

VAD ÄR DET VI MÄTER MED EN HFID NÄR VI KÖR EN 11-LITERS ETANOLDRIVEN BUSSMOTOR ?

DAN HAUPT, FRED NORDSTRÖM, STIG HELLBERG,
ULLA-BRITT UVEMO
AVD FÖR MILJÖTEKNIK
LULEÅ TEKNISKA UNIVERSITET

INNEHÅLL

1. Sammanfattning	3
2. Inledning	4
3. Experimentellt	
3.1 Motor och bränsle	5
3.2 Motorkörningar, provtagning och analysutrustning	6
4. Resultat och diskussion	
4.1 Beräkningar och resultat från 13-modekörning.	7
5. Slutsats	10
6. Referenser	11

1. SAMMANFATTNING

Följande undersökning har karakteriserat vad som egentligen menas med kolväten när avgaser från en etanoldriven motor analyseras med en konventionell HFID. Motorn som användes för undersökningarna var en 11-liter Scania bussmotor utan katalysator men med turbo och intercooler. I testerna har ingått att köra de olika stegen i den sk 13-mode körningen för att se variationen i utsläppsbilden med varvtal och belastning. Försöksupställningen har varit att samtidigt som avgaserna analyseras med en konventionell HFID samla prover som därefter analyseras på andra instrument.

Undersökningarna visar att i viktsprocent räknat är utsläppen som mäts som kolväten med en HFID i fallande ordning : etanol (störst mängd utsläpp), acetaldehyd, eten, formaldehyd, metan, etyn och propen (minst mängd).

Den i särklass huvudsakliga emissionsprodukten, som mäts som kolväte, är etanol. Räknat i viktsprocent är andelen etanol mellan 62.6 och 90.7 % viktsprocent - mängden beror på varvtal och belastning.

Mängden acetaldehyd som återfanns i bilavgaserna under de olika körningsstegen varierade emellan 3 och 16.6 viktsprocent. Noterbart är att både mängden acetaldehyd och även andelen utsläppt formaldehyd är hög vid de högsta belastningarna.

Undersökningarna visar också att olefinen eten kan stå för ända upp till 10.8 viktsprocent av avgaserna som mäts som kolväten. Eten är också det kolväte som förekommer i högsta koncentrationerna i avgaserna följd av metan, etyn och propen.

Medelvärdet för andel förklarad HFID signal över hela körcykeln var 98.0 % med en s.d. av 9.1 % .

2. INLEDNING

Både etanol och metanol betraktas som ”rena” bränslen och kan utan alltför stora omkonstruktioner av motor och avgasreningsanordningar användas som ett alternativt bränsle i både ottomotorer och dieselmotorer. Alkoholer ses idag som ett realistiskt alternativ till dieselbrännolja när det gäller drivmedel för bussar i tätorter. Fördelarna med dessa alkoholer som drivmedel är att de brinner utan sotbildning och också ger lägre NO_x emissioner. Vid framställning av etanol ur förnyelsebara råvaror kan man dessutom se en annan stor fördel ; ”växthusgasen” koldioxid som frigörs vid förbränning kommer att stanna i ett slutet kretslopp eftersom den kommer att (åter)absorberas av plantorna. En negativ effekt från emissionssynpunkt är dock att användandet av alkoholer som bränsle i en motor visat sig kunna ge större utsläpp av aldehyder jämfört med användandet av de mer traditionella bränslena diesel och bensin. Vid metanoldrift kan man förvänta sig utsläpp av oförbränt metanol, formaldehyd och myrsyra och vid etanoldrift etanol, acetaldehyd och ättiksyra.

Vid certifiering av motorer och fordon används en så kallad FID (flamjonisations detektor) för att analysera det så kallade totalkolväteinnehållet (HC) i avgaserna och då kommer de nämnda föreningarna i huvudsak (om alls) att detekteras som kolväten. Flamjonisationsdetektorn är en icke-selektiv detektor och kommer därför att ge respons för alla ämnen som kan joniseras i flammen. Vid mätning av totalkolvätena i avgaserna från en motor mäts alltså summan av rena kolväten tillsammans med andra ämnen som innehåller kol och ger respons på FID. Detta innebär att de ämnen som lämnar motorn i gas-, vätske- eller tillräckligt liten partikelform kommer alla sammantagna att ge upphov till en signal. Situationen kompliceras ytterligare av att olika ämnen har olika responsfaktorer dvs att den erhållna responsen är ej enbart relaterad till mängden av ett ämne i gasfas utan även till de funktionella grupper som finns på molekylerna. För rena kolväten, utan substituent, är signalen (responsen) proportionell mot antalet kolatomer i molekylerna. Vid närvaro av substituent som syre, kväve, svavel och halogener erhålls en försämring av detektorsignalen. Detta innebär att för blandbränslen som alkohol/diesel och också ”ren” alkohol, kommer den uppmätta totalkolvätehalten att bli felaktig på så sätt att även ämnen som inte primärt bör klassas som kolväten detekteras med FID. Frågan vad som egentligen klassas som kolväten vid mätning med en HFID (heated flame ionization detector) är alltså väldigt relevant både vid etanoldrift och dieseldrift.

Genom lagstiftning har man reglerat den tillåtna emissionsmängden HC från tunga fordon till 1.1 g/kWh (ECE R49, 1997). När man har bestämt detta gränsvärde har man således haft någon allmän uppfattning om kolvätenens ”farlighet”. Eftersom en fullständig utvärdering av de organiska komponenterna i t ex diesel är mycket svår och resurskrävande har resurserna på analysidan i huvudsak inriktats på erkänt skadliga komponenter som polycykliska aromatiska föreningar och karbonylföreningar (aldehyder). Fortfarande saknas emissionsgränsvärde för t ex ett så erkänt giftigt ämne som bens(a)pyren.

Följande undersökning har blivit finansierad av Kommunikationsforskningsberedningen och ingår i det s k Biodrivmedelsprogrammet som KFB ansvarar för. Avsikten med undersökningen har varit att ta reda på vad som egentligen mäts med en HFID vid körning med etanol driven motor för att på så sätt möjliggöra en adekvat riskbedömning av de avgasemissioner som benämns "HC".

3. EXPERIMENTELLT

3.1. Motor och bränsle.

Motorn som användes vid testerna var Scantias 11-liters 6-cylindriga etanolmotor DS11E01 med kompression 24:1, se tabell 1. Motorn är utrustad med överladdning (turbo) och laddluftkylning (intercooler), α vinkeln var 8 grader.

	"Etanolmotor"
Typ:	DSE011
Nr:	5312879
Cylinderantal:	6
Turbo:	ja
Intercooler:	ja
Cylindervolym:	11 liter
Kompression:	24:1
Insprutningspump:	Bosch
Effekt (ISO):	191 kW

Tabell 1 . Motordata för etanolmotor.

Den bränslevariant som har använts för testerna har blandats enligt recept från bränsleleverantören (SEKAB, Örnköldsvik) se tabell2.

KOMPONENT	MÄNGD (VOL%) ¹
ETANOL²	88.26
BERAID	9
MTBE	2.44
ISOBUTANOL	0.45
PROMAX	\square 0.006
RÖDFÄRG	\square 0.008

Tabell 2. Undersökta bränslekombinationer. ¹Mängd anges i volymsprocent och är beräknat på mängden tillsatt volym där slutvolym har antagits vara lika med den totala volymen tillsatta komponenter. ² Etanol består av 95 volym-% etanol, 5 volym-% vatten.

3.2. Motorkörningar, provtagning och analysutrustning.

Motorkörningarna har omfattat två 13-modecyklar där både mätning av reglerad HC och provtagning för icke-reglerad etanol, acetaldehyd, formaldehyd, ättiksyra och olefiner har skett enligt beskrivning nedan.

Komponent	Mätprincip	Utrustning
Olefiner	GC-FID	Chrompack 9001
HC	FID	VE5 J.U.M.
Etanol, Ättiksyra	GC-FID	Perkin Elmer Autosys
Aldehyder	LC-UV	Waters 600E

Tabell 3. Analysmetoder och utrustning.

Totalkolväten (HC) bestämdes med en uppvärmd (200 grader Celsius) FID-analysator, VE 5 JUM. Etanol och ättiksyra samlades i iskalla impinger flaskor fyllda med 20 ml avjoniserat vatten och analyserades på en gaskromatograf, Perkin-Elmer Autosystem Gas Chromatograph, utrustad med autoinjektor, flamjonisationsdetektor (FID), och med en FFAP-CB kolonn (25 m x 0.53 mm) som stationär fas. Alkaner och alkener (olefiner) analyserades på ett gaskromatografiskt system (Chrompack CP 9001) utrustad med flamjonisationsdetektor och två kolonner i serie, varav den första (WCOT Ultimetal med CP-Wax - 52-CB, 25 m x 0.53 mm) användes för att ta bort koldioxid och vatten från provet medan den andra (WCOT Ultimetal, Poraplot Q, 25m x 0.5) användes för att separera komponenterna av intresse. Genom att använda kommersiellt tillgängliga fast-fas extraktionsrör, Sep-Pak DNPH silica, impregnerad med 2,4-dinitrofenylhydrazin kunde aldehyder insamlas. De bildade hydrazonerna injiceras efter extraktion från den stationära fasen på ett vätskekromatografiskt system bestående av en autoinjektor, Waters 715 Ultra Wisp, och en pump styrd av Waters 600E System Controller. Den stationära fasen var en Nucleosil C₁₈ kolonn, (150 x 4.0). Proverna uteluerades från kolonnen genom gradienteluerung med en initial mobil fas bestående av acetonitril, tetrahydrofuran och vatten. En UV-detektor, Kontron Instrument HPLC Detector 430, inställd på 360 nm har använts för detektion av aldehyd-derivaten.

Både för bestämning av aldehyder, ättiksyra, etanol och alkaner/alkener användes extern standard. Aldehyd-dinitrofenylhydrazonerna tillverkades på labbet och omkristalliserades ett antal gånger i etanol (99.5%). Ättiksyra var av p.a kvalitet (Merck). Etanolen som användes

för standarden var spektrografiskt ren etanol (99.5%) från Kemetyl. Scotty gaser inköptes från Chrompack och var sk analyserade gaser ("analyzed gases") med en noggrannhet på ± 10 procent. Dessa gaser användes för kalibreringen av kolväten.

Utvärderingen av kromatografidata skedde på Turbochrom v 4.0 (NELSON).

Proverna har tagits direkt i avgasledning, dvs utan att späda avgaserna med luft. För att inte riskera kondens av provsubtanser i provsond har provledningar upphettats.

Mätning av bränsleförbrukningen utfördes med ett system som utvecklats vid institutionen och som medger datorstyrd provtagning och utvägning av förbrukat bränsle. Temperaturen på bränslet i bränsleledningen till motorn kan regleras till önskad temperatur och även till den temperatur som gäller för standardprovmetoden.

4. RESULTAT OCH DISKUSSION

4.1. Beräkningar och resultat från 13-mode körning

För att göra en jämförelse möjlig mellan de olika ämnen som detekteras som kolväten, dvs aldehyder, etanol, ättiksyra och olefiner måste alla värdena räknas om till samma enhet. Genom de olika analysmetoderna erhöles kolväten i sorten ppm (volym), etanol och ättiksyra i sorten mg/L och aldehyder i sorten mikrogram/L. Eftersom alla provtagningsbetingelser var kända t ex flöden, uppsamlingstid, ev spädningar och temperaturer kunde alla värden beräknas om till mg/m^3 (273.2 K och 101.33 kPa). Värdena som erhöles ses nedan i tabell 4.

	Metan	Eten	Etyl	Propen	Etanol	Formal	Acetal
Tomg	2.68	4.27	0.95	0.68	147	4.50	9.05
1200/10 %	4.36	5.10	1.48	0.40	230	3.35	9.59
1200/25 %	6.16	4.58	1.98	1.90	295	5.92	9.72
1200/50 %	6.13	5.92	1.70	0.34	222	5.90	18.2
1200/75 %	3.86	14.1	0.86	0.88	151	9.31	28.9
1200/100 %	4.24	19.4	0.97	1.27	113	11.5	29.9
2000/100 %	0.99	14.7	0.49	1.43	208	12.2	40.8
2000/75 %	1.72	9.36	0.60	1.07	199	11.1	31.6
2000/50 %	3.30	6.35	1.47	0.46	187	6.67	18.4
2000/25 %	6.86	11.8	2.83	0.63	379	14.2	28.0
2000/10 %	9.23	25.9	2.87	0.86	525	25.4	56.9

Tabell 4. Omräknade värden till mg/m^3 för de olika ämnena.

Genom att därefter anta att vikten av de ämnen som redovisas i tabell 4 motsvarar den totala vikten av de ämnen som detekteras i en HFID kan viktsprocent räknas ut och tabell 5 erhållas.

	Totalvikt	Metan	Eten	Etyl	Propen	Etanol	Formald.	Acetald.
Tomg	169.3	1.6	2.5	0.6	0.4	86.9	2.7	5.3
1200/10%	254.3	1.7	2.0	0.6	0.2	90.5	1.3	3.8
1200/25%	324.8	1.9	1.4	0.6	0.6	90.7	1.8	3.0
1200/50%	259.8	2.4	2.3	0.7	0.1	85.3	2.3	7.0
1200/75%	208.6	1.8	6.8	0.4	0.4	72.2	4.5	13.9
1200/100 %	179.9	2.4	10.8	0.5	0.7	62.6	6.4	16.6

2000/100%	278.3	0.4	5.3	0.2	0.5	74.6	4.4	14.7
2000/75%	254.4	0.7	3.7	0.2	0.4	78.2	4.4	12.4
2000/50%	223.4	1.5	2.8	0.7	0.2	83.6	3.0	8.2
2000/25%	443.7	1.5	2.7	0.6	0.1	85.5	3.2	6.3
2000/10%	646.6	1.4	4.0	0.4	0.1	81.3	3.9	8.8

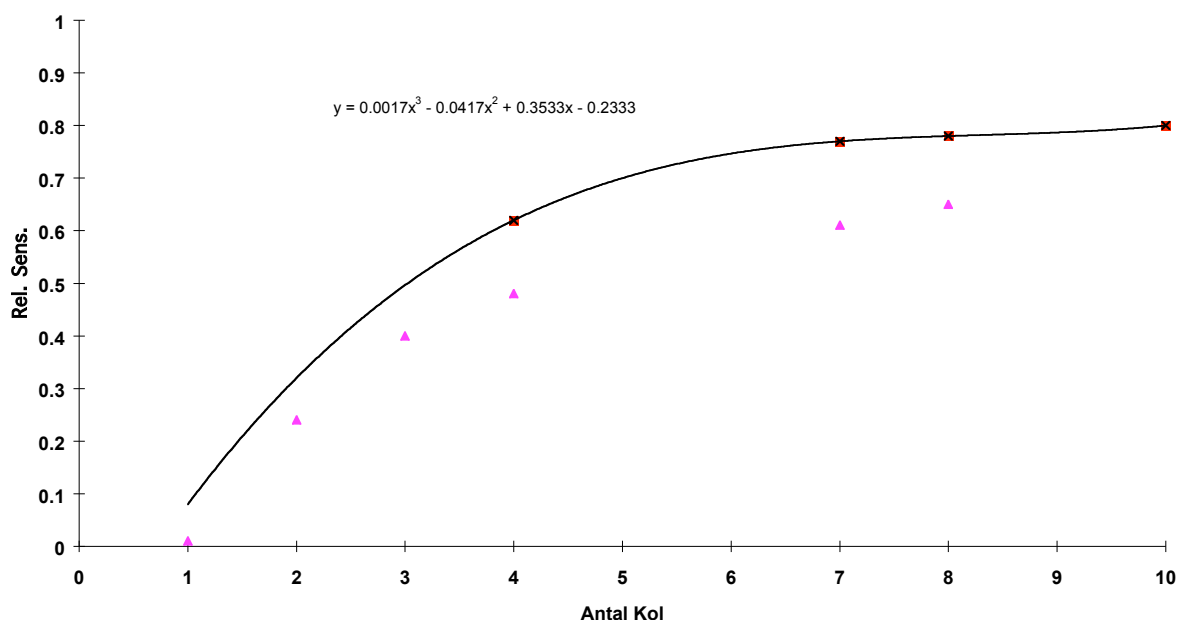
Tabell 5. Totalvikt (mg/m³) av alla komponenter samt viktsprocent av de respektive komponenterna som detekteras som kolväten..

Nästa steg var nu att räkna ”baklänges” och se om de uppmätta värdena på ett antal olika komponenter kunde förklara den signal hos HFID som tolkades som en viss ppm nivå av kalibreringsgasen propan.

För att kompensera för olika responsfaktorer som olika kolväten har och kunna räkna ut viktsprocenten av respektive komponent om arean är känd har en metod tagits fram av W.A. Dietz, 1967.

Denna metod, som använder sig k ”relative sensitivity” värden för att kompensera för olika kolväten responsfaktorer i en FID, användes nu i viss mån ”baklänges” för att testa om resultaten var riktiga. Viktsprocenten vi har erhållit från analyserna används alltså här för att räkna ut hur stor area vi bör erhålla förutsatt att våra värden är riktiga.

För propen användes godtyckligt 1.0 som relative sensitivity (R.S) värde. För formaldehyd och acetaldehyd uppskattades R.S. värden till 0.08 respektive 0.32 genom att extrapolera fram värden med hjälp av upprättad kurva där aldehyder med 4,7,8 och 10 kol användes för kurvanpassningen, se figur 1.



Figur 1. ”Relative sensitivity” värden på formaldehyd och acetaldehyd uppskattades genom att extrapolera fram värden med hjälp av värdena från aldehyder med 4, 7, 8 och 10 kol. I figuren finns också värden på karboxylsyror och inritade. Alla värden är från W.A. Dietz, 1967.

Förfaringssättet som används kan exemplifieras för tre komponenter; etan och etyn som vi har kunnat detektera på ett gaskromatografiska system (utrustad med en FID !) och alltså känner till detektorsignalen på (arean) och dels etanol som vi endast känner till halten i mg/m³ avgaser. (Obsevera att förutom dessa komponenter tillkommer övriga kolväten samt också formaldehyd och acetaldehyd.) Vi känner också till viktsprocenten av respektive komponent. Ifyllt får vi en tabell som ser ut som nedan, tabell 6.

<u>Komponent</u>	Area	Rel. Sens.	Justerad area	Viktsprocent
Eten	1991	1.02	1952	2.524
Etyn	444	1.07	415	0.563
Etanol	?	0.46	?	86.9

Tabell 6. Exempel på uträkning utförd för tre av komponenterna.

För att erhålla en en justerad totalarea av alla komponenter (som också inbegriper aldehyder och övriga kolväten) kan vi nu använda värdena på eten och etyn för att räkna ut en totalarea. I vårt fall blir det:

100 (1952 / X) = 2.524 % vilket ger att den **normaliserade** totalarean räknad på eten blir ca 77 340

100 (415 / X) = 0.563 % vilket ger att den **normaliserade** totalarean räknat på etyn blir ca 73 652.

Medelvärde på dessa uträkningar blir **75 506**. Betydelsefullt i sammanhanget är att nämna att de värden som har använts för att beräkna den normaliserade totalarean i undersökningen är just de nämnda dvs arean från eten och etyn analyserna.

Genom att vi nu vet den normaliserade totalarean för alla komponenter kan vi räkna ut hur stor arean för etanol blir:

100 (X / 75506) = 86.9 % . Genom att lösa ut x värdet får vi att justerad area för etanol är 65 615.

Då det är känt hur stor signalen från HFID- instrumentet är i ppm och vi kan räkna ut hur mycket det motsvarar i area (=beräknad area) kan vi nu fylla i tabell 7, se nedan.

<u>Komponent</u>	Area	Rel. Sens.	Justerad area	Viktsprocent
Eten	1991	1.02	1952	2.524
Etyn	444	1.07	415	0.563
Etanol	30183	0.46	65615	86.9
Tillkommer ämnen	2726	varierar	-----	ca 10
Uträknad totalarea	35344			

^B Beräknad totalarea	39824
^A Förklarad area %	88.7

Tabell 7. ^AFörklarad area definierad som $100 \times (\text{uträknad area} / \text{beräknad area})$. ^Bberäknad totalarea definieras som den area som ppm-halten mätt med HFID skulle gett upphov till i det gaskromatografiska systemet för bestämning av kolväten..

Körsteg	Förklarad procent
Tomg	88.7
1200/10	91.2
1200/25	111
1200/50	113
1200/75	100
1200/100	105
2000/100	94.9
2000/75	92.8
2000/50	89.3
2000/25	104
2000/10	87.7

Tabell 8. Förklarad area i procent räknat.

I tabell 8 ovan kan ses den ”förklarade” arean definierad som $100(\text{uträknad} / \text{beräknad area})$. Medelvärde för andel förklarad HFID signal över hela körcykeln var 98.0 % med en s.d. av 9.1 % . En del av osäkerheten i resultaten kan delvis förklaras utifrån den osäkerheten som finns i analysmetoderna; fel har ju en tendens att förstoras ju fler beräkningsstegen är. Det känsligaste steget vid dessa uträkningar är givetvis det där vi räknar ut totalarean med hjälp av areorna för eten och etyn. Här skulle det vara önskvärt med kalibreringsgas med större noggrannhet än de använda Scotty gaserna vars kalibrerade värde endast har en analyserad noggrannhet på ± 10 procent. Sammantaget måste dock sägas att den utförda undersökningen har gett goda resultat och förklarat till stora delar vad som egentligen ger upphov till signalen från en HFID vid körning med etanolhaltiga bränslen.

5. SLUTSATS

Undersökningarna visar att i viktsprocent räknat är utsläppen som mäts som kolväten med en HFID i fallande ordning : etanol (störst mängd utsläpp), acetaldehyd, eten, formaldehyd, metan, etyn och propen (minst mängd).

Den i särklass huvudsakliga emissionsprodukten som mäts som kolväte är etanol. Räknat i viktsprocent är andelen etanol mellan 62.6 och 90.7 % viktsprocent - mängden beror på varvtal och belastning.

Mängden acetaldehyd som återfanns i bilavgaserna under de olika körningsstegen varierade emellan 3 och 16.6 viktsprocent. Noterbart är att både mängden acetaldehyd och även andelen utsläppt formaldehyd är hög vid de högsta belastningarna. Undersökningarna visar också att olefinen eten kan stå för ända upp till 10.8 viktsprocent av avgaserna som mäts som kolväten. Eten är också det kolväte som förekommer i högsta koncentrationerna i avgaserna följd av metan, etyn och propen.

Medelvärdet för andel förklarad HFID signal över hela körcykeln var 98.0 % med en s.d. av 9.1 % .

Referenser

W.A. Dietz , Journal of Gas Chromatography, 5, 68 , 1967.