

ANNA TOKARSKA

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
Katedra Chemii, Technologii Nieorganicznej i Paliw
ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice
e-mail: anna.tokarska@polsl.pl

Wodorowe uszlachetnianie ciekłych produktów pirolizy odpadowych poliolefin

Cz. II. USZLACHETNIANIE FRAKCJI UZYSKANYCH W SKALI PRZEMYSŁOWEJ

Streszczenie — Artykuł stanowi II część opracowania dotyczącego wodorowego uszlachetniania produktów pirolizy odpadowych poliolefin. Poddano hydrowyściąganiu zarówno surowe produkty pirolizy prowadzonej w skali przemysłowej, jak i uzyskane z nich frakcje paliwowe. Otrzymane hydrowyściaganki były w 90 % odsiarczane i zawierały niewielką ilość związków nienasyconych. Najtrudniejsza do uszlachetnienia okazała się frakcja wrząca w zakresie wrzenia oleju napędowego. Procesy hydrokrakingu prowadzone na dwóch różnych katalizatorach nie dały spodziewanych rezultatów. Konwersja najcięższych składników frakcji popirolitycznych nie przekraczała 25 % mas. Przeprowadzono również próby uszlachetniania surowców w procesie hydrowyściągania z konwersją składników ciężkich, w obecności metanolu.

Słowa kluczowe: poliolefiny, piroliza, produkty ciekłe, hydrowyściąganie, hydrokraking.

HYDROREFINING OF THE LIQUID PRODUCTS OBTAINED IN THE PYROLYSIS OF WASTE POLYOLEFINS. Part II. REFINING OF LIQUID FRACTIONS FROM INDUSTRIAL SCALE PROCESSES

Summary — This paper is the second of a two-part series focusing on the hydrowyściąganie of waste polyolefin pyrolysis products. The fuel fractions as well as the crude products obtained in the industrial scale pyrolysis of these waste polyolefins have been subjected to the hydrowyściąganie process and the products evaluated. The hydrowyściąganie products were found to have undergone extensive desulfurization (90 wt. %) and contained minimal amounts of unsaturated compounds (Fig. 2–5). The fractions whose boiling points corresponded to that of diesel oil were the most difficult to undergo hydrowyściąganie. The hydrocracking process performed over two different types of catalysts did not produce the anticipated results. The conversion of the heaviest components of the pyrolysis fractions did not exceed 25 wt. %. The hydrowyściąganie process of the raw materials in combination with the conversion of the heavy components has also been performed in the presence of methanol.

Keywords: polyolefins, pyrolysis, liquid products, hydrowyściąganie, hydrocracking.

Pierwsza część artykułu [1] dotyczyła badań nad wodorowym uszlachetnianiem ciekłych produktów pirolizy odpadowych poliolefin prowadzonej w warunkach laboratoryjnych. Celem uwodorniania było wysycenie obecnych w surowcach składników nienasyconych.

Kontynuując badania przeprowadzono próby uszlachetniania produktów pochodzących z realizowanej przemysłowo kopirolizy odpadowych poliolefin i olejów technologicznych (maszynowych, smarowych, parafinowych, itp.). Udział tworzyw we wsadzie do przemysłowego reaktora wynosił 20–40 % mas. [2, 3]. W wyniku kopirolizy uzyskuje się produkty ciekłe lub częściowo

krystalizujące o zawartości 30–40 % mas. węglowodorów nienasyconych, a więc mniejszej niż w przypadku pirolizy samych poliolefin. Na skutek pirolitycznego rozkładu olejów, w produktach obecna jest także siarka w ilości 0,2–0,4 % mas. a także związki aromatyczne w ilości nieprzekraczającej 20 % mas. Charakterystyka destylacyjna otrzymanych w wyniku kopirolizy produktów jest niekorzystna, gdyż 55–70 % obj. składników destyluje w temperaturze wyższej niż 360 °C. Uszlachetnienie ich, umożliwiające zastosowanie w charakterze komponentów paliw silnikowych, powinno zatem obejmować hydrowyściąganie polegającą na usunięciu siarki (do

poziomu 10 ppm) i związków nienasyconych lub, co wydaje się korzystniejsze, hydrokraking, pozwalający w jednym procesie na osiągnięcie odsiarczenia i zwiększenia udziału składników bardziej lotnych, destylujących do temp. 360 °C [4]. Uszlachetnianie takie można realizować według trzech wariantów, mianowicie:

wariant I — hydorafinacja bez poprzedniej destylacji surowca [4];

wariant II — wstępna destylacja na frakcje o temperaturze wrzenia z zakresu wrzenia paliw i następna, odrębna hydorafinacja każdej z frakcji [2, 5];

wariant III — hydrokraking produktu pirolizy [6–8].

W poniższym artykule przedstawiono wyniki badań nad uszlachetnianiem przemysłowych produktów pirolizy, realizowanym według wymienionych wariantów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniom poddano dwa produkty przemysłowej koprolizy odpadowych poliolefin i olejów technologicznych, realizowanej w instalacji byłej firmy Agrob Eko w Zabrze. Obydwa produkty (surowce do badań) oznaczone P I i P II to ciemnobrunatne cieczki o charakterystycznym zapachu, częściowo krystalizujące już w temp. ok. 15 °C.

T a b e l a 1. Właściwości materiałów do badań

T a b l e 1. The properties of the studied materials

Cecha	P I	P II	Fracje paliwowe		
			FB	FO	PC
Uzysk frakcji po wstępnej destylacji surowego produktu koprolizy, % mas.	—	—	8,5	36	55,5
Gęstość, d_{20}^4 (PN-66/C-04004), g/cm ³	0,848	0,825	0,748	0,836	—
Współczynnik załamania światła, n_D^{20}	1,470	1,461	1,421	1,466	—
Masa molowa, M_{sr} (PN-64/C-0530-02), g/mol	281	228	120	190	313
Liczba jodowa, LJ (PN-67/C-04068), g J ₂ /100 g	22	32	50	27	17
Zawartość składników nienasyconych (PN-72/C-96026), % mas.	24,0	28,7	23,6	20,2	21,0
Zawartość składników ulegających sulfonowaniu (PN-72/C-96026), % mas.	30	32	30	25	—
Zawartość składników aromatycznych (PN-72/C-96026), % mas.	6,0	3,3	6,4	8,0	—
Zawartość siarki (PN-80/C-97087), % mas.	0,45	0,25	0,15	0,35	0,90

Z firmy Agrob Eko pochodziły również frakcje ze wstępnego rozdestylowania mieszaniny otrzymanej w wyniku koprolizy:

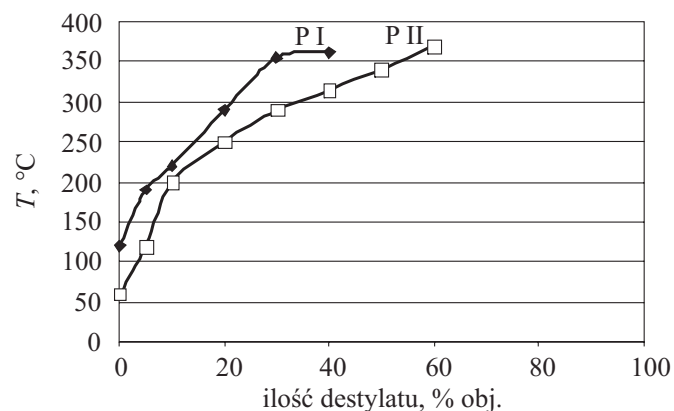
FB — frakcja wrząca w temp. <200 °C, komponent benzyny,

FO — frakcja wrząca w temperaturze z zakresu 200–360 °C, komponent oleju napędowego,

PC — pozostałość destylująca w temperaturze wyższej niż 360 °C.

Właściwości fizykochemiczne surowców przedstawiono w tabeli 1.

W ramach opisywanych badań przeprowadzono również destylacje normalne surowców P I i P II (rys. 1)



Rys. 1. Krzywe destylacyjne surowców P I i P II

Fig. 1. The distillation curves for P I and P II

stwierdzając, że udział w każdym z nich frakcji o temperaturze wrzenia benzyny (<200 °C) nie przekracza 10 % obj., zaś składników wrzących w temperaturze >360 °C: w P I jest ok. 70 % obj., w P II — ok. 40 % obj.

Metodyka badań

Wodorowe uszlachetnianie surowców prowadzono w przepływowej aparaturze, w reaktorze ze stałym złożem katalizatora [1]. W procesach hydorafinacji stosowano przemysłowy katalizator CoMo. Warunki prowadzenia procesów były następujące: temperatura 300–370 °C, ciśnienie 5–8 MPa, obciążenie masowe katalizatora 0,5–1,5 h⁻¹, zużycie wodoru 200 m³/m³ surowca.

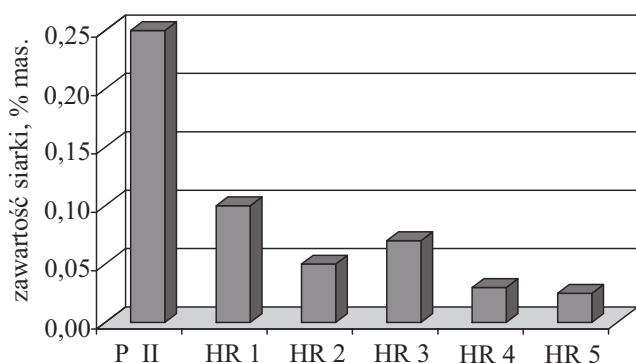
Procesy hydrokrakingu realizowano wobec dwóch katalizatorów NiW. Pierwszy z nich, oznaczony symbolem K I opracowano na Politechnice Wrocławskiej z przeznaczeniem do konwersji policyklicznych węglowodorów aromatycznych [9], drugi, oznaczony symbolem HC-26, to katalizator przemysłowy. Hydrokraking przebiegał w temperaturze z zakresu 330–420 °C, pod ciśnieniem 6–8 MPa i przy obciążeniu masowym katalizatora 2–2,4 h⁻¹.

Efektywność procesów uszlachetniania oceniano na podstawie zawartości w produkcie siarki, składników nienasyconych bądź ulegających sulfonowaniu. Badania prowadzono wg odpowiednich norm (por. tabela 1).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Hydrowerfinacja – wariant I

Hydrowerfinację surowca P II prowadzono pod stałym ciśnieniem 6 MPa i w zmiennej temperaturze z zakresu 300–370 °C. Wydajność procesu wynosiła średnio 80 % obj. Produkty były jaśniejsze niż surowiec i pozbawione charakterystycznego, nieprzyjemnego zapachu.



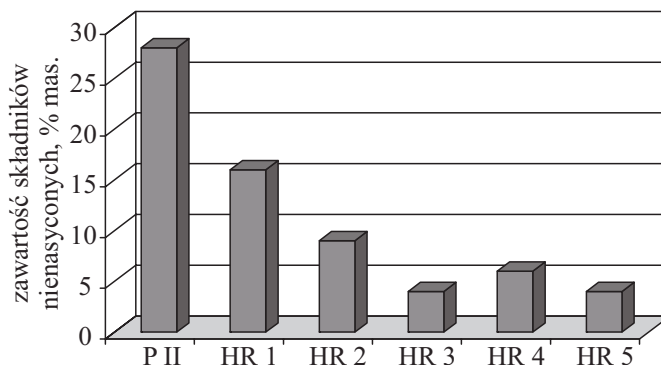
Rys. 2. Zawartość siarki w surowcu P II i w produktach jego rafinacji (HR)

Fig. 2. The sulfur content in P II and in its hydrowerfinating (HR) products

Jak widać na rys. 2 hydrowerfinacja umożliwia usunięcie znacznej ilości siarki obecnej w surowcu, a stopień odsiarczenia zależy od temperatury w jakiej prowadzi się proces. W temperaturze wyższej niż 350 °C (HR5, rys. 2) osiągnięto najwyższy stopień odsiarczenia, usunięto bowiem z surowca P II ok. 90 % mas. siarki.

W żadnym z procesów nie udało się natomiast całkowicie uwodornić składników nienasyconych (rys. 3). Poza hydrowerfinatem uzyskanym w temp. 300 °C (HR1), w pozostałych udział związków nienasyconych wynosił 4–8 % mas.

Na podstawie krzywych destylacyjnych hydrowerfinatów, mających przebieg podobny do przebiegu krzywej destylacyjnej surowca P II można stwierdzić, że przeprowadzone procesy hydrowerfinacji nie wpłynęły na skład frakcyjny produktów.



Rys. 3. Zawartość składników nienasyconych w surowcu P II i w produktach jego hydrowerfinacji

Fig. 3. The amount of unsaturated components in P II and in its hydrowerfinating products

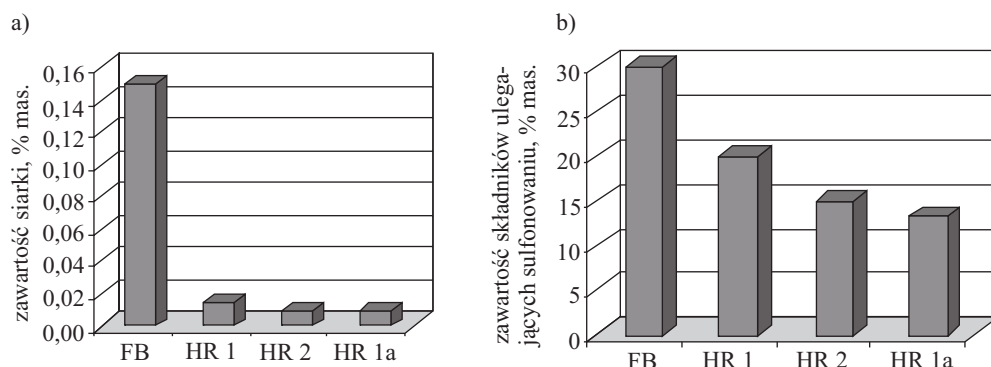
Hydrowerfinacja – wariant II

Hydrowerfinację frakcji paliwowych FB i FO prowadzono jednostopniowo (HR1, rys. 4), dwustopniowo (HR2, rys. 4) lub jednostopniowo, w warunkach połowicznego obciążenia katalizatora (HR1a, rys. 4).

Temperatura procesów wynosiła 350–360 °C, ciśnienie 7–8 MPa, obciążenie masowe katalizatora w dwóch pierwszych przypadkach 1 h⁻¹, w trzecim zaś 0,5 h⁻¹.

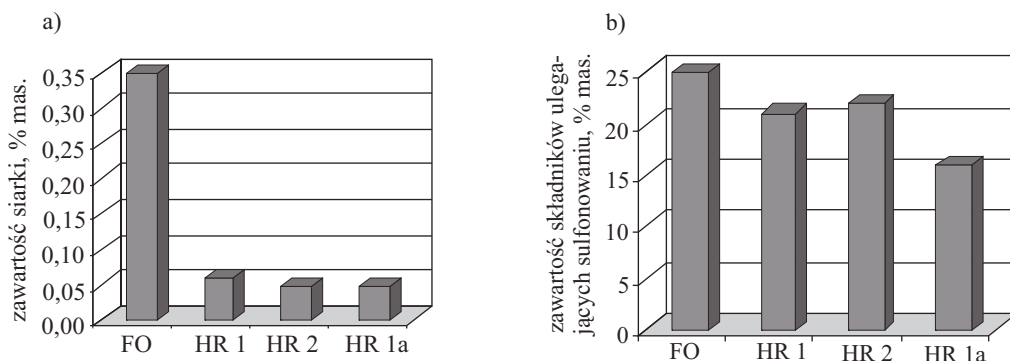
Hydrowerfinaty otrzymywano z wydajnością 65–75 % obj. Efektywność hydrowerfinacji określano na podstawie zawartości w produkcie siarki i związków ulegających sulfonowaniu, gdyż wobec niewielkiego udziału składników aromatycznych w obu frakcjach (tabela 1) oraz nieprecyzyjnych wyników oznaczeń liczby jodowej i średniego ciężaru cząsteczkowego (analiz koniecznych do oceny zawartości związków nienasyconych) wielkość tę uznano za miarę zawartości związków nienasyconych.

Jednostopniowa hydrowerfinacja przy obciążeniu katalizatora równym 1 h⁻¹ pozwala na usunięcie ok. 95 % mas. obecnej w surowcu siarki i nasycenie ok. 45 % mas. składników ulegających sulfonowaniu (rys. 4). Skuteczność hydrowerfinacji poprawia przeprowadzenie jej w dwóch etapach bądź też zmniejszenie obciążenia katalizatora. Najlepsze jakościowo produkty uszlachetniania zawierały 0,01 % mas. siarki, co jest jednak zbyt dużo w stosunku



Rys. 4. Efektywność hydrowerfinacji frakcji benzynowej FB: a) zawartość siarki, b) zawartość składników ulegających sulfonowaniu

Fig. 4. The efficiency of the hydrowerfinating of petrol fractions (FB): a) amount of sulfur, b) amount of sulfurized components



Rys. 5. Efektywność hydrotrefinacji frakcji olejowej FO: a) zawartość siarki, b) zawartość składników ulegających sulfonowaniu

Fig. 5. The efficiency of the hydrotreating of oil fractions (FO): a) amount of sulfur, b) amount of sulfurized components

do dopuszczalnej wartości określonej normami (50 ppm). Udział składników ulegających sulfonowaniu (nienasyconych i aromatycznych) nie przekraczała 15 % mas.

Frakcja olejowa (FO) okazała się mało podatna na wodorowe uszlachetnienie (rys. 5). Maksymalny stopień usunięcia siarki, tj. ok. 85 % mas. pierwotnego udziału, osiągnięto podczas hydrotrefinacji dwustopniowej. Frakcja po procesie uszlachetniania zawiera jeszcze 0,05 % mas. siarki, co dyskwalifikuje ją w roli komponenta oleju napędowego. Zaobserwowano również nieznaczne zmniejszenie udziału związków ulegających sulfonowaniu. Najlepszy efekt uzyskano w procesie hydrotrefinacji prowadzonej w warunkach zmniejszonego obciążenia katalizatora (próbka HR1a). Na podstawie gęstości rafinowanej frakcji olejowej i jej średniej temperatury wrzenia wyznaczono orientacyjną liczbę cetanową LC (według normy PN-57/C-04031). Jej wartość LC = 60 świadczy o dużej zawartości n-parafin.

Przetworzenie pozostałości po hydrotrefinacji

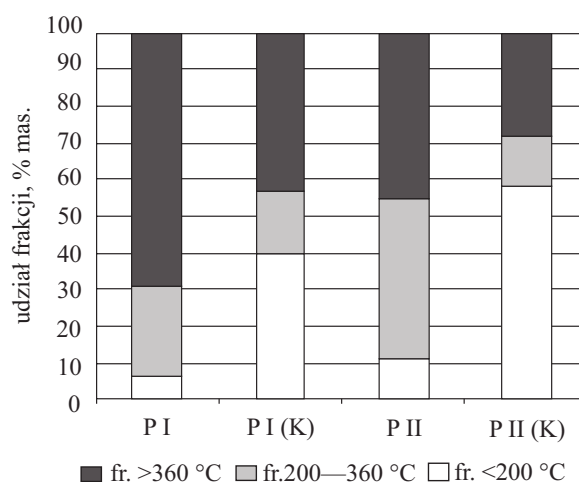
Realizacja wodorowego uszlachetniania frakcji przemysłowych z kopiolizy odpadowych poliolefin i olejów, według wariantu II, stwarza problem wykorzystania zasiarzonej pozostałości, wrzącej w temperaturze wyższej niż 360 °C. Uzupełnieniem badań były zatem próby ciśnieniowej konwersji tej pozostałości w obecności metanolu jako czynnika donorowodorowego.

Konwersję realizowano w autoklawie opisanym w [1]. Przeprowadzono dwa procesy, jeden termiczny bez udziału katalizatora, drugi z dodatkiem 3 % mas. świeżego katalizatora CoMo, w założonej temperaturze 400 °C i pod roboczym ciśnieniem (wytworzonym przez gazy i pary) 15–17 MPa. W mieszaninach poreakcyjnych występowały dwie fazy – produktu głównego i metanolu, oddzielanego destylacyjnie. W wyniku bezkatalizacyjnego uwodorniania uzyskano produkt z wydajnością ok. 78 % mas. zawierający ok. 33 % mas. frakcji wrzącej w temp. <360 °C, w tym 8 % mas. frakcji wrzącej w temperaturze z zakresu wrzenia benzyny. Całkowitą konwersję pozostałości osiągnięto w wyniku procesu z wykorzystaniem katalizatora. Co prawda produkt otrzymano z mniejszą wydajnością (ok. 65 % mas.), ale destylujący w całości w temp. <360 °C. Blisko 86 % mas. tego produktu stanowiła frakcja wrząca w temperaturze z zakresu

wrzenia oleju napędowego. W obu przypadkach produkty ciekłe zawierały dwukrotnie więcej składników nienasyconych niż surowce, co świadczy o tym, że wodoru pochodzącego z rozkładu metanolu jest zbyt mało, aby uwodornić nienasycone związki tworzące się w wyniku wtórnych procesów pirolizy.

Procesy hydrokrakingu – wariant III

Procesy hydrokrakingu przeprowadzono w celu zbadania możliwości zwiększenia uzysku frakcji paliwowych z wyjściowych surowców. Surowiec P I poddawano hydrokrakingowi głównie na katalizatorze przemysłowym HC 26 (poza jednym procesem, który dla porównania realizowano na katalizatorze K I), a surowiec P II wyłącznie na katalizatorze K I. Na każdym katalizatorze przeprowadzono 8 odrębnych procesów. Łączny czas pracy każdego katalizatora wynosił 20 h. Określano wpływ czasu pracy katalizatorów, temperatury i ciśnienia na efektywność hydrokrakingu, wyrażoną zawartością w produkcie frakcji o temperaturze wrzenia z zakresu wrzenia paliw. Pierwsze próby przebiegające na świeżych katalizatorach, w temp. 330 °C i pod ciśnieniem 6 MPa były bardzo efektywne. Otrzymano produkty



Rys. 6. Skład frakcyjny surowców P I i P II oraz produktów pierwszego procesu hydrokrakingu [P I (K) i P II (K)]

Fig. 6. The fractional composition of P I and P II and the products of the first hydrocracking process [P I (K) and P II (K)]

z wydajnością 70 % w przypadku surowca P I i 86 % – surowca P II, jasne i pozbawione nieprzyjemnego zapachu. Ich destylacja wykazała znaczny wzrost udziału frakcji paliwowych, zwłaszcza najlżejszej, destylującej do temp. 200 °C (rys. 6).

Jak widać konwersji do frakcji paliwowych uległo 40 % najcięższych składników surowców P I i P II, natomiast udział frakcji o temperaturze wrzenia z zakresu wrzenia benzyn, w przypadku surowca P I wzrósł ośmiokrotnie, zaś w przypadku surowca P II – pięciokrotnie. Otrzymane frakcje benzynowe poddano kompleksowej analizie w laboratorium EkoNaft Sp. z o.o. w Trzebini. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości frakcji benzynowych w produktach pochodzących z hydrokrakingu oraz wymagania jakościowe określone dla tego typu paliw

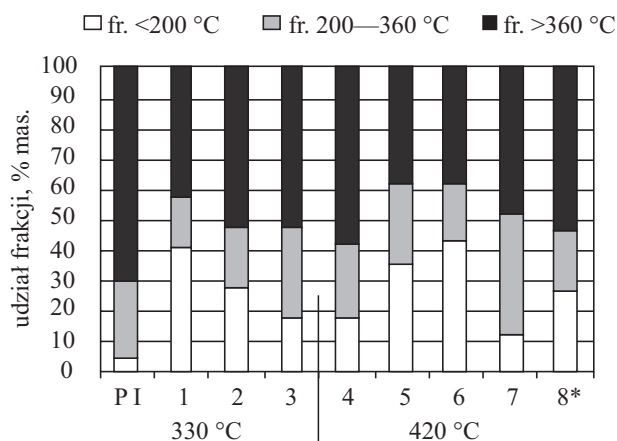
Tabela 2. The properties of the petrol fractions in the products obtained in hydrocracking and the requirements for quality for this type of fuel

Cecha	Frakcja po hydrokrakingu P I	Frakcja po hydrokrakingu P II	Wymagania określone dla benzyn silnikowych
Zawartość siarki, ppm	26,6	16,0	50–10 10,0–50,0
Zawartość olefin, % obj.	0,5	0,0	maks. 80,0
Zawartość węglowodorów aromatycznych, % obj.	16,2	14,5	maks. 35,0
Zawartość benzenu, % obj.	1,6	1,3	maks. 1,0
Liczba oktanowa wyznaczona doświadczalnie	79	80	95–98
Udział składników wrzących w temp.:			
– do 100 °C, % obj.	50	40,3	min. 46
– do 150 °C, % obj.	80	82	min. 75

Pod względem zawartości siarki i składu grupowego, frakcje pochodzące z hydrokrakingu spełniają wymagania stawiane benzynom. Mimo nieznacznie przekroczonej zawartości benzenu i zbyt małej liczby oktanowej mogą być cennym dodatkiem do tego typu paliw.

Oznaczono liczby cetanowe frakcji o temperaturze wrzenia z zakresu wrzenia olejów napędowych. Przybierają one, odpowiadające wymaganiom i zaleceniom Unii Europejskiej, ale niespełniające obowiązujących norm, wartości 50–60.

Efektywność katalizatorów w kolejnych procesach niestety stopniowo malała. W przypadku surowca P I i katalizatora HC 26, po dwóch kolejnych procesach, a więc po ok. 5 h pracy katalizatora uzyskano produkt z większą wydajnością niż w procesie pierwszym (ok. 75 % obj.) ale zawierający dwukrotnie mniej, bo ok. 18 % obj., frakcji wrzącej w temp. <200 °C. Ponownie wzrost efektywności osiągnięto w wyniku podniesienia

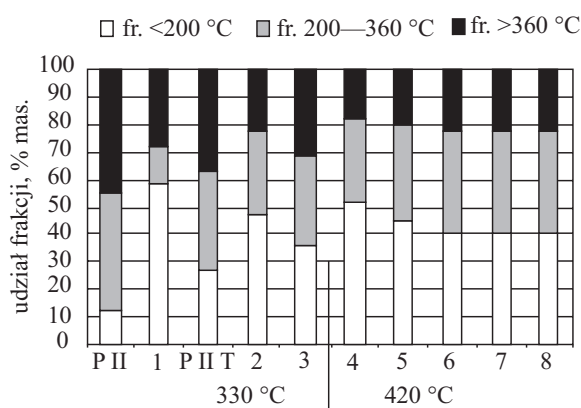


Rys. 7. Skład frakcyjny surowca P I i produktów kolejnych procesów hydrokrakingu (1–8* numery procesów, 8* – proces prowadzony pod ciśnieniem 8 MPa)

Fig. 7. The fractional composition of P I and the products of successive hydrocracking processes (1 – 8* process numbers, 8* – process performed under pressure 8 MPa)

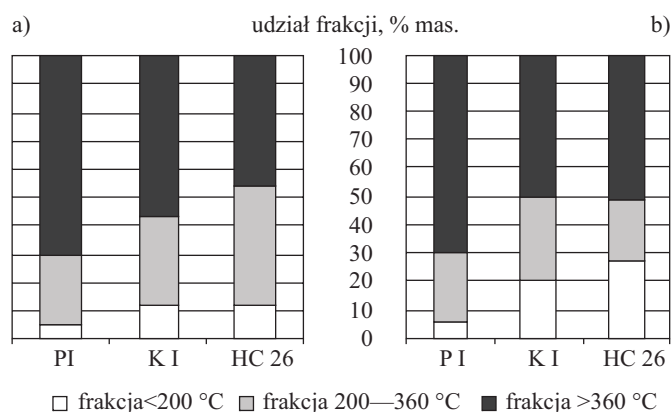
temperatury procesu do 420 °C. W ostatnim, ósmym procesie dodatkowo zastosowano ciśnienie 8 MPa. Skład frakcyjny produktów hydrokrakingu surowca P I przedstawia rys. 7.

W przypadku surowca P II wystąpiły trudności w podawaniu go do reaktora, spowodowane częściową jego krystalizacją. Dlatego przed każdym procesem rozcieńczano surowiec toluenem w ilości 20 % obj., ale w wyniku tej operacji zmieniał się jego skład frakcyjny. Po trzech kolejnych procesach (ok. 6 h pracy katalizatora) podwyższono temperaturę. Zaobserwowano, że składy frakcyjne produktów trzech ostatnich procesów (5–8) były bardzo podobne. Ostatecznie, po 16 h pracy katalizatora otrzymano produkt, w którym udział najlżejszej frakcji, wrzącej w temp. <200 °C wynosił (po odliczeniu dodane-



Rys. 8. Skład frakcyjny surowca P II i produktów kolejnych procesów hydrokrakingu (P II T – surowiec rozcieńczony toluenem, 1–8 numery procesów)

Fig. 8. The fractional composition of P II and the products of successive hydrocracking processes (P II T – the raw material diluted with toluene, 1–8 process numbers)



Rys. 9. Efektywność użytych katalizatorów hydrokrakingu K I oraz HC 26, prowadzonego pod ciśnieniem: a) 6 MPa, b) 8 MPa

Fig. 9. The performance of K I and HC 26 hydrocracking catalysts in the reactions performed under pressure: a) 6 MPa, b) 8 MPa

go toluenu) ok. 20 % mas., a więc blisko dwukrotnie więcej niż w surowcu. Zwiększenie zawartości tej frakcji odbyło się kosztem najcięższych składników, gdyż udział frakcji wrzącej w temperaturze z zakresu 200–360 °C nie zmienił się (rys. 8).

Na podstawie zmian składu frakcyjnego produktów hydrokrakingu surowca P I, prowadzonego w temp. 450 °C i pod różnym ciśnieniem, porównano skuteczność działania obu, stosowanych w procesach katalizatorów, K I oraz HC 26 (rys. 9). W próbach tych katalizatory miały za sobą kilkanaście godzin pracy.

T a b e l a 3. Właściwości fizykochemiczne produktów hydrokrakingu surowca P I, prowadzonego wobec katalizatorów K I lub HC 26

T a b l e 3. The physicochemical properties of the products obtained in the hydrocracking of P I performed over K I or HC 26 catalysts

Cecha	Produkt otrzymany na katalizatorze K I (450 °C, 8 MPa)	Produkt otrzymany na katalizatorze HC 26 (450 °C, 8 MPa)
Gęstość, g/cm ³	0,830	0,825
n_D^{20}	1,461	1,456
M_{sp} , g/mol	228	182
Liczba jodowa, LJ, g J ₂ /100 g	5,5	7,0
Zawartość związków ulegających sulfonowaniu, % mas.	15	20
Zawartość siarki, % mas.	nie oznaczano	nie oznaczano

Jak widać, w procesach realizowanych pod ciśnieniem 6 MPa bardziej efektywny był katalizator HC 26. Uzyskano większą konwersję najcięższych składników

zawartych w wyjściowym surowcu, a w produkcie większy udział frakcji o temperaturze wrzenia oleju napędowego. Podwyższenie ciśnienia zmniejsza różnice w aktywności katalizatorów. Widać jednak, że katalizator HC 26 w takich warunkach ukierunkowuje proces hydrokrakingu na tworzenie się składników destylujących do 200 °C. Znajduje to potwierdzenie we właściwościach fizykochemicznych produktów (tabela 3).

PODSUMOWANIE

Produkty ciekłe uzyskane w warunkach przemysłowych w wyniku kopiolizy odpadowych tworzyw poliolefinowych i olejów technologicznych zawierają 0,2–0,5 % mas. siarki i 50–70 % mas. składników ciężkich, destylujących w temp. >360 °C. Przeprowadzone procesy hydrowyafinacji, zarówno produktu o szerokim zakresie temperatury wrzenia (wariant I), jak i otrzymanych z niego surowych frakcji paliwowych (wariant II) pozwoliły na usunięcie ponad 90 % siarki, jednak pozostałe 100 ppm jest wartością większą niż określona normami dla paliw (50 ppm).

Hydrowyafinacja nie zmieniła składu frakcyjnego produktów, w hydrowyafinatach nadal pozostaje 50–70 % mas. frakcji wrzącej w temp. >360 °C. Podobnie w przypadku wariantu II, gdzie ciężka pozostałość po wstępnej destylacji jest dodatkowo bardzo zaszczona. Pierwsze podjęte próby hydrokrakingu w obecności świeżych katalizatorów umożliwiły konwersję ok. 40 % mas. najcięższych składników surowców wyjściowych, głównie do frakcji benzynowych o parametrach jakościowych odpowiadających wymaganiom norm określonych dla tego typu paliwa. Po kilkunastu godzinach pracy katalizatorów stopień konwersji składników destylujących w temp. >360 °C jednak zmniejszył się do 25 % mas. w przypadku wyżej wrzącego surowca P I.

Przedstawione badania były częściowo finansowane ze środków na naukę, w ramach projektu zamawianego PBZ-MNiSW-5/3/2006.

LITERATURA

1. Tokarska A.: *Polimery* 2011, **55**, nr 6, 484.
2. Mianowski A., Tokarska A.: *Chemik* 2005, **48**, 367.
3. Siudyga T., Mianowski A., Wojtowicz E.: *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej* 2005, nr 22, 563.
4. *Pat. PL* 192 014 (2006).
5. Tokarska A.: *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej* 2005, nr 22, 555.
6. Mianowski A., Tokarska A.: *Przem. Chem.* 2005, **84**, 829.
7. Tokarska A.: *Wydawnictwo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej* 2008, zeszyt 16, 303.
8. Tokarska A.: *Rocznik Ochrony Środowiska* 2008, **10**, 533.
9. *Pat. PL* 162 521 (1993).

Otrzymano 15 VII 2010 r.