

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA  
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW**

# **R O Z P R A W A   D O K T O R S K A**

**Wpływ rafineryjnej formuły komponentowej paliw  
etanolowych na ich parametry fizykochemiczne  
i użytkowe**

The impact of ethanol fuels refining formula component  
on their physicochemical and useful properties

**mgr inż. Martynika Pałuchowska**

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

**Kraków 2011**

***Składam serdeczne podziękowania***

*Promotorowi pracy*

***prof. nadzw. dr hab. inż. Januszowi Jakóbcowi***

*za pomoc i motywację do napisania niniejszej pracy*

## SPIS TREŚCI

Str.

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| <b>1.</b>   | <b>WSTĘP</b>  | 7  |
| <b>2.</b>   | <b>PRZEGLĄD LITERATUROWY</b>  | 10 |
| 2.1.        | Etanol jako komponent paliw etanolowych   | 11 |
| 2.2.        | Specyfikacje etanolu paliwowego stosowanego w świecie jako komponent paliw etanolowych  | 13 |
| 2.3.        | Specyfikacje paliw etanolowych  | 16 |
| 2.3.1.      | Przegląd specyfikacji benzyny silnikowej zawierającej do 10 % (V/V) etanolu   | 16 |
| 2.3.2.      | Przegląd specyfikacji biopaliwa E85 zawierającego do 85 % (V/V) etanolu   | 19 |
| <b>2.4.</b> | <b>WYMAGANIA JAKOŚCIOWE DLA PALIW DO SILNIKÓW O ZAPŁONIE ISKROWYM WG ŚWIATOWEJ KARTY PALIW</b>  | 22 |
| <b>2.5.</b> | <b>SKŁAD CHEMICZNY RAFINERYJNEJ FORMUŁY KOMPONENTOWEJ PALIW ETANOLOWYCH</b>   | 25 |
| 2.5.1.      | Wpływ składu węglowodorowego paliwa na jego skłonność do zanieczyszczania elementów silnika   | 27 |
| 2.5.1.1.    | Komponenty aromatyczne (arenowe)  | 28 |
| 2.5.1.2.    | Komponenty olefinowe (alkenowe)   | 30 |
| 2.5.1.3.    | Komponenty parafinowo-naftenowe (alkanowo-cykloalkanowe)  | 31 |
| 2.5.2.      | Wpływ etanolu w paliwie na skłonność do zanieczyszczania elementów silnika  | 32 |
| 2.5.3.      | Wpływ składu chemicznego paliw etanolowych na emisję szkodliwych składników spalin  | 35 |
| 2.5.3.1.    | Emisja spalin ze spalania benzyn węglowodorowych  | 36 |
| 2.5.3.2.    | Emisja spalin ze spalania paliw etanolowych   | 38 |
| <b>2.6.</b> | <b>WPŁYW SKŁADU CHEMICZNEGO BENZYNY I ZAWARTOŚCI ETANOLU NA ISTOTNE NIEADDYTYWNE PARAMETRY JAKOŚCIOWE PALIW ETANOLOWYCH W ASPEKCIE ICH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH</b> | 40 |
| 2.6.1.      | Oktanowość  | 41 |
| 2.6.2.      | Lotność   | 42 |
| 2.6.2.1.    | Wpływ składu frakcyjnego paliw etanolowych na właściwości użytkowe  | 42 |
| 2.6.2.2.    | Wpływ prężności par paliw etanolowych na właściwości użytkowe   | 44 |
| <b>2.7.</b> | <b>STABILNOŚĆ CHEMICZNA PALIW ETANOLOWYCH</b>   | 47 |
| <b>2.8.</b> | <b>BADANIA W ZAKRESIE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH PALIW ETANOLOWYCH</b>  | 50 |
| 2.8.1.      | Materiały stosowane w kontakcie z paliwem zawierającym etanol   | 50 |
| 2.8.2.      | Skłonność do działania korodującego paliw etanolowych   | 52 |
| 2.8.3.      | Problem smarności paliw etanolowych   | 53 |
| 2.9.        | Możliwości stosowania paliw etanolowych do napędu samochodowych silników benzynowych  | 54 |
| 2.9.1.      | Paliwo E10  | 54 |
| 2.9.2.      | Biopaliwo E85   | 57 |
| <b>3.</b>   | <b>CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA</b>  | 59 |
| 3.1.        | Uzasadnienie podjęcia tematu badań  | 59 |
| 3.2.        | Przedmiot badań   | 60 |
| 3.3.        | Cel pracy   | 60 |
| 3.4.        | Tezy pracy  | 60 |
| 3.5.        | Zakres pracy  | 61 |
| 3.6.        | Metodyka badań  | 61 |
| <b>3.7.</b> | <b>BADANIA SKŁONNOŚCI RÓŻNYCH CHEMICZNYCH FORMUŁ PALIWOWYCH DO TWORZENIA OSADÓW NA ELEMENTACH SILNIKA SAMOCHODOWEGO</b>   | 64 |
| 3.7.1.      | Właściwości frakcji węglowodorowych - komponentów benzyny silnikowej  | 65 |
| 3.7.2.      | Badania wpływu składu chemicznego rafineryjnych frakcji węglowodorowych na czystość komór spalania i zaworów dolotowych   | 67 |
| 3.7.3.      | Modelowanie rafineryjnej formuły komponentowej paliw etanolowych  | 70 |

|              |  |            |
|--------------|--|------------|
| 3.7.4.       | Właściwości rafineryjnych formuł komponentowych paliw etanolowych i właściwości etanolu  | 72         |
| 3.7.5.       | Badania rafineryjnej formuły komponentowej paliw etanolowych w zakresie skłonności do zanieczyszczania komór spalania i zaworów dolotowych w teście silnika Mercedes Benz M111 | 74         |
| 3.7.6.       | Badania rafineryjnej formuły komponentowej paliw etanolowych w zakresie skłonności do zanieczyszczania zaworów dolotowych w teście silnika Mercedes Benz M102                  | 79         |
| 3.7.7.       | Badania skłonności biopaliwa etanolowego E85 do tworzenia osadów na zaworach dolotowych i komorach spalania w teście silnika Ford 1,8l Duratec-HE PFI FFV                      | 81         |
| <b>3.8.</b>  | <b>ROLA PAKIETÓW DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH W POPRAWIE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH I EKSPLOATACYJNYCH PALIW ETANOLOWYCH</b>  | <b>86</b>  |
| 3.8.1.       | Badanie skłonności uszlachetnionych paliw etanolowych do tworzenia osadów na elementach silnika samochodowego  | 88         |
| 3.8.1.1.     | Uszlachetnione paliwo ciekłe z udziałem etanolu do 10 %(V/V)   | 88         |
| 3.8.1.2.     | Uszlachetnione biopaliwo ciekłe z udziałem etanolu do 85 %(V/V)  | 91         |
| <b>3.9.</b>  | <b>BADANIA WPŁYWU ETANOLU W RÓŻNYCH FORMUŁACH PALIW ETANOLOWYCH NA PARAMETRY JAKOŚCIOWE, ISTOTNE DLA PRACY SILNIKA SAMOCHODOWEGO</b>   | <b>95</b>  |
| 3.9.1.       | Paliwo ciekłe z udziałem etanolu do 10 %(V/V)  | 96         |
| 3.9.1.1.     | Skład frakcyjny  | 96         |
| 3.9.1.2.     | Prężność par   | 102        |
| 3.9.1.3.     | Stabilność chemiczna różnych formuł paliw etanolowych  | 104        |
| 3.9.2.       | Biopaliwo ciekłe z udziałem etanolu do 85 %(V/V)   | 106        |
| 3.9.2.1.     | Prężność par   | 107        |
| 3.9.2.2.     | Stabilność właściwości biopaliwa E85 w czasie przechowywania   | 109        |
| 3.9.2.2.1.   | Żywicze nieprzemylane i obecne   | 109        |
| 3.9.2.2.2.   | Zmiany prężności par biopaliwa E85   | 111        |
| <b>3.10.</b> | <b>3.10. KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH PALIW ETANOLOWYCH</b>  | <b>112</b> |
| 3.10.1.      | Działanie korodujące paliw etanolowych   | 113        |
| 3.10.1.1.    | Paliwo ciekłe z udziałem etanolu do 10 %(V/V)  | 114        |
| 3.10.1.2.    | Biopaliwo ciekłe z udziałem etanolu do 85 %(V/V)   | 118        |
| 3.10.2.      | Smarność paliw etanolowych   | 119        |
| 3.10.2.1.    | Paliwo ciekłe z udziałem etanolu do 10 %(V/V)  | 121        |
| 3.10.2.2.    | Biopaliwo ciekłe z udziałem etanolu do 85 %(V/V)   | 121        |
| 3.10.3.      | 3.10.3. Wpływ paliw etanolowych na materiały z tworzyw sztucznych  | 123        |
| 3.10.4.      | Badanie przepustowości filtrów paliwowych dla paliwa etanolowego E10   | 124        |
| <b>3.11.</b> | <b>BADANIA EKSPLOATACYJNE</b>  | <b>125</b> |
| 3.11.1.      | Charakterystyka paliwa etanolowego wykorzystanego w badaniach eksploatacyjnych   | 126        |
| 3.11.2.      | Przygotowanie obiektu do badań   | 127        |
| 3.11.3.      | Warunki eksploatacji samochodu badawczego  | 128        |
| 3.11.4.      | Wyniki badań stanowiskowych  | 128        |
| <b>4.</b>    | <b>PODSUMOWANIE I WNIOSKI</b>  | <b>133</b> |
| <b>5.</b>    | <b>LITERATURA</b>  | <b>138</b> |

## 1. WSTĘP

Ropa naftowa jest i w najbliższej przyszłości będzie podstawowym surowcem do produkcji benzyn silnikowych. Jednak zmniejszające się zasoby ropy naftowej, niestabilność jej cen z tendencją wzrostową, wzrost efektu cieplarnianego wywołanego emisją CO<sub>2</sub> powoduje, że poszukuje się nowych paliw alternatywnych. Na obecnym etapie rozwoju techniki dużą szansę częściowego uniezależnienia się od dostaw ropy naftowej i ograniczenia emisji gazów cieplarnianych upatruje się w paliwach etanolowych.

Kierunki rozwoju paliw silnikowych determinuje wiele dokumentów i aktów prawnych. Na poziomie światowym jest to Światowa Karta Paliw (wydanie IV wrzesień 2006) jako wspólne ogólnoświatowe zalecenia dla globalnej harmonizacji jakości paliw [1]. Na poziomie europejskim są to Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie norm emisji EURO [2], Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie jakości paliw ciekłych [3], Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie udziału energii ze źródeł odnawialnych w paliwach silnikowych stosowanych w transporcie [4], strategia Unii Europejskiej prowadząca do zmniejszenia emisji CO<sub>2</sub> z samochodów [5,6], normy europejskie CEN będące technicznym wyznacznikiem jakości paliw [7,8,9]. Na poziomie krajowym jest to implementacja prawa Unii Europejskiej w postaci ustaw i rozporządzeń w sprawie jakości paliw i biopaliw ciekłych w oparciu o normy europejskie lub krajowe [10,11,12,13].

Formuła chemiczna finalnego produktu, jakim jest paliwo do zasilania silników samochodowych o zapłonie iskrowym, sukcesywnie ulega ewolucji, głównie na skutek działań ekologów w zakresie ograniczania zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego substancjami szkodliwymi pochodzącymi ze spalania paliw ropopochodnych oraz postępu w rozwoju konstrukcji silników. Działania te wymuszają na konstruktorach pojazdów samochodowych zmiany w konstrukcji układów zasilania, komory silnika, układów oczyszczania spalin, a na producentach paliw dostosowania jego formuły chemicznej do wymagań konstruktorów samochodów, aby w efekcie zminimalizować emisję szkodliwych substancji powstających podczas spalania takiego paliwa.

Wyrazem działań w dziedzinie ochrony powietrza atmosferycznego są wprowadzone w Unii Europejskiej w 1992 roku normy emisji spalin z samochodów osobowych. Normy te, w każdej kolejnej edycji zmniejszają dozwoloną ilość emitowanych w gazach spalinowych związków szkodliwych takich jak: tlenek węgla (CO), węglowodory (HC), tlenki azotu (NO<sub>x</sub>) oraz cząstki stałe (PM). Obecnie standardy emisji spalin dla samochodów osobowych wyznacza norma EURO 5 obowiązująca od 01.09.2009, a wprowadzenie wymagań EURO 6 przewidziane jest na rok 2014 [2]. Równolegle, na bazie porozumień ze stowarzyszeniami producentów samochodów realizowana jest strategia Unii Europejskiej, mająca na celu konsekwentne zmniejszanie emisji CO<sub>2</sub> z samochodów osobowych na drodze zmniejszania zużycia paliwa [5,6]. Wymienione powyżej działania wymuszają ciągły postęp w konstrukcji i technologii silników spalinowych. Nowe rozwiązania konstrukcyjne stawiają zwiększone

wymagania w stosunku do materiałów eksploatacyjnych, a zwłaszcza paliw i olejów silnikowych. Szczególnie wysoka jakość paliw jest warunkiem wstępnym właściwej, stabilnej pracy silnika oraz jego niskiej szkodliwości dla środowiska w całym okresie eksploatacji.

Nieuniknionym skutkiem spalania paliw w silnikach są osady powstające na ściankach komory spalania i w układzie dolotowym [14,15,16,17,18,19,20,21,22,23], które powodują szereg negatywnych skutków w pracy silnika takich jak pogorszenie zdolności rozruchowych i przyspieszeń pojazdu, spadek mocy, wzrost zużycia paliwa, wzrost emisji toksycznych składników spalin.

Ograniczenie tych niekorzystnych zjawisk można uzyskać poprzez optymalizację składu chemicznego benzyn silnikowych w kierunku zmniejszania zawartości węglowodorów o właściwościach osadotwórczych, takich jak węglowodory aromatyczne i olefinowe, optymalizację składu frakcyjnego, zastosowanie odpowiednich pakietów dodatków uszlachetniających.

Dobór właściwej formuły chemicznej paliwa połączony z doбором odpowiednich pakietów dodatków uszlachetniających i ich dozowania będzie przekładać się na pracę silnika samochodowego oraz czas jego bezawaryjnej eksploatacji. Jakość paliwa, wynikająca z zastosowanej formuły chemicznej, opisana jest zbiorem właściwości fizykochemicznych i właściwości użytkowych, które to parametry decydować będą o np. rozruchu, uzyskaniu stabilności pracy silnika oraz jego osiągow.

Ogólnoświatowe działania w zakresie ochrony środowiska wymusiły rezygnację ze stosowania dodatków ołowiowych podwyższających liczbę oktanową benzyny silnikowej, a jednocześnie ograniczających trwałość reaktorów katalitycznych w układach oczyszczania spalin. Stopniowo w formule benzyny silnikowej pojawiły się komponenty rafineryjne o zmienionej jakości np. wysokooktanowy reformat, izomeryzat oraz organiczne związki tlenowe: jak alkohole jednowodorotlenowe i etery. Wymagało to wybudowania w rafineriach instalacji izomeryzacji czy instalacji eteryfikacji, szczególnie w tych rafineriach, które posiadały już instalacje krakingu katalitycznego ze względu na dostępność surowca do eteryfikacji. Spowodowało to wycofanie z formuły benzynowej niskooktanowych frakcji parafinowych, które stanowiły dobry surowiec do nowych instalacji. Kolejne zaostżenia norm emisji EURO przyczyniły się do obniżenia zawartości siarki w paliwach ze względu na nowoczesne i technologicznie zaawansowane układy oczyszczania spalin. Skutkiem tego producenci paliw musieli poddać odsiarczeniu pulę komponentów stosowanych do produkcji benzyn silnikowych, co wiązało się z koniecznością wybudowania instalacji odsiarczających i instalacji hydrokrakingu.

Wytwarzanie benzyny silnikowej w rafinerii przerabiającej ropę naftową polega na odpowiednim jakościowym i ilościowym doborze dyspozycyjnych frakcji węglowodorowych, który ma miejsce na bloku paliwowym rafinerii, gdzie komponenty dostarczane są z rafineryjnych procesów chemicznych. W zależności od technologicznego schematu przerobu ropy naftowej i jego stopnia skomplikowania do komponowania benzyn silnikowych kierowane są różne ilości strumieni frakcji węglowodorowych [24]. Komponenty rafineryjne

węglowodorowe do produkcji benzyn silnikowych, jak frakcje benzynowe z DRW, reformat, frakcje benzyny krakingowej, alkilat, izomeryzat, frakcje benzynowe z hydrokrakingu, frakcje aromatyczne, rafinaty, frakcje pirolityczne, frakcje pentanowe, frakcje butanowe, są mieszaniną różnych ilości indywidualnych związków chemicznych, które można zakwalifikować do poszczególnych grup węglowodorów, takich jak: parafiny (alkeny), izoparafiny (izoalkany), nafteny (cykloalkany), olefiny(alkeny), aromaty(areny). W finalnej benzynie silnikowej ilość węglowodorów o zawartości węgla od C<sub>4</sub> do C<sub>14</sub> wynosi około 500 [25]. Komponentami tlenowymi do produkcji benzyn silnikowych, są etery i alkohole jednowodorotlenowe. Przyczyniają się one do redukcji zawartości węglowodorów aromatycznych (arenów) w tym benzenu, oraz zawartości olefin (alkenów) bez obniżania liczb oktanowych benzyny silnikowej.

Zwiększenie udziału etanolu w benzynie silnikowej z maksimum 5%(V/V) do 10%(V/V) w konkretnych warunkach techniczno-technologicznych rafinerii europejskich wymaga badań i poznania oddziaływań pomiędzy komponentami węglowodorowymi, a etanolem dla wypracowania optymalnych formuł benzyny węglowodorowej w aspekcie jakości formuły finalnej, uzyskania jej odpowiednich właściwości eksploatacyjnych oraz ekonomiki jej produkcji. Etanol stosowany w produkcji paliw etanolowych uzyskał w Europie jakość określoną normą EN 15376:2011 [8]. Ewolucja jakości paliw i ich komponentów, w tym biokomponentów wymaga badań, które pozwolą zidentyfikować potencjalne problemy jakościowe i użytkowe oraz wskazać możliwości ich rozwiązania. W takim sensie badania w ramach tej pracy mają aspekt poznawczy oraz użyteczny.

Na etapie przeróbki ropy naftowej w rafinerii, szczególnie w procesach wtórnych kształtować można skład chemiczny komponentów w taki sposób, aby w efekcie ostateczna formuła benzyny silnikowej posiadała optymalnie najkorzystniejsze właściwości. Kształtowanie składu chemicznego finalnej formuły paliw etanolowych w rafinerii opiera się na następujących założeniach:

- finalne paliwo silnikowe pozostaje mieszaniną frakcji węglowodorowych i bioetanolu, różniących się składem chemicznym i właściwościami;
- istotne właściwości finalnych paliw takie jak liczby oktanowe, skład frakcyjny, prężność par są nieaddytywne;
- zagospodarowanie w rafinerii dyspozycyjnych frakcji węglowodorowych w jednym, czy większej ilości gatunków benzyny silnikowej musi uwzględniać rachunek ekonomiczny producenta generujący maksymalizację zysku;
- wytworzony produkt musi spełniać wymagania jakościowe.

Drogą do rozwiązania powyższych problemów w rafinerii jest gromadzenie informacji technologicznej w postaci modelu matematycznego, pozwalającego obliczyć właściwości produktu w zależności od parametrów jakościowych jego składników i ich udziałów w produkcji.

Prezentowana praca daje pogląd na problematykę wpływu rafineryjnej formuły komponentowej paliw silnikowych zawierających etanol na ich istotne właściwości

fizykochemiczne, w szczególności nieaddytywne, oraz na właściwości użytkowe w aspekcie stosowania tych paliw w pojazdach samochodowych; podejmuje problematykę roli pakietów dodatków uszlachetniających, a także problematykę oddziaływania paliwa etanolowego na elementy robocze silnika samochodowego, układ zasilania i układy oczyszczania spalin.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Kurczące się zasoby ropy naftowej, konieczność ograniczania emisji substancji toksycznych w spalinach z silników samochodowych oraz poszukiwania alternatywnych, odnawialnych źródeł energii są motorem inicjowania wielu prac badawczych zmierzających do dywersyfikacji paliw silnikowych.

W rezultacie wieloletnich badań podejmowano mniej lub bardziej pomyślne próby zastosowania do zasilania silników spalinowych paliw ciekłych i gazowych otrzymywanych z biomasy w wyniku różnych procesów chemicznych oraz gazów węglowodorowych i ich pochodnych. Niektóre z tych produktów mogą być stosowane jako samodzielne paliwa, inne stanowią komponenty paliw konwencjonalnych. Rodzaj stosowanych paliw alternatywnych na różnych obszarach geograficznych czy kontynentach (np. w USA i Europie) uzależniony jest od wielu czynników, takich jak struktura parku samochodowego, dostępność surowców, polityka fiskalna państw itp.

W Europie, najbardziej popularne obecnie, są biopaliwa, w tym etanol, stosowany w ilości do 5%(V/V) oraz do 10%(V/V) jako komponent benzyn silnikowych, a także w ilości 70 - 85%(V/V) w biopaliwie E85. Biopaliwa posiadają duży potencjał w zakresie obniżenia emisji toksycznych substancji i pomimo ciągle wysokiej ceny wzrasta ich udział w rynku paliw ciekłych, co pozwala w coraz większym stopniu łagodzić problemy związane z uzależnieniem od ropy naftowej i problemy emisji spalin. Tempo rozwoju rynku biopaliw w Europie zostało określone w odpowiednich Dyrektywach, których implementacja w państwach członkowskich jest kwestią kilku miesięcy.

W prezentowanej rozprawie punktem wyjścia były badania dotyczące wpływu składu chemicznego rafineryjnych frakcji węglowodorowych na czystość elementów silnika. Frakcje benzyny krakingowej i reformat są stałymi składnikami benzyny silnikowej w największych udziałach. Obecność pozostałych komponentów w formule, pomimo ich dużo mniejszych ilości, może przyczyniać się zarówno do wzmocnienia jak i osłabienia skłonności do tworzenia osadów. Wyniki badań wpływu mieszanin różnych frakcji węglowodorowych na zanieczyszczenie komór spalania silnika testowego wykazały, że przy wzroście udziału reformatu, frakcji benzyny krakingowej i frakcji aromatycznych w paliwie, generowanych jest więcej osadów w komorach spalania silnika testowego. Badania udowodniły, że decydujący wpływ na tworzenie się osadów w komorach spalania miały aromaty oraz, że zmiany składu komponentowego mieszanin w kierunku obniżania ilości osadów w komorach spalania mogą prowadzić do wzrostu ilości osadów na zaworach dolotowych.

Na etapie przeróbki ropy naftowej w rafinerii, szczególnie w procesach wtórnych kształtować można skład chemiczny komponentów, w taki sposób, aby w efekcie ostateczna formuła paliwa silnikowego posiadała optymalnie najkorzystniejsze właściwości. Jednak zagospodarowanie w rafinerii dyspozycyjnych frakcji węglowodorowych w kilku gatunkach paliw silnikowych musi uwzględniać rachunek ekonomiczny producenta, dlatego formuły paliw etanolowych zawierając będą, wynikające z bilansu produkcyjnego danej rafinerii, te komponenty węglowodorowe, które wykazują skłonności do zanieczyszczania elementów silnika. Dodatkowym problemem producenta paliwa jest to, że istotne właściwości finalnych paliw takie jak liczby oktanowe, skład frakcyjny, prężność par charakteryzują się brakiem addytywności. Ujęcie w ramy modelu matematycznego ilości danych charakterystycznych dla blendingu benzyny silnikowej jest zadaniem tym bardziej skomplikowanym, że niektóre właściwości nie mogą zostać opisane algorytmem programowania liniowego. W czasie mieszania ze sobą komponentów benzynowych, różniących się pod względem składu chemicznego, w przypadku niektórych parametrów jakościowych, występują efekty mieszania dodatnie lub ujemne.

Mając na uwadze wyniki uzyskane w badaniu skłonności do zanieczyszczania komór spalania przez poszczególne mieszaniny rafineryjnych komponentów benzynowych potwierdzające hipotezę o największej skłonności do tworzenia osadów w komorach spalania przez reformat i frakcje benzyny krakingowej, podjęto badania różnych formuł komponentowych paliw etanolowych w tym zakresie. Skład komponentowy formuł określono z wykorzystaniem planu doświadczenia wyznaczonego z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Mc Leana – Andersona.

Badania przeprowadzono w celu weryfikacji hipotezy o możliwości obniżenia skłonności rafineryjnej formuły komponentowej paliw etanolowych do zanieczyszczania komór spalania poprzez ograniczenie w niej udziału komponentów najbardziej zanieczyszczających ten element silnika, co w efekcie powinno wiązać się z reformulacją składu. Wyniki tych badań potwierdziły tezę, że zawartość sumy frakcji benzyny krakingowej i reformatu w paliwach etanolowych miała decydujący wpływ na zanieczyszczanie komór

spalania. Etanol wprowadzony do formuły tych paliw korzystnie wpływał na czystość komór spalania, powodując obniżenie ilości powstających osadów. Z kolei badanie skłonności formuł paliw etanolowych do zanieczyszczania zaworów dolotowych wykazało, że rafineryjna formuła komponentowa paliw etanolowych charakteryzowała się skłonnościami do zanieczyszczania zaworów dolotowych silnika testowego w zależności od składu chemicznego. Etanol obecny w formułach paliw etanolowych podwyższał skłonność do zanieczyszczania zaworów dolotowych silnika testowego.

Właściwości użytkowe paliw etanolowych można poprawiać poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych jakościowo i ilościowo pakietów dodatków uszlachetniających. W niniejszych badaniach wykazano, że pakiety dodatków uszlachetniających zdecydowanie poprawiały czystość zaworów dolotowych w porównaniu z paliwami nieuszlachetnionymi. W przypadku komór spalania, pakiety dodatków uszlachetniających wykazały działanie pogarszające czystość komór spalania silnika testowego w porównaniu z paliwami nieuszlachetnionymi.

Parametrami jakościowymi istotnymi dla pracy silnika samochodowego są skład frakcyjny i prężność par. Badania składu frakcyjnego paliwa etanolowego E10 wykazały, że równoczesna obecność w rafineryjnej formule tego paliwa lekkich frakcji butanowych oraz etanolu wpływa na znaczne podwyższenie parametru składu frakcyjnego E70, co będzie oddziaływać na pracę silnika samochodowego zarówno w niskich jak i wysokich temperaturach otoczenia. Uzyskanie wartości E70 poniżej ustalonego obecnie limitu wymagać będzie zastosowania rafineryjnej formuły węglowodorowej o obniżonej zawartości frakcji lekkich, głównie butanowych, lub formuły nie zawierającej tych frakcji, lub obniżenia udziału etanolu w formule paliwa etanolowego E10. W badaniach nad składem frakcyjnym paliw etanolowych zaobserwowano także nieznaczne obniżanie się temperatury końca destylacji wraz ze wzrostem prężności par benzyny bazowej węglowodorowej i wzrostem zawartości etanolu w paliwie finalnym. Analiza wyników temperatury końca destylacji w zestawieniu ze składem komponentowym i grupowym formuł wskazała, że zawartość cięższych węglowodorów w rafineryjnej formule paliwa, wpływała na skłonność tych paliw do tworzenia osadów na elementach silnika.

W badaniach wpływu rafineryjnej formuły paliw etanolowych na prężność par paliwa E10 uzyskano wyniki, które wskazują, że niezależnie od zawartości etanolu w formule (w zakresie 6 - 10 %V/V) wzrost prężności par paliwa etanolowego zdecydowanie zależał od prężności par rafineryjnej formuły węglowodorowej. W przypadku paliwa etanolowego E85, w przeciwieństwie do paliw etanolowych z niską zawartością etanolu E10, zmieszanie etanolu w ilości 70-85 %(V/V) z benzyną o rafineryjnej formule węglowodorowej powodowało obniżanie prężności par paliwa finalnego.

Paliwa etanolowe z reguły nie są przeznaczane do długoterminowego magazynowania. Badane paliwa etanolowe E10, bez względu na skład chemiczny, nie wykazały podwyższonej tendencji do tworzenia żywic podczas przechowywania. Paliwa etanolowe E85, badane w zakresie stabilności chemicznej w ten sam sposób co paliwa

etanolowe E10, wykazały podobną odporność na procesy starzenia. Większe zagrożenia dla jakości biopaliwa E85 podczas przechowywania stanowił parametr prężności par, który ulegał stopniowemu obniżaniu niezależnie od formuły komponentowej, co w efekcie spowodowało zmianę klasy klimatycznej.

Wyznacznikiem postępu w dziedzinie technologii paliw etanolowych, jest poprawa ich parametrów mających implikacje ekologiczne oraz równoległa poprawa parametrów wpływających na wartość użytkową paliwa. Normy przedmiotowe oraz Światowa Karta Paliw nie zamieszczają limitów wymagań takich właściwości użytkowych paliw etanolowych, jak działanie korodujące na stal i smarność, które to parametry mogą wpływać na trwałość elementów silnika samochodowego.

Zbadano działanie korodujące na stal paliw etanolowych w obecności wody porównawczo do paliwa o typowej formule węglowodorowej. Formuły badanych paliw niezawierających pakietu dodatków uszlachetniających wykazały identycznie silne właściwości korozyjne na stali. Wprowadzenie pakietu dodatków uszlachetniających obniżyło skłonność do korozji paliw etanolowych, potwierdzając tezę, że niedoskonałe właściwości użytkowe można kształtować w celu uzyskania ich bardziej satysfakcjonującej poprawy. Wstępnie rozeznano także zjawisko korozji metali znajdujących zastosowanie jako materiały konstrukcyjne układów paliwowych w silniku samochodowym, takich jak miedź, stal, stop aluminium i stop magnezu w środowisku paliw etanolowych nieuszlachetnionych i uszlachetnionych. Wyniki wskazały brak znaczących różnic w oddziaływaniu badanych paliw na poszczególne metale w obecności innych metali. Jednak obecność etanolu w paliwie wpływała na zwiększenie korozyjności tego paliwa. Wpływ na korozję metali miał także zawarty w paliwie pakiet dodatków. Ze względu na brak jednoznacznie zdefiniowanej metodyki badań oraz limitów nie można jednakże formułować szczegółowych wniosków w tym zakresie.

Wprowadzenie etanolu do benzyn silnikowych może powodować niedogodności braku efektu smarującego w niektórych elementach roboczych silnika samochodowego. Badania smarności wskazały, że wprowadzenie do rafineryjnej formuły węglowodorowej etanolu spowodowało pogorszenie właściwości smarnych paliwa etanolowego E10 w porównaniu z typową rafineryjną formułą węglowodorową. Zastosowanie pakietu dodatków, w tym dodatku smarnościowego, poprawiło właściwości smarujące paliwa etanolowego. W przypadku paliwa etanolowego E85 nie zawierającego pakietu dodatków uszlachetniających jak i uszlachetnionego uzyskano wyniki wskazujące na mniejsze pogorszenie właściwości smarnych niż w przypadku paliwa E10.

Stosowanie coraz większych ilości etanolu do benzyny silnikowej sprawia, że pojawiają się w związku z tym problemy kompatybilności tworzyw stosowanych jako uszczelnienia w układzie paliwowym samochodu. Badania wskazały, że paliwo etanolowe E10 bardziej negatywnie oddziaływało na elastomery niż typowa benzyna silnikowa węglowodorowa. Uzyskane wyniki potwierdziły, że większą odporność na oddziaływanie paliw etanolowych wykazał elastomer fluorowy.

Jest wiadomym, że etanol obecny w paliwie ma dobre właściwości rozpuszczające wszelkie zanieczyszczenia, co w konsekwencji może powodować osadzanie się tych produktów na filtrach paliwa. Wyniki badań pokazały wyraźną różnicę w filtrowalności badanych paliw tj. paliwa etanolowego E10 z pakietem dodatków uszlachetniających w porównaniu do typowej benzyny silnikowej węglowodorowej. Filtr paliwowy wykazał dużo gorszą przepustowość w przypadku paliwa etanolowego E10.

Skład chemiczny paliwa, a co za tym idzie jego właściwości fizykochemiczne mają, obok cech konstrukcyjnych silnika samochodowego i jego stanu technicznego, zasadniczy wpływ na jakościowy i ilościowy charakter emisji toksycznych związków w spalinach. Tezę tę udowodniono realizując badania eksploatacyjne na samochodzie Ford MONDEO 1,8 dla przebiegu 10 tys. km w cyklu miejskim i pozamiejskim przy różnym obciążeniu masowym oraz w warunkach różnych prędkości jazdy. Wyniki pomiaru emisji toksycznych składników spalin w europejskim cyklu jezdnym NEDC (UDC+EUDC) na hamowni podwoziowej typu SCHENK 500GS60, wykazały korzystnie niższe ilości CO, HC i NOx w spalinach z paliwa etanolowego w porównaniu z paliwem eterowym. Zużycie paliwa w symulowanym teście jezdnym NEDC (UDC+EUDC), było minimalnie niższe dla paliwa etanolowego w porównaniu z paliwem eterowym. Skuteczność pracy reaktora katalitycznego w zakresie emisji związków szkodliwych w spalinach po przebiegu eksploatacyjnym 10 tys. km była wysoka, przy czym minimalnie wyższy poziom obserwowano w przypadku spalania benzyny etanolowej. Oddziaływanie paliwa etanolowego na pracę silnika samochodowego i jego elementy konstrukcyjne nie stwarza zagrożenia przy zachowaniu odpowiedniego reżimu technologicznego podczas produkcji i dystrybucji.

## **WNIOSKI**

Uzyskane wyniki kompleksowych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Na etapie przygotowywania benzyny bazowej na bloku paliwowym rafinerii, dużą wagę należy przywiązywać do oceny właściwości ekologicznych i możliwości uzyskania właściwych parametrów roboczych silnika podczas spalania finalnego paliwa etanolowego.
2. Wybór składu chemicznego rafineryjnej formuły benzyny bazowej na etapie komponowania na bloku paliwowym determinuje właściwości fizykochemiczne, użytkowe i eksploatacyjne paliw etanolowych;
3. Przydatne w ustalaniu składu komponentowego zarówno benzyny bazowej węglowodorowej jak i finalnego paliwa etanolowego może być model matematyczny weryfikowany w badaniach laboratoryjnych i testach silnikowych;
4. Dla celów produkcji, dystrybucji i magazynowania paliw etanolowych E10 i E85 np. w stacjach paliw, uzyskanie odpowiedniej stabilności właściwości jest istotne.

5. Rola pakietów dodatków uszlachetniających w kształtowaniu zarówno właściwości użytkowych jak i eksploatacyjnych paliw etanolowych E10 i E85 jest w dużej mierze zależna od rafineryjnej formuły komponentowej;
6. Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy pozwalają na formułowanie wytycznych technologicznych dla produkcji zarówno benzyn bazowych jak i finalnych paliw etanolowych E10 i E85;
7. Oddziaływanie paliw etanolowych na pracę silnika samochodowego i jego elementy konstrukcyjne nie stwarza zagrożenia przy zachowaniu odpowiedniego reżimu technologicznego podczas produkcji i dystrybucji paliw etanolowych E10 i E85 oraz pod warunkiem stosowania tych paliw do zasilania pojazdów przystosowanych do ich spalania;
8. Aspekt ekonomiczny odgrywać będzie decydującą rolę zarówno na etapie kształtowania rafineryjnej formuły benzyny bazowej jak i finalnej formuły paliwa etanolowego. Opłacalność produkcji, konieczność wywiązania się z nałożonych na producentów paliw zobowiązań realizacji Narodowych Celów Wskaźnikowych, tworzenie rynku dla paliw etanolowych E10 i E85 to wyzwania, które w produkcji paliw etanolowych muszą zostać wyważone.

Rozeznanie szerokiego zakresu problemów związanych z produkcją i użytkowaniem paliw etanolowych E10 i E85 pozwala wykorzystać tę wiedzę w opracowywaniu specyfikacji tych paliw dla warunków krajowych we współpracy z producentami paliw.

## 5. LITERATURA

[1] World-Wide Fuel Charter, Fourth Edition, September 2006

[2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2007/715/EC z dnia 20 czerwca 2007r. w sprawie homologacji typu pojazdów silnikowych w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń pochodzących z lekkich pojazdów pasażerskich i użytkowych (Euro 5 i Euro 6)

[3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009r. zmieniającej Dyrektywę 98/70/EC odnoszącą się do specyfikacji benzyny i olejów napędowych oraz wprowadzającą mechanizm monitorowania i ograniczania emisji gazów cieplarnianych oraz zmieniającą dyrektywę Rady 1999/32/EC odnoszącą się do specyfikacji paliw wykorzystywanych przez statki żeglugi śródlądowej oraz uchylającą dyrektywę 93/12/EC

[4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 29 kwietnia 2009r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE

[5] Komunikat Komisji Europejskiej w sprawie strategii na rzecz zmniejszenia emisji dwutlenku węgla pochodzących z nowych samochodów osobowych i lekkich pojazdów dostawczych COM(2007)19 z dn. 7 lutego 2007

- [6] Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego, Rady i Komitetu Ekonomiczno-Społecznego z postępów w realizacji zintegrowanego podejścia Wspólnoty dotyczącego redukcji poziomu emisji CO<sub>2</sub> z lekkich pojazdów dostawczych COM (2010) 656 z dn. 10.11.2010
- [7] Projekt normy europejskiej EN 228:2009; Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods
- [8] Norma europejska EN 15376:2011; Automotive fuels - Ethanol as a blending component for petrol - Requirements and test methods
- [9] Europejska specyfikacja techniczna CEN/TS 15293:2011; Automotive fuels - Ethanol (E85) automotive fuel - Requirements and test methods
- [10] Ustawa o biokomponentach i biopaliwach ciekłych z dn. 25 sierpnia 2006r. (Dz. U. Nr 169, poz. 1199)
- [11] Ustawa o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw z dnia 25 sierpnia 2006r. (Dz. U. Nr 169, poz. 1200)
- [12] Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych z dn. 9 grudnia 2008r. (Dz. U. Nr 221, poz. 1441)
- [13] Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych z dn. 22 stycznia 2009r. (Dz. U. Nr 18, poz. 98)
- [14] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 1; Paliwa, oleje i smary; 2003, Nr 106 str. 25-32
- [15] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 2; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 107 str. 33-38
- [16] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 3; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 108 str. 31-35
- [17] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 4; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 109 str. 29-34
- [18] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 5; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 110 str. 15-20
- [19] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 6; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 111 str. 25-32
- [20] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 7; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 112 str. 25-34
- [21] Maćkowski J; Wpływ benzyny na zanieczyszczenia silnika-część 8; Paliwa, oleje i smary; 2003; Nr 113 str. 25-35
- [22] Homan S.H., Keleman S.R.; The effect of gasoline additive, automobile make and driving cycle on intake valve and combustion chamber deposits (CCD) in ten car fleet test, SAE Paper nr 972836, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1997
- [23] 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), p.1-18;1997

- [24] Praca zbiorowa pod redakcją J. Surygały; Vademecum rafinera - Ropa naftowa: właściwości, przetwarzanie, produkty; WNT, Warszawa, 2006
- [25] Speight J.G.; The Chemistry and Technology of Petroleum; Secondo Editio, Revised and Expanded; MARCEL DEKKER INC., New York, 1991.
- [26] Dyrektywy europejskie w sprawie maksymalnych dopuszczalnych wartości emisji spalin 91/441/EEC, 93/59/EEC, 94/12/EC, 96/69/EC, 98/69/EC, 2002/80/EC, 2007/715/EC
- [27] Jakóbiec J., Pałuchowska M., Urzędowska W., Wysopal G., Giżyński P.; Wymagania dla benzyn silnikowych z dodatkiem etanolu oraz ocena właściwości ekologicznych tych paliw; Biuletyn ITN Tom XVII, Nr 4/2005, str. 238-248
- [28] Szczerski B.; Przewidywane kierunki rozwoju tłokowych silników spalinowych przeznaczonych do samochodów osobowych, ciężarowych i autobusów w latach do 2015 pod kątem ich wpływu na wymagania jakościowe stawiane paliwom silnikowym-opracowanie literaturowe, Dok ITN 3934/2005, niepublikowana
- [29] Campbell E.; Setting a Fuel Quality Standard for Fuel Ethanol; Tender 18/2004; IFQC June 2004
- [30] Use of biofuels in the EU. <http://www.biofuels-platform.ch/en/infos/eu-use.php>
- [31] BioAlcohol Fuel Foundation, Number of flexible fuel vehicles sold in Sweden. <http://www.baff.info/english/>
- [32] Mabee W.E., Neeft J., van Keulen B.; Update on implementation agendas 2009. A review of key biofuel producing countries. A report to IEA Bioenergy Task 39, IEA Report T39 PR1, 01 March 2009, <http://www.ufop.de/downloads/Task39.pdf>.
- [33] Arrêté du 26 janvier 2009 relatif aux caractéristiques du supercarburant sans plomb 95-E10 (SP95-E10) NOR: DEVE0902126A (Journal Officiel de la République Française n°0026 du 31 janvier 2009 page 1780 texte n° 5)
- [34] 10th Regulation Implementing the Federal Emissions Law (Regulation on the Characteristics and Labeling of the Fuel Quality – 10. BImSchV) z 27 stycznia 2010r.; Projekt rozporządzenia rządu niemieckiego w sprawie jakości paliw; IFQC Flash Report, Germany Implementation of the Fuel Quality Directive, June 22, 2010 (Revised June 23, 2010)
- [35] Dixon-Declève S., Klein T., Kiuru L., Vona C., Jones R.: The growing role of biofuels in global transport: From myth to reality, Henely Media Group Ltd, Fourteenth Edition
- [36] [http://www2.petrobras.com.br/portal/ingles/produtos\\_servicos.html](http://www2.petrobras.com.br/portal/ingles/produtos_servicos.html)
- [37] [http://www.greencarcongress.com/2005/05/japan\\_and\\_brazi.html](http://www.greencarcongress.com/2005/05/japan_and_brazi.html)
- [38] <http://anba.com.br/ingles/noticia.php?id=8090>
- [39] <http://www.ksgrains.com/ethanol/e85.html>
- [40] [http://www.baff.info/english/vehicles\\_FFV\\_cars.cfm](http://www.baff.info/english/vehicles_FFV_cars.cfm)
- [41] Cormier C.; Global Powertrain Trends; FROST & SULLIVAN; The European Fuels Conference, 10<sup>th</sup> Anniversary Meeting, 11-12 March 2009, Paris, France
- [42] White paper on internationally Compatible Biofuel Standards - Tripartite Task Force Brazil, European Union & United States of America, 31 December 2007

- [43] Biofuels specification, <http://www.ifqc.org>
- [44] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dn. 17 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentów
- [45] Moriarty K., Johnson C., Sears T., Bergeron P.; E85 Dispenser Study, Technical Report NREL/TP-7A2-47172, December 2009, <http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/47172.pdf>
- [46] Norma zakładowa NZ/INiG-02/2010
- [47] Marshal E.L., Owen K.; Motor Gasoline; The College of Petroleum and Energy Studies, Oxford, UK; The Royal Society of Chemistry, 1995
- [48] CRC Report No. E-79-2; Summary of the study of E85 Fuel in the USA, Winter 2006-2007, May 2007, <http://www.crcao.com/reports/recentstudies2007/E-79-2/E-792%20E85%20Summary%20Report%202007.pdf>.
- [49] CRC Report No. E-85; National Survey of E85 Quality, November 2009 [http://www.crcao.org/reports/recentstudies2009/E-85/E-85%20Final%20Report%20\\_120609\\_.pdf](http://www.crcao.org/reports/recentstudies2009/E-85/E-85%20Final%20Report%20_120609_.pdf)
- [50] Flash Report U.S. ASTM Update; Winter meeting of D02 Committee '09, Dec. 16, 2009 <http://www.ifqc.org/FlashReports.aspx>
- [51] CWA 15293:2005 Automotive fuels - Ethanol (E85) automotive fuel - Requirements and test methods
- [52] CEN/TS 15293:2011 Automotive fuels - Ethanol (E85) automotive fuel - Requirements and test methods
- [53] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dn. 22 stycznia 2009r. w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych (Dz.U. 2009 nr 18, poz.98)
- [54] SAE J 30 - Fuel and Oil Hoses oraz SAE J 1737 – Test Procedure to Determine the Hydrocarbon Losses from Fuel Tubes, Hoses, Fittings and Fuel Line Assemblies by Recirculation
- [55] Ping W. D., Korcek S., Spikes H.; Comparison of the Lubricity of Gasoline and Diesel Fuels; SAE Paper No. 962010, 1996
- [56] Giżyński P., M. Bętlejewski M, Tomaszewski J.; Produkcja benzyn silnikowych w rafinerii płockiej; Biuletyn ITN, Tom XVII, nr 3/2005, str. 166 -173 .
- [57] Gasoline Vehicles — Deposit Control, [www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/motorgas/6\\_deposit-control/](http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/motorgas/6_deposit-control/)
- [58] Kim C., Cheng S., Majorski S.A.; Engine Combustion Chamber Deposits: Fuel Effects and Mechanisms of Formation; SAE Paper No. 912379, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1991
- [59] Megnin M. K., Furman J.B.; Gasoline Effects on Octane Requirement Increase and Combustion Chamber Deposits; SAE Paper No. 922258, Society of Automotive Engineers, Warrendale, 1992

- [60] Edwards J.; Average Molecular Structure of Gasoline Engine Combustion Chamber Deposits as Deduced By Solid-State NMR, <http://www.process-nmr.com/ccd%20structure.htm>
- [61] Papachristos M. J., Williams D., Vincent M. W., Raath A.; Deposit Control Additive Effects on CCD Formation Engine Performance and Emissions, SAE Paper No. 952444; Reprinted from: Gasoline Additives and Performance (SP-1118) Fuels & Lubricants Meeting & Exposition Toronto, Ontario; October 16-19, 1995
- [62] Uehara T, Takei Y., Hoshi H., Shiratani K., Okada M.; Study on Combustion Chamber Deposit Formation Mechanism - Influence of Fuel Components and Gasoline Detergents; SAE Paper, No. 971722, 1997
- [63] Shifrin G. G., Gureev A.A., Sokolov V.V., Kitskii B. P.; Qualification Test Methods for Evaluation of Tendency of Automotive Gasoline to Form Combustion Chamber Deposits; Plenum Publishing Corporation, 1983
- [64] van den Brink P. J., McDonald C. R.; The Influence of the Fuel Hydrocarbon Composition on NO Conversion in 3-Way Catalysts: The NO<sub>x</sub>/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
- [65] Bednarz L.; Benzyna silnikowa CBG- geneza, wymagania, technologia, Biuletyn ITN nr1-2/96
- [66] Ansomboon J., Wutimongkolchai A., Pannoo S., Fukada K.; Characterization of Deposits and Effects of Detergent Additive, Olefin Content and Engine on Intake Valve Deposit Formation; Petroleum Authority of Thailand and Japan International Cooperation Agency, SAE Paper, No. 2000-01-2856, 2000],
- [67] Janik J.; Benzyny silnikowe z dodatkiem związków tlenowych – właściwości użytkowe paliw a wymagania eksploatacyjne; Konferencja Interkonmot, Zakopane 1998
- [68] Gaffet D., Gruson J. F., Cottin P.; A Deep Step in the Future Refinery Configuration, Block 2, Forum 10, Paper 3, 16<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Calgary, czerwiec 2000
- [69] Wyman Ch. E.; Handbook on Bioethanol: Production and Utilization; Taylor&Francis, USA, 1996.
- [70] Maćkowski J.; Spalanie paliw naftowych zawierających dodatek etanolu w silnikach ZI (cz.1), PALIWA, OLEJE i SMARY w eksploatacji, nr 114, Tom XII, 2003
- [71] Lacey P.I., Kohl K. B., Stavinoha L. L., Estefan R. M.; A Laboratory – Scale Test to Predict Intake Valve Deposits, SAE Paper, No. 972838, 1997
- [72] Shilbolm C. M., Schoonveld G. A.; Effect on Intake Valve Deposits of Ethanol and Additives Common to the Available Ethanol Supply; SAE Paper No. 902109, 1990
- [73] D. Bratsky, D. Stacho; Impact of Motor Gasoline Chemical Composition and Additive Treatment on Inlet Valve and Combustion Chamber Deposits; SAE Paper No. 2000-01-2022, 2000
- [74] Driveability and Performance of Reformulated and Oxygenated Gasoline; DAI Informational Document #970302, Downstream Alternatives Inc., March 1997

- [75] Schwahn H., Kramer U.; Deposit Formation of Flex Fuel Engines on Ethanol and Gasoline Blends; SAE Paper No. 2010-01-1464, 2010
- [76] Varde K. S., Clark C. P.; A Comparison of Burn Characteristics and Exhaust Emissions from Off-Highway Engines Fueled by E0 and E85; SAE Paper No. 2004-28-0045, 2004
- [77] DuMont R.J., Cunningham L. J., Oliver M. K., Studzinski M. K., Galante-Fox J. M.; Controlling Induction System Deposits In Flexible Fuel Vehicles Operating on E85; SAE Paper No. 2007-01-4071, 2007
- [78] Corkwell K.; E-85 - it's a whole new ballgame; Clean Fuels, Hydrocarbon Processing, February 2008, str 99 -101
- [79] E85 Fuel Ethanol. Industry Guidelines, Specifications and Procedures. Renewable Fuels Association, RFA Publication#090301, March 2009, <http://www.ethanolrfa.org>
- [80] Special Report 17; Traffic-Related Air Pollution: A Critical Review of the literature on Emission, Exposure, and Health Effects; Chapter 2. Emissions from Motor Vehicles. Appendix B. Fuel Composition Changes Related To Emission Control; Health Effects Institute, Boston, 2010
- [81] Yitao S., Shijin S., Jianxin W., Jianhua X.; Optimization of gasoline hydrocarbon compositions for reducing exhaust emissions; Journal of Environmental Sciences 21(2009) 1208–1213
- [82] 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.
- [83] 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
- [84] 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.
- [85] Liu Q. S., Xu X. H.; A study on hydrocarbon composition of gasoline and exhaustion pollution. Petroleum Products Application Research, (5): 14–19, 2004.
- [86] Thummadetsak T., Wuttimongkolchai A., Tunyapisetsak S., Kimura T.; Effect of gasoline compositions and properties on tailpipe emissions of currently existing vehicles in Thailand; SAE Paper, No. 1999-01-3570, 1999.
- [87] 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.
- [88] Ashida T., Takei Y., Hoshi H.; Effects of fuel properties on SIDI fuel injector deposit; SAE Paper, No. 2001-01-3694; 2001.
- [89] Pentik'ainen J., Wensing M., Juutinen S., Mnch K. U., Leipertz A.; Gasoline: influence of fuel oxygen on NO<sub>x</sub> emissions; SAE Paper, No. 981366; 1998

- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] Hamasaki M., Yamaguchi M., Hirose K.; Japan clean air program (JCAP) - step I study of gasoline vehicle and fuel influence on emissions; SAE Paper, No. 2000-01-1972; 2000
- [93] Kwon Y. K., Esmilaire O., Morgan T. D. B., Broeckx W., Liiva P., Bazzani 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
- [94] 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.
- [95] Gibbs L., Anderson B., Barnes K., Engeler G., Freel J., Horn J., Ingham M., Kohler D., Lesnini D., MacArthur R., Mortier M., Peyla D., Taniguchi B., Tiedemann A., Welstand S., Bernhardt D., Collini K., Farr A., Jones J., Lind J., Tom C., Benson J.; Motor Gasoline Technical Review (FTR-1), Chevron Corporation, 2009
- [96] Rose K. D.; Ethanol/Petrol Blends: Volatility Characterization in the Range 5-25 vol % Ethanol-Final Report; BEP525, CONCAWE, 2009
- [97] Reynolds R. E.; Fuel specification and fuel property issues and their potential impact on the use of ethanol as a transportation fuel; Downstream Alternatives Inc., December 16, 2002; Phase III Project Deliverable Report, Oak Ridge National Laboratory, Ethanol Project, Subcontract No. 4500010570; [www.afdc.nrel.gov/pdfs/6968.pdf](http://www.afdc.nrel.gov/pdfs/6968.pdf)
- [98] Fuel Ethanol – Industry Guidelines, Specifications, and Procedures; Renewable Fuels Association Technical Committee, Washington DC; 2003; [www.ethanolerfa.org](http://www.ethanolerfa.org)
- [99] Totten G. E., Westbrook S. R., Shah R. J.; Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing; ASTM International, 2003
- [100] Pałuchowska M., Rogowska D.; Wpływ bioetanolu na nieaddytywne właściwości benzyny silnikowej; Nafta-Gaz, Tom LXV, styczeń 2009, nr 1/2009, str. 21-28
- [101] Danek B.; Zmiany właściwości określających stabilność chemiczną biopaliwa E85 podczas jego magazynowania; Nafta-Gaz, Tom LXVII, sierpień 2011, nr 8/2011, str. 577-580
- [102] Engelen B. i inni; Guidelines for blending and handling motor gasoline containing up to 10 %(V/V) ethanol; CONCAWE Fuels Quality and Emissions Management Group, Special Task Force FE/STF24, Report no. 3/08, Brussels, April 2008
- [103] Stradling R. i inni; Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review, CONCAWE Fuels Quality and Emissions Management Group, Special Task Force FE/STF20, Report no. 8/09 Brussels, October 2009
- [104] Aikawa K., Sakurai T., Hayashi A.; Study of Ethanol-Blended Fuel (E85) Effects Under Cold-Start Conditions; SAE Paper No. 2009-01-0620

- [105] Davis G. W.; Development of Technologies to Improve Cold Start Performance of Ethanol Vehicles, Final report, GRANT NO. PLA-00-48, 2001
- [106] CRC Project No. CM-138-08-2; CRC Report No. 654; 2008 CRC cold-start and warmup E85 cold ambient temperature driveability program, Final Report, July 2009
- [107] Stavinoha L.L, Bowden J.N.; Evaluation of motor gasoline stability; Interim Report bflrf No. 266 Belvoir Fuels and Lubricants Research Facility (SwRI), Southwest Research Institute, San Antonio, Texas and M.E. LePera; U.S. Army Belvoir Research, Development and Engineering Center Materials, Fuels and Lubricants Laboratory, Fort Belvoir, Virginia, Contract No. DAAK70-87-C-0043; Approved for public release; distribution unlimited – 406 December 1990
- [108] Elvers B.; Handbook of Fuels, Energy Sources for Transportation; Wiley-Vch Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2008
- [109] A. Marchut, A. Kaczmarczyk; Określenie stabilności własności fizykochemicznych podczas przechowywania benzyn silnikowych zawierających zawiązki tlenowe; Dok. ITN nr 2705/94, niepublikowana
- [110] S. Bożek, A. Marchut; Udoskonalenie technologii produkcji benzyny z etanolem w warunkach zimowych, Dok. ITN 2437/92, niepublikowana
- [111] D'Ornellas C.V.; The effect of ethanol on gasoline oxidation stability; SAE Technical Paper Series, 2001-01-3582, 2001
- [112] Pereira R.C.C., Pasa V.M.D.; Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline, Energy & Fuels, 2005, Vol. 19
- [113] Report nr 3/08 pt. "Guidelines for blending and handling motor gasoline containing up to 10 %(V/V) ethanol", Brussels, April 2008
- [114] Handbook for handling, Storing and Dispensing E85; U.S. Department of Energy, April 2008 <http://www.atdc.energy.gov/afdc/pdfs/41853.pdf>
- [115] M. Pałuchowska, B. Danek; Zmiany stabilności chemicznej benzyny silnikowej zawierającej do 10 %(V/V) bioetanolu, podczas jej przechowywania w warunkach laboratoryjnych; Nafta-Gaz, Nr 4/2010, str.297-301
- [116] Stevens R.D.; Permeation and Stress Relaxation Resistance of Elastomeric Fuel Seal Materials; SAE Paper No 2001-01-1127, 2001
- [117] Stevens R. D. Stevens; A New Fluoroelastomer for Fuel System Seal; SAE Paper No. 2002-01-0632; 2002
- [118] Handbook for handling, Storing and Dispensing E85, U.S. Department of Energy, April 2002
- [119] <http://www.e85.biz/media/archive1/materialvertraeglicheite85benzin.pdf>
- [120] Norma ASTM D 5798 " Specification for Fuel Ethanol (E<sub>d</sub>85-E<sub>d</sub>75) for Automotive Spark Ignition Engines"
- [121] Brinkman N.D, Halsall R., Jorgensen S.W., Kirwan J.E.; The Development of Improved Fuel Specifications for Methanol (M85) and Ethanol (E<sub>d</sub>85); SAE Paper, No 940764, 1994

- [122] Davis G.W., Heil E.T.; The Development and Performance of a High Blend Ethanol Fueled Vehicle; SAE Paper No 2000-01-1602, 2000
- [123] Relevant Facts about E10; [www.unica.com.br](http://www.unica.com.br)
- [124] List of ACEA member company petrol vehicles compatible with E10 petrol (i.e. EN 228 with the current volatility limits specified in EN228: 2008) and List of JAMA member company petrol vehicles compatible with E10 petrol(i.e. EN 228 with current volatility limits specified in EN228: 2008) [www.acea.be](http://www.acea.be)
- [125] Available FFV Models. Available FFV brands (beginning of 2009)  
<http://www.best-europe.org/Pages/ContentPage.aspx?id=589>
- [126] Cromier C.; Global Powertrain Trends; The European Fuels Conference 10<sup>th</sup> Anniversary Meeting, Paris 11-12.03.2009
- [127] Kaczmarczyk A., Rogowska D.; Problem ekologicznych parametrów silnikowych w planowaniu produkcji; Biuletyn ITN, Tom XII, Nr 4/2000, 278-285
- [128] Decker R. R., Deckman J. R., Schneider L.W.; Curves predict distillation blending behavior; Oil&Gas Journal, June, 1, 1970 str. 66-69 ,
- [129] Morris W. E.; Prediction of mogas distillation can be improved; Oil&Gas Journal, April 25;1983, str. 71-74
- [130] Kaczmarczyk A., Rogowska D.; Zmodyfikowana metoda McLean-Andresona planowania doświadczeń dla opracowania modeli matematycznych właściwości mieszanin; Biuletyn ITN 2/2002
- [131] McLean R. A., Anderson V. L.; Extreme Vertices Design of Mixture Experiments, Technometrics, Vol. 8, No. 3,447-456, August 1966.
- [132] M. Pałuchowska, D. Rogowska, W. Urzędowska, Z. Stępień; Opracowanie technologii i wdrożenie do produkcji bezołowiowej benzyny silnikowej E10; Dokumentacja INiG 953/TP/2010; praca niepublikowana
- [133] Podniało A. „Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji”, WNT, Warszawa, 2002
- [134] Kajdas C. „Podstawy zasilania paliwem i smarowania samochodów”, WKiŁ, Warszawa,1983.
- [135] W. Urzędowska, A. Mazanek; „Eksploatacja pojazdów zasilanych benzyną silnikową zawierającą powyżej 5 %(V/V) bioetanolu”, II Konferencja naukowo-techniczna FUEL'S ZOOM, Kraków 27–28 kwietnia 2010
- [136] Stępień Z.; „Skonstruowanie silnikowego stanowiska badawczego do oceny benzyn silnikowych zawierających w swym składzie do 85%(V/V) etanolu”, Dokumentacja INiG 0108/TE/2010, DK-4100-108/10, praca niepublikowana
- [137] Pałuchowska M., Stępień Z.; „Ocena właściwości użytkowych i eksploatacyjnych biopaliwa E85”, Dokumentacja INiG 1613/TP/2011, DK-4100-62/11, praca niepublikowana