

# Influence of Fuel Composition on the Emission of Oxygenated Pollutants (Organic Acids, Alcohols and Carbonyl Compounds) 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 was used to study the impact of fuel composition on exhaust emissions of organic acids, alcohols and carbonyl compounds. Two specific fuel matrices were used: the first containing eight hydrocarbons and the second also four oxygenated compounds. Exhaust organic acids are generally enhanced by fuel aromatics and oxygenated compounds. Exhaust alcohols are enhanced by fuel oxygenated compounds, but also by some hydrocarbons in the case of methanol. Exhaust formaldehyde is mainly produced from fuel methanol, acetaldehyde from fuel ethanol and propionaldehyde from straight chain hydrocarbons. Exhaust acroleine comes from fuel 1-hexene, acetone from 2-propanol, n-hexane, n-octane, isooctane and MTBE. Exhaust crotonaldehyde comes from fuel 1-hexene, cyclohexane, n-hexane and n-octane, methacroleine from fuel isooctane, and benzaldehyde from fuel aromatics. Light pollutants ( $C_1$ - $C_2$ ) are most likely formed from intermediate species, which are quite independent of the fuel composition. Several models correlating the exhaust concentration of these pollutants with the fuel composition are presented.*

## 1. INTRODUCTION

Some correlations between fuel composition and exhaust emissions from SI engines have been found in the case of regulated pollutants [1,2]. But exhaust gas contains a number of specific pollutants, such as aldehydes, alcohols and organic acids that have so far not been thoroughly investigated.

Organic acids contribute to acid rain formation [3, 4] and many articles describe their distribution and reactions in urban, rural and marine atmospheres [4, 5, 6]. Atmospheric organic acids come from many sources, natural or anthropogenic [5], one of which is exhaust emissions [7, 8]. Few articles have studied the emission of these compounds from internal combustion engines [8, 9, 10, 11] or from combustion of propane on a flat burner [12].

Carbonyl compounds are emitted from internal combustion engines as products of incomplete combustion of hydrocarbons or oxygenated compounds. They are finally found in the atmosphere and many authors have studied

*Submitted: Oct. 24, 2003 Accepted: Dec. 3, 2004*

their distribution and reactions in the atmosphere of urban and rural areas [5, 6, 7]. These pollutants have multiple sources, but motor exhaust gas is considered as one of the most important [13]. Fuel composition can influence the emissions of these pollutants [2]. Gasoline contains basically hydrocarbons, but alcohols or MTBE are also added to fuels to decrease exhaust hydrocarbons and carbon monoxide. The addition of these compounds increases the emission of some oxygenated pollutants, such as methanol from fuels containing methanol or MTBE [14, 15], formaldehyde from fuels containing methanol [15] or acetone and acroleine from these containing MTBE [2].

This paper presents the influence of gasoline composition on the emissions of organic acids, alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Specific fuel blends, containing hydrocarbons and oxygenated compounds, and a commercial fuel were used for this study. Exhaust pollutants were measured using specific analytical methods. Relations between exhaust oxygenated pollutants and fuel parameters and other exhaust compounds were also researched. Based on the obtained results, some likely formation paths of these compounds are proposed.

## 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:  $6.11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , bore: 0.08255 m, stroke: 0.1143 m) used for the octane number determination. Stoichiometric conditions were used for these tests ( $\lambda$  is determined from the exhaust gas analysis, using five gases:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_2$ ) and all other engine parameters were kept constant (speed: 15 Hz, compression ratio: 6:1, indicated mean effective pressure:  $4.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ). Modern engines emit lower pollutant concentrations than the CFR engine, but this one allows the determination of the most important correlations between fuel composition

	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 μίτρας 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 μίτρας καυσίμων (% κατ' όγκο).

and exhaust emissions of oxygenated pollutants. It is known that the catalytic converter does not have the same oxidation efficiency for each pollutant [16], and as the subject of this work was to find out the above correlations, no catalytic converter was used.

Two fuel matrices 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) also contains four oxygenated compounds: methanol, ethanol, 2-propanol, and MTBE. An experimental design, specially adapted for mixtures, was used to determine each component quantity in the blend of synthetic fuels [17]. 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) contained an equal content of each of the eight compounds, while the other fuels contained 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 fuel R. Two simple fuels were also used: *iC8p*, which is pure isooctane, and *iC8T*, which is a mixture of 80% isooctane and 20% 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 from the commercial ones, but these matrices allow the study of the influence of the chemical composition of the fuels on the emission of regulated pollutants. CO, HC and NO<sub>x</sub> emissions were not measured in the case of the commercial fuel. More details about these fuels are presented elsewhere (10).

Organic acids were collected by passing a sample of raw exhaust gas through two impingers in series, each containing 20 ml of deionised water. The final solution was analyzed by two methods: ionic chromatography for the analysis of formic acid, and gas chromatography for the analysis of heavier acids. More details about this method can be found elsewhere [12]. A standard solution containing 12 organic acids (formic, acetic, propionic, acrylic, isobutyric, butyric, isovaleric, valeric, isocaproic, caproic, heptanoic and benzoic) was used for the chromatograph calibration and for the identification of each acid. Six acids: formic, acetic, propionic, acrylic, butyric, and isovaleric, were found in the exhaust gas in detectable concentrations.

Alcohols were collected with organic acids. The final solution was analyzed by gas chromatography using flame ionization detector (GC/FID) following the procedure described by Williams [14] and Siegel [18]. A standard

solution containing 6 alcohols (methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol and 2-butanol) was used for the chromatograph calibration and for the identification of each alcohol. Only methanol, ethanol and isopropanol were found in the exhaust gas.

Carbonyl compounds were collected in 2x30 ml of an acidified 2,4 di-nitro-phenyl-hydrazine (DNPH) solution in acetonitrile. The final solution was analyzed by HPLC/UV following the procedure described by Lipari [19] and Swarin [20]. A standard solution containing 13 aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, acroleine, acetone, propionaldehyde, crotonaldehyde, methacroleine, methylethylketone (MEK), butyraldehyde, benzaldehyde, o-, m-, and p-toluenaldehyde) was used for the chromatograph calibration and for the identification of each aldehyde. All these carbonyl compounds were detected in the exhaust gas and had no interference with the other exhaust gas components, but the column used could not separate MEK and n-butyraldehyde. The three toluenaldehydes were detected in very low concentrations, so they are not presented here. More details are presented elsewhere [10].

Five identical points of the fuel R were used to evaluate the repeatability of the engine and the analytical methods used. All other tests were repeated and average values used. The relative standard deviation of the concentration of the oxygenated pollutants was below 12% for most of organic acids detected and below 15% for most of the carbonyl compounds and methanol (fuel R does not emit other alcohols). A quantitative model relating the exhaust concentration (in ppmv) with the contents of the fuel components (in % of volume) was sought for each pollutant:  $Exhaust\ Pollutant = a\ Fuel\ Component1 + b\ Fuel\ Component2 + \dots$ . Using all experimental points, the  $r^2$ , a and b of the lines «Predicted Values» = a «Experimental Values» + b were estimated (table 3).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Organic acids

Figure 1 shows that all fuels produce comparable concentrations of formic acid, with aromatics, oxygenated compounds and octane slightly enhancing the formation of this compound. The comparison between *iC8p* and *iC8T* fuels shows that toluene enhances the formation of exhaust formic acid more than does isooctane (also confirmed by the comparison between *iC8* and *T* fuels, with 42% isooctane and toluene, respectively). Oxygenated compounds enhance the formation of formic acid, either because they produce more precursors of this acid, or because they facilitate the formation of the formic acid precursors coming from hydrocarbons. Commercial fuel produces about the same quantity of formic acid as the *R* fuel does. It is likely that formic acid is a product of formaldehyde oxidation, but no

direct link was found between formaldehyde and formic acid exhaust concentration.

No relationship was found between formic acid and fuel H/C ratio, other physical properties of the fuel (octane number, distillation curve...) or the exhaust concentration of other compounds (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, individual HC, aldehydes, other organic acids). As formic acid is a light compound, it must have multiple sources not directly linked to the initial fuel composition. No detailed mechanism, based on these results, can be proposed for the formation of formic acid. However, the addition of an OH radical to an oxygenated C<sub>1</sub> radical seems to be the most probable path for the formation of this acid. Concerning the use of a 3-way catalyst, no detailed data are currently available; from our experience, tail pipe emissions of formic acid are expected to be higher than engine out emissions, due to the oxidation of other products in the converter.

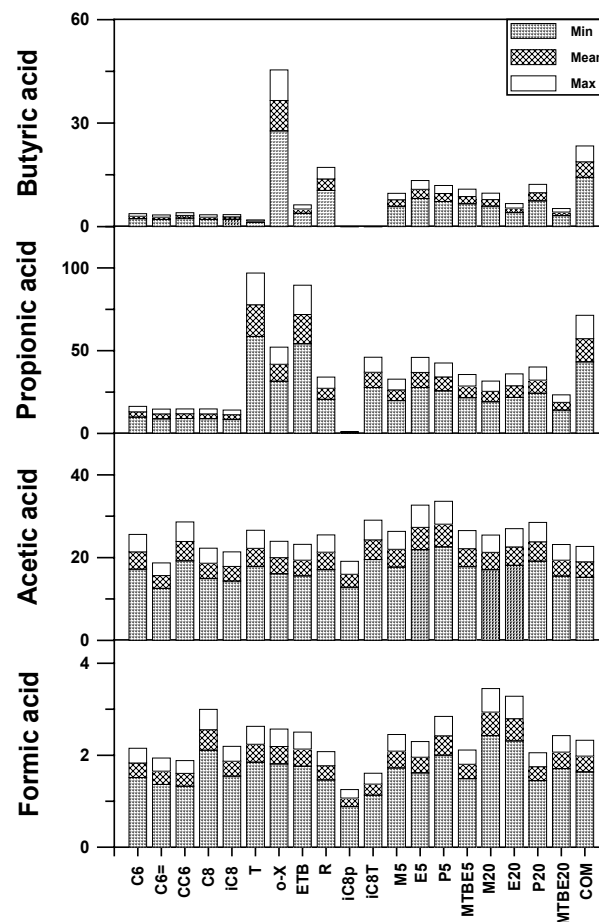


Figure 1: Exhaust emission of formic, acetic, propionic and butyric acids (in ppmv).

Σχήμα 1: Συγκέντρωση μυρμηγκικού, οξικού, προπιονικού και βουτυρικού οξέως στα καυσαέρια (σε ppmv).

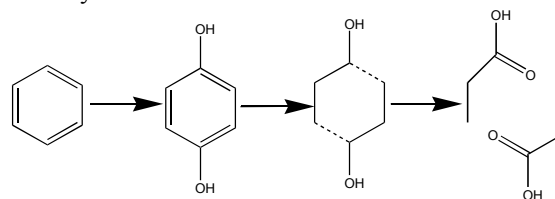
Figure 1 shows that all fuels produce comparable amounts of acetic acid, with fuel cyclohexane, ethanol and isopropanol slightly enhancing its formation. These two

oxygenated compounds enhance the formation of this acid probably because they produce more  $C_2$  radicals, or they facilitate the formation of acetic acid precursors deriving from hydrocarbons. A comparison between *iC8p* and *iC8T* (and also *iC8* and *T*) fuels shows that toluene enhances the formation of acetic acid more than does isooctane, but toluene is not one of the major precursors of this compound. Commercial fuel produces a little less acetic acid than fuel *R*. No relationship was found between the exhaust concentration of acetic acid and exhaust concentration of oxygen or other compounds, exhaust temperature, H/C fuel ratio or other physical properties of the fuel. Based on these results, no detailed mechanism can be proposed for the formation of acetic acid. However, the addition of an OH radical to an oxygenated  $C_2$  radical seems to be the most probable path for the formation of this acid. No detailed data are currently available for the tail pipe emissions of acetic acid, but, just as formic acid, tail pipe emissions of acetic acid are expected to be higher than the engine out emissions, due to the oxidation of other products in the converter.

Propionic acid is clearly produced from fuel aromatics (figure 1). Kawamura [8] noticed that fuel aromatics enhance the formation of dicarboxylic acids and Zervas [21] presents that in the case of a CI engine, a hydrotreated fuel, containing more monoaromatics than a non hydrotreated one, enhances the formation of propionic acid. To a lesser extent, the addition of 5% of ethanol or isopropanol in the fuel (fuels *E5* and *P5*) also enhances its formation, probably because these compounds facilitate the oxidation of aromatics or they enhance the formation of the  $C_3$  radicals, as can be the case for isopropanol. The comparison between *iC8p* and *iC8T* fuels shows the participation of toluene in the formation of this acid; isooctane produces minimal concentrations of propionic acid in comparison to the isooctane/toluene fuel. As the aromatic content of the commercial fuel is higher than that of fuel *R*, the former produces more propionic acid than the latter. No correlation was found between the exhaust concentration of propionic acid and that of oxygen or other compounds, exhaust temperature or fuel properties (using all the experimental points, or even only under lean or rich conditions).

A quantitative model relates the exhaust concentration of propionic acid with the percentages (in volume) of the fuel components:  $Exhaust\ Propionic\ acid = a\ Fuel\ Benzene + b\ Fuel\ Toluene + c\ Fuel\ Ethylbenzene + d\ Fuel\ o\text{-Xylene}$ . The  $r^2$  of the line «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.975, indicating a very good accordance between predicted and experimental values. According to this model for an equal content of fuel components, 58% of the exhaust propionic acid comes from fuel benzene, 19% from fuel toluene, 17% from fuel ETB and the remaining 6% from fuel *o*-xylene (table 3). The mechanism of this acid formation must be based on the opening of the aromatic ring and the formation of two  $C_3$  radicals, which are further oxidized to propionic acid. The aromatic ring is probably

partially oxidized to a phenol or an aldehyde before opening, as presented in the following reaction, but more data are necessary to confirm this mechanism.



No detailed data are currently available for tail pipe emissions of propionic acid, but the initial results show that its tail pipe emissions are lower than the engine out emissions, due to its oxidation in the converter. This is also applicable for butyric, acrylic and isovaleric acid.

Evidence suggests that butyric acid is produced from *o*-xylene (figure 1). The other two isomers of xylene (*p*- and *m*-xylene) are also probably precursors of this acid, but these two compounds were not tested in our fuel blends. All the other fuels tested produce lower quantities of butyric acid; the two fuels which did not contain *o*-xylene (*iC8p* and *iC8T*) did not produce it at all. As commercial fuel contains more *o*-xylene than fuel *R*, it produces more butyric acid than the latter. No correlation was found between the exhaust concentration of this acid and exhaust oxygen or other compound concentrations, or exhaust temperature. As in the case of propionic acid, the following model can correlate the exhaust concentration of butyric acid with the percentages (in volume) of the fuel components:  $Exhaust\ Butyric\ acid = a\ Fuel\ o\text{-Xylene}$ , with  $a = 100\%$ . The  $r^2$  of the line «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.930, indicating a very good accordance between predicted and experimental values (table 3). The formation mechanism of butyric acid must be similar to that of propionic acid: *o*-xylene is oxidized to an oxygenated compound (phenol, bi-phenol or cresol); the aromatic ring opens and the two new compounds are further oxidized to acid. March (22, and references therein) describes the formation of an acid after a ring opening: adipic acid is formed from cyclohexanone over  $CrO_3$  as catalyst:  $C_6C_{11}O \Rightarrow HOOC-(CH_2)_4-COOH$ . It is likely that exhaust butyric and propionic acids follow a similar reaction path.

Two other acids are detected in the exhaust gas of some fuels in concentrations up to 2 ppmv: acrylic and isovaleric acid. The obtained results are very scattered, but acrylic acid is enhanced by 1-hexene, cyclohexane and octane, while isovaleric acid is enhanced by *o*-xylene and ETB. The commercial fuel produces almost the same concentrations of these acids as fuel *R*. Acrylic acid must be linked with the formation of acrolein, which is also produced from 1-hexene and octane. Cyclohexane enhances the formation of this acid because it enhances the formation of exhaust 1-hexene [10]. It is likely that isovaleric acid is formed after the opening of the ring of *o*-xylene or ETB, and the formation of an  $iC_5$  radical. But, as already observed, *o*-xylene and ETB

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» +  $b$ .

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» +  $b$ .

	$r^2$	$a$	$b$							
Propionic acid				Benzene	Toluene	ETB	o-Xylene			
	0.975	0.970	0.643	58	19	17	6			
Butyric acid				o-Xylene						
	0.930	1.006	-0.85	100						
Methanol				Hexane	Isooctane	Methanol	Ethanol	2-Propanol	MTBE	Constant
	0.981	1.001	0.069	0.11	1.18	51.85	1.56	1.15	51.85	40.93
Ethanol				Ethanol						
	0.990	1.004	0.096	100						
2-Propanol				2-Propanol						
	0.990	0.999	0.009	100						
Acetaldehyde				Hexane	1-Hexene	n-Octane	Ethanol	2-Propanol		
	0.980	0.990	0.013	1.10	1.13	1.55	13.72	3.21		
Acetone				1-Hexene	Benzene	Toluene	2-Propanol	MTBE	Constant	
	0.83	1.02	-0.03	1.50	0.86	1.21	15.19	3.67	77.54	
Benzaldehyde				Benzene	Toluene	ETB	Xylene			
	0.970	0.996	-0.01	6.10	42.6	32.37	18.93			

do not enhance the formation of isopentane [23]; this radical must already be oxygenated before its further oxidation to isovaleric acid. This remark adds support to the hypothesis that propionic and butyric acid are produced after the ring opening of an already oxygenated aromatic compound. The commercial fuel produces almost the same concentrations of these acids as fuel *R*.

### 3.2. Alcohols

Figure 2 shows that, on stoichiometry, exhaust methanol is principally emitted from the methanol blended fuels, but also from MTBE. Fuel ethanol and 2-propanol also contribute to the emission of exhaust methanol, as the *E5*, *E20*, *P5* and *P20* fuels emit more methanol than fuel *R*. This figure shows that methanol is also produced from two hydrocarbons: hexane and isooctane. A comparison between *iC8p* and *iC8T* fuels shows that toluene does not participate in the formation of methanol: the second fuel emits 80% of the first one. Commercial fuel produces about the same quantity of methanol as fuel *R*. Exhaust methanol can come from the unburned fuel methanol, or from a recombination of a  $\text{CH}_3$  and OH radical, or a  $\text{CH}_3\text{O}$  and H (free or abstraction of an H from an hydrocarbon). Following the first reaction path, isooctane enhances the

formation of methanol, probably because of the higher amount of  $\text{CH}_3$  radicals formed, confirmed by the higher amounts of methane emitted from pure isooctane than from isooctane/toluene [23]. But other fuels (such as octane or xylene) also emit higher methane concentrations than fuel *R*, without enhancing the formation of methanol [23]. Hexane enhances the formation of methanol but emits lower methane concentrations than fuel *R* [23]. Our results cannot prove the second possible path ( $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ ), as no relation between the emissions of methanol emissions and formaldehyde was found. The third reaction path ( $\text{CH}_3\text{O}+\text{RH}\Rightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{R}$ ) probably also takes place. A quantitative model relates the exhaust concentration of methanol with the percentages (in volume) of the fuel components:  $\text{Exhaust Methanol} = a \text{ Fuel Methanol} + b \text{ Fuel MTBE} + c \text{ Fuel Isooctane} + d \text{ Fuel Hexane} + e \text{ Fuel Ethanol} + f \text{ Fuel 2-Propanol} + g$ . The  $r^2$  of the line «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.981, indicating a very good accordance between predicted and experimental values. According to this model, on stoichiometry and for an equal content of fuel components, the majority (51.9%) of the exhaust methanol comes from fuel methanol, 5.9% from MTBE, less from 2% each comes from ethanol, isooctane, 2-propanol and hexane, and the remaining 40.5% from all other fuel components (table 3). This last percentage is quite important and indicates that as methanol is a light compound, its exhaust concentration can

come from all fuel components.

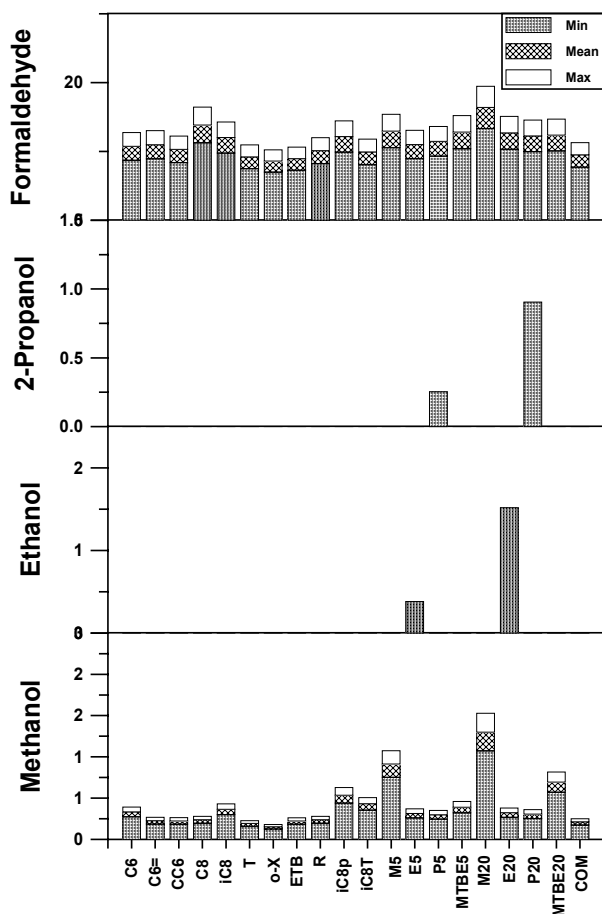


Figure 2: Exhaust emission of methanol, ethanol, 2-propanol and formaldehyde (in ppmv).

Σχήμα 2: Συγκέντρωση μεθανόλης, αιθανόλης, 2-προπανόλης και φορμαλδεύδης στα καυσαέρια (σε ppmv).

Ethanol and 2-propanol are products only of the unburned fuel (they are only detected in the case of E5, E20, P5 and P20 fuels, figure 2). The absence of these alcohols in the exhaust gas of other fuels indicates that  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  and  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  or  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$  radicals, formed during the combustion process, cannot react with OH or H to give respectively ethanol and 2-propanol, but give smaller compounds or aldehydes. The models  $\text{Exhaust Ethanol} = a \text{ Fuel Ethanol}$  and  $\text{Exhaust 2-Propanol} = a \text{ Fuel 2-Propanol}$  can be used. The  $r^2$  of the lines «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.99 for both compounds, indicating a very good accordance between predicted and experimental values (table 3).

### 3.3. Carbonyl compounds

The literature reports that exhaust formaldehyde is produced from fuel methanol, ethanol and MTBE [15], and also by the decrease of fuel aromatics [2], because these

compounds do not participate in its formation. Our results are in accordance: figure 2 shows that fuels containing 42% of aromatics produce less HCHO than fuel R, and that iC8T fuel produces 80% of HCHO exhaust concentration comparing to iC8p. Formaldehyde is mainly produced from octane, isooctane, methanol and MTBE. The addition of methanol to fuel R increases exhaust HCHO by 40-80%. The other three oxygenated compounds enhance the formation of formaldehyde to a lesser extent (10-40%), with little difference between low and high content of oxygenated compounds. Commercial fuel produces about the same quantity of formaldehyde as fuel R. The formation mechanism of HCHO from methanol and MTBE is already known [24]. The formation of HCHO from isooctane must follow the same initial path as methanol (excess of  $\text{CH}_3$  radicals). As formaldehyde is the lighter aldehyde, it must have multiple sources not always correlated with initial fuel composition. For this reason, no model correlating its exhaust concentration with fuel composition has been found.

The literature also reports that fuel ethanol increases exhaust acetaldehyde, MTBE has no effect [12, 25], and a decrease of fuel aromatics increases its emission [2]. Our results are in accordance with those presented: exhaust acetaldehyde is principally produced from fuel ethanol (figure 3). Toluene and xylene decrease exhaust acetaldehyde compared to fuel R and fuel iC8T produces less (85-90%) acetaldehyde than fuel iC8p. Exhaust acetaldehyde is also produced from the straight chain hydrocarbons: n-hexane, 1-hexene and n-octane. Methanol and MTBE do not significantly influence its emission, but 2-propanol enhances it, especially at high content (P20). Commercial fuel produces less exhaust acetaldehyde than fuel R due to its higher aromatic content. The addition of ethanol to fuel R increases exhaust acetaldehyde by 80-280%, of 2-propanol by 20-70%, while the changes due to addition of methanol and MTBE are within -15 to 15%. The formation mechanism of acetaldehyde is already known [24]. Straight chain hydrocarbons enhance the formation of acetaldehyde by the  $\text{C}_2$  radicals produced from  $\beta$ -scissions. A model can correlate the exhaust concentration of acetaldehyde with the content of fuel ethanol, n-hexane, 1-hexene, octane and 2-propanol:  $\text{Exhaust Acetaldehyde} = a \text{ Fuel Ethanol} + b \text{ Fuel n-Hexane} + c \text{ Fuel 1-Hexene} + d \text{ Fuel n-Octane} + e \text{ Fuel 2-Propanol} + e$ . The  $r^2$  of the line «Predicted Values» =  $a_1$  «Experimental Values» +  $b_1$  is 0.98, with  $a_1$  0.99 and  $b_1$  0.013, indicating a very good accordance between predicted and experimental values (table 3). According to this model, on stoichiometry and for an equal content of all fuel components, 13.7 % of the exhaust acetaldehyde comes from fuel ethanol, 3% from fuel 2-propanol and 1-1.7% each from hexane, 1-hexene and octane. The other 79% comes from all the other fuel components (from the  $\text{C}_2$  radicals which are further oxidized to acetaldehyde). In the case of fuel R, the addition of ethanol increases the exhaust acetaldehyde linearly:  $\text{Exhaust Acetaldehyde} = a \text{ Fuel Ethanol} + b$ , (with  $a=0.208$  and

$b=1.6$ ). The exhaust concentrations of these two compounds are also linked (figure 4). The line *Exhaust Concentration of Acetaldehyde* =  $2.51$  *Exhaust Concentration of Ethanol* +  $1.47$  indicates that the majority of fuel ethanol is oxidized to acetaldehyde and only  $1/2.5$  is emitted as ethanol.

Exhaust acroleine is principally produced from fuel 1-hexene (figure 3); octane probably contributes to its formation. The addition of oxygenated compounds in fuel *R* does not influence the emissions of this pollutant (a very slight decrease can be observed for the four high oxygenated content fuels), indicating that oxygenated compounds must slightly enhance the oxidation of acroleine precursors. The addition of toluene to isooctane does not influence the quantity of formed acroleine and the commercial fuel produces about the same quantity as fuel *R*. As almost all fuels give about the same exhaust concentration, this pollutant must have multiple sources and for this reason, no model was found.

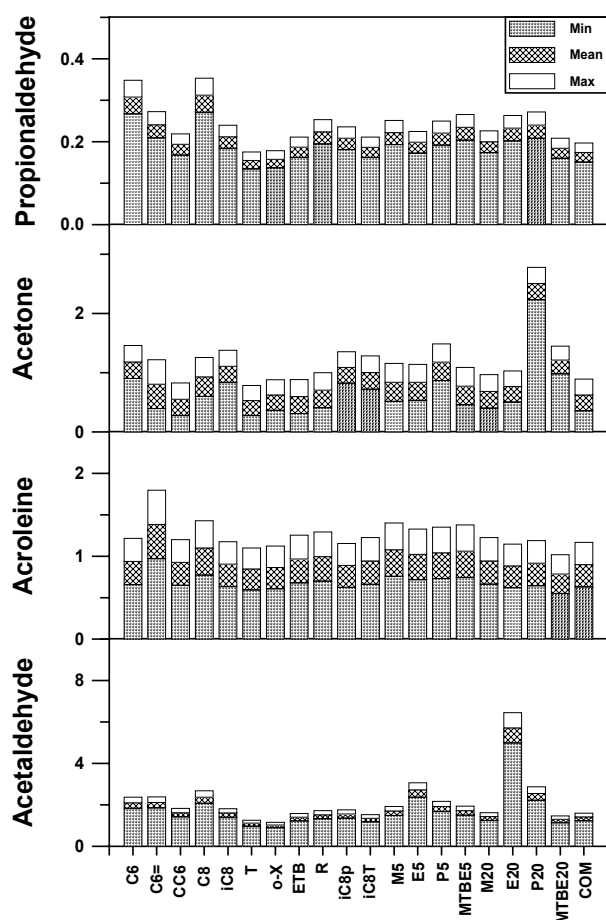


Figure 3: Exhaust emission of acetaldehyde, acroleine, acetone and propionaldehyde (in ppmv).

Σχήμα 3: Συγκέντρωση ακεταλδεύδης, ακρολείνης, ακετόνης και προπιοναλδεύδης στα καυσαέρια (σε ppmv).

Exhaust acetone is principally produced from fuel 2-propanol, isooctane, hexane, octane and MTBE (figure

5) [2, 14]. The addition of methanol and ethanol does not decrease the exhaust acetone, indicating that they enhance the oxidation of acetone precursors. Aromatics do not participate in its formation as they decrease its exhaust concentration. Commercial fuel produces about the same concentration of acetone as fuel *R*. The model *Exhaust Acetone* =  $a$  *Fuel 2-Propanol* +  $b$  *Fuel Hexane* +  $c$  *Fuel Octane* +  $d$  *Fuel Isooctane* +  $e$  *Fuel MTBE* +  $f$  is valid. The  $r^2$  of the line «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.83, indicating a quite good accordance between predicted and experimental values (table 3). According to this model, for an equal content of fuel components, 15% of exhaust acetone comes from fuel 2-propanol, 3.7% from fuel MTBE, and less than 2% each from fuel hexane, isooctane and octane. The remaining 77% comes from all the other fuel components. As in the case of acetaldehyde, the addition of 2-propanol in fuel *R* increases exhaust acetone linearly: *Exhaust Acetone* =  $a$  *Fuel 2-Propanol* +  $b$ , (with  $a = 0.158$  and  $b = 0.71$ ). The exhaust concentrations of these two compounds are also linked (figure 4). The line *Exhaust Concentration of Acetone* =  $2.38$  *Exhaust Concentration of 2-Propanol* +  $0.85$  indicates that the majority of fuel 2-propanol is oxidized to acetone and only  $1/2.7$  is emitted as alcohol.

Exhaust propionaldehyde is produced from the straight chain hydrocarbons (hexane, 1-hexene and octane, figure 3). Fuel aromatics decrease its exhaust concentration. The addition of oxygenated compounds does not influence its exhaust concentration. But as no decrease of this concentration occurs (because of the decrease of the straight chain hydrocarbons content), it is probable that oxygenated compounds facilitate the oxidation of the propionaldehyde precursors. Fuel *iC8* produces a slightly higher concentration of propionaldehyde than fuel *iC8T*, indicating that isooctane can generate a  $C_3$  radical that forms propionaldehyde slightly more easily than can toluene. Commercial fuel produces less propionaldehyde than fuel *R*, due to a higher content of aromatics. No model correlating its exhaust concentration with fuel composition was found, indicating that this pollutant has multiple sources, more than those presented above.

Crotonaldehyde is principally produced from fuel 1-hexene and cyclohexane (figure 5). Hexane and octane slightly contribute to its formation. No significant differences were observed between *iC8* and *iC8T* fuels, indicating that isooctane and toluene participate equivalently in its formation. The addition of oxygenated compounds in fuel *R* does not influence its emission, indicating that they enhance the oxidation of its precursors. Commercial fuel produces about the same quantity as fuel *R*. As many fuel compounds can give  $C_4$  radicals, no model correlating the fuel composition with the exhaust concentration of this pollutant was found.

Exhaust methacroleine is clearly produced from fuel isooctane (figure 5) by the formation of isobutene as intermediate product [2]. The comparison between *iC8* and

*iC8p* fuels shows that the latter produces about 80% of the methacroleine of the former. Even if MTBE is suspected to enhance the formation of methacroleine (because both can produce a  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  radical) our results show no clear tendency between fuel MTBE and exhaust methacroleine. The addition of oxygenated compounds does not influence the exhaust concentration of this pollutant, indicating that they facilitate the oxidation of isooctane or the intermediate radicals. Commercial fuel produces lower concentration of this pollutant compared to fuel R, due to lower content of isooctane. The model:  $\text{Exhaust Methacroleine} = a * \text{Fuel Isooctane}$  is valid. The  $r^2$  of the line «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.94, indicating good accordance between predicted and experimental values. The addition of MTBE to this model gives a poorer correlation: the  $r^2$  is only 0.69, indicating that MTBE does not participate in the formation of this pollutant.

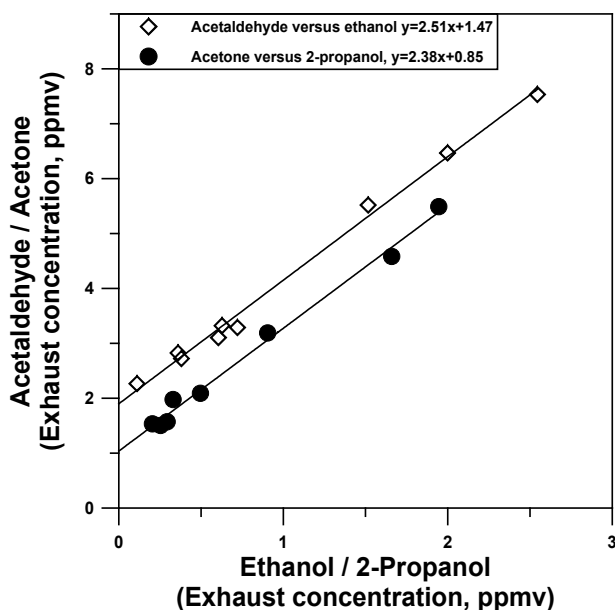


Figure 4: Exhaust emission of acetaldehyde and acetone versus exhaust concentration of ethanol and 2-propanol (in ppmv).

Σχήμα 4: Συγκέντρωση ακεταλδεύδης και ακετόνης προς την συγκέντρωση αιθανόλης και 2-προπανόλης στα καυσάερια (σε ppmv).

Exhaust benzaldehyde is produced from fuel aromatic hydrocarbons [2, 10]. The major source is fuel toluene, followed by ETB (figure 5). A comparison between *iC8p* and *iC8T* fuels shows that isooctane produces small quantities of this pollutant, but the majority comes from toluene. The literature reports that benzaldehyde exhaust emission decreases with the addition of oxygenates [24], but our results do not show this trend. The low oxygenated content fuels slightly enhance the formation of benzaldehyde, probably because of the enhancement of aromatics oxidation. The model:  $\text{Exhaust Benzaldehyde} = a \text{ Fuel Benzene} + b \text{ Fuel Toluene} + c \text{ Fuel ETB} + d \text{ Fuel o-xylene}$  is valid. The  $r^2$  of

the line «Predicted Values» =  $a$  «Experimental Values» +  $b$  is 0.97, indicating a very good accordance between predicted and experimental values (table 3). According to this model, on stoichiometry and for equal fuel compound contents, 42.6% of the exhaust benzaldehyde comes from fuel toluene, 33.4% from ETB, 18.5 % from o-xylene and the remaining 6% from fuel benzene. This indicates that, on stoichiometry, the oxidation order is toluene>ETB>o-xylene>benzene.

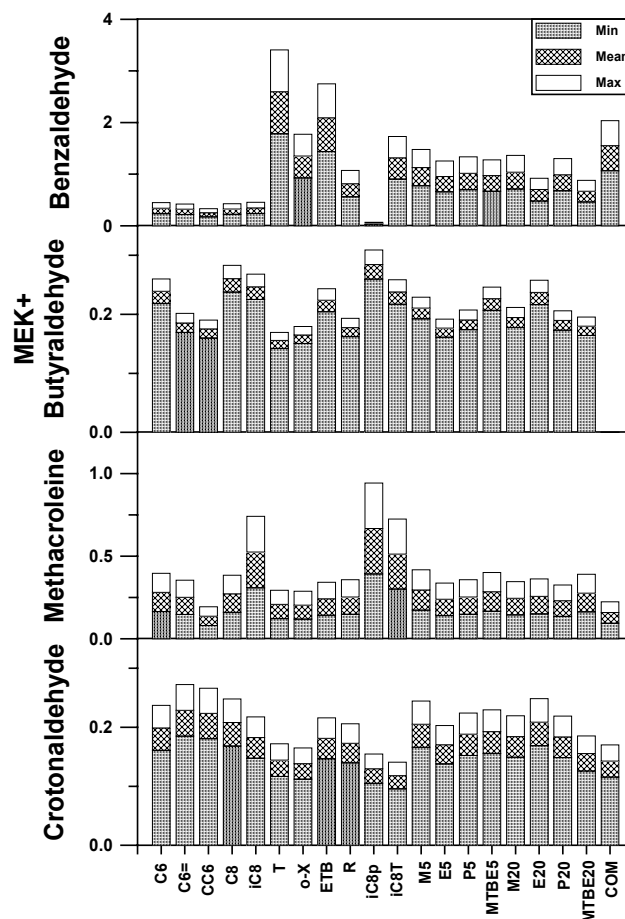


Figure 5: Exhaust emission of crotonaldehyde, methacroleine, MEK+n-butyraldehyde and benzaldehyde (in ppmv).

Σχήμα 5: Συγκέντρωση κροτοναλδεύδης, μεθακρολείνης, MEK+n-βουτυραλδεύδης και βενζαλδεύδης στα καυσάερια (σε ppmv).

### 3.4. Influence of fuel properties

Four aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and benzaldehyde) are linked with the H/C ratio of the fuel used: the first three aldehydes increase with this ratio while benzaldehyde decreases. The reason is that benzaldehyde is produced from fuel aromatics, which have a low H/C ratio; the opposite applies in the case of the other three aldehydes. The other aldehydes do not present such a correlation.

No correlation between the exhaust concentration



of the detected pollutants and fuel physical properties (octane number, distillation curve, ...) were found (using all the experimental points, or even only under lean or rich conditions).

### 3.5 Percentage of the oxygenated pollutants in the other exhaust pollutants

The quantity of each acid, as a percentage of the total acids emitted from the commercial fuel, is: formic 0.8%, acetic 24.6%, propionic 44.0%, butyric 29.6%, acrylic 1.0%, isovaleric 0%. These percentages are calculated as the number of carbon atoms for each acid divided by the total number of carbon atoms of all the detected acids. The major organic acid emitted is propionic acid (due to fuel aromatics) followed by butyric (due to *o*-xylene) and acetic acid. Concerning the other fuels used, these percentages vary from 0.5- 3% for formic acid, 12-90% for acetic, 8-80% for propionic, 0-45% for butyric, 0-6% for acrylic and 0-3% for isovaleric acid. Propionic, butyric and acetic acids are still the three major acids. The major carbonyl compound emitted from the commercial fuel is benzaldehyde (36%, due to fuel aromatics), followed by formaldehyde (31.5%), acetaldehyde (9.4%), acroleine (8.9%) and acetone (6.1%), while the others are less than 2%. Concerning the other fuels, these percentages vary from 25-47% for formaldehyde, 6-30% for acetaldehyde and 1-50% for benzaldehyde. Concerning alcohols, *E5* and *E20* fuels emit respectively 71 and 91% of ethanol and *P5* and *P20* fuels 72 and 92% of 2-propanol; the remaining is methanol. All other fuels emit only methanol.

Concerning the comparison between the organic acids and the other exhaust pollutants (total unburned hydrocarbons and aldehydes), all the fuels used emit the following on stoichiometry: total HC (measured by FID): 457-1131 ppm, aldehydes 21-42 ppm, acids 35-291 ppm. Organic acids represent 4-27% of the total HC correspond to 1.2-10 times more than aldehydes. In the case of the commercial fuel on stoichiometry, organic acids are 24% of the total HC, and 6.5 times more than aldehydes. Formic acid corresponds to 0.1% of the total HC, acetic to 3.2 %, propionic to 14.8%, butyric to 5.4% and acrylic to 0.2% (in ppm C). In the case of the commercial fuel, methanol corresponds to 0.02% of the total HC and carbonyl compounds to 3.5%. Formaldehyde corresponds to 1.1% of the total HC, acetaldehyde to 0.3% and benzaldehyde to 1.2%. The higher percentage of methanol is 0.6% in the case of *M20* fuel. Carbonyl compounds vary from 2.3% (*xylene* fuel) to 6% (*E20* fuel) of total emitted HC.

## 4. CONCLUSIONS

The main conclusions of this work are the following:

- Formic acid is enhanced by fuel aromatics and oxygenated compounds, while these last compounds also enhance the exhaust concentration of acetic acid. Propionic acid is produced from fuel aromatics, while butyric acid comes from *o*-xylene.

- Methanol comes from oxygenated compounds but also from hydrocarbons, while ethanol and 2-propanol come only from the corresponding fuel components.

- Formaldehyde is mainly produced from fuel oxygenated compounds, acetaldehyde from fuel ethanol and propionaldehyde from fuel straight chain hydrocarbons. Exhaust acroleine comes principally from fuel 1-hexene, while acetone from 2-propanol, *n*-hexane, *n*-octane, isooctane and MTBE. Exhaust crotonaldehyde comes from fuel 1-hexene, cyclohexane, *n*-hexane and *n*-octane, while methacroleine from fuel isooctane, and benzaldehyde from fuel aromatics.

- Light pollutants ( $C_1-C_2$ ) are more likely formed from intermediate species, which are quite independent of fuel composition.

## REFERENCES

- Morgan T.D.B., den Otter G.J., Lange W.W., Doyon J., Barnes J.R., Yamashita T., *SAE Technical Paper Series 932678*, 1993.
- Petit A., Montagne X., *SAE Technical Paper Series 932681*, 1993.
- Keene W. C., Galloway J. N., *Atm. Environ.*, 1984, **18**, 2491-2497.
- Lawrence J. E., Koutrakis P. *Envir. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 957-964.
- Chebbi A., Carlier P. *Atm. Environ.*, 1996, **30**, 4233-4249.
- Granby K., Christensen C. S., Lohse C., *Atm. Environ.*, 1997, **31**, 1403-1415.
- Souza S., Vasconcellos P. C., Carvalho R. F., *Atm. Environ.*, 1999, **33**, 2563-2574.
- Kawamura K., Kaplan I. R., *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 105-110.
- Kawamura K., Ng L. L. and Kaplan I. R., *Env. Sci. Techn.*, 1985, **19**, 1082-1086.
- Zervas E., Montagne X., Lahaye J., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 1999, **49**, 1304-1314.
- Zervas E., Tazerout M., *Atm. Environ.*, 2000, **34**, 3921-3929.
- Zervas E., Montagne X., Lahaye J., *Atm. Environ.*, 1999, **33**, 4953-4962.
- Possanzini M., Di Palo V., Petricca M., Fratarcangeli R., Brocco D. *Atm. Environ.*, 1996, **30**, 3757-3764.
- Williams R.L., Lipari F., Potter R.A., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 1990, **40**, 747-756.
- Stump F.D., Knapp K.T., Ray W.D., Siudak P.D., Snow R.F., *J. Air and Waste Manag. Assoc.*, 1994, **44**, 781-786.
- Amon-Muziöre, I., Castagna F., Prigent M., Pentenero A., *SAE Technical Paper Series 950932*, 1995.
- Sado G., Sado M.C., *Experimental Design*, Ed. ANFOR, Paris, 1991.
- Siegel W.O., Richert J.F.O., Jensen T.E., Schuetzle D., Swarin S.J., Loo J.F., Prostack A., Nagy D., Schlenker A.M., *SAE Technical Paper Series 1993*, 930142.
- Lipari F., Swarin S. J. *J. Chromatogr.*, 1982, **247**, 297-306.
- Swarin S.J., Loo J.F., Chladek E., Drouillard M.S., Tejada S.B., *SAE Technical Paper Series 920321*, 1992.
- Zervas E., Montagne X., Lahaye J., *Atm. Environ.*, 2001, **35**, 1301-1306.
- March J., *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., J. Wiley and

Sons, New York, 1992, p.1176.

23. Zervas E., **Ph.D. Dissertation**, University of Mulhouse, France, 1996.

24. Warnatz J., **20th Symp. on Comb.**, 1984, 845-856.

25. Pouloupoulos S. G., Samaras D. P., Philippopoulos C. J., **Atm. Environ.**, 2001, **35**, 4399-4406.

---

**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. E-mail: efthimios.zervas@renault.com; tel: 331-69 27 84 77; fax: 331-69 27 82 92

**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 Οξυγονωμένων Ρύπων (Οργανικά Οξέα, Αλκοόλες, Καρβονυλικές Ενώσεις) από ένα Βενζινοκινητήρα

E. ZEPBAS

Δρ Χημικός Μηχανικός

X. MONTAGNE

Δρ Χημικός Μηχανικός

J. LAHAYE

Καθηγητής Π.Α.Α.

## Περίληψη

Ένας βενζινοκινητήρας χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της επίδρασης της σύνθεσης του καυσίμου στις εκπομπές των οργανικών οξέων, των αλκοολών και των καρβονυλικών ενώσεων. Δύο ειδικές μητρες καυσίμου χρησιμοποιούνται: η πρώτη περιέχει οκτώ υδρογονάνθρακες και η δεύτερη επίσης τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις. Τα οργανικά οξέα των καυσαερίων ενισχύονται από τις αρωματικές και τις οξυγονωμένες ενώσεις του καυσίμου. Οι αλκοόλες των καυσαερίων ενισχύονται από τις οξυγονωμένες ενώσεις, αλλά, στην περίπτωση της μεθανόλης, και από μερικούς υδρογονάνθρακες. Η φορμαλδεύδη προέρχεται κυρίως από την μεθανόλη του καυσίμου, η ακεταλδεύδη από την αιθανόλη και η προπιοναλδεύδη από τους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας. Η ακρολείνη προέρχεται από το 1-εξένιο, η ακετόνη από την 2-προπανόλη, το εξάνιο, το οκτάνιο, το ισοοκτάνιο και το MTBE. Η κροτοναλδεύδη προέρχεται από το 1-εξένιο, το κυκλοεξάνιο, το εξάνιο και το οκτάνιο, η μεθακρολείνη από το ισοοκτάνιο και η βενζαλδεύδη από τις αρωματικές ενώσεις του καυσίμου. Οι ελαφροί ρύποι (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) διαμορφώνονται πιθανότατα από ενδιάμεσα είδη που είναι αρκετά ανεξάρτητα από τη αρχική σύνθεση του καυσίμου. Παρουσιάζονται διάφορα μοντέλα που συσχετίζουν τη συγκέντρωση αυτών των ρύπων στα καυσαέρια με τη σύνθεση του καυσίμου.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι συσχετισμοί μεταξύ των εκπομπών των ρύπων και της σύνθεσης του καυσίμου από τις βενζινομηχανές έχουν ερευνηθεί στην περίπτωση οριοθετημένων ρύπων [1, 2]. Τα καυσαέρια περιέχουν όμως και διάφορους ειδικούς ρύπους, όπως οι αλδεύδες, οι αλκοόλες και τα οργανικά οξέα, οι οποίοι δεν έχουν ακόμα ερευνηθεί λεπτομερώς. Τα οργανικά οξέα συμβάλλουν στο σχηματισμό όξινης βροχής [3, 4]. Τα ατμοσφαιρικά οργανικά οξέα προέρχονται από πολλές πηγές, μία από τις οποίες είναι οι εκπομπές των αυτοκινήτων [7, 8]. Οι καρβονυλικές ενώσεις εκπέμπονται από τους κινητήρες ως προϊόντα της ατελούς καύσης των υδρογονανθράκων ή των οξυγονωμένων ενώσεων. Αυτοί οι ρύποι έχουν πολλαπλές πηγές, αλλά τα καυσαέρια κινητήρων θεωρείται ως μία από τις σημαντικότερες [13]. Η σύνθεση του καυ-

Υποβλήθηκε: 24.10.2003 Έγινε δεκτή: 3.12.2004

σίμου μπορεί να επηρεάσει τις εκπομπές τους [2]. Αυτή η εργασία παρουσιάζει την επίδραση της σύνθεσης της βενζίνης στις εκπομπές των οργανικών οξέων, των αλκοολών και των καρβονυλικών ενώσεων από μια βενζινοκίνητη μηχανή. Ειδικά καύσιμα, που περιέχουν υδρογονάνθρακες και οξυγονωμένες ενώσεις, και ένα εμπορικό καύσιμο χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτήν την μελέτη. Με βάση τα αποτελέσματα, προτείνονται μερικοί πιθανοί δρόμοι σχηματισμού αυτών των ενώσεων.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ένας κινητήρας CFR χρησιμοποιήθηκε για αυτή την εργασία. Αυτός ο κινητήρας είναι μια μικρή μονοκύλινδρη μηχανή (611 cm<sup>3</sup>) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αριθμού οκτανίου. Στοιχειομετρικές συνθήκες χωρίς καταλυτικό μετατροπέα χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την μελέτη. χρησιμοποιήθηκαν δύο μητρες καυσίμου. Η πρώτη περιέχει οκτώ υδρογονάνθρακες (πίνακας 1), ενώ η δεύτερη περιέχει και τέσσερις οξυγονωμένες ενώσεις (πίνακας 2). 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 επίσης εξετάστηκε.

Τα οργανικά οξέα συλλέχθηκαν με τη διάβαση ενός μέρους των καυσαερίων μέσω δύο φιαλιδίων που πριέχουν απιονισμένο νερό. Το τελικό διάλυμα αναλύθηκε με δύο μεθόδους: ιοντική χρωματογραφία για την ανάλυση του μυρμηκικού οξέος, και GC/FID για την ανάλυση των ανώτερων οξέων. Έξι οξέα: μυρμηκικό, οξικό, προπιονικό, ακρυλικό, βουτυρικό και ισοβαλερικό, βρέθηκαν στα

καυσαέρια σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις. Οι αλκοόλες συλλέχθηκαν μαζί με τα οργανικά οξέα και το τελικό διάλυμα αναλύθηκε με GC/FID. Η μεθανόλη, η αιθανόλη και η 2-προπανόλη βρέθηκαν στα καυσαέρια. Οι καρβονυλικές ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα όξινο διάλυμα δινιτροφενυλδραζίνης (DNPH) σε ακετονιτρίλιο και το τελικό διάλυμα αναλύθηκε με HPLC/UV. Δώδεκα ενώσεις ανιχνεύθηκαν στα καυσαέρια.

Πέντε ίδια σημεία του καυσίμου *R* χρησιμοποιήθηκαν για να αξιολογήσουν την επανάληψιμότητα της μηχανής και των αναλυτικών μεθόδων. Όλες οι άλλες μετρήσεις έγιναν δύο φορές και χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές. Η σχετική τυπική απόκλιση της συγκέντρωσης των οξυγονωμένων ρύπων είναι κάτω από 12% για τα περισσότερα από τα οργανικά οξέα και κάτω από 15% για τις περισσότερες από τις καρβονυλικές ενώσεις και την μεθανόλη (το καύσιμο *R* δεν εκπέμπει άλλη αλκοόλη). 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. Οργανικά οξέα

Το σχήμα 1 παρουσιάζει ότι όλα τα καύσιμα παράγουν συγκρίσιμες συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος, με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τις οξυγονωμένες ενώσεις και το οκτάνιο να ενισχύουν ελαφρά τον σχηματισμό του. Δεδομένου ότι το μυρμηκικό οξύ είναι μια ελαφριά ένωση, πρέπει να έχει πολλαπλές πηγές όχι άμεσα συνδεδεμένες με την αρχική σύνθεση του καυσίμου. Κανένας λεπτομερής μηχανισμός, που να βασίζεται μόνο σε αυτά τα αποτελέσματα, δεν μπορεί να προταθεί για το σχηματισμό του μυρμηκικού οξέος.

Το σχήμα 1 παρουσιάζει ότι όλα τα καύσιμα παράγουν συγκρίσιμα ποσά οξικού οξέος, με το κυκλοεξάνιο, την αιθανόλη και την ισοπροπανόλη να ενισχύουν ελαφρά το σχηματισμό του.

Το προπιονικό οξύ παράγεται σαφώς από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (σχήμα 1). Ο Kawamura [8] παρατήρησε ότι οι αρωματικές ουσίες του καυσίμου ενισχύουν το σχηματισμό των δικαρβοξυλικών οξέων και ο Zervas [21] παρουσιάζει την περίπτωση μιας πετρελαιοκίνητης μηχανής, όπου ένα υδρογονωμένο καύσιμο με μεγαλύτερο ποσοστό μονοαρωματικών υδρογονανθράκων ενισχύει το σχηματισμό του προπιονικού οξέος. Σε έναν μικρότερο βαθμό, η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη ενισχύουν το σχηματισμό του (καύσιμα *E5* και *P5*). Ένα μοντέλο συσχετίζει την συγκέντρωση του προπιονικού οξέος με τα ποσοστά των συστατικών του καυσίμου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, το 58% του προπιονικού οξέος προέρχονται από το βενζόλιο του καυσίμου, το 19% από το τολουόλιο, το 17% από το ΕΤΒ και το υπόλοιπο 6% από το ο-ξυλόλιο (πίνακας 3). Το

βουτυρικό οξύ παράγεται από το ο-ξυλόλιο (σχήμα 1). Τα άλλα δύο ισομερή του ξυλολίου (π - και μ-ξυλόλιο) είναι πιθανά πρόδρομοι αυτού του οξέος, αλλά αυτές οι δύο ενώσεις δεν περιλαμβάνονται στα χρησιμοποιούμενα καύσιμα. Ένα μοντέλο μπορεί να συσχετίσει τη συγκέντρωση του βουτυρικού οξέος με τα ποσοστά των συστατικών του καυσίμου (100% από το ο-ξυλόλιο).

Δύο άλλα οξέα έχουν ανιχνευτεί στα καυσαέρια μερικών καυσίμων σε συγκεντρώσεις μέχρι 2 ppmv: το ακρυλικό και το ισοβαλερικό οξύ. Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι πολύ διάσπαρτα, αλλά το ακρυλικό οξύ ενισχύεται από το 1-εξάνιο, το κυκλοεξάνιο και το οκτάνιο, ενώ το ισοβαλερικό οξύ ενισχύεται από το ο-ξυλόλιο και το ΕΤΒ.

#### 3.2. Αλκοόλες

Η μεθανόλη των καυσαερίων προέρχεται κυρίως από την μεθανόλη του καυσίμου, αλλά και από ΜΤΒΕ, την αιθανόλη, 2-προπανόλη και δύο υδρογονάνθρακες: το εξάνιο και το ισοοκτάνιο. Ένα μοντέλο συσχετίζει τη συγκέντρωση της μεθανόλης με τα ποσοστά των συστατικών του καυσίμου. Σύμφωνα με αυτό, η πλειοψηφία (51.9%) της μεθανόλης προέρχεται από την μεθανόλη του καυσίμου, το 5.9% από ΜΤΒΕ, και λιγότερο από 2% το καθένα, αιθανόλη, ισοοκτάνιο, 2-προπανόλη και εξάνιο, ενώ το υπόλοιπο 40,5% από όλα τα υπόλοιπα συστατικά του καυσίμου. Αυτό το τελευταίο ποσοστό είναι αρκετά σημαντικό και δείχνει ότι αφού ότι η μεθανόλη είναι μια ελαφριά ένωση, μπορεί πρακτικά να προέλθει από όλα τα συστατικά του καυσίμου. Η αιθανόλη και η 2-προπανόλη είναι προϊόντα μόνο του άκαυστου καυσίμου.

#### 3.3. Καρβονυλικές ενώσεις

Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η φορμαλδεύδη παράγεται από την μεθανόλη του καυσίμου, την αιθανόλη και το ΜΤΒΕ [15]. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι η φορμαλδεύδη παράγεται κυρίως από το οκτάνιο, το ισοοκτάνιο, την μεθανόλη και το ΜΤΒΕ. Η προσθήκη των οξυγονωμένων ενώσεων στο καύσιμο *R* αυξάνει την ΗСНО. Δεδομένου ότι η φορμαλδεύδη είναι η ελαφρύτερη αλδεύδη, πρέπει να έχει πολλαπλές πηγές όχι πάντα συσχετισμένες με την αρχική σύνθεση του καυσίμου. Για αυτόν τον λόγο, κανένα μοντέλο που να συσχετίζει τη συγκέντρωσή της με τη σύνθεση καυσίμου δεν έχει βρεθεί.

Η ακεταλδεύδη παράγεται κυρίως από την αιθανόλη του καυσίμου (σχήμα 3) [12, 25]. Η ακεταλδεύδη παράγεται επίσης από τους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας: κ-εξάνιο, 1-εξάνιο και κ-οκτάνιο και επίσης από την 2-προπανόλη. Ένα μοντέλο μπορεί να συσχετίσει τη συγκέντρωσή της με το περιεχόμενο των συστατικών του καυσίμου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο το 13.7% της ακεταλδεύδης προέρχεται από την αιθανόλη του καυσίμου, το 3% από την 2-προπα-

νόλη και 1-1.7% το καθένα από το εξάνιο, το 1-εξάνιο και το οκτάνιο. Το υπόλοιπο 79% προέρχεται από όλα τα άλλα συστατικά του καυσίμου. Στην περίπτωση του καυσίμου *R*, η προσθήκη της αιθανόλης αυξάνει γραμμικά την ακεταλδεύδη. Οι συγκεντρώσεις αυτών των δύο ενώσεων στα καυσάερια είναι επίσης συσχετισμένες (σχήμα 4).

Η ακρολείνη παράγεται κυρίως από το 1-εξάνιο του καυσίμου (σχήμα 3), ενώ το οκτάνιο πιθανά συμβάλλει στο σχηματισμό της. Δεδομένου ότι σχεδόν όλα τα καύσιμα παράγουν σχεδόν την ίδια συγκέντρωση, αυτός ο ρύπος πρέπει να έχει πολλαπλές πηγές και για αυτόν τον λόγο κανένα μοντέλο δεν βρέθηκε.

Η ακετόνη παράγεται κυρίως από την 2-προπανόλη, το ισοοκτάνιο, το εξάνιο, το οκτάνιο και το MTBE του καυσίμου (σχήμα 5) [2, 14]. Ένα μοντέλο συσχετίζει την ακετόνη με την σύσταση του καυσίμου. Σύμφωνα με αυτό, το 15% της ακετόνης προέρχεται από την 2-προπανόλη του καυσίμου, το 3.7% από το MTBE, και λιγότερο από 2% το καθένα από το εξάνιο, το ισοοκτάνιο και το οκτάνιο καυσίμου. Το υπόλοιπο 77% έρχεται από όλα τα υπόλοιπα συστατικά του καυσίμου. Όπως στην περίπτωση της ακεταλδεύδης, η προσθήκη της 2-προπανόλης στο καύσιμο *R* αυξάνει γραμμικά την ακετόνη. Οι συγκεντρώσεις αυτών των δύο ενώσεων στα καυσάερια είναι επίσης συσχετισμένες (σχήμα 4).

Η προπιοναλδεύδη παράγεται από τους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας (εξάνιο, 1-εξάνιο και οκτάνιο, σχήμα 3). Κανένα μοντέλο που συσχετίζει τη συγκέντρωσή της με τη σύνθεση του καυσίμου δεν βρέθηκε, δείχνοντας ότι αυτός ο ρύπος έχει πολλαπλές πηγές, περισσότερες από αυτές που παρουσιάζονται εδώ. Η κροτοναλδεύδη παράγεται κυρίως από το 1-εξάνιο και το κυκλοεξάνιο του καυσίμου (σχήμα 5). Δεδομένου ότι πολλές ενώσεις του καυσίμου μπορούν να δώσουν ρίζες  $C_4$ , κανένα μοντέλο που συσχετίζει τη σύνθεση καυσίμου με τη συγκέντρωση αυτού του ρύπου δεν βρέθηκε. Η μεθακρολείνη παράγεται σαφώς από το ισοοκτάνιο του καυσίμου (σχήμα 5) από το σχηματισμό του ισοβουτενίου ως ενδιάμεσο προϊόν [2]. Τα αποτελέσματά μας δεν εμφανίζουν καμία σαφή τάση μεταξύ του MTBE του καυσίμου και της μεθακρολείνης. Η βενζαλδεύδη παράγεται από τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες του καυσίμου [2, 10]. Πιο σημαντική πηγή είναι το τολουόλιο, ακολουθούμενο από το ETB (σχήμα 5). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτού του ρύπου, το 42.6% της βενζαλδεύδης προέρχεται από το τολουόλιο, το 33.4% από το ETB, το 18.5% από το ο-ξυλόλιο και το υπόλοιπο 6% από το βενζόλιο.

### 3.4. Επίδραση των ιδιοτήτων των καυσίμων

Τέσσερις αλδεύδες (φορμαλδεύδη, ακεταλδεύδη, προπιοναλδεύδη και βενζαλδεύδη) είναι συνδεδεμένες με την αναλογία H/C του καυσίμου.

### 3.5 Ποσοστό των οξυγονωμένων ρύπων στους άλλους ρύπους

Στην περίπτωση του εμπορικού καυσίμου, τα οργανικά οξέα είναι το 24% των συνολικών HC και 6.5 φορές περισσότερο από τις αλδεύδες. Το μυρμηκικό οξύ αντιστοιχεί σε 0,1% των συνολικών HC, το οξικό σε 3.2 %, το προπιονικό σε 14.8%, το βουτυρικό σε 5.4%. Η μεθανόλη αντιστοιχεί σε 0,02% των συνολικών HC και η φορμαλδεύδη σε 1.1%, η ακεταλδεύδη σε 0.3% και η βενζαλδεύδη σε 1.2%.

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα αυτής της εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Το μυρμηκικό οξύ ενισχύεται από τις αρωματικές και τις οξυγονωμένες ενώσεις του καυσίμου, ενώ αυτές οι τελευταίες ενώσεις ενισχύουν επίσης τη συγκέντρωση του οξικού οξέος. Το προπιονικό οξύ προέρχεται από τις αρωματικές ουσίες του καυσίμου, ενώ το βουτυρικό οξύ προέρχεται από το ο-ξυλόλιο.

- Η μεθανόλη προέρχεται από τις οξυγονωμένες ενώσεις αλλά και από τους υδρογονάνθρακες, ενώ το αιθανόλη και η 2-προπανόλη προέρχονται μόνο από τα αντίστοιχα συστατικά του καυσίμου.

- Η φορμαλδεύδη παράγεται κυρίως από τις οξυγονωμένες ενώσεις του καυσίμου, η ακεταλδεύδη από την αιθανόλη και η προπιοναλδεύδη από τους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας. Η ακρολείνη προέρχεται κυρίως από το 1-εξάνιο, η ακετόνη από την 2-προπανόλη, το κ-εξάνιο, το κ-οκτάνιο, το ισοοκτάνιο και το MTBE. Η κροτοναλδεύδη προέρχεται από το 1-εξάνιο, το κυκλοεξάνιο, το κ-εξάνιο και το κ-οκτάνιο, η μεθακρολείνη από το ισοοκτάνιο και τη βενζαλδεύδη από τις αρωματικές ουσίες του καυσίμου.

- Οι ελαφροί ρύποι (C1-C2) προέρχονται πιθανά από ενδιάμεσα είδη που είναι αρκετά ανεξάρτητα από τη αρχική σύνθεση του καυσίμου.

### Ε. 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. e-mail: efthimios.zervas@renault.com; tel: 331-69 27 84 77; fax: 331-69 27 82 92

### 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 Ανω Αλσατίας - Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Université de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France