

## Wpływ zastosowania biodiesla oraz jego mieszanek z olejem napędowym na emisję lotnych węglowodorów aromatycznych

### The effects of biodiesel and its blends with diesel oil on the emission of volatile aromatic hydrocarbons

Adam Prokopowicz<sup>1 (a, b, c, d)</sup>, Marzena Zaciera<sup>1(a, b, d)</sup>, Andrzej Szczotka<sup>2 (b, d)</sup>,  
Andrzej Sobczak<sup>1, 3 (c, d)</sup>

<sup>1</sup> Zakład Szkodliwości Chemicznych i Toksykologii Genetycznej Instytutu Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego

Kierownik Zakładu: dr hab. n. med. A. Sobczak, Dyrektor Instytutu: dr n. med. P.Z. Brewczyński

<sup>2</sup> Zakład Badań Silników Instytutu Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o.

Kierownik Zakładu: dr P. Bielaczyc, Prezes Zarządu: dr hab. inż. A. Świątek

<sup>3</sup> Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej

Śląski Uniwersytet Medyczny, Kierownik Zakładu: prof. dr hab. n. med. A. Sobczak, Dziekan Wydziału: dr hab. n. farm. S. Boryczka

(a) koncepcja

(b) badania laboratoryjne

(c) analiza i interpretacja wyników

(d) opracowanie tekstu i piśmiennictwa

#### STRESZCZENIE

**Wstęp:** W ostatnim czasie kładzie się nacisk na stosowanie paliw odnawialnych a biodiesel jest atrakcyjną alternatywą dla konwencjonalnego oleju napędowego. Z uwagi na fakt, że wpływ zawartości biodiesla na emisję poszczególnych związków chemicznych nie jest w pełni scharakteryzowany, oceniliśmy emisję lekkich węglowodorów aromatycznych w zależności od ilości dodanego biodiesla w konwencjonalnym oleju napędowym. **Materiał i metody:** W pracy przeprowadzono badania emisji benzenu, toluenu i ksylenów podczas nowego europejskiego cyklu jezdny NEDC samochodu osobowego wyposażonego w silnik Diesla z zastosowaniem paliw o następującym składzie: 100% oleju napędowego (B0), 100% estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (B100), 7, 15, i 30% bioestru w oleju napędowym (B7, B15, B30), oraz 30% uwodornionych olejów roślinnych w oleju napędowym (HVO30). **Wyniki:** Spośród oznaczanych związków benzen i toluen były emitowane w największej ilości. Wyższe emisje oznaczanych węglowodorów występowały podczas cyklu miejskiego w porównaniu do cyklu pozamiejskiego testu, przy czym zaznaczył się wyraźny trend w kierunku wzrostu tych stężeń wraz ze wzrostem zawartości w paliwie bioestru. Natomiast dodatek HVO znacząco obniżył emisję większości oznaczanych związków nawet w porównaniu do konwencjonalnego oleju napędowego. W cyklu pozamiejskim emisja oznaczanych węglowodorów była znacznie niższa i porównywalna dla większości badanych paliw. Jednak w odniesieniu do konwencjonalnego oleju

napędowego zaobserwowano obniżenie emisji badanych związków dla paliw z zawartością biodiesla. **Wnioski:** Wyniki badań wskazują na wzrost emisji zwłaszcza benzenu i toluenu w cyklu miejskim oraz jej spadek w cyklu pozamiejskim testu NEDC wraz ze wzrostem zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym. Na emisję w cyklu miejskim największy wpływ miały prawdopodobnie warunki związane z zimnym rozruchem silnika występujące podczas tego cyklu. Powstawanie szkodliwych węglowodorów aromatycznych można tłumaczyć większymi gęstościami paliwa z dodatkiem biodiesla w porównaniu do gęstości samego oleju napędowego lub także występowaniem w nich większej ilości wiązań nienasyconych. Dodatek HVO do oleju napędowego miał najbardziej pozytywny wpływ na emisję badanych węglowodorów aromatycznych.

**Słowa kluczowe:** biodiesel, emisja spalin, lotne związki aromatyczne

#### ABSTRACT

**Background:** In recent times, the emphasis is placed on the use of renewable fuels as well as biodiesel as an attractive alternative to conventional diesel fuel. Due to the fact that the impact of biodiesel on various chemical compounds exhaust emissions is not completely characterized, we have evaluated the emissions of volatile aromatic hydrocarbons in relation to biodiesel content in conventional diesel fuel. **Material and methods:** In the

study we have assessed the emission of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes during New European Driving Cycle NEDC for a passenger car with a diesel engine using the following fuels: 100% diesel fuel (B0), 100% rapeseed methyl esters (B100), 7, 15 and 30% rapeseed methyl esters in diesel fuel (B7, B15, B30), and 30% hydrotreated vegetable oil in diesel fuel (HVO30). **Results:** Among all determined compounds, benzene and toluene were emitted in the largest quantities. Higher emissions were determined during urban driving cycle than during extra-urban driving cycle. A clear trend was observed when along with increasing amount of added rapeseed methyl esters the emission increased. However, additive of HVO decreased the emission of the most volatile aromatic compounds even when compared to conventional diesel fuel. During extra-urban driving cycle the emission was significantly lower and comparable for most fuels tested.

Nevertheless in the context of conventional diesel fuel, lower emission for fuels with biodiesel was observed. **Conclusion:** The results have indicated the increase in benzene and toluene exhaust emissions mostly during urban driving cycle and its decrease during extra-urban driving cycle in NEDC test with increasing content of fatty acids methyl esters in diesel fuel. The emission in urban cycle was probably influenced by cold-start condition during this cycle. Generation of volatile aromatic hydrocarbons may be related to higher density of fuel with biodiesel in comparison to density of diesel oil or higher amount of unsaturated bounds in these fuels. Additives of HVO to diesel fuel appeared to be very effective on exhaust emission of aromatic hydrocarbons.

**Key words:** biodiesel, exhaust emission, light aromatic hydrocarbons

## WSTĘP

W ostatnim czasie wzrasta zużycie paliw odnawialnych, co wiąże się z możliwością większego uniezależnienia się od paliw kopalnych jak również szansą ograniczenia emisji netto dwutlenku węgla. W ogólnym zużyciu energii w Unii Europejskiej największy udział, wynoszący około 40%, mają paliwa transportowe, spośród których 5-6% pochodzi już ze źródeł odnawialnych [1]. Biodiesel, do którego należą estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) zwane bioestrem, zaliczane są do biopaliw I generacji, do których wytworzenia wykorzystuje się surowce spożywcze. Są otrzymywane poprzez transestryfikację tłuszczów roślinnych lub zwierzęcych z wytworzeniem metylowych lub niekiedy etylowych estrów wyższych kwasów tłuszczowych oraz gliceryny jako produktu ubocznego. Innym rodzajem biopaliwa są biowęglowodory wytwarzane w technologii uwodornienia HVO (Hydrotreated Vegetable Oils), w których składzie znajdują się ciekłe węglowodory parafinowe. Do ich wytworzenia można wykorzystywać surowce niespożywcze zaliczane do substratów II generacji jak np. niejadalne i wtórne oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce. Estry kwasów tłuszczowych czy HVO mogą być mieszane z konwencjonalnym olejem napędowym jak i stanowić samoistne paliwo w silnikach Diesla. Silniki te wykorzystuje się powszechnie zarówno w transporcie ciężkim jak i w samochodach osobowych. Ze względu na odpowiednie właściwości biowęglowodory mogą również znaleźć zastosowanie jako dodatki w paliwach lotniczych [2]. Wiele badań wskazuje, że dodatek biodiesla do konwencjonalnego paliwa zmniejsza toksyczność emitowanych spalin poprzez obniżenie się emisji cząstek stałych, tlenku węgla

i węglowodorów, chociaż obserwowany jest zwykle wzrost emisji tlenków azotu [3, 4].

Chociaż przeprowadzono wiele badań dotyczących regulaminowej emisji ze spalania ciekłych biopaliw i ich mieszanek, wciąż niewielka ich część dotyczy emisji specyficznych toksycznych związków organicznych obecnych w spalinach. Należą do tych związków głównie związki karbonylowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy lekkie węglowodory aromatyczne takie jak benzen, etylobenzen, toluen i ksyleny. Znaczny ruch samochodowy jest jedną z przyczyn narażenia populacji ogólnej na zwiększone ilości benzenu jak i pozostałych niskocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych. Toksyczność tych związków wynika głównie z ich właściwości drażniących oraz działania narkotycznego na ośrodkowy układ nerwowy w wysokich dawkach [5]. Ponadto benzen sklasyfikowany został przez Międzynarodową Agencję Badań na Rakiem (IARC) jako substancja rakotwórcza dla ludzi [6]. Obecność w powietrzu głównie podstawionych węglowodorów aromatycznych jest również niepożądana z powodu ich zaangażowania w produkcję dwutlenku azotu czy azotanu nadtlenku acetylu (PAN) jak ma to miejsce w przypadku etylobenzenu [7]. Zachodzenie tych wolnorodnikowych reakcji przyczynia się do niekorzystnego zjawiska jakim jest tworzenie się ozonu w warstwie przyziemnej troposfery.

Obecna praca jest częścią oceny wpływu domieszek estrów metylowych oleju rzepakowego w oleju napędowym na toksyczność emitowanych spalin i dokonuje oceny emisji benzenu, etylobenzenu, toluenu i ksylenów podczas nowego europejskiego cyklu jezdnego NEDC (New European Driving Cycle). Cykl ten jest obecnie zatwierdzonym prawnie

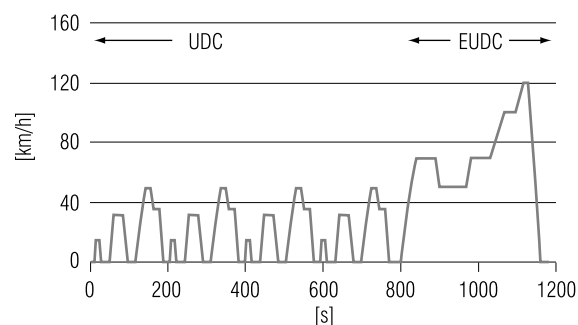
i powszechnie stosowanym testem w pomiarach emisji spalin samochodów osobowych i lekkich pojazdów użytkowych w Europie. Oceny dokonano dla samochodu wyposażonego w silnik Diesla, który spełnia normę emisji Euro IV.

## MATERIAŁ I METODY

Do badań wykorzystano samochód osobowy Fiat Croma z 2009 roku o objętości skokowej silnika 1920 cm<sup>3</sup> w wersji bez filtra cząstek stałych (DPF) i wyposażony w katalizator utleniający. Testy jezdne NEDC przeprowadzono na hamowni podwoziowej w Laboratorium Badań Emisji Spalin Instytutu Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL w Bielsku Białej. Stanowisko do badań zostało przedstawione na ryc. 1. Zastosowany test jezdny NEDC jest testem, w którego skład wchodzi dwa cykle: cykl miejski o czasie trwania 780 s (urban driving cycle – UDC), rozpoczynający się rozruchem zimnego silnika i przechodzący następnie w cykl pozamiejski o czasie trwania 400 s (extra urban driving cycle – EUDC) z wyższymi prędkościami niż w cyklu miejskim. Wykres prędkości względem czasu dla testu NEDC przedstawiono na ryc. 2. W testach analizowano 6 rodzajów paliw, których skład i gęstość przedstawiono w tabeli I. Konwencjonalny olej napędowy B0 uzyskano od spółki ORLEN S.A. poprzez Ośrodek Badawczo Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego S.A. w Płocku. Od spółki ORLEN S.A. uzyskano również czysty bioester (B100) oraz paliwo B7. Paliwo HVO pozyskano z Neste Oil. Pozostałe mieszanki paliwowe B15, B30 oraz HVO30 wykonano we własnym zakresie.



Ryc. 1. Samochód Fiat Croma 1,9 podczas badań emisji  
Fig. 1. Fiat Croma 1.9 during emission tests



Ryc. 2. Europejski cykl jezdny NEDC (UDC+EUDC)  
Fig. 2. European driving cycle NEDC (UDC+EUDC)

Tabela I. Skład i gęstość zastosowanych paliw  
Table I. Composition and density of the fuels used

Rodzaj paliwa	Gęstość [kg/dm <sup>3</sup> ] w temp. 15° C
B0 (100% olej napędowy ON)	0,836
B7 (93,1% ON + 6,9% FAME)	0,838
B15 (85% ON + 15% FAME)	0,842
B15 (70% ON + 30% FAME)	0,847
B100 (100% FAME)	0,875
HVO30 (70% ON + 30% HVO)	0,816

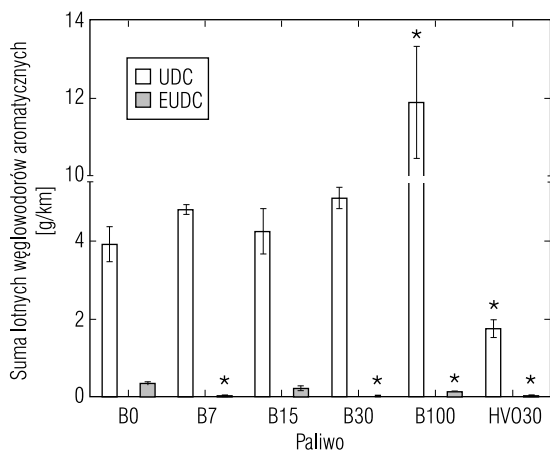
ON – olej napędowy (*diesel fuel*); FAME – estry metylowe kwasów tłuszczowych (*fatty acid methyl esters*); HVO – uwodorniony olej roślinny (*Hydrotreated Vegetable Oil*)

W celu oznaczenia lekkich węglowodorów aromatycznych rozcieńczone spaliny zebrane w 150 l workach z Tedlaru przepuszczano przez rurki z węglem aktywnym (Supelco) z szybkością przepływu 0,15 l/min używając aspiratorów SKC. Spaliny z każdego cyklu analizowano oddzielnie. Dla każdego badanego paliwa wykonano po trzy testy jezdne NEDC. Oznaczane związki ekstrahowano z sorbentu 1 ml disiarczku węgla (POCH) i oznaczano metodą chromatografii gazowej z użyciem chromatografu gazowego Varian Star 3600 CX z detektorem płomiennowo-jonizacyjnym. Granice wykrywalności oznaczanych związków mieściły się w zakresie 3–7 µg/m<sup>3</sup>. Obecność oznaczanych ilościowo związków potwierdzono analizą identyfikacyjną przy zastosowaniu chromatografu gazowego Varian 450 GC z detektorem mas 320 MS, poprzez porównanie ich widm z widmami zawartymi w Bibliotece Wiley Registry 8e.

Do oceny różnic w emisji oznaczanych związków zastosowano test t i przyjęto poziom istotności statystycznej  $p < 0,05$ .

## WYNIKI

Wszystkie oznaczane związki były obecne w badanych spalinach za wyjątkiem m+p-ksylenu dla paliw B15 i HVO30 oraz o-ksylenu dla paliwa B100. Wyniki dla m-ksylenu i p-ksylenu są przedstawione jako suma tych związków z uwagi na trudności w ich rozdzieleniu chromatograficznym. Stężenia oznaczonych związków zostały przedstawione w całości w tabeli II. Benzen i toluen występowały w największej ilości spośród oznaczanych węglowodorów. Sumę wszystkich oznaczanych lotnych węglowodorów aromatycznych w zależności od przeprowadzanego cyklu jezdny i rodzaju paliwa przedstawia natomiast ryc. 3. Wyższe stężenia węglowodorów występowały podczas cyklu miejskiego, przy czym zaznaczył się wyraźny trend w kierunku wzrostu tych stężeń wraz ze wzrostem ilości dodanego bioestru. Wzrost emisji benzenu i toluenu dla paliwa B100 wynosił około 300% w porównaniu do czystego oleju napędowego B0. Natomiast dodatek paliwa HVO spowodował obniżenie emisji większości oznaczanych związków nawet w porównaniu do konwencjonalnego oleju napędowego. W cyklu pozamiejskim stężenia oznaczanych węglowodorów były znacznie niższe niż w cyklu miejskim i porównywalne dla większości badanych paliw. Jednak w odniesieniu do konwencjonalnego oleju napędowego emisja tych związków była niższa dla paliw z zawartością biodiesla.



**Ryc. 3.** Suma lotnych węglowodorów aromatycznych w czasie testów UDC i EUDC. Kolumny przedstawiają średnie emisje natomiast wąsy – błąd standardowy. \*  $p < 0,05$  (test t) dla różnic pomiędzy konwencjonalnym olejem napędowym i pozostałymi paliwami

**Fig. 3.** Total volatile aromatic hydrocarbons during UDC and EUDC tests. The bars depict the average emissions, and whiskers indicate standard error. \*  $p < 0.05$  for differences between conventional diesel oil and other fuels (t-test)

**Tabela II.** Emisja lotnych węglowodorów aromatycznych podczas testów NEDC [mg/km]

**Table II.** Emission of volatile aromatic hydrocarbons during NEDC tests

Paliwo	Cykl jezdny	Benzen	Toluen	Etylo benzen	m+p Ksylen	o-Ksylen
B0UDC	UDC	0,537	0,236	0,087	0,240	
	EUDC	0,324	n.w.	n.w.	n.w.	0,032
	NEDC	1,266	0,197	0,087	0,032	0,108
B7	UDC	3,340	0,931	0,233	0,085	0,299
	EUDC	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	0,049
	NEDC	1,225	0,341	0,085	0,031	0,141
B15	UDC	3,433	0,555	0,100	n.w.	0,202
	EUDC	0,230	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	NEDC	1,404	0,203	0,037	n.w.	0,074
B30	UDC	3,887	0,764	0,240	0,109	0,202
	EUDC	0,024	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	NEDC	1,440	0,280	0,088	0,040	0,074
B100	UDC	9,974	1,476	0,381	0,054	n.w.
	EUDC	0,141	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	NEDC	3,746	0,541	0,140	0,020	n.w.
HVO30	UDC	1,417	0,157	0,186	n.w.	0,092
	EUDC	0,048	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	NEDC	0,550	0,058	0,068	n.w.	0,034

n.w. – nie wykryto (*not detected*); UDC – cykl miejski (*urban driving cycle*); EUDC – cykl pozamiejski (*extraurban driving cycle*); NEDC – Europejski cykl jezdny (*New European Driving Cycle*)

## DYSKUSJA

W pracy wykazano, że dla badanego silnika samochodu osobowego w zastosowanym teście jezdny NEDC emisja benzenu wzrasta wraz ze wzrostem zawartości bioestru w oleju napędowym. Wyraźny jest też wzrost emisji toluenu dla paliwa B100 i niska emisja ksylenów przy zastosowaniu tego paliwa w porównaniu z konwencjonalnym olejem napędowym. Trend ten jest jednak widoczny tylko podczas miejskiego cyklu jezdny (UDC) i najprawdopodobniej jest spowodowany głównie rozruchem zimnego silnika. Rozruch zimnego silnika oznacza rozpoczęcie pracy silnika w momencie, kiedy temperatura oleju, płynu chłodzącego i wszystkich elementów silnika ma wartość temperatury otoczenia. Wpływa na niego wiele oddziałujących ze sobą procesów zarówno fizycznych jak i chemicznych prowadzących do samozapłonu i spalania paliwa. Jak wykazano emisja węglowodorów w czasie zimnego rozruchu i rozgrzewania silnika jest znaczna (cho-

cięż nie tak znacząca jak w przypadku silników z zapłonem iskrowym) i związane jest to z gorszymi warunkami rozpylania paliwa, formowania mieszanki paliwowej i spalania paliwa [8]. Badania całkowitej zawartości węglowodorów w spalinach z użyciem standardowego paliwa wskazują, że w czasie pierwszej z czterech elementarnych faz cyklu UDC emisja ta jest od 100–150% wyższa w porównaniu do emisji w ostatniej elementarnej fazie tego cyklu [9]. Na całkowitą emisję węglowodorów składają się także lekkie węglowodory aromatyczne, które z uwagi na wysoką prężność par znajdują się prawie wyłącznie w fazie gazowej spalin. Całkowitą emisję węglowodorów oraz tlenu węgla w spalinach obserwowano również podczas testów NEDC samochodu wyposażonego w silnik Euro IV i zasilanego w różnego typu mieszanki paliwowe z dodatkiem bioestrów do 30% objętości. Również w tych badaniach zaobserwowano wzrost emisji węglowodorów podczas testów NEDC dla paliwa z 10% dodatkiem estrów kwasów tłuszczowych oleju sojowego zmieszanego z estrami oleju palmowego oraz dla mieszanki oleju napędowego z bioestrami pochodzącymi z oleju posmażalniczego. Przypisano to warunkom występujących podczas zimnego rozruchu silnika i tłumaczono niecałkowitym spalaniem mieszanki paliwowej oraz mniejszą efektywnością działania reaktora katalitycznego na tym etapie cyklu [10]. Wyniki tych badań wskazują jednak, że ilość emitowanych węglowodorów i tlenu węgla w czasie testów NEDC mieściły się w zakresie niepewności oznaczeń tych parametrów, co sugeruje niewielki wpływ zimnego rozruchu na ich emisję. Jednocześnie zaobserwowano, że podczas testów w których wyeliminowano zimny rozruch silnika i zastosowano testy jezdne odzwierciedlające rzeczywiste warunki jazdy miejskiej, drogowej i autostradowej (Artemis European driving cycles) ilość emitowanych węglowodorów zmniejszyła się wraz ze wzrostem ilości bioestrów w paliwie, co jest zgodne z większością wcześniejszych badań przeprowadzanych na silnikach Diesla, głównie w testach stacjonarnych na stanowiskach dynamometrycznych. Podobne wyniki jak opisane poprzednio zaobserwowano również przy badaniach całkowitej emisji węglowodorów z użyciem paliw zawierających bioestry i zastosowaniem silników spełniających normę Euro II i Euro III [11, 12].

Należy zauważyć, że dodatek paliwa HVO spowodował zmniejszenie ilości emitowanych węglowodorów także w cyklu miejskim. Paliwo B100 w zasadzie jest wolne od takich związków jak węglowodory aromatyczne. Z tego względu jakiegokolwiek tego rodzaju związki tworzą się podczas niepełnego

spalania estrów metylowych kwasów tłuszczowych w wyniku złożonych reakcji zachodzących w komorze spalania jak np. procesy reformingu [13]. Być może związane jest to ze zwiększoną gęstością tego paliwa, co ma wpływ na zmniejszenie jego lotności i słabsze rozpylanie. Tezę tę potwierdzałyby niskie stężenia tych związków w spalinach ze spalania mieszanki z HVO, której gęstość jest najniższa w porównaniu z gęstością pozostałych badanych paliw. Inną lub dodatkową przyczyną może być również zwiększająca się liczba wiązań nienasyconych wraz ze wzrostem zawartości bioestrów, co również potwierdzałyby niska emisja oznaczanych węglowodorów ze spalania mieszanki z HVO. Ponieważ HVO jest w pełni uwodornione jego dodatek zmniejsza ogólną zawartość wiązań nienasyconych w paliwie. Można stwierdzić, że pomimo większej zawartości tlenu w bioestrach, którą wielu autorów uzasadnia mniejszą emisję węglowodorów przy zastosowaniu dodatków estrów kwasów tłuszczowych w oleju napędowym, spalanie mieszanek bioestrów w warunkach zimnego rozruchu silnika i jazdy miejskiej jest wyraźnie mniej efektywne, co potwierdza głównie wzrost emisji benzenu w przeprowadzonych testach UDC.

W trakcie cyklu pozamiejskiego emisja oznaczanych węglowodorów aromatycznych była jednak niewielka i dotyczyła głównie benzenu. Wskazuje to na znaczną efektywność spalania badanych paliw niezależnie od ich składu, przy rozgrzanym silniku i wysokiej sprawności reaktora katalitycznego, który osiągnął optymalną temperaturę pracy. Wielkość badanej emisji była porównywalna dla większości rodzajów badanych paliw, chociaż najwyższą emisję można było zaobserwować dla konwencjonalnego oleju napędowego, przeciwnie do sytuacji w cyklu miejskim. Wyniki te wskazują na prezentowaną również w literaturze redukcję badanej emisji wraz ze wzrostem zawartości biodiesla w paliwie przy optymalnych warunkach pracy silnika, chociaż efekt wpływu domieszek estrów kwasów tłuszczowych na emisję lekkich węglowodorów aromatycznych nie jest jednoznaczny w dotychczas przeprowadzonych badaniach. Większość prac wskazuje jednak na obniżenie się ich emisji co jak już wspomniano, tłumaczone jest przede wszystkim większą zawartością tlenu w paliwie z dodatkiem biodiesla. W badaniach pojazdu rolniczego wyposażonego w silnik Diesla bez reaktora katalitycznego, przy zasilaniu mieszanką z estrami kwasów tłuszczowych oleju sojowego i tłuszczu zwierzęcego, największą redukcję (większą niż 90%) zaobserwowano dla emisji toluenu, etylobenzenu i ksylenów oraz średnią redukcję (< 50%) zaobserwowano w przypadku

emisji benzenu. Biorąc pod uwagę wszystkie związki aromatyczne redukcja ta wynosiła około 80% dla paliwa B50 i o około 95% dla paliw B100 w porównaniu z konwencjonalnym olejem napędowym [14]. Również w innych badaniach silnika wysokopięnego o dużej pojemności otrzymano w warunkach stacjonarnych zmniejszenie emisji lotnych węglowodorów aromatycznych przy spalaniu mieszanek oleju napędowego z estrami etylowymi kwasów tłuszczowych oleju rycynowego w ilościach o około 5, 10 i 20% odpowiednio dla mieszanek B2, B5 i B20 [15]. Turrio-Baldassarri i wsp. zaobserwowali, podczas badań silnika wysokopięnego samochodu ciężarowego w teście stacjonarnym, że podobnie jak w przedstawionych badaniach, benzen i toluen występują w największych ilościach spośród oznaczanych węglowodorów. Jednak dla większości z nich znaleźli niewielką redukcję w ich emisji dla paliwa z 20% dodatkiem bioestru [16]. Z kolei Sharp i wsp. nie zaobserwowali różnic podczas badania emisji lekkich aromatów przy spalaniu oleju napędowego i oleju również z 20% domieszką estrów kwasów tłuszczowych [17]. Natomiast w pracy przeprowadzonej przez Geyer i wsp. oraz Yage i wsp. zaobserwowano wzrost emisji benzenu przy użyciu paliwa z dodatkiem bioestru [18, 19]. Powodów tych różnic może być wiele ale wskazuje się na to, że emisja w bardzo dużym stopniu zależy również od rodzaju badanego silnika, jego obciążenia i przebiegu, obecności katalizatora, rodzaju przeprowadzanych testów jezdnych a także jakości samego paliwa. Nasze badania wskazują na wzrost emisji jedynie przy cyklu miejskim co jest prawdopodobnie głównie związane z wpływem warunków zimnego rozruchu silnika. Cykl NEDC nie jest również testem jezdnym zbyt obciążającym silnik samochodu przy czym jak wykazano emisja benzenu wyraźnie zmniejsza się w warunkach dużego obciążenia silnika z powodu wzrostu temperatury w momencie zapłonu [20].

## WNIOSKI

W pracy oceniano emisję lekkich węglowodorów aromatycznych z zależności od ilości dodanego biodiesla do konwencjonalnego oleju napędowego. Wyniki badań wskazują na wzrost ilości emitowanych węglowodorów w cyklu miejskim testu NEDC wraz ze wzrostem zawartości estrów metyloowych oleju rzepakowego w paliwie. Prawdopodobnie powodem tego jest obecność w tym etapie warunków zimnego rozruchu silnika i związane z tym niecałkowite spalanie mieszanki, jak również mniejsza sprawność

reaktora katalitycznego w początkowym etapie cyklu. W cyklu pozamiejskim emisja oznaczanych węglowodorów była znacznie niższa. Na uwagę zasługuje fakt, że wprowadzenie dodatku z HVO znacznie zmniejszyło emisję badanych węglowodorów również w stosunku do paliwa konwencjonalnego.

*Źródło finansowania: Praca była finansowana ze środków MNiSW w ramach grantu nr N N404 311540.*

## PIŚMIENNICTWO

- Roszkowski A.: Biodiesel w UE i Polsce – obecne uwarunkowania i perspektywy. Problemy Inżynierii Rolniczej 2012 (VII-IX); 77(3): 65-78.
- Kulczycki A., Dziegielewski W.: Biopaliwa lotnicze oparte na biowęglowodorach i innych biokomponentach. J. KON-BiN 2011; 1(17): 165-178.
- McCormick R., L.: The Impact of Biodiesel on Pollutant Emissions and Public Health. 2007, Inhal. Toxicol. 19 s. 1033-1039.
- Xue J., Grift T. E., Hansen A. C.: Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renew. Sustain. Energy Rev. 2011; 15: 1098-1116.
- Snyder R., Andrews L. S.: Toxic effects of solvents and vapors. (w:) Klassen C. D. (ed.): Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. Fifth Edition. McGraw-Hill, International Edition, 1995: 737-771.
- Baan R., Grosse Y., Straif K. i wsp.: A review of human carcinogens-Part F: Chemical agents and related occupations. Lancet Oncol. 2009; 10(12): 1143-1144.
- Toxicological profile for ethylbenzene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. CDC Atlanta, 2010.
- Bielaczyc P., Merksiz, J., and Pielecha, J. Exhaust emission from diesel engine during cold start in ambient temperature conditions. SAE paper 2000-05-0316.
- Bielaczyc P., Pajdowski P.: Investigation of cold start emissions from passenger car with DI diesel engine using the modal analysis method. J. Kones Combust. Engines 2001; 8(1-2): 100-108.
- Karavalakis G., Bakeas E., Fontaras G. i wsp.: Effect of biodiesel origin on regulated and particle-bound PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) emissions from a Euro 4 passenger car. Energy 2011; 36: 5328-5337.
- Macor A., Avella F., Faedo D.: Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines. Appl. Energy 2011; 88: 4989-5001.
- Fontaras G., Karavalakis G., Kousoulidou M. i wsp.: Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real work driving cycles. Fuel 2009; 88: 1608-1617.
- Payri F., Bermudez V.R., Tormos B., i wsp.: Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts. Atm. Environ. 2009; 43: 1273-1279.
- Magara-Gomez K.T., Olson M.R., Okuda T. i wsp.: Sensitivity of hazardous air pollutant emissions to the combustion of blends of petroleum diesel and biodiesel fuel. Atm. Environ. 2012; 50: 307-313.
- Correa S.M., Arbilla G.: Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atm. Environ. 2006; 40: 6821-6826.

16. Turrio – Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L., i wsp.: Emission comparison of Urban bus engine fueled with diesel oil and “biodiesel” blend. *Sci. Tot. Environ.* 2004; 327: 147-162.
17. Sharp C., Howell S., Jobe.: The effect of biodiesel fuel on transient emissions from modern diesel engines, Part II: Unregulated emissions and chemical characterization. *SAE ech. Pap. Ser.* 2000a, No 2000-01-1968.
18. Geyer S. M., Jacobus M. J., Lestz S. S.: Comparison of diesel engine performance and emissions from neat and transesterified vegetable oils. *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 1984; 27: 375-381.
19. Di Y., Cheung C.S., Huang Z.: Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel with waste cooking oil. *Sci. Tot. Environ.* 2009; 407: 835-846.
20. Zhu L., Cheung C. S. Zhang W. G. i wsp.: Effects of ethanol-biodiesel blends and diesel oxidation catalyst (DOC) on particulate and unregulated emissions. *Fuel* 2013; 113: 690-696.

*Adres do korespondencji:*

*Adam Prokopowicz  
Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego  
ul. Kościelna 13,  
41-200 Sosnowiec  
a.prokopowicz@imp.sosnowiec.pl*