

ALDEHYDES AND HYDROCARBONS IN EXHAUST EMISSIONS OF SELF-IGNITION AND SPARK IGNITION ENGINE

Karol Ekert

Institute of Aeronautics
Al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa, Poland
tel.: +48 22 8460011, fax: +48 22 8464432
e-mail: ekert@ilot.edu.pl

Abstract

Results of research and analysis of selected Aldehydes A and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAH emissions of self-ignition Diesel Engine DE and Spark Ignition SI engine exhaust were presented and compared. Transport small truck engine DE was fuelled with hydrocarbon Diesel Oil DO fuel or Raps Oil Methyl Esters ROME fuel. Personal car SI engine was fuelled with Gasoline Fuel GF95. Results of the A and PAH emissions research were compared to results of emissions research of basic components: solid Particulate Matter PM, Carbon Monoxide CO, total Hydrocarbons HC and Nitrogen Oxides NOx. Research and analysis fuel composition (DO, ROME and GF95) and exhaust emission were compared to selected engine running parameters and combustion process research. Computational models and research-and-computational algorithms of total and specific PAH and A emissions estimations were formulated. Results of research were analysed with the help of the computational and modelling system, named CAER (Computer Aided Emission Research).

Applied all research methods presented here, with use of Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS) analysis system. Most components of engine exhaust were qualitative identified. Mass emissions of selected A (acetaldehyde, formaldehyde, propionaldehyde, acroleine and other) and PAH (benzene, toluene, meta i paraksylene, pseudokumene and other) were designated. Formulated conclusions presented here refer to trends of emission changes of selected A and PAH components in combustion processes for DE and SI engines.

Keywords: transport, combustion engines, combustion processes, emissions components, modelling.

ALDEHYDY I WĘGLOWODORY W SPALINACH SILNIKÓW Z ZAPŁONEM SAMOCZYNNYM I ZAPŁONEM ISKROWYM

Streszczenie

Podano i porównano wyniki badań i analiz emisji wybranych aldehydów A i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych PAH w spalinach silnika z zapłonem samoczynnym DE i spalinach silnika z zapłonem iskrowym SI. Stosowany w małym samochodzie ciężarowym silnik DE zasilano węglowodorowym olejem napędowym DO lub estrem metylowym oleju rzepakowego ROME. Silnik samochodu osobowego SI zasilany był benzyną GF95 Wyniki badań emisji A i PAH powiązано z wynikami badań emisji głównych składników spalin: cząstek stałych PM, tlenku węgla CO, sumy węglowodorów HC i tlenków azotu NOx. Badania i analizy składu paliw (DO, ROME and GF95) i emisji spalin porównano z wybranymi parametrami pracy silnika i procesu spalania. Opracowano modele i algorytmy badawczo-obliczeniowe umożliwiające porównania emisji bezwzględnych i względnych A i PAH. Rezultaty badań porównawczych opracowano przy pomocy rozwijanego w Instytucie Lotnictwa komputerowego systemu obliczeń i modelowania emisji spalin CAER (Komputerowy System Wspomagania Badań Emisji Silników).

Opisano stosowane metody badawcze, w tym analizy z wykorzystaniem systemu chromatografu gazowego z detektorem widma masowego (GC-MS). Wykryto i zidentyfikowano jakościowo kilkadziesiąt składników spalin. Oznaczono emisję masową wybranych A (aldehid octowy, formaldehyd, aldehid propionowy, akroleinę i inne) oraz PAH (benzen, toluen, meta i para ksylene, pseudokumene i inne). Wyciągnięto wnioski dotyczące kierunków zmian emisji wybranych składników A i PAH w procesach spalania w silnikach DE i SI.

Słowa kluczowe: transport, silniki spalinowe, procesy spalania, składniki spalin, modelowanie.

1. Wprowadzenie

Poziom wiedzy o emisji składników spalin pochodzących z silników o różnych systemach zapłonu i spalania stopniowo się powiększa [1]-[16]. Wywołane to jest alarmującymi informacjami o szkodach jakie poszczególne składniki spalin powodują w zdrowiu ludzi oraz w środowisku naturalnym. Powoduje to sukcesywne i drastyczne ograniczanie dopuszczalnych emisji przez normy międzynarodowe i regulaminy wielu krajów. Wprowadzane są ustawowe ograniczenia obejmujące stopniowo coraz większą liczbę składników spalin w tym szereg składników występujących w ilościach śladowych. Należy tutaj zaliczyć szczególnie szkodliwe aldehydy A oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne PAH. Wymusza to koncentrację środków oraz zwiększone zainteresowanie badaczy pełną analizą składu spalin silnikowych.

Poniżej przedstawiono wybrane wyniki badań i analiz porównawczych składu spalin silników o różnych systemach zapłonu i spalania. Wykryto, oznaczono i porównano występujące w ilościach śladowych poszczególne aldehydy A oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne PAH w spalinach silnika z zapłonem samoczynnym DE i silnika z zapłonem iskrowym SI. Jest to istotny element prac badawczo-rozwojowych prowadzonych w Instytucie Lotnictwa nad rozszerzeniem wiedzy o emisji spalin z silników. Ważnym celem tych prac jest obniżenie emisji spalin silników do poziomów wymaganych przez normy. Istotnym czynnikiem wpływającym na emisję i skład spalin silnikowych są systemy zapłonu i spalania oraz rodzaje, właściwości i skład paliw.

Podstawowym celem badań było wykrycie i identyfikacja jakościowa możliwie dużej liczby składników paliw i spalin. Szczególną uwagę poświęcono związkom i relacjom zachodzącym pomiędzy chemicznym składem stosowanych paliw a składem spalin (w tym PAH i A). W spalinach obu silników (silniki DE i SI) wykryto i zidentyfikowano 12 aldehydów A oraz około 90 węglowodorów PAH występujących w ilościach śladowych. W celu przeprowadzenia dokładniejszych analiz porównawczych oznaczono ilościowo masy wybranych ważniejszych aldehydów i węglowodorów. Z wykrytych w spalinach 12 aldehydów oznaczono ilościowo 4 składniki: aldehyd octowy, formaldehyd (aldehyd formalinowy lub mrówkowy), aldehyd propionowy oraz szczególnie groźny aldehyd akroleinowy (akroleinę). Z grupy 90 wykrytych węglowodorów oznaczono ilościowo 20 składników: benzen, toluen, meta- i para-ksylen, pseudokumen oraz kilkanaście innych.

Analiza składników śladowych wymaga zastosowania skomplikowanych i kosztownych metod analitycznych. Opracowano i zastosowano oryginalne metody analityczne do badania śladowych składników spalin przy pomocy systemu chromatografii gazowej z detektorem widma masowego (System GC-MS).

Opracowano matematyczne modele obliczeniowe umożliwiające przetworzenie oznaczonych ilościowo składników do wielkości względnych odnoszących się do parametrów eksploatacyjnych silników. Do analiz porównawczych stosowano model względnej wartości emisji dowolnej substancji oznaczonej ilościowo w spalinach odniesionej do jednostki pracy wykonanej przez silnik.

Wyniki badań silników opracowano wykorzystując i rozwijając oryginalny system CAER (Computer Aided Emission Research - Komputerowy System Wspomagania Badań Emisji Silników). W podsumowaniu omówiono wpływ wybranych parametrów silników ZS i SI na poziom A i PAH oraz kierunki zachodzących reakcji chemicznych.

Opis większości stosowanych metod badawczych i obliczeniowych zamieszczono w publikacji [1] poświęconej porównaniu składu paliw i spalin jednego silnika z zapłonem samoczynnym DE zasilanego kolejno typowym paliwem węglowodorowym (olejem napędowym DO) lub biopaliwem rzepakowym ROME. W niniejszej pracy zastosowano częste odniesienia do publikacji [1] ponieważ intencją autora jest powiązanie analizy wyników badań oraz wniosków zamieszczonych w obu publikacjach w jedną spójną całość dotyczącą omawianych zagadnień.

2. Badania aldehydów i węglowodorów w spalinach

W pracy [1] omówiono aktualny stan badań aldehydów i węglowodorów oraz innych składników śladowych spalin prezentowany w literaturze. Obecnie zidentyfikowano kilkaset różnego rodzaju związków, w tym śladowych, z których znaczna część oddziałuje szkodliwie na człowieka i przyrodę i jest stosunkowo dobrze rozpoznana [1]-[16]. Śladowe składniki spalin wykryto z wykorzystaniem chromatografii gazowej (GC), chromatografii cieczowej (LC), chromatografii gazowej, połączonej z analizą przy pomocy spektrometru masowego (GC-MS), spektrofotometrii (SF) oraz laserowej transformacji Fouriera w podczerwieni (FLT-IR)-(Fourier Laser Transformer-Infra Red) [1]-[16]. Na szczególną uwagę zasługują próby badań wykorzystującej quadropolowy spektrometr masowy z obiegiem hiperbolicznym (RHQ-MS)-(Round Hiperbolic Quadropole Mass Spektrometer) w połączeniu z chromatografem gazowym w układzie GC-RHQ-MS zastosowane w pracy [12] do analizy PAH, z próbkowaniem 1-sekundowym, podczas badań stanowiskowych trakcyjnych silników samochodowych. Ostatnie prognozy dotyczące ogólnych tendencji w ograniczeniach normalizacyjnych wskazują na znaczne rozszerzenie liczby kontrolowanych składników spalin [1]-[16]. Przykładowo norma ISO/CD 8178, dotyczy badań CO, CO₂, O₂, HC, NMHC, NO_x, SO₂, NH₃, N₂O, HCHO, CH₃HO w spalinach silników spalinowych [5]. Norma [5] jest wprowadzana aktualnie w krajach Unii Europejskiej w tym w Polsce.

W istniejącej literaturze brakuje niestety kompleksowego opisu ilościowego emisji składników spalin i znalezienia powiązań z parametrami pracy silnika w różnych warunkach eksploatacji co podkreślono w pracy [1]. Jak wynika z powyższych uwag, istnieje potrzeba rozszerzenia liczby identyfikowanych składników spalin silnikowych o szereg toksycznych składników śladowych. Z poznawczego punktu widzenia niezbędna jest identyfikacja możliwie pełnego składu spalin dla opracowania bilansu masy składników spalin oraz składników elementarnych biorących udział w procesie spalania (węgiel, wodór, siarka i tlen). Znajomość związków między emisją spalin a parametrami pracy silnika pozwoli lepiej poznać naturę występujących zjawisk oraz przygotować założenia metod badawczych umożliwiających z większą dokładnością oznaczyć najważniejsze i najgroźniejsze dla zdrowia składniki spalin: benzen, toluen i inne z grupy węglowodorów oraz formaldehyd, aldehyd octowy, akroleinę i inne z grupy aldehydów. Wszechstronne badania pełnego składu spalin pozwolą również na próby ograniczenia metodami technicznymi, regulacyjnymi i innymi poziomu emisji szczególnie groźnych dla zdrowia składników spalin.

3. Badane silniki i paliwa

Badaniami objęto produkowane w kraju typowe 2 silniki o różnych systemach zapłonu i spalania. Turbodoładowany 4-cylindrowy silnik DE o objętości skokowej 4,56 L z zapłonem samoczynnym i wtryskiem paliwa do toroidalnej komory spalania, opisany w pracy [1], jest stosowany w małych samochodach ciężarowych. Niedoładowany 4-cylindrowy silnik SI o objętości skokowej 1,6 l z zapłonem iskrowym i konwencjonalnym systemem spalania z wtryskiem jednopunktowym paliwa do kolektora dolotowego jest stosowany w samochodach polonez. W badaniach silnika DE stosowano typowy olej napędowy DO (Ekodiesel PlusB) i paliwo rzepakowe ROME (EPAL). Silnik SI zasilano benzyną bezołowiową GF95 (BB95).

4. Urządzenia badawcze (System GC-MS i System CAER)

Specjalne stanowisko z pobieraniem i zagęszczaniem w systemie obejściowym spalin silnika zostało opisane w pracy [1]. Spaliny pobierane przez sondę z kolektora rozdzielano na dwie drogi gazowe z wyspecjalizowanymi rurkami sorbentowymi. Analizy desorbowanych składników spalin prowadzono w Systemie GC-MS [1]. Stosowano następujące podstawowe elementy Systemu GC_MS: chromatograf gazowy Hewlett-Packard HP-5890II, detektor widma masy HP-MSD-

5972, komora nastrzykowa split/splitless, kolumna kapilarna HP-PONA (długość 50 m, średnica 0,2 mm, film fazy stacjonarnej o grubości 0,5 μm).

W badaniach i analizach stosowano oryginalny, rozwijany w Instytucie Lotnictwa system CAER (Computer Aided Emission Research-Komputerowy System Wspomagania Badań Emisji Silników) opisany m.in. w pracach [1] i [14]. System CAER ułatwiał analizę badań i obliczanie modeli emisji względnych śladowych składników spalin odnoszonych m. in. do jednostki pracy wykonanej przez silnik.

5. Wyniki badań i analiz składu paliw i porównań ze składem spalin

Badania i porównania składu paliw i spalin oraz zjawiska konwersji węglowodorów z paliwa do spalin silnika DE zasilanego paliwami DO lub ROME opisano w pracy [1].

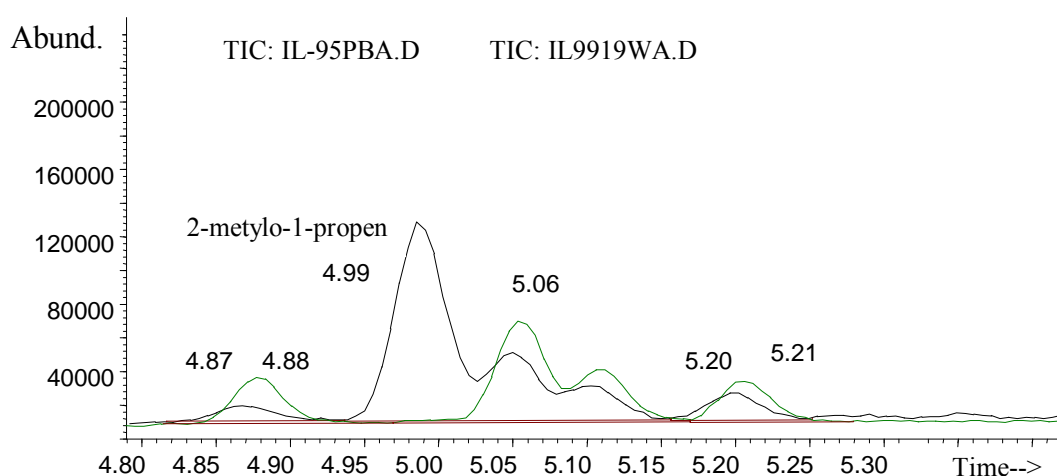
Porównanie składu paliwa GF95 i spalin silnika SI przeprowadzono przy pomocy szeregu badań w systemie GC-MS. Wykorzystano metodę SOLV99W1 prowadzoną w łagodnym programie przyrostu temperatury [1]. W paliwie GF95 zidentyfikowano około 90 węglowodorów. W spalinach w zależności od obciążenia silnika wykryto mniejsze liczby węglowodorów, z których część występowała w paliwie oraz kilka nowych związków węglowodorowych i aldehydów.

Spaliny silnika pobierano w warunkach stałej prędkości obrotowej $n = 3000$ r/min przy dwóch obciążeniach: 50% N_{max} i 75% N_{max} . Przy obciążeniu silnika 50% N_{max} w spalinach wykryto 66 węglowodorów, natomiast przy obciążeniu 75% N_{max} wykryto 70 węglowodorów z których 66 jest identycznych jak przy 50% obciążeniu silnika a 4 są inne.

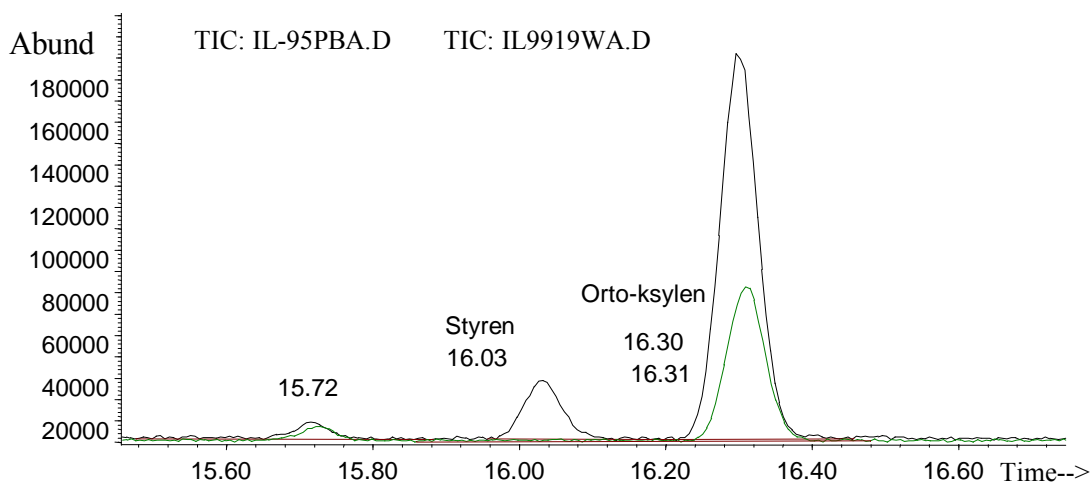
Analiza porównawcza wyników badań składu paliwa i spalin wykazała że 50 identycznych węglowodorów występuje w paliwie i spalinach. Wymienioną metodą wykryto w spalinach 20 nowych związków węglowodorowych oraz kilka aldehydów które nie występowały w składzie paliwa.

Wykryte nowe związki były wynikiem złożonych, rozgałęzionych reakcji niepełnego spalania paliwa, syntezy, krakingu i innych zjawisk. Węglowodory występujące w paliwie i spalinach różniły się udziałami masowymi świadcząc o zróżnicowanym stopniu przereagowania (zjawisko konwersji).

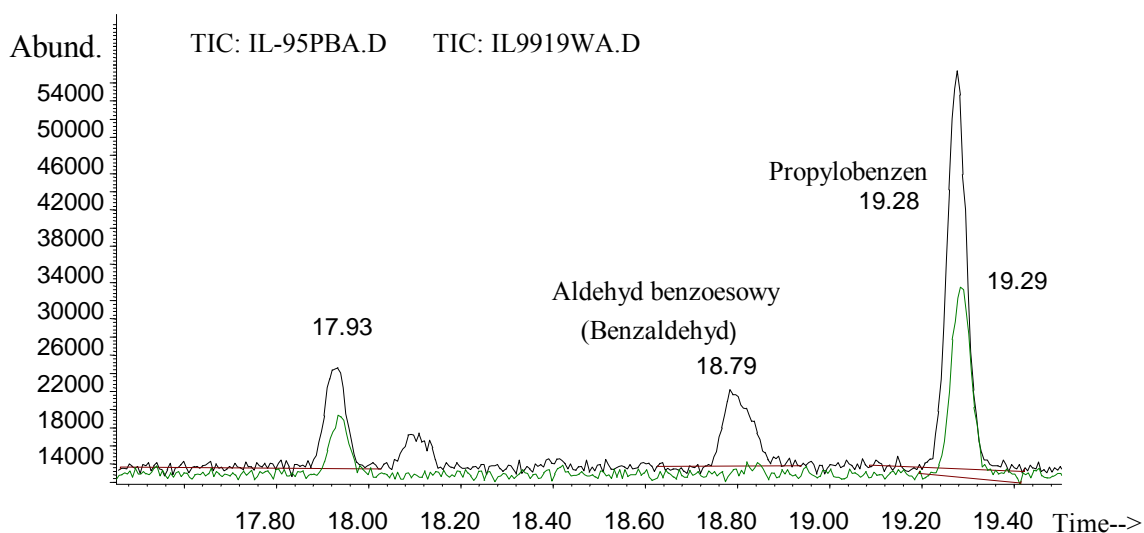
W celu porównania składu próbek paliwa i spalin oraz analizy zjawiska konwersji, omówionego również w pracy [1], stosowano metodę nakładania odpowiednich chromatogramów o tych samych narastających czasach retencji próbki. Przykładowe oryginalne chromatogramy przedstawiono poniżej na kolejnych rysunkach 1-4.



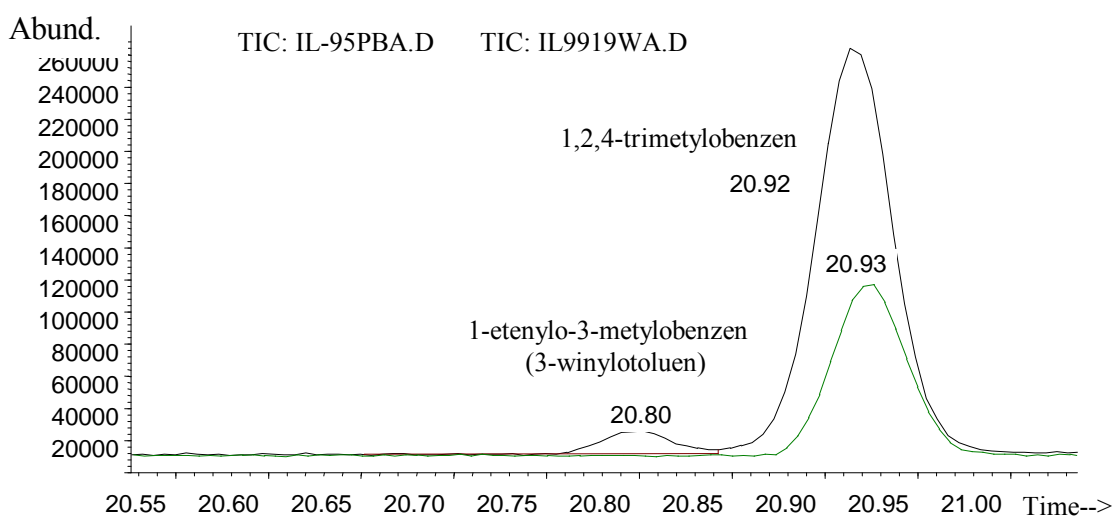
Rys. 1. Chromatogramy: paliwo GF95 (IL95PB), spaliny (IL9919W). Silnik SI, 50% N_{max} . Czas retencji-5.3min
Fig. 1. Chromatograms: Fuel GF95 (IL95PB), Exhaust (IL9919W). Engine SI, 50% N_{max} . Retention Time-5.3min



Rys. 2. Chromatogramy: paliwo GF95 (IL95PB), spaliny (IL9919W).Silnik SI 50% N_{max} . Czas retencji-16.6.min
 Fig. 2. Chromatograms: Fuel GF95 (IL95PB), Exhaust (IL99195).Engine SI 50% N_{max} . RetentionTime-16.6.min



Rys. 3. Chromatogramy: paliwo GF95 (IL95PB), spaliny (IL9919W).Silnik SI 50% N_{max} . Czas retencji-19.4min
 Fig. 3. Chromatograms: Fuel GF95 (IL95PB), Exhaust (IL9919W).Engine SI 50% N_{max} . Retention Time-19.4min



Rys. 4. Chromatogramy: paliwo GF95 (IL95PB), spaliny (IL9919W).Silnik SI 50% N_{max} . Czas retencji-21.0 min
 Fig. 4. Chromatograms: Fuel GF95 (IL95PB), Exhaust (IL9919W).Engine SI 50% N_{max} . Retention Time-21.0 min

Jak wynika z porównań chromatogramów (rys.1-4), zidentyfikowano w spalinach składniki, które nie występowały w paliwie: (2-metylo-1-propen) (rys. 1), styren (rys. 2), aldehyd benzoowy (rys. 3), (1-etenilo-3-metylobenzen)(3-winytoluenu) (rys. 4). Niektóre węglowodory ze spalin powodują powstanie większych niż z paliwa sygnałów chromatograficznych np. ortoksylen (rys. 2), propylobenzen (rys. 3) i (1,2,4-trimetylobenzen) (rys. 4), lecz bez oznaczeń ilościowych nie można wyciągać dalej idących wniosków.

Opracowane metody analiz pozwoliły oznaczyć wymienione powyżej śladowe emisje aldehydów i węglowodorów w spalinach. Stosując dokładniejszą integrację uzyskanych chromatogramów można oznaczyć jeszcze kilkadziesiąt składników lecz z mniejszą dokładnością i prawdopodobieństwem ich prawidłowej identyfikacji.

6. Aldehydy i węglowodory w spalinach silników SI i DE

W tabelach 1 i 2 zestawiono wyniki bezwzględnych i względnych udziałów aldehydów: octowego, formaldehydu, propionowego i akroleiny w spalinach silników SI i DE.

Tab. 1. Aldehydy w spalinach silnika SI, paliwo GF95

Tab. 1. Aldehydes on engine SI Exhaust, GF95 fuel

L.p.	Aldehyd	50% N _{max}		75% N _{max}	
		[µg/ml]	[%]	[µg/ml]	[%]
1	Octowy	22,64	79,41	26,85	79,74
2	Formaldehyd	1,03	3,61	1,31	3,89
3	Propionowy	2,215	7,77	2,38	7,07
4	Akroleina	2,625	9,21	3,13	9,30
	Suma =	28,51	100	33,67	100

Tab. 2. Aldehydy w spalinach silnika DE, paliwo DO

Tab.2. Aldehydes on engine DE exhaust, DO fuel

L.p.	Aldehyd	n = 1440 r/min		n = 2400 r/min	
		[µg/ml]	[%]	[µg/ml]	[%]
1	Octowy	6,53	82,55	22,89	91,71
2	Formaldehyd	0	0	0	0
3	Propionowy	0,60	7,59	0,72	2,88
4	Akroleina	0,78	9,86	1,35	5,41
	Suma =	7,91	100	24,96	100

W spalinach silnika SI obciążeniu 75% N_{max} wykryto większy niż w spalinach silnika DE udział oznaczanych aldehydów a zwłaszcza aldehydu octowego (rubr.1 Tab.1 i Tab.2), formaldehydu (rubr.2 Tab.1 i Tab.2) i akroleiny (rubr.4 Tab.1 i Tab.2). Interesujące jest wykrycie formaldehydu w spalinach silnika SI (Rubr. 2 Tab. 1) którego nie wykryto w spalinach silnika DE (rubr. 2 Tab. 2).

W celu analizy porównawczej paliw ON i ROME oraz spalin silnika DE omówionych w pracy [1] oznaczono ilościowe bezwzględne i względne udziały masy szeregu tych samych wybranych 20 węglowodorów w paliwie GF95 i spalinach silnika SI. W badaniach paliwa GF95 i

spalin silnika SI oznaczono benzen, toluen, n-heksan, etylobenzen styren, o-ksylen, 3etylotoluen, pseudokumen i inne. W paliwie GF95 wykryto udziały masowe: 12,26% benzenu, 49,78% toluenu, 9,03% n-heksanu, 9,31% etylobenzenu oraz po około 1% udziału pozostałych 16 węglowodorów w łącznej masie szeregu 20 PAH. Analogicznie w łącznej masie szeregu 20 PAH w spalinach silnika SI oznaczono

-przy 50% obciążeniu silnika 14,8% benzenu i 28,9% toluenu

-przy 75% obciążeniu silnika 13,0% benzenu i 28,3% toluenu

W spalinach silnika SI ponadto oznaczono także znaczny udział m,p-ksylenu (ok. 16%) oraz niewielkie udziały etylobenzenu, styrenu, o-ksylenu, 3-etylotoluenu oraz pseudokumenu.

7. Wyniki badań silników SI i DE przetworzone w systemie CAER

Uzyskane wyniki badań przetworzono w systemie CAER [1],[14]. W tabeli nr 3 pokazano wybrane z kilkuset modeli i parametrów wielkości składu spalin badanych silników SI i DE.

Tab. 3. Spaliny silnika SI (paliwo GF95) i silnika DE (paliwa DO i ROME)
Tab. 3. Exhaust of SI Engine (GF95 Fuel) and DE Engine (DO and ROME Fuel)

Spaliny	Symbol	Miano	Silnik SI, GF95 n = 3000 r/min		Silnik DE n = 2400 r/min	
			50% N _{Max}	75% N _{Max}	DO	ROME
Wsp.nadm.pow.	L	-	1,02	1,02	1,799	1,578
Tlen	O ₂	%	0,46	0,45	11,21	11,84
Dwutl. węgla	CO ₂	%	15,9	16,0	6,77	6,76
Tlenek węgla	CO	ppm	4900	5300	222	184
Węglowodory	HC	ppm	81	74	318	324
Tlenki azotu	NO _x	ppm	1400	1493	392	404
Wodór	H ₂	ppm	12	10	40,0	33,1
Cząstki stałe	PM	g/kwh	0,01	0,01	0,22	0,18
Węglow. PAH	conc. PAH	µg/ml	2734,45	3079,7	50,9-	16,2
Aldehydy A	conc. A	µg/ml	28,51	33,67	24,96-	8,2

8. Podsumowanie

Na podstawie wyników badań i analiz modelowych oraz uwzględniając wnioski wynikające z badań opisanych w pracy [1] wykryto i zinterpretowano istotne różnice a także istniejące podobieństwa w wielkościach emisji składników spalin obu badanych silników. Przedstawione wyniki badań składu chemicznego paliw oraz szeregu aldehydów i węglowodorów w spalinach pozwoliły przeprowadzić wstępną analizę kierunków przebiegu reakcji zachodzących w silnikach różniących się systemami zapłonu i spalania.

W procesie spalania paliwa GF95 w silniku SI, w porównaniu do spalania obu paliw (DO i ROME) w silniku DE, powstała relatywnie większa masa tlenku węgla CO, tlenków azotu NO_x i węglowodorów PAH (w tym benzenu i toluenu o mniejszej liczbie węgla i niższej masie cząsteczkowej) oraz aldehydów A (a zwłaszcza formaldehydu i akroleiny). W rezultacie reakcji zachodzących w silniku w spalinach silnika DE, w porównaniu do spalin silnika SI, powstaje relatywnie większa masa węglowodorów HC, cząstek stałych PM i zadymienia oraz wodoru. W spalinach obu silników wykryto większość tych samych aldehydów i węglowodorów o zróżnicowanym rozkładzie udziałów masowych wynikających głównie z różnic składu paliw,

współczynników nadmiaru powietrza, temperatur, czasów reakcji oraz innych systemów przygotowania mieszanki, zapłonu i spalania.

Literatura

- [1] Ekert, K., *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and aldehydes emission with exhaust of diesel engine powered by oil fuel or raps fuel*, 31st International Scientific Conference on Internal Combustion Engines KONES 2005, September 4-7, 2005, Wrocław, - Polanica, Poland.
- [2] Hori, S., Nasugawa, K., *Fuel Composition Effects on SOF and PAH Exhaust Emissions from DI Diesel Engines*. 1998 SAE International Congress and Exposition. February 23-26, 1998, Cobo Centre, SAE 980507, Michigan, USA.
- [3] Donati, J., Viellard, H., *La Pollution Automobile due aux hydrocarbures aromatiques monocycliques a Paris Armie Coursimault*. 3rd Intern. Symposium, 1994, Transport and Air Pollution, Avignon, France.
- [4] Welsh, M. P., *Global Trends in Diesel Emission Control - A 1998 Update*. 1998 SAE International Congress and Exposition, February 23-26, 1998, SAE 980186, Cobo Centre, Detroit, Michigan USA.
- [5] ISO-8178., *Reciprocating internal combustion engines - Exhaust emission measurement*, Part 1-7, Projekt PN-ISO nr 8178(1-7), 2006; EURO. Zalecenia Doradczej Grupy Roboczej (Consulting Working Group).
- [6] Zabłocki, M., Ekert, K., *Podstawowe problemy ekologicznego rozwoju silników spalinowych, Fundamental Questions of Ecological Development of Engines*, IIISympozjum Naukowe EKODIESEL1996, Warszawa, 25÷26.04.1996r, Wydanie specjalne kwartalnika PRACE INSTYTUTU LOTNICTWA, ISSN 0509-6669.
- [7] Zabłocki, M., Ekert, K., *Emisja nanocząstek nowym wyzwaniem dla silników z zapłonem samoczynnym, Nanoparticulates Emission the New Challenge for the Diesel Engines*, IVSympozjum Naukowe EKODIESEL1998, Warszawa, 22÷24.04.1998r, Wydanie specjalne kwartalnika PRACE INSTYTUTU LOTNICTWA, ISSN 0509-6669.
- [8] Xiao, Z., Lodommatos, N., Zhao H., *The effect of aromatic and oxygenates on diesel engine emissions*, Journal of Automobile Engineering, Proceedings Part D, Vol 214 NoD3, ISSN 0954-4070, 2000.
- [9] Huang, Z., Miao, H., Zhou, L., Jiang, D., *Combustion characteristics and hydrocarbon emissions of spark ignition engine fuelled with gasoline-oxygenate blends*, Journal of Automobile Engineering, Proceedings Part D, Vol 214 No D3, ISSN 0954-4070, 2000.
- [10] Prescher, K., Stieper, K., Groth, K., Stanev, A., Lange, J., Berndt, S., *Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität*, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV)1, MTZ 06, 1997.
- [11] Matz, G., Schröder, W., Gohl, M., *Online measurement of oil-compounds in the exhaust gas of combustion engines by mass spectrometry*, Pittcon 1999, Orlando, Florida, USA.
- [12] Matz, G., Walte, A., Münchmeyer, W., Rikeit, H.E., *Measurement of Aromatic Compounds in Automobile Exhaust Gases with Quadrupole Mass Spectrometry with an On-Line-Probe and an Automatic Tenax-Sampler*, SAE1996, Detroit, USA.
- [13] Ekert, K., Mazurkiewicz, J., Rusin, M., *Measurement of Aromatics and Aldehydes Emission from Direct Injection Diesel Engine*, Twenty-Eighth International Symposium on Combustion, 30th July-4th August, 2000, Edinburgh, Scotland.
- [14] Ekert, K., *Ogólna teoria estymacji emisji zanieczyszczeń z aplikacjami silnikowymi*, Kwartalnik Naukowy PRACE INSTYTUTU LOTNICTWA nr 3/174, 2003, Warszawa.
- [15] Ekert, K., *Analysis of Particulate Matter Emission Changes with Raps Fuel Powered of Diesel Engine*, 30th International Scientific Conference on Internal Combustion Engines.

KONES 2004, September 12-17, 2004, Zakopane, Poland. Journal of KONES. Internal Combustion Engines, Vol. 11, No. 1-2, Warsaw, 2004.

- [16] Ekert, K., Analiza struktury emisji spalin w zależności od obciążeń eksploatacyjnych silników, Sprawozdanie Instytutu Lotnictwa nr BK 3.45.235/2005.

