

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA – KRAKÓW
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW

mgr inż. Grzegorz Wysopal

**Badania związków przyczynowo-skutkowych
spalania benzyn silnikowych w zakresie
zanieczyszczeń silnika o zapłonie iskrowym**

Rozprawa doktorska

Promotor
Prof. nadzw. dr hab. inż. Janusz Jakóbiec

Kraków 2011

Spis treści

	str.
1. WSTĘP	6
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
2.1. Paliwa do silników o zapłonie iskrowym (ZI)	7
2.2. Wymagania dotyczące benzyn silnikowych	8
2.2.1. Trwałość chemiczna benzyn silnikowych	12
2.2.2. Rola i znaczenie dodatków uszlachetniających w benzynach silnikowych	14
2.2.3. Komponowanie benzyn silnikowych	16
2.2.4. Rozwój technologii benzyn silnikowych w Polsce i na świecie	19
2.3. Podstawy procesów spalania w silniku o ZI	23
2.3.1. Proces powstawania mieszanki paliwowo-powietrznej	26
2.3.2. Spalanie benzyn w silniku o ZI	28
2.3.3. Podstawowe parametry fizykochemiczne benzyn kształtujące proces spalania w silniku o ZI	30
2.3.4. Wpływ komponentów benzyn silnikowych i produktu finalnego na proces tworzenia osadów w silniku	32
2.3.5. Wpływ osadów paliwowych na pracę silnika o ZI	35
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	40
3.1. Uzasadnienie podjęcia tematu badań	40
3.2. Teza pracy	40
3.3. Cel i zakres badań	41
3.4. Metodyka badań	41
3.4.1. Komponenty rafineryjne węglowodorowe benzyn silnikowych	45
3.4.2. Wpływ składu węglowodorowego benzyn silnikowych na zanieczyszczenie silnika	46
3.4.3. Badania benzyn silnikowych w zakresie oceny stabilności chemicznej	48
3.4.3.1. Benzyna węglowodorowa 95	49
3.4.3.2. Wpływ formuł benzyn węglowodorowych z dodatkiem związków tlenowych	50
3.4.3.3. Badania rafineryjnej formuły komponentowej paliw etanolowych w zakresie oceny skłonności do zanieczyszczenia zaworów dolotowych i komór spalania silnika	54
3.4.3.4. Wpływ udziału etanolu na parametry jakościowe benzyny węglowodorowej z dodatkiem 10%(V/V) etanolu	57
3.4.3.5. Wpływ wybranych właściwości fizykochemicznych benzyny etanolowej E85 na pracę silnika o ZI	63
3.5. Testy silnikowe w zakresie zanieczyszczenia zaworów dolotowych i komór spalania silnika o ZI	72
3.5.1. Test silnikowy Mercedes Benz M102E – benzyna węglowodorowa 95	73
3.5.2. Test silnikowy Mercedes Benz M111 – benzyna węglowodorowa 95	74
3.5.3. Test silnikowy Mercedes Benz M102E – benzyna węglowodorowa z dodatkiem 5%(V/V) etanolu	76
3.5.4. Test silnikowy Mercedes Benz M111 – benzyna węglowodorowa z dodatkiem 5%(V/V) etanolu	78
3.5.5. Omówienie wyników badań	79

3.6. Testy drogowe – badania eksploatacyjne benzyn silnikowych	80
3.6.1. Benzyna węglowodorowa 95 – ocena skuteczności pracy dodatku detergentowego	80
3.6.1.1. Ocena chemiczna osadów paliwowych	84
3.6.2. Benzyna węglowodorowa 95 z dodatkiem 5%(V/V) etanolu	87
3.6.2.1. Analiza chemiczna osadów paliwowych	94
3.6.3. Benzyna skomponowana wg zaleceń Dyrektywy Unii Europejskiej 2003/30/EC	97
3.6.4. Wpływ zanieczyszczenia silnika o ZI na wielkość emisji toksycznych składników spalin	104
3.6.4.1. Pomiar emisji toksycznych składników spalin z samochodów napędzanych benzyną węglowodorową 95 i benzyną z dodatkiem 5%(V/V) etanolu	107
3.6.4.2. Pomiar emisji toksycznych składników spalin z samochodów napędzanych benzyną silnikową skomponowaną wg zaleceń Dyrektywy Unii Europejskiej 2003/30/EC	111
4. PODSUMOWANIE	115
5. WNIOSKI	117
6. LITERATURA	118

Wykaz skrótów i oznaczeń

A	– współczynnik rozkładu żywic
CEC	– Co-ordinating European Council
CH ₃ OH	– metanol
C ₂ H ₅ OH	– etanol
C ₃ H ₇ OH	– izopropanol
C ₂ H ₅ CH(OH)CH ₃	– butanol
(CH ₃) ₃ COH	– tertbutanol
CO	– tlenek węgla
CO ₂	– dwutlenek węgla
DIPE	– eter izopropylowy
E85	– benzyna etanolowa zawierająca 85%(V/V) etanolu i 15%(V/V) benzyny węglowodorowej
EN	– norma europejska
ETBE	– eter etylo-tert-butylowy
EUDC	– Extra Urban Driving Cycle (Test pozamiejski)
FFVs	– Flexible Fuel Vehicles (pojazdy o elastycznym zasilaniu paliwem)
g _e	– jednostkowe zużycie paliwa
G _t	– godzinowe zużycie paliwa
GDI	– Gasoline Direct Injection (bezpośredni wtrysk paliwa)
Lo	– stała stechiometryczna paliwa
LO	– liczba oktanowa
LOB	– liczba oktanowa badawcza
LOM	– liczba oktanowa motorowa
m	– masa osadu w komorze spalania
M _e	– moment efektywny silnika
MPI	– Multi Point Injection (wielopunktowy wtrysk paliwa)
MTBE	– eter metylo-tert-butylowy
m _r	– masa powietrza rzeczywiście zawartego w rozpatrywanej mieszance
m _t	– masa powietrza teoretycznie potrzebna do całkowitego spalania paliwa
n	– prędkość obrotowa silnika
N _e	– moc efektywna silnika
NEDC	– New European Driving Cycle (Europejski cykl jezdny)
NCW	– Narodowy Cel Wskaźnikowy
NO _x	– tlenki azotu
OBD	– On Board Diagnostic (System diagnostyki pokładowej)
^o OWK	– stopień obrotu wału korbowego
p _e	– ciśnienie efektywne w cylindrze silnika
PM	– Particulate Matter (cząstki stałe)
PTBE	– eter izopropylotertbutylowy
RVP	– prężność par
TAME	– eter tertamylotertbutylowy
TBA	– alkohol tertbutylowy
t _{pd}	– temperatura początku destylacji

t_{kd}	– temperatura końca destylacji
t_{50}	– temperatura oddestylowania 50% paliwa
t_{90}	– temperatura oddestylowania 90% paliwa
T	– temperatura w cylindrze
TWC	– trójdrożny katalizator (Three-Way Catalyst)
UDC	– Urban Driving Cycle (Test miejski)
VOC	– lotne związki organiczne (Volatile Organic Compounds)
W_a	– wartość opałowa
W_A	– węglowodory aromatyczne
Z	– zawartość żywic nieprzemysłowych w benzynie [mg/100 ml]
ZI	– silniki z zapłonem iskrowym
ε	– stopień sprężania
λ	– współczynnik nadmiaru powietrza
ω	– prędkość kątowa wału korbowego silnika

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Paliwa do silników o zapłonie iskrowym

Paliwa do silników o zapłonie iskrowym (ZI) stanowią nisko- i średniowrzące frakcje ropy naftowej, gaz płynny, gaz ziemny oraz lekkie produkty wtórnej przeróbki ropy naftowej i gazu. Do najważniejszych paliw ciekłych należy benzyna i olej napędowy. Benzyny silnikowe stanowią mieszaniny węglowodorów o końcowej temperaturze wrzenia nie przekraczającej 180–200°C, pochodzących z destylacji pierwotnej ropy naftowej oraz procesów reformulowania i krakowania katalitycznego. Benzynę silnikową wytwarza się poprzez dobieranie (komponowanie) jej składników, a więc jest mieszaniną węglowodorów aromatycznych, naftenowych i parafinowych oraz ich pochodnych. Najbardziej pożądane są węglowodory aromatyczne i izoparafinowe.

Współczesna benzyna jest cieczą wrzącą w temperaturze ok. 30–180°C. Do produkcji współczesnych, wysokiej jakości benzyn silnikowych jest niezbędne stosowanie węglowodorów aromatycznych i izoparafinowych otrzymywanych w procesie reformingu. Zawierają one także określone dodatki poprawiające ich właściwości eksploatacyjne.

Podobnie jak w przypadku innych produktów naftowych skład chemiczny benzyn decyduje o ich właściwościach fizykochemicznych i użytkowych. Z tego też względu komponowanie benzyn powinno uwzględniać taki skład benzyny, aby zapewnić dobre i szybkie odparowanie, co jest jednoznaczne z utworzeniem jednorodnej mieszanki paliwowo-powietrznej, bezdetonacyjne spalanie i stabilność chemiczną. Główne komponenty benzyn silnikowych przedstawiono w tabeli 1 [3].

Tabela 1

Charakterystyka komponentów benzyn silnikowych [3]

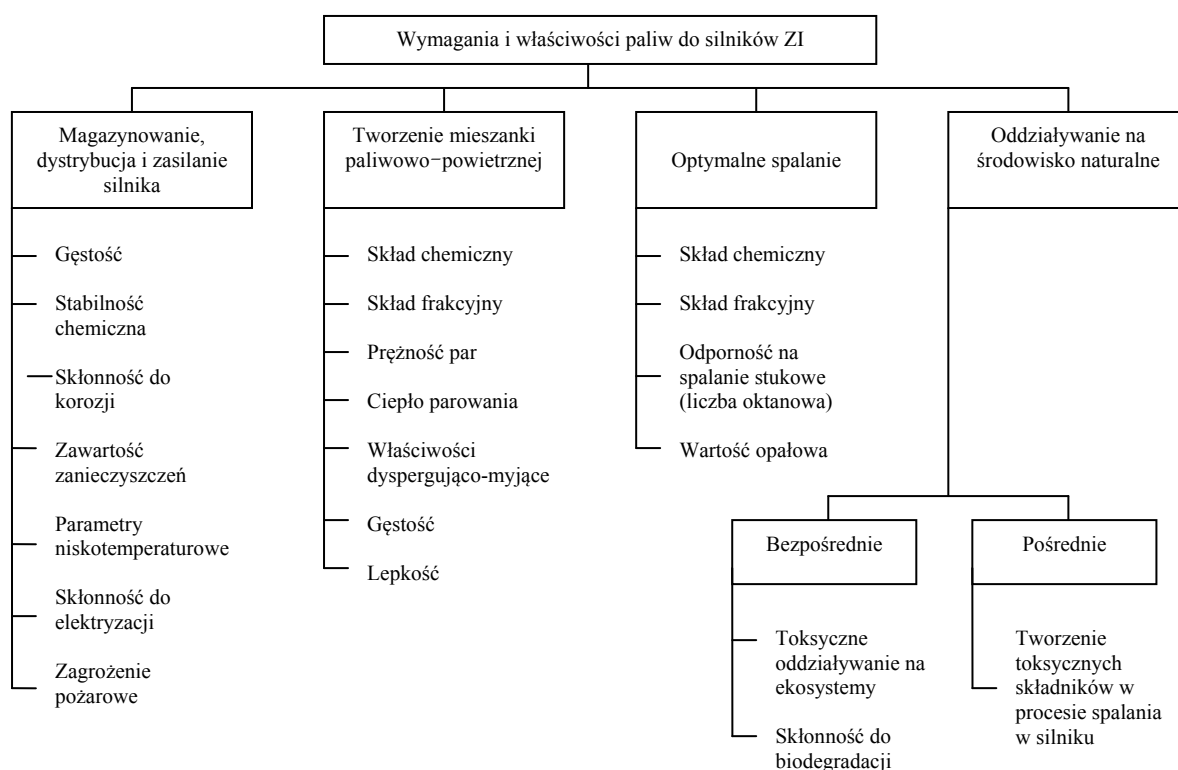
Lp.	Nazwa węglowodoru lub frakcji węglowodorów	Temperatura wrzenia, °C	Liczba oktanowa (oznaczona metodą badawczą)	Uwagi dotyczące zastosowania
1.	n-butan	0	95	Składnik benzyny samochodowej
2.	Izopentan	27	93	Składnik benzyny lotniczej i samochodowej
3.	Izooktan	111	100	Składnik paliw wysokooktanowych, głównie lotniczych
4.	Alkilat	40-150	93-96	Szeroko stosowany do paliw lotniczych, w mniejszym stopniu do samochodowych
5.	Izomeryzat	40-70	82-85	Dobry składnik benzyny do silników pracujących w warunkach dużych obciążeń
6.	Reformat	45-200	92-101	Najważniejszy składnik benzyny
7.	Destylat ropy naftowej	45-195	40-54	Szeroko stosowany do paliw niżejoktanowych
8.	Frakcja z procesu hydrokrakowania	40-200	72-85	Dotychczas nie jest jeszcze szeroko stosowana
9.	Frakcja z procesu krakowania katalitycznego	40-200	91-93	Szeroko stosowana do benzyny wysokooktanowej
10.	Frakcja z procesu pirolizy	60-200	96-99	Wysokooktanowy składnik benzyny o małym znaczeniu
11.	Polimeryzat	60-200	94-96	Wysokooktanowy składnik benzyny o mniejszym znaczeniu

2.2. Wymagania dotyczące benzyn silnikowych

Paliwo przeznaczone do zasilania silników z zapłonem iskrowym (ZI) powinno mieć takie właściwości, aby:

- zapewnić prawidłowe tworzenie mieszanki paliwowo-powietrznej;
- zapewnić prawidłowe i efektywne (bezsukowe) spalanie;
- nie oddziaływać negatywnie pośrednio lub bezpośrednio na środowisko naturalne;
- zachować trwałość w procesach magazynowania, dystrybucji i w układzie zasilania silnika pojazdu samochodowego.

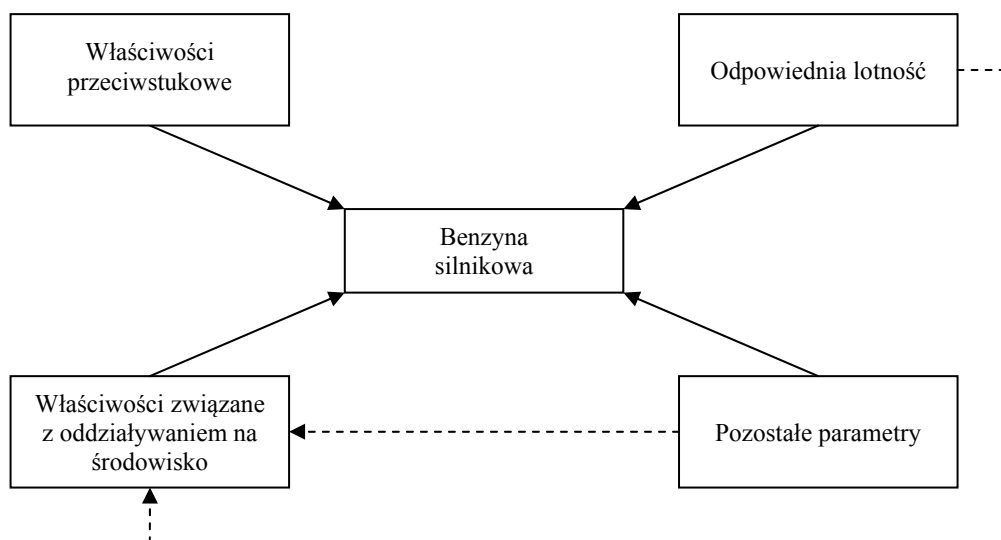
Opisując paliwo do silników ZI można wyodrębnić odpowiednie grupy jego właściwości, związane z podstawowymi wymaganiami – rys. 1.



Rys. 1. Podstawowe wymagania stawiane paliwom do silników z zapłonem iskrowym

Benzyna silnikowa jako mieszanina ciekłych węglowodorów o temperaturze wrzenia od 30 do 180°C, uszlachetniona specjalnym pakietem dodatków, aby spełnić określone wymagania normatywne musi charakteryzować się odpowiednimi właściwościami, które można podzielić na następujące grupy – rys. 2:

- odpowiednia lotność;
- dobre właściwości przeciwstukowe;
- właściwości związane z ochroną środowiska;
- inne właściwości.



Rys. 2. Główne grupy właściwości benzyny silnikowej

Dla konstruktorów silników samochodowych i użytkowników ważnymi cechami benzyn są te, które określają ich właściwości eksploatacyjne jak:

- utworzenie właściwej mieszanki z powietrzem w każdych warunkach ruchu pojazdu samochodowego;
- prawidłowy przebieg procesu spalania zapewniający pożądaną elastyczność, moc i trwałość silnika;
- bezproblemową i długą eksploatację samochodu.

Stosowanie niewłaściwego paliwa może spowodować nadmierne zużycie silnika i obniżenie jego trwałości oraz własności dynamicznych samochodu. Dobierając paliwo do silnika z zapłonem iskrowym (ZI) należy oprzeć się o wymagania jakościowe, definiowane przez normę europejską EN 228. [4]

Kierunki rozwoju paliw silnikowych, w tym benzyn silnikowych determinuje wiele elementów i aktów prawnych. Na poziomie światowym jest to:

- Światowa Karta Paliw (wydanie IV September 2006) jako wspólne ogólnoświatowe zalecenia dla globalnej harmonizacji jakości paliw [5];

Na poziomie europejskim są to:

- Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie norm emisji Euro;
- Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie jakości paliw ciekłych;
- Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie udziału energii ze źródeł odnawialnych w paliwach silnikowych stosowanych w transporcie;
- Strategia Unii Europejskiej prowadząca do zmniejszenia emisji CO₂ z samochodów;
- Normy europejskie CEN będące technicznym wyznacznikiem jakości paliw.

Na poziomie krajowym to:

- Implementacja prawa Unii Europejskiej w postaci ustaw i rozporządzeń w sprawie jakości paliw i biopaliw ciekłych w oparciu o normy europejskie i krajowe.

Celem opracowania Światowej Karty Paliw jest ujednolicenie wymagań jakościowych benzyn silnikowych i olejów napędowych w aspekcie:

- zmniejszenia negatywnego wpływu pojazdów na środowisko naturalne poprzez zmniejszenie emisji spalin;
- ograniczenia kosztów eksploatacji pojazdów poprzez minimalizację zużycia paliwa przy minimalnej emisji toksycznych składników spalin.

Światowa Karta Paliw wprowadziła cztery kategorie jakości paliwa (obecnie III edycja pochodzi z grudnia 2002 roku):

Kategoria 1 – dla rynków (państw) bez lub o minimalnych wymaganiach odnośnie emisji substancji toksycznych emitowanych przez pojazdy

Kategoria 2 – dla rynków o surowych wymaganiach odnośnie emisji składników toksycznych lub o innych wymaganiach np. US Tier0 lub Tier1, Euro 1, Euro 2, lub równoważne normy emisji

Kategoria 3 – dla rynków o zaawansowanych (wyprzedzających) wymaganiach odnośnie emisji toksycznych składników spalin, np. US California LEV, ULEV, oraz Euro 3 i 4 lub równoważne normy emisji

Kategoria 4 – dla rynków o bardzo wybiegających w przyszłość wymaganiach odnośnie toksycznych składników spalin, uwzględniających technologie obniżające wartość emisji NOx i PM, np. US California LEV-2, US EPA Tier2, Euro 4 w powiązaniu z koniecznością zmniejszenia zużycia paliwa lub równoważne normy emisji.

Wymagania na produkowane obecnie i w najbliższej przyszłości benzyny silnikowe dotyczą:

- zmniejszenia ciśnienia prężności par w celu ograniczenia emisji węglowodorów do atmosfery podczas przechowywania, dystrybucji i użytkowania w pojazdach;
- zmniejszenia zawartości siarki w celu ograniczenia powstawania tlenków siarki i ich emisji do atmosfery, ale przede wszystkim, aby zapewnić skuteczne i bezawaryjne działanie katalizatorów spalin, sond lambda i układów OBD;
- ograniczenia zawartości cięższych węglowodorów aromatycznych, w tym benzenu, aby zmniejszyć toksyczność benzyn i toksyczność spalin;
- ograniczenia zawartości węglowodorów olefinowych, aby zmniejszyć zawartość NOx w spalinach oraz skłonność do tworzenia żywic i osadów;

Wszystkie te przedsięwzięcia mają na celu dostosowanie benzyn silnikowych do wymagań stawianym przez nowoczesne silniki o zapłonie iskrowym (ZI), polepszenie (optymalizację) procesu spalania benzyn w silniku i zminimalizowanie zawartości toksycznych składników spalin.

W Polsce wymagania jakościowe i metody badań paliw ciekłych ustala Minister Gospodarki i Polityki Społecznej stosownie do wymagań europejskich aktów prawnych (dyrektywa 98/70/EC ustala ekologiczne parametry benzyn oraz ich limity, dyrektywa 2003/70/EC ogranicza zawartość siarki w benzynach do poziomu poniżej 10 mg/kg). Są one zgodne z wymaganiami określonymi przez CEN (Europejską Komisję Normalizacyjną) w kolejnych edycjach normy PN-EN 228. Wymagania dla benzyn silnikowych wg Światowej Karty Paliw przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wymagania dla benzyn silnikowych wg Światowej Karty Paliw

Parametr		Jednostka miary	Kategoria			
			1	2	3	4
91 RON	Liczba oktanowa badawcza, min.	–	91,0	91,0	91,0	91,0
	Liczba oktanowa motorowa, min.	–	82,0	82,5	82,5	82,5
95 RON	Liczba oktanowa badawcza, min.	–	95,0	95,0	95,0	95,0
	Liczba oktanowa motorowa, min.	–	85,0	85,0	85,0	85,0
98 RON	Liczba oktanowa badawcza, min.	–	98,0	98,0	98,0	98,0
	Liczba oktanowa motorowa, min.	–	88,0	88,0	88,0	88,0
Wygląd		–	jasny, klarowny i przeźroczysty			
Gęstość		kg/m ³	715...780	715...770	715...770	715...770
Okres indukcyjny, min.		min.	360	480	480	480
Zawartość siarki, maks.		mg/kg	1000	200	30	nie zawiera
Zawartość metali (Fe, Mn, Pb, inne), maks.		g/l	Niewykrywalna			
Zawartość żywic nieprzemysłowych, maks.		mg/100ml	70	70	30	30
Zawartość żywic po przemyciu rozpuszczalnikami organicznymi, maks.		mg/100ml	5	5	5	5
Badanie działania korodującego na płytkach Cu		nr wzorca	klasa I			
Zawartość węglowodorów aromatycznych, maks.		%(V/V)	50	40	35	35
Zawartość benzenu, maks.		%(V/V)	5,0	2,5	1,0	1,0
Zawartość tlenu, maks.		%(m/m)	2,7	2,7	2,7	2,7
Zawartość węglowodorów olefinowych, maks.		%(V/V)	–	20	10	10
Zawartość osadów (zanieczyszczeń), maks.		mg/l	–	1	1	1
Zawartość fosforu		mg/l	–	Niewykrywalna		
Zawartość krzemu		mg/kg	–	Niewykrywalna		
Czystość gaźnika, min.		wzorzec	8,0	–	–	–
Czystość wtryskiwacza paliwa, maks.		% zmniejsz. wydatku	10	5	5	5
Czystość zaworu dolotowego I, min.		wzorzec	9,0	–	–	–
Unieruchomienie zaworu dolotowego		ruchomy/ nieruchomy	–	Ruchomy		
Czystość zaworu dolotowego II, maks.		średnio				
Metoda 1 (CEC F-05-A-93) lub		mg/zawór	–	50	30	30
Metoda 2 (ASTM D 5500) lub		mg/zawór	–	100	50	50
Metoda 3 (ASTM D 6201)		mg/zawór	–	90	50	50
Osady w komorze spalania, maks.						
Metoda 1 (ASTM D 6201) lub		% paliwa bazowego	–	140	140	140
Metoda 2 (CEC F-20-A-98) lub		mg/silnik	–	3500	2500	2500
Metoda 3 (TGA-FLTM BZ 154-01)		%(m/m) @450°C	–	20	20	20
Uwagi: 1. Dla benzyn kategorii 1 dopuszcza się dodatki zawierające metale (zalecane są dodatki na bazie potasu) w celu przeciwdziałania recesji gniazd zaworów, ale tylko dla pojazdów niewyposażonych w katalizator spalin. 2. Jeśli do benzyny dodaje się organiczne związki tlenowe to preferowane jest stosowanie eterów. Nie dopuszcza się dodawania alkoholu metylowego do benzyn. Jeśli dopuszcza się dodawanie do 10%(V/V) alkoholu etylowego, to taka benzyna musi spełniać wszystkie inne wymagania danej kategorii (dotyczy to wszystkich czterech kategorii benzyn silnikowych), a dystrybutorzy takich benzyn powinny być specjalnie oznakowane. Dodawanie do benzyn silnikowych alkoholi mających więcej niż 2 atomy węgla w cząsteczce oznacza się do maksimum 0,1%(V/V). 3. Określa się albo dopuszczalną zawartość żywic nieprzebytych w benzynie albo dopuszczalną ilość osadów w komorze spalania. 4. Dodatki wprowadzone do benzyn muszą być kompatybilne w stosunku do olejów silnikowych, a w szczególności nie przyczyniać się do zwiększania osadów typu szlamy i laki. Nie dopuszcza się stosowania dodatków powodujących powstawanie popiołu. 5. Zwraca się uwagę na zapobieganie przedostawianiu się do benzyny zanieczyszczeń (pyłu, wody, innych paliw itp.) w czasie operacji dystrybucyjno-transportowych.						

2.2.1. Trwałość chemiczna benzyn silnikowych

Benzyny silnikowe w systemie produkcji i dystrybucji są przechowywane w zbiornikach producenta czy hurtowni, w zbiornikach stacji paliw oraz w zbiornikach samochodów. W czasie przechowywania benzyny silnikowej pod wpływem kontaktu z powietrzem zachodzą w niej procesy utleniania. Produktami procesów utleniania są związki chemiczne nielotne, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, o skłonnościach do przywierania zwane żywicami. Żywice mogą powodować tworzenie się osadów na elementach silnika, oraz wpływać negatywnie na jego osiągi i emisję toksycznych składników spalin. Nowoczesne systemy układu zasilania silnika są bardzo czułe na obecność osadów w układzie paliwowym.

Według [6] na powstawanie produktów utleniania paliwa mają wpływ warunki przechowywania takie jak:

- kontakt z powietrzem;
- ilość przechowywanego paliwa;
- temperatura otoczenia;
- „duży oddech” przy napełnianiu zbiornika.

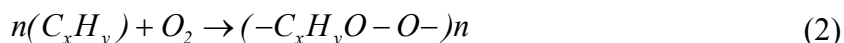
Istoty wpływ na stabilność chemiczną benzyny silnikowej ma:

- jej skład chemiczny;
- obecność związków tlenowych, siarki np. merkaptanów i azotu;
- obecność metali w układzie paliwowym samochodu, zwłaszcza tych katalizujących procesy utleniania.

Chemizm procesów obniżania stabilności chemicznej benzyny nie jest dokładnie poznany. Według [6] proces utleniania benzyny silnikowej przebiega poprzez łańcuchowe reakcje wolnorodnikowe. Wolne rodniki powstają podczas reakcji na skutek oddziaływania metali, światła oraz cząsteczek tlenu rozpuszczonych w paliwie. Obecność alkoholi w benzynach silnikowych, które zawierają frakcje olefinowe np. z krakingu katalitycznego lub pirolizy powoduje nasilenie efektu powstawania wolnych rodników i rodników nadtlenkowych. W oparciu o publikację [6] stwierdzono, że inicjowanie łańcucha następuje poprzez utworzenie nadtlenków w reakcji tlenu z olefinami wg reakcji: (1)



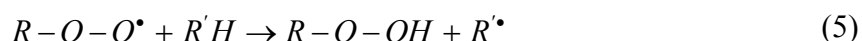
Kolejna reakcja (2) prowadzi do utleniania benzyny, które połączone jest z formowaniem żywic.



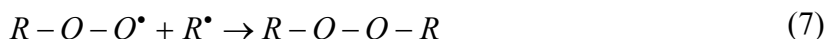
Inicjacja reakcji łańcuchowej uruchamia tworzenie wolnych rodników wg poniższego schematu [6]:



Powiększanie łańcucha następuje poprzez łączenie się cząsteczek tlenu z cząsteczkami wolnych rodników węglowodorowych i powoduje powstawanie kolejnych rodników nadtlenkowych, które z kolei generują tworzenie się wolnych rodników węglowodorowych:



Jeżeli w benzynie brak jest inhibitora utleniania następuje wówczas zakończenie reakcji łańcuchowej z wytworzeniem spolimeryzowanych ciężkich produktów wg poniższej reakcji:



Szybkość procesów utleniania benzyny i formowania się żywicy jest zależna przede wszystkim od ilości centrów aktywnych inicjujących reakcję łańcuchową. Prekursorami są wysoko reaktywne olefiny i diolefiny, przy czym obecność tlenu rozpuszczonego w paliwie, metali i światła odgrywa dużą rolę.

W publikacji [6] przytoczono wnioski z badań wpływu związków tlenowych takich jak alkohole i etery na utlenianie benzyny silnikowej o potencjalnie wysokiej stabilności chemicznej. W tym przypadku obecność związków tlenowych nie wpływała na pogorszenie jej stabilności chemicznej. Natomiast obecność alkoholi w benzynie silnikowej o potencjalnie niskiej stabilności chemicznej, która zawiera frakcje olefinowe (benzyna krakingowa i benzyna pirolityczna) będzie wzmacniać efekty utleniania i degradacji paliwa [6]. Powstawanie produktów utleniania w benzynie silnikowej przekłada się na jej skłonności do zanieczyszczania elementów silnika samochodowego.

Aby zwiększyć odporność benzyny silnikowej na utlenianie podczas przechowywania należy unikać stosowania do jej komponowania reaktywnych węglowodorów lub wprowadzić do niej dodatki przeciwutleniające. Są to substancje, które hamują lub uniemożliwiają tworzenie się rodników z nadtlenuków czy węglowodorów. Reakcje utleniania benzyn silnikowych przyspieszają niektóre metale (najbardziej miedź, mosiądz, a w mniejszym stopniu cynk, cyna, aluminium, żelazo i ołów), a także produkty utleniania nieusunięte ze zbiorników magazynowych i zbiorników pojazdów. W celu zahamowania katalizującego działania metali do benzyn silnikowych wprowadza się deaktywatory metali, które wiążą jony metali i hamują zużycie dodatków przeciwutleniających.

Miarą odporności benzyny silnikowej na utlenianie i tworzenie żywicy (trwałości chemicznej) w czasie przechowywania jest okres indukcyjności, wyrażony w minutach. Jest to czas, w ciągu którego benzyna poddawana w specjalnym aparacie działaniu tlenu w temp. 100°C nie ulega reakcji utleniania. Minimalna długość okresu indukcyjnego dla benzyn wynosi 360 minut (czasami 240 minut). Zapewnia to trwałość chemiczną benzyny w ciągu około 3 miesięcy – jest to średni czas „życia benzyny” od chwili wyprodukowania do chwili spalania w silniku.

Benzyny silnikowe przeznaczone do dłuższego przechowywania, np. jako państwowe rezerwy paliwowe mają dłuższy okres indukcyjny (ponad 480 minut). Osiąga się to poprzez eliminację z takiej benzyny reaktywnych węglowodorów przy równoczesnym wprowadzaniu dodatków przeciwutleniających i deaktywatorów metali.

2.2.2. Rola i znaczenie dodatków uszlachetniających w benzynach silnikowych

Poprawę lub modyfikację właściwości benzyn silnikowych uzyskuje się wprowadzając do nich specjalne dodatki tzn. związki chemiczne, które dodane do benzyny silnikowej w niewielkiej ilości poprawiają jej jedną lub więcej cech eksploatacyjnych.

Wśród wielu dodatków najistotniejsze to:

- **dodatki przeciwstarzeniowe** (antyutleniacze, deaktywatory metali) – są skomplikowanymi związkami organicznymi tworzącymi chelaty ze związkami metali. Powstałe chelaty tworzą na powierzchni metali film ochronny, zapobiegający dalszemu tworzeniu się rozpuszczalnych w paliwie soli metali, np. miedzi. Niektóre metale tworzą rozpuszczalne w paliwach sole, sprzyjające procesom utleniania paliwa i tworzeniu tzw. gum i żywic.
- **dodatki antystatyczne** – ich działanie polega na poprawie przewodnictwa elektrycznego paliwa, przez co unika się nagromadzenia ładunków statycznych w benzynach w czasie pompowania (przelewania) tych paliw.
- **deemulgatory** – przeciwdziałają tworzeniu się stabilnej emulsji z wodą. Skłonność benzyn do tworzenia takiej emulsji jest większa w przypadku stosowania w benzynach detergentów i inhibitorów korozji. Deemulgatory powodują przechodzenie zdyspergowanych cząstek wody w krople, wypadanie ich z paliwa i gromadzenie na dnie paliwa.
- **dodatki przeciwkorozyjne** (inhibitory korozji) – mechanizm ich działania w paliwie jest podobny do działania inhibitorów korozji w olejach. Polarny charakter tych dodatków umożliwia powstawanie ochronnego filmu na powierzchni metalu.
- **barwniki i znaczniki** – stosuje się je w celu rozróżniania gatunków benzyn. Znaczniki są bezbarwne, a metody ich wykrywania poufne i znane tylko zaufanym pracownikom instytucji kontrolnych.
- **dodatki przeciwstukowe** – mimo licznych prób z innymi dodatkami, nadal najbardziej efektywne w ograniczaniu detonacyjnego spalania benzyn silnikowych są związki ołowiu (alkilki ołowiu). Jednak toksyczność ołowiu jest powodem wycofania dodatków, w których on występuje.
- **dodatki przeciwołodziennowe** – coraz powszechniejsze stosowanie silników z bezpośrednim wtryskiem paliwa oraz benzyn bezołowiowych zminimalizowały ich stosowanie.
- **dodatki detergentowe i dodatki zapobiegające wzrostowi zapotrzebowania oktanowego silnika** – należą do najważniejszych dodatków uszlachetniających benzyny silnikowe. Zadaniem dodatków detergentowych jest utrzymywanie w czystości takich elementów silnika jak gaźnik, zawory dolotowe, końcówki rozpylaczy oraz komory spalania w silnikach z wielopunktowym wtryskiem paliwa. Dodatki te powinny także przeciwdziałać wzrostowi wymagań silnika na liczbę oktanową, jako skutek nagromadzenia się nagarów i osadów. Pośrednio, skuteczne działanie wymienionych dodatków przyczynia się do zmniejszenia emisji niespalonych węglowodorów HC, CO, CO₂ i NO_x. Zanieczyszczony gaźnik lub wtryskiwacz w silniku o ZI mogą powodować zwiększoną emisję szkodliwych substancji. Podobne skutki dają zanieczyszczone zawory dolotowe.

Pakiety dodatków stosowane do uszlachetniania benzyn silnikowych oprócz substancji aktywnych o działaniu detergentowym zawierają tzw. oleje nośne, które wspomagają ich działanie myjące. Dawniej były to oleje mineralne, a obecnie w zależności od charakteru substancji aktywnej stosuje się również syntetyczne oleje nośne, które przeciwdziałają gromadzeniu się osadów i nagarów na zaworach dolotowych mieszanki

paliwowo-powietrznej w silnikach benzynowych. Między innymi do tego celu mogą być stosowane związki chemiczne typu *polieterów* jako pochodne glikolu polipropylenowego z podstawową jedną grupą funkcyjną –OH. Taki komponent poprawia właściwości detergentowe pakietu dodatków detergentowych w porównaniu z konwencjonalnymi dodatkami detergentowymi do benzyn silnikowych. Kolejnym rozwiązaniem to pakiet dodatków detergentowo–dyspergujących o wysokiej stabilności termicznej, którego substancją aktywną jest mieszanina związków zawierających azot oraz syntetyczny olej nośny. Wykazuje ona wysoką odporność termiczną i skuteczność działania detergentowego w układzie zasilania silników o zapłonie iskrowym oraz wpływa jednocześnie na obniżenie ilości osadów i nagarów w komorze spalania. Istotną pozycję stanowi pakiet dodatków detergentowo–dyspergujących o wysokiej stabilności termicznej w skład którego wchodzi substancja aktywna, zawierająca składniki o działaniu detergentowym jak alkiloaromatyczne hydroksyloaminy lub alkenoaromatyczne hydroksylaminy oraz polieteroaminy w ilości od 5 do 80%(m/m).

Na podkreślenie zasługuje syntetyczny olej nośny w ilości od 50 do 80%(m/m) zawierający poliglikole lub oksyalkilowane alkilofenole. Charakterystykę chemiczną powyższych dodatków detergentowych opracowano w oparciu o informacje zamieszczone w wynalazku patentowym [7].

Należy podkreślić, że detergenty są uważane dzisiaj za jeden z głównych czynników powstawania nagarów, choć proces ich degradacji wewnątrz komory spalania nie jest całkowicie wyjaśniony. W celu zmniejszenia nagarów powstałych z dodatków detergentowych w obszarze komory spalania silnika należy zmniejszyć poziom ich dozowania w paliwie. Typowe rodzaje dodatków, które mogą być wprowadzane do benzyn silnikowych zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3

Rodzaje dodatków wprowadzanych do benzyn silnikowych w celu poprawy ich właściwości

Rodzaj dodatku	Substancja chemiczna	Funkcja dodatku
Inhibitory utleniania	Aminy aromatyczne, fenole, alkilofenole	Zapobiegają utlenianiu i polimeryzacji reaktywnych chemicznie składników benzyn oraz powstawaniu żywic
Inhibitory korozji	Kwasy karboksylowe, aminy, sulfoniany, amidy	Tworzą trwałe powłoki ochronne na powierzchniach metali stykających się z benzyną, np. rurociągów, przewodów paliwa
Detergencyjno-dyspergujące (dyspergująco-myjące)	Polibutenoaminy, alkiloaminy, polizobutenoamidy, polieteroaminy, polietera	Zapobiegają powstawaniu i usuwają osady z gaźnika, układu dolotowego, zaworów dolotowych i wtryskiwaczy
Stabilizatory	Wyższe alkohole	Zapobiegają wydzielaniu się (rozwarstwianiu) alkoholi z benzyny
Barwniki i znaczniki (markery)	Różne barwniki rozpuszczalne w benzynie, najczęściej związki azotowe	Pozwalają na identyfikację gatunku benzyny, służą do kontroli dozowania pakietu dodatków
Zapachowe		Stosowane tam, gdzie zapach benzyny utrudnia jej sprzedaż
Deaktywatory metali	Związki chelatowe, zasady Schiffa	Eliminowanie katalitycznego oddziaływania jonów metali (głównie miedzi) na inhibitory utleniania, a tym samym ograniczenie tworzenia się żywic

Nowoczesne dodatki detergentowe są wprowadzane do benzyn silnikowych z nośnikami syntetycznymi, które cechują się niską temperaturą rozkładu i nie przyczyniają się do zwiększenia ilości nagaru w komorze spalania. Ocenę skuteczności działania dodatków detergentowych (właściwości myjących benzyn silnikowych)

proceedzi się na podstawie znornalizowanych testów silnikowych. Testy związane z badaniami właściwości myjących benzyn polegają na określeniu ilości osadów, które powstały na zaworach dolotowych i komorach spalania silnika testowego. Przyjmuje się, że benzyna silnikowa zawierająca dodatki myjące nie może spowodować powstania więcej niż 30-100mg osadów na zaworze dolotowym.

2.2.3. Komponowanie benzyn silnikowych

Benzyna musi być tak skomponowana, aby była łatwo, szybko i bezpiecznie dostępna dla pojazdu użytkownika i aby zapewniała efektywną oraz długotrwałą pracę silnika zgodnie z przepisami dotyczącymi norm emisji spalin. Na ogół użytkownik poszukuje paliwa o dobrych osiągnięciach (moc, płynność jazdy, niezawodność) w każdych warunkach pogodowych i podczas zimnego startu, przy równoczesnym ekonomicznym zużyciu paliwa. Oczekuje się też, aby paliwo nie powodowało zużycia silnika, a jego spalanie przebiegało bezstukowo przy cichej pracy samego silnika. Spalanie powinno tak przebiegać, aby skład i zapach spalin oraz ich emisja nie przekraczały ustalonych w tym zakresie norm ochrony środowiska. Benzyna handlowa jest zazwyczaj produktem otrzymanym ze zmieszania różnych strumieni rafineryjnych w takich proporcjach, aby były spełnione wymagania normatywne. W skład komponentów benzynowych wchodzi grupy węglowodorów, które determinują charakter chemiczny danego komponentu i jego właściwości. Pod względem grup węglowodorów, które wchodzi w skład komponentów benzynowych są to:

- węglowodory aromatyczne;
- węglowodory olefinowe;
- węglowodory parafinowo-olefinowe.

Każdy z komponentów benzynowych zawiera różne kombinacje powyższych grup. Komponentami benzyny silnikowej pochodzącymi z przerobu ropy naftowej są:

- reformat;
- benzyna krakingowa;
- izomeryzat;
- alkilat;
- benzyna lekka z pierwotnej przeróbki ropy naftowej;
- benzyna z procesu hydrokrakingu;
- frakcje aromatyczne;
- frakcje pentanowe;
- frakcje butanowe.

Benzynę silnikową o odpowiednich (żądanych) właściwościach uzyskuje się w wyniku komponowania (mieszania ze sobą, blendingu) w odpowiednich proporcjach lekkich ciekłych węglowodorów, będących produktami przeróbki ropy naftowej – destylacji atmosferycznej, a także przeróbki wtórnej (krakingu, reformowania, izomeryzacji, alkilacji), dającej składniki o dużej odporności na spalanie stukowe.

W skład benzyn silnikowych najczęściej wchodzi:

- benzyna bazowa (lekka) z destylacji;
- frakcja butanowa (o dużej lotności);
- reformat;
- izomeryzat;
- benzyna z krakingu;
- alkilat.

Orientacyjne właściwości produktów przeróbki ropy naftowej wchodzących w skład benzyn silnikowych przedstawiono w tabeli 4 [8].

Tabela 4

Orientacyjne właściwości produktów przeróbki ropy naftowej wchodzących w skład benzyn silnikowych

Produkt	Gęstość w 15°C, kg/m ³	Liczba oktanowa		Objętość oddestylowująca do temperatury, %(V/V)		Skład grupowy, %(V/V)		
		motorowa	badawcza	70°C	100°C	parafiny	olefiny	aromaty
Benzyna z destylacji	682	62	64	70	100	94	1	5
Fracja butanowa	595	87...94	92...99	100	100	100	–	–
Lekka benzyna z krakingu katalitycznego	685	80	92	60	90	61	26	13
Ciężka benzyna z krakingu katalitycznego	800	77	86	0	5	29	19	52
Lekka benzyna z hydrokrakingu	670	84	90	70	100	100	–	–
Reformat 94	780	84	94	10	40	45	–	45
Reformat 99	800	88	99	8	35	38	–	62
Izomeryzat	625	87	92	100	100	98	–	2
Alkilat	700	90	92	15	45	100	–	–

Skład węglowodorowy benzyny może zmieniać się w szerokim zakresie w zależności od rodzaju przetwarzanego surowca, stosowanych technologii rafineryjnych, warunków procesowych, bilansu benzyny i innych produktów oraz wymogów jakościowych.

W tabeli 5 zamieszczono główne komponenty oraz ich proporcje w benzynie amerykańskiej i krajowej. [9] [10]

Tabela 5

Rodzaje i ilości komponentów w benzynie amerykańskiej i polskiej

Lp.	Komponent	Skład, %(V/V)		
		USA 1990	USA 2000	Polska 2003
1.	Benzyna z FCC	38	33	25...35
2.	Reformat	28	19	20...30
3.	Izomeryzat	4	4	18...24
4.	Alkilat	13	15	5,5...6,5
5.	Hydrokrakat	3	6	8...14
6.	Benzyna pierwotna	4	6	–
7.	C4 + C5	3	2	6...9
8.	Fracja aromatyczna	–	–	2...4
9.	Związki tlenowe	1	9	5...6
10.	Inne	6	6	0,8

Komponentami uzupełniającymi są związki tlenowe: eter metylo-tert-butyłowy (MTBE), eter etylo-tert-butyłowy (ETBE), eter tert-amilo-metyłowy (TAME) i alkohole: metylowy (MeOH), etylowy (EtOH), izopropylowy (IPA), tert-butyłowy (TBA). Liczba strumieni o temperaturze wrzenia odpowiadającej temperaturze wrzenia benzyny, którymi dysponuje rafineria zależy od typu rafinerii i rośnie wraz ze wzrostem jej kompleksowości. W praktyce benzynę komponuje się z kilku lub kilkunastu strumieni.

Wybrane właściwości fizykochemiczne rafineryjnych komponentów benzyny silnikowej przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Wybrane właściwości fizykochemiczne rafineryjnych komponentów benzyny silnikowej

Lp.	Właściwości	Reformat	Benzyna krakingowa	Izomeryzat	Alkilat	Benzyna lekka z pierwotnej przeróbki ropy	Benzyna z procesu hydro-krakingu	Frakcje aromatyczne	Frakcje pentanowe C5	Frakcje butanowe C4
1.	Liczba oktanowa LOB	101	92	89	92	76	63	108	95	96
2.	Liczba oktanowa LOM	90	80	88	91	73	61	100	79	90
3.	Skład węglowodorowy: - parafino-nafteny - olefiny - aromaty	24,8 - 74,2	41 32 27	100 - -	100 - -	98 - 2	88,7 - 11,3	7 - 93	25,4 74,6 -	-
4.	Zawartość żywic obecnych, mg/100 ml	<1	2	0	2	<1	<1	<1	<1	-
5.	Gęstość w 15°C, kg/m ³	824	749	648	705	642	765	857	675	589
6.	Skład frakcyjny: - początek, °C - t _{kd} , °C	53 216	40 214	32 121	49 225	26 95	92,6 170	93 160	29 57	- -

Wybrane właściwości fizykochemiczne organicznych związków tlenowych stosowanych jako komponenty benzyny silnikowej przedstawiono w tabeli 7, natomiast podstawowe właściwości eterów i alkoholu etylowego zamieszczono w tabeli 8.

Tabela 7

Właściwości organicznych związków tlenowych stosowanych jako komponenty benzyny silnikowej

Lp.	Właściwości	MTBE	ETBE	TAAE
1.	Liczba oktanowa LOB	114	112	105
2.	Liczba oktanowa LOM	106	96	95
3.	Gęstość w 15°C, kg/m ³	740	744	770
4.	Skład frakcyjny: - początek, °C - t _{kd} , °C	55 67	70 84	101
5.	Prężność par, kPa	56	27	8

Tabela 8

Podstawowe właściwości eterów i alkoholu etylowego

Lp.	Właściwości	Alkohol E ₂ OH	Etery		
			MTBE	ETBE	TAME
1.	Gęstość w 15,5°C, g/ml	0,794	0,743	0,744	0,770
2.	Indeks oktanowy (R+M)/2	113	110	110	105
3.	RVP, kPa	17	54	26,9	10
4.	RVP zmieszania, kPa	120...150	50...70	20...30	10,6
5.	Rozpuszczalność w wodzie, %(m/m)	nieogr.	4,8	1,2	0,6
6.	Temperatura wrzenia, °C	77,8	55,2	72	86,1
7.	Zawartość tlenu, %(m/m)	34,7	18,2	15,7	15,7
8.	Powietrze-paliwo, %(m/m) teoret.	8,97	11,7		12,1
9.	Dolna wartość opałowa, MJ/kg	25,4	35,1	39,7	39,5
10.	Reaktywność atmosferyczna ¹⁾	1,7	2,6	8,1	7,9
11.	Dopuszczalna zawartość w benzynie, %(V/V) ²⁾	5,0	15	15	15

1) – stała szybkość reakcji komponentu z rodnikami hydroksylowymi

2) – wg Dyrektywy 2003/17/EC

Korzystne cechy eterów jako komponentów benzyny to wysoka wartość indeksu oktanowego (105...110) i mniejsze zapotrzebowanie na powietrze do spalania. Etanol zmniejsza emisję składników toksycznych w tym CO, natomiast zwiększa prężność par paliwa o 10...15% oraz emisję NO_x i węglowodorów.

Udziały poszczególnych komponentów mogą się zmieniać w zależności od ich dostępności, ceny, wymagań normatywnych, a także polityki rządu w tym zakresie. Nie bez znaczenia jest również fakt zmian konstrukcyjnych i eksploatacyjnych silników pojazdów samochodowych.

Głównymi komponentami krajowej benzyny Eurosuper 95 są benzyny z krakingu katalitycznego, reformingu i izomeryzacji. Udział pierwszych dwóch zmniejszył się w ostatnich latach znacząco, udział produktów izomeryzacji, hydrokrakingu i związków tlenowych wyraźnie wzrósł. Stosowany do 2001 roku eter metylo-tert-butyłowy (MTBE) zastąpiono bardziej ekologicznie akceptowalnym eterem etylo-tert-butyłowym (ETBE) [11].

2.2.4. Rozwój technologii benzyn silnikowych w Polsce i na świecie

Rozwój technologii paliw silnikowych ewoluuje w kierunku spełnienia oczekiwań wymagań dotyczących jakości powietrza. Na jakość paliw ma wpływ polityka energetyczna, a także polityka w zakresie ochrony zdrowia i środowiska naturalnego. Stanowi to główną siłę napędową do tworzenia czystych ekologicznie pojazdów i paliw. Lata 70-te XX wieku przyniosły konwertory spalin i w następstwie tego benzynę bezołowiową. Bardziej zaawansowana technologia silnika dała początek stosowania dodatków detergentowych oraz redukcji zawartości siarki w paliwach samochodowych. Dokonano zmian w konstrukcji silnika, które były podstawą do redukcji emisji, a więc osiągnięcia celów ekologicznych.

Specyfikacje paliw w świecie różnią się między sobą. Różnice w specyfikacjach odzwierciedlają ekologiczno-ekonomiczne priorytety w różnych regionach świata i odpowiadają poziomowi technologii pojazdów na rynku. Istnieje jednak globalne wspólne zainteresowanie co do kluczowych parametrów specyfikacji paliw. Przykładem jest ołów w benzynie silnikowej oraz siarka w obu głównych gatunkach paliw. Dodatkowymi parametrami, które znalazły swoje miejsce w specyfikacji paliw silnikowych są związki tlenowe, w tym biokomponenty oraz lotność.

*** Wycofywanie ołowiu z benzyn silnikowych**

W latach 20-tych XX wieku do benzyny silnikowej zastosowano czteroetylek ołowiu, który charakteryzował się zdolnością do podwyższania liczb oktanowych. Przez około 50 lat ołów był głównym dodatkiem przeciwstukowym do benzyn silnikowych. Korzystano z zalet czteroetylku ołowiu pomimo, że nowe technologie rafinerijne polepszały bilans oktanowy. Ołów stosowano do roku 1970, kiedy to w USA rozpoczął się program jego wycofywania. Siłą napędową do wycofywania ołowiu z benzyn silnikowych było zastosowanie w układzie wydechowym samochodu trójzadaniowych katalizatorów spalin, dla których ołów stanowił truciznę, powodującą trwałe ich uszkodzenie. Wprowadzenie trójzadaniowych katalizatorów przyczyniło się do znacznej redukcji emisji CO, HC i NO_x. Wycofywanie ołowiu zmusiło producentów paliw do inwestycji w procesy technologiczne podwyższające bilans oktanowy, co umożliwiło wprowadzenie na rynki benzyny bezołowiowej. Technologia benzyny silnikowej musiała zapewnić odpowiedni poziom liczb oktanowych oraz ochronę gniazd zaworowych w starszych typach pojazdów, które dotychczas zabezpieczane były przez

alkilki ołowiu. Zastosowano odpowiednie dodatki antyrecesyjne, głównie potasowe, znacząco redukujące potencjalne możliwości uszkodzenia zaworów.

Wymagania oktanowe osiągnięto poprzez inwestycje w nowe instalacje wtórnej przeróbki ropy naftowej w rafineriach wprowadzając do puli komponentów benzynowych alkilat, izomeryzat, reformat wysokooktanowy, benzynę krakingową, frakcje aromatyczne oraz stosując dodatki podwyższające liczby oktanowe (np. MMT) i związki tlenowe takie jak alkohole jednowodorotlenowe i etery. Rozwiązania te wyrównując bilans oktanowy miały też skutki negatywne np. emisja benzenu, czy zanieczyszczanie wód gruntowych przez eter metylo-tert-butyłowy (MTBE).

Strategia wycofywania ołowiu ulegała zmianom wraz z takimi czynnikami jak rozwiązania technologiczne w pojeździe samochodowym, konfiguracje rafinerii, dostępność względnie tanich komponentów blendingowych i zdolności systemu dystrybucyjnego. Zmiany w procesach technologicznych następujące w rafinerii generowały wzrost zapotrzebowania kapitałowego i procesów intensywnie energetycznych.

Wycofywanie ołowiu z benzyn silnikowych jest podstawowym przykładem możliwości zmian technologii paliwa silnikowego w kierunku uzyskania poprawy ochrony zdrowia człowieka oraz poprawy jakości powietrza. Warunki lokalne i zdolności przemysłu zarówno samochodowego jak i rafineryjnego do wprowadzania zmian oddziaływały na tempo tego procesu na świecie. Wycofywanie ołowiu jest doskonałym przykładem osiągania celów przy dobrej współpracy pomiędzy rządami państw, a przemysłem samochodowym i rafineryjnym.

*** Wprowadzenie związków tlenowych do benzyn silnikowych**

Wycofywanie ołowiu z benzyn silnikowych wymagało zdefiniowania odpowiednich komponentów, które wyrównają straty oktanowe. Ulepszono więc technologie rafineryjne produkując wyżej oktanowe komponenty węglowodorowe oraz zastosowano organiczne związki tlenowe, a w szczególności etery: metylo-tert-butyłowy (MTBE) i etylo-tert-butyłowy (ETBE) oraz etanol. Związki tlenowe wprowadzono wychodząc również naprzeciw potrzebom ochrony środowiska.

W latach 90-tych Clean Air Act w USA zobowiązywał do minimalnej zawartości tlenu w paliwie zimowym na poziomie 2,7%(m/m), co gwarantowało kontrolę emisji CO do atmosfery w obszarach ekologicznie zagrożonych. Obowiązkowo minimalna zawartość tlenu w benzynie silnikowej reformułowanej wynosiła 2,0%(m/m) na obszarach zagrożonych ozonowo.

W 1998 roku europejska dyrektywa paliwowa 98/70/WE wprowadziła zawartość tlenu na poziomie maksimum 2,7%(m/m), lecz bez obligatoryjnego minimum, gdyż w Europie nie było problemu emisji CO.

Wkomponowanie związków tlenowych do konwencjonalnej benzyny węglowodorowej redukowało zawartości benzenu, aromatów i olefin nie obniżając jej liczb oktanowych. Powyższe przyczyny prowadziły do znacznego stosowania związków tlenowych w minionych dekadach. W rafineriach, głównie z kompleksem petrochemicznym, zbudowane zostały instalacje wytwarzające etery na potrzeby produkcji bezołowiowych benzyn silnikowych. Szeroko rozpowszechnionym komponentem tlenowym benzyn silnikowych był na świecie eter metylo-tert-butyłowy (MTBE) jako komponent kompensujący straty oktanowe na skutek wycofania ołowiu oraz redukcji zawartości aromatów w benzynach silnikowych. W USA wymóg stosowania benzyny reformułowanej i redukcji CO spowodowały, że poziom MTBE wynosił około 11%(V/V) ze względu na obowiązek dotrzymania minimum zawartości tlenu; podczas, gdy w Europie zawartość MTBE w benzynach wynosiła średnio 2,5%.

W końcu lat 90-tych XX wieku w USA powstał problem wycieków MTBE ze zbiorników podziemnych i zanieczyszczania wód gruntowych. Wnioski z badań zaleciły podejmowanie programów ochrony wody i w efekcie zakazano stosowania MTBE, a zwrócono się w kierunku stosowania bioetanolu do benzyny silnikowej. Po badaniach w Europie stwierdzono, że MTBE nie stwarzało zagrożenia dla zdrowia człowieka, jednak podjęto kroki zmierzające do redukcji zagrożenia zanieczyszczenia wód gruntowych poprzez zabezpieczenie dna zbiorników magazynowych. Strategia Unii Europejskiej przyjęta dla ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz normy emisji Euro narzuciły dyrektywą 98/70/WE ograniczenie zawartości aromatów do 35%(V/V) i zawartości olefin do 18%(V/V) w benzynie silnikowej. To posunięcie przekładało się na ograniczenie stosowania w technologii benzyn silnikowych frakcji zawierających aromaty tj. reformatu i frakcji aromatycznych oraz frakcji zawierających olefiny jak benzyna krakingowa, benzyna pirolityczna czy oligomeryzat. Etery stanowiły w tym przypadku komponent rozcieńczający zawartość aromatów i olefin.

*** Obniżanie zawartości siarki w paliwach silnikowych**

Obecność siarki w paliwie od dawna wiązała się z szerokim wachlarzem niedogodności począwszy od zapachu, kompatybilności materiałów, korozyjności do wpływu na emisję SO₂, NO_x, HC i PM. Rozeznanie tych problemów spowodowało, że poziom siarki w paliwach samochodowych zaczął znacząco obniżać się, np. w Europie począwszy od 5000 mg/kg w oleju napędowym w 1980 poprzez 350 mg/kg w 2000 do 10 mg/kg w 2009. Obecnie poziom siarki w paliwach na świecie jest znacznie zróżnicowany od 10 mg/kg w Europie do 3000 mg/kg w Afryce Południowej. Te różnice odzwierciedlają priorytety jakości powietrza oraz postęp w technologii pojazdów obecnych na rynku. W mniej rozwiniętych krajach technologie samochodowe mogą spełniać wymagane regionalne standardy emisji pomimo relatywnie wysokiego poziomu siarki w paliwie silnikowym.

Kolejnymi celami związanymi z obniżaniem zawartości siarki w paliwach silnikowych jest zmniejszanie zużycia paliwa i emisji CO₂ z pojazdów z silnikami o zapłonie iskrowym oraz redukcja cząstek stałych (PM) i emisji NO_x z pojazdów z silnikami o zapłonie samoczynnym. Osiąganie celów emisji w tym zakresie wiązało się z rozwojem nowych technologii samochodowych. Niektóre z tych technologii dla odpowiedniej pracy układów oczyszczania spalin wymagają niskiej zawartości siarki w paliwie. Przykładem w tym przypadku są silniki benzynowe zaprojektowane do spalania ubogiej mieszanki, które mogą zmniejszyć zużycie paliwa i zredukować emisję CO₂, lecz wymagają czułych na siarkę systemów magazynowania NO_x, zapewniających również spełnienie standardów emisji NO_x. Podobnie, niskiego poziomu siarki dla wydajnej pracy wymagają „pułapki” cząstek stałych w pojazdach z silnikiem o zapłonie samoczynnym.

Przemysł samochodowy potwierdził, że ograniczenie zawartości siarki w paliwie jest jego najwyższym priorytetem, który znalazł wyraz w Światowej Karcie Paliw w zapisie „Poziomy siarki w obu paliwach: benzynie i oleju napędowym muszą być dostosowane do przyszłych technologii pojazdów silnikowych w celu spełnienia nowych wymagań”. W zależności od standardów emisji i stanu parku samochodowego w różnych regionach pojawiają się różne wymagania poziomów siarki w paliwie. Rekomendowane maksymalne poziomy siarki dla benzyn silnikowych w Światowej Karcie Paliw różnią się od 1000 ppm do 10 ppm.

W celu spełnienia coraz ostrzejszych standardów emisji rozwijane były różnorodne nowe technologie układów oczyszczania spalin, np. katalizatory magazynowania NO_x, selektywna redukcja katalityczna NO_x (SCR) i pułapki cząstek stałych. Wiele z tych

systemów oczyszczających spaliny z pojazdów wykazuje wysoką czułość na zawartość siarki w paliwie. Kolejna generacja systemów oczyszczania spalin, które spełniają już wymagania emisji Euro IV i Euro V wymusiła w Europie od 01.01.2009 spadek zawartości siarki poniżej 10 mg/kg w obu gatunkach paliw silnikowych. Obniżenie poziomu siarki w paliwach w Europie i nowe wymagania dla zawartości siarki w oleju napędowym w USA byłyby pierwszą zmianą w specyfikacji paliw od czasu usuwania ołowiu z paliw, których podstawą wprowadzenia było umożliwienie zastosowania nowych technologii oczyszczania spalin.

Sprostanie wymaganiom konstruktorów układów oczyszczania spalin związane było z ogromnymi nakładami przemysłu rafineryjnego na budowę instalacji odsiarczających frakcje benzynowe i frakcje oleju napędowego. Technologie paliw ewoluowały w kierunku obniżania w nich udziału frakcji zawierających wysokie zawartości siarki takich jak frakcje benzynowe z destylacji pierwotnej, frakcje benzyny krakingowej. Budowa instalacji hydrokrakingu, gdzie następuje uwodornienie i odsiarczenie frakcji paliwowych, czy instalacje odsiarczające frakcje benzyny krakingowej i oleju napędowego przyczyniły się do gruntownego obniżenia zawartości siarki w paliwach i pośrednio do redukcji emisji substancji szkodliwych ze spalinami.

*** Wprowadzenie biokomponentów do paliw silnikowych**

Zainteresowanie biopaliwami wynika z ich roli w polityce energetyczno-rolniczej jak również z przyczyn ekologicznych. W Brazylii od 1979 roku wprowadzono obowiązek stosowania paliw zawierających alkohol, ze względu na dostępność trzciny cukrowej i niepewność rezerw ropy naftowej. W Europie dyrektywą 2003/30/WE wprowadzono obowiązek promocji biopaliw w państwach członkowskich i wyznaczono tempo zastępowania w transporcie drogowym energii z paliw tradycyjnych energią ze źródeł odnawialnych, w tym biopaliwem. Przyczyną tych działań jest ograniczenie emisji gazów cieplarnianych. W ten sposób w technologii paliw silnikowych zastosowano najpierw eter etylowo-tert-butyłowy, a następnie bioetanol, które uznaje się jako biokomponenty. Wg Dyrektywy 98/70/WE udział bioetanolu w benzynie silnikowej pozostawał na poziomie maks. 5%(V/V), a eteru etylowo-tert-butyłowego na poziomie maks. 15%(V/V) przy maksymalnej zawartości tlenu w paliwie na poziomie 2,7%(m/m). Obecnie wg nowej Dyrektywy 2009/30/WE udział bioetanolu zwiększono do maks. 10%(V/V), eteru etylowo-tert-butyłowego na poziomie maks. 22%(V/V) przy maksymalnej zawartości tlenu w paliwie na poziomie 3,7%(m/m). Zwiększono także udziały innych dopuszczalnych alkoholi jednowodorotlenowych. Tak więc technologia benzyn silnikowych ewoluuje w kierunku wzrostu zawartości tlenu w paliwie. Etanol stosowany w produkcji paliw etanolowych uzyskał w Europie jakość określoną normą EN 15376:2011 [12].

*** Kontrola lotności powodem zmian technologii benzyn silnikowych**

Rozwój w specyfikacjach parametrów lotnościowych paliw początkowo miał na celu zapewnienie dobrego startu silnika samochodowego i płynnej jazdy w lokalnych warunkach klimatycznych. Z perspektywy ekologicznej kontrola prężności par benzyny jest konieczna ze względu na problem redukcji emisji na skutek parowania węglowodorów, będących prekursorami ozonu. Ostatnio lotność rozważa się w relacji ze związkami tlenowymi i biopaliwami. Wymagania specyfikacji wyrażane są parametrami destylacyjnymi i prężności par (RVP) lub funkcją parametrów destylacji i prężności par zwaną Indekssem jezdny (Driveability Index). W USA stworzono jeszcze jeden parametr kontrolujący emisję węglowodorów do atmosfery - tzw. Indeks

destylacji (Distillation Index), który łączy parametry destylacyjne z zawartością tlenu w paliwie.

W Europie wartość prężności par na okres letni ustalono na poziomie 60 kPa z wariantami w zależności od warunków klimatycznych. Jest ona wynikiem prac nad europejską dyrektywą paliwową 98/70/WE, której celem była kontrola emisji parowania węglowodorów.

Dostosowanie wymagań prężności par do możliwości wkomponowywania bioetanolu do benzyny jest związane ze zmianą technologii benzyny silnikowej w kierunku wycofania ze składu frakcji lekkich wysokoprężnych, co pogarsza wynik ekonomiczny producenta.

Reasumując należy podkreślić, że konwencjonalne paliwa będą dominować w najbliższej przyszłości w transporcie drogowym pomimo sukcesywnie rozwijanych alternatywnych rozwiązań prowadzących do spełnienia celów ochrony środowiska, celów energetycznych czy politycznych. Główną siłą napędową zmian technologii i specyfikacji tych paliw będą wymagania ochrony środowiska. Procesy regulacji specyfikacji paliw będą kontynuowane w wymiarze światowym. Światowy przemysł samochodowy już stworzył w tym celu Światową Kartę Paliw. Postęp w światowych działaniach w dziedzinie specyfikacji paliw wymaga nie tylko ujednolicenia technicznych rozwiązań w sferze badań silnikowych i paliw referencyjnych, lecz także pogodzenia różnych celów polityki regionalnej, priorytetów ekonomicznych i czasu wprowadzania w życie.

Główne zmiany jakie miały miejsce w technologii i specyfikacji paliw przez ostatnie kilka dekad dokonały się poprzez przemysł naftowy. Najważniejsze z nich to wycofanie ołowiu i siarki z paliw, umożliwiające wprowadzenie i stosowanie nowych technologii samochodowych. Polityka ochrony środowiska jest główną siłą napędową tych zmian, chociaż polityka energetyczna też ma tutaj rosnącą rolę.

2.3. Podstawy procesów spalania w silniku o ZI

Proces spalania w silniku o ZI jest bardzo trudny do jednoznacznego opisu teoretycznego ze względu na bardzo dużą ilość wzajemnie powiązanych czynników, które go determinują. Także wyniki badań eksperymentalnych nie zawsze można przenosić na rzeczywistą pracę silników.

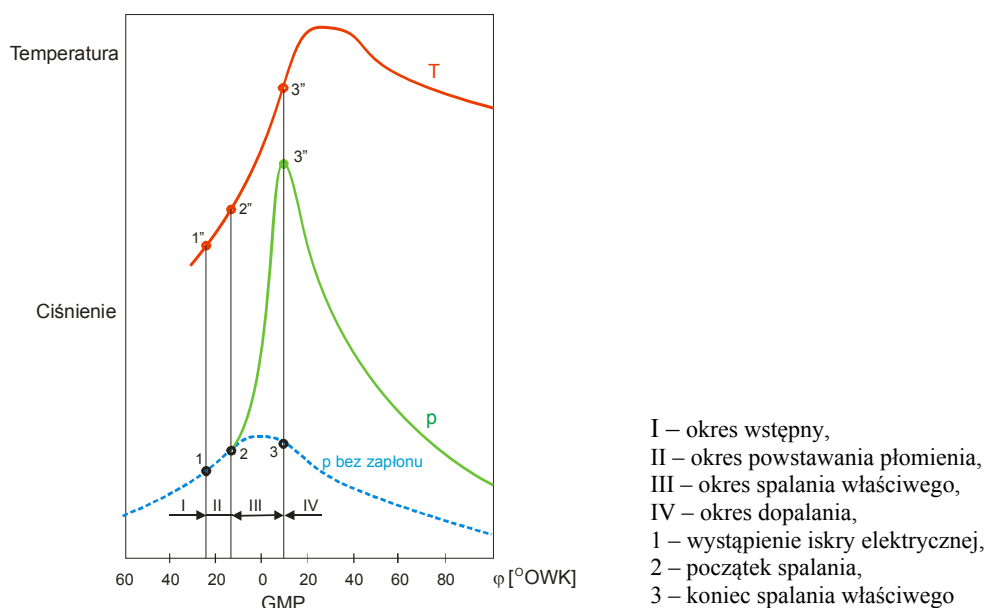
W klasycznej literaturze opisującej procesy spalania w silnikach z ZI [13] [14] wyróżnia się trzy okresy:

- powstawanie płomienia (wstępny);
- rozprzestrzeniania się płomienia (właściwego spalania);
- dopalania.

Za początek spalania przyjmuje się chwilę pojawienia się iskry pomiędzy elektrodami świecy zapłonowej. Natomiast wg autorów [15] [16] utlenianie paliwa zaczyna się już wcześniej, gdy paliwo jest zmieszane w układzie dolotowym i w cylindrze silnika, zanim zostanie zapalone od iskry elektrycznej.

Po wejściu do cylindra mieszanka ogrzewa się od jego ścianek i od denka tłoka oraz w wyniku sprężania. W tym czasie, aż do chwili zapalenia w mieszance przebiegają reakcje utleniania niskotemperaturowego, których wynikiem są pośrednie produkty utleniania – aldehydy, alkohole, ketony, kwasy, nadtlutki itp. Produkty utleniania mają większą prędkość spalania niż wyjściowe węglowodory, dlatego ich obecność w cylindrze powoduje przyspieszenie spalania. Szczególnie dużą zdolnością przyspieszenia spalania odznaczają się nadtlutki. Wynika z tego, że istotny wpływ na przebieg procesu spalania po zainicjowaniu go iskrą elektryczną ma to, co

wytworzyło się w mieszance przed zapłonem. W związku z tym można powiedzieć, że proces spalania w silniku o ZI obejmuje cztery umowne okresy – rys. 3, tj.:



Rys. 3. Przebieg zmian ciśnienia p i temperatury T w cylindrze silnika o ZI z zaznaczonymi okresami spalania

1. **okres wstępny** – rozpoczyna się w kolektorze dolotowym silnika i przebiega z małą, ale rosnącą intensywnością przez cały czas sprężania mieszanki. W okresie tym niektóre składniki węglowodorowe paliwa ulegają rozkładowi, reagują z tlenem tworząc w niewielkiej ilości nadtlutki, aldehydy, alkohole i kwasy organiczne. Intensywność tych reakcji zależy m.in. od właściwości paliwa i czasu stykania się jego par z powietrzem. Im czas ten jest krótszy, np. przy zasilaniu wtryskowym tym ilość produktów reakcji okresu wstępnego jest mniejsza.
2. **okres powstawania płomienia (spalania utajonego)** – rozpoczyna się w chwili pojawienia się iskry pomiędzy elektrodami świecy zapłonowej, a kończy się (umownie) w chwili wystąpienia gwałtownego wzrostu ciśnienia spowodowanego spalaniem. W okresie tym charakterystyka wzrostu ciśnienia dla mieszanki zapalanej i niezapalanej jest taka sama. Obejmuje on czas opóźnienia zapłonu i wytworzenia się krytycznego obszaru objętego płomieniem. Od tego czasu płomień może się rozprzestrzeniać bez żadnego dopływu energii z zewnątrz. Pod koniec tego okresu szybkość wywiązywania się ciepła jest zbliżona do maksymalnej. Czas trwania okresu powstawania płomienia jest zdeterminowany właściwościami paliwa (mieszanki), energią iskry i stopniem sprężania.
3. **okres rozprzestrzeniania się płomienia (spalania właściwego)** – trwa od chwili przyrostu ciśnienia spowodowanego spalaniem do chwili wystąpienia maksymalnej wartości ciśnienia. W okresie tym czoło płomienia rozprzestrzenia się od obszaru początkowego przez całą objętość mieszanki i następuje bardzo szybkie wywiązywanie się ciepła, któremu towarzyszy gwałtowny przyrost ciśnienia. Okres ten kończy się wtedy, gdy czoło płomienia dochodzi do najodleglejszej ścianki komory spalania, czemu towarzyszy maksymalna wartość ciśnienia. Czas trwania tego okresu zależy m.in. od ukształtowania i wymiarów komory spalania, umiejscowienia świecy zapłonowej, stopnia zawirowania mieszanki, kąta wyprzedzenia zapłonu oraz prędkości obrotowej i właściwości paliwa.

4. **okres dopalania** – trwa od chwili wystąpienia maksymalnej wartości ciśnienia do zakończenia wydzielania się ciepła. W okresie tym dopalają się resztki mieszanki w objętości komory spalania, a temperatura osiąga największą wartość. Ciśnienie zmniejsza się w wyniku wzrostu objętości zajmowanej przez ładunek i zmniejszenia doprowadzenia ciepła. Okres dopalania kończy proces spalania.

Według [17] podział na poszczególne okresy jest umowny, a ich granice nie są ściśle określone. Przedstawiony wyżej proces nosi nazwę spalania normalnego, którego ważnym parametrem jest prędkość spalania. Związany jest z nią czas spalania i prędkość rozchodzenia się czoła płomienia, która wynosi 15-30m/s. Na przebieg procesu spalania mają wpływ następujące czynniki:

- stopień sprężania silnika;
- skład mieszanki;
- prędkość obrotowa silnika;
- obciążenie silnika;
- kąt wyprzedzenia zapłonu;
- dławienie silnika na wylocie;
- stan przygotowania mieszanki.

Stopień sprężania silnika – decyduje m.in. o temperaturze i ciśnieniu w komorze spalania w chwili wystąpienia iskry. Zwiększenie stopnia sprężania powoduje przyspieszenie reakcji chemicznych, okres wstępny jest wtedy krótszy, a podczas właściwego spalania zwiększa się intensywność wydzielania ciepła. Ze wzrostem stopnia sprężania czas spalania się skraca.

Skład mieszanki – wpływa na czas spalania. Najkrótszy czas spalania, a tym samym największą prędkość spalania mają mieszanki o składzie nieco bogatszym niż stechiometryczny ($\lambda=0,9...1,0$), natomiast największa temperatura występuje dla $\lambda=0,9...1,05$. Zarówno mieszanki bogatsze w paliwo, jak i uboższe spalają się wolniej. W pierwszym przypadku wynika to z braku tlenu koniecznego do całkowitego spalania mieszanki, a w drugim z konieczności ograniczenia dodatkowej ilości powietrza.

Prędkość obrotowa – ze wzrostem prędkości obrotowej silnika zwiększa się bezwzględna prędkość spalania. Ale przy dużych prędkościach obrotowych czas spalania odniesiony do kąta obrotu wału korbowego wydłuża się, a to wymaga zwiększenia kąta wyprzedzenia zapłonu.

Obciążenie silnika – zwiększenie obciążenia silnika powoduje wzrost temperatury i ciśnienia w cylindrze. Powoduje to zwiększenie prędkości spalania i skrócenie czasu spalania.

Kąt wyprzedzenia zapłonu – powinien być optymalny, zależnie od wymiarów cylindra, stopnia sprężania, intensywności zawirowania mieszanki, prędkości obrotowej i obciążenia silnika, a także od właściwości paliwa. Im prędkość obrotowa silnika jest większa a obciążenie silnika mniejsze, tym zapłon musi występować wcześniej (kąt wyprzedzenia zapłonu musi być większy) i odwrotnie. W związku z powyższym kąt wyprzedzenia zapłonu jest zmieniany automatycznie, zależnie od warunków pracy silnika.

Dławienie silnika na wylocie – powoduje zwiększenie pozostałości spalin z poprzedniego cyklu pracy w cylindrze, a to zmniejsza prędkość spalania (występuje niedobór tlenu).

Stan przygotowania mieszanki – mieszanka niejednorodna, która zawiera nieodparowane krople paliwa spala się wolniej. Występują lokalne niedobory tlenu, a część małych składników paliwa może nie zdążyć wcale odparować. Osiadają one na ściankach cylindra i spływają do miski olejowej, splukując i rozcieńczając olej silnikowy.

2.3.1. Proces powstawania mieszanki paliwowo-powietrznej

Fundamentalnym etapem utworzenia mieszanki paliwowo-powietrznej jest doprowadzenie porcji paliwa ciekłego do stanu gazowego i wymieszanie go z powietrzem w takich proporcjach, aby nastąpił zapłon i spalanie utworzonej mieszanki.

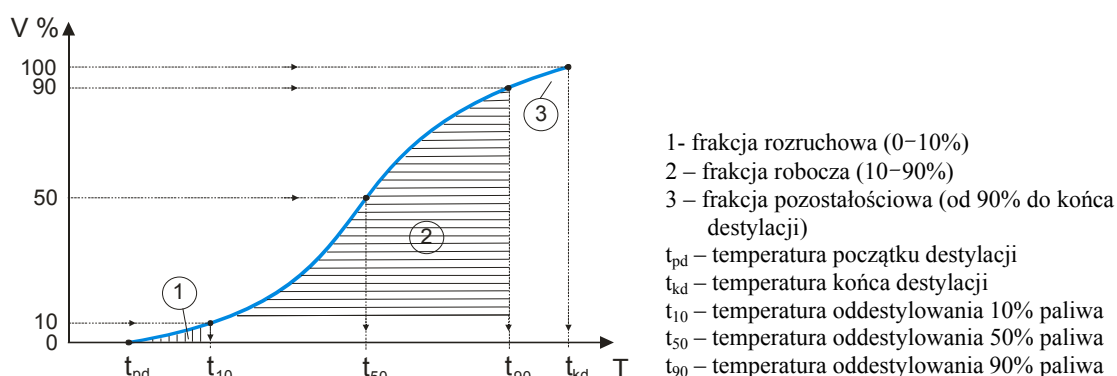
W silnikach z zapłonem iskrowym na spalanie tej mieszanki przewidziany jest bardzo krótki czas, tak więc szybkie i skuteczne odparowanie paliwa jest głównym aspektem wpływającym na prawidłowy przebieg procesu spalania.

Proces powstawania mieszanki paliwowo-powietrznej składa się z wielu faz, a najważniejsze z nich to:

- rozdrabnianie ciekłego paliwa;
- odparowanie ciekłego paliwa;
- dyfuzja par paliwa do powietrza.

Stopień rozdrobnienia paliwa zależy od jego właściwości, a szczególnie od napięcia powierzchniowego. Największe napięcie wykazują węglowodory aromatyczne, najmniejsze zaś węglowodory parafinowe. Im lepsze jest rozdrobnienie paliwa tym większa jest szybkość odparowania paliwa i jej stopień.

Szybkość parowania benzyny w procesie powstawania mieszanki paliwowo-powietrznej zależy od składu frakcyjnego i prężności par nasyconych benzyny. Określone punkty krzywej składu frakcyjnego – rys. 4 mają zasadnicze znaczenie przy ocenie eksploatacyjnych właściwości benzyny.



Rys. 4. Krzywe składu frakcyjnego

W celu pełniejszej charakterystyki tych właściwości benzyny krzywą składu frakcyjnego dzieli się na trzy części:

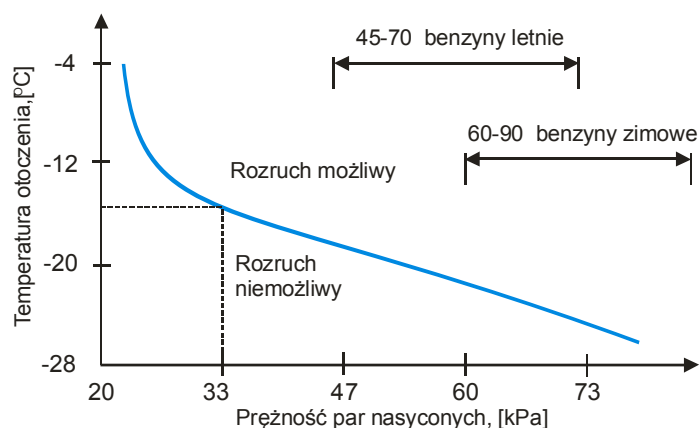
- frakcję rozruchową, określoną temperaturą początku destylacji t_{pd} i temperaturą oddestylowania 10% paliwa t_{10} ;
- frakcję roboczą, określoną temperaturami t_{10} i t_{90} ;
- frakcję pozostałościową, określoną temperaturami t_{90} i t_{kd} .

Znaczenie eksploatacyjne ma również temperatura oddestylowania 50% paliwa t_{50} .

Właściwości rozruchowe paliwa są tym lepsze, im więcej znajduje się w nich lekkich, niskowrzących węglowodorów. W praktyce temperatura t_{10} nie może przekraczać 70–80°C. Z uwagi na warunki atmosferyczne temperatura t_{pd} paliw letnich nie jest niższa niż 35°C, a paliw zimowych niż 30°C. Temperatura t_{50} określa średnią odparowalność paliwa, mającą zasadnicze znaczenie przy szybkości nagrzewania się i regularności pracy silnika. Dla benzyn silnikowych samochodowych t_{50} wynosi nie więcej niż 100°C, choć i tu są wyjątki.

Temperatura końca destylacji oraz **temperatura oddestylowania 90% paliwa** t_{90} określają zawartość najcięższych, trudno odparowalnych składników benzyn. Ich obecność w benzynach ma ujemny wpływ na pracę silnika. Zbyt wysoka temperatura t_{90} powoduje zwiększone zużycie paliwa, a przez rozcieńczenie oleju silnikowego nie spalonym paliwem przyspieszone zużycie silnika. Na ogół benzyny handlowe w Polsce mają temperatury: t_{90} wynoszącą 180–185°C, oraz t_{kd} równą 200–215°C.

Prężność pary nasyconej jest wyznaczona dla pary nasyconej będącej w równowadze dynamicznej z cieczą. Na rys. 5 przedstawiono możliwości rozruchowe silnika w zależności od prężności par benzyn i temperatury otoczenia.



Rys. 5. Zależność temperatury otoczenia (w której można uruchomić silnik) od prężności par benzyn [18]

Z wykresu widać, że właściwości rozruchowe silnika pogarszają się, jeżeli prężność par nasyconych paliwa jest niższa niż 33 kPa.

Stosowanie bardzo lotnych benzyn ogranicza zjawisko tzw. korków parowych, powstających w układzie paliwowym na skutek parowania lżejszych frakcji benzyny, co w rezultacie zaburza proces spalania i może doprowadzić do zatrzymania silnika. Ustalając optymalny skład frakcyjny benzyn należy pogodzić sprzeczne wymagania łatwego rozruchu w niskich temperaturach i uniknięcia korków parowych. W przypadku benzyn samochodowych prężność par w porze letniej nie może przekraczać wartości 70 kPa, a w porze zimowej 60–90 kPa.

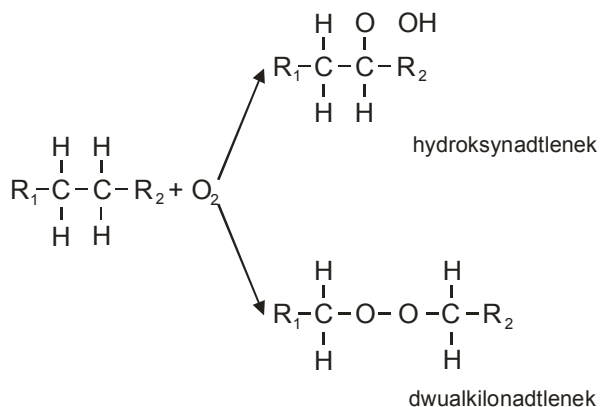
Właściwości zapłonowe benzyn określają:

- temperatura zapłonu t_z ;
- temperatura samozapłonu t_{zs} ;
- granice zapłonu.

Temperatura zapłonu benzyn jest bardzo niska i wynosi około 40–55°C, a temperatura samozapłonu wysoka i równa ok. 550°C. Mieszanka paliwowo-powietrzna może ulec zapaleniu w określonym stężeniu, którego zakres określają dolne i górne granice zapłonu. Niekorzystne parametry konstrukcyjne silnika, niewłaściwe warunki jego eksploatacji, a także źle dobrane paliwo mogą powodować spalanie stukowe. Podczas tego spalania szybkość przemieszczania się płomienia zwiększa się do 1500–2000 m/s. Wywołuje to falę uderzeniową, słychać metaliczne stuki, silnik przegrzewa się i tym samym szybciej się zużywa.

2.3.2. Spalanie benzyn w silniku o ZI

W wyniku spalania benzyny w silniku o ZI energia chemiczna zawarta w paliwie zostaje przekształcona na energię cieplną. Podczas spalania powstaje ciepło i gazy spalinowe, które wykonują pracę mechaniczną, a więc czynnika roboczego. Spalanie jest to proces fizykochemiczny, którego podstawą jest przebiegająca z dużą szybkością reakcja chemiczna utleniania, polegająca na gwałtownym łączeniu się substancji spalanej z utleniaczem. W silniku spalinowym reakcje spalania przebiegają w fazie gazowej, dlatego paliwo ciekłe musi być wprowadzone w stan parowy. Przebieg procesu spalania zależy od właściwości paliwa i od warunków, w jakich przebiega. Najczęściej do zasilania silników stosowane są paliwa węglowodorowe. Przebieg spalania takich paliw jest bardzo złożony i dotychczas nie jest ostatecznie wyjaśniony. Spośród wielu teorii spalania węglowodorów najczęściej przyjmowana jest teoria, która zakłada, że jest to rozgałęzioną reakcją łańcuchową. Zgodnie z tą teorią pierwszym ogniwem łańcucha są aktywne nadtlenki, czyli substancje zawierające w cząsteczce grupę $-O-O-$, która powstaje w wyniku rozerwania jednego wiązania w cząsteczce tlenu $O=O$. W procesie spalania powstają różne aktywne rodniki oraz cząsteczki typu: R^\bullet , $^\bullet OH$, O^\bullet , CO i inne. Są one nietrwałe i rozkładają się na dwie lub więcej cząsteczek aktywnych. Jeżeli w wyniku rozkładu powstaje tylko jedna cząsteczka lub rodnik to reakcja taka jest reakcją łańcuchową prostą, jeśli więcej niż jedną – rozgałęzioną. W rzeczywistości występują oba rodzaje reakcji równolegle. Aby reakcja się rozwijała, szybkość powstawania nowych rodników węglowodorowych oraz innych cząsteczek aktywnych powinna być większa niż szybkość zrywania łańcuchów. W przeciwnym przypadku spalanie zanika. Jeśli liczba wydzielanych cząsteczek aktywnych w każdej reakcji podwaja się prowadzi to do rozgałęzienia łańcucha i do reakcji przebiegającej lawinowo. Niektórzy [15] [19] stwierdzają, że nadtlenki są główną przyczyną gwałtownego przyspieszania spalania w silniku. Reakcję powstawania nadtlenków przedstawiono schematycznie na rys. 6.



Rys. 6. Reakcja powstawania nadtlenków

Spalanie benzyny, a dokładnie mieszanki paliwowo-powietrznej jest procesem krótkotrwałym i dlatego utlenianiu ulega tylko ta część paliwa, która znajduje się w stanie odparowanym. W rzeczywistych warunkach pracy silnika ładunek cylindra składa się z mieszanki palnej oraz pozostałości spalin z poprzedniego suwu pracy i nazywa się mieszką roboczą.

Warunkiem powstawania zapłonu jest:

- odpowiednie stężenie par paliwa w powietrzu;
- odpowiednia energia iskry elektrycznej.

Pary paliwa mogą ulec zapaleniu tylko wówczas, gdy ich stężenie zawiera się w określonych granicach, zwanych granicami zapłonu: dolną i górną. Zapłon nie następuje, gdy stężenie to jest mniejsze od dolnej i większe od górnej granicy zapłonu. Skład mieszanki (stężenie par paliwa w powietrzu) opisuje się liczbowo współczynnikiem nadmiaru powietrza λ i współczynnikiem AFR. Współczynnik λ jest to stosunek ilości powietrza zawartego w mieszance do ilości powietrza potrzebnego do spalania zawartego w niej paliwa, obliczonej teoretycznie na podstawie znajomości składu chemicznego tego paliwa:

$$\lambda = \frac{m_r}{m_t} = \frac{m_r}{m_p \cdot L_o} \quad (8)$$

gdzie:

- m_r – masa powietrza rzeczywiście zawartego w rozpatrywanej ilości mieszanki;
- m_t – masa powietrza teoretycznie potrzebna do całkowitego spalania paliwa zawartego w mieszance (stechiometryczna);
- m_p – masa paliwa zawarta w rozpatrywanej ilości mieszanki;
- L_o – stała stechiometryczna paliwa (masa powietrza potrzeba do całkowitego spalania 1 kg paliwa)

Ze względu na wartość współczynnika nadmiaru powietrza wyróżnia się następujące nazwy mieszanki, charakteryzujące jej skład:

- mieszanka uboga, $\lambda > 1$ (nadmiar powietrza lub niedobór paliwa);
- mieszanka stechiometryczna lub normalna, $\lambda = 1$;
- mieszanka bogata, $\lambda < 1$ (nadmiar paliwa lub niedobór powietrza).

Współczynnik AFR (Air Fuel Ratio) określa stosunek masy powietrza do masy paliwa w mieszance paliwowo-powietrznej w przeliczeniu na 1 kg paliwa. Aby mieszanka uległa całkowitemu i pełnemu spalaniu, na 1 kg benzyny musi przypadać 14,7 kg powietrza. Zatem dla wartości AFR:

- równej 14,7 skład jest stechiometryczny;
- mniejszej niż 14,7 mieszanka jest bogata;
- większej niż 14,7 mieszanka jest uboga.

Decydujący wpływ na dobór zakresów zmienności współczynnika nadmiaru powietrza λ w silniku mają granice zapłonu, które zależą od rodzaju paliwa – tabela 9 [20].

Tabela 9

Granice zapłonu różnych par paliw oraz odpowiadające im granice wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ

Lp.	Rodzaj paliwa	Stała stechiometryczna L_o [kg pow./kg paliwa]	Granice zapłonu				Temperatura samozapłonu [$^{\circ}$ C]
			G_d [% (V/V)]	G_g [% (V/V)]	λ_d	λ_g	
1.	Metan	17,2	5,0	15,0	1,97	0,59	650
2.	Etan	16,3	3,0	12,5	1,92	0,41	515
3.	Propan	15,6	1,9	9,5	1,91	0,40	470
4.	n-butan	15,4	1,9	8,5	1,74	0,34	365
5.	Benzyny silnikowe	14,7	ok. 1,16	ok. 7,0	1,16	0,40	480...550
6.	Oleje napędowe	14,5	ok. 0,6	ok. 6,5	1,35	0,49	250...280
7.	Metanol	6,5	7,3	36	1,92	0,24	468
8.	Etanol	9,0	4,3	19	2,06	0,30	420

Ze względu na rozkład i postać mieszanki paliwowo-powietrznej w cylindrze i w komorze spalania wyróżnia się:

- **mieszanke jednorodną (homogeniczną)**, w której paliwo występuje wyłącznie w fazie gazowej i która w komorze spalania ma jednorodny skład (ma w przybliżeniu stałą wartość λ). Występuje przy zasilaniu gaźnikowym i wtryskowym pośrednim, z wyjątkiem rozruchu, zwłaszcza w niskiej temperaturze otoczenia, kiedy paliwo ciekłe jest częściowo w postaci kropeł o różnej średnicy;
- **mieszanke dwufazową (heterogeniczną)**, w której paliwo występuje głównie w fazie ciekłej w postaci kropeł oraz częściowo w postaci pary. Sytuacja ma miejsce przy zasilaniu gaźnikowym i wtryskowym pośrednim podczas rozruchu silnika w niskiej temperaturze otoczenia;
- **mieszanke uwarstwioną**, w której w chwili zapłonu w pobliżu świecy zapłonowej znajduje się obłok mieszanki palnej par paliwa i powietrza o wartości współczynnika $\lambda \approx 1$. Pozostała przestrzeń komory spalania jest wypełniona czystym powietrzem lub mieszaną bardzo ubogą. Ten palny obłok mieszanki, znajdujący się tylko w części komory spalania, jest nazywany mieszaną uwarstwowaną, w odniesieniu do całej objętości komory spalania mieszanka jest bardzo uboga (nawet do $\lambda=10$). Należy podkreślić, że mieszanke uwarstwowaną można praktycznie uzyskać tylko w silnikach o bezpośrednim wtrysku paliwa (GDI).

2.3.3. Podstawowe parametry fizykochemiczne benzyn kształtujące proces spalania w silniku o ZI

Podstawowymi parametrami kształtującymi proces spalania benzyn silnikowych to: liczba oktanowa, skład frakcyjny, prężność par, gęstość paliwa, zawartość siarki itp.

➤ **Liczba oktanowa**

Najważniejszą cechą opisującą zachowanie się benzyn podczas spalania mieszanki jest liczba oktanowa, charakteryzująca odporność paliwa na spalanie stukowe, emisję toksycznych składników spalin, zużycie paliwa przez silnik, optymalne osiągi silnika, a także jego trwałość. Do optymalnej pracy silnika o ZI konieczne jest zasilanie go benzyną o odpowiedniej liczbie oktanowej, której minimalna wartość określa konstruktor silnika zależnie od jego stopnia sprężania. Najlepsze właściwości przeciwstukowe wykazują węglowodory aromatyczne, dobre i średnie izoparafiny (parafiny o rozgałęzionych łańcuchach), nafteny i olefiny, złe właściwości zaś mają parafiny zwykłe o normalnych łańcuchach (n-parafiny).

➤ **Skład frakcyjny benzyny**

Skład frakcyjny benzyny determinuje łatwość rozruchu silnika, jego sprawność oraz szybkość reakcji na zmieniające się warunki pracy. W obecnie obowiązujących normach skład frakcyjny benzyn charakteryzuje się poprzez podanie procentu objętości, który oddestylowuje do temperatur: 70°C, 100°C, 150°C i 180°C oraz przez temperaturę końca destylacji i pozostałość po destylacji (wyrażoną w procentach). Temperatura oddestylowania 10% (t_{10}) oraz procent oddestylowania benzyny do 70°C (E_{70}) – są to najważniejsze parametry z punktu widzenia tworzenia i spalania mieszanki paliwowo-powietrznej w komorze spalania silnika ZI. Opisuje on zawartość lekkich składników w paliwie, biorących udział w rozruchu silnika na zimno. Większy udział lekkich frakcji spowoduje łatwiejszy

rozruch zimnego silnika, wpłynie jednocześnie na tworzenie się korków parowych w przewodach układu zasilania, co niestety stworzy problem z rozruchem silnika na ciepło.

Wartość t_{10} powinna zawierać się w przedziale od 35 do 65°C. Procent oddestylowania benzyny do 70°C (E_{70}) powinien wynosić od 15 do 45%(V/V). Wartości te jednak są zazwyczaj determinowane od warunków klimatycznych wykorzystania danej benzyny.

Temperatura oddestylowania 50% (t_{50}) oraz procent oddestylowania do temperatury 100°C (E_{100}) – parametry te wpływają na szybkość nagrzewania i regularny cykl pracy silnika. Cechami charakterystycznymi są średnia lotność i odparowanie oraz przeciętne zdolności do tworzenia mieszanki. **Wartość t_{50} powinna zawierać się w przedziale od 80 do 115°C. Procent oddestylowania benzyny do 100°C (E_{100}) powinien wynosić od 40 do 70%(V/V).**

Temperatura oddestylowania 90% (t_{90}) i końca destylacji t_{kd} oraz procent oddestylowania do temperatury 150°C oraz do 180°C – są to parametry opisujące zawartość cięższych, trudniej odparowujących frakcji benzyny. Wartości te powinny w miarę możliwości być niskie, gdyż w czasie pracy silnika składniki najcięższe nie odparują, co spowoduje, że ich część nie spali się całkowicie. Ciekłe pozostałości zmywają oleje smarne z powierzchni cylindrów, a to przyczynia się do większego zużycia elementów silnika takich jak tuleje cylindrów czy pierścienie tłokowe. **Wartość t_{90} powinna zawierać się w przedziale od 130 do 180°C, a t_{kd} w przedziale od 185 do 210°C. Procent oddestylowania benzyny do 150°C (E_{150}) powinien wynosić od 75 do 85%(V/V), a E_{180} od 90 do 95%(V/V).**

Podczas niezupełnego spalania następuje:

- zwiększone zużycie paliwa;
- zmniejszona moc silnika;
- tworzenie się nagaru w komorze silnika;
- zwiększone zanieczyszczenie środowiska.

➤ ***Prężność par***

Prężność par (lotność) jest jedną z ważniejszych cech eksploatacyjnych benzyn silnikowych, decydujących o jej właściwościach rozruchowych, przebiegu procesu tworzenia i spalania mieszanki paliwowo-powietrznej, osiąгах silnika i jego właściwościach jezdnych oraz o skłonnościach przenikania do otoczenia w procesach użytkowania benzyn silnikowych. Prężność par określa maksymalne ciśnienie fazy gazowej benzyny będące w równowadze z fazą ciekłą. Prężność par w znaczeniu użytkowym określa nie tylko łatwość rozruchu silnika, ale i skłonność do tworzenia korków parowych. Zabezpieczenie rozruchu silnika jest określenie w normie minimalnej prężności 35 kPa, przy której możliwe jest uruchomienie silnika latem, oraz prężność 55 kPa zimą. Odpowiednio górną granicę prężności (70 kPa latem i 90 kPa zimą) ogranicza się, aby uniknąć powstawania korków parowych i emisję węglowodorów lekkich do środowiska naturalnego.

➤ ***Gęstość paliwa***

Gęstość paliwa w temperaturze 15°C decyduje o masie benzyny dozowanej objętościowo do komory spalania, a tym samym o osiąгах silnika i zużyciu paliwa. Ponieważ paliwo do silnika jest podawane objętościowo to przy wyższej gęstości benzyny do silnika trafia większa masa paliwa. Z kolei większa masa paliwa przekłada się na wzrost wartości energetycznej mieszanki paliwowo-powietrznej.

➤ *Zawartość siarki*

Zawartość siarki jest ciągle ograniczana ze względu na negatywny wpływ na emisję szkodliwych składników spalin do atmosfery, gdyż siarka zawarta w paliwie, a następnie jej związki w spalinach powoduje zmniejszenie skuteczności pracy katalizatorów oraz zakłócenia w funkcjonowaniu sondy lambda.

2.3.4. Wpływ komponentów benzyn silnikowych i produktu finalnego na proces tworzenia osadów w silniku

Komponenty benzyny silnikowej w zależności od składu chemicznego w różnym stopniu mogą przyczyniać się do tworzenia osadów żywicznych na elementach silnika pojazdu samochodowego. Wyżej wrzące komponenty benzynowe mają dominujący wpływ na proces tworzenia się osadów na elementach silnika i przy danej temperaturze wrzenia tendencja do formowania osadów wzrasta w kolejności:

parafiny < olefiny < aromaty

Zdecydowany wpływ aromatów na tworzenie osadów w komorze spalania został potwierdzony w badaniach [6]. Komponenty benzyny silnikowej pochodzące z destruktywnych procesów rafineryjnych zawierają dużo związków nienasyconych, które łatwo ulegają polimeryzacji, względnie reagując z tlenem z powietrza dają osady o charakterze żywic.

Poniżej scharakteryzowano poszczególne grupy węglowodorów obecnych w rafineryjnych komponentach benzynowych:

➤ *Węglowodory aromatyczne*

Węglowodory aromatyczne, które występują w benzynie silnikowej są związkami chemicznymi zawierającymi jeden lub dwa pierścienie benzenowe. Węglowodory aromatyczne są tymi składnikami paliwa, które ze względu na dużą gęstość energetyczną korzystnie wpływają na moc silnika. Z tego też względu związki te stanowią nadal duży udział wśród wszystkich węglowodorów występujących w benzynie. Komponentami rafineryjnymi, które są zasadniczymi nośnikami węglowodorów aromatycznych w benzynie silnikowej są przede wszystkim reformat, benzyna krakingowa oraz frakcje aromatyczne. Zawartość związków aromatycznych w tych komponentach benzynowych wynosi odpowiednio: 74,2%(V/V), 27%(V/V) i 93%(V/V). Niewielki udział związków aromatycznych mogą wносить do składu benzyny silnikowej: benzyna lekka z pierwotnej przeróbki ropy oraz benzyna z procesu hydrokrakingu, jeśli komponenty te okresowo są wykorzystywane do komponowania finalnej benzyny silnikowej.

Ciężkie węglowodory aromatyczne generują wzrost masy osadów w komorze spalania oraz masy benzenu w spalinach [21]. Osady powstające w komorze spalania silnika powodują wzrost temperatury spalania mieszanki przez transfer większej ilości ciepła do mieszaniny dopływającej i spowolnienie transferu ciepła od gazów spalinowych (izolacja termiczna) [5] [22]. Osady te są również przyczyną wzrostu stopnia sprężania z powodu zmniejszenia się pojemności komory spalania. Procesy te podwyższają zapotrzebowanie oktanowe silnika, co z kolei stwarza zagrożenie spalania detonacyjnego. Doświadczalnie stwierdzono, że ograniczenie zawartości węglowodorów aromatycznych w benzynie korzystnie wpływa na eksploatację silnika, zachowanie czystości komory spalania, co również wiąże się

z ograniczeniem emisji toksycznych składników spalin [23] [24]. Z drugiej strony w badaniach [25] stwierdzono, że ograniczenie zawartości aromatów powoduje wzrost emisji NO_x.

Zmiana standardów emisji szkodliwych substancji ze spalinami samochodowymi z Euro III na Euro IV wymusiła obniżenie węglowodorów aromatycznych w benzynie silnikowej z 42%(V/V) do 35%(V/V). Wartość ta została przyjęta w normach przedmiotowych. Światowa Karta Paliw [5], jakkolwiek zaleca również zawartość aromatów na poziomie maksimum 35%(V/V) to jednak ogranicza temperaturę końca destylacji benzyny silnikowej o 15^oC w stosunku do wymagań norm ASTM D 4814 [26] i EN 228 [4]. Wysoka temperatura końca destylacji jest wskaźnikiem zawartości ciężkich związków aromatycznych, które są trudne do spalania w warunkach pracy silnika benzynowego, a które powstają głównie w procesie reformingu katalitycznego. Niższa temperatura końca destylacji przekłada się na eliminację z benzyny silnikowej części tych ciężkich węglowodorów, które sprzyjają tworzeniu osadów. Obniżenie temperatury wrzenia benzyny silnikowej musiałoby wiązać się ze znacznym ograniczeniem w niej udziału dwóch głównych nośników aromatów – reformatu i benzyny krakingowej. Alternatywą mogłoby być obniżenie temperatury końca destylacji zarówno reformatu jak i benzyny krakingowej. Udział sumy reformatu i benzyny krakingowej w benzynie silnikowej wynosi około 60–70%.

Aktualnie ogólnej zawartości związków aromatycznych w benzynie silnikowej realizuje się przez rozcieńczenie ich wprowadzeniem do formuły benzyny silnikowej związków tlenowych takich jak eter etylowo-tert-butyłowy oraz etanol.

Podczas projektowania składu benzyny silnikowej CBG (Cleaner Burning Gasoline) w Kalifornii w połowie lat dziewięćdziesiątych XX wieku, w której udział aromatów wynosi maksimum 22%(V/V), olefin maksimum 4%(V/V), a temperatura oddestylowania 90%(V/V) (*t*₉₀) maksimum 143^oC wskazywano głównie proces reformingu jako największe źródło węglowodorów aromatycznych w benzynie silnikowej [4] [27].

➤ **Węglowodory olefinowe**

Węglowodory olefinowe są związkami chemicznymi nienasyconymi, zawierającymi jedno lub więcej wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla w cząsteczce, charakteryzujące się dobrymi właściwościami oktanowymi. Ze względu na obecność wiązań podwójnych –C=C– olefiny są chemicznie niestabilne ze skłonnością do tworzenia żywic i osadów w układzie dolotowym silnika, szczególnie na zaworach dolotowych – rys. 7.



Rys. 7. Osady na zaworach dolotowych silnika testowego

Osady powstałe na zaworach dolotowych prowadzą do wzrostu emisji toksycznych składników spalin. Każda operacja ograniczenia zawartości olefin w benzynie krakingowej np. hydroodsiarczanie czy zmiana warunków procesu krakingu katalitycznego powodować będzie ubytek części olefin, a to z kolei wiązać się musi ze spadkiem liczb oktanowych. Zastosowanie dodatków detergentowych do benzyny silnikowej pozwoliło zmniejszyć ilość osadów tworzących się w układzie dolotowym. Jednak substancje osadotwórcze pochodzące z paliw, które zostały usunięte z zaworów dolotowych przedostają się do komory spalania silnika i tam tworzą osady na głowicy silnika, denku tłoka i pierścieniach tłokowych.

Głównym nośnikiem olefin są frakcje benzyny krakingowej. Według wyników badań zawartość olefin w benzynie krakingowej wynosiła 32%(V/V). Przeciętnie benzyna krakingowa zawiera 25–45% olefin. Równocześnie benzyna krakingowa stanowi 30–45% ogółu komponentów benzyny silnikowej w rafineriach typu „conversion” i „deep conversion”. Według [27] olefiny wnoszone są w niewielkiej ilości do składu benzyny silnikowej również przez frakcje pentanowe, pochodzące z procesu pirolizy, które zawierały 74,6%(V/V) olefin.

Związki olefinowe charakteryzują się dobrymi właściwościami oktanowymi. Dlatego też działania prowadzące do ograniczenia zawartości olefin w benzynie krakingowej np. poprzez proces hydroodsiarczania czy przez zmianę warunków procesu krakingu katalitycznego, powodować będą ubytek części olefin, czego konsekwencją będzie spadek liczb oktanowych benzyny krakingowej.

W przedmiotowej normie EN 228 [4] zawartość olefin ograniczono do poziomu 18%(V/V). W Światowej Karcie Paliw dla benzyny silnikowej kategorii 3 i 4, co odpowiada rynkom z zaostrożonymi standardami norm emisji – Euro III i Euro IV – zawartość olefin ograniczono do maksimum 10%(V/V). Tak drastyczne ograniczenie zawartości olefin w formule benzyny silnikowej dla rafinerii o rozbudowanym schemacie technologicznym przerobu ropy oznacza ograniczenie udziału w formule benzynowej komponentów pochodzących z krakingu katalitycznego i pirolizy, gdyż te komponenty wnoszą ze sobą największy udział olefin w benzynie silnikowej.

Postęp, jaki dokonał się w dziedzinie dodatków detergentowych do benzyn silnikowych pozwolił rozwiązać problem osadów w układzie dolotowym. Jednak substancje osadotwórcze pochodzące z paliwa, które zostały usunięte z zaworów dolotowych przedostają się do komory spalania silnika i tam tworzą osady na głowicy silnika, denku tłoka i pierścieniach.

➤ ***Węglowodory parafinowo-naftenowe***

Węglowodory parafinowo-naftenowe są najbardziej stabilne chemicznie. Posiadają pojedyncze wiązania pomiędzy atomami węgla i w związku z tym są podatne na procesy utleniania. Niestety związki te, wśród których przeważają n-parafiny charakteryzują się zbyt niskimi liczbami oktanowymi, czego przykładem jest benzyna lekka z pierwotnej przeróbki ropy czy benzyna z procesu hydrokrakingu. Do stosowanych obecnie wysokooktanowych komponentów benzyny silnikowej o charakterze parafinowo-naftenowym należy izomeryzat i alkilat. Ich sumaryczny udział w formule benzyny silnikowej wynosi około 30%.

Decyzje o dalszym ograniczaniu zawartości aromatów w benzynie silnikowej pociągną za sobą kolejne nakłady inwestycyjne, aby przyszłościowe formuły benzyn silnikowych mogły charakteryzować się zwiększoną zawartością izomeryzatów C₅-C₆ oraz alkilatów C₄-C₅, a także związków tlenowych takich jak etery i alkohole. Zawartość tych komponentów w formule benzynowej ze względu jednak na ograniczenia prężności par też będzie limitowana [28].

Autorzy publikacji [29] w sformułowanych wnioskach stwierdzili, że związki chemiczne mogą być przyczyną powstawania osadów w silniku samochodowym. Wśród wymienionych znalazły się olefiny, niezasadowe związki azotowe, związki siarki, związki tlenowe, ciężkie formacje benzenowe, dodatki uszlachetniające i wysokowrzące węglowodory aromatyczne.

Reasumując należy podkreślić, że na powstawanie osadów w silniku o zapłonie iskrowym (ZI) bezpośrednio mają wpływ:

- ciężkie węglowodory aromatyczne i inne składniki benzyny o danej masie cząsteczkowej zwiększają skłonność benzyn do tworzenia osadów, szczególnie w komorze spalania (nagarów);
- olefiny zawarte w benzynie przyczyniają się do wzrostu ilości osadów;
- im cięższe paliwo, tzn. im wyższa jest temperatura oddestylowania 90% benzyny (t_{90}) i krótszy okres indukcyjności tym większa skłonność do tworzenia osadów, szczególnie na zaworach dolotowych;
- żywice obecne (nieprzemysłowe) sprzyjają powstawaniu osadów;
- obecność składników tlenowych (etanolu) w benzynie silnikowej powoduje zwiększenie ilości osadów na zaworach dolotowych oraz tworzenia się nagarów (MTBE) [30];
- obecność etanolu w benzynie powoduje istotny wzrost ilości osadów, a zawartość 10% MTBE w benzynie spowodowała wzrost osadów o 50% [30];

2.3.5. Wpływ osadów paliwowych na pracę silnika o ZI

Z praktyki eksploatacyjnej wynika, że użytkowanie benzyn, nawet najlepszej jakości zawsze prowadzi do powstawania osadów w układzie dolotowym (zasilania) i w komorze spalania silnika. Osady te wpływają negatywnie na osiągi silnika, wzrost zużycia paliwa i zwiększenie emisji toksycznych składników spalin. Aby zmniejszyć ilość powstających osadów, do współczesnych benzyn silnikowych muszą być wprowadzane specjalne dodatki detergentowe. Mechanizm tworzenia się osadów nie jest do końca wyjaśniony, gdyż na ich powstawanie wpływa szereg różnych czynników, w tym parametry konstrukcyjne silnika, rodzaj i parametry układu dolotowego i zasilania, warunki eksploatacji silnika (pojazdu), warunki smarowania, a także rodzaj i skład paliwa zasilającego silnik.

Problemy tworzenia osadów (głównie nazarów) dla funkcjonowania silników zostały częściowo przedstawione w publikacjach naukowych [31] [32]. Są to substancje, które tworzą się (osadzają) w układzie dolotowym i w komorze spalania, a zdefiniowane wg [31] jako zanieczyszczenia. Osady gromadzące się na elementach układu dolotowego składają się z węgla, pozostałości paliwa, oleju smarującego silnik, produktów rozkładu dodatków detergentowych i zanieczyszczeń atmosferycznych.

Wyróżnia się dwa rodzaje osadów:

- „miękkie”, które są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, składające się głównie z żywicy i innych substancji o charakterze kleistej masy, tworzące cienką warstwę, głównie na zaworach dolotowych,
- „twarde”, które są bardzo słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, składających się głównie z substancji węglowych o wysokim stopniu kondensacji.

Negatywnym skutkiem obecności osadów w komorze spalania mogą być problemy z samozapłonem paliwa. W efekcie obserwuje się wzrost zapotrzebowania oktanowego silnika. Dodatkowo pojawiają się utrudnienia zdolności rozruchowej silnika pojazdu,

4. PODSUMOWANIE

W produkowanych obecnie silnikach o zapłonie iskrowym spełniających wymagania ochrony środowiska Euro IV i Euro V, skomplikowany system kontroli pracy oraz precyzyjna dawka wtryskiwanego paliwa jest coraz bardziej zależna od efektów oddziaływania zanieczyszczeń. Nieuniknionym skutkiem spalania paliwa są osady tworzące się w układzie dolotowym, zaworach dolotowych i komorach spalania silnika. Konieczność ograniczenia osadów na elementach roboczych silnika o ZI, w tym również emisji toksycznych składników spalin stała się motorem inicjowania wielu prac badawczych zmierzających do dywersyfikacji paliw silnikowych.

Światowa Karta Paliw podaje niezwykle ostre wymagania dla kategorii 3 i 4, które odzwierciedlają rynki o zaostrożonych wymaganiach dotyczących ograniczenia osadów i emisji toksycznych składników spalin.

Skład chemiczny frakcji węglowodorowych na czystość komór spalania silnika stanowi istotną wiedzę potwierdzającą powyższy fakt w odniesieniu do grup komponentów benzynowych wchodzących w skład paliw finalnych. Wraz z rozwojem konstrukcji silników o zapłonie iskrowym zmienia się formuła chemiczna produktu finalnego jakim jest benzyna silnikowa. Warunki pracy silnika oraz skład chemiczny paliwa w istotny sposób przyczyniają się do powstawania osadów. Różne formuły chemiczne paliw węglowodorowych i etanolowych, w tym zawartość węglowodorów olefinowych i suma zawartości reformatu oraz frakcji benzyny krakingowej na poziomie 59–69%(V/V) stanowią cenną wiedzę w zakresie kształtowania osadów w silniku spalinowym o zapłonie iskrowym. Benzyna węglowodorowa przy największym udziale sumy zawartości reformatu i benzyny krakingowej oraz porównywalnym poziomie zawartości olefin to wykładnia ograniczenia ilości osadów w odniesieniu do paliw etanolowych.

Teoretycznie głównym czynnikiem mechanizmu tworzenia się osadów w układzie dolotowym silnika o ZI jest adsorpcja, a później desorpcja paliwa tworząca przejściowe zakłócenia stosunku paliwa do powietrza. Producenci benzyn przy komponowaniu produktu finalnego stosują pakiety dodatków uszlachetniających, które usprawniają parametry eksploatacyjne oraz ograniczają do minimum niekorzystne zjawiska dla pracy silnika.

Postęp w dziedzinie pakietów dodatków uszlachetniających i ich poziomu dozowania pozwala stopniowo rozwiązać wiele problemów tworzenia osadów na zaworach dolotowych silnika o zapłonie iskrowym.

Uzyskanie wymaganej czystości komór spalania na poziomie 2500 mg/silnik i ilości osadów na zaworach dolotowych ok. 30 mg/zawór po zadozowaniu paliwa pakietem dodatków uszlachetniających jest bardzo trudne do osiągnięcia. Jeszcze bardziej skomplikowanie przedstawia się proces tworzenia nagarów z udziałem pakietu dodatku uszlachetniającego paliwo. Dla efektywności pracy dodatku detergentowego w zakresie ograniczenia tworzenia nagarów ważniejsze są procesy utleniające niż temperatura wrzenia. W niektórych przypadkach pakiet dodatku detergentowego, który bezpośrednio przyczynia się do redukcji osadów powoduje wzrost poziomu węgla alifatycznego i wodoru w nagarach. Często bywa tak, że ten sam dodatek detergentowy wprowadzany do benzyny bazowej raz zwiększa, a czasami zmniejsza grubość osadów w zależności od konstrukcji silnika o ZI i warunków pracy, co stanowi bardziej złożony problem badawczy. Potwierdzeniem tego spostrzeżenia są publikacje naukowe w USA [79]. Dla oceny efektywności pracy dodatku detergentowego ważne są dwie właściwości: stabilność chemiczna i podatność do degradacji.

Stabilność jest potrzebna w układzie dolotowym celem dobrego oczyszczania układu dolotowego, natomiast skłonność do łatwej degradacji jest pożądana po wprowadzeniu

detergentu do komory spalania. Proces degradacji dodatków wewnątrz komory spalania i na jej ściankach, jak również procesów utleniania zachodzących w wysokich temperaturach nie udało się jeszcze całkowicie wyjaśnić. Złożoność procesów tworzenia nagarów w obszarze denka tłoków silnika zasilanego benzyną uszlachetnioną pakietem dodatku detergentowego wyjaśniają wyniki badań eksploatacyjnych.

Należy podkreślić, że mechanizm procesu utleniania tego produktu nie da się ocenić analizą termogravimetryczną (możliwość oceny popiołu) ani wielkością oznaczonych zawartości żywic podczas badań stabilności chemicznej benzyn.

Stale zmieniające się procedury, które starają się nadążyć za zmianami wprowadzonymi w silnikach o ZI i benzynach silnikowych świadczą, że problem zanieczyszczeń jest ciągle aktualny. W przypadku dużej ilości osadów na zaworach dolotowych silnika o ZI z wtryskiem bezpośrednim obserwuje się spadek jego sprawności mechanicznej w wyniku zmniejszenia się masy przepływu powietrza. Natomiast osady utworzone w komorach spalania stanowią izolację termiczną porównywalną w przypadku wtrysku paliwa do kolektora dolotowego, co przekłada się na wzrost wymagań oktanowych i emisji tlenków azotu (NO_x). Bardzo ważną rolę w kształtowaniu mechanizmu procesów tworzenia osadów w silniku odgrywają jego warunki pracy, co potwierdzają publikacje [80].

Ważnym segmentem badań hamownianych silnikowych i eksploatacyjnych dotyczących mechanizmów procesów tworzenia osadów w silniku to wpływ związków tlenowych jak: dodatek etanolu w ilości 5%(V/V) i 10%(V/V) w benzynach węglowodorowych i obecność eterów ETBE (eter etylo-tert-butyłowy) i MTBE (eter metylo-tert-butyłowy).

Testy silnikowe dotyczące oceny zanieczyszczenia silnika prowadzono z udziałem silników Mercedes Benz:

- silnik Mercedes Benz M102E wg procedury CEC F-05-A-93;
- silnik Mercedes Benz M111 wg procedury CEC F-20-A-98.

Wyniki badań testów silnikowych przedmiotowych benzyn silnikowych obejmowały ocenę punktową i masową zanieczyszczenia elementów silnika (układ dolotowy, zawory dolotowe i komory spalania) produktami spalania paliwa. Ponadto pozwoliły przypisać kategorię badanym benzynom wg Światowej Karty Paliw.

Badania eksploatacyjne formuł benzyn silnikowych prowadzono z użyciem samochodów osobowych wyposażonych w silniki o ZI spełniające wymagania normy ochrony środowiska Euro II i Euro IV. Wyniki tych badań pozwoliły na przybliżone sformułowanie wniosków dotyczących mechanizmów procesów tworzenia zanieczyszczeń w silnikach o ZI zasilanych różnymi formułami benzyn z uwzględnieniem stanu technicznego i warunków pracy oraz wpływu oleju smarującego. Mechanizm tworzenia osadów i ich wielkość w istotny sposób rzutuje na poziom emisji toksycznych składników spalin.

Należy podkreślić, że pełnej oceny mechanizmów procesów tworzenia osadów w silnikach samochodowych nie udało się opracować wielu renomowanym ośrodkom badawczym na świecie [81].

6. LITERATURA

- [1] Jakóbiec J., Wysopal G.: *Ekologiczne skutki rozwoju motoryzacji w Polsce*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 71/1999, str. 31-46
- [2] Jakóbiec J., Wysopal G.: *Więcej samochodów, wyższa emisja – spalinowo...*; Nafta Gaz Biznes Nr 10/1999, str. 25-28
- [3] Janik R., Jakóbiec J.: *Kierunki rozwoju współczesnych benzyn silnikowych – możliwości techniczno–eksploatacyjne paliw, a oczekiwania użytkowników*; XXIV Międzynarodowa Konferencja Naukowa Silników Spalinowych KONES'99; Zakopane 1999
- [4] EN-228:2009: *Paliwa do pojazdów samochodowych - Benzyna bezołowiowa - Wymagania i metody badań*
- [5] World-Wide Fuel Charter, September 2006
- [6] Marshall E. L., Owen K.: *Motor Gasoline*; The Royal Society of Chemistry, UK, 1995
- [7] Patent PL 191 594 B1 „Sposób otrzymywania komponentów pakietu dodatków do paliw silnikowych”
- [8] Surgała J.: *Zanieczyszczenie naftowe w gruncie*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej Wrocław 2000
- [9] Cluer A.: *Gasoline Process*. In: *Modern Petroleum Technology*, Ed A.G. Lucas, New York, John Wiley&Sons Ltd, 2001
- [10] Surygała J., Śliwka E.: *Reformułowanie paliw silnikowych*; Nafta Gaz 1998, 54(12), 535-541
- [11] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 22 stycznia 2009 r. *W sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych*; Dz. U. z 2009 Nr 18 poz. 98
- [12] EN 1376:2011: *Automotive fuels – Ethanol as a blending component for petrol – Requirements and test methods*
- [13] Kowalewicz A.: *Systemy spalania szybkoobrotowych tłokowych silników spalinowych*. Wydanie 2 Warszawa 1990
- [14] Niewiarowski K.: *Tłokowe silniki spalinowe*. WKiŁ Warszawa 1983
- [15] Wachal A.: *Paliwa niskooktanowe – analiza możliwości zasilania silników z zapłonem iskrowym*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 34/1997
- [16] Wachal A., Biernat K.: *Materiały pędne i smary*; Wydawnictwo WAT Warszawa 1985
- [17] Maćkowski J.: *Zapłon paliw alkoholowych w silnikach iskrowych*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 75/2000 (część I), Nr 76/2000 (część II) i Nr 77/2000 (część III)
- [18] Zwierzycki W.: *Paliwa silnikowe i oleje opałowe*; Wydawnictwo Rafinerii Nafty GLIMAR w Gorlicach i ITiE Radom 1997
- [19] Górski K., Górski W.: *Materiały pędne i smary*; Wydawnictwo Komunikacji i Łączności; Warszawa 1986
- [20] Baczewski K., Kałdoński K.: *Paliwa do silników z zapłonem iskrowym*; Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2005

- [21] Papachristos M. J., Williams D., Vincent M. W., Reath A.: *Deposit Control Additive effects on CCD Formation Engine Performance and Emissions*; SAE Paper No 952444; Reprinted from: Gasoline and Additive Performance
- [22] Gasoline Vehicles – Deposit Control
- [23] Giżyński P., Bętlejewski M., Tomaszewski J.: *Produkcja benzyn silnikowych w rafinerii płockiej*; Biuletyn ITN, Tom XVII Nr 3/2005, str. 166-173
- [24] Shifrin G. G., Gireev A. A., Sokolov V. V., Kitskii B. P.: *Qualification Test Methods for Evaluation of Automotive Gasolines to Form Combustion Chamber Deposits*; Plenum Publishing Corporation 1983
- [25] Van den Trick P. J., McDonald C. R.: *The Influence of the Fuel Hydrocarbon Composition on NO Conversion in 3-Way Catalysts: The NOx/Aromatics Effect*; SAE Paper No 952399; Reprinted from: Developments and Advances in Emission Control Technology (SP-1120); Fuels & Lubricants Meeting & Exposition Toronto Ontario October 16-19, 1995
- [26] ASTM D4814: *Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*
- [27] Bednarz L.: *Benzyna silnikowa CBG – geneza, wymagania, technologia*; Biuletyn ITN Nr 1-2/1996
- [28] Gaffet D., Gruson J. G., Cottin P.: *A Deep Step in the Future Refinery Configuration*, Block 2, Forum 10, Paper 3 16th World Petroleum Congress Calgary, June 2000
- [29] Martin P., Mendez A.: *Mechanisms of gasoline deposit formation in engine induction systems. Characterization of product reaction between benzothiophene oxides and benzothiophenes*; Petroleum Science and Technology, 15(1&2), 1997
- [30] Tupa R. C., Kohler D. E.: *Intake valve deposits: engines, fuels and additive effects*. Automotive Engineering No 1/1989
- [31] Maćkowski J.: *Wpływ benzyny na zanieczyszczenie silnika (cz. 6)*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 111/2003, str. 25-32
- [32] Maćkowski J.: *Wpływ benzyny na zanieczyszczenie silnika (cz. 7)*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 112/2003, str. 25-34
- [33] Maćkowski J.: *Wpływ benzyny na zanieczyszczenie silnika (cz. 8)*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 113/2003, str. 25-35
- [34] Merkisz J., Kozak M.: *Wymagania jakościowe stawiane benzynie przez nowe generacje silników o zapłonie iskrowym*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 104/2002 (część I) oraz Nr 105/2003 (część II)
- [35] Jakóbiec J., Wysopal G., Janik R.: *Nowe podejście w zakresie oceny zanieczyszczeń układu dolotowego i komór spalania silnika o ZI*; Międzynarodowa Konferencja Motoryzacyjna Konmot – Autoprogress 2000; Zakopane 2000, str. 47-57
- [36] Materiały Konferencji „ADIBIS” – 10 lat w Polsce, Przegorzały – Kraków 1996
- [37] Urzędowska W., Stępień Z.: *Dodatki detergentowe do benzyn silnikowych i ocena skuteczności ich działania*; Biuletyn ITN Nr 2/97

- [38] Speight J. G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*; Secondo Editio, Revised and Expanded, Marcel Dekker ING; New York 1991
- [39] Jakóbiec J., Wysopal G.: *Wpływ frakcji węglowodorowych benzyn na czystość komory spalania silnika*; Międzynarodowa Konferencja „Innowacje w motoryzacji dla ochrony środowiska”; Słupsk 2011
- [40] Kim C., Cheng S. S., Majorski A.: *Engine Combustion Chamber Deposits: Fuel Effects and Mechanisms of Formation*; SAE Paper No 912379, Society of Automotive Engineers, Warrendale 1991
- [41] Megnin M. K., Furman B.: *Gasoline Effects on Octane Requirement Increase and Combustion Chamber Deposits*; SAE Paper No 922258, Society of Automotive Engineers, Warrendale 1992
- [42] Edwards J.: *Average Molecular Structure of Gasoline Engine Combustion Chamber Deposits as Reduced by Solid – State NMR*
- [43] PN-EN ISO 6246 :2001 *Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości żywic w lekkich i średnich destylatach paliwowych. Metoda odparowania w strumieniu.*
- [44] Guibet J. C., Faure E.: *Carburants et Moteurs. Technologies – Energie – Environment*; Editions Technip. Paris 1997. Les polluants formés dans l’atmosphère Tome 2, s. 463-467
- [45] Sitnik L. I.: *Ekopaliwa silnikowe*. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej Wrocław 2004. Spalanie ekopaliw. Niektóre aspekty komponowania benzyny silnikowej; str. 227-235
- [46] Kornblitt L., Marchut A.: *Produkcja eterów i ich rola w wytwarzaniu benzyn silnikowych*; Biuletyn ITN Nr 1-2/96
- [47] Andonov G. N., Ivanov A. S., Ivanov S. K.: *Oxidtion Stability of gasolines produced in conformity to European requirements at “Lukoil–Neftochim–Bourgaz”*, IASH 2005, The International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels; Sitges, Spain, September 12-22, 2005
- [48] Jakóbiec J., Wysopal G.: *Niektóre sposoby ograniczenia zagrożeń środowiska naturalnego związanego z rozwojem motoryzacji w Polsce*; II Konferencja naukowo-Techniczna „Pojazd a środowisko”; Radom, str. 131-140
- [49] Kaczmarczyk A., Rogowska D.: *Problem ekologicznych parametrów benzyn silnikowych w planowaniu produkcji*; Biuletyn ITN Nr 4/2000, str. 32-47
- [50] Concawe Report No 8/09: *Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review*; Brussels October 2009
- [51] ASTM D 5798-99: *Standard Specification for Fuel Ethanol for Automotive Spark-Ignition Engines*
- [52] Lacey P. L., Kohl K. B., Stavinoha L. L., Estefan R. M.: *A Laboratory Scale Test to Predict Intake Valve Deposits*; Southwest Research Institute SAE 972838
- [53] Jakóbiec J., Wysopal G.: *Projekt celowy nr 3T09B07897C/3709: Uniwersalny wielofunkcyjny pakiet dodatków uszlachetniających do benzyn silnikowych – nr zadania 5.3. „Badania eksploatacyjne”*

- [54] Jakóbiec J., Wysopal G., Urzędowska W.: *Badanie współdziałania benzyn silnikowych produkowanych w PKN ORLEN S.A. zawierających bioetanol oraz dodatki uszlachetniające z olejami silnikowymi produkcji Orlen Oil Sp. z o.o.*; Dokumentacja ITN Nr 3480/2003
- [55] Homan S. H., Kelemen S. R.: *The effect of a Gasoline Additive, Automobile Make and Driving Cycle on Intake Valve Deposits (IVD) and Combustion Chamber Deposits (CCD) in a Ten Car Fleet Test*; SAE 972836
- [56] Jakóbiec J., Wysopal G., Pałuchowska M.: *Ocena właściwości użytkowych benzyn silnikowych skomponowanych wg zaleceń Dyrektywy Unii Europejskiej 2003/30/EC ze szczególnym uwzględnieniem sprawności katalizatora*; Dokumentacja ITN Nr 4043/2006
- [57] Jakóbiec J.: *Rola i znaczenie badań eksploatacyjnych w ocenie paliw silnikowych i środków smarowych*; Nafta Gaz Nr 4/2004, str. 6-9
- [58] Jantos J., Korniak J., Mamala J., Sitko W.: *Driveability and fuel consumption improvement through integrated fuzzy logic control of powertrain with spark ignition engine and continuously variable transmission*; Fisita World Automotive Congress, Barcelona, No F2004 F414
- [59] Fabiola J., Clalide K.: *Spark Ignition engines and pollution emission; New approaches in modelling and control*; International Journal of Vehicle Desing; vol. 15, 1994, pp 494-509
- [60] Carlisle H. W., Frew R. W., Mills J. R., Aradi A. A., Avery N. L.: *The effect of Fuel composition and additive content on injector deposits and performance of an air-assisted direct injection spark ignition (DISI) research engine*; SAE Paper No 2001-01-2030, 2001
- [61] Bennett P. J., Beckwith P., Bjordal S. D., Goodfellow C. L.: *Relative effects of vehicle technology and fuel formulation on gasoline vehicle exhaust emissions*; SAE Paper No 961901, 1996
- [62] Schifter I., D'iaz L., Vera M., Guzm'an E., L'opez-Salinas E.: *Fuel formulation and vehicle exhaust emissions in Mexico*; Fuel 83 (14-15): 2065-2074, 2004
- [63] Liu Q. S., Xu X. H.: *A study on hydrocarbon composition of gasoline and exhaust pollution*. Petroleum Products Application Research; (5): 14-19, 2004
- [64] Thummadetsak T., Wuttiminongkolchai A., Tunyapitetsak S., Kiura T: *Effect of gasoline compositions and properties on tailpipe emissions of currently existing vehicles in Thailand*; SAE Paper No 1999-01-3570; 1999
- [65] Diana S., Giglio V., Lorio B., Police G.: *The influence of fuel composition on pollutant emission of premixed spark ignition engines in presence of EGR*; SAE Paper No 982621, 1998
- [66] Ashida T., Takei Y., Hoshi H.: *Effects of fuel properties on SIDI fuel injector deposit*; SAE Paper No 2001-01-3694; 2001
- [67] Lehara T., Takei Y., Hoski H., Shiratani K., Okada M., Esaki Y.: *Study on combustion chamber deposit formation mechanism-influence of fuel components and gasoline detergents*; SAE Paper No 971722, 1997

- [68] Pentikainen J., Wensing M., Juutonen S., Mnch K. U., Leipertz A.: *Gasoline influence of fuel-oxygen on NOx emissions*; SAE Paper No 981366; 1998
- [69] McDonald C. R., Morgan T. D. B., Graupner O., Wilkinson E.: *The independent effects of fuel aromatic content and mid-range volatility on tailpipe emissions from current technology European Vehicle fleets*; SAE Paper No 962026, 1996
- [70] Goodfellow C. L., Gorse R. A., Hawkins M. J., McArragher J. S.: *European programme on emissions, fuels and engine Technologies (EPEFE) – gasoline aromatics/E100 study*; SAE Paper No 961072; 1996
- [71] Hamasaki M., Yamaguchi M., Hirose K.: *Japan clean air programme (JCAP) – step I study of gasoline vehicle and fuel influence on emissions*; SAE Paper No 2000-01-1972, 2000
- [72] Kwon Y. K., Esmilaire O., Morgan T. D. B., Broeckx W., Liiva P.m Hazzani R. et al.: *Direct – injection gasoline vehicle to a fuels matrix incorporating independent variations in both compositional and distillation parameters*; SAE Paper No 1999-01-3663; 1999
- [73] Bennett P. J., Beckwith P., Bjordal S. D., Goodfellow C. L.: *Relative effects of vehicle technology and fuel formulation on gasoline vehicle exhaust emissions*; SAE Paper No 961901; 1996
- [74] Special Report 17: *Traffic Related Air Pollution: A Air Review of the literature on Emission, Exposure and Heath Effects*; Charter 2. Emissions from Motor Vehicles. Appendix B. Fuel Composition Related To Emission Control; Heath Effects Institute Boston 2010.
- [75] Gibas L., Anderson B., Barnes K., Engeler G., Freel J., Horn J., Ingram M., Kohler D., Lesnini D., MacArtur R., Mortier M., Peyla D., Taniguchi B., Tiedemann A., Welstand S., Bernhardt D., Collini K., Farr A., Jones J., Lind C., Tom C., Benson J.: *Motor Gasoline Technical Review (FTR-1)*, Chevron Corporation 2009
- [76] Rose K. D.: *Ethanol petrol Blends: Volatility Characterisation in the Range 5-25 vol % Ethanol*; Final Report BEP525, CONCLAW 2009
- [77] Jakóbiec J., Wysopal G., Mazanek A.: *Analiza porównawcza zmian w emisji związków toksycznych spalin w badaniach przebiegowych samochodów marki Ford Mondeo 1,8 napędzanych benzyna węglowodorową i benzyną z dodatkiem etanolu*; Dokumentacja ITN DS.-6-4-1/2005
- [78] Jakóbiec J., Wysopal G.: *Ekologiczno-ekonomiczny aspekt stosowania alkoholu etylowego w paliwach węglowodorowych; Konferencja Naukowa – Odnawialne źródła energii u progu XXI wieku*; Warszawa 2001, str. 26-37
- [79] Woodyard M. E.: *Gasoline Additive and Deposit Effects on the Road and a Ford 2,3l. Engine Test*; Shell Oil Products Co. SAE Paper No 952446
- [80] Maćkowski J.: *Wpływ benzyny na zanieczyszczenie silnika*; Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji Nr 108/2003, str. 31-35
- [81] Nikanjam M., Boom A.: *The Effects of Fuels and Engines on Intake Valve and Combustion Chamber Deposits*; Chevron Research and Technology Company SAE 962028