności, dogodniej będzie dla naszych badań traktować ją jako siłę odrębną i dać jej szczególną nazwę.

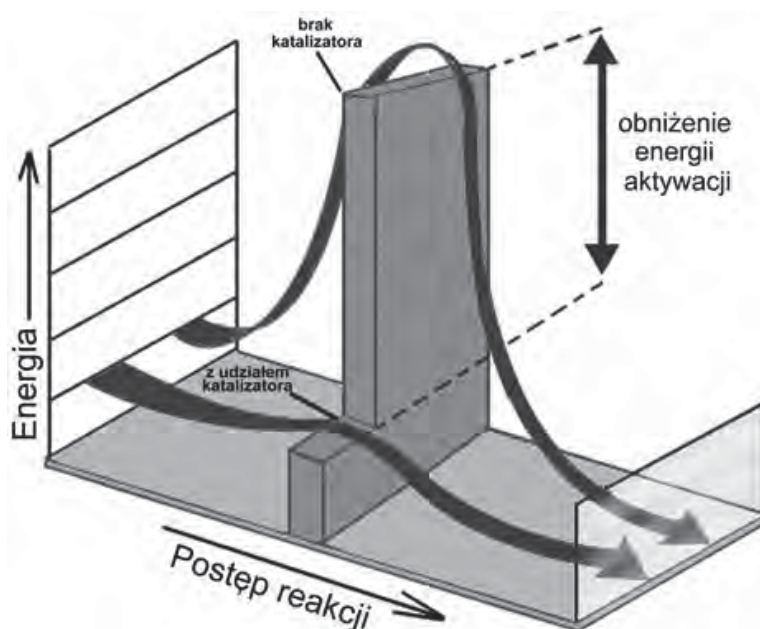
Posługując się znaną w chemii etymologią, proponuję nazwać ją siłą katalityczną, a rozkład spowodowany działaniem tej siły — katalizą, tak jak słowem analiza określamy rozdzielanie składników materii przy zastosowaniu zwykłego chemicznego powinowactwa. Siła katalityczna zdaje się polegać na tym, że ciała są zdolne wyzwalac powinowactwa drzemiące w danej temperaturze tylko przez swoją obecność” [6, 7, 10].

Wprowadzając termin „kataliza”, Berzelius miał na myśli zniszczenie normalnych sił hamujących reakcje cząsteczek (rys. 3).



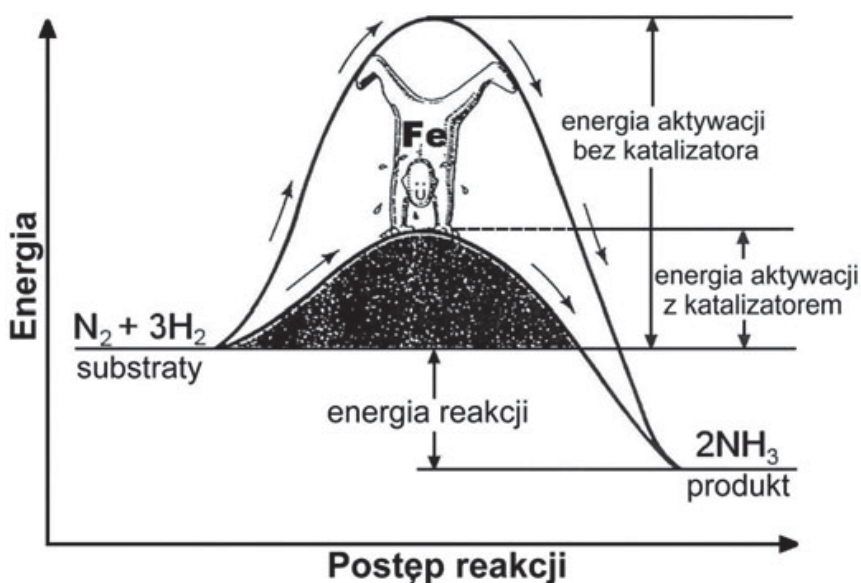
Rys. 3. Wpływ katalizatora na obniżenie energii aktywacji

Dziś katalizą nazywa się zjawisko zmiany szybkości reakcji chemicznych w wyniku oddziaływania na reagenty substancji zwanych katalizatorami (rys. 4) [11–16].



Rys. 4. Wpływ katalizatora na zmianę szybkości reakcji

Katalizator definiuje się więc jako substancję, która zwiększa szybkość, z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi, sama się jednak nie zużywa i której symbol nie występuje w równaniu stechiometrycznym (rys. 5).

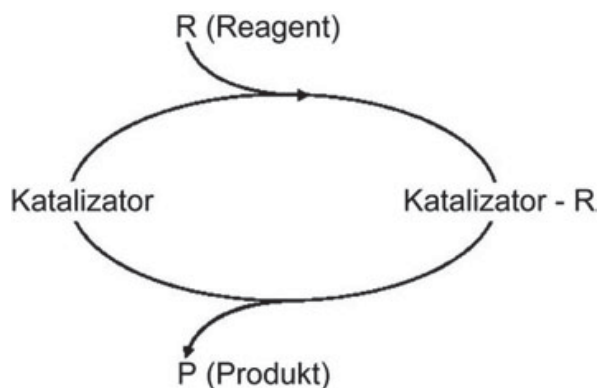


Rys. 5. Schematyczne przedstawienie wpływu katalizatora na syntezę amoniaku

Powyższe rysunki (rys. 2–5) ilustrują różne interpretacje graficzne związane z udziałem katalizatora w obniżeniu energii aktywacji katalizowanej reakcji.

Podstawowe właściwości katalizatora można przedstawić następująco:

- katalizator nie występuje w ogólnym, sumarycznym równaniu reakcji,
- reakcja katalityczna jest reakcją cykliczną i w każdym cyklu następuje odtworzenie katalizatora w pierwotnej postaci (rys. 6),
- katalizator można oddzielić od produktów reakcji,
- katalizator nie zmienia termodynamiki reakcji, nie przesuwają stanu równowagi.



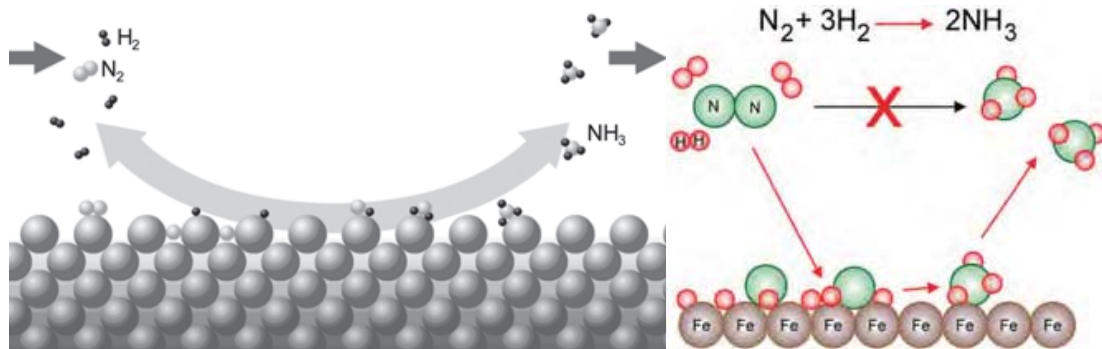
Rys. 6. Cykl katalityczny [3]

Kataliza i procesy katalityczne są nieodłącznie związane ze zjawiskami absorpcji i adsorpcji (rys. 7). Należy jednak zaznaczyć, że w reakcji katalitycznej dominującym zjawiskiem jest adsorpcja [17–20].



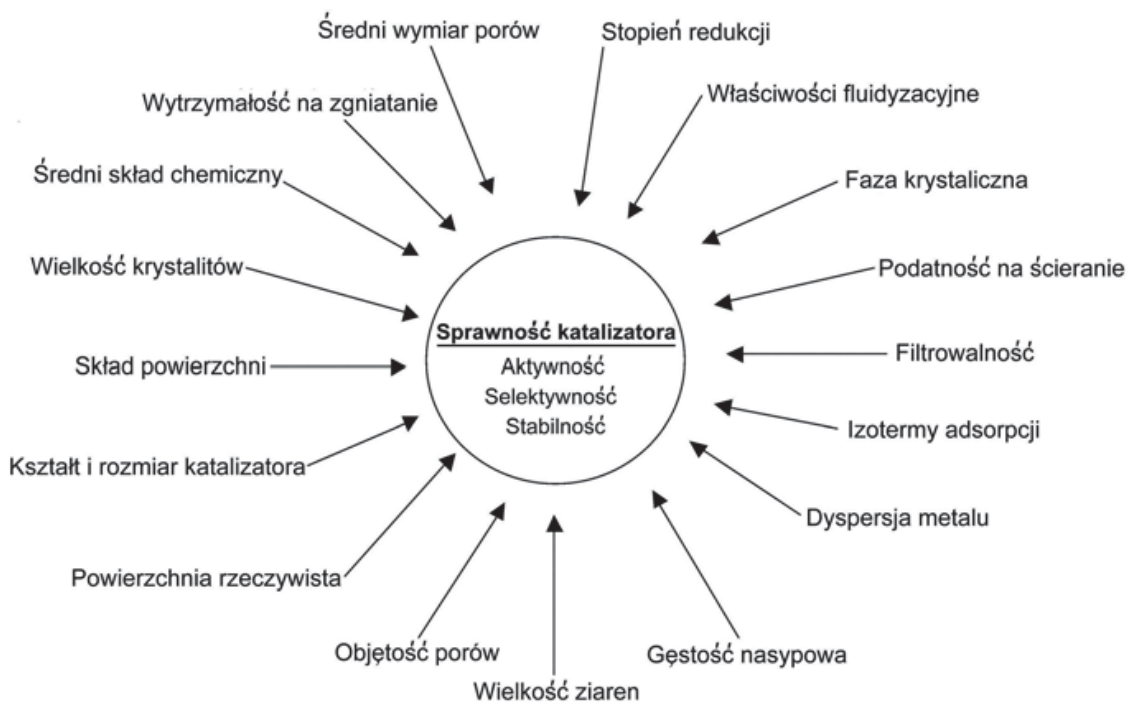
Rys. 7. Żartobliwe przedstawienie różnicy pomiędzy absorpcją a adsorpcją

Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja) jest jednym z etapów procesu katalitycznego (rys. 8).



Rys. 8. Schematyczne przedstawienie mechanizmu reakcji syntezy amoniaku na powierzchni metalu

Katalizatory wykorzystywane w produkcji przemysłowej muszą charakteryzować się wysoką aktywnością i selektywnością, a także stabilnością w czasie (rys. 9).

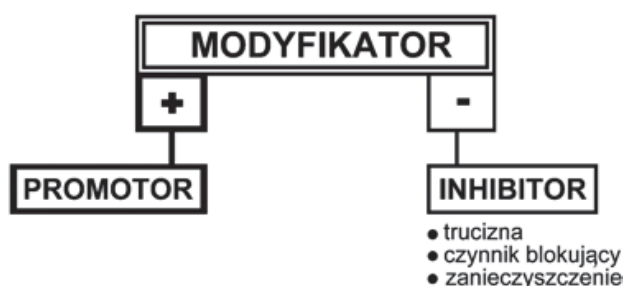


Rys. 9. Właściwości katalizatorów heterogenicznych, które mogą być istotne przy ich wykorzystaniu w warunkach przemysłowych [21]

Wpływa na to szereg czynników, które są między innymi związane z preparatyką katalizatora, rodzajem katalizowanej reakcji oraz warunkami, w jakich ta reakcja/proces jest realizowana.

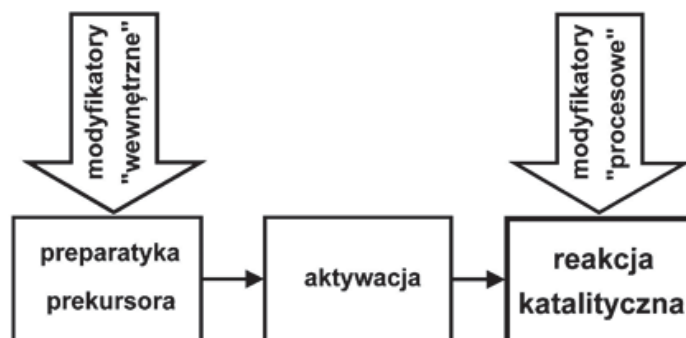
Katalizator jest jednym z podstawowych elementów układu katalitycznego. Jego obecność warunkuje przebieg reakcji, którą klasyfikujemy jako reakcję katalityczną.

Bardzo ważnym celem badań katalitycznych jest zwiększanie selektywności i/lub aktywności katalizatorów. W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się katalizatory nośnikowe. Złożoność składu takich katalizatorów związana jest nie tylko z obecnością fazy aktywnej i nośnika, ale także niewielkich ilości dodatków (pierwiastki lub związki chemiczne). Dodatki te, nazywane modyfikatorami (rys. 10) same zwykle nie są aktywne w katalizowanej reakcji. Modyfikatory katalizatorów dzielimy na dwie grupy: promotory (modyfikatory dodatnie) oraz inhibitory (modyfikatory ujemne) [22].



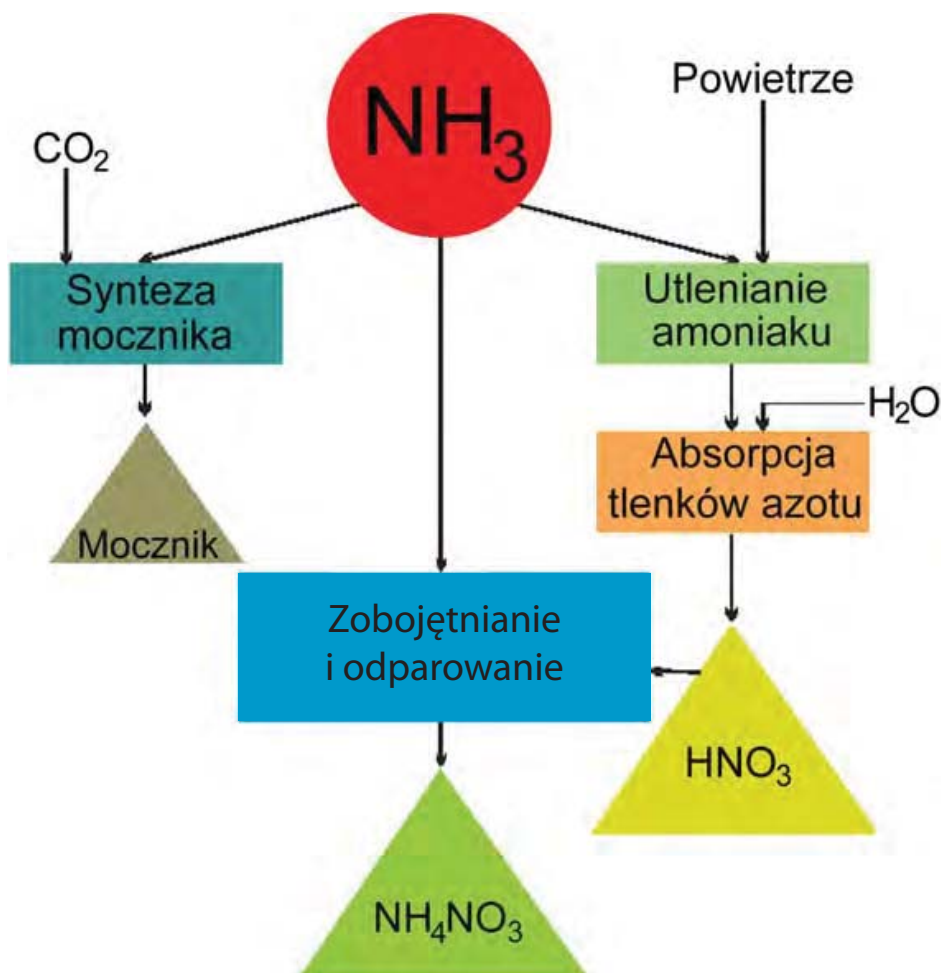
Rys. 10. Podział modyfikatorów ze względu na ich działanie [22]

Ze względu na sposób modyfikowania wyróżniamy tak zwane modyfikatory „wewnętrzne” oraz „procesowe” (rys. 11).



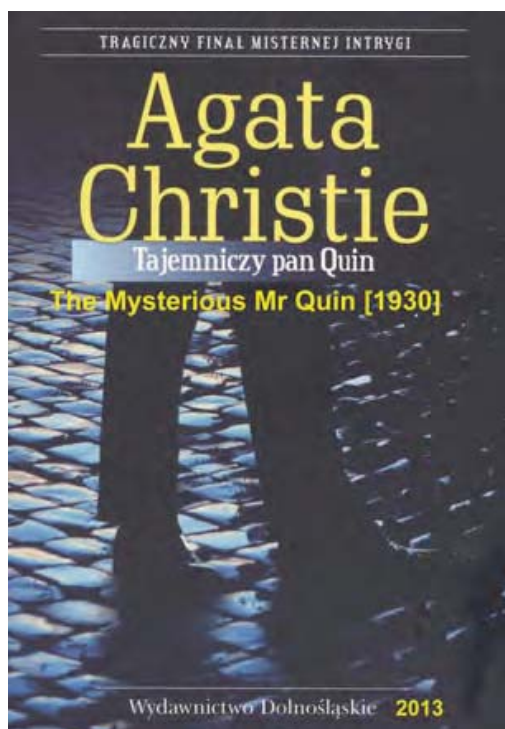
Rys. 11. Klasyfikacja modyfikatorów [20]

W produkcji przemysłowej z udziałem katalizatorów czołowe miejsce zajmuje produkcja kwasu siarkowego (VI). Uwzględniając wielkość światowej produkcji, w czołówce znajdują się produkty związane z przemysłem związków azotowych (rys. 12) [23].



Rys. 12. Schemat ideowy otrzymywania związków azotowych z amoniaku

We wprowadzeniu zaznaczono o znaczącym wpływie procesów katalitycznych na współczesną cywilizację. Dotyczy to nie tylko procesów przemysłowych czy też zjawisk powszechnie występujących w życiu codziennym. Angielska autorka powieści kryminalnych i obyczajowych, Agata Christie, w dwóch swoich książkach umieściła wątki związane z katalizą i katalizatorem.



A. Christie, *Tajemniczy pan Quin*
(rozdział szósty – Człowiek z morza)

Wie pan może coś o **katalizie**?

Młody człowiek spojrzał na niego zdziwiony.

— Nigdy o niej nie słyszałem. Co to takiego?

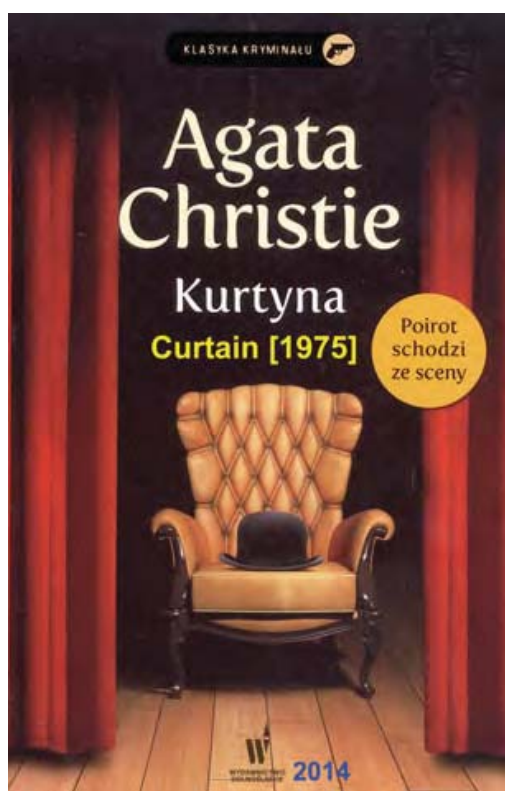
Pan Satterthwaite odparł z powagą:

— Reakcja chemiczna. Jej wynik zależy od obecności pewnej substancji, która sama pozostaje niezmienną.

— Och — rzucił niepewnie młody człowiek.

— Mam przyjaciela, nazywa się Quin. Najlepiej opisuje go słowo „**katalizator**”.

Jego obecność oznacza, że zaraz coś się wydarzy, na jaw wyjdą dziwne sprawy, zagadki zostaną rozwiązane. A jednak on sam nie bierze w tym udziału.



A. Christie, *Kurtyna*
(*Postscriptum*)

Staliśmy więc wobec dziwnego zjawiska, **zjawiska katalizy**, czyli reakcji pomiędzy dwiema substancjami, która może nastąpić jedynie w obecności substancji trzeciej, czyli **katalizatora**. Przy czym **katalizator** nie bierze udziału w reakcji i pozostaje do końca niezmienny. Oto problem, z którym trzeba było się uporać. Iks był zawsze obecny na miejscu zbrodni, chociaż sam ich nie popełniał.

Wiek XX to wiek gwałtownego rozwoju technologii i dramatycznych wydarzeń społecznych, politycznych i militarnych. To jednocześnie niepokój szeroko

pojętej opinii publicznej o możliwości zaspokojenia potrzeb szybko rosnącej populacji i o ochronę środowiska naturalnego. Stąd też wiek XX uważa się za początek ery ekologicznej i zrównoważonego rozwoju (*sustainable development*). Rozwój ten ma zapewnić trwałą równowagę pomiędzy koniecznym zaspokojeniem potrzeb społeczno-ekonomicznych ludzkości i wymaganiami ochrony środowiska oraz harmonijnego z nimi współżycia obecnie i w przyszłości.

Zrównoważony rozwój musi pogodzić trzy cele: ekonomiczny, środowiskowy i społeczny (3E – *Economy* – ekonomia, *Environment* – środowisko, *Equity* – sprawiedliwość).

Realizacja tych celów powinna być prowadzona w sposób następujący:

- powstrzymać degradację środowiska i eliminować zagrożenia,
- zaspokoić podstawowe potrzeby materialne ludzkości przy zastosowaniu techniki i technologii nieniszczących środowiska,
- kształtować taki model stosunków społeczno-ekonomicznych, który pozwoliłoby na zrjonalizowanie gospodarki zasobami Ziemi z uwzględnieniem zmian wywołanych w środowisku przez działalność człowieka.

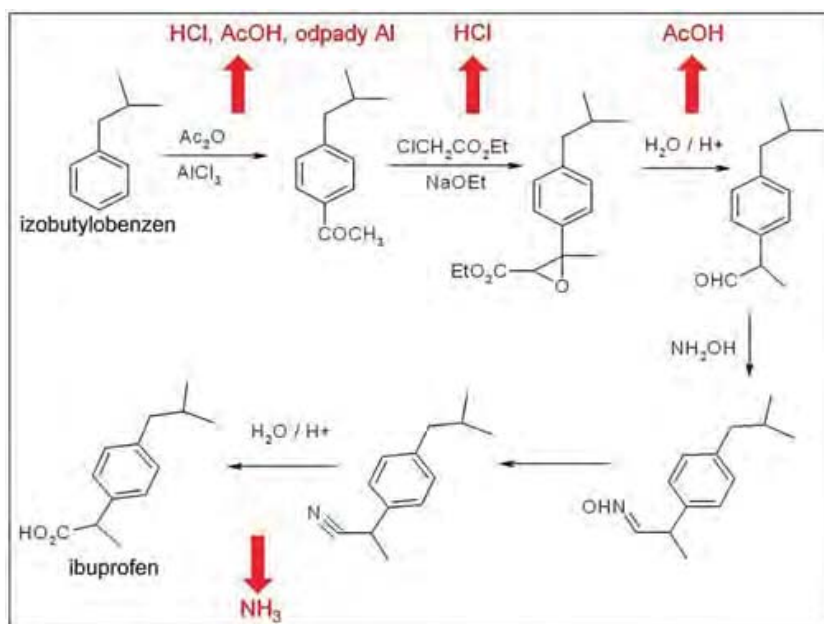
Ochrona środowiska i ludzkiego zdrowia są aktualnie traktowane jako najważniejsze. Ważne miejsce w działaniach na rzecz tej ochrony przypada chemii, która dokonując m.in. analizy zanieczyszczeń, coraz to dokładniejszymi metodami wpływa na ich ograniczenie lub nawet całkowitą likwidację. Dalszy postęp na tej drodze to pojawienie się nowego podejścia do zagadnień ochrony środowiska – zielonej chemii [24, 25].

Pojęcie *green chemistry* – zielonej chemii – zostało użyte po raz pierwszy przez Anastasa w 1991 roku w programie Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (US *Environmental Protection Agency* EPA). Zielona chemia jest to projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmieniają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji.

Praktyczna realizacja celów zielonej chemii opiera się na 12 zasadach [26]. Uzupełnieniem zasad zielonej chemii jest 12 zasad zielonej technologii [27] i 12 zasad zielonej inżynierii [28]. Ósma i dziewiąta zasada zielonej chemii zawierają w swojej treści pojęcia katalizatorów i reakcji katalitycznych, należy jednak zaznaczyć, że realizacja wszystkich 12 zasad jest ściśle powiązana ze zjawiskami katalizy.

Pierwsza zasada zielonej chemii mówi o tym, że lepiej zapobiegać tworzeniu zanieczyszczeń i odpadów, niż je unieszkodliwiać. Praktycznym przykładem re-

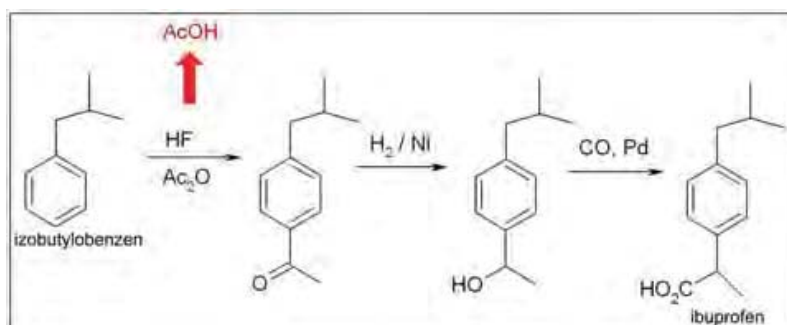
alizacji tej zasady jest synteza ibuprofenu, jednej z substancji aktywnych stosowanej w powszechnie dostępnych środkach przeciwbólowych. Oryginalny proces syntezy ibuprofenu opracowany w firmie Boots składa się z 6 etapów (rys. 16.).



Rys. 13. Klasyczna synteza ibuprofenu opracowana w latach 60. XX wieku przez angielską firmę BOOTS

Jest to metoda nieekonomiczna (ekonomia atomów <40%; ekonomia atomów jest miarą stosunku reagentów, które tworzą pożądany produkt; oznacza to, że z całkowitej masy substratu wytwarzane jest poniżej 40% produktu końcowego), a ponadto generowane są duże ilości odpadów.

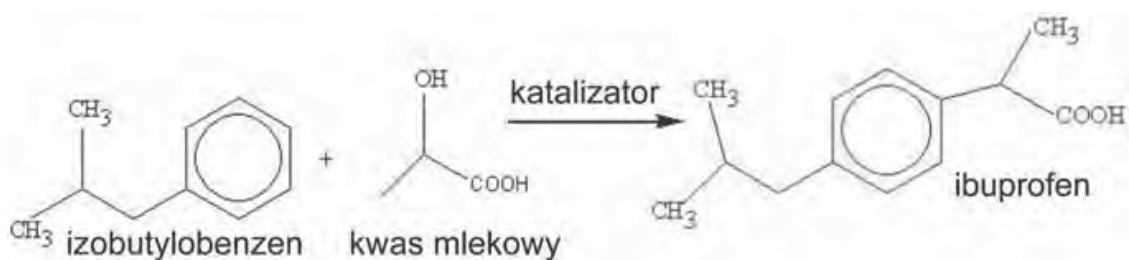
Po wygaśnięciu ochrony patentowej ibuprofenu opracowano nową, bardziej ekonomiczną metodę jego syntezy (rys. 14).



Rys. 14. Nowa synteza ibuprofenu opracowana w latach 90. XX wieku przez firmę BHC (obecnie BASF)

Proces ten składa się z trzech etapów i wykorzystuje się w nim ten sam związek wyjściowy. Znacząco zredukowana została ilość odpadów (z 60% teoretycznej masy substratów do 23%), a biorąc pod uwagę dalsze wykorzystanie powstającego kwasu octowego (jedynego produktu ubocznego), wydajność materiałowa sięga 99%. Ponadto wszystkie etapy przebiegają wobec katalizatorów.

Dalsza optymalizacja tego procesu powinna skutkować idealną syntezą jednoetapową (rys. 15).



Rys. 15. Jednoetapowa synteza ibuprofenu

Pojawia się jednak pytanie, czy jest ona możliwa do realizacji, a jeśli tak to jakiego należy użyć katalizatora? Jest to kolejny problem do rozwiązania.

Druga zasada zielonej chemii mówi o tym, że syntezy powinny być projektowane w taki sposób, aby do końcowego produktu wprowadzić jak najwięcej materiałów wyjściowych (ekonomia atomów). Ilustruje to poniższy przykład.

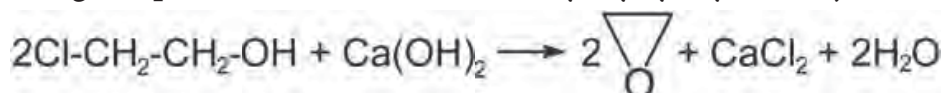
Przemysłowe otrzymywanie tlenku etylenu

I. Otrzymywanie metodą chlorową (metoda tradycyjna)

1. Pierwszy etap – otrzymywanie chlorohydryny etylenowej:



2. Drugi etap – odchlorowanie chlorohydryny etylenowej

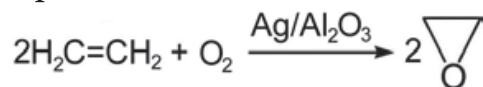


Odpady: wodny roztwór kwasu solnego (etap 1),
wodny roztwór chlorku wapnia (etap 2).

W przeliczeniu na 1 t produktu wytwarza się 3,0-3,5 t CaCl_2 .

II. Otrzymywanie tlenku etylenu w reakcji utleniania etylenu (metoda proponowana)

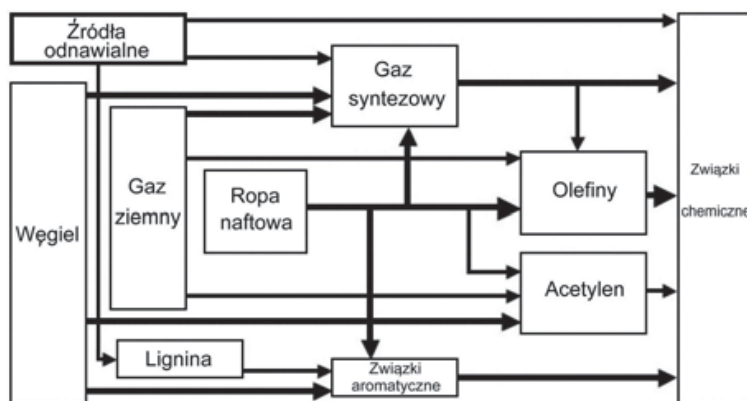
Utlenianie etylenu powietrzem lub tlenem:



Odpady: brak.

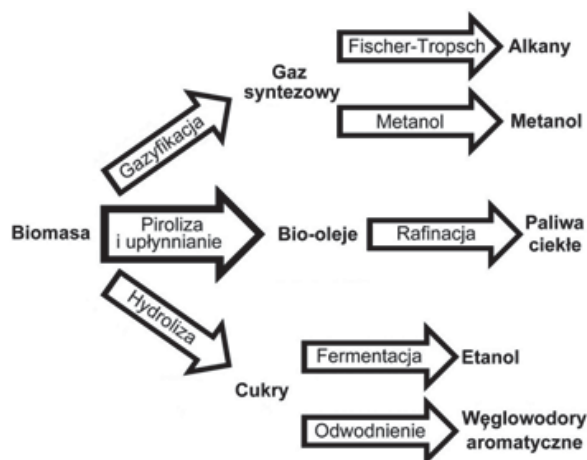
Proponowana synteza jest jednoetapowa, reakcja utlenienia przebiega w obecności katalizatora.

Kolejna z zasad zielonej chemii (zasada 7.) mówi o konieczności stosowania surowców odnawialnych (rys. 16).



Rys. 16. Surowce alternatywne dla przemysłu chemicznego [29]

Przy rosnącym zapotrzebowaniu na paliwa szczególnego znaczenia nabiera produkcja paliw ciekłych z biomasy (rys. 17) [30].



Rys. 17. Produkcja paliw ciekłych z biomasy [30]

W obu przypadkach (rys. 16 i 17) realizacja przedstawionych konwersji odbywa się przy udziale katalizatorów (dominują katalizatory heterogeniczne).

W dziewiątej zasadzie zielonej chemii mówi się o konieczności stosowania reakcji katalitycznych, które są między innymi wykorzystywane do:

- oczyszczania samochodowych gazów spalinowych (np. katalizatory trójfunkcyjne),
- wykorzystania ogniw paliwowych i zasilania wodorem,
- katalitycznego spalania,
- usuwania lotnych związków organicznych (VOC's – *volatile organic compounds*),
- usuwania NO₂ ze źródeł stacjonarnych,
- utylizacji i zagospodarowania CO₂,
- katalitycznego przetwarzania biomasy.

Powyżej przedstawione cele zostały już częściowo zrealizowane, jednak nadal pozostają kwestie, które czekają na swoje rozwiązanie. Należą do nich między innymi niżej przedstawione, tak zwane reakcje marzenie (*dream reactions*), których praktyczna realizacja wymaga znalezienia efektywnych katalizatorów.



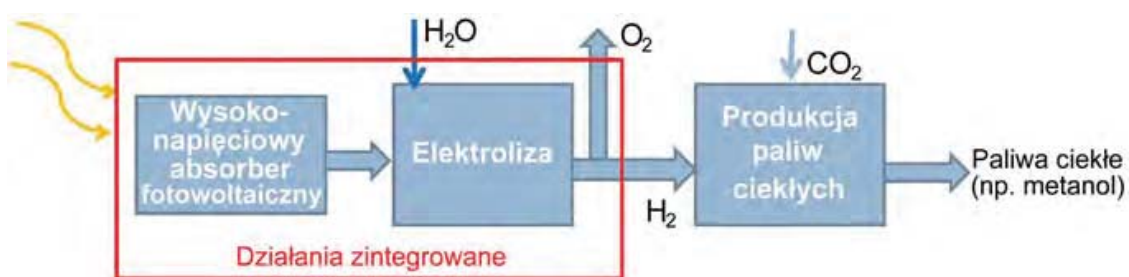
Ten ostatni przykład (sztuczna fotosynteza) wzbudza wiele kontrowersji w środowisku naukowym, ale jest jednocześnie przykładem procesu, który czeka na swoje rozwiązanie.

Departament Energii Stanów Zjednoczonych (*The United States Department of Energy – DOE*) w 2010 roku utworzył centrum naukowe i uruchomił program badań nad sztuczną fotosyntezą (rys. 18).



Rys. 18. Realizacja amerykańskiego programu naukowego związanego ze sztuczną fotosyntezą

Zakończenie pierwszego etapu badań długofalowych zaplanowano na rok 2026. Uzyskane wyniki (rys. 19) mają być punktem wyjścia do dalszych badań oraz komercjalizacji technologii.

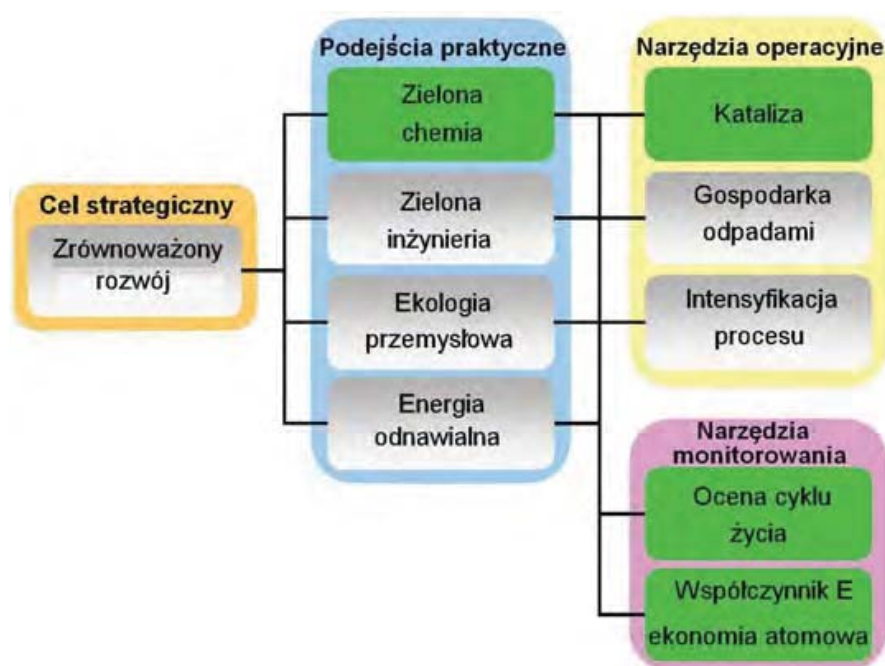


Rys. 19. Uproszczony schemat działań amerykańskiego programu naukowego nad problematyką związaną ze sztuczną fotosyntezą

Jednym z wielu problemów, który powinien znaleźć swoje rozwiązanie jest opracowanie formuły efektywnego katalizatora do konwersji wodoru i dwutlenku węgla (rys. 19).

Z przedstawionym powyżej projektem rząd amerykański wiąże duże nadzieje, o czym świadczy wypowiedź Prezydenta B. Obamy na spotkaniu w kalifornijskim instytucie technologicznym, w styczniu 2011 r.: „[...] naukowcy opracowują sposób przekształcenia energii słonecznej i wody na paliwo do naszych samochodów”.

Zielona chemia NIE JEST rozwiązaniem wszystkich problemów związanych ze środowiskiem, ALE jest najbardziej podstawowym podejściem zapobiegającym zanieczyszczeniu środowiska (rys. 20).



Rys. 20. Schemat operacyjny praktycznej realizacji idei zrównoważonego rozwoju [9]

Racjonalny rozwój naszej cywilizacji możliwy jest jedynie przez pełną realizację wyznaczonego celu strategicznego, jakim jest zrównoważony rozwój, z uwzględnieniem podejścia praktycznego i racjonalnym wykorzystaniem narzędzi operacyjnych (rys. 20).

Literatura

- [1] J. Ryczkowski, *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko* (pod red. J. Ryczkowskiego), Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów, 2012, ISBN 978-83-931292-8-7, str. 5.
- [2] J.N. Armor, *Catal. Today*, **163** (2011) 3–9.
- [3] J. Hagen, *Industrial catalysis. A practical approach*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006, pp 1–4.
- [4] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006, pp 4–7
- [5] L. Lloyd, *Handbook of industrial catalysts*, Springer, 2011, pp 1–3, 23–25.
- [6] B. Lindström, L.J. Pettersson, *CATTECH*, **7** (2003) 130–138.
- [7] A.J.B. Robertson, *Platinum Metals Rev.*, **19** (1975) 64–69.

- [8] A.E. Comyns, *Encyclopedic dictionary of named processes in chemical technology*, 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [9] G. Rothenberg, *Catalysis: concepts and green applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008 (www.catalysisbook.org).
- [10] H. Theorell, *Postępy biochemii*, **2** (1956) 299.
- [11] K.J. Laidler, *Pure Appl. Chem.*, **53** (1981) 753–771.
- [12] J.G. Calvert, *Pure Appl. Chem.*, **62** (1990) 2167–2219.
- [13] G. Svehla, *Pure Appl. Chem.*, **65** (1993) 2291–2298.
- [14] P. Muller, *Pure Appl. Chem.*, **66** (1994) 1077–1184.
- [15] [15] K.J. Laidler, *Pure Appl. Chem.*, **68** (1996) 149–192.
- [16] Compendium of chemical terminology. Gold book, ver. 2.3.3, 24.02.2014 (goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf).
- [17] M. Bowker, *The basis and applications of heterogeneous catalysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [18] J. Ościk, *Adsorpcja*, Wyd. 3, PWN, Warszawa, 1983.
- [19] F.C. Tompkins, *Chemisorpcja gazów na metalach*, PWN, Warszawa, 1985.
- [20] G.C. Bond, *Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowania*, PWN, 1979.
- [21] *Encyclopedia of chemical processing* (S. Lee, Ed.), Vol. 1, Taylor and Francis, New York, 2006, p. 346.
- [22] J. Ryczkowski, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, **82** (2003) 763.
- [23] P.J. Chenier, *Survey of industrial chemistry*, 3rd Ed., Kluwer Academic, New York, 2002.
- [24] T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Zaborski, *Zielona chemia*, Polska Akademia Nauk, Łódź, 2005.
- [25] B. Burczyk, *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- [26] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, USA 1999.
- [27] N. Winterton, *Green Chem.*, **3** (2001) G73–G75.
- [28] P.T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 94A–101A.
- [29] R. Hofer, J. Bigorra, *Green Chem. Rev. Lett.*, **1** (2008) 79–97.
- [30] G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Catal. Today*, **111** (2006) 119–132.