

Sylwia Jędrychowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania nad określeniem przydatności różnych technik analitycznych do oznaczenia siarki elementarnej w LPG

W artykule przedstawiono badania nad określeniem przydatności różnych technik analitycznych do oznaczania siarki elementarnej w paliwie LPG. Prace obejmowały sporządzenie mieszanek modelowych złożonych z mieszaniny czystych gazów propanu i n-butanu oraz siarki sublimowanej o różnym stężeniu, pobranie LPG do kolb stożkowych, odparowanie, rozpuszczanie w ksylenie, a następnie analizowanie otrzymanych roztworów różnymi technikami analitycznymi: fluorescencji w nadfiolecie, spalania metodą Wickbolda oraz fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali. W wyniku przeprowadzonych badań wytypowano najlepszy sposób przygotowywania próbek LPG do dalszych oznaczeń zawartości siarki. Uzyskane rezultaty udowodniły możliwość oznaczania zawartości siarki elementarnej w paliwie LPG każdą z dostępnych technik analitycznych, przy czym najlepszą i najbardziej czułą wydaje się metoda fluorescencji w UV. Kluczowym etapem jest odpowiednie przygotowanie roztworów po odparowaniu próbek.

Słowa kluczowe: skroplony gaz węglowodorowy (LPG), siarka elementarna.

Studies to determine the suitability of various analytical techniques for the determination of elemental sulfur in LPG

The article presents a study to determine the suitability of various analytical techniques for the determination of elemental sulfur in LPG. The work involved blending models composed of a mixture of pure gases propane and n-butane and sulfur sublimating at different concentrations, collection of LPG into conical flasks, evaporation, dissolution in xylene, and then analyzing the solution obtained by various analytical techniques: ultraviolet fluorescence method, Wickbold combustion method and Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. As a result of this study, the best LPG sample preparation method for the further determination of sulfur content was identified. The results demonstrated the possibility of determining elemental sulfur in LPG fuel of each of the available analytical techniques, the best and most sensitive method appears to be the UV fluorescence. The key step is the appropriate preparation of solutions after the evaporation of the LPG samples.

Key words: Liquefied petroleum gas (LPG), elemental sulfur.

Wprowadzenie

Skroplony gaz węglowodorowy LPG (*liquefied petroleum gas*) jest mieszaniną gazów węglowodorowych, głównie alkanów, zawierających w cząsteczce trzy lub cztery atomy węgla, alkenów oraz mniej niż 5% objętościowych związków o większej liczbie atomów węgla, przy czym prężność par w temperaturze 40°C nie przekracza 1600 kPa. Otrzymuje się

go w procesach odgazolinowania gazu ziemnego, stabilizacji i destylacji ropy naftowej, podczas destrukcyjnej przeróbki frakcji naftowych oraz w procesach petrochemicznych i w produkcji eterów.

Jak każdy produkt otrzymywany w długim i skomplikowanym procesie produkcji paliwo LPG nie jest wolne

od zanieczyszczeń. Mogą być one związane z procesami zachodzącymi w całym łańcuchu produkcyjnym, dystrybucyjnym oraz podczas przechowywania. Spośród najczęściej występujących zanieczyszczeń należy wymienić aminy, związki siarki, wodę, alkohole, fluorowce oraz zanieczyszczenia mechaniczne [1]. Zbyt duża ilość zanieczyszczeń w gazie skutkuje złą jakością paliwa i brakiem zgodności z wymaganiami jakościowymi dla gazu skroplonego (LPG) określonymi w rozporządzeniu ministra gospodarki z 12 grudnia 2011 r. (Dz.U. z 2011 r. Nr 286, poz. 1682) oraz normie PN-EN 589. Aktualnie obowiązujące w Polsce wymagania jakościowe dla gazu skroplonego przedstawiono w tabelicy 1.

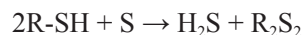
Metody badania jakości gazu skroplonego obowiązujące w Polsce są określone w rozporządzeniu ministra gospodarki z 23 marca 2007 r. (Dz.U. z 2007 r. Nr 59, poz. 399) ze zmianami z 12 grudnia 2011 r. (Dz.U. z 2012 r. poz. 1).

Badanie zawartości siarki według ww. rozporządzenia należy wykonywać metodą fluorescencji w nadfiolecie według metody ASTM D6667. Pozwala ona na oznaczenie zawartości tylko lotnych związków siarki bezpośrednio w LPG. Stanowią one większość związków siarki obecnych w paliwie LPG i są to np.: disiarczki węgla, siarczki organiczne, siarkowodór i merkaptany [2]. Natomiast obecność siarki elementarnej nie jest wykrywana w tym oznaczeniu. Według niektórych doniesień [3] zawartość siarki elementarnej jest szczególnie istotna ze względu na jej synergetyczne działanie z merkaptanami. Prawdopodobnie jest ona odpowiedzialna za pozornie nieuzasadnione występowanie zjawiska korozji w paliwie LPG (w przypadkach, kiedy całkowita zawartość lotnych związków siarki jest zgodna z wymaganiami). Zdarza się, że

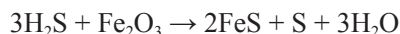
już obecność 1 mg siarki elementarnej na 1 kg LPG, której towarzyszą związki z grupy merkaptanów, może spowodować korodujące działanie takiego paliwa.

W zbiornikach podczas magazynowania i transportu paliwa LPG siarka elementarna może wchodzić w reakcje chemiczne, w wyniku których powstają niepożądane związki stanowiące zanieczyszczenia autogazu lub będące kolejnymi ogniwami w reakcjach zachodzących w paliwie LPG.

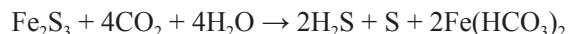
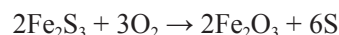
W wyniku reakcji merkaptanów z siarką elementarną powstaje siarkowodór i disiarczek organiczny [4]:



Siarkowodór i merkaptany reagują z tlenkami żelaza, dając siarczki żelaza i siarkę elementarną, przy czym wilgoć i sadza mogą przyspieszyć reakcje:



Siarczki żelaza, reagując z niewielką ilością tlenu lub ditlenku węgla, mogą być również źródłem powstawania w układzie siarki elementarnej:



W związku z powyższym bardzo ważna jest wiedza o występowaniu siarki elementarnej w autogazie, dlatego potrzeba oznaczania tego parametru wydaje się dość istotna.

Siarka elementarna nie jest lotna, w związku z czym po odparowaniu próbki LPG znajduje się w pozostałości. Wykorzystując ten fakt, próbki autogazu pobierano do kolby stoż-

Tabela 1. Wymagania jakościowe dla gazu skroplonego (LPG)

Właściwość	Jednostka	Zakresy	
		minimum	maksimum
Motorowa liczba oktanowa, MON		89	–
Całkowita zawartość dienów (włączając 1,3-butadien)	% molowy	–	0,5
Siarkowodór		brak	
Całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej)	mg/kg	–	50
Badanie działania korodującego na miedzi (1 h w temperaturze 40°C)	klasa korozji	klasa 1	
Pozostałość po odparowaniu	mg/kg	–	60
Względna prężność par w temperaturze 40°C	kPa	–	1550
Temperatura, w której względna prężność par jest nie mniejsza niż 150 kPa:			
– dla okresu zimowego ¹⁾	°C		–5
– dla okresu letniego ²⁾	°C		+10
Zawartość wody		nie wykryto	
Zapach		3)	

¹⁾ Okres zimowy trwa od 1 grudnia do 31 marca.

²⁾ Okres letni trwa od 1 kwietnia do 30 listopada.

³⁾ Zapach gazu powinien być rozróżnialny i nieprzyjemny oraz wyczuwalny w powietrzu przy stężeniu wynoszącym 20% dolnej granicy wybuchowości.

kowej, odparowywano, rozpuszczano w ksylenie, a następnie analizowano różnymi technikami analitycznymi. Spośród metod oznaczania siarki wybrano trzy następujące techniki badawcze:

- metoda spaleniowa z detekcją metodą fluorescencji w nadfiolecie;
- metoda spalania Wickbolda z miareczkowaniem wobec wskaźnika;
- metoda fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali.

Pierwsze dwie techniki są standardowo stosowane w badaniu LPG, natomiast trzecia jest szeroko wykorzystywana w badaniu innych paliw.

Część doświadczalna

Przygotowanie mieszanek gazowych

Do celów pracy zastosowano mieszaninę gazów: n-butanu i propanu 50:50 (producent: Air Products Sp. z o.o.) jako wzorcowe paliwo LPG, siarkę sublimowaną (producent: POCH) oraz ksylen cz.d.a. (producent: Chempur). W pracy wykorzystano również rzeczywiste próbki handlowego paliwa LPG, pobrane na stacji paliw.

Ustalono, że siarkę sublimowaną najlepiej rozpuścić w rozpuszczalniku. Sprawdzone rozpuszczalność siarki w różnych rozpuszczalnikach, korzystając z danych tablicowych (tablica 2). Pomimo że siarkę najlepiej rozpuszcza disiarczek węgla, został on pominięty ze względu na to, że jest związkami siarki. Benzen i ksylen mają podobne właściwości rozpuszczające, ale z powodu mniejszej szkodliwości dla zdrowia oraz lepszej dostępności wybrano ten ostatni.

Tablica 2. Dane dotyczące rozpuszczalności siarki w różnych rozpuszczalnikach

Temperatura	Rozpuszczalność siarki [g/100 g]	
20°C	disiarczek węgla	42,40
	benzen	1,73
	toluen	1,82
25°C	benzen	2,04
	ksylen	2,00

Odważoną na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,0001$ g porcję siarki sublimowanej rozpuszczono w ksylenie w kolbie pomiarowej, którą również zważono na wadze analitycznej. Otrzymano niejednorodną mieszaninę, dlatego przesączono ją przez sączek średni. Uzyskano roztwór wyjściowy RI o stężeniu siarki równym 10,93 g/kg. Ze względu na to, że roztwór ten był mętny i prawdopodobnie nie cała siarka uległa rozpuszczeniu, określono stężenie siarki

Sporządzono mieszanki modelowe złożone z mieszaniny czystych gazów: propanu i n-butanu oraz siarki sublimowanej w różnym stężeniu. Każdą z próbek LPG, po odpowiednim przygotowaniu i odparowaniu, poddano oznaczeniu siarki elementarnej wytypowanymi metodami badań. Uzyskane wartości przeliczono na zawartość siarki elementarnej bezpośrednio w próbce LPG.

Wyniki pracy pozwoliły na stwierdzenie, że każda z proponowanych metod badań jest użyteczna dla potrzeb oznaczania siarki elementarnej w LPG, ale najbardziej przydatną okazała się technika spaleniowa z detekcją metodą fluorescencji w nadfiolecie, która jest najbardziej czuła.

w sporządzonym roztworze metodą fluorescencji w UV według normy PN-EN ISO 20846. W tym celu dwukrotnie rozcieńczono roztwór RI, otrzymując roztwory RII i RIII. Oznaczono stężenie siarki w roztworze RIII, uzyskując wynik 14,9 mg/kg $\pm 2,5$ mg/kg, na podstawie którego obliczono stężenia siarki w pozostałych roztworach RII i RI. W tablicy 3 podano wyniki dla każdego ze sporządzonych roztworów.

Tablica 3. Zestawienie sporządzonych roztworów siarki elementarnej w ksylenie oraz ich stężenia

Roztwór	Stężenie siarki teoretyczne [mg/kg]	Stężenie siarki wyznaczone na podstawie oznaczenia metodą fluorescencji UV [mg/kg]
RI	10930,0	9348,0
RII	441,0	377,0
RIII	17,4	14,9

Następnie sporządzono mieszanki gazowe o różnej zawartości siarki, przygotowując je w następujący sposób:

Próbobobieralnik dwuzaworowy z rurką przelewową o pojemności około 2,3 l oczyszczano i przepłukiwano wzorcowym paliwem LPG. Później pusty pojemnik ważono na wadze technicznej z dokładnością do 0,5 g. Odmierzoną i zważoną na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,0001$ g ilość roztworu siarki RI wstrzykiwano bezpośrednio do końcówki szybkozłączki połączonej z węzłem giętkim, służącym do przetaczania gazu, po czym natychmiast całość podłączano do odpowiedniego zaworu butli z wzorcowym gazem LPG. Do drugiego zaworu butli podłączono azot techniczny, którego przepływ regulowany był reduktorem – w celu wymuszenia wypływu wzorcowego gazu LPG pod żądanym ciśnieniem 8÷10 bar. Próbobobieralnik napełniano mieszaniną gazów propanu i butanu, bez odkręcania zaworu górnego, aby zapobiec stratom dodanego roztworu zawie-

rającego siarkę. Przed dolnym wejściem próbopobieralnika podłączono manometr do kontroli ciśnienia w układzie. Po zakończeniu napełniania powtórnie ważono próbnik. Tak przygotowaną mieszankę dokładnie uśredniano poprzez wytrząsanie ręczne (20-krotne obracanie próbniaka „do góry nogami”). W ten sposób sporządzone mieszanki gazowe zestawiono w tablicy 4.

Wykonanie oznaczenia zawartości siarki w sporządzonych mieszankach według normy ASTM D6667

Metodą ASTM D6667, zgodnie ze specyfikacją LPG PN-EN 589, wykonuje się oznaczenie całkowitej zawartości siarki, choć w rzeczywistości dotyczy ono całkowitej zawartości siarki pochodzącej jedynie ze związków lotnych.

W przypadku każdej ze sporządzonych mieszanek gazowych przedstawionych w tablicy 4 wykonano bezpośrednie oznaczenie zawartości siarki metodą fluorescencji w nadfiolecie. Dodatkowo przeprowadzono powyższe badanie we wzorcowym paliwie LPG (mieszanka nr 0). Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5. Wyniki oznaczenia zawartości siarki według ASTM D6667 w mieszankach gazowych sporządzonych z wzorcowego paliwa LPG

Mieszanka nr	Zawartość siarki oznaczona według ASTM D6667 [mg/kg]
0	< 1
1	< 1
2	< 1
3	< 1
4	< 1
5	< 1

Zgodnie z oczekiwaniami, metodą fluorescencji w UV w żadnej z przygotowanych mieszanek nie wykryto obecności siarki.

Wykonanie badań

Wykorzystując fakt, że siarka elementarna nie jest lotna, sprawdzono, czy zostaje ona w pozostałości po odparowaniu i czy można ją oznaczyć bezpośrednio po rozpuszczeniu w ksylenie różnymi metodami analitycznymi. Zmontowano układ przedstawiony na rysunku 1, złożony z wagi technicznej o dokładności ważenia 0,5 g, przewodu giętkiego z odpowiednimi szybkozłączkami oraz statywu do umocowania końcówki węża, którą próbka LPG wypływa do kolby stożkowej.

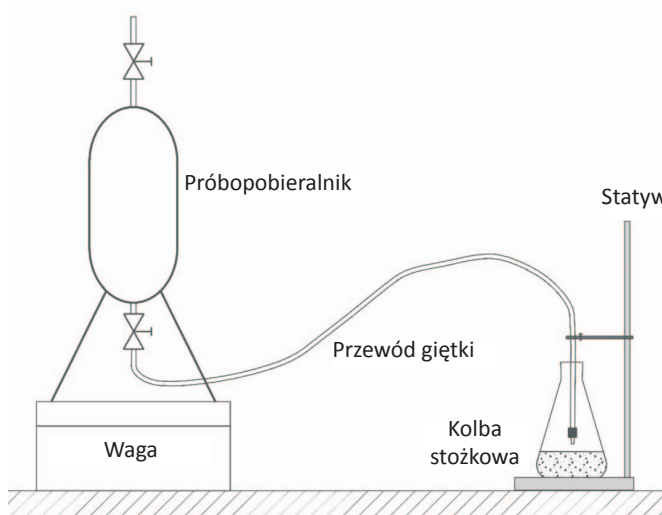
Każdą ze sporządzonych próbek modelowych skroplonego

Tablica 4. Mieszanki gazowe sporządzone z wzorcowego paliwa LPG oraz roztworu siarki RI

Mieszanka nr	Zawartość siarki w sporządzonej mieszance [mg/kg]
1	2,3
2	4,7
3	12,2
4	21,0
5	21,8

gazu pobierano do kolby stożkowej w opisany poniżej sposób:

Próbnik umieszczono na wadze technicznej, przy pomocy odpowiednich złączek podłączono do niego jeden koniec przewodu giętkiego. Linię przesyłową oczyszczono poprzez przepłukanie próbką, która będzie pobierana do odparowywania. Następnie na statywie zamontowano drugi koniec węża z końcówką umożliwiającą wypływ gazu skroplonego tak, aby wskazania wagi były prawidłowe. Odczytano masę próbniaka. Odkręcając powoli dolny zawór próbopobieralnika, pobierano próbkę LPG do kolby stożkowej. Po spuszczeniu odpowiedniej ilości próbki zamknięto dolny zawór próbniaka i odczytano wskazanie wagi. Masę pobranej próbki obliczono z różnicy mas próbniaka przed i po pobraniu próbki. Skroplony gaz odparowuje od momentu pobierania próbki. Kolbę z zawartością pozostawia się pod wyciągiem do odparowania w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Schemat pobierania próbki paliwa LPG

Z mieszaniny wzorcowych gazów (mieszanka nr 0) sporządzono pozostałość po odparowaniu w warunkach identycznych jak dla badanych mieszanek i oznaczono w niej zawartość siarki elementarnej metodami stosowanymi w pracy, wykorzystując uzyskane dane jako punkt odniesienia.

Tablica 6. Wyniki badań różnymi technikami analitycznymi roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie pozostałości po odparowaniu próbek modelowych LPG oraz przeliczenie ich na zawartość siarki w wyjściowej próbce LPG według wzoru (1)

	Próbka nr 1		Próbka nr 2		Próbka nr 3		Próbka nr 4	
Rzeczywista zawartość siarki elementarnej w próbce LPG [mg/kg]	2,3		4,7		12,2		21	
Numer oznaczenia	1	2	1	2	1	2	1	2
Zawartość siarki elementarnej oznaczona metodą fluorescencji w UV [mg/kg]	1,8	2,1	4,2	4,8	11,6	10,8	18,6	21,7
Zawartość siarki elementarnej oznaczona metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali [mg/kg]	< 7	< 4	3,9	< 6,1	11,2	11,5	19,9	20,1
Zawartość siarki elementarnej oznaczona metodą spalania Wickbolda [mg/kg]	2,2	2,5	4,2	4,1	10,9	10,7	20,9	18,7

Próbki LPG odparowywano w zważonych uprzednio na wadze analitycznej kolbach stożkowych ze szlifem, o pojemności 300 ml, zamykanych korkiem szklanym, aby uniknąć odparowywania rozpuszczalnika w późniejszym czasie. Po odparowaniu pozostałość była rozpuszczana w ksylenie, kolby szczelnie zamykano korkiem szklanym, ważono na wadze analitycznej i pozostawiano na co najmniej godzinę do rozpuszczenia pozostałości zawierającej siarkę elementarną. Po upływie tego czasu roztwory analizowano trzema metodami: fluorescencji w UV, fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali oraz spalania metodą Wickbolda. Wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 7. Przypadek niestabilności roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie pozostałości po odparowaniu w ksylenie

Numer oznaczenia zawartości siarki metodą fluorescencji w UV	Wynik oznaczenia zawartości siarki metodą fluorescencji w UV [mg/kg]	Czas analizy [min]
1	15,0	10
2	41,8	20
3	60,0	30
4	72,3	40
5	86,8	50
6	95,6	60
7	96,0	70

Obliczono zawartość siarki w sporządzonych mieszankach skroplonego gazu, korzystając ze wzoru:

$$x = \frac{w \cdot n}{m} \quad (1)$$

gdzie:

x – zawartość siarki w przygotowanej mieszance LPG [mg/kg],

w – wynik oznaczenia zawartości siarki w roztworze otrzymanym przez rozpuszczenie pozostałości po odparowaniu w ksylenie [mg/kg],

n – masa roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie pozostałości po odparowaniu w ksylenie [g],

m – masa odparowanej próbki skroplonego gazu [g].

Otrzymane wyniki są zgodne z wartościami rzeczywistymi w sporządzonych próbkach (patrz tablica 6). Każda z technik umożliwia oznaczanie zawartości siarki po uprzednim odparowaniu próbki LPG i rozpuszczeniu pozostałości w ksylenie. Jedyne metoda fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali nie pozwala na dokładne określenie stężenia siarki w roztworach o zawartościach poniżej 5 mg/kg ze względu na ograniczenie dotyczące zakresu stosowania metody. Można temu zaradzić poprzez mniejsze rozcieńczenie pozostałości po odparowaniu.

Siarka elementarna obecna w pozostałości dość trudno rozpuszcza się w ksylenie. Dopiero po ponad 1 godzinie od momentu zalania pozostałości rozpuszczalnikiem oraz po intensywnym mieszaniu roztworu próbka osiąga stan stabilny, a kolejne oznaczenia dla tej samej próbki dają powtarzalne wyniki (patrz tablica 7).

W kolejnym etapie prac sprawdzono, czy otrzymane w wyniku rozpuszczenia pozostałości po odparowaniu próbki LPG roztwory w ksylenie są stabilne w czasie. Roztwory przechowywano w warunkach pokojowych, w zamkniętych kolbach stożkowych. W tym celu powtórzono badanie różnych roztworów otrzymanych z różnych próbek LPG po 3 godzinach od pierwszej analizy, po 4,5 godziny oraz po 96 godzinach. Wyniki przedstawiono w tablicy 8.

Z danych zgromadzonych w tablicy 8 wynika, że roztwór w ksylenie jest stabilny w pierwszym dniu po sporządzeniu. Natomiast w czwartym dniu oznaczona zawartość siarki nieznacznie maleje.

Tablica 8. Stabilność w czasie roztworów otrzymanych w wyniku rozpuszczenia pozostałości po odparowaniu próbki LPG w ksylenie

Nazwa próbki	Oznaczona zawartość siarki elementarnej metodą fluorescencji w UV [mg/kg]			
	1. oznaczenie	oznaczenie po 3 h	oznaczenie po 4,5 h	oznaczenie po 96 h
Próbka 1	27,6	28,5	28,3	24,8
Próbka 2	5,9	6,2	6,2	5,8

Badanie handlowego paliwa LPG

Po zakończeniu badań mieszanek modelowych oznaczano siarkę elementarną w rzeczywistych próbkach paliwa LPG, pozyskanych ze stacji paliw.

W dwóch próbkach handlowego paliwa LPG oznaczono zawartość siarki metodą ASTM D6667 w sposób standardowy, zgodnie ze specyfikacją, uzyskując wyniki: w pierwszej 19 mg/kg, a w drugiej 18 mg/kg siarki. Do pierwszej próbki dodano roztwór siarki elementarnej RI, natomiast drugą pozostawiono bez dodatku. Obie próbki przeanalizowano na zawartość siarki elementarnej w sposób zaproponowany wyżej. Wyniki przedstawiono w tablicy 9.

W pierwszej z próbek, do której dodano roztwór siarki

elementarnej, uzyskano wynik większy o około 1÷2 mg/kg w stosunku do dodanej zawartości siarki, co sugeruje, że właśnie taka zawartość siarki elementarnej mogła być w badanej próbce. W drugiej oznaczono zawartość siarki elementarnej w ilości około 5 mg/kg.

Z wyników podanych w tablicy 9 wynika, że w handlowych próbkach **najprawdopodobniej mogła być obecna** siarka elementarna. Niemniej jednak brak określonej niepewności stosowanej metodyki badań powoduje, że trudno jest stwierdzić, czy różnica w zawartości siarki elementarnej rzędu 1÷2 mg/kg faktycznie wynika z obecności siarki elementarnej w próbce, czy z niepewności stosowanej metodyki.

Tablica 9. Wyniki badań handlowych próbek LPG (jednej z dodatkiem siarki elementarnej, a drugiej bez dodatku)

Rzeczywista zawartość siarki elementarnej w próbce LPG [mg/kg]	Próbka nr 1		Próbka nr 2	
	1	2	1	2
Numer oznaczenia	1	2	1	2
Zawartość siarki elementarnej oznaczona metodą fluorescencji w UV [mg/kg]	14,6	15,6	6,0	4,4
Zawartość siarki elementarnej oznaczona metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali [mg/kg]	14,5	16,9	7,5	5,2
Zawartość siarki elementarnej oznaczona metodą spalania Wickbolda [mg/kg]	15,2	15,0	6,9	4,0

Podsumowanie

Przedmiotem pracy były badania nad określeniem przydatności różnych technik analitycznych oraz możliwości dostosowania dostępnych metod badawczych do oznaczania zawartości siarki elementarnej w LPG. Sporządzono mieszanek modelowe złożone z mieszaniny czystych gazów: propanu i n-butanu o różnym stężeniu siarki sublimowanej. Opracowano sposób pobierania i odparowywania próbki gazu skroplonego do kolby stożkowej oraz rozpuszczania pozostałości po odparowaniu w ksylenie. Każdą ze sporządzonych próbek LPG analizowano trzema różnymi technikami badawczymi: metodą fluorescencji w UV, metodą spalania Wickbolda oraz metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali. Należy podkreślić, że roztwory otrzymane po rozpuszczeniu pozostałości po

odparowaniu w ksylenie są stabilne tylko w tym samym dniu. Po kilku dniach te same roztwory, przechowywane w warunkach pokojowych, analizowano powtórnie metodą fluorescencji w UV i uzyskano wyniki nieznacznie niższe od otrzymanych pierwotnie. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że każda z technik analitycznych, po odpowiednim przygotowaniu próbki, nadaje się do oznaczania zawartości siarki elementarnej w paliwie LPG, przy czym najlepszą wydaje się metoda fluorescencji w UV. Przemawia za tym fakt, że jest ona bardziej czuła od fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali i pozwala na oznaczenie zawartości siarki już od 1 mg/kg w badanej próbce. Metoda spalania Wickbolda również charakteryzuje się bardzo dużą czułością, ale wykonanie

jest bardziej pracochłonne, niebezpieczne (spalanie próbki w płomieniu wodorowo-tlenowym) i długotrwałe. Fluore-

scencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją fali to natomiast metoda najszybsza.

Wnioski

1. Kluczowym etapem w oznaczaniu siarki elementarnej w paliwie LPG jest odpowiednie pobranie i odparowanie próbki gazowej oraz rozpuszczenie pozostałości po jej odparowaniu, czyli odpowiednie przygotowanie próbki analitycznej.
2. Każda ze stosowanych technik analitycznych oznaczania zawartości siarki, po odpowiednim przygotowaniu próbki analitycznej, nadaje się do oznaczania zawartości siarki elementarnej w paliwie LPG.
3. Najbardziej przydatną metodą okazała się technika spaleniowa z detekcją metodą fluorescencji w nadfiolecie, która jest najbardziej czuła.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 6, s. 383–389

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania nad określeniem przydatności różnych technik analitycznych do oznaczenia siarki elementarnej w LPG* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-47/13, nr zlecenia: 0047/TA/13.

Literatura

- [1] Altkorn B.: *Błędy analityczne w oznaczaniu właściwości korodujących LPG na miedz.* Nafta-Gaz 2010, nr 1, s. 55–60.
- [2] Danek B.: *Zródła zagrożeń jakości LPG.* Nafta-Gaz 2010, nr 2, s. 115–120.
- [3] Karpisz S.: *Zapewnienie jakości w łańcuchu logistycznym LPG.* III Konferencja Naukowo-Techniczna FUELS' ZOOM – LPG w dystrybucji i eksploatacji, Kraków, 28–29.09.2011.
- [4] *Sposób wytwarzania organicznych dwusiarczków. Opis patentowy nr 52420.* Urząd Patentowy PRL, opublikowano: 28.12.1966, http://pubserv.uprp.pl/PublicationServer/generuj_dokument.php?plik=PL_00000000052420_B1_PDF (dostęp: październik 2013).

Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl

OFERTA

BIURO KONTROLI

Zakres działania:

- usługi eksperckie w zakresie wykrywania metod fałszowania paliw i instalacji do tego wykorzystywanych;
- wykrywanie i ocena śladów świadczących o sprzedaży fałszowanego paliwa na stacjach paliw;
- analiza rynku paliw pod względem obrotu paliwami pochodzącymi z „szarej strefy”;
- usługi eksperckie w zakresie poprawności stosowania metod pobierania próbek produktów naftowych, paliw ciekłych, LPG, biokomponentów i biopaliw;
- usługi pobierania próbek i monitorowania jakości produktów naftowych, paliw ciekłych, LPG, biokomponentów i biopaliw;
- zabezpieczanie płynów eksploatacyjnych i pobór próbek paliwa ze zbiorników pojazdów i urządzeń dla potrzeb rzeczoznawczych;
- zabezpieczanie śladów substancji ropopochodnych na pogorzeliakach lub po wybuchu substancji ropopochodnych;
- oznaczanie dolnej i górnej granicy wybuchowości palnych par i gazów w powietrzu;
- opracowywanie kart charakterystyki substancji niebezpiecznych ropopochodnych.



Kierownik: mgr inż. Bogusław Haduch
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617-75-10
Faks: 12 617-75-66
E-mail: boguslaw.haduch@inig.pl



Aleksander Mazanek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Tendencje rozwoju silników o zapłonie samoczynnym w ujęciu proekologicznym

W artykule przedstawiono informacje dotyczące rozwoju proekologicznej techniki silników o zapłonie samoczynnym. Podkreślono, że dla spełnienia wymogów ochrony środowiska przez silniki o ZS nie wystarczają już pojedyncze środki, lecz niezbędne są kompleksowe działania.

Słowa kluczowe: silnik Diesla, emisja spalin, ekologia.

Tendencies in the development of diesel engines in terms of ecology

The article presents information on the development of environment-friendly technology in diesel engines. It is emphasized, that to meet environmental requirements of ZS engines, single action is no longer sufficient, there is need for comprehensive action.

Key words: Diesel engine, exhaust emission, ecology.

Wstęp

Podstawowe tendencje w konstrukcji silników i całych pojazdów są obecnie bardzo zależne od wymagań norm emisji szkodliwych substancji spalin, a także przepisów dotyczących zmniejszenia emisji dwutlenku węgla (CO_2). Transport samochodowy jest jednym z największych źródeł szkodliwej emisji spalin i w ciągu ostatnich kilku lat zaobserwowano zmiany w konstrukcji silników spalinowych, będące odpowiedzią na wymagania prawne w Unii Europejskiej (wprowadzenie normy Euro 5 w latach 2009–2011 i zapowiadana na lata 2014–2015 norma Euro 6). Dodatkowym czynnikiem wpływającym na modyfikacje konstrukcyjne pojazdów jest wzrost nacisku na zmniejszanie emisji gazów cieplarnianych – przede wszystkim wskazano na CO_2 , ale również na inne gazy tego rodzaju wytwarzane jako efekt niecałkowitego spalania (takie jak CH_4), a także będące

wynikiem reakcji ubocznych występujących w systemie oczyszczania spalin [12].

Zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska naturalnego powodowanego przez motoryzację jest zagadnieniem rozwiązywanym przy ścisłej współpracy specjalistów z różnych gałęzi przemysłu, ze znaczącym udziałem przemysłu naftowego (rafineryjno-naftowego). Przemysł ten w istotny sposób wpływa na spełnienie wielu wymagań użytkowników, dotyczących między innymi zmniejszenia zużycia paliwa, poprawy parametrów roboczych pojazdów i kosztów użytkowania. Nie bez znaczenia jest rola konstruktorów silników, których nadrzędne zadanie stanowi optymalizacja przebiegu procesu spalania, aby maksymalnie wykorzystała energię zawartą w paliwie, ograniczając przy tym ilość gazów spalinowych wydzielanych przez silnik.

Nowe limity poziomu emisji szkodliwych związków spalin według Euro 5 i Euro 6

Wprowadzony ostatnio przez Unię Europejską pakiet nowych przepisów w zakresie emisji zanieczyszczeń z po-

jazdów samochodowych kategorii homologacyjnych M (do transportu osób) i N (do transportu ładunków) obejmuje [13]:

- przepisy Euro 5 i Euro 6 dla tzw. pojazdów lekkich (badanych pod względem emisji zanieczyszczeń na hamowni podwozowej), zastępujące dotychczas obowiązujące Euro 4;
 - przepisy Euro VI dla tzw. pojazdów ciężkich (których badania emisji zanieczyszczeń prowadzi się na silniku zamontowanym na silnikowym stanowisku dynamometrycznym), zastępujące dotychczas obowiązujące Euro V.
- Przepisy dla obu grup pojazdów dotyczą:

- kontroli pojazdów w zakresie emisji zanieczyszczeń (tzw. zanieczyszczeń kontrolowanych i dwutlenku węgla) i cech, które można nazwać „okołoemisyjnymi” (zużycie paliwa, zadymienie spalin, moc silnika);
- homologacji typu pojazdów w zakresie dostępności do informacji niezbędnych do obsługi i napraw;
- homologacji układów ograniczających emisję zanieczyszczeń, przeznaczonych na części zamienne do pojazdów homologowanych zgodnie z odpowiednim rozporządzeniem. W nowych przepisach zachowano występujące dotychczas

formy kontroli typu pojazdów w zakresie emisji zanieczyszczeń i cech „okołoemisyjnych”, tzn.:

- homologację typu pojazdu;
 - kontrolę zgodności produkcji (*conformity of production*) z homologowanym typem;
 - kontrolę zgodności w eksploatacji (*in-service compliance* lub *in-service conformity*) z homologowanym typem;
- lecz do poszczególnych z nich wprowadzono zmiany.

Maksymalne limity emisji zawarte w normie Euro 5 są znacznie mniejsze w stosunku do poprzedniej normy Euro 4 (redukcja od 20% do 80%). Część z tych limitów (dozwolonej masy cząstek spalin na kilometr) będzie ponownie zmniejszona wraz z wprowadzeniem normy Euro 6. Będzie ona wymagała od samochodów osobowych i lekkich pojazdów użytkowych, aby łączna emisja HC, CO, NO_x i cząstek stałych była mniejsza niż 1 gram na kilometr dla pojazdów z silnikami ZS i 1,16 grama na kilometr dla samochodów z silnikami ZI, co stanowi duże wyzwanie dla konstrukcji silników, systemów oczyszczania spalin, a także dla metod i aparatury pomiarowej [1].

Wybrane zagadnienia zmian proekologicznych konstrukcji i technologii silników o zapłonie samoczynnym

Dla spełnienia wymagań ekologicznych przez silniki ZS nie wystarczają już pojedyncze środki. Niezbędne są rozwiązania kompleksowe, co zmusiło projektantów do modyfikacji konstrukcji silnika i rozbudowy układów oczyszczania spalin (EGAS – *exhaust gas aftertreatment system*) [5–9].

W nowych konstrukcjach silników o zapłonie samoczynnym zwiększenie mocy jednostkowej i równoczesne zmniejszanie toksyczności spalin uzyskano dzięki:

- ulepszonemu kształtowi układu dolotowego powietrza do cylindrów, zapewniającemu silne zawirowanie ładunku w komorze spalania lekko obciążonych silników;
- zwiększeniu współczynnika nadmiaru powietrza;
- zwiększeniu liczby zaworów na cylinder;
- doładowaniu silnika (turbodoładowanie, elektrycznie wspomaganie turbodoładowanie, dwustopniowe turbodoładowanie ze zmienną geometrią turbiny);
- chłodzeniu powietrza doładowania;
- bezwirowym komorom spalania w wysokoobciążonych silnikach;
- wysokociśnieniowemu wtryskowi paliwa (pompowtryskiwacze, wysokociśnieniowe wtryskiwacze elektromagnetyczne i piezoelektryczne);
- elektronicznej regulacji parametrów wtrysku w funkcji wielu zmiennych;
- zmianie geometrii komór spalania umieszczonych w tłoku;
- zmniejszeniu objętości skokowej jednostki napędowej (*downsizing*);

- zwiększeniu stopnia sprężania przy małej prędkości obrotowej i zmniejszeniu przy dużej;
- zmianie czasu otwarcia i zamknięcia zaworów;
- recykulacji gazów spalinowych (EGR – *exhaust gas recirculation*);
- filtrom cząstek stałych (DPF – *diesel particulate filter*);
- katalitycznym reaktorom utleniającym (DOC – *diesel oxidation catalyst*);
- selektywnej redukcji katalitycznej (SCR – *selective catalytic reduction*);
- pułapką tlenków azotu (LNT – *lean NO_x trap*);
- diagnostyce pokładowej OBD-II.

Silniki spalinowe opracowane w kilku ostatnich latach emitują znacznie mniej substancji szkodliwych, stały się też bardziej ekonomiczne. Pozostaną one najprawdopodobniej najważniejszym źródłem napędu samochodów aż do momentu wprowadzenia na dużą skalę bezemisyjnych systemów napędowych [11]. Ciągły nacisk legislacyjny w kierunku zmniejszenia emisji przez pojazdy z silnikiem o zapłonie samoczynnym doprowadził, obok innych zmian, do wdrożenia zaawansowanych układów wtrysku paliwa i oczyszczania spalin, w tym filtrów cząstek stałych. Szerokie zastosowanie systemów *common rail* w silnikach ZS umożliwiło uzyskanie mocy efektywnej przewyższającej moc silników benzynowych. Wysiłki konstruktorów ukierunkowane były przede wszystkim na kompletny silnik, z uwzględnieniem kształtu komory spalania, technologii materiałów i systemu wtrysku paliwa. W przypadku wtrysku poprawa polegała na zastoso-

waniu wtryskiwaczy paliwa sterowanych elektronicznie przez cewki elektromagnesów lub piezosystemy – ciśnienie wtrysku podniesiono z 35 MPa do 200 MPa, a podział dawki paliwa zwiększono do siedmiu części w pojedynczym obiegu, co stało się przyczyną znaczącego podwyższenia się temperatury rozpylacza. Wszystkie te zmiany spowodowały ogromny wzrost energii kinetycznej rozpylonego paliwa, prowadząc do mniejszych wymiarów kropeł w komorze spalania, co poprawia atomizację paliwa i daje w rezultacie sprawniejszy i pełniejszy proces spalania [14].

W tablicy 1 zamieszczono zmiany parametrów związanych z rozwojem układów wtrysku paliwa w ciągu ostatnich kilkunastu lat.

Należy podkreślić, że wysokie ciśnienie wtrysku przy małych otworkach rozpylacza umożliwi lepsze rozpylenie paliwa w komorze spalania, generując krople o mniejszej średnicy, które łatwiej mieszają się z powietrzem i efektywniej ulegają spalaniu. Jednym z najpoważniejszych wyzwań naszej cywilizacji jest walka z globalnym ociepleniem przez

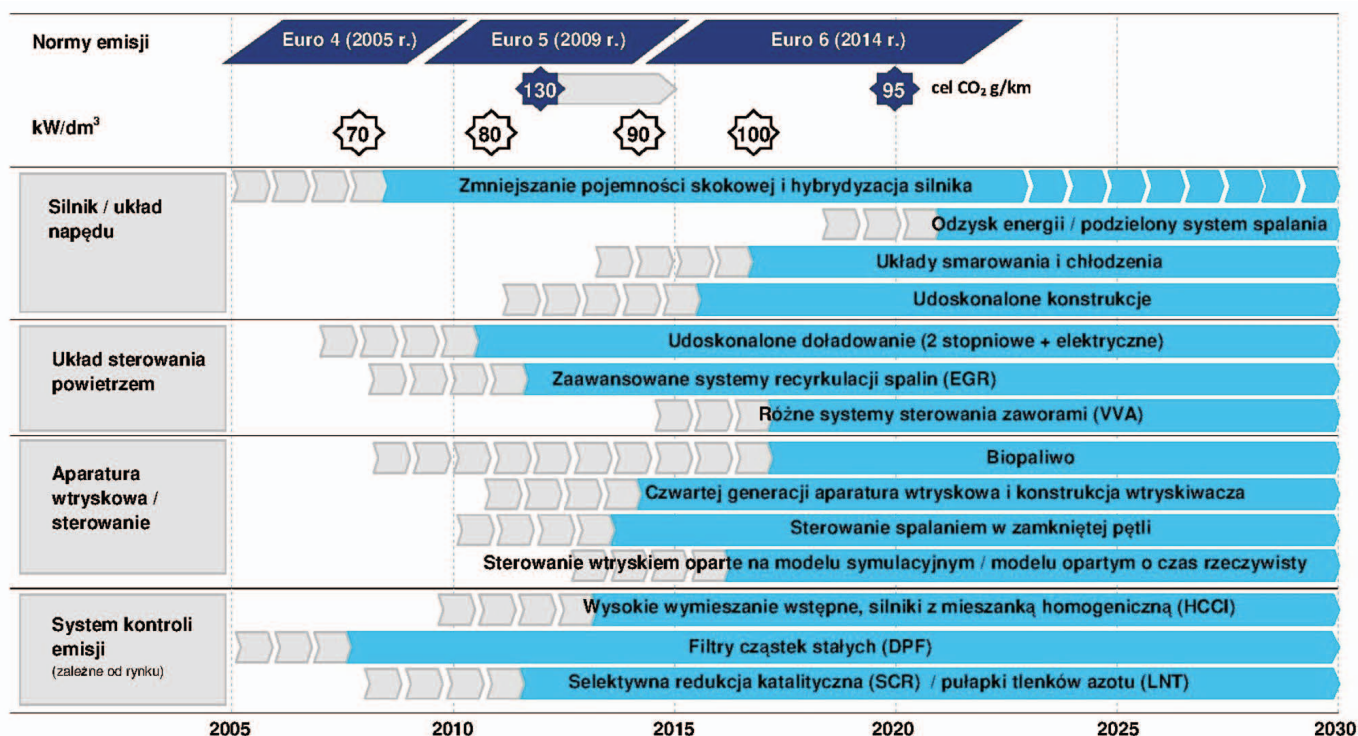
obniżenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery, a szczególnie dwutlenku węgla – o 20% do 2020 roku i o 50% do 2050 roku oraz emisji cząstek stałych [2].

Ograniczenie emisji toksycznych składników spalin osiągnięto dzięki wyposażeniu silnika z ZS w zaawansowane układy oczyszczania spalin lub przez kontrolowanie procesu spalania paliwa zachodzącego w cylindrze tłokowego silnika spalinowego. Według [10] filtr cząstek stałych (DPF) jest bardzo skutecznym narzędziem do usuwania ze spalin cząstek stałych (PM) i nanocząstek (NP < 1 μm), jakkolwiek jego zastosowanie powoduje zwiększenie kosztów eksploatacji pojazdu, w tym trudności w regeneracji filtra. Bardzo ważną rolę w ocenie eksploatacyjnej filtrów cząstek stałych DPF w pojazdach samochodowych odgrywają następujące czynniki: informacja użytkowników, systemy sterowania i kontroli filtrów DPF, dostępność obsługi i części zamiennych oraz odpowiedzialność producentów filtrów DPF.

Jednym z możliwych rozwiązań ograniczających emisję toksycznych składników spalin jest recyrkulacja spalin, pole-

Tablica 1. Rozwój układów wtrysku paliwa [2]

Parametry techniczne	Do 1995 r.	Do 2000 r.	Lata 2005–2010
Maksymalne ciśnienie wtrysku [MPa]	35	100+	200+
Liczba wtrysków na minutę przy $n = 3000 \text{ min}^{-1}$	1500	1500	4500÷7500+
Temperatura paliwa w końcówce rozpylacza [°C]	< 230	< 250	> 250
Liczba otworków rozpylacza	1	1–4	4–8+
Średnica otworu rozpylacza [mm]	< 0,5	> 0,25	< 0,1



Rys. 1. Tendencje rozwojowe lekko obciążonych silników o ZS (lata 2005–2030) [16]

gająca na tym, że część z nich zostaje zawrócona do układu dolotowego silnika w celu zmniejszenia emisji NO_x [3].

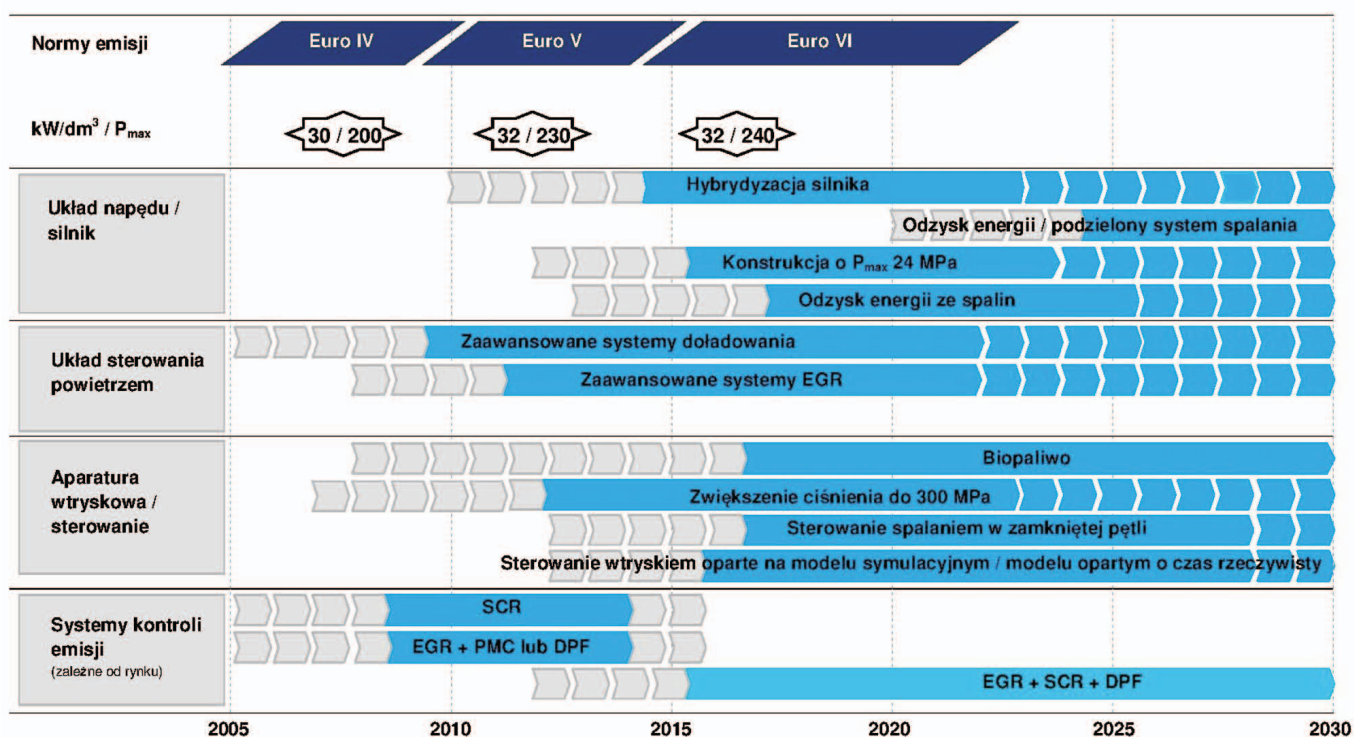
Istotne zagadnienie stanowi optymalizacja kąta wyprzedzenia zapłonu w silniku w celu uzyskania możliwie największej sprawności jednostki napędowej. Zmiana kąta wyprzedzenia zapłonu powoduje wcześniejsze inicjowanie procesu spalania, co przekłada się na zwiększenie maksymalnego ciśnienia w komorze spalania i temperatury.

Wprowadzone modyfikacje we wspomnianych konstrukcjach silników o zapłonie samoczynnym oraz udoskonalenia w procesie spalania i obróbki gazów spalinowych miały istotny wpływ na zużycie paliwa i zmniejszenie emisji tlenków azotu (NO_x) oraz cząstek stałych.

Na rysunku 1 przedstawiono tendencje rozwojowe techno-

logii silników o zapłonie samoczynnym spełniające przyszłe normy zużycia paliwa i emisji CO_2 w okresie do 2030 roku dla jednostek napędowych przeznaczonych do samochodów osobowych oraz lekkich pojazdów użytkowych. Rysunek 2 prezentuje to samo zestawienie dla samochodów ciężarowych [16].

Początkowe strzałki koloru szarego przedstawiają wprowadzenie rozwiązania na rynek, natomiast końcowe strzałki koloru szarego reprezentują malejące znaczenie na rynku. Ciągłe strzałki koloru niebieskiego wskazują pełny rozwój techniki na rynku (przyjęcie przez kilku producentów (OEM) co najmniej dwóch modeli). Końcowe niebieskie strzałki przedstawiają kontynuację danego rozwiązania technicznego na rynku [15].



Rys. 2. Tendencje rozwojowe wysokoobciążonych silników o ZS (lata 2005–2030) [16]

Proekologiczne projektowanie silników spalinowych

Produkcja środków transportu jest związana przede wszystkim z przemysłem motoryzacyjnym, jedną z największych gałęzi przemysłu na świecie. Niewątpliwie łączy się z tym także ważne zagadnienia ochrony środowiska, dotyczące różnych procesów i surowców emitujących duże ilości różnorodnych zanieczyszczeń [4].

Obserwowane tendencje w zakresie wytwarzania silników spalinowych z ZS przeznaczonych do napędu pojazdów samochodowych można zestawić w następujących grupach [3]:

- wprowadzenie nowych energooszczędnych materiałów o mniejszej masie;

- wykorzystanie nowoczesnych materiałów kompozytowych, proszków metali oraz tworzyw sztucznych, np. poliamidów, które mogą być wzmacniane włóknem szklanym, poliptylenem itp. – wykonuje się z nich układy dolotowe, pokrywy napędu rozrządu i napinacze łańcuchów;
- wprowadzenie w niedalekiej przyszłości nanomateriałów o lepszej wytrzymałości, dużej odporności na ścieranie, korozję i pełzanie;
- stosowanie technologii przyjaznych środowisku – ograniczanie metod obróbki pozostawiających trudne do neutralizacji odpady;

- wykorzystywanie technologii i materiałów ułatwiających recykling – dzięki odpowiednim uregulowaniom prawnym zmuszającym do tego producenta.

Ważnym stymulatorem poszukiwań nowych rozwiązań jest zmniejszenie masy silników, mających znaczący udział w masie pojazdów samochodowych. Do technik rozwoju silników spalinowych pojazdów samochodowych, które

mogą obniżyć emisję toksycznych składników spalin, należy wliczyć pojazdy hybrydowo-elektryczne, opony o małym oporze toczenia, a w dłuższej perspektywie – nowe systemy napędu i ogniwa paliwowe. Rzeczywiste zmniejszenie emisji będzie zależne od szybkości wdrażania nowych technologii w istniejących już samochodach, co według dotychczasowych ocen zajmie co najmniej dwie dekady.

Podsumowanie

Wymogi środowiskowe dotyczące limitów emisji normowanych składników spalin pojazdów samochodowych wyposażonych w silniki wewnętrznego spalania o ZS są siłą napędową zmian zarówno w zakresie konstrukcji i technologii jednostek napędowych, jak i parametrów jakościowych paliw. Postęp w tej dziedzinie wiąże się m.in. z rozwojem zaawansowanych układów wtrysku paliwa, m.in. typu *common rail*, i z wprowadzeniem nowoczesnych systemów oczyszczania spalin, w tym filtrów cząstek stałych oraz recyrkulacji spalin.

Rozwój konstrukcji silników z ZS to jednoczesny wzrost wymagań odnośnie do jakości paliwa i dodatków do jego uszlachetniania, zapewniających utrzymanie właściwej pracy jednostki napędowej podczas długotrwałej eksploatacji.

Wprowadzone zmiany we wspomnianych konstrukcjach silników o zapłonie samoczynnym oraz udoskonalenia w procesie spalania i obróbki gazów spalinowych mają istotny wpływ na zużycie paliwa i zmniejszenie emisji tlenków azotu (NO_x) oraz cząstek stałych (PM).

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 6, s. 390–394

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Najnowsze trendy rozwoju silników spalinowych do napędu pojazdów samochodowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-62/13, nr zlecenia: 0062/TE1/13.

Literatura

- [1] Bielaczyc P., Szczotka A., Pajdowski P., Woodburn J.: *Development of vehicle exhaust emission testing methods – BOSMAL's new emission testing laboratory*. Combustion Engines / Silniki Spalinowe 2011, nr 1 (144), s. 3–12.
- [2] *Diesel demand new generation of additives*. Infineum Insight 2004, issue 24, Dec.
- [3] Heywood J. B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals*. New York, McGraw-Hill, 1988.
- [4] Idzior M.: *Rozwój samochodowych silników spalinowych w aspekcie metod ich wytwarzania*. Silniki Spalinowe 2006, nr 1 (124), s. 60–70.
- [5] Johnson T. V.: *Diesel Emission Control in Review*. SAE 2009-01-0121.
- [6] Johnson T. V.: *Diesel Emissions in Review*. SAE 2011-01-0304.
- [7] Johnson T. V.: *Review of CO₂ Emissions and Technologies in the Road Transportation Sector*. SAE 2010-01-1276.
- [8] Johnson T. V.: *Review of Diesel Emissions and Control*. SAE 2010-01-0301.
- [9] Johnson T.: *Diesel Engine Emissions and Their Control*. Platinum Metals Rev. 2008, vol. 52, issue 1, pp. 23–37.
- [10] Mazanek A.: *Badania porównawcze emisji toksycznych składników gazów wylotowych z silnika o zapłonie samoczynnym zasilanego ON i B10*. Nafta-Gaz 2010, nr 9, s. 835–849.
- [11] Mazanek A.: *Ocena parametrów pracy aparatury wtryskowej typu Common Rail przy zasilaniu paliwami o różnej zawartości biokomponentu*. Nafta-Gaz 2012, nr 8, s. 540–544.
- [12] Merkisz J., Pielecha I.: *Alternatywne napędy pojazdów*. Wydanie I. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2006.
- [13] Merkisz J., Radzimirski S.: *Nowe przepisy Unii Europejskiej o emisji zanieczyszczeń z pojazdów samochodowych*. Transport Samochodowy, Wydawnictwo ITS, 2011, nr 2, s. 41–70.
- [14] Oleksiak S., Lukasik Z.: *Nowoczesne układy wtrysku paliwa w silnikach Diesla i ich wpływ na jakość paliw i dodatków detergentowo-dyspersyjnych*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 58–64.
- [15] Stanik W., Jakobiec J.: *Proekologiczny rozwój technologii silników o zapłonie samoczynnym*. Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe 2013, nr 7–8, s. 187–192.
- [16] Wood Mackenzie/Ricardo: *Impact of the use of biofuels on oil refining and fuel specifications*. Final Report European Commission, October 2010.



Dr inż. Aleksander MAZANEK
 Adiunkt w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: mazaneka@inig.pl