

ผลของสารเพิ่มค่าซีเทนที่มีต่อสารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

ในไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล

นายโอภาส เสพย์ธรรม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-635-383-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

T17169501

THE EFFECT OF CETANE IMPROVER ON POLYCYCLIC
AROMATIC HYDROCARBONS IN DIESEL EXHAUST

Mr. Opart Septhum



จฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

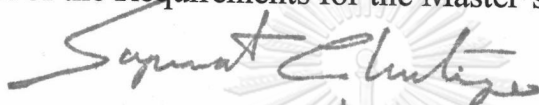
Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-635-383-7

Thesis Title THE EFFECT OF CETANE IMPROVER ON
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN
DIESEL EXHAUST
By Mr. Opart Septum
Program Petrochemistry
Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.



..... Acting Dean of Graduate School

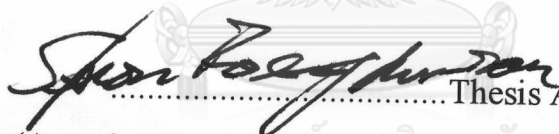
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee



..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



..... Thesis Advisor

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)




..... Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)



..... Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)



..... Member

(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

โอกาส เสพย์ธรรม : ผลของสารเพิ่มค่าซีเทนที่มีต่อสารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล (THE EFFECT OF CETANE IMPROVER ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DIESEL EXHAUST) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ, 124 หน้า. ISBN 974-635-383-7

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของสารเพิ่มค่าซีเทนที่มีต่อชนิดและปริมาณของสารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล โดยใช้เครื่องยนต์ดีเซลต่อกับ dynamometer ในห้องปฏิบัติการ ทำการศึกษาที่แรงบิดและความเร็วรอบของเครื่องยนต์ต่างๆ กัน สารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ที่อยู่ในเขม่าและส่วนที่เป็นสารกึ่งระเหยของไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล ถูกจับด้วยแผ่นกรองไฟเบอร์แก้ว และ โฟมโพลียูรีเทน ตามลำดับ จากนั้นนำไปสกัดด้วย soxhlet และวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์

สารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนที่พบในไอเสียเครื่องยนต์ดีเซลได้แก่ Naphthalene, Methylnaphthalene, Dimethylnaphthalene, Acenaphthene, Phenanthrene, Methylphenanthrene, Fluoranthene, และ Pyrene

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเติมสารเพิ่มค่าซีเทนได้แก่ 2-ethylhexyl nitrate, di-t-butyl peroxide ทำให้สารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ในเครื่องยนต์ดีเซลลดลง สำหรับการทดสอบแรงบิดของเครื่องยนต์พบว่าปริมาณสารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ต่ำที่สุดเมื่อใช้แรงบิด 50 เปอร์เซ็นต์ และสูงสุดที่แรงบิด 80 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการทดสอบความเร็วรอบของเครื่องยนต์ พบว่าที่ความเร็วรอบ 2500 รอบต่อนาที มีปริมาณสารโพลีไซคลิกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน สูงกว่าที่ความเร็วรอบ 1500 และ 3500 รอบต่อนาที เล็กน้อย

ภาควิชา สาขาวิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C785083: MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS / CETANE IMPROVER
OPART SEPTHUM : THE EFFECT OF CETANE IMPROVER ON
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DIESEL EXHAUST.
THESIS ADISOR : ASSO.PROF.SOPON ROENGSUMRAN, Ph.D.
124 pp. ISBN 974-635-383-7

The effect of cetane improver on quality and quantity of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust was studied by operating a diesel engine coupled with a dynamometer for laboratory test at different loads and speeds. PAHs in particulate phase and semivolatile phase from diesel exhaust were collected by glass fiber filter and polyurethane foam, respectively. Then they were extracted by soxhlet extraction and analysed by gas chromatography-mass spectrometry.

PAHs found in diesel exhaust were naphthalene, methyl-naphthalene, dimethyl-naphthalene, acenaphthene, phenanthrene, methylphenanthrene, fluoranthene and pyrene.


Addition of cetane improvers, 2-ethylhexyl nitrate and di-t-butyl peroxide could reduce PAHs in diesel exhaust. For the engine load test, it was found that the amount of PAHs in diesel exhaust was lowest at 50% load and highest at 80% load. For the engine speed test, it was found that the amount of PAHs in diesel exhaust at the engine speed of 2500 rpm was slightly higher than the engine speed of 1500 and 3500 rpm.


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา.....Petrochemistry-Polymer Science

สาขาวิชา.....Petrochemistry

ปีการศึกษา..... 2539

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his sincere appreciation and deepest gratitude to his advisor, Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for his valuable advice, criticism, and broad views throughout the course of this research.

He wishes to express the deepest gratitude to Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his criticism, unfailing guidance, and helpfulness. The author wishes to thank Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon and the thesis committee for their valuable suggestions, discussions, and comments.

He would like to thank the Chemistry Department, Faculty of Science, Chulalongkorn University, the Mechanical Engineering Department, King Mongkut's Institute of Technology Thonburi and the Research and Development Center, Petroleum Authority of Thailand for use of equipment and facilities.

Finally, he would like to express his greatest appreciation to his parents for being understanding, heartening, and supporting of his studies. Thanks are also due to Mr. Thumnoon Nhujak, Miss Aree Siriputtichaikul, Miss. Jirathiti Tangsuwan and everyone who has contributed suggestions and support during this research.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	IV
ABSTRACT IN ENGLISH.....	V
ACKNOWLEDGEMENTS.....	VI
CONTENTS.....	VII
LIST OF TABLES.....	IX
LIST OF FIGURES.....	X
ABBREVIATIONS.....	XV
CHAPTER I	INTRODUCTION
CHAPTER II	THEORY AND LITERATURE REVIEW
	Significance of PAHs in Air Pollution.....4
	Diesel Fuel and Diesel Engine.....7
	Mass Spectrometry of PAHs.....12
	Literature review.....16
CHAPTER III	EXPERIMENTAL
	Instruments.....29
	Chemicals and Materials.....30
	Fuel Preparation.....31
	Engine Operation.....33
	Sampling Exhaust.....34
	Extraction.....35
	Sample Analysis.....35
	Data Evaluation.....37

CONTENTS(continued)

	Page
CHAPTER IV	RESULT AND DISCUSSION
	Properties of Diesel Fuel.....40
	PAHs in Diesel Exhaust.....42
	Detection Limits.....44
	Recovery and Repeatability.....45
	Filter Characteristics.....47
	Effect of Engine Load.....49
	Effect of Engine Speed.....50
	Effect of cCetane Number.....52
	Effect of Cetane Improver.....53
	Toxicity of Individual PAHs.....57
CHAPTER V	CONCLUSIONS
REFERENCES.....	60
APPENDIX A.....	63
APPENDIX B.....	82
APPENDIX C.....	99
APPENDIX D.....	103
VITA.....	109

LIST OF TABLE

TABLE		Page
2.1	Half-life of PAHs (in hours) under Simulated Sunlight.....	6
2.2	Emission of Particulate-Associated PAHs.....	24
3.1	Fuel Preparation.....	32
4.1	Properties of Base Diesel Fuel.....	41
4.2	Comparing Cetane Index, Cetane Number and T90.....	42
4.3	PAHs were in GF, PUF and Blank.....	43
4.4	Molecular Weigh, Retention Time and Detection Limits of Standard.....	44
45	Repeatability of the Analytical Method.....	45
4.6	Recovery of Extraction Method.....	46
4.7	Recovery of Sampling Method.....	46
4.8	Regulation and Guidelines Concerning PAHs in Air Pollution.....	57
5.1	Concentration of PAHs in Diesel Exhaust.....	58
D1	Concentration of PAHs in Diesel Exhaust.....	104
D2	Temperature of Exhaust Emission.....	107
D3	Air to fuel Ratio of Diesel Engine.....	107
D4	Volume of Diesel Exhaust Sampling.....	108

LIST OF FIGURE

FIGURE	Page
1.1 Structure of Selected PAHs.....	3
2.1 Mass Spectrum of 1-Methylphenanthrene.....	14
2.2 Possible Structure of the m/z 191 and m/z 165.....	15
2.3 Schematic of the Particulate Sampling System.....	21
2.4 Sampling System Schematic.....	22
2.5 Total PAHs Emission.....	23
2.6 Formation of PAHs in Pyrolysis Type Oil.....	25
2.7 The Effect of Engine Speed and Load on Percentage Recovery of Phenanthrene.....	27
3.1 Engine Setup in the Laboratory.....	33
3.2 Sampling System.....	34
3.3 Soxhlet Extraction.....	35
3.4 Pressure Performance for Measurement of the Volume of Exhaust Emission.....	37
3.5 Analytical Procedure for PAHs in Diesel Exhaust.....	39
4.1 Particulate phase were trapped with Glass Fiber Filters in Diesel Exhaust, at 2500 rpm.....	48
4.2 Semivolatile phase were trapped with Polyurethane Foam in Diesel Exhaust, at 2500 rpm.....	48
4.3 The Effect of Engine Load on PAHs in Diesel Exhaust.....	49
4.4 The Effect of Engine Speed on PAHs in Diesel Exhaust.....	51
4.5 The Effect of Cetane Number on PAHs in Diesel Exhaust at 80% Load and Different Engine Speeds.....	52

LIST OF FIGURE(continued)

FIGURE	Page
4.6	The Effect of adding 2-Ethylhexyl Nitrate to DTH55X on PAHs in Diesel Exhaust at 80% load and Different Engine Speeds.....53
4.7	The Effect of adding Di-t-butyl Peroxide to DTH55X on PAHs in Diesel Exhaust at 80% load and Different Engine Speeds.....54
4.8	The Effect of adding 2-ethyl hexyl nitrate to DTL52X on PAHs in Diesel Exhaust at 80% load and different Engine Speeds.....54
4.9	Comparison of 2-ethyl hexyl nitrate and Di-t-butyl Peroxide with the amount of PAHs in Diesel Exhaust.....55
4.10	The Effect of 2-Ethylhexyl Nitrate on each PAHs in Diesel Exhaust at 80% load , 2500 r.p.m.....56
A1	Gas Chromatogram of Standard PAHs.....65
A2	Comparison of Mass Spectra of Standard Naphthalene with Mass Spectra in NIST Library.....67
A3	Comparison of Mass Spectra of Standard Acenaphthylene with Mass Spectra in NIST library.....68
A4	Comparison of Mass Spectra of Standard Acenaphthene with Mass Spectra in NIST Library.....69
A5	Comparison of Mass Spectra of Standard Fluorene with Mass Spectra in NIST Library.....70
A6	Comparison of Mass Spectra of Standard Phenanthrene with Mass Spectra in NIST Library.....71

LIST OF FIGURE(continued)

FIGURE	Page
A7 Comparison of Mass Spectra of Standard Anthracene with Mass Spectra in NIST Library.....	72
A8 Comparison of Mass Spectra of Standard Fluoranthene with Mass Spectra in NIST Library.....	73
A9 Comparison of Mass Spectra of Standard Pyrene with Mass Spectra in NIST Library.....	74
A10 Comparison of Mass Spectra of Standard Bezo[a]anthracene with Mass Spectra in NIST Library.....	75
A11 Comparison of Mass Spectra of Standard Chrysene with Mass Spectra in NIST Library.....	76
A12 Comparison of Mass Spectra of Standard Benzo[b]fluoranthene with Mass Spectra in NIST Library.....	77
A13 Comparison of Mass Spectra of Standard Benzo[k]fluoranthene with Mass Spectra in NIST Library.....	78
A14 Comparison of Mass Spectra of Standard Benzo[a]pyrene with Mass Spectra in NIST Library.....	79
A15 Comparison of Mass Spectra of Standard Indeno[1,2,3-cd]pyrene with Mass Spectra in NIST Library.....	80
A16 Comparison of Mass Spectra of Standard Dibenzo[a,h]anthracene with Mass Spectra in NIST Library.....	81
A17 Comparison of Mass Spectra of Standard Benzo[ghi]perylene with Mass Spectra in NIST Library.....	82

LIST OF FIGURE(continued)

FIGURE	Page
B1 Gas Chromatogram of Hydrocarbon Fraction of Diesel Exhaust.....	84
B2 (a) Gas Chromatogram of Napthalene Fraction and (b) Selected Ion Chromatogram of m/z 128.....	85
B3 (a) Gas Chromatogram of Methylnapthalene Fraction and (b) Selected Ion Chromatogram of m/z 142.....	86
B4 (a) Gas Chromatogram of Dimethylnapthalene Fraction and (b) Selected Ion Chromatogram of m/z 156.....	87
B5 (a) Gas Chromatogram of Acenaphthene Fraction and (b) Selected Ion Chromatogram of m/z 154.....	88
B6 (a) Gas Chromatogram of Phenanthrene Fraction and (b) Selected Ion Chromatogram of m/z 178.....	89
B7 (a) Gas Chromatogram of Methylphenanthrene Fraction and (b) Selected Ion Chromatogram of m/z 192.....	90
B8 Selected Ion Chromatogram of m/z 202(a) and m/z 178 (b) and (c) Gas Chromatogram of Standard Phenanthrene, Fluoranthene and Pyrene.....	91
B9 Comparison of Mass Spectra of Napthalene with Mass Spectra in NIST Library.....	92
B10 Comparison of Mass Spectra of Methylnapthalene with Mass Spectra in NIST Library.....	93
B11 Comparison of Mass Spectra of Dimethylnapthalene with Mass Spectra in NIST Library.....	94
B12 Comparison of Mass Spectra of Acenaphthene with Mass Spectra in NIST Library.....	95

LIST OF FIGURE(continued)

FIGURE	Page
B13 Comparison of Mass Spectra of Phenanthrene with Mass Spectra in NIST Library.....	96
B14 Comparison of Mass Spectra of Methylphenanthrene with Mass Spectra in NIST Library.....	97
B15 Comparison of Mass Spectra of Pyrene with Mass Spectra in NIST Library.....	98
B16 Comparison of Mass Spectra of Fluoranthene with Mass Spectra in NIST Library.....	99
C1 Calibration Curve for Naphthalene.....	101
C2 Calibration Curve for Acenaphthene.....	101
C3 Calibration Curve for Phenanthrene.....	102
C4 Calibration Curve for Fluoranthene.....	102
C5 Calibration Curve for Pyrene.....	103

ABBREVIATIONS

Ace	=	Acenaphthene
BaP	=	Benzo[a]pyrene
CO	=	Carbon monoxide
Dimenap	=	Dimethylnaphthalene
Flt	=	Fluoranthene
GC-MS	=	Gas Chromatograph-Mass Spectrometer
GF	=	Glass Fiber Filter
HC	=	Hydrocarbon
HP	=	Horse Power
ID	=	Diameter
Menap	=	Methylnaphthalene
Mephen	=	Methylphenanthrene
min	=	Minute
Nap	=	Naphthalene
NO _x	=	Nitrogen Oxide
PAHs	=	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Phen	=	Phenanthrene
ppb	=	Part per billion(mass/volume)
ppm	=	Parts per million(mass/volume)
PUF	=	Polyurethane Foam
Pyr	=	Pyrene
SO _x	=	Sulfur Oxide