Impact of Fuel Composition on the Emission of Regulated Pollutants and Specific Hydrocarbons from a SI Engine

E. ZERVAS
Dr Chemical Engineer

X. MONTAGNE
Dr Chemical Engineer

J. LAHAYE
Professor of U.H.A.

Abstract
A spark ignition engine is used to determine the influence of fuel composition on the exhaust emissions of regulated pollutants and specific hydrocarbons. Two specific fuel matrixes are used: the first contains eight hydrocarbons and the second also four oxygenated compounds. Fuel aromatics increase the exhaust CO, HC and NOx. The addition of oxygenated compounds can decrease exhaust CO, HC and NOx up to 30%, 50% and 60% respectively. Under these conditions, the addition of 5% of 2-propanol is the most effective for the reduction of CO, the addition of 20% of ethanol for the reduction of HC and this of 5% of methyl-tri-butyl-ester (MTBE) for the NOx. The influence of fuel composition on the emission of more than 20 individual hydrocarbons is also presented. The emissions of all HC generally decrease with the addition of oxygenated compounds, except sometimes in the case of methane, ethane, ethylene, propylene, isobutene and cyclohexane, which increase. The percentages of these HC in the exhaust gas of the commercial fuel are calculated. Several models correlating the exhaust concentration of these pollutants with the fuel composition are also presented.

1. INTRODUCTION

Fuel composition is one of the major parameters for the gas concentrations of exhaust pollutants of spark ignition engines. The correlations between fuel composition and exhaust concentration of the three regulated pollutants, CO, HC and NOx, are presented in some articles [1, 2, 3], but most of these authors look for the correlations between families of fuel components (paraffins, olefins, aromatics,...) and exhaust pollutants. Even if in some cases the correlations between some fuel components and some pollutants are studied [2] the detailed correlations between each fuel component and each exhaust regulated pollutant or individual hydrocarbons are not presented yet. The addition of oxygenated compounds into gasoline is also proposed to decrease exhaust emissions. The main oxygenated compounds studied are methanol [4], ethanol [4, 5] and MTBE [6]. The addition of oxygenated compounds, as ethanol, produced from renewable biological sources, can also decrease the emission of carbon dioxide, which is considered today as one of the factors for the global climate changes. Even if the addition of oxygenated compounds decreases generally the CO and HC emissions, it is not certain that the air quality improves. In one study, an increasing air quality, for CO, HC and NOx, is observed after the introduction or increase of oxygenate content [7], in another one, atmospheric NOx does not change [8]. The addition of oxygenated compounds increases the exhaust emission of other non-regulated pollutants. For example, the addition of methanol increases exhaust formaldehyde and that of ethanol increases exhaust acetaldehyde emissions [5, 9], which are more reactive in the atmosphere than their parent alcohols [10]. The addition of oxygenated compounds also increases the exhaust emission of organic acids [9].

This paper presents the influence of fuel on the emission of regulated pollutants and individual hydrocarbons from a SI engine. Two specific fuel matrixes containing eight hydrocarbons and four oxygenated compounds are used for this study. A comparison of the oxygenated fuels performance is also presented. Based on the obtained results, some models correlating the exhaust pollutants with the fuel composition are constructed.

Submitted: Oct. 24, 2002 Accepted: Dec. 3, 2004

2. EXPERIMENTAL SECTION

A *Cooperative Fuel Research Committee* (CFR) spark ignition engine was used for these tests. This engine is a small monocylinder engine (displacement: 611 cm^3, bore: 8.255 cm, stroke: 11.43 cm) used for the octane number determination. Stoichiometric conditions were used for these tests (λ is determined from the exhaust gas analysis, using five gases: CO_2, CO, HC, NOx and O_2) and all other engine parameters were kept constant (speed: 900 min^{-1}, compression ratio: 6:1, indicated mean effective pressure: 4.5 10^5 Pa). Modern engines emit lower pollutant concentrations than the CFR engine, but this one allows the determination of the most important correlations between fuel composition and exhaust emissions of regulated pollutants and HC. It is known that catalytic converter has not the same oxidation efficiency for each pollutant [11] and as the subject of this work was to find out the above correlations, no catalytic converter was used.

Two fuel matrixes were adopted in this study. The

first one (synthetic fuels matrix, table 1) contains eight hydrocarbons: n-hexane, 1-hexene, cyclohexane, n-octane, isooctane (2,2,4-trimethylpentane), toluene, o-xylene, and ethyl-benzene (ETB), while the second one (oxygenated fuels matrix, table 2) contains also four oxygenated compounds: methanol, ethanol, 2-propanol, and MTBE. An experimental design, specially adapted for mixtures, is used to determine each component quantity in the blend of synthetic fuels [12]. To avoid a high dispersion in physical properties of the fuels used, an alkylate, containing basically isooctane but also 1.5% of benzene, was used as the base fuel for these blends. The reference fuel R contains an equal content of each of the eight compounds, while the other fuels contain 42% of a major component. The oxygenated matrix was obtained by the addition of 5% or 20% of one of the four oxygenated compounds to the fuel R. Two simple fuels were also used: iC8p, which is pure isooctane and iC8T, which is a mixture of 80% of isooctane and 20% of toluene. These fuels allow the study of the addition of an aromatic component to an alkylate basis. Finally, a commercial gasoline was also tested. The chemical composition and physical properties of these fuels are quite different of the commercial ones, but these matrixes allow the study of the influence of the fuels chemical composition on the emission of regulated pollutants. CO, HC and NOx emissions are not measured in the case of the commercial fuel. More details about these fuels are presented elsewhere [9].

CO was analyzed by non-dispersed IR, nitrogen oxides by chemiluminescence and total HC by a FID. Exhaust individual HC were analyzed on line by GC/FID. A standard solution containing 25 hydrocarbons (methane, ethane, ethylene, propane, propylene, acetylene, isobutane, 1-butene, cis-2-butene, isobutene, trans-2-butene, butane, isopentane, pentane, 1,3 butadiene, cyclohexane, hexane, 1-hexene, benzene, isooctane, octane, toluene, ethylbenzene, o-xylene, isopropylbenzene) was used for the chromatograph calibration and for the identification of each hydrocarbon. This method allows a good separation of the C_1 to C_9 compounds with no interference. The detailed conditions are presented elsewhere [9].

Five identical points of the fuel R were used to evaluate the repeatability of the engine and the analytical method. All tests were doubled and average values were used. The CO, HC and NOx relative standard deviation (rsd) is 3.5, 8.5 and 12.5% respectively, while it is less than 20% for most of the HC detected (the rsd exceeds 20% only in one case).

A quantitative model relating the exhaust concentration (in ppmv) with the contents of the fuel components (in % of volume) is searched for each pollutant: *Exhaust Pollutant = a Fuel Component1 + b Fuel Component2 +....* Using all experimental points, the r^2, *a* and *b* of the lines *«Predicted Values» = a «Experimental Values» + b* are estimated.

	C6	C6=	CC6	C8	IC8	T	o-X	ETB	R
Hexane	42	2	2	2	2	2	2	2	7
1-hexene	2	42	2	2	2	2	2	2	7
cyclohexane	2	2	42	2	2	2	2	2	7
n-octane	2	2	2	42	2	2	2	2	7
Isooctane	2	2	2	2	42	2	2	2	7
toluene	2	2	2	2	2	42	2	2	7
o-xylene	2	2	2	2	2	4	42	2	7
ETB	2	2	2	2	2	2	2	42	7
alkylate	44	44	44	44	44	44	44	44	44
RON	63.7	83.7	88.7	43.6	93.8	101.3	96.6	100	85.2

Table 1: Chemical analysis and octane number of the synthetic fuel matrix (% vol).
Πίνακας 1: Χημική ανάλυση και αριθμός οκτανίων της συνθετικής μήτρας καυσίμων (% κατ' όγκο).

	M5	E5	IP5	MTBE5	M20	E20	IP20	MTBE20
Methanol	5	-	-	-	20	-	-	-
Ethanol	-	5	-	-	-	20	-	-
Isopropanol	-	-	5	-	-	-	20	-
MTBE	-	-	-	5	-	-	-	20
Fuel R	95	95	95	95	80	80	80	80
RON	89.4	90.4	87.5	86.8	98.6	97.4	96.6	93.1

Table 2: Chemical analysis and octane number of the oxygenated fuel matrix (% vol).
Πίνακας 2: Χημική ανάλυση και αριθμός οκτανίων της οξυγονωμένης μήτρας καυσίμων (% κατ' όγκο).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Emissions of regulated pollutants from synthetic fuels

Aromatics [1, 2] and octane enhance exhaust CO, while isooctane, 1-hexene, n-hexane and cyclohexane decrease it (figure 1). Other authors present a smaller difference by the increase of aromatic content on the CO emissions on the European driving cycle [13]. The emission of exhaust hydrocarbons is enhanced by fuel aromatics [1, 2] except ETB, and decreased by all other fuel components (figure 1). Another author presents a smaller influence on exhaust HC by the increase of aromatic fuel content on the European driving cycle [13]. Hexane, toluene, o-xylene and ethylbenzene enhance very slightly exhaust NOx (figure 1) [1, 2, 13], while the lowest concentrations come from 1-hexene. The exhaust temperature of aromatic fuels is higher than that of the other fuels, so NOx emission is higher [14]. For the three pollutants, aromatics increase exhaust emissions while 1-hexene and cyclohexane produce the less ones.

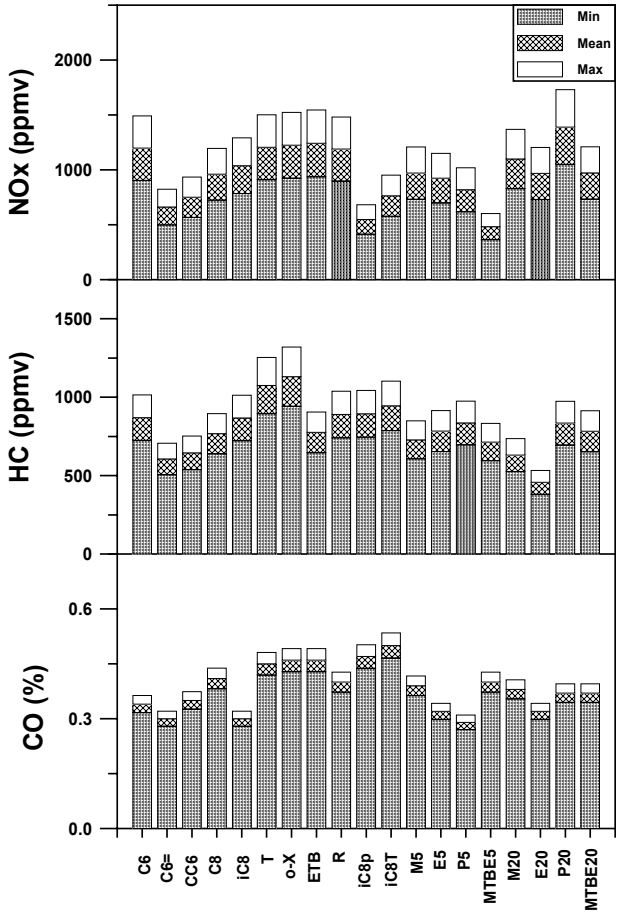

Figure 1: Exhaust concentration of CO, HC and NOx.
Σχήμα 1: Συγκέντρωση CO, HC και NOx στα καυσαέρια.

3.2. Emissions of regulated pollutants from oxygenated fuels

Figure 1 shows that CO emission decreases 2.5-5% due to the addition of oxygenated compounds into fuel *R* [4], with no significant differences between *M5* and *M20* fuels. The addition of 5 or 20% of ethanol decreases exhaust CO by 20% [4, 15]. In the case of P5 fuel, the addition of 2-propanol decreases exhaust CO by 28%, against 8% in the case of the *P20* one [4]. The addition of MTBE decreases slightly the emission of CO (less than 8%, [1, 4]). Literature presents that a significant decrease of exhaust CO from the addition of MTBE occurs only under high engine loads [6]. Comparing these four oxygenated compounds, the most effective fuel is *P5* with a decrease of 28%, followed by *E5* (-20%), while the addition of methanol or MTBE decreases exhaust CO very slightly. The decrease of exhaust CO due to the addition of oxygenated compounds is more important than the percentage of this compound in the fuel. This statement indicates that the decrease of exhaust CO comes not only because of a dilution of the fuel, but also that the addition of oxygenated compounds enhances the combustion of CO in the cylinder or during the post-combustion processes.

Exhaust HC decreases up to 18% by the addition of 5% of methanol and 29% using the *M20* fuel (figure 1) [4]. The addition of ethanol, decreases exhaust HC by 12% and 48% respectively for the *E5* and *E20* fuels [3, 4, 15]. The addition of 2-propanol has a small effect on exhaust HC: a decrease of only 6% [4]. The addition of MTBE decreases exhaust HC by 20% and 12% respectively for the *MTBE5* and *MTBE20* fuels [1, 3, 4]. Literature presents that a significant decrease of exhaust HC from the addition of MTBE occurs only under high engine loads [6]. The most effective fuel for the decrease of exhaust HC is *E20*, which decreases them almost by 50%, followed by *M20* with a decrease of 30%. The decrease of exhaust HC is more than 5% in the case of low content oxygenated fuels, indicating that the addition of an oxygenated compound enhances the combustion of HC or their post-oxidation. This is not always the case concerning the addition of 20% of an oxygenated compound. The addition of methanol or ethanol generally decreases exhaust HC more than 20% while this of 2-propanol or MTBE decreases them less, indicating that only the first two oxygenated compounds enhance the combustion of HC.

The addition of, 5 or 20% of methanol decreases exhaust NOx by 18% and 7% respectively (figure 1) [4]. The addition of 5% or 20% of ethanol decreases exhaust NOx by 22% and 19 % respectively [3, 4]. The addition of 2-propanol decreases exhaust NOx by 31% in the case of P5 fuel, while it increases them by 17% in the case of the P20 one [4]. The addition of 5% or 20% of MTBE decreases exhaust NOx by 60% and 18% respectively. Literature presents scattered results. In a case, the use of a *MTBE15* fuel decreases exhaust NOx by of 7-12% [16]; in another, the addition of MTBE

does not decrease significantly NOx emissions [3]; in a third one, an increase is even obtained [4]. These differences can be explained by the different techniques used for the precise determination of λ. Generally, the addition of 5% of one of the four oxygenated compounds decreases exhaust NOx more than the addition of 20% (except for the addition of ethanol, where the decrease is about the same). Among the four low content oxygenated fuels used, the most effective one for the decrease of NOx is *MTBE5* (59%), followed by *P5* (31%), *E5* (22%) and *M5* (around 18%).

The above results show that the use of an oxygenated fuel must take into account the global decrease of the three pollutants; the most effective fuel for the CO reduction is *P5*, while *E20* is for HC and *MTBE5* for NOx.

3.3. Models

The linear models are not very good in the case of CO, HC and NOx emissions. Their r^2 are very low (less than 0.7), indicating than the correlations between the exhaust concentrations of regulated pollutants and fuel composition are not linear. The links between exhaust concentration and physical properties of the fuels (octane number, distillation curves, ...) were also tested, but the obtained results were also poor.

3.4. Emission of individual HC

Methane is clearly enhanced by o-xylene, isooctane and n-hexane (figure 2), while all other fuel components decrease it. Fuel *iC8T* emits less methane than *iC8*, indicating that toluene produces less methane than isooctane. The addition of the four oxygenated compounds generally increases the emission of this pollutant [8, 17]. Two explanations can be given: oxygenated compounds produce more methane than the fuel components they replace, or, as they enhance the oxidation of heavier hydrocarbons, they facilitate the production of methane, which is near the end of the combustion process, just before the CO formation. No clear tendency can be observed between the high and low oxygenated content fuels. The commercial fuel emits about the same concentration as fuel R. Ethane is clearly enhanced by the three straight chain hydrocarbons used (hexane, 1-hexene, octane), but also by cyclohexane (figure 2). This pollutant is not detected in the exhaust gas of pure isooctane or isooctane/toluene. The low content oxygenated fuels generally increase its exhaust concentration, while the high-oxygenated content ones generally decrease it. Ethanol blended fuels don't increase exhaust ethane, indicating that ethanol is rather oxidized to other products than to ethane. Commercial fuel emits less ethane than fuel R due to the lower content of straight chain hydrocarbons. As methane and ethane are the final products of a series of reactions, their exhaust concentration is not directly linked with the fuel composition and no such model is found.

Straight chain hydrocarbons (octane, hexane and 1-hexene) are the fuel compounds enhancing the most the formation of ethylene (figure 2) [2], due to the C_2 radicals formed from β-scissions. Cyclohexane and isooctane also enhance its formation [18]. The addition of toluene to pure isooctane decreases the concentration of ethylene, but less than 20%, indicating that it enhances slightly the formation of this pollutant [18]. The addition of methanol, ethanol and MTBE decreases the concentration of ethylene [8, 15], but this of 2-propanol increases it. Commercial fuel produces more ethylene than fuel *R*, due to a balance between straight chain and aromatic hydrocarbons between the two fuels. According to the ethylene model, the majority of this pollutant comes from fuel octane (25.3%), hexane (19.6%), 1-hexene (18.2%) and cyclohexane (15.3%), followed by isooctane, ETB, 2-propanol and o-xylene (table 3). In accordance with the previous remarks, the main sources of ethylene are the straight chain hydrocarbons.

Figure 2 shows that, as all fuels emit comparable concentrations, exhaust acetylene comes from almost all fuel components or from a component of the alkylate, like benzene. Toluene produces less acetylene than alkanes or alkenes, and its addition to pure isooctane decreases its exhaust concentration. Literature presents that this pollutant is produced from fuel aromatics [8]. Straight chain hydrocarbons produce more acetylene than other fuel compounds due to β-scissions. The addition of oxygenated compounds decreases the exhaust concentration of this pollutant [14]. These decreases are generally more important than the content of the oxygenated compound, indicating that the addition of an oxygenated compound produces less acetylene, not only because of the fuel dilution but also because of its contribution to the HC oxidation. The commercial fuel produces slightly more acetylene than fuel R. The model constructed demonstrates that the majority (80%) of acetylene comes from fuel benzene. As benzene is found in almost equal content in all fuels, exhaust concentration of acetylene is almost equal in all fuels. All other sources are less important, their participation is 0.8-3.4 % each (table 3).

The exhaust concentration of propane, butane, cis and trans-2-butene is very low. These results are very scattered and not presented here. Propylene is mainly enhanced by fuel isooctane [2, 18], 1-hexene, octane and hexane (figure 3). Aromatics produce less propylene than alkanes or alkenes [2], and the addition of toluene to isooctane decreases its exhaust concentration. The addition of 2-propanol increases the exhaust concentration of propylene: *P5* fuel increases it by 13% while the *P20* one by 20%. Exhaust propylene is linear with the content of 2-propanol in the fuel. The other three oxygenated compounds decrease exhaust propylene by 1-9% for the low oxygenated content fuels, and 1-42% for

				Fuel component										
Pollutant	r^2	*a*	*b*	**C6**	**C6 =**	**CC6**	**C8**	**IC8**	**B**	**T**	**o-X**	**ETB**	**P**	**MTBE**
Ethylene	0.917	0.979	4.338	19.6	18.2	15.3	25.3	6.9			3.6	5.6	5.5	
Acetylene	0.967	0.967	1.576	2.0	2.4	3.2	3.4	3.1	79.7	0.8	2.3	3.1		
Propylene	0.940	0.950	0.948	13.3	20.0	3.7	15.6	24.1					23.3	
1-Butene	0.943	0.970	0.021	32.8	21.2	2.2	36.3	9.6						
Isobutane	0.743	0.780	0.440					100						
Isobutene	0.953	1.04	1.07					44.4						55.6
1,3 Butadiene	0.940	0.958	0.110	3.8	19.7	50.5	10.7	4.0			11.3			
Pentane	0.943	0.923	0.038	100[1]										
1-Pentene	0.925	0.922	0.035	99[2]				1						
Hexane	0.979	0.985	0.001	100										
1-Hexene	0.953	0.909	0.273		71.07	27.20	1.72							
Cyclohexane	0.965	0.982	0.259			80.4			3.3	4.5	5.5	6.2		
Octane	0.971	0.951	0.202				100							
Isooctane	0.978	0.978	0.190					100						
Benzene	0.95	0.96	0.23			2.2			81.7	4.9	4.8	6.5		
Toluene	0.979	0.99	-0.09							66.8	25.9	7.3		
ETB	0.980	0.98	0.09							6.9	8.0	85.1		
o-Xylene	0.980	0.96	-0.84								100			
IPB	0.985	0.96	0.11							4.1	15	80.7		

Table 3: Model coefficients for each exhaust hydrocarbon. Percentages of participation of each fuel component and r^2, a and b of the lines «Predicted Values» = a «Experimental Values» + b. [1]: Pentane, [2]: isopentane.

Πίνακας 3: Συντελεστές των μοντέλων για κάθε υδρογονάνθρακα. Ποσοστά (%) της συμμετοχής του κάθε συστατικού του καυσίμου και r^2, a και b των γραμμών «Προβλεπόμενες τιμές» = a «Πειραματικές τιμές» + b. [1]: Πεντάνιο, [2]: ισοπεντάνιο.

the high content ones [8]. Commercial fuel produces about the same concentration as fuel R. The model shows that the most important source of propylene is fuel isooctane (24.1%), followed by 2-propanol (23.3%), 1-hexene (20.0%), octane (15.6%), hexane (13.3%) and cyclohexane (3.7%, table 3).

Exhaust isobutane is clearly enhanced by fuel isooctane (figure 3). The addition of 20% of toluene to pure isooctane decreases the emissions of this pollutant by about 20%, indicating that toluene does not produce it at all. All the other synthetic fuels produce about the same quantity of this pollutant due to the same content of isooctane. The addition of oxygenated compounds generally decreases its exhaust concentration. It is not clear if MTBE enhances this pollutant; the MTBE5 fuel decreases exhaust isobutane by 37%, while the MTBE20 one increases it by 30%. Commercial fuel produces less isobutane than fuel R because of its lower content of isooctane. The model: *Exhaust Isobutane = a Fuel Isooctane* is constructed, but it is not very good, the r^2 of the line *Predicted Values= a Experimental Values + b_1*, is only 0.743 (a = 0.78 and b = 0.44). The addition of MTBE or of a constant, or even of other fuel components, does not improve it, indicating that this pollutant must have other sources, not directly linked with the initial fuel composition.

1-Butene is mainly enhanced by fuel straight chain HC (n-octane and 1-hexene) and isooctane (figure 3). The addition of oxygenated compounds decreases exhaust 1-butene [8]; high oxygenated content fuels decrease it more than the low content ones (MTBE excepted). Commercial fuel produces less 1-butene than fuel *R* because it has a lower content of its precursors. Our model shows that exhaust 1-butene is formed from fuel octane (36.3%), hexane (32.8%), hexene (21.2%) and isooctane (9.6%).

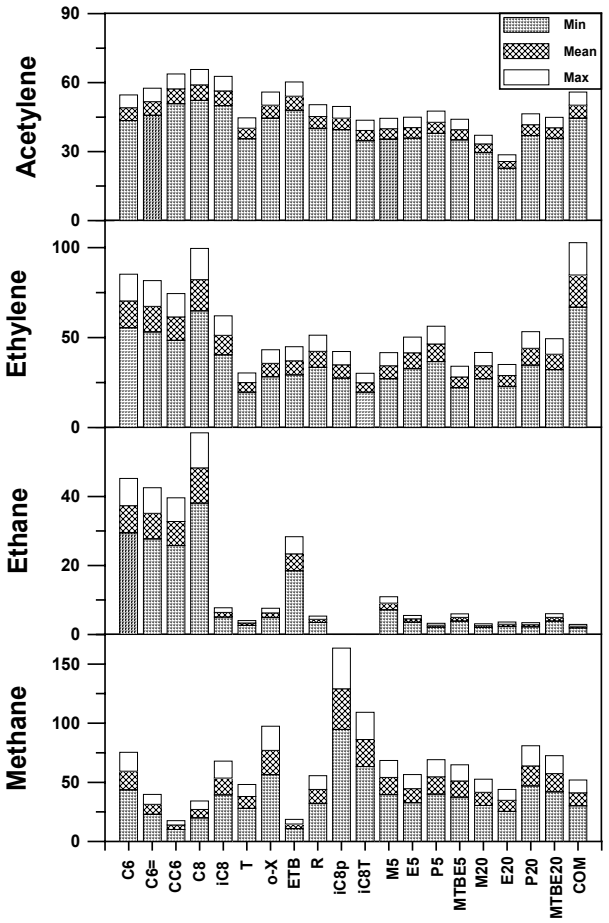

Figure 2: Exhaust concentration of methane, ethane, ethylene and acetylene (in ppmv).

Σχήμα 2: Συγκέντρωση του μεθανίου, αιθανίου, αιθυλενίου και προπυλενίου στα καυσαέρια (σε ppmv).

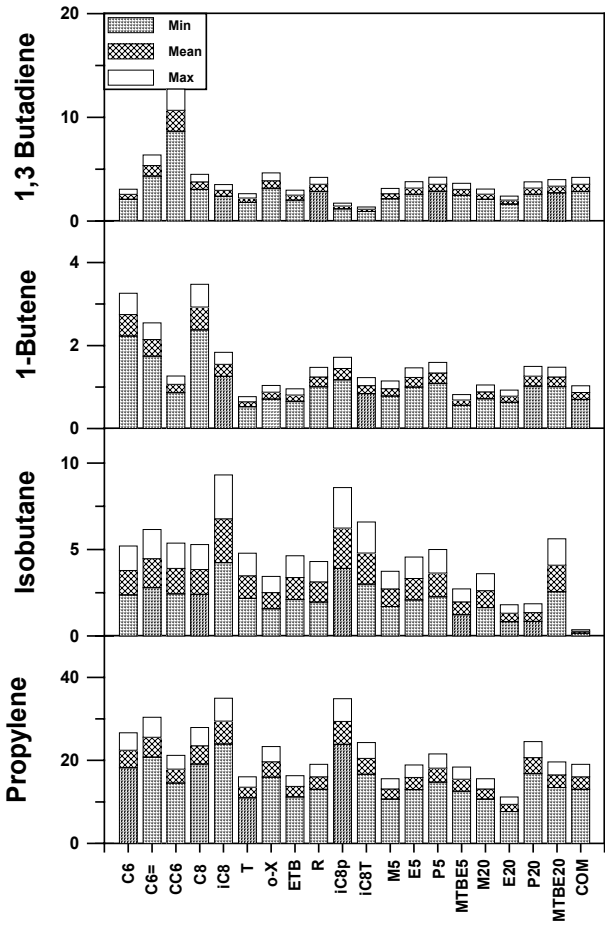

Figure 3: Exhaust concentration of propylene, isobutane, 1-butene and 1,3 butadiene (in ppmv).

Σχήμα 3: Συγκέντρωση του προπυλενίου, ισοβουτανίου, 1-βουτενίου και 1,3 βουταδιενίου στα καυσαέρια (σε ppmv).

1,3 Butadiene is mainly enhanced by fuel cyclohexane [2] and 1-hexene (figure 3). Other fuel compounds must also participate to its formation: pure isooctane [2] and toluene/isooctane produce low concentrations of this pollutant and o-xylene slightly enhances it. Generally, the addition of 5% of an oxygenated compound decreases its concentration by 1-25%, this of 20% by 5-43% [15], while this of MTBE increases it [8]. Commercial fuel produces about the same exhaust concentration as fuel R. More than the half of exhaust 1,3 butadiene comes from fuel cyclohexane (50.5%); the other sources are 1-hexene (19.7%), o-xylene (11.3%), octane (10.7%), isooctane (4.0%) and hexane (3.8%).

As isobutane, exhaust isobutene is clearly enhanced by fuel isooctane [2], while all the other synthetic fuels emit the same concentrations (figure 4). The addition of methanol and ethanol decreases its emissions: the first decreases it by about 20% while the second by 1-43%. 2-Propanol blended fuels produce about the same quantity as fuel R, while these of MTBE increase the emission of isobutene [8], indicating that this fuel component participates to its formation. Commercial fuel produces less isobutene than fuel R because of its lower content of isooctane. Most of the half (55.6%) of this pollutant comes from fuel MTBE and the rest from isooctane, while the addition of other fuel components does not improve this model. Contrary to isobutane, MTBE clearly participates to the formation of isobutene.

All synthetic fuels tested produce about the same quantity of n-pentane (figure 4). As alkylate contains 0.2% of pentane, it seems that this is the only source of this pollutant. The addition of oxygenated compounds decreases the exhaust emission of n-pentane by 20-40% in the case of the low oxygenated content fuels, and more, 29-60%, in the case of the high oxygenated content ones. Commercial fuel produces less pentane than the fuel *R* due to its lower pentane content.

Isopentane is mainly enhanced by isooctane (figure 4). Fuel iC8T produces about 80% of the fuel iC8, indicating that toluene does not produce this pollutant. All the other

synthetic fuels produce less isopentane than fuel R because of their lower content of isooctane. All these fuels produce about the same quantity of this pollutant due to the same content of isooctane and isopentane in the alkylate. The addition of oxygenated compounds decreases the exhaust emission of this pollutant by 19-37% in the case of the low content oxygenated fuels, and more, 20-45% in the case of the high content ones. The exhaust concentration of isopentane is comparable for commercial and R fuels, due to their comparable content of isopentane. The model: *Exhaust Isopentane = a Fuel Isopentane + b Fuel Isooctane* shows that the quasi totality of exhaust isopentane comes from fuel isopentane; isooctane contributes by only 1.0%. The addition of other fuel components does not improve this model, indicating that fuel's isopentane and isooctane are the only sources of this pollutant.

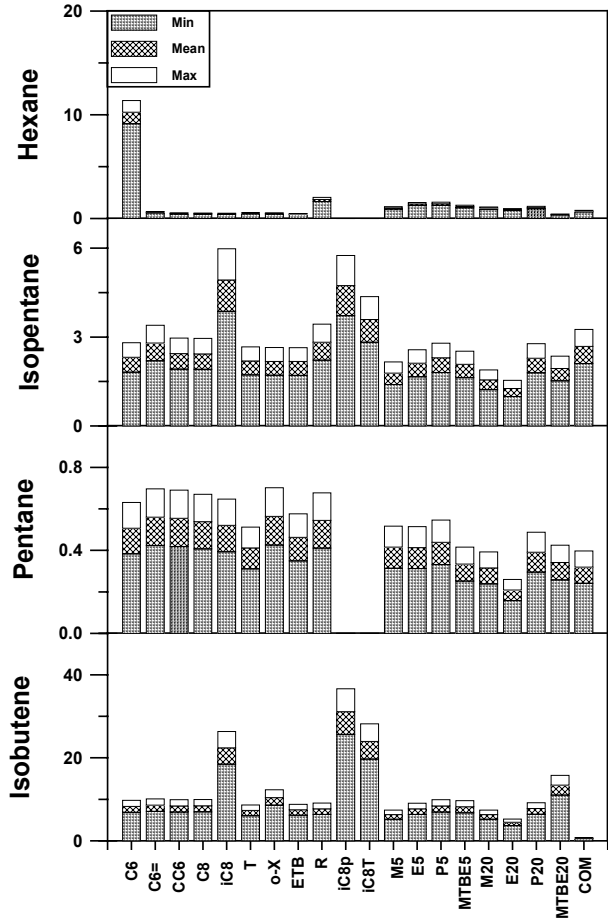

Figure 4: Exhaust concentration of isobutene, pentane, isopentane and hexane (in ppmv).

Σχήμα 4: Συγκέντρωση του ισοβουτανίου, πεντανίου, ισοπεντανίου και εξανίου στα καυσαέρια (σε ppmv).

Exhaust hexane is enhanced only by fuel hexane (figure 4) [19]. Octane does not enhance the production of this pollutant, meaning that this latter is not produced by this fuel component after a β-scission. All the other fuels produce lower quantity of this pollutant than fuel R, due to lower hexane content. The addition of oxygenated compounds decreases the exhaust concentration of this pollutant [15, 17] by 23-44% for the low oxygenated content fuels and 46-80% for the high content ones. Exhaust 1-hexene is enhanced by fuel 1-hexene and cyclohexane and slightly by n-octane (figure 5). As fuel *C6* does not enhance its production, this pollutant is not produced from n-hexane after an H extraction. All other fuels, including the commercial one, produce less hexane than fuel R due to lower contents of its precursors. The addition of 5% of oxygenated compounds decreases its exhaust concentration from 11 to 65%, while the addition of 20% decreases it more: from 43 to 80%. According to our model, the majority (71.1%) of 1-hexene comes from fuel 1-hexene; the rest comes from cyclohexane (27.2%) and octane (1.7%, table 3).

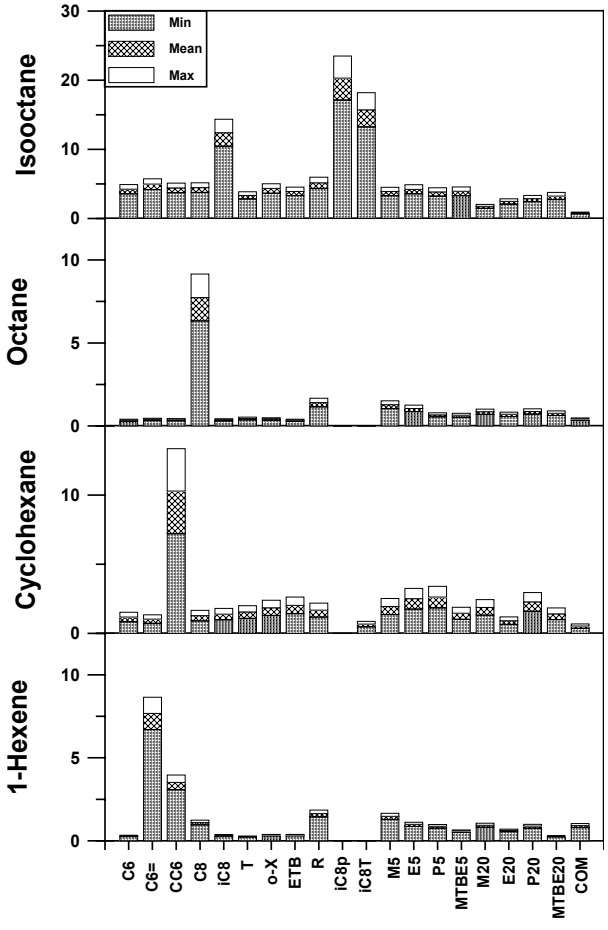

Figure 5: Exhaust concentration of 1-hexene, cyclohexane, octane and isooctane (in ppmv).

Σχήμα 5: Συγκέντρωση του 1-εξενίου, κυκλοεξανίου, οκτανίου και ισοοκτανίου στα καυσαέρια (σε ppmv).

Figure 5 shows that exhaust cyclohexane is principally a product of unburned fuel, but aromatics also enhance its formation. Fuel *iC8T* produces some cyclohexane comparing to pure isooctane that does not produce it at all, confirming the previous remark. As cyclohexane slightly enhances the formation of benzene [9], the inverse reaction must also be

possible. Commercial fuel produces slightly less exhaust cyclohexane than fuel R; cyclohexane content of the first fuel is lower than this of the latter one, but its higher content of aromatics equilibrates partially this difference. The addition of the first three oxygenated compounds enhances the formation of cyclohexane (except for *E20* fuel), especially in low contents. This addition enhances the oxidation of fuel aromatics, increasing consecutively the exhaust concentration of cyclohexane. Contrary to the other three oxygenated compounds, MTBE decreases the exhaust concentration of cyclohexane. According to our model, the majority (80%) of cyclohexane comes from fuel cyclohexane, but aromatics contribute by 3-6% each (table 3).

Figure 5 shows that exhaust octane is enhanced only by fuel octane [19]. The addition of oxygenated compounds decreases its exhaust concentration by 10-45% in the case of the low oxygenated content fuels and 40-55% in the case of the high content ones. Exhaust isooctane is enhanced only by fuel isooctane (figure 5 [19]. The addition of 20% of toluene to pure isooctane decreases the exhaust concentration of this pollutant by about 20%. All the other fuels produce less isooctane than fuel *R* due to lower isooctane fuel content. The addition of oxygenated compounds decreases exhaust concentration of isooctane by 19-25% in the case of the low oxygenated content fuels and 37-66% in the case of the high content ones.

Exhaust benzene is clearly produced from fuel aromatics (figure 6) [2, 9, 20]. Pure isooctane does not produce detectable concentrations of benzene. The addition of toluene to isooctane produces significant amounts of benzene. Cyclohexane also enhances the formation of this pollutant [2, 9], but less than aromatics do. Commercial fuel produces more benzene than fuel *R* due to its higher content of aromatics. The addition of oxygenated compounds decreases the concentration of benzene [6, 8, 15] by 5-29% in the case of the low oxygenated content fuels and 13-60% in the case of the high content ones. The majority (82%) of exhaust benzene comes from fuel benzene; the other sources are *ETB*, toluene, o-xylene and cyclohexane. This model shows that the specific weight of fuel benzene is the most important, but the majority of exhaust benzene comes from the other aromatics due to their high content in the fuel. Kameoka [18] presents the following model B=0.56B+0.05 T+0.04X+0.08ETB (in C basis).

Exhaust toluene is enhanced by fuel aromatics (figure 6) [9], while the non-aromatic fuel components do not produce it at all. The addition of toluene to isooctane produces significant exhaust concentrations of this pollutant comparing to pure isooctane that does not produce it at all. Fuel *ETB* enhances exhaust toluene, even if its exhaust concentration is lower than the *R* one. The explanation is that fuel *R* contains 7% of toluene that gives more exhaust concentration of ETB than the 42% of ETB of the corresponding fuel. The addition of oxygenated compounds decreases exhaust toluene [8, 15, 17] by 11-39% in the case of the low oxygenated content fuels and more, 24-62%, in the case of the high content ones. Commercial fuel produces more toluene than fuel *R* due to its higher aromatic content. The two thirds of the exhaust concentration of this pollutant come from fuel toluene; fuel o-xylene contributes with 26% and the rest comes from fuel ETB. Benzene is not statistically significant for this model. Kameoka [18] presents that exhaust toluene is linear with fuel xylenes and ETB.

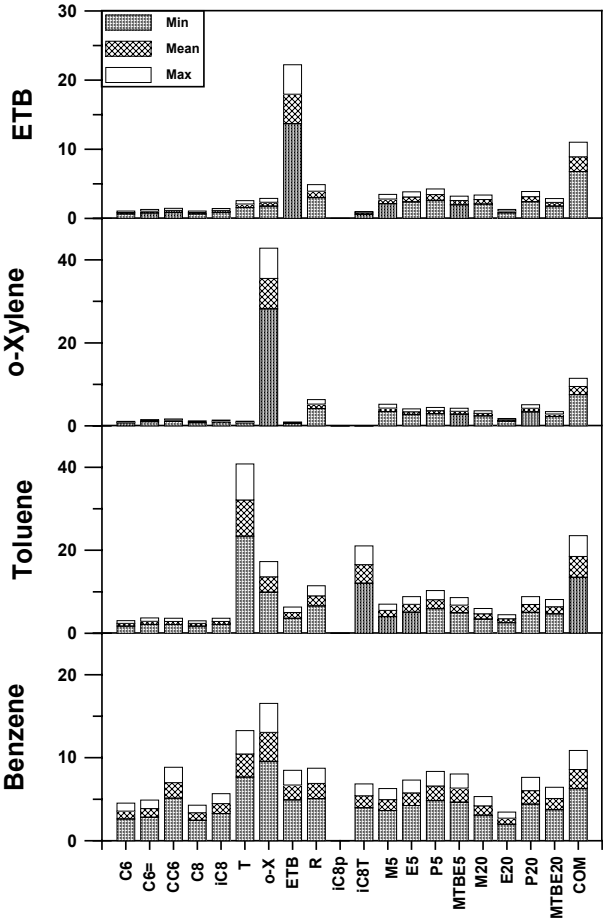

Figure 6: Exhaust concentration of benzene, toluene, o-xylene and ethylbenzene (in ppmv).

Σχήμα 6: Συγκέντρωση του βενζολίου, τολουολίου, εθυλοβενζολίου και ο-ξυλολίου στα καυσαέρια (σε ppmv).

Exhaust ETB is mainly produced from fuel ETB (figure 6) [9]. The addition of toluene to isooctane produces some ETB comparing to pure isooctane that does not produces it all, indicating that toluene enhances the formation of this pollutant. The addition of oxygenated compounds to fuel R decreases exhaust ETB [8] by 13-35% in the case of low oxygenated content fuels, and more, 21-71% in the case of the high content ones. Commercial fuel produces more ETB than fuel *R* due to its higher content of ETB. The 85% of exhaust ETB comes from fuel ETB; the rest comes from toluene and o-xylene. Benzene is not statistically significant to this model. Kameoka [18] presents that exhaust ETB is linear with fuel ETB.

Table 4: Percentage of each exhaust HC over all exhaust HC (in % ppmC) for the commercial fuel (COM) and maximum exhaust percentage.

Πίνακας 4: Ποσοστά κάθε υδρογονάνθρακα σε σχέση με τις συνολικές εκπομπές υδρογονανθράκων (σε % ppmC) για το εμπορικό καύσιμο (COM) και μέγιστη συγκέντρωση στα καυσαέρια.

Pollutant	***% COM***	**max %**	**Fuel**
Methane	5.0	17	*iC8*
Ethane	0.5	13.6	*C8*
Ethylene	19.2	23.1	*C8*
Acetylene	11.4	16.6	*C8*
Propylene	5.4	11.7	*IC8*
Isobutane	0.12	3.4	*IC8*
1-Butene	0.4	1.6	*C8*
Isobutene	0.28	16.8	*iC8*
cis-2-Butene	0.15	0.25	*CC6e*
trans-2-Butene	0.31	0.321	*CC6*
1,3 Butadiene	1.6	5.9	*CC6*
Pentane	0.18	0.49	*R*
Isopentane	0.92	3.2	*iC8*
Hexane	0.48	8.7	*C6*
1-Hexene	0.62	6.5	*C6=*
Cyclohexane	0.36	8.5	*CC6*
Octane	0.37	8.7	*C8*
Isooctane	0.74	22.9	*IC8*
Benzene	5.8	9.4	*T*
Toluene	14.6	33.5	*T*
ETB	8.1	19.2	*ETB*
o-Xylene	8.6	28.2	*o-X*
IPB	2.8	10.7	*ETB*

Exhaust o-xylene is only a product of the unburned fuel (figure 6) [19]. All the other synthetic fuels produce less than fuel *R*, while commercial fuel produces more due to its higher o-xylene content. The addition of oxygenated compounds to fuel R decreases exhaust o-xylene [8] by 19-36% in the case of low oxygenated content fuels, and more, by 20-71% in the case of the high content ones.

Isopropylbenzene (iPB) comes mainly from fuel ETB [9], but other aromatics must produce minor quantities of this pollutant: *o-X* fuel produces about the same quantities than fuel *R*, while the *iC8T* one produces detectable concentrations of this pollutant comparing to pure isooctane where no exhaust isopropylbenzene is found. Commercial fuel produces more isopropylbenzene than this latter fuel due to its higher content of ETB. The addition of oxygenated compounds decreases exhaust iPB by 18-35% in the case of low oxygenated content fuels and 25-70% in the case of the high content ones. The 81% of exhaust iPB comes from fuel ETB; fuel o-xylene contributes by 15% and the remaining 4% comes from fuel toluene. Benzene does not participate to this model.

3.5. Percentage over all exhaust HC

Table 4 presents the percentage of each HC emitted from the commercial fuel (in ppmC). The most important exhaust HC is ethylene (19.2%) followed by toluene (14.6%) acetylene (11.4%), ETB and o-xylene (about 8% each), propylene (5.4%), benzene (5.8%) and methane (5.0%). These values can be more important in the case of the other synthetic fuels used, and can reach for example 23.1% in the case of the ethylene emitted from *C8* fuel, 9.4% in the case of the benzene emitted from *T* fuel, or almost 17% in the case of the isobutene emitted from the *iC8* one.

4. CONCLUSIONS

The main conclusions of this work are:

- Fuel aromatics increase the exhaust emission of the three regulated pollutants: CO, HC and NOx.
- The three regulated pollutants generally decrease with the addition of oxygenated compounds in the fuel. This decrease is not the same for the three pollutants: the best oxygenated fuel for the reduction of CO is *P5*, while the lower emissions of HC are achieved using the *E20* one and the *MTBE5* one for the NOx.
- Exhaust benzene is produced from fuel aromatics, but also from cyclohexane. Exhaust 1,3 butadiene is produced from fuel cyclohexane and 1-hexene. The emission of these two toxics decreases with the addition of oxygenated compounds.
- The addition of oxygenated compounds generally decreases the exhaust concentration of individual HC, but in some cases it increases it.

REFERENCES

1. Morgan T.D.B., den Otter G.J., Lange W.W., Doyon J., Barnes J.R., Yamashita T., **SAE Technical Paper Series 932678**, 1993.

2. Petit A., Montagne X., **SAE Technical Paper Series 932681**, 1993.

3. Reuter R.M., Benson J.D., Burns. V.R., Gorse R.A., Hochhauser A.M., Koehl W.J., Painter L.J., Rippon B.H., Rutherford J.A., **SAE Technical Paper Series 920326**, 1992.

4. Neimark A., Kholmer V., Sher E., **SAE Technical Paper Series 940311**, 1994.

5. Shifter I., Vera M., Diaz L., Guzman E., Ramos F., Lopez-Salinas E., **Environ. Scie. Technol.**, 2001, 10, 1893-1901

6. Poulopoulos S., Philippopoulos C. **Atmos. Environ.**, 2000, **34**, 4781-4786.

7. Kirchstetter T. W., Singer B.C., Harley R.A., Kendall G.R., Traverse

M., **Environ. Scie. Technol.**, 1999, 33, 318-328.

8. Kirchstetter T. W., Singer B.C., Harley R.A., Kendall G.R., Chan W., **Environ. Scie. Technol.**, 1996, 30, 661-670.

9. Zervas E., Montagne X., Lahaye J., **J. Air Waste Manag. Assoc.**, 1999, 49, 1304-1314.

10. Akutsu Y., Toyoda F., Tomina K.I., Yoshizawa F., Tamura M., Yoshida T., **Atmos. Environ.**, 1991, **25A**, 1383-1389.

11. Amon-Mιziθre, I., Castagna F., Prigent M., Pentenero A., **SAE Technical Paper Series 950932**, 1995.

12. Sado G., Sado M.C., **Experimental Design**, Ed. ANFOR, Paris, 1991.

13. DePetris C., Giglio V., Police G., Prati M. V., **SAE Technical Paper Series 932679**, 1993.

14. Quader A. A., **SAE Technical Paper Series 890623**, 1989.

15. Poulopoulos S.G., Samaras D.P., Philippopoulos C.J., **Atmos. Environ.**, 2001, **35**, 4399-4406.

16. Kisenyi J.M., Savage C.A., Simmonds A.C., **SAE Technical Paper Series 940929**, 1994.

17. Poulopoulos S.G, Philipopoulos C.J., **J Air & Waste Manag. Assoc.**,2001, **51**, 992-1000.

18. Kameoka A., Akiyama K., Hosoi K., **SAE Technical Paper Series 941866**, 1994.

19. Leppard W.R., Rapp L.A., Burns V.R., Gorse R.A., Knepper J.C., Koehl W.J., **SAE Technical Paper Series 920329**, 1992.

20. Gorse R.A., Benson J.D., Burns V.R., Hochhauser A.M., Koehl W.J., Painter L.J., Reuter R.M., Rippon B.H., **SAE Technical Paper Series 912324**, 1991

E. Zervas,
Dr Chemical Engineer - Institut Français du Pétrole, 1 et 4 avenue du Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison Cedex, France.
Present address: Renault - 1, Allée Cornuel, 91510 Lardy, France.
X. Montagne
Dr Chemical Engineer - Institut Français du Pétrole, 1 et 4 avenue du Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison Cedex, France.
J. Lahaye
Professor emeritus - Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Université de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France.

Εκτεταμένη περίληψη

Επίδραση της Σύστασης του Καυσίμου στην Εκπομπή Οριοθετημένων Ρύπων και Μεμονωμένων Υδρογονανθράκων από ένα Βενζινοκινητήρα

Ε. ΖΕΡΒΑΣ
Δρ Χημικός Μηχανικός

Χ. MONTAGNE
Δρ Χημικός Μηχανικός

J. LAHAYE
Καθηγητής Π.Α.Α.

Περίληψη
Ένας βενζινοκινητήρας χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης της σύνθεσης του καυσίμου στις εκπομπές των οριοθετημένων ρύπων και των μεμονωμένων υδρογονανθράκων. Δύο ειδικές μήτρες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν: η πρώτη περιέχει οκτώ υδρογονάνθρακες και η δεύτερη επίσης τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες του καυσίμου αυξάνουν την εκπομπή CO, HC και NOx. Η προσθήκη των οξυγονωμένων ενώσεων μπορεί να μειώσει το CO, τους HC και τα NOx μέχρι 30%, 50% και 60% αντίστοιχα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η προσθήκη 5% 2-προπανόλης είναι η πιο αποτελεσματική για τη μείωση του CO, η προσθήκη 20% αιθανόλης για τη μείωση των HC και 5% MTBE για τα NOx. Επίσης παρουσιάζεται η επίδραση της σύνθεσης του καυσίμου στην εκπομπή περισσότερων από 20 μεμονωμένους υδρογονανθράκες.ι Οι εκπομπές όλων των HC μειώνονται με την προσθήκη οξυγονωμένων ενώσεων, εκτός από μερικές φορές στην περίπτωση του μεθανίου, του αιθανίου, του αιθυλενίου, του προπυλενίου, του ισοβουτενίου και του κυκλοεξανίου, όπου αυξάνονται. Τα ποσοστά των HC στα καυσαέρια του εμπορικού καυσίμου επίσης υπολογίστηκαν. Διάφορα μοντέλα που συσχετίζουν τη συγκέντρωση αυτών των ρύπων με τη σύνθεση του καυσίμου παρουσιάζονται επίσης..

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύνθεση του καυσίμου είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τις εκπομπές ρύπων των βενζινοκινητήρων. Η προσθήκη οξυγονωμένων ενώσεων στη βενζίνη έχει προταθεί για να μειώσει τις εκπομπές. Αυτές οι ενώσεις, όπως η αιθανόλη, μπορούν να παραχθούν από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές και μπορούν επίσης να μειώσουν την εκπομπή του διοξειδίου του άνθρακα. Ακόμα κι αν η προσθήκη τους μειώνει γενικά τις εκπομπές CO και HC, δεν είναι σίγουρο ότι η ποιότητα του αέρα βελτιώνεται [7, 8], επειδή αυξάνει την εκπομπή άλλων μη-οριοθετημένων ρύπων (αλδεύδες, οργανικά οξέα). Αυτή η εργασία παρουσιάζει την επίδραση του καυσίμου στην εκπομπή των οριοθετημένων ρύπων και των μεμονωμένων υδρογονανθράκων από μια βενζινοκίνητη μηχανή εσωτερικής καύσης. Δύο ειδικές μήτρες καυσίμου, που περιέχουν οκτώ υδρογονάνθρακες και τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις χρησιμοποιούνται για την μελέτη αυτή. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, μερικά μοντέλα που συσχετίζουν τους ρύπους με τη σύνθεση του καυσίμου παρουσιάζονται.

Υποβλήθηκε: 24.10.2003 Έγινε δεκτή: 3.12.2004

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ένας κινητήρας CFR χρησιμοποιήθηκε για αυτή την εργασία. Αυτός ο κινητήρας είναι μια μικρή μονοκύλινδρη μηχανή (611 cm^3) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αριθμού οκτανίου. Στοιχειομετρικές συνθήκες χωρίς καταλυτικό μετατροπέα χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την μελέτη. Δύο μήτρες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν. Η πρώτη περιέχει οκτώ υδρογονάνθρακες (πίνακας 1), ενώ η δεύτερη περιέχει και τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις. Το καύσιμο αναφοράς R περιέχει ίσο ποσοστό από κάθε μια από τις οκτώ ενώσεις, ενώ τα άλλα καύσιμα περιέχουν 42% ενός πρωταρχικού συστατικού. Η οξυγονωμένη μήτρα αποκτήθηκε με την προσθήκη 5% ή 20% μιας από τις τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις στο καύσιμο R. Δύο απλά καύσιμα επίσης χρησιμοποιήθηκαν: iC8p, το οποίο είναι καθαρό ισοοκτάνιο και iC8T, το οποίο είναι ένα μίγμα 80% ισοοκτανίου και 20% τολουολίου. Τελικά, ένα εμπορικό καύσιμο εξετάστηκε. Το CO αναλύθηκε με IR, τα οξείδια αζώτου με chemiluminescence και οι συνολικοί HC με FID. Η ανάλυση των μεμονωμένων HC έγινε με GC/FID. Εικοσιπέντε υδρογονάνθρακες χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου και τον προσδιορισμό κάθε ένωσης. Η σχετική τυπική απόκλιση του CO, HC και NOx (rsd) είναι 3.5. 8.5 και 12.5% αντίστοιχα, ενώ είναι λιγότερο από 20% για τους περισσότερους από τους HC (το rsd υπερβαίνει 20% μόνο σε μια περίπτωση). Ένα γραμμικό μοντέλο που συσχετίζει τη συγκέντρωση των ρύπων των καυσαερίων με το ποσοστό των συστατικών του καυσίμου εξετάζεται για κάθε ένωση.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Εκπομπή οριοθετημένων ρύπων από τα συνθετικά καύσιμα

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες του καυσίμου και το οκτάνιο αυξάνουν το CO. Η εκπομπή των υδρογονανθράκων ενισχύεται από τις αρωματικές ουσίες του καυσίμου. Το εξάνιο και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες ενισχύουν πολύ ελαφρά την εκπομπή NOx. Οι αρωματικές ουσίες αυξάνουν τις εκπομπές και των τριών ρύπων ενώ το 1-εξένιο και το κυκλοεξάνιο παράγουν τις λιγότερες (σχήμα 1).

3.2. Εκπομπές οριοθετημένων ρύπων από οξυγονωμένα καύσιμα

Το σχήμα 1 παρουσιάζει ότι οι εκπομπές του CO μειώνονται με την προσθήκη οξυγονωμένων ενώσεων στο καύσιμο R. Συγκρίνοντας αυτές τις τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις, το αποτελεσματικότερο καύσιμο είναι P5 με μια μείωση του CO κατά 28%, ακολουθούμενο από το E5 (-20%), ενώ η προσθήκη της μεθανόλης ή του MTBE το μειώνει ελάχιστα. Οι HC μειώνονται και από τα οκτώ οξυγονωμένα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν. Το αποτελεσματικότερο καύσιμο για τη μείωσή τους είναι το E20 (μείωση κατά σχεδόν 50%), ακολουθούμενο από το M20 (30%). Η προσθήκη της μεθανόλης, αιθανόλης και MTBE μειώνει τα NOx, ενώ αυτό της 2-προπανόλης τα μειώνει στην περίπτωση του καυσίμου P5 και τα αυξάνει στην περίπτωση του P20. Μεταξύ των τεσσάρων καυσίμων που περιέχουν 5% μιας οξυγονωμένης ένωσης, το αποτελεσματικότερο για τη μείωση των NOx είναι το MTBE5 (59%) και στην συνέχεια το P5 (31%). Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι για την χρήση ενός οξυγονωμένου καυσίμου πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συνολική μείωση των τριών ρύπων: το αποτελεσματικό-τερο καύσιμο για τη μείωση του CO είναι το P5, το E20 για τους HC και το MTBE5 για τα NOx.

3.3. Μοντέλα

Τα γραμμικά μοντέλα δεν είναι πολύ καλά στην περίπτωση των εκπομπών CO, HC και NOx (r^2<0.7). Οι συσχετίσεις μεταξύ της συγκέντρωσης των ρύπων και των φυσικών ιδιοτήτων των καυσίμων (αριθμός οκτανίου, καμπύλες απόσταξης...) εξετάστηκαν επίσης, αλλά τα αποτελέσματα δεν έδειξαν καμία αξιόλογη συσχέτιση.

3.4. Εκπομπή μεμονωμένων HC

Το μεθάνιο ενισχύεται σαφώς από το ο-ξυλόλιο, το ισοοκτάνιο και το κ-εξάνιο (σχήμα 2). Η προσθήκη των τεσσάρων οξυγονωμένων ενώσεων αυξάνει γενικά την εκπομπή του. Το αιθάνιο ενισχύεται σαφώς από τους τρεις υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας αλλά και από το κυκλοεξάνιο (σχήμα 2). Τα καύσιμα που περιέχουν 5% μιας οξυγονωμένης ένωσης γενικά αυξάνουν τη συγκέντρωσή του, ενώ αυτά που περιέχουν 20% γενικά την μειώνουν. Οι υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας, το κυκλοεξάνιο, το ισοοκτάνιο και η 2-προπανόλη ενισχύουν τον σχηματισμό του αιθυλενίου (σχήμα 2). Το ακετυλένιο προέρχεται κυρίως (80%) από το βενζόλιο του καυσίμου (πίνακας 2). Το προπυλένιο ενισχύεται κυρίως από το ισοοκτάνιο, το 1-εξένιο, το οκτάνιο και το εξάνιο του καυσίμου (σχήμα 3). Η προσθήκη 2-προπανόλης αυξάνει τη συγκέντρωσή του γραμμικά με το περιεχόμενό της στο καύσιμο, ενώ οι άλλες τρεις οξυγονωμένες ενώσεις την μειώνουν. Η σημαντικότερη πηγή προπυλενίου είναι το ισοοκτάνιο του καυσίμου, η 2-προπανόλη, το 1-εξένιο, το οκτάνιο, το εξάνιο και το κυκλοεξάνιο (πίνακας 2).

Το ισοβουτάνιο ενισχύεται σαφώς από το ισοοκτάνιο του καυσίμου (σχήμα 3), ενώ η προσθήκη οξυγονωμένων ενώσεων μειώνει τη συγκέντρωσή του εκτός από αυτή του MTBE, χωρίς όμως να είναι σαφές εάν αυτή η ένωση παράγει αυτόν τον ρύπο. Το ισοβουτάνιο μειώνεται από το MTBE5 κατά 37%, ενώ αυξάνεται από το MTBE20 κατά 30% σε σχέση με το καύσιμο R. Το 1-βουτένιο ενισχύεται κυρίως από τους HC ευθείας αλυσίδας και το ισοοκτάνιο (σχήμα 3). Το 1-βουτένιο προέρχεται από οκτάνιο του καυσίμου, το εξάνιο, το 1-εξένιο και το ισοοκτάνιο . Το 1,3 βουταδιένιο ενισχύεται κυρίως από το κυκλοεξάνιο και το 1-εξένιο του καυσίμου. Οι άλλες πηγές είναι το 1-εξένιο, το ο-ξυλόλιο, το οκτάνιο, το ισοοκτάνιο και το εξάνιο (σχήμα 3). Το ισοβουτένιο ενισχύεται σαφώς από το MTBE και το ισοοκτάνιο του καυσίμου (σχήμα 4).

Όλα τα συνθετικά καύσιμα παράγουν σχεδόν την ίδια ποσότητα κ-πεντανίου (σχήμα 4). Το πεντάνιο της αλκυλικής βάσης είναι η κύρια πηγή αυτού του ρύπου. Το εξάνιο των καυσαερίων προέρχεται μόνο από το εξάνιο του καυσίμου (σχήμα 4). Το 1-εξένιο ενισχύεται από 1-εξένιο του καυσίμου και το κυκλοεξάνιο και ελαφρώς από το κ-οκτάνιο (σχήμα 5). Το κυκλοεξάνιο των καυσαερίων είναι κυρίως ένα προϊόν του άκαυστου καυσίμου, αλλά οι αρωματικές ουσίες επίσης ενισχύουν το σχηματισμό του. Γενικά, η προσθήκη των πρώτων τριών οξυγονωμένων ενώσεων ενισχύει το σχηματισμό του, πιθανά λόγω της οξείδωσης των αρωματικών υδρογονανθράκων του καυσίμου. Το οκτάνιο και το ισοοκτάνιο των καυσαερίων προέρχονται μόνο από το οκτάνιο και το ισοοκτάνιο του καυσίμου (σχήμα 5).

Το βενζόλιο παράγεται σαφώς από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες του καυσίμου (σχήμα 6), ενώ το κυκλοεξάνιο ενισχύει επίσης το σχηματισμό του. Η πλειοψηφία (82%) του βενζολίου των καυσαερίων προέρχεται από το βενζόλιο του καυσίμου, ενώ οι υπόλοιπες πηγές είναι το ETB, το τολουόλιο, το ο-ξυλόλιο και το κυκλοεξάνιο (πίνακας 2). Το τολουόλιο ενισχύεται από τις αρωματικές ουσίες του καυσίμου (σχήμα 6). Τα δύο τρίτα της συγκέντρωσής του προέρχονται από το τολουόλιο του καυσίμου, ενώ το ο-

ξυλόλιο συμβάλλει με 26% και το υπόλοιπο προέρχεται από το ETB καυσίμου. Το ETB προέρχεται κυρίως από το ETB του καυσίμου (σχήμα 6). Το 85% του ETB των καυσαερίων προέρχονται από το ETB του καυσίμου, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από το τολουόλιο και το ο-ξυλόλιο. Το ο-ξυλόλιο είναι προϊόν μόνο του άκαυστου καυσίμου (σχήμα 6). Το 81% του ισοπροπυλβενζολίου (iPB) προέρχεται από το ETB του καυσίμου, ενώ το ο-ξυλόλιο συμβάλλει κατά 15% και το υπόλοιπο 4% προέρχεται από το τολουόλιο καυσίμου.

Η προσθήκη οξυγονωμένων ενώσεων στο καύσιμο μειώνει τη συγκέντρωση του ακετυλενίου, 1-βουτενίου, κ-πεντανίου, ισοπεντανίου, κ-εξανίου, 1-εξενίου, κ-οκτανίου, ισοοκτανίου, βενζολίου, τολουολίου, ETB, ο-ξυλολίου και iPB.

3.5. Ποσοστό κάθε μεμονωμένου υδρογονάνθρακα

Ο πίνακας 3 παρουσιάζει το ποσοστό κάθε HC που εκπέμπεται από το εμπορικό καύσιμο (σε ppmC). Ο σημαντικότερος υδρογονάνθρακας είναι το αιθυλένιο (19%), ακολουθούμενο από το τολουόλιο (14.6%), το ακετυλένιο (11.4%), το ETB και το ο-ξυλόλιο (περίπου 8% το κάθε ένα), το προπυλένιο (5.4%), το βενζόλιο (5.8%) και το μεθάνιο (5%). Αυτά τα ποσοστά μπορούν να είναι σημαντικότερα στην περίπτωση των άλλων συνθετικών καυσίμων και μπορούν να φθάσουν παραδείγματος χάριν σε 23% στην περίπτωση του αιθυλενίου που εκπέμπεται από το καύσιμο C8.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα αυτής της εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες του καυσίμου αυξάνουν τις εκπομπές CO, HC και NOx,
- Αυτοί οι τρεις ρύποι μειώνονται με την προσθήκη των οξυγονωμένων ενώσεων στο καύσιμο. Αυτή η μείωση δεν είναι η ίδια για τους τρεις ρύπους: το καλύτερο οξυγονωμένο καύσιμο για την μείωση του CO είναι το P5, ενώ οι χαμηλότερες εκπομπές HC επιτυγχάνονται με το E20 και των NOx με το MTBE.
- Το βενζόλιο παράγεται από τις αρωματικές ουσίες του καυσίμου αλλά και από το κυκλοεξάνιο. Το 1,3 βουταδιένιο παράγεται από το κυκλοεξάνιο και το 1-εξένιο καυσίμου. Η εκπομπή αυτών των δύο τοξικών ουσιών μειώνεται με την προσθήκη των οξυγονωμένων ενώσεων.

E. Ζέρβας
Δρ Χημικός Μηχανικός - Institut Français du Pétrole, 1 et 4 avenue du Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison Cedex, France.
Σημερινή διεύθυνση: Renault - 1, Allée Cornuel, 91510 Lardy, France.
X. Montagne
Δρ Χημικός Μηχανικός - Institut Français du Pétrole, 1 et 4 avenue du Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison Cedex, France.
J. Lahaye
Ομότιμος Καθηγητής του Πανεπιστημίου Άνω Αλσατίας - Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Universitι de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France