

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV:

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών



Διπλωματική Εργασία:

Επίδραση της Προσθήκης Αιθανόλης στην Τάση Ατμών της Βενζίνης

Κωστοπούλου Διονυσία

Επιβλέπων:
Δ. Καρώνης

Αθήνα
Ιούνιος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης αιθανόλης στην τάση ατμών της βενζίνης και κατά πόσο η επίδραση αυτή είναι ικανή να συμβαδίσει με την ισχύουσα νομοθεσία και τις προδιαγραφές στις οποίες εμπίπτει.

Αρχικά στο θεωρητικό μέρος, περιγράφεται συνοπτικά η παραγωγή, η σύσταση και οι ιδιότητες της βενζίνης και φυσικά τα πρόσθετα αυτής, ένα εκ των οποίων είναι και η αιθανόλη. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο της βενζίνης που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ταυτόχρονα ως βελτιωτικό των ιδιοτήτων της βενζίνης, όπως πολλά άλλα οξυγονούχα. Εν συνεχεία, παρατίθενται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αιθανόλης και οι μέθοδοι παραγωγής της. Εκτενής αναφορά γίνεται στην παγκόσμια αγορά αιθανόλης, στην Ευρωπαϊκή νομοθεσία και τις Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης καθώς και στην κατάσταση της χώρας μας ως προς την είσοδο της βιοαιθανόλης, και γενικότερα των βιοκαυσίμων, στην ελληνική αγορά. Τέλος, βλέπουμε τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση της αιθανόλης ως πρόσθετο στη βενζίνη, τις μεταβολές των ιδιοτήτων των μιγμάτων και τα προβλήματα που αυτές επιφέρουν στις λειτουργίες του οχήματος.

Στην πειραματική διαδικασία μετρήθηκε η τάση ατμών των κλασμάτων ισομερίωσης νάφθας (ISOMERATE), αναμόρφωσης (REFORMATE), αλκυλίωσης (ALKYLATE), «ελαφριάς» βενζίνης [Light Straight Run (LSR)], καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης [Fluid Catalytic Cracking (FCC)] και C₅ ρεύμα εξευγενισμού απ' την παραγωγή TAME (C₅ raf + TAME + Ref). Σε όλες τις περιπτώσεις η τάση ατμών αυξάνεται με την προσθήκη αιθανόλης, με τις μεγαλύτερες αυξήσεις να παρατηρούνται για τα κλάσματα χαμηλής πτητικότητας, και αντίστροφα. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν 4 μίγματα δύο κλασμάτων σε 3 διαφορετικές αναλογίες. Τα αποτελέσματα όταν προστέθηκε αιθανόλη ήταν αναμενόμενα, με την έννοια ότι ανταποκρίνονταν στη συμπεριφορά των κλασμάτων που τα αποτελούσαν χωρίς ιδιαίτερες «ανωμαλίες». Τέλος, παρασκευάστηκαν 12 μίγματα που προσεγγίζουν τη σύσταση της εμπορικής βενζίνης, 6 θερινών (Κλάση Α) και 6 χειμερινών (Κλάση C) προδιαγραφών. Από αυτά, μόνο τα 4 μίγματα Κλάσης Α (Μίγματα 3, 4, 5, 6) ξεπέρασαν το όριο των 60 kPa της θερινής προδιαγραφής, ενώ όλα τα υπόλοιπα διατηρήθηκαν εντός των ορίων των αρχικών προδιαγραφών τους.

ABSTRACT

In this project we investigated the impact of the ethanol addition on the vapor pressure of gasoline and whether this impact is feasible to conform with the current legislation and the standards which comes under.

At first, we described briefly the production, the composition, the properties and the additives of gasoline, with ethanol being one of them. Ethanol is used as a renewable gasoline substitute and, at the same time, as gasoline improver, like many other oxygenated. Then, we cite the raw materials and the methods for ethanol production. We also refer the world ethanol market, the European legislation, the European Standards and the current situation in our country to the bio-ethanol entrance in the Greek market. Finally, we present the advantages and disadvantages of ethanol as additive, the variation of blend properties and the problems caused at the vehicle performance.

In the experimental part, we measured the vapor pressure of six different refinery fractions: isomerized light naphtha (ISOMERATE), reformed heavy naphtha (REFORMATE), alkylated light naphtha (ALKYLATE), Light Straight Run (LSR), Fluidized Catalytic Cracking unit (FCC) and C5 raffinate stream from TAME production (C₅ raf + TAME + Ref). In all cases, the vapor pressure is increased when ethanol is added and the greater increase is observed for the less volatile fractions, and the other way around. Then, we prepared four two-fraction blends in three different proportions. The results of ethanol addition were expected, meaning that they corresponded with the behavior of their fractions without notable variances. Also, we prepared twelve blends that approach the gasoline composition; 6 summer grade blends (Class A) and 6 winter grade blends (Class C). Only four of the summer grade blends (Blends 3, 4, 5, 6) outstripped the 60 kPa limit, while all the others stayed on their initial Class.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	Σελ. 5
<u>1.1 BENZINΗ</u>	Σελ. 5
1.1.1 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ	Σελ. 5
1.1.2 ΠΡΟΣΘΕΤΑ	Σελ. 6
1.1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Σελ. 7
<u>1.2 ΑΙΘΑΝΟΛΗ</u>	Σελ. 14
1.2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ΠΑΡΑΓΩΓΗ	Σελ. 14
1.2.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΑΓΟΡΑ, ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	Σελ. 19
<u>1.3 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΗ BENZINΗ</u>	Σελ. 29
1.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ	Σελ. 30
1.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	Σελ. 32
1.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟ ΔΕΙΚΤΗ ΟΔΗΓΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	Σελ. 33
1.3.4 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	Σελ. 34
1.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΟΝ ΑΡΙΘΜΟ ΟΚΤΑΝΙΟΥ	Σελ. 34
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	Σελ. 36
<u>2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ</u>	Σελ. 36
<u>2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥΣ</u>	Σελ. 38
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σελ. 53
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Σελ. 55

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 BENZINΗ

1.1.1 Σύσταση και Παραγωγή

Η βενζίνη αποτελείται από υδρογονάνθρακες με τέσσερις έως δώδεκα άνθρακες στο μόριό τους και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: παραφίνες (συμπεριλαμβανομένων των κυκλοπαραφινών και των διακλαδωμένων παραφινών), ολεφίνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Η βενζίνη έχει περιοχή βρασμού παραπλήσια της νάφθας αλλά μικρότερο της κηροζίνης.

Η βενζίνη που παράγεται στο διυλιστήριο προέρχεται από ανάμιξη προϊόντων διαφορετικών μονάδων μετατροπής και προϊόν ατμοσφαιρικής απόσταξης, με σκοπό την παρασκευή τελικού προϊόντος που ικανοποιεί τις εκάστοτε προδιαγραφές. Για την παραγωγή βενζίνης χρησιμοποιούνται νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης, κλάσματα αναμόρφωσης, πυρόλυσης, ισομερισμού, αλκυλίωσης και πολυμερισμού.

Η νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης χρησιμοποιείται κυρίως το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών. Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν υψηλή αντικροτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται για παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, αλλά η χρήση τους περιορίζεται λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα κλάσματα πυρόλυσης (θερμικής ή/και καταλυτικής) παρουσιάζουν επίσης υψηλό αριθμό οκτανίου, αλλά η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες αποτελεί μειονέκτημα, καθώς έχουν αυξημένη τάση για πολυμερισμό και δημιουργία κομμωδών ενώσεων. Τα κλάσματα αλκυλίωσης και ισομερισμού παρουσιάζουν καλή αντικροτική ικανότητα και μειώνουν την περιεκτικότητα της βενζίνης σε αρωματικά, αλλά η διαθεσιμότητά τους είναι περιορισμένη. Τέλος, ο πολυμερισμός παρουσιάζει τα ίδια πλεονεκτήματα με την αλκυλίωση, αλλά η μεγάλη Ευαισθησία των προϊόντων του (Διαφορά RON – MON) περιορίζει τη χρήση του. ^[1]

1.1.2 Πρόσθετα

Για την επίτευξη βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου γινόταν χρήση οργανομεταλλικών προσθέτων. Οι ενώσεις αυτές διασπώνται στην κατάλληλη θερμοκρασία στον κύκλο της καύσης μέσα στον κινητήρα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό σωματιδίων καταλυτικά ενεργών οξειδίων του μετάλλου. Τα σωματίδια αυτά εμποδίζουν τις παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο κτύπημα. Τα οργανομεταλλικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ήταν ο τετρααιθυλιούχος (TEL) μόλυβδος, καθώς και ο τετραμεθυλιούχος (TML) και ο διμεθυλοδιαιθυλιούχος μόλυβδος. Η χρήση αλκυλαλογονιδίων, όπως του διβρωμοαιθανίου ή μίγμα του με το διχλωροαιθάνιο, στο πρόσθετο ήταν απαραίτητη, γιατί μέσω αυτών ο μόλυβδος απομακρυνόταν από το θάλαμο καύσης με τη μορφή των πτητικών αλογονιδίων του. Ωστόσο, η αρνητική επίδραση που είχε ο μόλυβδος στην υγεία, καθώς και η απόθεση μολύβδου στον θάλαμο καύσης και η δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπέων οδήγησε στην παύση της χρήσης αλκυλίων του μολύβδου. Επιπλέον, εκτός από τα αλκύλια του μολύβδου, έχουν εξεταστεί κι άλλα οργανομεταλλικά πρόσθετα, όπως το μέθυλο-πενταδιένυλο-τρικαρβονυλιούχο-μαγγάνιο (MMT) και το φερροκένιο (δικυκλοπενταδιενυλιούχος σίδηρος), αλλά αν και είχαν δείξει καλή αντικροτική συμπεριφορά, δεν έτυχαν ευρείας εφαρμογής λόγω προβλημάτων αποθέσεων στον θάλαμο καύσης και τους σπινθηριστές, τοξικότητας, φθορών και υψηλού κόστους.

Πέρα από τα οργανομεταλλικά πρόσθετα, αρκετά οργανικά αντικροτικά πρόσθετα έχουν αναπτυχθεί και αντικαταστήσει τις ενώσεις του μολύβδου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις όπως αρωματικές αμίνες, αζωτούχες αρωματικές ενώσεις, οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις και ιωδιούχες ενώσεις. Ωστόσο, ο πλέον σημαντικότερος αντικαταστάτης των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων, των μειωμένων αποθέσεων στον κινητήρα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. [1]

1.1.3 Ιδιότητες βενζίνης

Οι ιδιότητες των βενζινών είναι συνάρτηση των συστατικών και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό. Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται εύκολα και η φλόγα να διαδίδεται ολοκληρωτικά στον κύλινδρο, μετά την έναρξη της φλόγας από τον σπινθηριστή. Έναρξη της καύσης πριν από τον σπινθηριστή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στους κυλίνδρους καύσης. Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν κατά την λειτουργία του κινητήρα είναι καταρχάς το «κτύπημα» του κινητήρα (knock), κατά το οποίο τα αέρια στον θάλαμο καύσης συμμετέχουν σε προφλογικές αντιδράσεις προτού η φλόγα της καύσης διαχυθεί σε αυτά, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στον θάλαμο. Ακόμη, μπορεί να συμβεί προανάφλεξη (pre-ignition) του μίγματος στο θάλαμο καύσης προπορευόμενη της ανάφλεξης από τον σπινθηριστή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανεξέλεγκτης φλόγας στον θάλαμο. Τέλος, υπάρχει η περίπτωση διαλείψεων του κινητήρα (misfire) όπου λόγω ελλειπούς μίγματος μειώνεται η απόδοσή του και υπάρχει περίπτωση βλάβης του κινητήρα και του καταλύτη. Επιπλέον, η βενζίνη πρέπει να είναι χημικά σταθερή, να μην εμφανίζει κομμωδία ή άλλη πολυμερικά κατάλοιπα και να μην περιέχει επιμολυντές ή νερό στο μίγμα. [1, 5, 6, 7]

ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η πιο βασική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτικότητα και μετράται με τον αριθμό οκτανίου. Η αντικροτικότητα των βενζινών, εκφράζει την ικανότητα που έχουν να αντιστέκονται στο κτύπημα του κινητήρα καθώς καίγονται στο θάλαμο καύσης.

Η κλίμακα του αριθμού οκτανίου προτάθηκε το 1926 από τον Graham Edgar και καθιερώθηκε σαν επίσημη μέθοδος το 1929. Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμεθυλο-πεντάνιο) που έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά δόθηκε η τιμή 100, ενώ στο κ-επτάνιο που έχει άσχημη συμπεριφορά η τιμή 0. Ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου είναι το επί τοις εκατό κατ' όγκο ποσοστό ισοοκτανίου σε μίγμα του με κ-επτάνιο που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το υπό δοκιμή καύσιμο όταν δοκιμαστεί στον πρότυπο κινητήρα CFR. Για καύσιμα με αριθμό οκτανίου μεγαλύτερο από 100 χρησιμοποιούνται μίγματα ισοοκτανίου με τετρααιθυλιούχο μόλυβδο.

Για να μπορέσουν να εξαχθούν πιο αξιόπιστα συμπεράσματα αναφορικά με την αντικροτικότητα των βενζινών, ο αριθμός οκτανίου μετριέται με δύο διαφορετικές μεθόδους (Research και Motor), καθώς επίσης και σε μικρότερα θερμοκρασιακά κλάσματα του καυσίμου. Ο αριθμός οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (Research Octane Number, RON) σχετίζεται καλύτερα με ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ με τη μέθοδο κινητήρα (Motor Octane Number, MON) με υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Έτσι, ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index, AI) ως:

$$AI = 0,5 \cdot (RON + MON)$$

Στην Ευρώπη αναφέρονται χωριστά οι αριθμοί RON και MON, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται ο Δείκτης Αντικροτικότητας. Ο διαχωρισμός των βενζινών για τις ανάγκες της αγοράς γίνεται μέσω του RON. Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Γενικά, επιθυμούμε όσο το δυνατόν μικρότερη ευαισθησία, με τιμή μικρότερη του 10 για την αμόλυβδη βενζίνη.

Ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων, επηρεάζεται και η αντικροτικότητα των βενζινών. Η σειρά κατάταξης της αντικροτικότητας των οργανικών ενώσεων είναι:

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

Η αύξηση της αλυσίδας των παραφινικών ενώσεων καθώς και η αύξηση του βαθμού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων αυξάνει την τάση για κτύπημα στον κινητήρα. Από την άλλη, η αλκυλίωση των αρωματικών υδρογονανθράκων, ο ισομερισμός των παραφινικών ενώσεων και η προσθήκη αρωματικού δακτυλίου στις παραφινικές ενώσεις αυξάνει την αντικροτική ικανότητα. [1, 6, 7]

ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ

Η θερμογόνο δύναμη του μίγματος βενζίνης ορίζεται ως το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου. Ανάλογα με τη φύση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση, η θερμογόνο δύναμη αναφέρεται ως ανώτερη (υδρατμοί σε υγρή κατάσταση) ή κατώτερη (υδρατμοί σε αέρια κατάσταση). Στην πράξη μετράται η ανώτερη θερμογόνο δύναμη, με τη μέθοδο ASTM D-240, αν και κατά τη χρήση της βενζίνης σε έναν κινητήρα οι υδρατμοί των καυσαερίων βρίσκονται

στην αέρια κατάσταση, οπότε πρακτικά ενδιαφέρει η κατώτερη θερμογόνος δύναμη. Η θερμογόνος δύναμη έχει ενδιαφέρον λόγω της συσχέτισής της με τον βαθμό απόδοσης και οικονομίας τους καυσίμου. Η θερμογόνος δύναμη των βενζινών, απουσία οξυγονούχων προσθέτων, είναι 43 MJ/Kg. [1, 6, 7]

ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η ικανότητα του καυσίμου να εξατμίζεται αναφέρεται ως πτητικότητα του. Είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό χαρακτηριστικό της βενζίνης και είναι γνωστό ότι μπορεί να επηρεάσει με διάφορους τρόπους τη λειτουργία του κινητήρα, όπως την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, το ρυθμό προθέρμανσης, την ατμόφραξη, το σχηματισμό πάγου στον κινητήρα καθώς και την τάση για ανάμιξη του καυσίμου με το λιπαντικό του κινητήρα

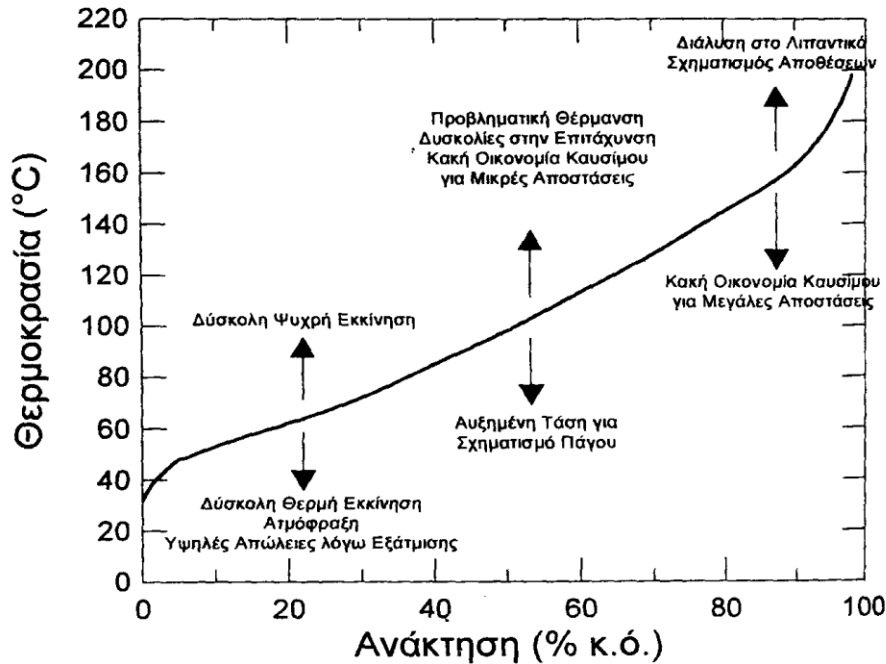
Η βενζίνη που δεν είναι αρκετά πτητική έχει ως αποτέλεσμα μη ικανοποιητική ψυχρή εκκίνηση και μη ικανοποιητικό ζέσταμα. Η βενζίνη που είναι πολύ πτητική εξατμίζεται εύκολα στις αντλίες, στις σωληνώσεις ή στα συστήματα εισαγωγής σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Αν σχηματιστεί πολύς ατμός, μπορεί να προκληθεί μείωση της ροής του καυσίμου στη μηχανή, με αποτέλεσμα την ατμόφραξη, την απώλεια ισχύος, την ανώμαλη λειτουργία του κινητήρα ή και την πλήρη διακοπή της. Η οικονομία καυσίμου επίσης θα επιδεινωθεί και οι εκπομπές θα αυξηθούν.

Για να εξασφαλίσουμε ότι τα καύσιμα έχουν τα κατάλληλα χαρακτηριστικά πτητικότητας, οι παρασκευαστές προσαρμόζουν την βενζίνη εποχιακά, κάνοντάς την πιο πτητική το χειμώνα, για καλύτερη ψυχρή εκκίνηση και θέρμανση κινητήρα, και λιγότερο πτητική το καλοκαίρι για να ελαχιστοποιηθεί η ατμόφραξη και τα προβλήματα θερμής οδηγισιμότητας και για να μην αποκλίνει απ' τους περιβαλλοντικούς περιορισμούς. Προσαρμογές γίνονται επίσης και για γεωγραφικές περιοχές με μεγάλο υψόμετρο.

Η πτητικότητα μετράται με τρεις διαφορετικούς τρόπους, την **τάση ατμών** (EN 13016 / ASTM D-323), την **καμπύλη απόσταξης** (EN ISO 3405 / ASTM D-86) και τον **λόγο ατμών-υγρού** (ASTM D-2533). Μέσω των τριών αυτών μεθόδων μπορεί να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των βενζινών που σχετίζονται με την πτητικότητα και να προβλεφθεί η απόδοση οδηγισιμότητας.

Η **δοκιμή απόσταξης** χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την πτητικότητα μέσα από ολόκληρο το εύρος βρασμού της βενζίνης. Η βενζίνη αποτελείται από ποικιλία χημικών

ειδών που εξατμίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (τα πτητικότερα συστατικά εξατμίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και τα λιγότερο πτητικά σε υψηλότερες). Η καμπύλη απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδια, καθώς εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης.



Σχήμα 1: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Οι προδιαγραφές του EN 228 θέτουν εύρη αποδοχής για το ποσοστό ανάκτησης (% κατ' όγκο) που πρέπει να έχει εξατμιστεί στους 70°C (E70), στους 100°C (E100) και στους 150°C (E150), καθώς επίσης και για τη θερμοκρασία πλήρους εξάτμισης του καυσίμου. Κάθε τιμή απ' τις παραπάνω ορίζεται μέσω της καμπύλης απόσταξης και αντιστοιχεί στη μετωπική πτητικότητα, στην πτητικότητα μέσου κλάσματος και στην πτητικότητα ουράς.

Η μετωπική πτητικότητα σχετίζεται με την ευκολία εκκίνησης και με τα προβλήματα ατμόφραξης του κινητήρα. Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος σχετίζεται με το ρυθμό θέρμανσης του κινητήρα, τη λειτουργία του σε χαμηλές θερμοκρασίες και το σχηματισμό πάγου, ενώ η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού, παρουσιάζουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο και μπορεί να μην καούν πλήρως. Επίσης, μερικά από τα συστατικά της ουράς μπορούν να αναμιχθούν με το λιπαντικό του κινητήρα και να προκαλέσουν αλλοίωση του καυσίμου. Έτσι, φαίνεται πως η καμπύλη απόσταξης πρέπει να βρίσκεται εντός ορίων για να μην εμφανίζονται προβλήματα στον κινητήρα.

Επιπλέον, οι ASTM προδιαγραφές θέτουν τιμές θερμοκρασίας στα οποία εξατμίζεται το καύσιμο σε ποσοστό 10%, 50% και 90% (σημεία T₁₀, T₅₀ και T₉₀ αντίστοιχα) καθώς επίσης και τη θερμοκρασία στην οποία όλο το καύσιμο έχει εξατμιστεί (τελικό σημείο). Κάθε σημείο επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο την επίδοση του οχήματος.

Το T₁₀ πρέπει να έχει αρκετά χαμηλή τιμή ώστε να έχουμε εύκολη ψυχρή εκκίνηση, αλλά και αρκετά υψηλή ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα προβλήματα ατμόφραξης και θερμής οδηγισιμότητας. Το T₅₀ πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να παρέχει καλή θέρμανση του κινητήρα και καλή ψυχρή οδηγισιμότητα χωρίς να είναι τόσο χαμηλό που να συμβάλλει στα προβλήματα ατμόφραξης και θερμής οδηγισιμότητας. Το T₉₀ και το τελικό σημείο πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αποθέσεις στο στροφαλοθάλαμο και στο θάλαμο καύσης καθώς και η επιμόλυνση και η διάλυση του λαδιού της μηχανής.

Η **τάση ατμών** ενός καυσίμου πρέπει να είναι αρκετά υψηλή ώστε να διευκολύνει την εκκίνηση της μηχανής, αλλά όχι τόσο υψηλή που να συμβάλλει στο χτύπημα του κινητήρα ή σε υπερβολικές εκπομπές αερίων. Η μέτρηση της τάσης ατμών μπορεί να γίνει με πληθώρα εργαστηριακών τεχνικών και αυτοματοποιημένων συσκευών μέτρησης. Μια απ' αυτές τις διαδικασίες, γνωστή ως «Μέθοδος Reid», εκτελείται βυθίζοντας ένα δείγμα βενζίνης σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37,8 °C (100 °F). Τα πιο πτητικά καύσιμα θα εξατμιστούν πιο «πρόθυμα» δημιουργώντας έτσι μεγαλύτερη πίεση στη συσκευή μέτρησης και υψηλότερες ενδείξεις, και αντίστροφα. Η τιμή της τάσης ατμών που μετράται με τη μέθοδο Reid αναφέρεται ως RVP (Reid Vapor Pressure). Εξαιτίας της γρήγορης διάδοσης αυτής της μεθόδου, ο όρος RVP χρησιμοποιείται εκτενώς όταν αναφερόμαστε στην τάση ατμών. Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός "Reid" δείχνει απλώς τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της τάσης ατμών στους 37,8 °C.

Η ASTM προδιαγραφή περιέλαβε πρόσφατα και το **Δείκτη Οδηγησιμότητας** που βασίζεται στη σχέση των ιδιοτήτων απόσταξης και στην οδηγισιμότητα του οχήματος και μπορεί να εκτιμήσει τα προβλήματα που προκύπτουν κατά την ψυχρή εκκίνηση. Αυτό το μοντέλο πρόβλεψης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και της πτητικότητας που εκφράζεται απ' τις καθορισμένες θερμοκρασίες απόσταξης στις οποίες το καύσιμο εξατμίζεται. Ο Δείκτης Οδηγησιμότητας, DI, εκφράζεται ως:

$$DI = 1,5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90}$$

Γενικά, τα καύσιμα με $DI > 1200 - 1250$ °F παρουσιάζουν «φτωχότερη» ψυχρή εκκίνηση και προθέρμανση κινητήρα. Η ASTM προδιαγραφή θέτει ως μέγιστη τιμή $DI=1250$ °F για το καλοκαίρι και $DI=1200$ °F για το χειμώνα (όπου η ψυχρή εκκίνηση και η προθέρμανση είναι πιο κρίσιμα).

Ο Δείκτης Οδηγησιμότητας αντιστοιχεί **Δείκτη Ατμόφραξης** [Vapor Lock Index (VLI)] του EN 228 και υπολογίζεται, γνωρίζοντας την τάση ατμών (VP) και το E70, μέσω της σχέσης:

$$VLI = 10 \cdot VP + 7 \cdot (E70)$$

Ο Δείκτης Ατμόφραξης μεταβάλλεται ανάλογα με την εποχή, ενώ η τιμή του θεωρείται αποδεκτή μεταξύ 800 και 1250.

Τέλος, η προδιαγραφή ASTM D4814 που ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης, θέτει όρια για την τάση ατμών, το Δείκτη Οδηγησιμότητας, τα σημεία T_{10} , T_{50} , T_{90} και το τελικό σημείο. Η προδιαγραφή χρησιμοποιεί έξι κλάσεις τάσης ατμών/απόσταξης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1:

Πίνακας 1: Κλάσεις τάσης ατμών/απόσταξης σύμφωνα με το ASTM D4814

Κλάση τάσης ατμών/ απόσταξης	Τάση Ατμών, kPa (psi), max	T_{10} , °C (°F), max	T_{50} , °C (°F), min-max	T_{90} , °C (°F), max	Τελικό Σημείο, °C (°F), max	Δείκτης Οδηγησιμότητας, °C (°F), max
AA	54 (7,8)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
A	62 (9,0)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
B	69 (10,0)	65 (149)	77-118 (170-245)	190 (374)	225 (437)	591 (1240)
C	79 (11,5)	60 (140)	77-116 (170-240)	185 (365)	225 (437)	586 (1230)
D	93 (13,5)	55 (131)	77-113 (170-235)	185 (365)	225 (437)	580 (1220)
E	103 (15,0)	50 (122)	77-110 (170-230)	185 (365)	225 (437)	569 (1200)

Αντίστοιχα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποιήσεων (CEN) ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης μέσω του EN 228, που θέτει όρια για την τάση ατμών, το υπόλειμμα απόσταξης, το Δείκτη Ατμόφραξης, τα σημεία E70, E100, E150, καθώς και για το τελικό σημείο βρασμού. Χρησιμοποιεί έξι κλάσεις πτητικότητας που παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 2):

Πίνακας 2: Κλάσεις πτητικότητας σύμφωνα με το EN 228

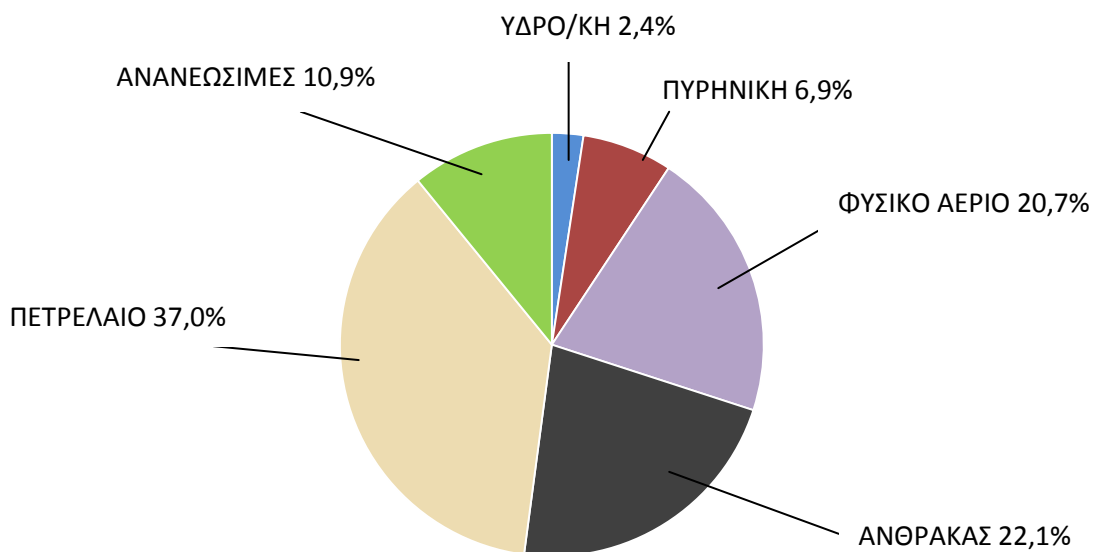
Κλάση	A	B	C/C1	D/D1	E/E1	F/F1
Τάση Ατμών (DVPE), kPa (psi)	45-60 (6,5-8,7)	45-70 (6,5-10,2)	50-80 (7,3-11,6)	60-90 (8,7-13,1)	65-95 (9,4-13,8)	70-100 (10,2-14,5)
E70, vol%	22-48	20-48	22-50	22-50	22-50	22-50
E100, vol%	46-71	46-71	46-71	46-71	46-71	46-71
E150, vol%, min	75	75	75	75	75	75
Τελικό Σημείο Βρασμού, °C (°F), max	210 (410)	210 (410)	210 (410)	210 (410)	210 (410)	210 (410)
Υπόλειμμα Απόσταξης, vol%, max	2	2	2	2	2	2
VLI, max	-	-	C [-] C1 [1050]	D [-] D1 [1150]	E [-] E1 [1200]	F [-] F1 [1250]

Τέλος, να σημειωθεί ότι η Ελλάδα εμπίπτει στην Κλάση A (45 – 60kPa) για την καλοκαιρινή περίοδο και στην Κλάση C (50 - 80kPa) για τη χειμερινή περίοδο. [1, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 14, 15]

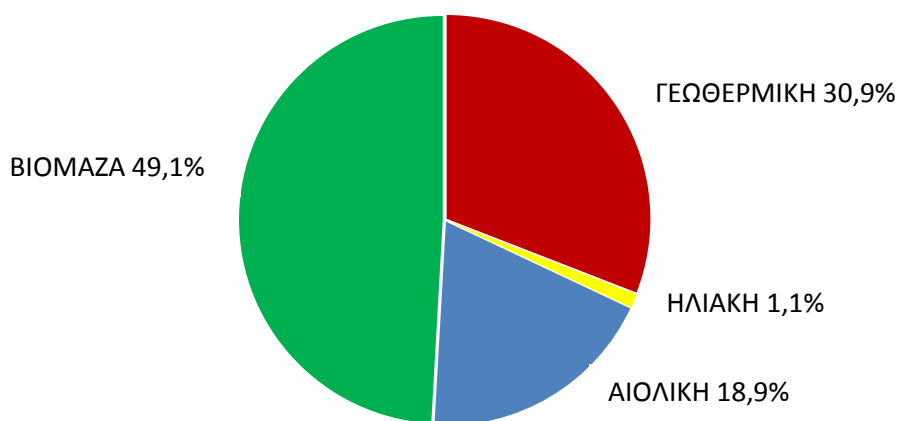
1.2 ΑΙΘΑΝΟΛΗ

1.2.1 Πρώτες ύλες - Παραγωγή

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν μόλις το 10,9% της παγκόσμιας ενεργειακής παραγωγής, με τα ορυκτά καύσιμα να συνεχίζουν να έχουν τον πρωτεύοντα ρόλο, ενώ από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περίπου το 50% σχετίζεται με τη βιομάζα (Σχήμα 2 και 3)



Σχήμα 2: Κατανομή ενεργειακών πηγών



Σχήμα 3: Κατανομή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Η παραγωγή βιοκαυσίμων γίνεται μέσω βιοχημικών (ενζυμική υδρόλυση βιομάζας και ζύμωση παραγόμενων σακχάρων προς παραγωγή βιοαιθανόλης) και θερμοχημικών διεργασιών (προς παραγωγή βιοντήζελ). Μέσω των διεργασιών αυτών, φυτικά παραπροϊόντα και υπολείμματα ανθρώπινων/βιομηχανικών δραστηριοτήτων θα αξιοποιηθούν για την παραγωγή φιλικών προς το περιβάλλον βιοκαυσίμων.

Οι δυνατές πηγές βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αιθανόλης είναι τα δασικά κατάλοιπα (καυσόξυλα, υπολείμματα καλλιέργειας δασών, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου), τα αγροτικά παραπροϊόντα (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, άχυρο κ.λπ.), υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κ.λπ.) και, τέλος, διάφορα ενεργειακά φυτά που διακρίνονται σε σακχαρούχα φυτά (ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλο, σόργο), αμυλούχα φυτά (σπόροι καλαμποκιού, σίτου, κρίθης), καθώς και ενεργειακά φυτά λιγνινοκυτταρινούχου σύστασης (ευκάλυπτος, ψευδακακία, κενάφ, καλάμι κ.ά.).

Ανάλογα με την πηγή βιομάζας διαφοροποιείται και η ακολουθούμενη διαδικασία για την παραγωγή αιθανόλης. Έτσι, όταν η πρώτη ύλη είναι ενεργειακά φυτά σακχαρούχου σύστασης αυτά υπόκεινται σε άμεση ζύμωση για την παραγωγή αιθανόλης μιας και ο κύριος βιομηχανικός αιθανολοπαραγωγός μικροοργανισμός (ζύμη *Saccharomyces cerevisiae*) έχει τη δυνατότητα να παράγει το ένζυμο που υδρολύει τη σακχαρόζη (ιμπερτάση) και έτσι ζυμώνει άμεσα τη σακχαρόζη σε αιθανόλη. Όταν η πρώτη ύλη είναι ενεργειακά φυτά αμυλούχου σύστασης, απαιτείται πριν τη ζύμωση ένα στάδιο υδρόλυσης με τη χρήση αμυλασών μιας και η *Saccharomyces cerevisiae* δεν έχει τη δυνατότητα παραγωγής των ενζύμων αυτών. Τέλος, όταν η πηγή βιομάζας είναι τα διάφορα δασικά κατάλοιπα λιγνινοκυτταρινούχου σύστασης, απαιτείται ένα στάδιο φυσικοχημικής και ενζυμικής προκατεργασίας, το οποίο κρίνεται απαραίτητο για τη μετατροπή της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας σε γλυκόζη που ζυμώνεται άμεσα. [2]

ΣΑΚΧΑΡΟΥΧΑ ΦΥΤΑ:

Το κλειδί για τη ραγδαία αύξηση της ζήτησης αιθανόλης στη Βραζιλία είναι το ζαχαροκάλαμο. Και ενώ το άμυλο από τους κόκκους του καλαμποκιού πρέπει να διαχωριστεί σε σάκχαρο με την προσθήκη αμυλασών προκειμένου να γίνει η ζύμωση, το 20% του καλαμιού του ζαχαροκάλαμου είναι ήδη ζυμώσιμο σάκχαρο και η ζύμωσή του ξεκινά σχεδόν αμέσως μετά τη συγκομιδή. Το 1 στρέμμα ζαχαροκάλαμου αποδίδει 600-900

λίτρα αιθανόλη, υπερδιπλάσια από αυτή που παίρνουμε από το καλαμπόκι. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο έχει την τιμή 8, δηλαδή καταναλώνοντας μια μονάδα ορυκτών καυσίμων παράγουμε 8 μονάδες αιθανόλης.

Επίσης, τα ζαχαρότευτλα είναι ένας διετής τύπος τεύτλου που καλλιεργείται εμπορικά λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των ριζών του σε σάκχαρα. Οι ελληνικές μέσες αποδόσεις ζαχαρότευτλων ανέρχονται σε 6,3 τόνους ανά στρέμμα. Από ένα στρέμμα ζαχαρότευτλων παράγονται κατά μέσο όρο 600 λίτρα αιθανόλης. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή αιθανόλης από ζαχαρότευτλα έχει την τιμή 2.

Τέλος, το γλυκό σόργο είναι ένα μονοετές φυτό με υψηλές αποδόσεις σε βιομάζα. Οι αποδόσεις με βάση την παραγωγή φτάνουν τους 10 τόνους ανά στρέμμα και μπορεί να εξασφαλιστεί μέση παραγωγή 600 λίτρων αιθανόλης ανά στρέμμα. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας είναι 2,2.

ΑΜΥΛΟΥΧΑ ΦΥΤΑ:

Η μεγαλύτερη ποσότητα αιθανόλης που παράγεται στις Η.Π.Α. προέρχεται από αραβόσιτο (18,4 δισεκατομμύρια λίτρα το 2006 με κόστος παραγωγής 0,21€ το λίτρο). Στην Ελλάδα η συνολική καλλιεργούμενη έκταση είναι περίπου 2 εκ. στρέμματα με ετήσια παραγωγή περίπου 2 εκ. τόνους. Οι μέσες ελληνικές αποδόσεις αραβόσιτου κυμαίνονται από 600 έως 1800 kg/στρέμμα. Από ένα στρέμμα αραβόσιτου παράγονται κατά μέσο όρο 300 λίτρα αιθανόλης. Ο συντελεστής ορυκτής ενέργειας για την παραγωγή αιθανόλης από αραβόσιτο έχει την τιμή 1,3.

Το σιτάρι και το κριθάρι χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή αιθανόλης, όπου από ένα στρέμμα σιταριού παράγονται κατά μέσο όρο 150-800 κιλά σπόρων με αντίστοιχη παραγωγή 45-240 λίτρα βιοαιθανόλης.

Ωστόσο, έχουν εκφραστεί ανησυχίες για τη ραγδαία αύξηση της παραγωγής βιοκαυσίμων από τα φυτά αυτά, σακχαρούχα και αμυλούχα, ως προς τη διατάραξη της τροφικής ασφάλειας και την αύξηση των τιμών των τροφίμων. Ο μόνος τρόπος να εκμεταλλευτούμε τα πλεονεκτήματα των βιοκαυσίμων χωρίς να θέσουμε σε κίνδυνο τα αποθέματα τροφίμων είναι να στραφούμε στο μη εδώδιμο κλάσμα της φυτικής βιομάζας που είναι η λιγνινοκυτταρίνη. Τα βιοκαύσιμα αυτά που προέρχονται από την αξιοποίηση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας ονομάζονται βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς.

ΛΙΓΝΙΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΕΣ ΠΗΓΕΣ:

Τα κύρια αγροτικά παραπροϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης είναι το άχυρο σίτου, το άχυρο ρυζιού, τα στελέχη αραβόσιτου και η βαγάση των ζαχαροκάλαμων, με ετήσια δυναμικά παραγωγής όπως φαίνονται στον Πίνακα 3 (σε εκ. τόνους):

Πίνακας 3: Ετήσια παραγωγή αιθανόλης ανά πρώτη ύλη (εκ. τόνοι)

	Ασία	Ευρώπη	Β. Αμερική	Ν. Αμερική
Άχυρο σίτου	150	150	70	-
Άχυρο ρυζιού	660	-	-	20
Στελέχη αραβόσιτου	20	20	120	-
Βαγάση	60	-	-	80

Οι αποδόσεις των λιγνινοκυτταρινούχων φυτών παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4):

Πίνακας 4: Αποδόσεις λιγνινοκυτταρινούχων φυτών

ΦΥΤΟ	Τόνοι ανά στρέμμα
Κυτταρινούχο σόργο	2,8
Κενάφ	0,7 - 2,4
Αγριαγκινάρα	1,7 - 3,3
Μίσχανθος	0,8 - 3
Καλάμι	0,5 - 3
Ευκάλυπτος	28
Ψευδακακία	1,7

Όλες οι μελέτες καταλήγουν ότι από το 2015 και μετά η παραγωγή της αιθανόλης θα γίνεται κυρίως από τη λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα. Αυτό μπορεί να γίνει με 2 τρόπους:

- 1) Υδρόλυση της βιομάζας και μετέπειτα βιομετατροπή της
- 2) Θερμοχημική κατεργασία της βιομάζας

ΥΔΡΟΛΥΣΗ:

Για την υδρόλυση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας κυριαρχούν δύο διεργασίες:

A) όξινη υδρόλυση: είτε με τη χρήση αραιού οξέος (συνήθως θειικό) σε υψηλές θερμοκρασίες (180-230°C) και πιέσεις για μερικά λεπτά, είτε με τη χρήση πυκνού οξέος σε ήπιες θερμοκρασίες (30-35°C) για μερικές ώρες.

B) προκατεργασία και ενζυμική υδρόλυση: μετά την προκατεργασία, που θα αυξήσει την επιδεκτικότητα του πολυσακχαρίτη στις ενζυμικές δράσεις, υδρολύεται από τα ένζυμα κυτταρινάσες το αδιάλυτο κλάσμα που αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη και λιγνίνη.

Κατά τη διεργασία παραγωγής αιθανόλης από λιγνινοκυτταρινούχα υλικά, η ενζυμική υδρόλυση και η ζύμωση της γλυκόζης μπορεί να διεξαχθούν ξεχωριστά σε διαφορετικούς αντιδραστήρες (SHF), ή ταυτόχρονα στον ίδιο αντιδραστήρα (SSF).

Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση – SHF (Separate Hydrolysis and Fermentation):

Τα ένζυμα απελευθερώνουν στο πρώτο στάδιο μονομερή σάκχαρα και ακολούθως κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιείται για τη ζύμωση μετατρέπει τα σάκχαρα αυτά σε αιθανόλη. Εφαρμόζονται οι άριστες συνθήκες και για τις δύο διεργασίες και έτσι τα ένζυμα δρουν σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνοντας την καταλυτική τους αποδοτικότητα, ενώ οι μικροοργανισμοί ζυμώνουν τα σάκχαρα σε ήπιες θερμοκρασίες αυξάνοντας το δυναμικό χρησιμοποίησής τους.

Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση – SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation):

Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε έναν αντιδραστήρα υπό συνθήκες όσο το δυνατόν άριστες τόσο για τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για την υδρόλυση, όσο και για τον μικροοργανισμό που χρησιμοποιείται για τη ζύμωση. Τα σάκχαρα που υδρολύονται απ' τα ένζυμα μετατρέπονται άμεσα σε αιθανόλη από τον μικροοργανισμό της ζύμωσης, διατηρώντας τη συγκέντρωση των σακχάρων στον αντιδραστήρα σε χαμηλά επίπεδα. Η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερες αποδόσεις σε αιθανόλη, ενώ απαιτούνται και μικρότερες ποσότητες ενζύμων. [2, 3, 4]

1.2.2 Παγκόσμια και Ευρωπαϊκή Αγορά, Πολιτική και Νομοθεσία

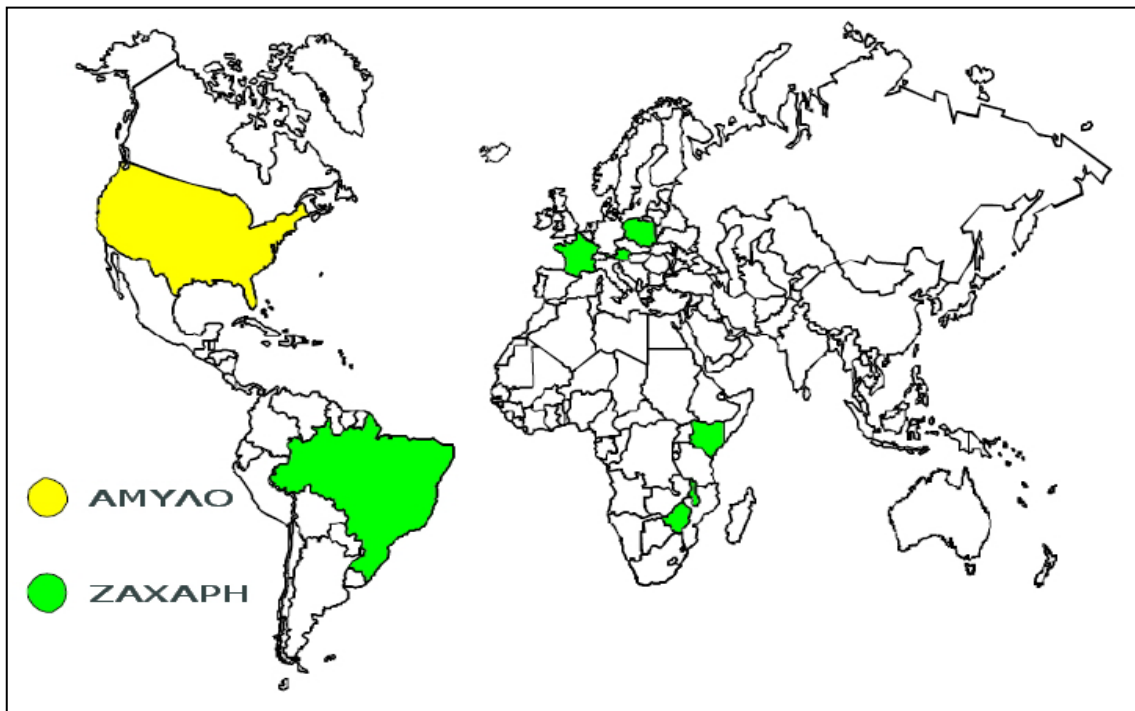
Η αγορά των βιοκαυσίμων διευρύνεται συνεχώς τόσο σε Ευρωπαϊκό όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο, πράγμα το οποίο δικαιολογείται από πολλούς παράγοντες.

Πρωτίστως, η χρήση των βιοκαυσίμων ενισχύεται θεσμοθετικά για την ελάττωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο και τις χώρες που το παράγουν, όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος, αφού η χρήση βιοκαυσίμων έχει αποδειχθεί ότι μειώνει σημαντικά τους ρύπους. Επίσης, η παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων στηρίζει σημαντικά την αγροτική οικονομία, τις μικρομεσαίες επιχειρήσεις, καθώς και βιομηχανίες όπως η χαρτοβιομηχανία και βιομηχανία ζάχαρης που μπορούν να συμπεριλάβουν στις διεργασίες τους μονάδες παραγωγής βιοκαυσίμων από ενδιάμεσα προϊόντα ή παραπροϊόντα τους. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα από τα μεγαλύτερα κίνητρα για την παραγωγή και διάθεση των βιοκαυσίμων είναι η αποφορολόγησή τους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμβατά ορυκτά καύσιμα. [3]

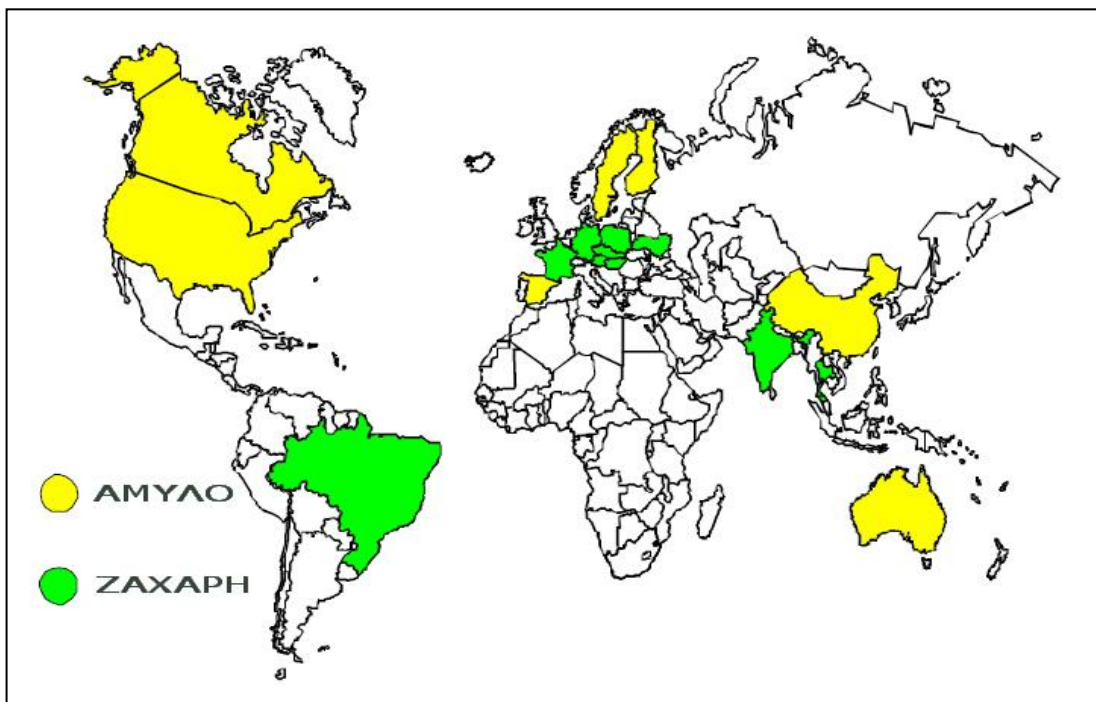
ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΑΓΟΡΑ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Το 1975, η Βραζιλία ξεκίνησε ένα εθνικό πρόγραμμα προώθησης της αιθανόλης ως καύσιμο που θα αναμιγνύεται με βενζίνη και έτσι η αιθανόλη εισήλθε στο εμπορικό προσκήνιο. Κατά την πρώτη δεκαετία παρήχθησαν πάνω από 50 δισεκατομμύρια λίτρα αιθανόλης. Το πρόγραμμα επεκτάθηκε αργότερα με σκοπό την παραγωγή αιθανόλης ως αποκλειστικού καυσίμου κίνησης και το 1988 η αιθανόλη κάλυπτε το 1/3 των αυτοκινήτων στη Βραζιλία. Το 1989 το 40% των οχημάτων της χώρας χρησιμοποιούσαν αιθανόλη και το υπόλοιπο 60% μίγμα βενζίνης και αιθανόλης. Το 1979 ένα παρόμοιο πρόγραμμα αναπτύχθηκε στις Η.Π.Α.

Η διαχρονική εξέλιξη της παραγωγής του εν λόγω βιοκαυσίμου παρουσιάζεται στους ακόλουθους χάρτες. Στους χάρτες αυτούς αποτυπώνεται εύστοχα η δυναμική της αγοράς βιοαιθανόλης, καθώς οι χώρες με παραγωγή από λίγες που ήταν το 1993, πολλαπλασιάστηκαν σημαντικά μέχρι το 2003 (Σχήματα 4 και 5).



Σχήμα 4: Παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης το 1993
(ΠΗΓΗ: F.O. Licht)



Σχήμα 5: Παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης το 2003
(ΠΗΓΗ: F.O. Licht)

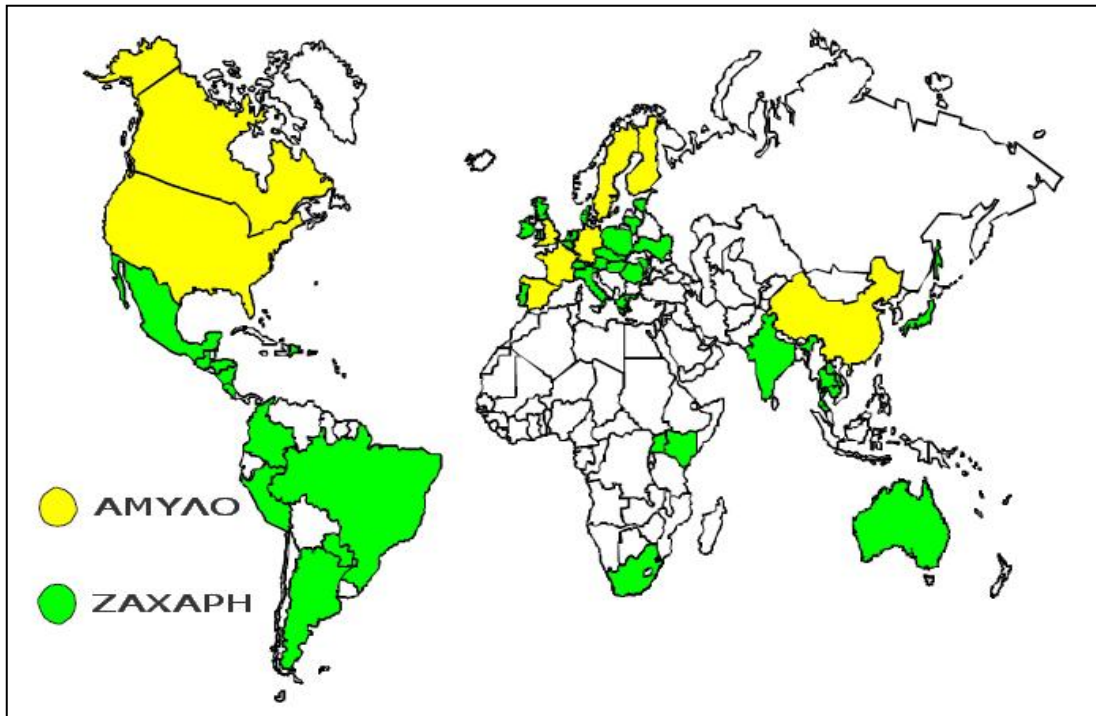
Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης παγκοσμίως για το 2008 ήταν οι ΗΠΑ, με 34 δισεκατομμύρια λίτρα, και η Βραζιλία, με 24,5 δισεκατομμύρια λίτρα. Η παραγωγή και των δύο χωρών μαζί αντιστοιχεί στο 89% της παγκόσμιας παραγωγής. Ισχυρά όμως κίνητρα ωθούν και την ανάπτυξη της αγοράς της βιοαιθανόλης και σε άλλες χώρες όπως στον Καναδά, την Ε.Ε., την Κίνα, την Ταϊλάνδη, την Κολομβία, την Ινδία, την Αυστραλία κ.ά. Παρ' όλα αυτά, η αιθανόλη ως καύσιμο δεν έχει ακόμα καταφέρει να απειλήσει την κυριαρχία του πετρελαίου.

Στις ΗΠΑ, η παραγωγή της αιθανόλης γνώρισε εκρηκτική ανάπτυξη μετά το 2000. Την περίοδο 2000-2006 η παραγωγή αυξήθηκε κατά 300%, ενώ η παραγωγή για το 2006 έφτασε τα 18,4 δισεκατομμύρια λίτρα. Το 2006, οι ΗΠΑ εξοικονόμησαν, λόγω της αιθανόλης, 11 δισεκατομμύρια δολάρια από εισαγωγές πετρελαίου. Η συνολική παραγωγή καύσιμης αιθανόλης ξεπέρασε τα 34 δισεκατομμύρια λίτρα το 2008 και έφτασε τα 41 δισεκατομμύρια λίτρα το 2009. Κινητήριος δύναμη για την ανάπτυξη αυτή ήταν και η κατάλληλη στρατηγική εκ μέρους της κυβέρνησης των ΗΠΑ μέσω του Energy Policy Act. Στην πολιτική αυτή για τα ενεργειακά θέματα των ΗΠΑ, που ψηφίστηκε το 2005, συμπεριλαμβανόταν και ο σχεδιασμός για αύξηση της παραγωγής αιθανόλης, θέτοντας ως προοπτική τα 28,4 δισεκατομμύρια λίτρα μέχρι το 2012, στόχος που ξεπεράστηκε ήδη από το 2008.

Σχετικά με τη βιομηχανία αιθανόλης στις ΗΠΑ, το 2000 λειτουργούσαν 54 εργοστάσια και μέχρι το 2009 αυξήθηκαν σε 130, ενώ κατασκευάζονταν άλλα 84. Τέλος, υπάρχουν πάνω από 1900 πρατήρια σε όλη την επικράτεια των ΗΠΑ όπου μπορούν να διανείμουν μίγματα αιθανόλης-βενζίνης προς χρήση. [3, 4, 5]

Ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός βιοαιθανόλης είναι η Βραζιλία. Η χώρα αυτή της Νοτίου Αμερικής έχει το μεγαλύτερο και πιο επιτυχημένο πρόγραμμα βιοκαυσίμων στον κόσμο, ενώ θεωρείται παγκοσμίως ως η πρώτη οικονομία με επιτυχημένη και βιώσιμη αγορά βιοκαυσίμων. Περισσότερα από τα μισά αυτοκίνητα που κυκλοφορούν στη χώρα είναι αποκλειστικά αλκοολοκίνητα, ενώ τα υπόλοιπα καταναλώνουν μίγμα βενζίνης-αιθανόλης σε αναλογίες 75:25 (E25). Λειτουργούν 315 μονάδες παραγωγής με πρώτη ύλη το ζαχαροκάλαμο, του οποίου η καλλιέργεια αναμένεται να διπλασιαστεί την επόμενη δεκαετία. Πλέον η Βραζιλία έχει καταστεί ενεργειακά αυτόνομη. Όμως, οι αυξανόμενες

τιμές ζάχαρης, σε συνδυασμό με τις δυσμενείς καιρικές συνθήκες στις σημαντικότερες περιοχές παραγωγής, οδήγησαν σε μια πτώση στην παραγωγή της χώρας από 27,1 δισεκατομμύρια λίτρα το 2008 σε 26,3 δισεκατομμύρια λίτρα το 2009, ενώ η βραζιλιάνικη εξαγωγή βιοαιθανόλης μειώθηκε κατά 31% το 2009 λόγω της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης. [4]



Σχήμα 6: Παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης το 2013
(ΠΗΓΗ: F.O. Licht)

Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Η ενέργεια αποτελεί το επίκεντρο των συζητήσεων και των δράσεων στην Ευρώπη. Η πολιτική αστάθεια και οι αναταραχές σε πετρελαιοπαραγωγές χώρες, τα ακραία φυσικά φαινόμενα, καθώς και η ανεξέλεγκτη αύξηση των τιμών έχει οδηγήσει την Ε.Ε. σε κινητοποίηση για την ενεργειακή απεξάρτηση από τις εισαγωγές από τη διεθνή αγορά. Ενδεικτικά, το σύστημα μεταφορών της Ε.Ε. εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από το πετρέλαιο, που εισάγεται κυρίως από πολιτικά ασταθείς περιοχές του κόσμου. Για το 2010, στόχο αποτέλεσε το 8% των ενεργειακών αναγκών της Ε.Ε. να καλύπτεται από τη βιομάζα.

[23, 25]

Πολιτική και νομοθεσία:

Η προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων καθώς και άλλων ανανεώσιμων πηγών στις μεταφορές, η προσπάθεια για αναδιάρθρωση του κοινοτικού πλαισίου φορολογίας των ενεργειακών προϊόντων και της ηλεκτρικής ενέργειας, η προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και οι αλλαγές στις προδιαγραφές των καυσίμων αποτελούν κομμάτι της Ευρωπαϊκής πολιτικής και νομοθεσίας.

Η ευρωπαϊκή αγορά βιοκαυσίμων έχει επωφεληθεί από την αμέριστη υποστήριξη της Ευρωπαϊκής Επιτροπής μέσω της συμφωνίας του Κιότο, καθώς επίσης και των Οδηγιών, οι οποίες στοχεύουν στο να προωθήσουν την αύξηση της χρήσης βιοκαυσίμων και να θέσουν ενδεικτικούς στόχους για τη χρήση τους. [18]

Η **Οδηγία 2003/30/ΕΚ** της 8^{ης} Μαΐου 2003 «προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές» έθεσε τα θεμέλια για την προώθηση των εναλλακτικών καυσίμων στην Ε.Ε. Διευκρινίζει συγκεκριμένα ότι τα κράτη-μέλη πρέπει να εξασφαλίσουν ότι ένα συγκεκριμένο μερίδιο της αγοράς καυσίμων θα καλυφθεί από βιοκαύσιμα και άλλα ανανεώσιμα καύσιμα και να θέσουν εθνικούς ενδεικτικούς στόχους για την επίτευξη αυτού του σκοπού. Ενδεικτικά τα περισσότερα οχήματα που κυκλοφορούν σήμερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι ικανά να χρησιμοποιούν χωρίς πρόβλημα μείγματα χαμηλής περιεκτικότητας βιοκαυσίμων. Οι τελευταίες τεχνολογικές εξελίξεις επιτρέπουν τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ποσοστών βιοκαυσίμων στο μείγμα. Υπάρχουν χώρες που ήδη χρησιμοποιούν μείγματα βιοκαυσίμου περιεκτικότητας 10 % και άνω. Η προώθηση της παραγωγής και χρήσης βιοκαυσίμων θα μπορούσε να συμβάλει στη μείωση της εξάρτησης από τις εισαγωγές ενέργειας και των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Επιπλέον, βιοκαύσιμα σε καθαρή μορφή ή σε μείγμα μπορούν καταρχήν να χρησιμοποιούνται στα υπάρχοντα μηχανοκίνητα οχήματα και με τα υπάρχοντα συστήματα διανομής καυσίμων. Η πρόσμειξη των βιοκαυσίμων με ορυκτά καύσιμα θα διευκόλυνε την ενδεχόμενη μείωση του κόστους στο σύστημα διανομής στην Κοινότητα. [19]

Η **Οδηγία 2003/96/ΕΚ** της 27ης Οκτωβρίου 2003 εστιάζει κυρίως στην φορολογία που εφαρμόζεται στα βιοκαύσιμα. Αυτή η οδηγία τροποποιεί τον Κοινοτικό φόρο στην ενέργεια και τα ενεργειακά προϊόντα συνεκτιμώντας την έλλειψη κοινοτικών διατάξεων

που να επιβάλλουν ελάχιστο φορολογικό συντελεστή για την ηλεκτρική ενέργεια και τα ενεργειακά προϊόντα, πλην των πετρελαιοειδών, η οποία ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά την ορθή λειτουργία της εσωτερικής αγοράς. Αποτέλεσμα, τα κράτη μέλη μπορούν να επιβάλλουν διαφοροποιημένους φορολογικούς συντελεστές, υπό φορολογικό έλεγχο, υπό την προϋπόθεση ότι τηρούν τα ελάχιστα επίπεδα φορολογίας που προβλέπονται στην παρούσα οδηγία και ότι οι εν λόγω συντελεστές συμβιβάζονται με το κοινοτικό δίκαιο. [20]

Η **Οδηγία 2009/28/ΕΚ** της 23ης Απριλίου 2009 (οδηγία ΑΠΕ) εισάγει έναν νέο στόχο για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στον τομέα των μεταφορών. Η παρούσα οδηγία θεσπίζει κοινό πλαίσιο για την προώθηση της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Θέτει υποχρεωτικούς εθνικούς στόχους για το συνολικό μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας και το μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις μεταφορές. Καθορίζει κανόνες για τη στατιστική μεταβίβαση μεταξύ κρατών μελών, για κοινά έργα μεταξύ κρατών μελών και με τρίτες χώρες, τις εγγυήσεις προέλευσης, τις διοικητικές διαδικασίες, την πληροφόρηση και την κατάρτιση και την πρόσβαση στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας για ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές. Καθιερώνει κριτήρια αειφορίας του περιβάλλοντος για τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά. [21]

Η **Οδηγία 2009/30/ΕΚ** της 23ης Απριλίου 2009 στοχεύει στη βελτίωση της ατμοσφαιρικής ποιότητας και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, μέσω περιβαλλοντικών προτύπων για τα καύσιμα. Διευκολύνει επίσης τον ήδη διαδεδομένο συνδυασμό βιοκαυσίμων στη βενζίνη και το πετρέλαιο και για να αποφύγει τις αρνητικές συνέπειες, θέτει φιλόδοξα κριτήρια για τα βιοκαύσιμα. Η οδηγία επίσης αναφέρει, ότι όταν τα βιοκαύσιμα προέρχονται από πρώτες ύλες που παράγονται εντός της Κοινότητας, θα πρέπει να συμμορφώνονται και προς τις κοινοτικές περιβαλλοντικές απαιτήσεις για τη γεωργία, συμπεριλαμβανομένων των απαιτήσεων για την προστασία της ποιότητας των υπόγειων και των επιφανειακών υδάτων, και προς τις κοινωνικές απαιτήσεις. Ωστόσο, υπάρχει ανησυχία ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων σε ορισμένες τρίτες χώρες ενδέχεται να μην τηρεί στοιχειώδεις περιβαλλοντικές ή κοινωνικές απαιτήσεις. Επομένως, είναι σκόπιμο να ενθαρρυνθεί η ανάπτυξη πολυμερών και διμερών συμφωνιών και εθελοντικών διεθνών ή εθνικών συστημάτων που να καλύπτουν τα βασικά περιβαλλοντικά και κοινωνικά θέματα, ώστε να προάγεται η αειφόρος παραγωγή βιοκαυσίμων παγκοσμίως. [22]

Η παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρώπη

Η εκπλήρωση του στόχου της Οδηγίας της ΕΚ για το 2010 για αντικατάσταση 5,75% του πετρελαίου και της βενζίνης στο τομέα των μεταφορών, δημιούργησε για το 2010 μια απαίτηση για ποσότητα βιοαιθανόλης περίπου 14,5 εκατομμύρια τόνους (ή 18 εκατομμύρια m³).

Πίνακας 5: Δεδομένα παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ευρώπη (σε εκατομμύρια λίτρα)

ΧΩΡΑ	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Αυστρία	-	-	-	15	89	180
Βέλγιο	-	-	-	-	-	143
Τσεχία	-	-	15	33	76	112
Φιλανδία	3	13	-	-	50	4
Γαλλία	101	144	293	539	1.000	1.250
Γερμανία	25	165	431	394	568	750
Ουγγαρία	-	35	34	30	150	150
Ιρλανδία	-	-	-	7	10	2
Ιταλία	-	8	128	60	60	72
Λετονία	12	12	12	18	20	15
Λιθουανία	-	8	18	20	20	30
Ολλανδία	14	8	15	14	9	-
Πολωνία	48	64	120	155	200	166
Σλοβακία	-	-	-	30	94	118
Ισπανία	254	303	402	348	317	465
Σουηδία	71	153	140	120	78	175
Ηνωμένο Βασίλειο	-	-	-	20	75	70
ΣΥΝΟΛΟ	528	913	1.608	1.803	2.816	3.702

Στην διαρκή έρευνα της Ε.Ε για την χρήση των βιοκαυσίμων πρέπει να απαντηθούν ερωτήματα γύρω από τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο, τους κινδύνους από τη χρήση των βιοκαυσίμων (αύξηση χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, βιοποικιλότητα, ποιότητα εδάφους, διαθεσιμότητα νερού, αποψίλωση δασών σε αναπτυσσόμενες χώρες), την κλιματική αλλαγή που μπορεί να προκαλέσει αυτή η χρήση, το κόστος των βιοκαυσίμων στο άμεσο μέλλον. [18, 23, 25]

Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Μέχρι σήμερα η αγορά της Ελλάδας δεν έχει υποδεχτεί τη βιοαιθανόλη. Δεν υπάρχει παραγωγή ή εισαγωγή βιοαιθανόλης για χρήση ως καυσίμου μεταφορών, παρά μόνο για την παρασκευή αλκοολούχων ποτών και φαρμάκων. Βέβαια, μία μικρή ποσότητα

αιθανόλης παράγεται για βιομηχανική χρήση κυρίως στην ποτοποιία, αλλά και ως εναλλακτικό καύσιμο τζακιών. Έτσι την ώρα που η παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρωπαϊκή Ένωση φτάνει στα 3,7 εκατ. λίτρα, η ελληνική παραγωγή είναι ...μηδέν, παρότι η χώρα μας λόγω κλίματος είναι ιδανική για την καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών - όπως το γλυκό σόργο- που είναι τα παραγωγικότερα σε βιοαιθανόλη.

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία 2003/30/EK μέχρι το τέλος του 2010 το 5,75% της εγχώριας βενζίνης θα έπρεπε να υποκαθίσταται από βιοαιθανόλη ή άλλο συμβατό με τη βενζίνη πρόσθετο.

Σκοπός της οδηγίας αυτής είναι:

- Ικανοποίηση των δεσμεύσεων του πρωτοκόλλου του Κιότο σχετικά με τις κλιματικές αλλαγές.
- Στη φιλική προς το περιβάλλον ασφάλεια του ανεφοδιασμού.
- Διασφάλιση αγροτικής παραγωγής.

Στόχος που όμως εν έτει 2012 δεν έχει επιτευχθεί. Το γεγονός αυτό επιβάλλει την δραστηριοποίηση της Ελλάδας στον τομέα της παραγωγής υγρών καυσίμων.

Στην Ελλάδα οι ενεργειακές καλλιέργειες από τις οποίες μπορεί να παραχθεί βιοαιθανόλη είναι οι παραδοσιακές: σιτάρι, κριθάρι, αραβόσιτος, ζαχαρότευτλα κι η «νέα» καλλιέργεια του γλυκού σόργου. Ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοαιθανόλης στον ελλαδικό χώρο είχε εκφράσει η Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης. Τον Νοέμβριο του 2006 η EBZ «θυσιάσε» 2 από τα 5 εργοστάσιά της με σκοπό την παραγωγή βιοαιθανόλης (σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ.320/2006 της ΕΕ), ένα σχέδιο όμως που δεν προχώρησε καθώς χαρακτηρίστηκε οικονομικά ασύμφορο και απολύτως λανθασμένο από τη διοίκηση της εταιρείας.

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η κατασκευή μιας μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης, δυναμικότητας 10.000 τόνων άνυδρης βιοαιθανόλης, απαιτεί κεφάλαιο ύψους 30 εκατ. ευρώ, ποσό που εκτιμά ότι μπορεί να αποσβεστεί σε μία εξαετία. Μέχρι τώρα δεν υπάρχει καμία εγκατάσταση παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ελλάδα.

Τον Ιούλιο του 2006 η EBZ είχε δημοσιεύσει πρόσκληση εκδήλωσης ενδιαφέροντος για «συνεργασία σε ίδρυση μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης ως καύσιμου κίνησης». Οι επενδυτές, που μέσα σε έναν μόλις χρόνο ανέρχονταν σε 12, οπισθοχώρησαν πολύ σύντομα, αφήνοντας το έργο στα χαρτιά. Έτσι, η Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης κινδυνεύει με πρόστιμο από την Ευρωπαϊκή Ένωση καθώς δεν μετέτρεψε τις δύο εργοστασιακές

μονάδες σε μονάδες παραγωγής βιοαιθανόλης. Πλέον, τα δύο εργοστάσια χρησιμοποιούνται για αποθήκευση ζάχαρης και συσκευασία από την εταιρία.

Η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση σε βενζίνη κάνει ακόμα μεγαλύτερη την ανάγκη μας σε σταδιακής υποκατάστασής της από βιοαιθανόλη. Έρευνες έδειξαν ότι το 2012 οι ανάγκες σε βενζίνη θα είναι 4.639 χιλιάδες τόνοι, ενώ μέχρι το 2017 οι ανάγκες μας θα έχουν ανέλθει στους 5.186 χιλιάδες τόνους.

Πίνακας 6: Πρόβλεψη ζήτησης βενζίνης στην Ελλάδα

Έτος	Ανάγκη βενζίνης (σε χιλιάδες τόνους)
2013	4.748
2014	4.858
2015	4.967
2016	5.076
2017	5.186

Μέχρι το 2020 η κατανάλωση βενζίνης υπολογίζεται ότι θα αγγίζει τους 5,5 εκατ. τόνους στην Ελλάδα. Αν το 10%, βάσει ενεργειακού περιεχομένου, πρέπει να καλύπτεται από βιοαιθανόλη θα έχουμε ανάγκες σε βιοκαύσιμο ποσότητας 895 χιλιάδων τόνων.

Για να βοηθηθεί η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στην Ελλάδα σύμφωνα με το νόμο 3423/2005:

- δόθηκε στους αγρότες μια επιχορήγηση 4,5 €/στρέμμα ενεργειακής καλλιέργειας.
- προσφέρθηκε μια επιχορήγηση 6 €/στρέμμα καλλιέργειας στις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ που διαθέτουν επίσης καλλιέργειες.
- τα βιοκαύσιμα δεν υπόκεινται στο φόρο ορυκτού καυσίμου.
- τα διυλιστήρια υποχρεώθηκαν να απορροφήσουν/χρησιμοποιήσουν όλο το βιοντίζελ.
- ενθάρρυνε τη σύναψη συμφωνιών μεταξύ των αγροτών και των μονάδων παραγωγής, καθώς για να ενταχθεί η παραγωγή μιας μονάδας βιοκαυσίμων στα αφορολόγητα καύσιμα έπρεπε το 30% των πρώτων υλών που επεξεργάζεται να καλυφθεί από μια σύμβαση μεταξύ της μονάδας παραγωγής βιοκαυσίμων και των αγροτών.

Αν και λοιπόν, έχουν γίνει κάποια βήματα στη νομοθεσία ακόμα υπάρχουν πολλά κενά. Τον τελευταίο καιρό, έχουν γίνει πολλές καταγγελίες για λαθρεμπόριο βιοαιθανόλης στην αγορά. Πιο αναλυτικά, πιστεύεται ότι το 30% των πρατηρίων νοθεύουν τη βενζίνη τους με βιοαιθανόλη που προμηθεύονται παράνομα από χώρες όπως η Ιταλία και η Βουλγαρία με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος (0,50 λεπτά το λίτρο) αυξάνοντας κατακόρυφα τα κέρδη τους. Αν και οι κινητήρες των αυτοκινήτων δεν παθαίνουν βλάβη από τη συγκεκριμένη νοθεία, θεωρείται ότι οι ρύποι που παράγονται από τη μεταφορά τους βρίσκονται σε αντίθεση με την λογική της «πράσινης ανάπτυξης» γύρω από τα βιοκαύσιμα.

Χρειάζονται πολλά πράγματα να γίνουν μέχρι να καταφέρει η ελληνική αγορά να υποδεχτεί την βιοαιθανόλη. Ένα από αυτά είναι φυσικά η βελτίωση της νομοθεσίας γύρω από τα βιοκαύσιμα, που παραμένει σε θεωρητικό πλαίσιο προς το παρόν, αλλά και η διάδοση της πληροφόρησης για τη βιοαιθανόλη σε όλες τις βαθμίδες. Το τελευταίο είναι και ο βασικός στόχος του χρηματοδοτούμενου από την ΕΕ προγράμματος «Sweethanol» που αφορά «τη διάδοση ενός αειφόρου μοντέλου στην Ευρωπαϊκή ένωση παραγωγής βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς από γλυκό σόργο σε αποκεντρωμένες μονάδες». Ήδη μέσα στο 2011 πραγματοποιήθηκαν πολλά ενημερωτικά σεμινάρια σε αγρότες που διοργανώνει η Αναπτυξιακή Ανώνυμη Εταιρεία ΟΤΑ Ανατολικής Θεσσαλονίκης στα πλαίσια του προγράμματος «Sweethanol». Σκοπός των σεμιναρίων είναι η ενημέρωση και κατάρτιση των ενδιαφερομένων και ειδικότερα των αγροτών και των αγροτικών συνεταιρισμών, σε θέματα που σχετίζονται με την καλλιέργεια του γλυκού σόργου και την παραγωγή βιοαιθανόλης. Ήδη οι συμβολαιοποιημένες εκτάσεις ελληνικών ενεργειακών καλλιεργειών έχουν ξεπεράσει το ένα εκατομμύριο στρέμματα μέχρι το 2011 και περιμένουν τη σχετική νομοθεσία. [4, 5, 23, 24, 25, 26]

1.3 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΗ BENZINΗ

Τα οξυγονούχα συστατικά εξελίσσονται σε όλο και πιο σημαντικά συστατικά στη δημιουργία βενζινών αυτοκίνησης, όχι μόνο επειδή βελτιώνουν τον αριθμό οκτανίου, αλλά και επειδή προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και άκαυτων υδρογονανθράκων, μειώνοντας έτσι την εκπομπή πτητικών οργανικών συστατικών (VOC). Η εισαγωγή ενός ελάχιστου ποσοστού οξυγόνου στη δημιουργία βενζίνης έχει θεσπιστεί ως νόμιμη απαίτηση στις περισσότερες χώρες.

Αρχίζοντας απ' τη δεκαετία του '70, διάφορα γεγονότα συνέβησαν που οδήγησαν στην εισαγωγή των οξυγονούχων στην ευρεία αγορά της βενζίνης, ειδικά στις ΗΠΑ. Ανησυχίες για την ενεργειακή ασφάλεια προκλήθηκαν απ' το Αραβικό πετρελαϊκό εμπάργκο που παρακίνησε το Κογκρέσο να θεσπίσει φόρους για να ενθαρρύνει την παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Την ίδια περίοδο, άρχισαν να αναδύονται ανησυχίες για τις περιβαλλοντικές επιδράσεις που σχετίζονται με τη βενζίνη. Η απαγόρευση του μόλυβδου στη βενζίνη δημιούργησε την απαίτηση για παράγοντες ανάμιξης με υψηλό αριθμό οκτανίου με σκοπό την τήρηση της παραγόμενης βενζίνης εντός των προδιαγραφών για τις υψηλές σχέσεις συμπίεσης των κινητήρων. Η ζήτηση σε οξυγονούχα αυξήθηκε ακόμα περισσότερο όταν το Κογκρέσο «πέρασε» νομοθεσία που απαιτούσε την χρήση οξυγονούχων στη βενζίνη για να μειωθούν οι επιβλαβείς εκπομπές των οχημάτων.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση επιτρέπεται η χρήση οξυγονούχων συστατικών που έχουν σημείο ζέσης κατώτερο από την προδιαγραφή του τελικού σημείου ζέσης της βενζίνης. Η επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά εξαρτάται από τον τύπο του οξυγονούχου και κυμαίνεται από 3% ως 10%. Η χρήση οξυγονούχων συστατικών σε αναλογίες μεγαλύτερες από τις προαναφερθείσες απαιτεί τροποποιήσεις των οχημάτων. Αυτές οι τροποποιήσεις περιλαμβάνουν μεταβολές στο σύστημα τροφοδοσίας ώστε να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη το οξυγόνο του καυσίμου καθώς και στα υλικά κατασκευής ώστε να μην παρατηρούνται προβλήματα προσβολής τους από τα οξυγονούχα συστατικά.

Η εναλλαξιμότητα μεταξύ οξυγονούχων βενζινών και υδρογονανθρακικών μόνο βενζινών είναι ένα πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί. Η προσθήκη οξυγονούχων επηρεάζει την πτητικότητα και την επίδραση της υγρασίας στο καύσιμο, με αποτέλεσμα σε πολλές χώρες οι δυο κατηγορίες βενζινών να μη θεωρούνται εναλλάξιμες. Οι κυριότερες ιδιότητες οξυγονούχων δίνονται στον Πίνακα 7:

Πίνακας 7: Ιδιότητες οξυγονούχων πρόσθετων

	MeOH	EtOH	IPA	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Πυκνότητα	0,796	0,794	0,789	0,791	0,747	0,746	0,770
Διαλυτότητα σε νερό	100	100	100	100	1,4	0,6	0,4
Τάση ατμών (kPa)	31,7	17,2	8,8	8,8	55,2	30,2	10,3
RON	112	112	99	117	110	112	108
MON	91	95	90	105	101	97	96
Θερμογόνος Δύναμη (kJ/kg)	19934	26749	30936	33215	35122	36495	36495

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε σημαντικές ποσότητες για την ανάμιξη με βενζίνη είναι αλκοόλες και αιθέρες, σημαντικότερες εκ των οποίων είναι οι: Μεθανόλη (MeOH), Αιθανόλη (EtOH), Ισοπροπανόλη (IPA), Τριτοταγής Βουτανόλη (TBA), Μεθυλο-Τριτοταγής-Βουτυλαιθέρας (MTBE), Αιθυλο-Τριτοταγής-Βουτυλαιθέρας (ETBE), Τριτοταγής-Αμυλομεθυλαιθέρας (TAME).

Για κάποια περίοδο το συχνότερα συναντώμενο οξυγονούχο ήταν το MTBE, λόγω των συμβατών με την ανάμιξη ιδιοτήτων του, τον υψηλό Α.Ο., τη χαμηλή τάση ατμών, τη διαθεσιμότητα και το χαμηλό κόστος του. Ωστόσο, απορρίφθηκε με τον καιρό λόγω της ανίχνευσής του στα υπόγεια ύδατα και της πιθανής τοξικότητάς του. Η πλειοψηφία των ανιχνεύσεων ήταν κάτω απ' τα όρια των παραγόντων δημόσιας υγείας.

Η αιθανόλη, αυτή τη στιγμή, είναι ένα απ' τα εγκεκριμένα υποκατάστατα του MTBE, λόγω της συμβολής της στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου, αφού ως καύσιμο που προέρχεται από ΑΠΕ παράγει λιγότερα αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου.

1.3.1 Επίδραση της αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης

Το σημείο βρασμού της καθαρής αιθανόλης είναι περίπου 78°C, αρκετά υψηλότερο από το αρχικό σημείο βρασμού της βενζίνης (~30°C), αλλά επίσης χαμηλότερο από τη μεσαία περιοχή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης (~100°C). Συνεπώς, θα περιμέναμε η ανάμιξη αιθανόλης στη βενζίνη σε χαμηλές συγκεντρώσεις να αυξήσει κάπως τη μεσαία περιοχή της καμπύλης απόσταξης.

Αυτό όμως δε συμβαίνει γιατί η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Το αζεότροπο είναι ένα μίγμα δυο ή περισσότερων υγρών

σε τέτοια αναλογία ώστε ο διαχωρισμός του μίγματος να μην μπορεί να γίνει με μια απλή απόσταξη. Αυτό σημαίνει ότι τα αζεότροπα της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων αποστάζουν σε σχεδόν σταθερή θερμοκρασία. Έτσι, έχουμε ως αποτέλεσμα μια ουσιαστικά ευθεία καμπύλη απόσταξης μέχρις ότου τα αζεότροπα να εξαλειφθούν απ' το υγρό. Όταν η αιθανόλη αποσταχθεί εντελώς απ' το υγρό, η καμπύλη απόσταξης επιστρέφει απότομα στην καμπύλη της αρχικής βενζίνης (μόνο υδρογονάνθρακες).

Αυτή η μέτρηση απόσταξης δεν ανταποκρίνεται στη συμπεριφορά του καυσίμου στο σύστημα εισόδου της μηχανής. Μέσα στη μηχανή, συμβαίνει γρήγορη απόσταξη του μίγματος χωρίς επαρκή χρόνο για να επιτευχθούν συνθήκες ισορροπίας. Ειδικά σε συνθήκες ψυχρής εκκίνησης η θερμότητα που χρειάζεται για τη διευκόλυνση της εξαέρωσης θα είναι περιορισμένη, αφήνοντας μια υγρή «λάσπη» καυσίμου στο σύστημα εισόδου της οποίας η σύσταση θα αλλάζει κατά τη διάρκεια της οδήγησης καθώς η μηχανή θα θερμαίνεται. Επιπροσθέτως, η υψηλή λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσσης της αιθανόλης συγκριτικά με αυτή των υδρογονανθράκων, σημαίνει ότι είναι δυσκολότερο να εξατμιστούν τα αζεότροπα αιθανόλης/βενζίνης υπό ψυχρές συνθήκες, παρ' όλο που η πτητικότητα των αζεοτρόπων είναι υψηλότερη. Αυτό θα οδηγήσει σε αστοχίες και αδύναμη επίδοση του οχήματος.

Τα αζεότροπα πάντα παρεκκλίνουν απ' το νόμο του Raoult. Στην περίπτωση των μιγμάτων αιθανόλης/βενζίνης, έχουμε θετική παρέκκλιση απ' την ιδανική συμπεριφορά με αποτέλεσμα την εμφάνιση ελαχίστου στα διαγράμματα T-x-y.

Όταν η αιθανόλη περιέχεται στη βενζίνη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, είναι λιγότερο πιθανό να σχηματίσει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με τα άλλα μόρια αιθανόλης εξαιτίας της μικρής τους συγκέντρωσης. Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων αιθανόλης και υδρογονανθράκων θα είναι πολύ αδύναμοι αλλά τα αζεότροπα θα σχηματιστούν στη βενζίνη. Γι αυτούς τους λόγους, η αιθανόλη μπορεί ανά πάσα στιγμή να περάσει απ' την υγρή στην αέρια φάση και αυτό γίνεται αισθητό απ' την υψηλότερη της αναμενόμενης DVPE, για μίγματα χαμηλής συγκέντρωσης αιθανόλης. Ο σχηματισμός αζεοτρόπων έχει επίσης ως αποτέλεσμα υψηλότερο E70 μίγματος, αλλά το E100 μίγματος είναι σχετικά χαμηλό, διότι τα περισσότερα αζεότροπα αποστάζουν στους 70°C περίπου.

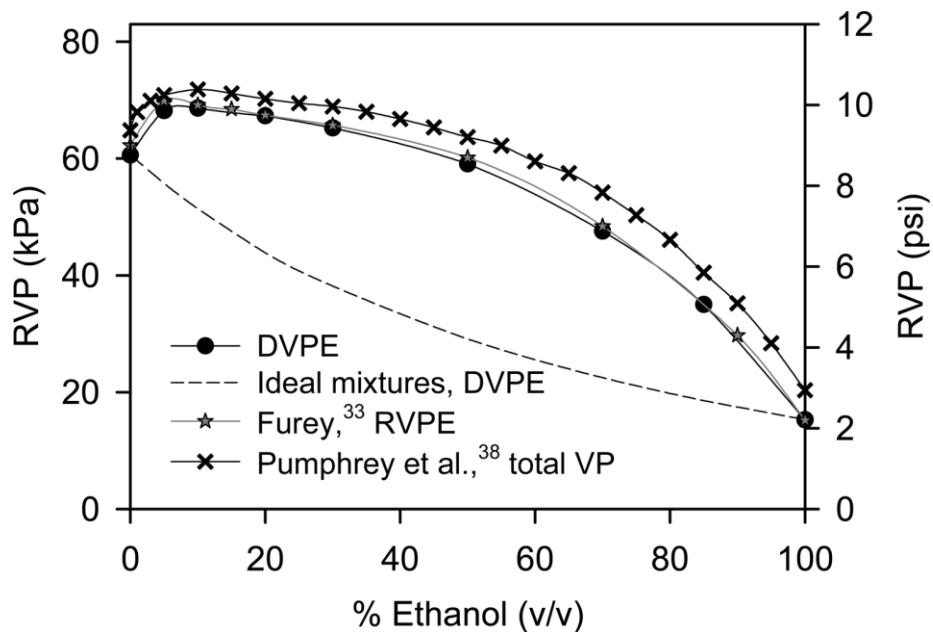
Αντίστοιχα, καθώς η συγκέντρωση αιθανόλης στη βενζίνη αυξάνεται οι αντιδράσεις των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων αιθανόλης είναι πιο πιθανές λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσής τους. Αυτό καθιστά ευκολότερη για την αιθανόλη την παραμονή της στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες πάνω απ' τους 70°C. Έτσι, η E70 του

μίγματος θα εμφανίζεται μειωμένη σχετικά με αυτήν της καθαρής αιθανόλης. Αυτή η μεταβολή δεν είναι απαραίτητα γραμμική επί της περιεκτικότητας αιθανόλης, αλλά εξαρτάται από τις αζεοτροπικές αντιδράσεις της αιθανόλης με τα διάφορα είδη υδρογονανθράκων που περιέχονται στη βενζίνη. Όσο η θερμοκρασία απόσταξης ξεπερνά τους 70°C, η συγκέντρωση αιθανόλης θα μειώνεται στο απομένον μίγμα καυσίμου. Αυτό θα οδηγήσει σε δυσανάλογη αύξηση της E100 και σε υψηλότερη της αναμενόμενης E100 μίγματος.

1.3.2 Επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών

Η τάση ατμών είναι μια πολύ κρίσιμη παράμετρος όσο αφορά την πτητικότητα, άρα και την επίδοση του κινητήρα και τις εκπομπές αερίων.

Η τάση ατμών της αιθανόλης είναι μόνο 17,2kPa. Ωστόσο, όταν προστίθεται στη βενζίνη σε χαμηλές συγκεντρώσεις, σχηματίζεται ένα μη ιδανικό μίγμα και το καύσιμο που προκύπτει έχει υψηλότερη τάση ατμών απ' το «καθαρό» αρχικό.



Σχήμα 7: Παράδειγμα επίδρασης της αιθανόλης στην τάση ατμών

Για παράδειγμα, μια βενζίνη με τάση ατμών 69kPa, όταν αναμιχθεί με αιθανόλη σε ποσοστό από 2%-10%, τάση ατμών της θα αυξηθεί σε 72,4 – 75,8kPa. Η ακριβής αύξηση εξαρτάται από την τάση ατμών και τη σύσταση της βενζίνης βάσης. Στο παραπάνω παράδειγμα, η τάση ατμών του μίγματος είναι υψηλότερη απ' τη βενζίνη βάσης. Αυτή η αύξηση μπορεί να είναι σημαντική αν το διυλιστήριο πρέπει να προσαρμόσει το καύσιμο βάσης για να αντισταθμίσει την αύξηση αυτή. Συνεπώς τα διυλιστήρια μπορεί να χρειαστεί να απομακρύνουν το βουτάνιο ή/και το πεντάνιο για να σχηματίσουν καταλλήλως το καύσιμο βάσης. Το κόστος της απομάκρυνσης αυτών των συστατικών πρέπει να ληφθεί υπόψη και γενικά αποτελεί μειονέκτημα της αιθανόλης ως συστατικό ανάμιξης.

Αυτή η αύξηση της τάσης ατμών σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης σημαίνει ότι αυξάνεται η συχνότητα εμφάνισης προβλημάτων θερμής οδηγησιμότητας υπό θερμές καιρικές συνθήκες, όπου είναι διαθέσιμη επαρκής θερμότητα για να δημιουργήσει ατμούς στο σύστημα εισαγωγής καυσίμου. Η υψηλή τάση ατμών των μιγμάτων αιθανόλης/βενζίνης μπορεί επίσης να αυξήσει τις εκπομπές αερίων, εκτός και αν αυτές ελέγχονται από άλλα συστήματα του οχήματος.

1.3.3 Επίδραση της αιθανόλης στο Δείκτη Οδηγησιμότητας

Όπως αναφέρθηκε η προσθήκη αιθανόλης στη βενζίνη επηρεάζει την καμπύλη απόσταξης και ειδικότερα τα σημεία ανάκτησης T_{10} , T_{50} και T_{90} . Ιδιαίτερα αν η βενζίνη βάσης έχει χαμηλή T_{50} , η προσθήκη αιθανόλης θα τη μειώσει σημαντικά.

Όμως, λόγω του ότι η θερμότητα εξάτμισης των πολικών μορίων είναι πολύ διαφορετική από αυτή των μη πολικών, καθώς η περιεκτικότητα αιθανόλης στη βενζίνη αλλάζει, η επίδραση της θερμοκρασίας στην πίεση επίσης αλλάζει. Συνεπώς, η σχέση για το Δείκτη Οδηγησιμότητας δεν είναι αρκετά ακριβής στην πρόβλεψη της ψυχρής εκκίνησης και της προθέρμανσης του κινητήρα για τα οχήματα με οξυγονούχα καύσιμα. Εξαιτίας αυτού, η σχέση επανεξετάστηκε για την ακρίβειά της και οι κατασκευαστές πρότειναν έναν παράγοντα διόρθωσης οξυγόνου. Έτσι, ο Δείκτης Οδηγησιμότητας (στην κλίμακα Fahrenheit) δίνεται τώρα από τη σχέση:

$$DI = 1,5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90} + 20 \cdot wt\%O_2$$

Ενώ για την αιθανόλη συγκεκριμένα ισχύει:

$$DI (^{\circ}C) = 1,5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90} + 1,33 \cdot (\%v/v \text{ ethanol})$$

$$DI (^{\circ}F) = 1,5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90} + 2,4 \cdot (\%v/v \text{ ethanol})$$

Συγκρίνοντας τους DI του μίγματος υδρογονανθράκων και του μίγματος αιθανόλης, παρατηρούμε ότι είναι σχεδόν ίσοι με τη χρήση του παράγοντα διόρθωσης οξυγόνου, ενώ χωρίς τη χρήση αυτού ο DI τους μίγματος αιθανόλης είναι χαμηλότερος από αυτόν του καυσίμου υδρογονανθράκων. Ο παράγοντας διόρθωσης οξυγόνου μπορεί να είναι κρίσιμος σε καύσιμα όπου είναι στα όρια της προδιαγραφής για τον DI και όπου η αιθανόλη μπορεί να έχει μεγαλύτερη επίδραση στην T_{50} .

1.3.4 Διαλυτότητα στο νερό

Η αιθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμη με το νερό και απομακρύνεται από τη βενζίνη αν έρθει σε επαφή μαζί του. Ο διαχωρισμός δίνει μια κάτω στιβάδα πλούσια σε αιθανόλη και μία πάνω στοιβάδα βενζίνης. Αποτέλεσμα αυτού του διαχωρισμού είναι η μείωση του Αριθμού Οκτανίου της βενζίνης που μπορεί να τη θέσει εκτός προδιαγραφών. Επίσης, το μίγμα αιθανόλης-νερού που σχηματίζεται έχει χαμηλότερη πυκνότητα από τη βενζίνη και εισέρχεται ευκολότερα στη δεξαμενή καυσίμου του οχήματος και μπορεί να τροφοδοτηθεί ευκολότερα στον κινητήρα οπότε θα σταματήσει τη λειτουργία του. Η χρήση κατάλληλων πρόσθετων έχει αποδειχθεί πολύ σημαντική για την παραγωγή σταθερών ομογενών υγρών καυσίμων με ελάχιστο διαχωρισμό φάσης.

1.3.5 Επίδραση της αιθανόλης στον Αριθμό Οκτανίου

Γενικά, η προσθήκη 10vol% αιθανόλης θα αυξήσει τον AKI της βενζίνης 2-3 μονάδες. Ωστόσο, η αύξηση του Α.Ο. εξαρτάται απ' τον Α.Ο. της βενζίνης βάσης και, σε μικρότερο βαθμό, απ' τη σύστασή της.

Ο κύριος λόγος που η αιθανόλη είναι ένα πιθανό συστατικό ανάμιξης στη βενζίνη αυτοκίνησης είναι ο υψηλός Α.Ο. της. Όταν αναμιγνύονται με βενζίνη, οι αλκοόλες

συμβάλλουν στην αύξηση του Α.Ο. του μίγματος. Η αιθανόλη ως συστατικό ανάμιξης στη βενζίνη έχει RON 120 – 135 και MON 100 - 106. Η χρήση 10% αιθανόλης θα αυξήσει τον Α.Ο. του καυσίμου κατά 2,5 – 3 μονάδες. Η αύξηση του Α.Ο. εξαρτάται από τον Α.Ο. της βενζίνης βάσης.

Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση αιθανόλης, τόσο υψηλότερος ο Α.Ο. του καυσίμου. Το όφελος απ' την προσθήκη αιθανόλης είναι μεγαλύτερο για τα καύσιμα χαμηλού Α.Ο., συγκριτικά με τα υψηλού Α.Ο. καύσιμα. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι το όφελος στον MON είναι πάντα μικρότερο απ' το όφελος στον RON. Αυτό σημαίνει ότι η ευαισθησία του μίγματος αυξάνει με την προσθήκη αιθανόλης, κάτι που είναι ανεπιθύμητο γιατί μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες στη λειτουργία του κινητήρα κάτω από διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. [1, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 15, 16]

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ

Η τάση ατμών κορεσμένου αέρα (Air Saturated Vapor Pressure) ASVP ορίζεται ως η ολική πίεση που ασκείται σε συνθήκες κενού από κορεσμένα σε αέρα πετρελαϊκά προϊόντα, απουσία αδιάλυτου νερού. Η ολική πίεση είναι το άθροισμα της μερικής πίεσης του δείγματος και της μερικής πίεσης του διαλυμένου αέρα.

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 13016-1 καθορίζει μια μέθοδο, αντίστοιχη της ASTM D5191, για τη μέτρηση της ASVP των πτητικών, χαμηλού ιξώδους πετρελαϊκών προϊόντων. Οι συνθήκες πραγματοποίησης των μετρήσεων βάσει αυτού του προτύπου είναι:

- λόγος ατμού/υγρού ίσος με 4:1
- θερμοκρασία 37,8°C

Η μέθοδος είναι κατάλληλη για δείγματα με ή χωρίς οξυγονούχα πρόσθετα και για πιέσεις μεταξύ 9kPa και 150kPa. **Το νέο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 228 διατηρεί αυτή τη μέθοδο με τη διαφορά ότι η τάση ατμών εκφράζεται ως Dry Vapor Pressure Equivalent (DVPE)**

Η μέτρηση της τάσης ατμών των δειγμάτων μας έγινε με τη συσκευή MINIVAP VPXpert της εταιρίας Grabner Instruments, με τη μέθοδο «τριπλής εκτόνωσης» ASTM D6378 που αναπτύχθηκε απ' την Grabner Instruments και αντικατέστησε την ASTM D5191. Κατά τη μέτρηση των δειγμάτων, 1mL δείγματος εισάγεται στη συσκευή, με τη βοήθεια παλινδρομικής αντλίας, σε μεταλλικό θάλαμο χωρητικότητας 5mL. Όταν ολοκληρωθεί η έγχυση του δείγματος, η βαλβίδα του δοχείου σφραγίζεται και ο θάλαμος εκτονώνεται 3 φορές διαδοχικά στα 5mL, ενώ το δείγμα παραμένει σε συνθήκες κενού. Μετά την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας μετράται η τάση ατμών και εμφανίζονται τα αποτελέσματα.

Βάσει της κατασκευάστριας εταιρίας, οι μετρήσεις του οργάνου έχουν:

Ακρίβεια: $\pm 0,5$ kPa

Επαναληψιμότητα: $\pm 0,3$ kPa

Αναπαραγωγισιμότητα: $\pm 0,7$ kPa



Σχήμα 7: MINIVAP VPXpert, της Grabner Instruments

Πέρα απ' την τιμή ASVP, το όργανο εμφανίζει επιπλέον τις τιμές:

P_{tot} : η ολική τάση ατμών μέσα στο θάλαμο

P_{gas} : η τάση ατμών του διαλυμένου αέρα

P_{abs} : η απόλυτη τάση ατμών του δείγματος

DVPE: Dry Vapor Pressure Equivalent

RVPE: Reid Vapor Pressure Equivalent

Βάσει της ASTM D6378, οι τιμές αυτές συσχετίζονται με τον παρακάτω τρόπο:

$$P_{tot} = P_{abs} + P_{gas}$$

$$ASVP = 1,036 \cdot P_{tot} - 1,036 \cdot P_{gas} + 2,876 \text{ kPa}$$

$$DVPE = P_{abs} - 1,005 \text{ kPa}$$

$$RVPE = P_{abs} - 1,575 \text{ kPa}$$

Τέλος, σύμφωνα με το EN 13016-1 η επαναληψιμότητα της μεθόδου (η διαφορά μεταξύ δυο αποτελεσμάτων που ελήφθησαν απ' το ίδιο πρόσωπο, από την ίδια συσκευή και υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας) δίνεται από τον τύπο: $r = 0.388 \cdot X^{1/3}$ (με X, το μέσο όρο των δύο τιμών) και η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου (η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από διαφορετικά πρόσωπα, σε διαφορετικά εργαστήρια) από τον τύπο: $R = 0.776 \cdot X^{1/3}$. [10, 11, 17]

2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥΣ

Για τα δείγματα βενζίνης/αιθανόλης, ως καύσιμα βάσης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής κλάσματα:

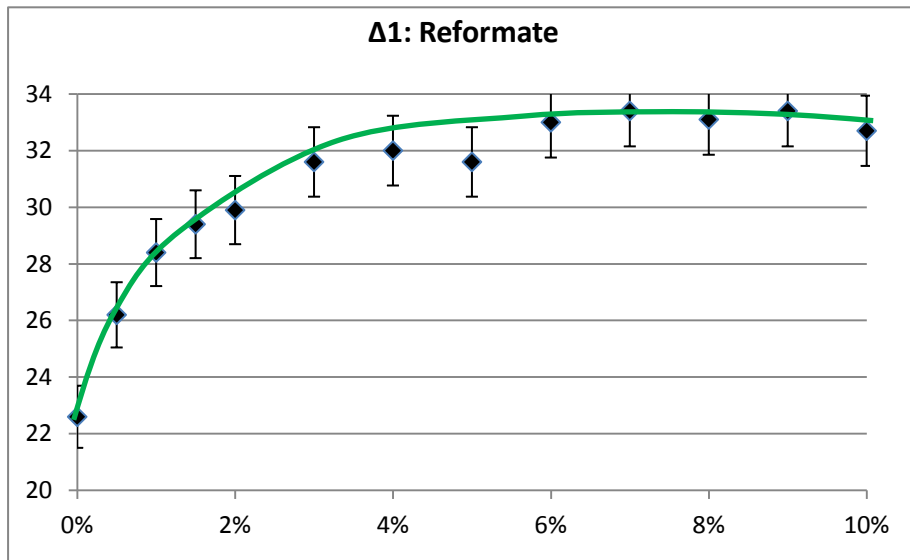
- ✓ ισομερίωσης νάφθας (ISOMERATE)
- ✓ αναμόρφωσης (REFORMATE)
- ✓ αλκυλίωσης (ALKYLATE)
- ✓ «ελαφριάς» βενζίνης [Light Straight Run (LSR)]
- ✓ καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης [Fluid Catalytic Cracking (FCC)]
- ✓ C₅ ρεύμα εξευγενισμού απ' την παραγωγή TAME που περιέχει μικρή ποσότητα Reformate (C₅ raf + TAME + Ref).

Σε κάθε ένα από τα δείγματα αυτά, αλλά και σε μίγματά τους (απλά ή σύνθετα) προστέθηκε αιθανόλη σε ποσοστά **από 0,5% έως 10%** και μετρήθηκε με την προαναφερθείσα μέθοδο η τάση ατμών των προκυπτόντων μιγμάτων βενζίνης/αιθανόλης.

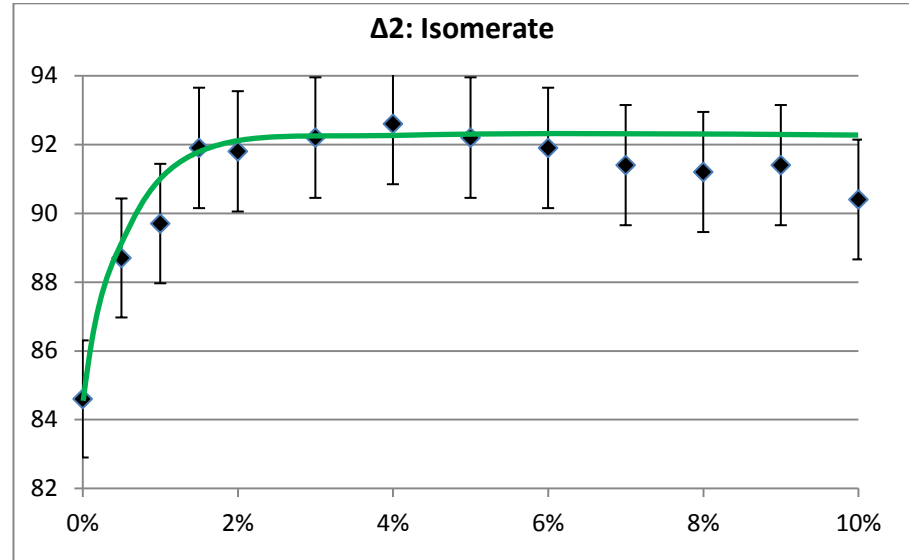
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τάσης ατμών (DVPE), σε kPa, των κλασμάτων για όλο το εύρος περιεκτικότητας σε αιθανόλη, με τα αντίστοιχα διαγράμματα (Δ1 – Δ8):

Πίνακας 8: Τάση ατμών (kPa) των χρησιμοποιηθέντων κλασμάτων

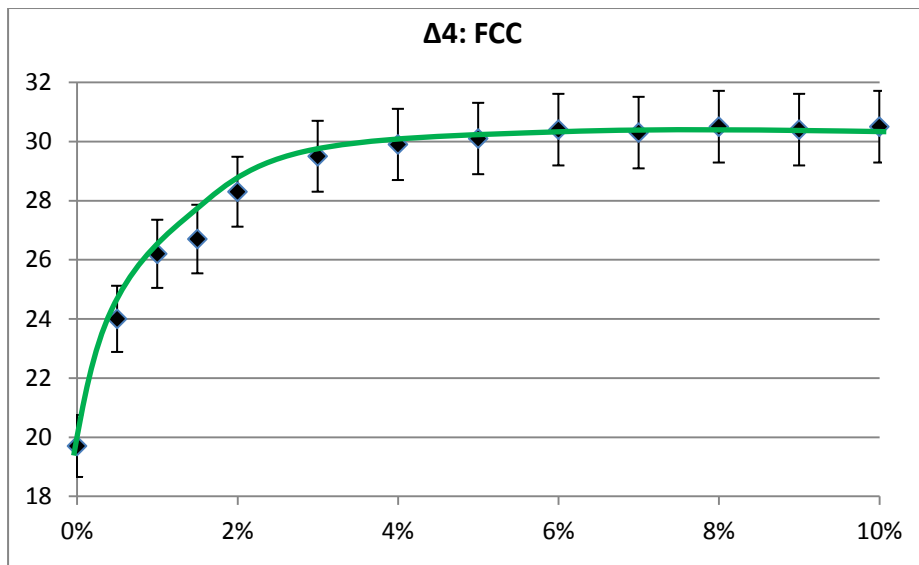
	Reformate	Isomerate	Alkylate	FCC	Isomerate MOH	LSR	FCC WHOLE	C5 raff + TAME + Ref
0%	22,6	84,6	37,6	19,7	78,5	77,4	41,4	69,3
0,5%	26,2	88,7	43,1	24,0	83,3	81,5	44,8	71,6
1%	28,4	89,7	43,8	26,2	85,9	83,2	46,9	72,3
1,5%	29,4	91,9	46,0	26,7	86,9	84,6	49,1	74,1
2%	29,9	91,8	46,1	28,3	86,9	84,7	49,2	73,8
3%	31,6	92,2	46,5	29,5	87,6	85,7	50,5	74,9
4%	32,0	92,6	46,6	29,9	87,6	85,8	51,3	75,8
5%	31,6	92,2	47,0	30,1	88,0	85,9	50,8	75,9
6%	33,0	91,9	46,8	30,4	88,1	86,0	51,0	75,9
7%	33,4	91,4	46,7	30,3	88,0	85,6	51,1	75,5
8%	33,1	91,2	46,4	30,5	88,0	85,7	51,4	76,3
9%	33,4	91,4	46,6	30,4	87,7	85,0	51,0	75,9
10%	32,7	90,4	46,6	30,5	86,5	83,6	49,6	73,3



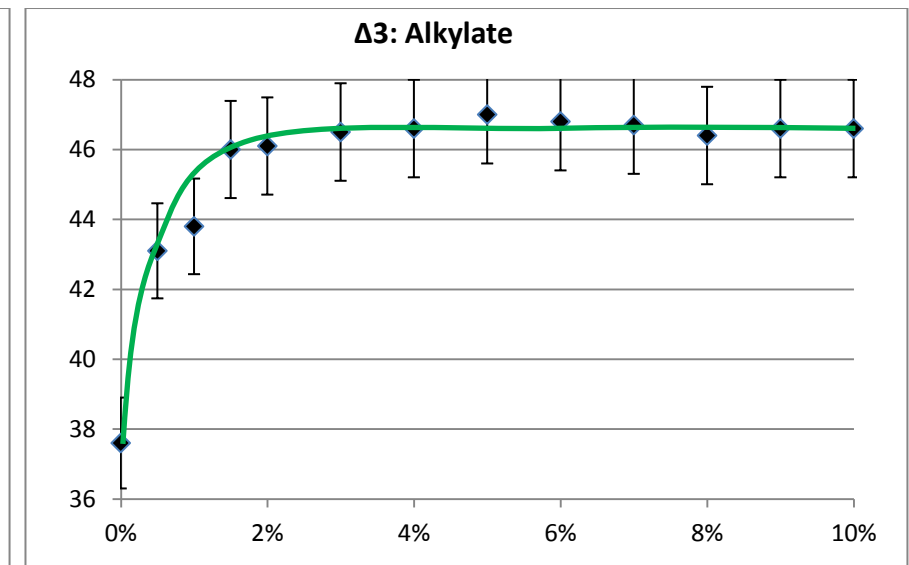
Σχήμα 8: Μεταβολή της τάσης ατμών του Reformat



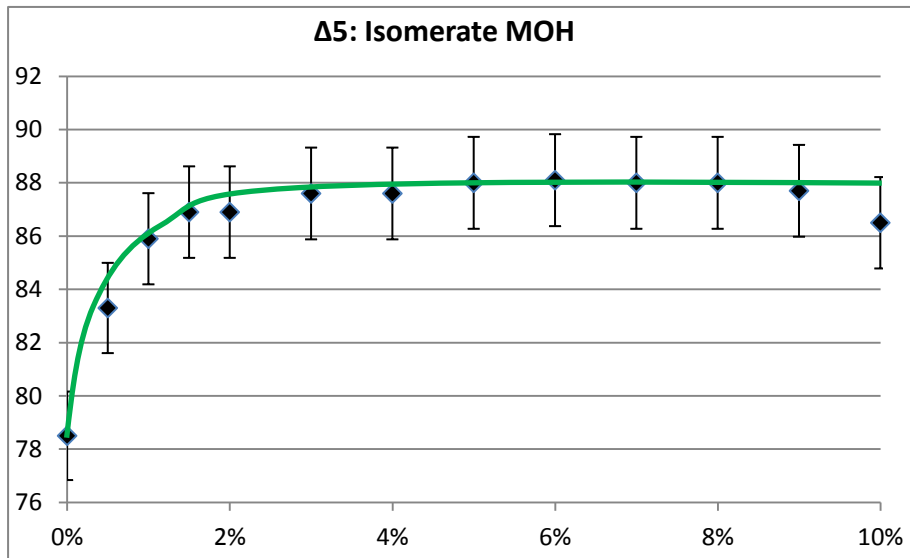
Σχήμα 9: Μεταβολή της τάσης ατμών του Isomerate



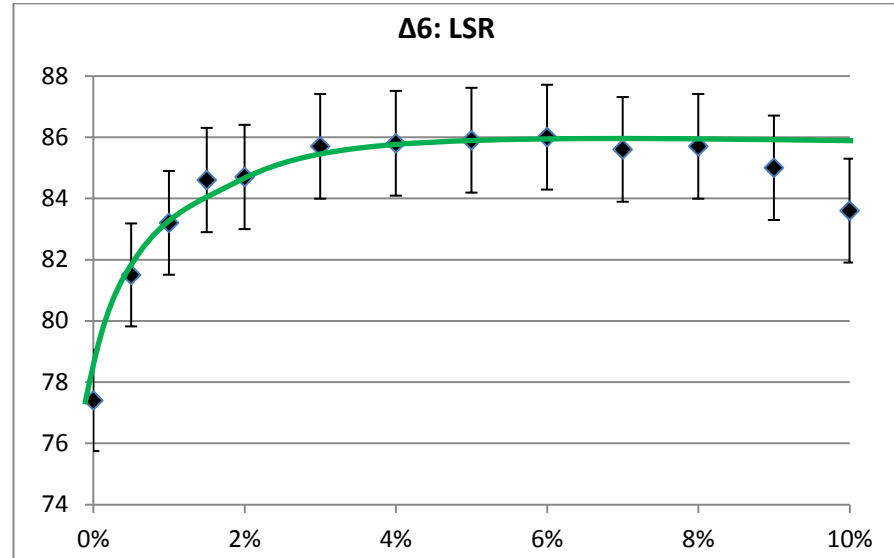
Σχήμα 10: Μεταβολή της τάσης ατμών του FCC



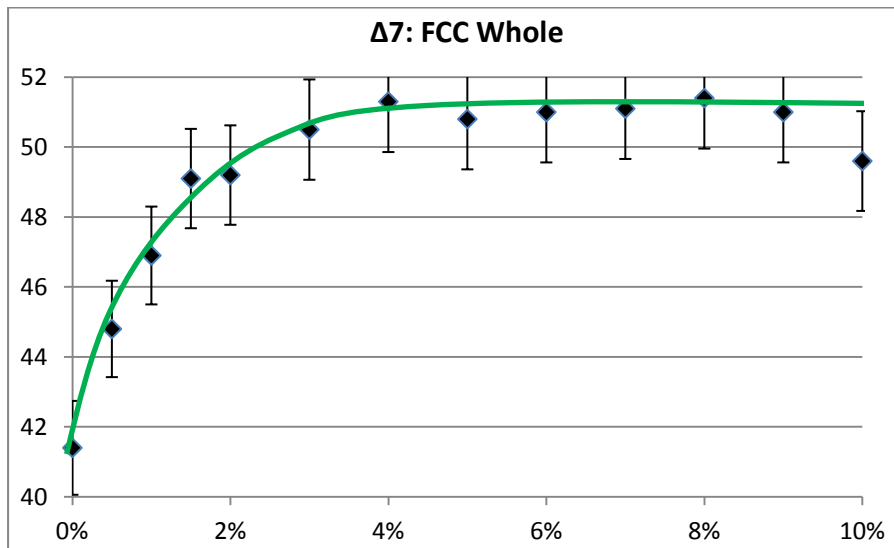
Σχήμα 11: Μεταβολή της τάσης ατμών του Alkylate



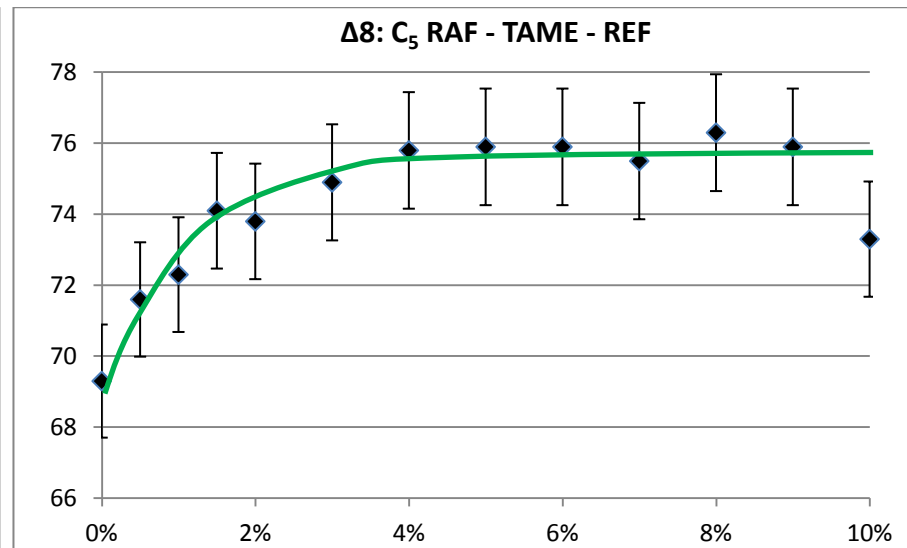
Σχήμα 12: Μεταβολή της τάσης ατμών του Isomerate MOH



Σχήμα 13: μεταβολή της τάσης ατμών του LSR



Σχήμα 14: Μεταβολή της τάσης ατμών του FCC Whole



Σχήμα 15: Μεταβολή της τάσης ατμών του C5 Raf - TAME - Ref

Πίνακας 9: Μέγιστη % αύξηση των μετρηθέντων κλασμάτων

	% αιθανόλης όπου (ASVP) _{max}	Απόλυτη διαφορά απ' το δείγμα βάσης (kPa)	Αύξηση επί τους εκατό
Δ1: Reformate	7%	10,8	48%
Δ2: Isomerate	4%	8,0	9%
Δ3: Alkylate	5%	9,4	25%
Δ4: FCC	8%	10,8	55%
Δ5: Isomerate MOH	6%	9,6	12%
Δ6: LSR	6%	8,6	11%
Δ7: FCC Whole	8%	10,0	24%
Δ8: C₅ raf + TAME + Ref	8%	7,0	10%

Παρατηρούμε ότι, με την προσθήκη αιθανόλης, μεγαλύτερη αύξηση (%) στην τάση ατμών παρουσιάζουν τα λιγότερο πτητικά κλάσματα, ενώ στα πιο πτητικά η αύξηση της τάσης ατμών είναι αισθητά μικρότερη.

Βλέπουμε στα παραπάνω αποτελέσματα, ότι τη μεγαλύτερη αύξηση έχουμε για το κλάσμα **FCC**, περίπου 55%, παρόλο που είναι το λιγότερο πτητικό. Αυτό συμβαίνει λόγω αυξημένης περιεκτικότητας σε αρωματικά (25%) σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητα σε ολεφίνες (19%). Το **Reformate** που επίσης είναι απ' τα λιγότερο πτητικά κλάσματα, αυξάνει την τάση ατμών κατά 48%. Αυτό συμβαίνει διότι τα αρωματικά αποτελούν σχεδόν το 81% του κλάσματος αυτού.

Αντίθετα, τα πιο πτητικά **Isomerate**, **Isomerate MOH** και **LSR** έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε παραφίνες και μικρή περιεκτικότητα σε αρωματικά (9,5%, 0,3% και 2,4%, αντίστοιχα), γι' αυτό και παρουσιάζουν μικρότερη αύξηση, 9%, 12% και 11% αντίστοιχα.

Εκτός από τις παρατηρήσεις αναφορικά με το είδος των υδρογονανθράκων, αξίζει να σημειώσουμε ότι σημαντικό ρόλο παίζει και ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στις ενώσεις που αποτελούν καθένα απ' τα παραπάνω κλάσματα.

Το λιγότερο πτητικό **FCC** αποτελείται από μόρια με 7 και 8 άτομα άνθρακα σε ποσοστό 48% (αθροιστικά), κυρίως παραφίνες και αρωματικά. Επιπλέον, περιέχει μόρια με 6 άτομα άνθρακα σε ποσοστό 30% (αθροιστικά), κυρίως παραφίνες και ολεφίνες. Το επίσης χαμηλής πτητικότητας **Reformate** περιέχει 60% C₇ και C₈ και 30% C₉, κυρίως αρωματικά. Τα δύο προαναφερθέντα κλάσματα εμφανίζουν πολύ μεγάλη αύξηση της τάσης ατμών τους όταν προστίθεται σε αυτά αιθανόλη (55% και 48% αντίστοιχα).

Μπορούμε να αποδώσουμε την αύξηση αυτή στο κοινό χαρακτηριστικό των δύο κλασμάτων που είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε C₇ και C₈, καθώς επίσης και στην ισχυρή παρουσία εξενίου και εννιανίου.

Αντίθετα, τα πτητικά μας κλάσματα **Isomerase**, **Isomerase MOH** και **LSR**, που παρουσιάζουν μικρή αύξηση στην τάση ατμών τους, αποτελούνται από C₅ και C₆ σε ποσοστά 83%, 97% και 96%, αντίστοιχα, και είναι σχεδόν αποκλειστικά διακλαδισμένες και ευθείας αλυσίδας παραφίνες. Το **Alkylate** (παραφινικής φύσεως κλάσμα) παρόλο που περιέχει 59% C₈, εμφανίζει αισθητά μεγαλύτερη πτητικότητα απ' τα FCC και Reformate λόγω της περιεκτικότητας 13% σε C₅, ώστε τελικά να διαμορφώνει ενδιάμεση πτητικότητα. Τέλος, το **FCC Whole** παρουσιάζει μεγαλύτερη «ποικιλία» στη σύστασή του, χωρίς να ξεχωρίζει σημαντικά κάποια ένωση ή κάποια κατηγορία ενώσεων, γι αυτό και εμφανίζει ενδιάμεση πτητικότητα.

*Από όλα τα παραπάνω, καταλήγουμε ότι γενικά η **αύξηση** της τάσης ατμών, ευνοείται από την παρουσία αρωματικών και ολεφινών και από την παρουσία ενώσεων με περισσότερα από 7 άτομα άνθρακα.*

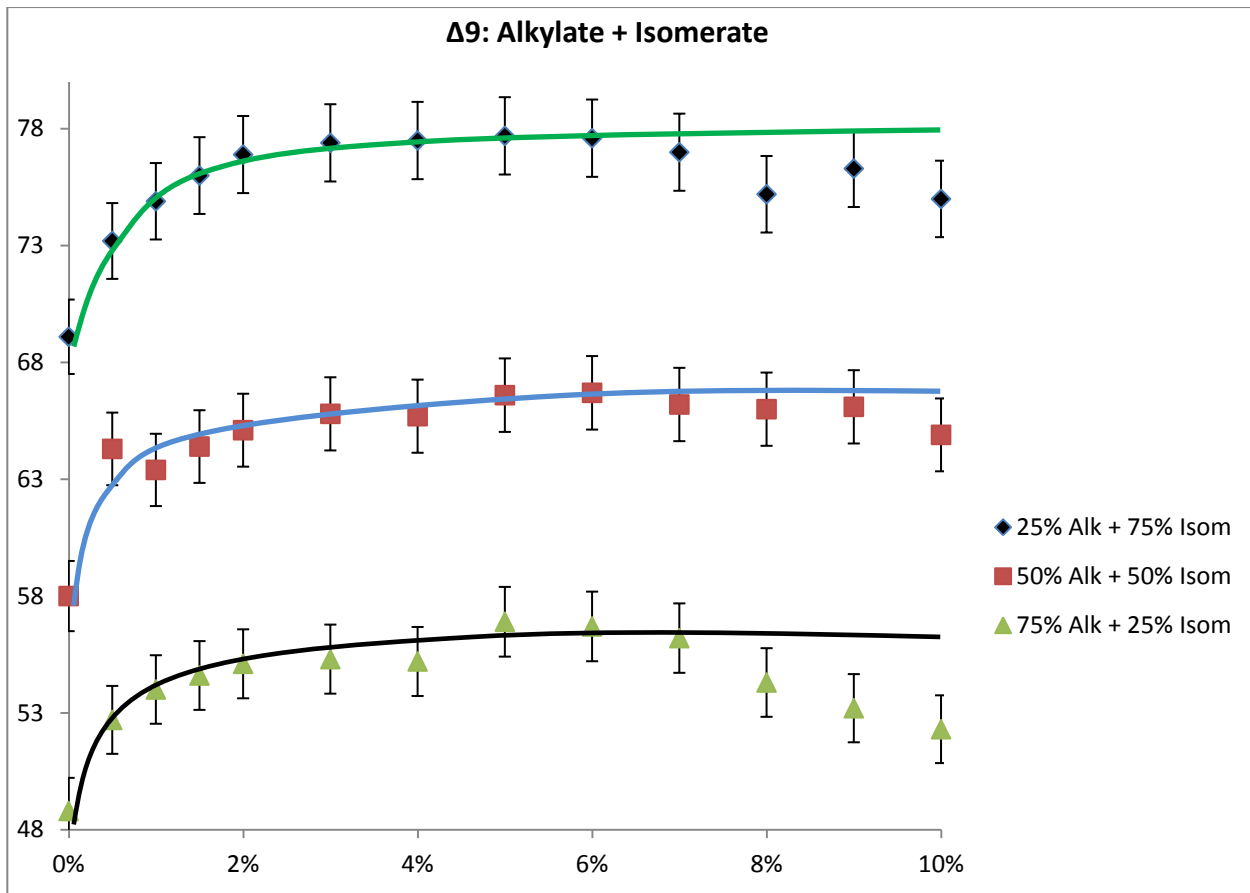
Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τάσης ατμών (DVPE), σε kPa, των «απλών» αναμίξεων για όλο το εύρος περιεκτικότητας σε αιθανόλη, με τα αντίστοιχα διαγράμματα (Δ9 – Δ12):

Πίνακας 10α: Τάση ατμών (kPa) των «απλών» μιγμάτων

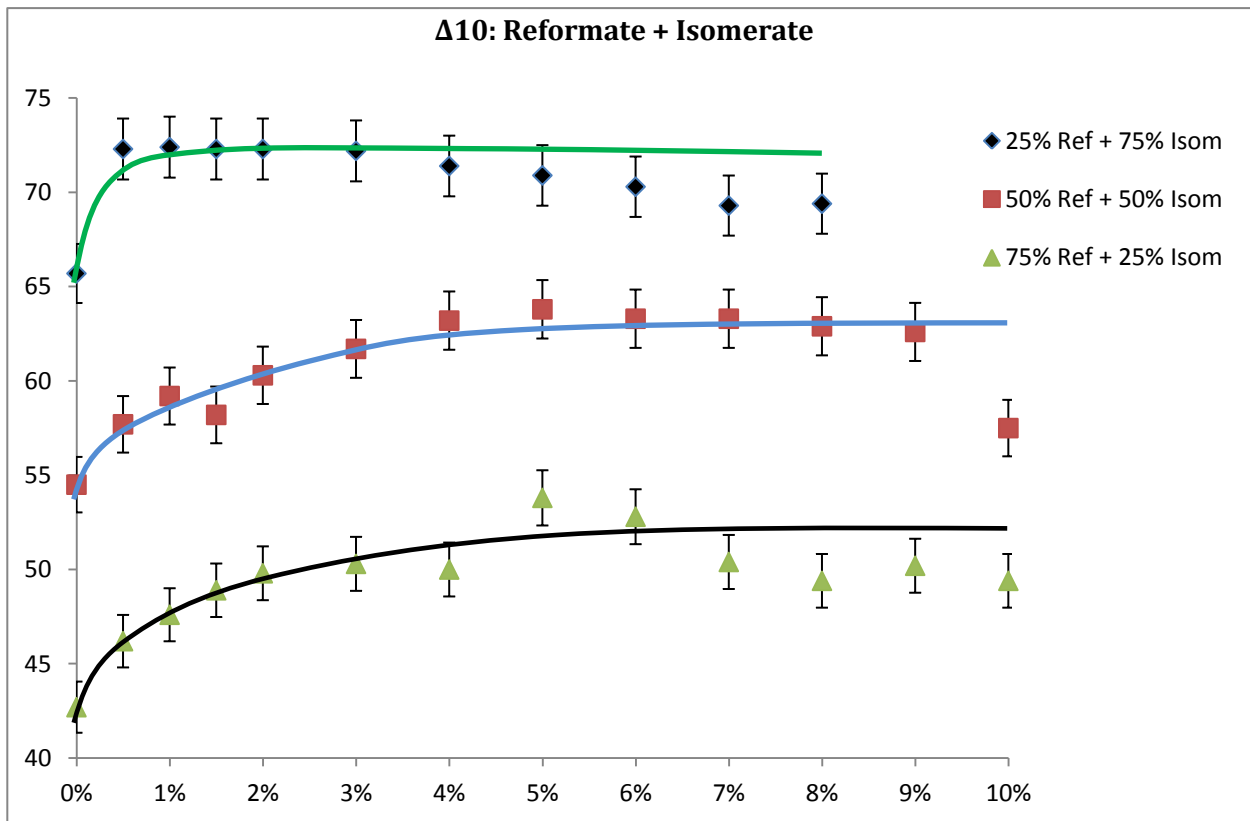
	25% Alk + 75% Isom	50% Alk + 50% Isom	75% Alk + 25% Isom	25% Ref + 75% Isom	50% Ref + 50% Isom	75% Ref + 25% Isom
0%	69,1	58,0	48,8	65,7	54,5	42,7
0,5%	73,2	64,3	52,7	72,3	57,7	46,2
1%	74,9	63,4	54,0	72,4	59,2	47,6
1,5%	76,0	64,4	54,6	72,3	58,2	48,9
2%	76,9	65,1	55,1	72,3	60,3	49,8
3%	77,4	65,8	55,3	72,2	61,7	50,3
4%	77,5	65,7	55,2	71,4	63,2	50,0
5%	77,7	66,6	56,9	70,9	63,8	53,8
6%	77,6	66,7	56,7	70,3	63,3	52,8
7%	77,0	66,2	56,2	69,3	63,3	50,4
8%	75,2	66,0	54,3	69,4	62,9	49,4
9%	76,3	66,1	53,2		62,6	50,2
10%	75,0	64,9	52,3		57,5	49,4

Πίνακας 10β: Τάση ατμών (kPa) των «απλών» μιγμάτων

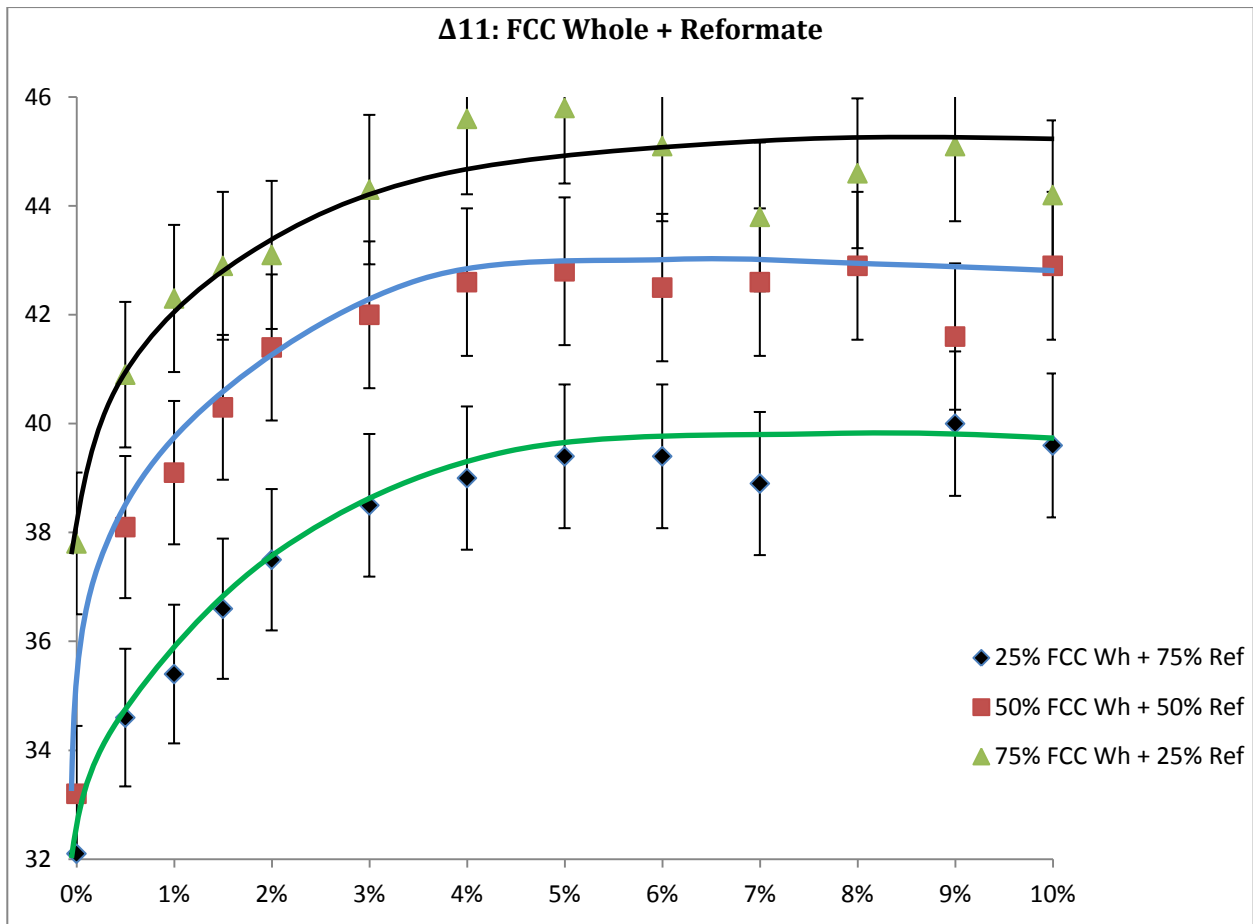
	25% FCC Wh + 75% Ref	50% FCC Wh + 50% Ref	75% FCC Wh + 25% Ref	25% FCC Wh + 75% Isom MOH	50% FCC Wh + 50% Isom MOH	75% FCC Wh + 25% Isom MOH
0%	32,1	33,2	37,8	67,7	58,1	49,1
0,5%	34,6	38,1	40,9	72,3	62,9	52,7
1%	35,4	39,1	42,3	74,6	65,2	55,0
1,5%	36,6	40,3	42,9	75,3	65,7	56,5
2%	37,5	41,4	43,1	76,0	65,8	56,8
3%	38,5	42,0	44,3	76,2	66,3	58,6
4%	39,0	42,6	45,6	76,7	65,6	59,0
5%	39,4	42,8	45,8	78,1	67,4	59,1
6%	39,4	42,5	45,1	77,9	68,2	59,1
7%	38,9	42,6	43,8	76,8		59,2
8%		42,9	44,6	76,0	68,4	58,4
9%	40,0	41,6	45,1	75,2	69,0	58,6
10%	39,6	42,9	44,2	74,2	68,2	58,6



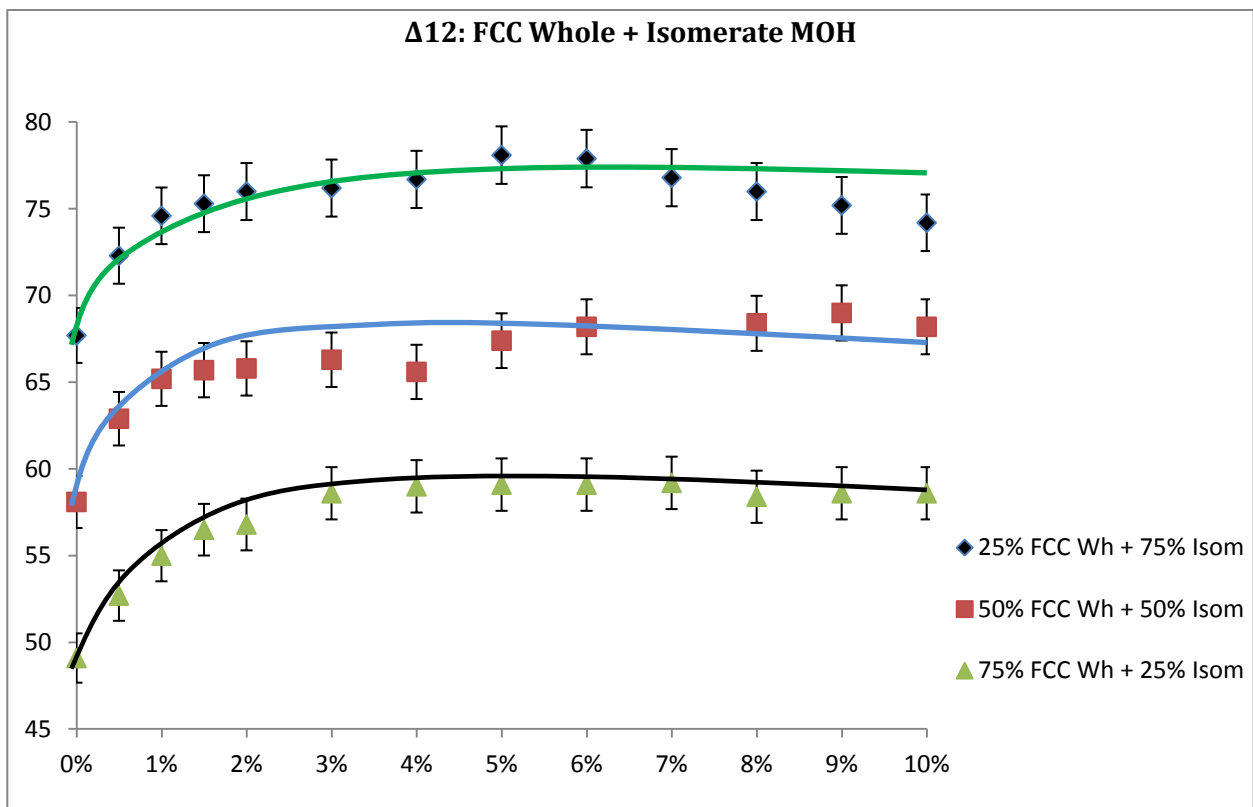
Σχήμα 16: Μεταβολή της τάσης ατμών των μιγμάτων Alkylate + Isomerate



Σχήμα 17: Μεταβολή της τάσης ατμών των μιγμάτων Reformate + Isomerate



Σχήμα 18: Μεταβολή της τάσης ατμών των μιγμάτων FCC Whole + Reformate



Σχήμα 19: FCC Whole + Isomerase MOH

	% αιθανόλης όπου (ASVP) _{max}	Απόλυτη διαφορά απ' το δείγμα βάσης (kPa)	Αύξηση επί τους εκατό
Δ9: 25% Alk + 75% Isom	5%	8,6	12%
Δ9: 50% Alk + 50% Isom	6%	8,7	15%
Δ9: 75% Alk + 25% Isom	5%	8,1	17%
Δ10: 25% Ref + 75% Isom	1%	6,7	10%
Δ10: 50% Ref + 50% Isom	5%	9,3	17%
Δ10: 75% Ref + 25% Isom	5%	11,1	26%
Δ11: 25% FCC Wh + 75% Ref	5%	7,3	23%
Δ11: 50% FCC Wh + 50% Ref	8%	9,7	29%
Δ11: 75% FCC Wh + 25% Ref	5%	8,0	21%
Δ12: 25% FCC Wh + 75% Isom MOH	5%	10,4	15%
Δ12: 50% FCC Wh + 50% Isom MOH	9%	10,9	19%
Δ12: 75% FCC Wh + 25% Isom MOH	7%	10,1	21%

Πίνακας 11: Μέγιστη % αύξηση των μετρηθέντων μιγμάτων

Γενικά, τα αποτελέσματα αυτών των αναμίξεων είναι σχεδόν όπως αναμένονταν και χαρακτηρίζονται από μια σχεδόν «γραμμική» συσχέτιση.

Από την ανάμιξη Alkylate και Isomerase, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το Alkylate τόσο μειώνεται η τάση ατμών αλλά τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό αύξησης της τάσης ατμών με την προσθήκη αιθανόλης. Και τα δύο αυτά κλάσματα είναι παραφινικά αλλά το παραπάνω γεγονός δικαιολογείται από την αυξημένη περιεκτικότητα του Alkylate σε C₈, που όπως προαναφέρθηκε ευνοεί την αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος όταν προστίθεται σε αυτό αιθανόλη.

Η ίδια έκβαση αποτελεσμάτων παρατηρείται και στην ανάμιξη Reformate και Isomerase, με πιο μεγάλες τις διαφορές μεταξύ των τριών μιγμάτων σε αυτή την περίπτωση. Αυτό συμβαίνει γιατί το Reformate περιέχει αρωματικά πολλών ατόμων άνθρακα κατά 80%.

Από την ανάμιξη FCC Whole και Reformate, παρατηρούμε μεγάλη αύξηση της τάσης ατμών και στα 3 μίγματα, καθώς πρόκειται για δύο κλάσματα χαμηλής πτητικότητας και πλούσια σε αρωματικά και ολεφίνες.

Τέλος, από την ανάμιξη FCC Whole και Isomerase MOH, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το FCC Whole τόσο μειώνεται η τάση ατμών αλλά τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό αύξησης της τάσης ατμών με την προσθήκη αιθανόλης. Αυτό συμβαίνει γιατί το Isomerase MOH είναι παραφινικό κλάσμα, ενώ το FCC Whole περιέχει αρωματικά και

ολεφίνες σε ποσοστό 50% (αθροιστικά), που μειώνουν την πτητικότητα αλλά ευνοούν την αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος όταν προστίθεται σε αυτό αιθανόλη.

Στη συνέχεια παρασκευάσαμε μίγματα που προσεγγίζουν τη σύσταση της βενζίνης σε 12 διαφορετικές αναλογίες κλασμάτων (Πίνακας 12):

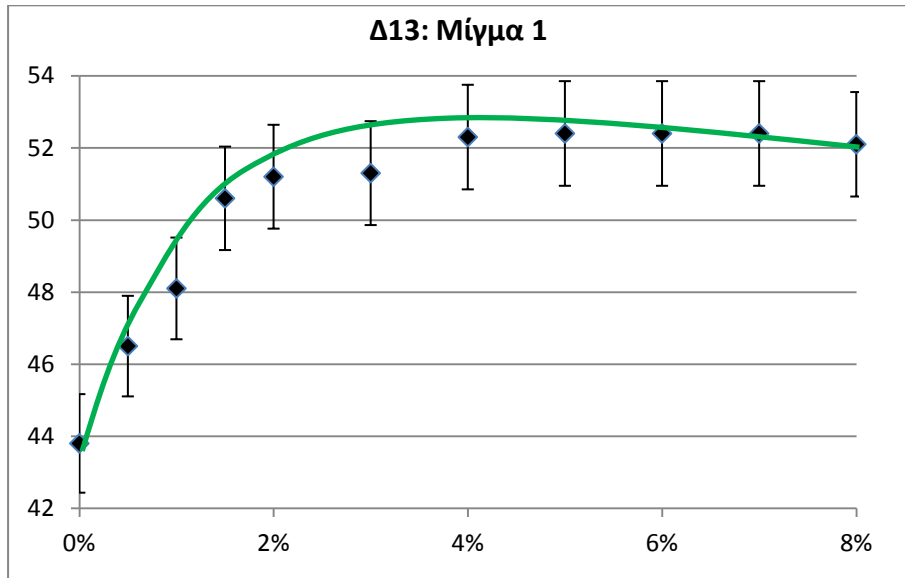
Πίνακας 12: Συστάσεις των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Isomerate	25	20	20	25	35	40	30	25	35	45	35	30
Reformate	35	30	25	20	25	20	20	20	20	20	20	15
FCC C₆₊			25	20			15	10			10	10
C₅ Raff + TAME + Ref			30	20			30	35			30	40
FCC Whole	30	20			30	35			30	25		
LSR		15		5	5		5	5	10	10	5	5
Alkylate	10	15		10	5	5		5	5			

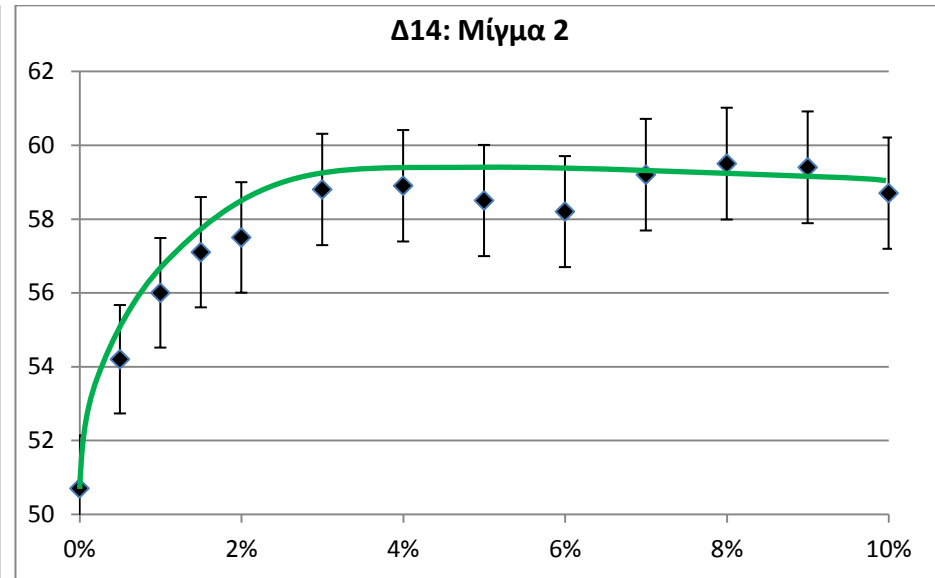
Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τάσης ατμών (DVPE), σε kPa, των παραπάνω μιγμάτων για όλο το εύρος περιεκτικότητας σε αιθανόλη, με τα αντίστοιχα διαγράμματα (Δ13 – Δ24):

Πίνακας 13: Τάση ατμών (kPa) των μιγμάτων

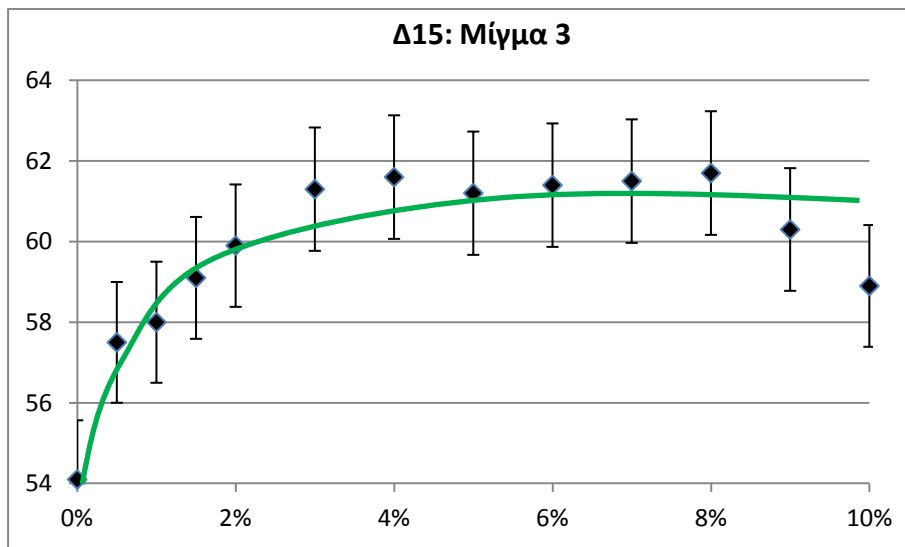
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0%	43,8	50,7	54,1	53,9	52,3	51,9	59,9	61,3	63,7	70,5	69,4	70,0
0,5%	46,5	54,2	57,5	55,7	54,6	53,9	62,4	64,0	67,1	72,5	71,8	72,3
1%	48,1	56,0	58,0	58,1	57,0	57,0	64,0	65,3	68,8	74,4	72,6	73,2
1,5%	50,6	57,1	59,1	59,3	58,4	58,2	65,0	66,0	69,5	76,1	73,9	74,3
2%	51,2	57,5	59,9	60,3	59,2	58,9	65,5	66,6	70,8	76,6	74,8	75,1
3%	51,3	58,8	61,3	60,7	60,7	60,2	66,4	68,3	71,2	76,9	75,6	75,8
4%	52,3	58,9	61,6	61,1	60,8	60,2	67,0	68,5	71,4	77,0	75,8	76,6
5%	52,4	58,5	61,2	61,0	60,2	60,1	66,3	68,4	71,5	77,2	75,5	76,3
6%	52,4	58,2	61,4	60,5	61,1	60,3	66,0	68,2	71,3	77,3	75,4	76,0
7%	52,4	59,2	61,5	59,9	61,0	60,1	67,8	67,0	71,7	77,3	75,0	76,0
8%	52,1	59,5	61,7	60,7	60,7	59,9	67,9	67,5	70,5	77,0	75,0	75,8
9%		59,4	60,3	60,6	60,1	59,9	67,7	67,1	70,2	76,9	74,7	75,0
10%		58,7	58,9	56,1	59,1	59,8	66,9	66,0	69,8	76,4	74,6	74,3



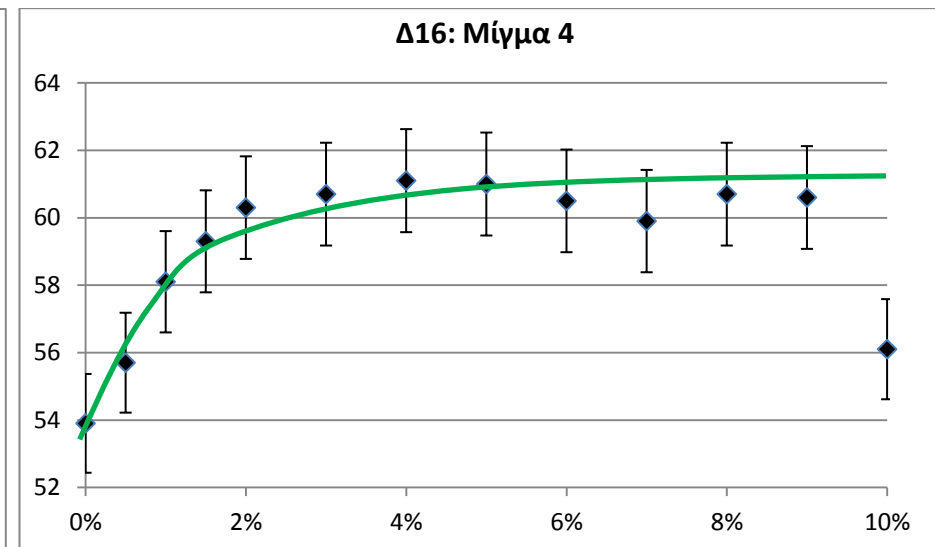
Σχήμα 20: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 1



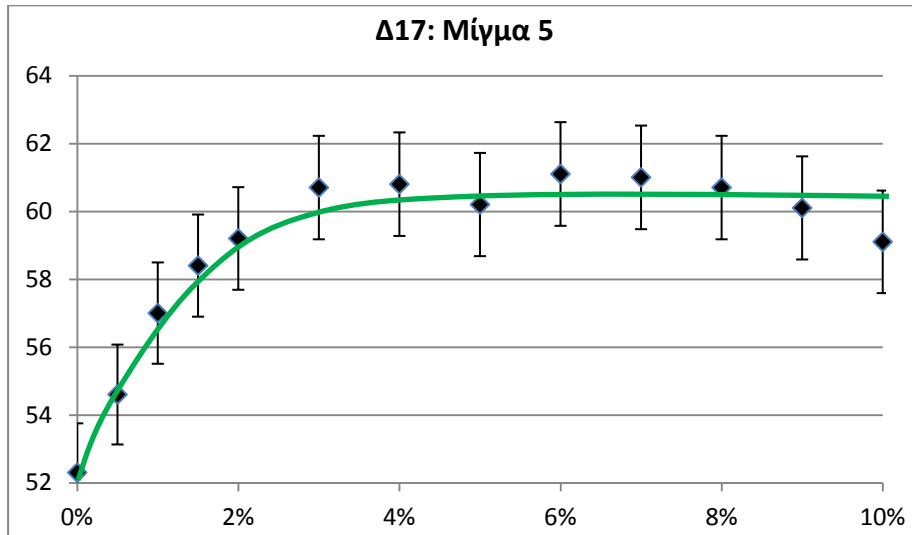
Σχήμα 21: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 2



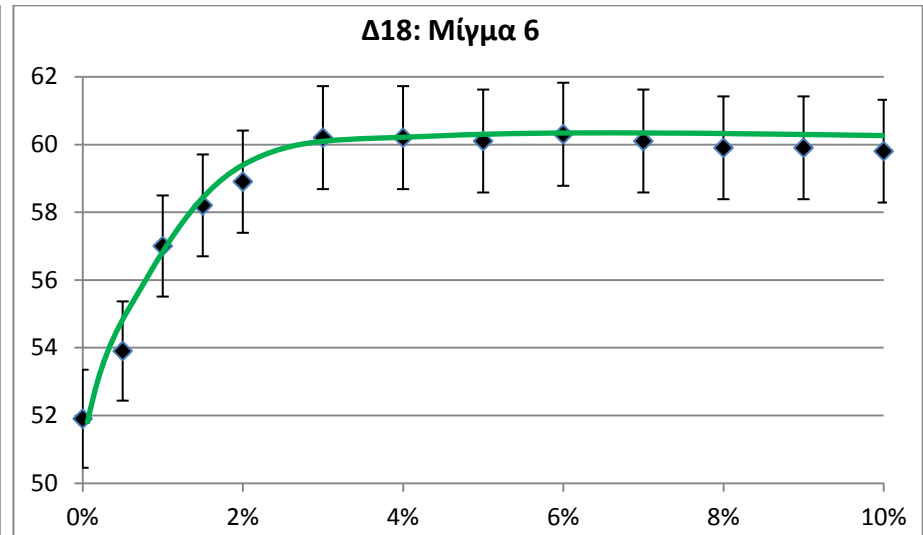
Σχήμα 22: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 3



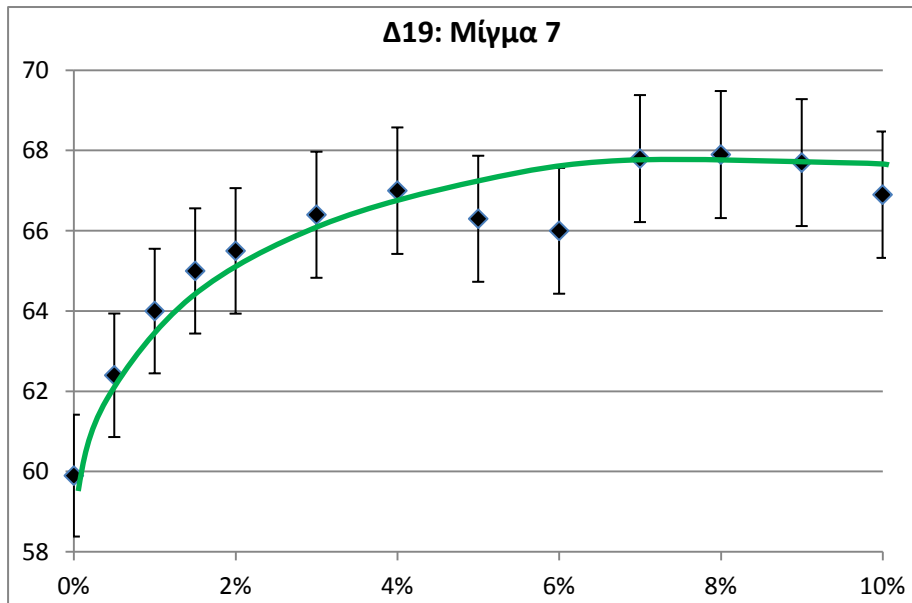
Σχήμα 23: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 4



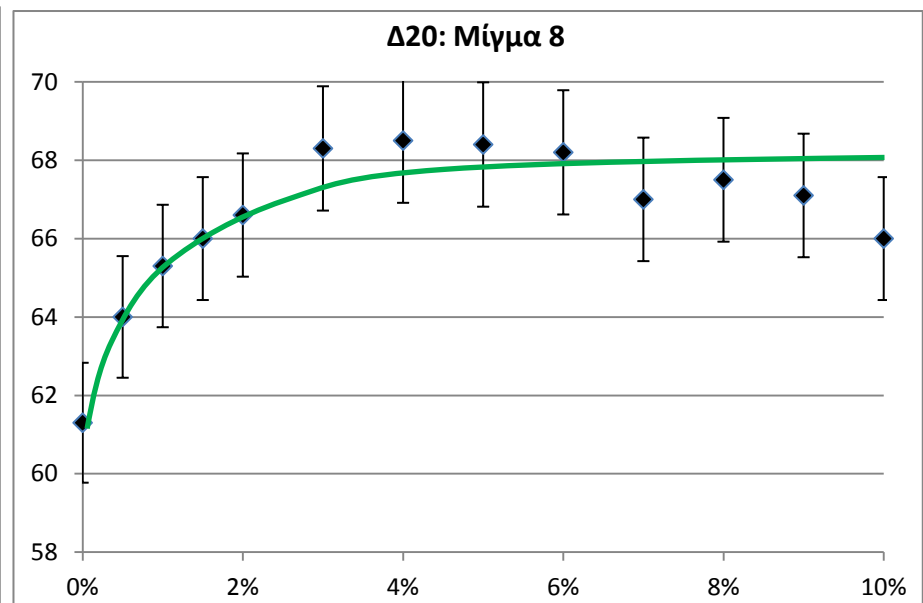
Σχήμα 24: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 5



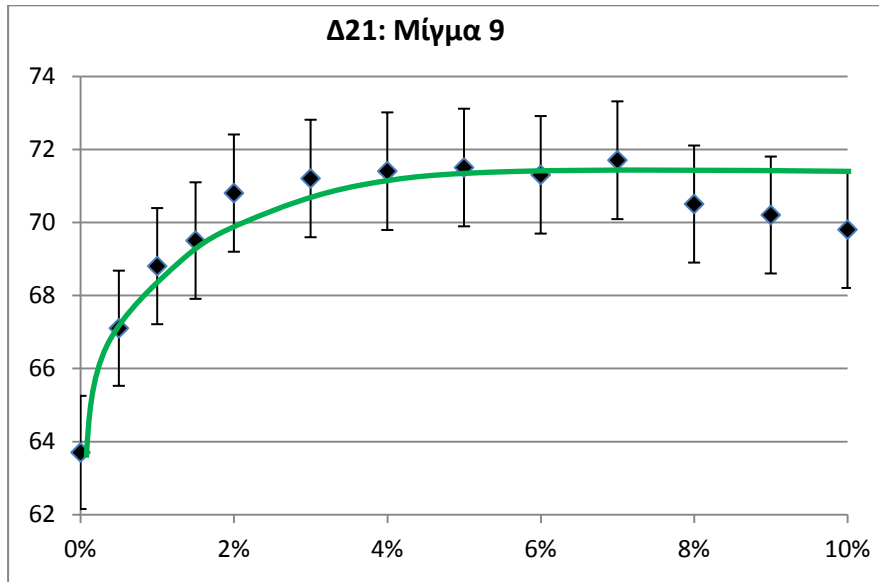
Σχήμα 25: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 6



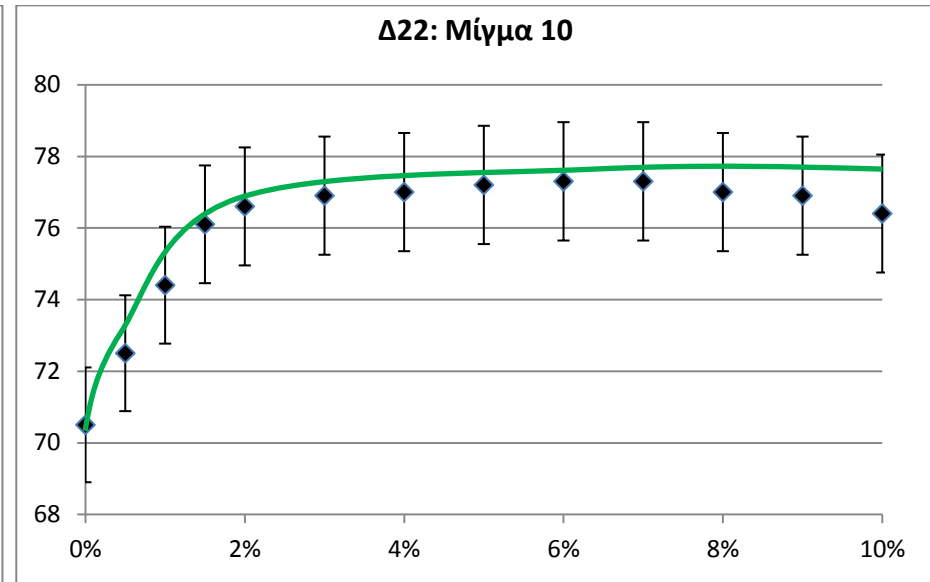
Σχήμα 26: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 7



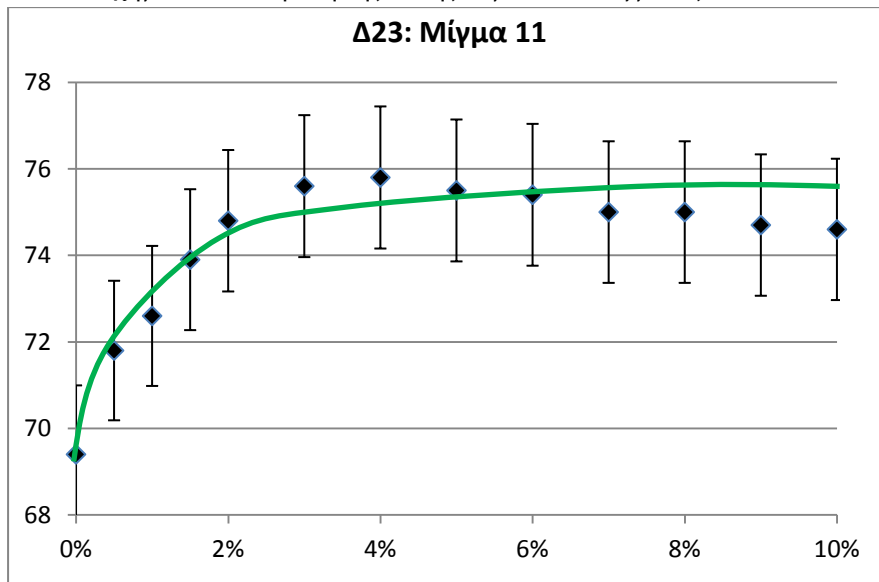
Σχήμα 27: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 8



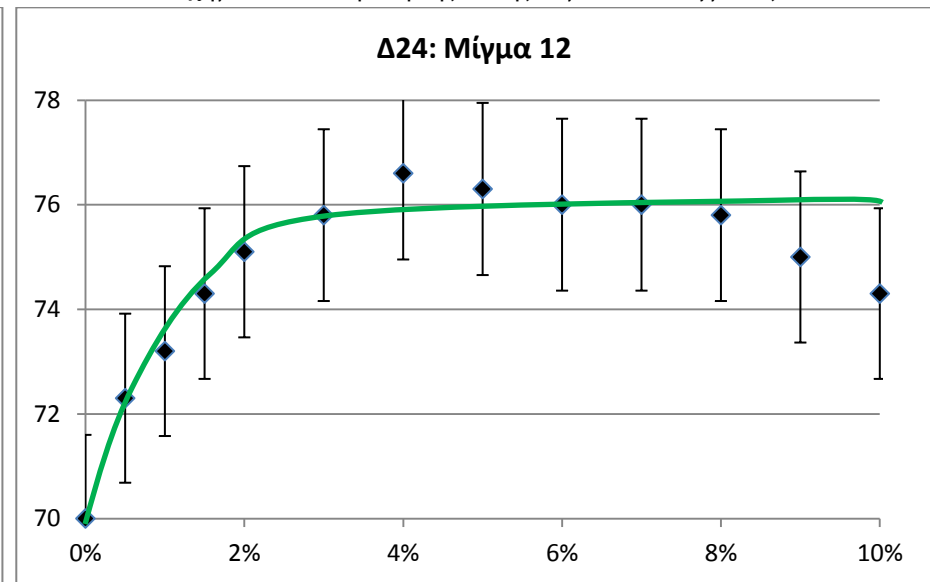
Σχήμα 28: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 9



Σχήμα 29: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 10



Σχήμα 30: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 11



Σχήμα 31: Μεταβολή της τάσης ατμών του Μίγματος 12

Πίνακας 14: Μέγιστη % αύξηση των μετρηθέντων μιγμάτων

	% αιθανόλης όπου (ASVP) _{max}	Απόλυτη διαφορά απ' το δείγμα βάσης (kPa)	Αύξηση επί τους εκατό
Δ13: Μίγμα 1	5%	8,6	20%
Δ14: Μίγμα 2	8%	8,8	17%
Δ15: Μίγμα 3	8%	7,6	14%
Δ16: Μίγμα 4	4%	7,2	13%
Δ17: Μίγμα 5	6%	8,8	17%
Δ18: Μίγμα 6	6%	8,4	16%
Δ19: Μίγμα 7	8%	8,0	13%
Δ20: Μίγμα 8	4%	7,2	12%
Δ21: Μίγμα 9	7%	8,0	13%
Δ22: Μίγμα 10	6%	6,8	10%
Δ23: Μίγμα 11	4%	6,4	9%
Δ24: Μίγμα 12	4%	6,6	9%

Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται για το Μίγμα 1 που έχει πολύ χαμηλή αρχική τάση ατμών 43,8 kPa. Ωστόσο, ακόμα και με αύξηση κατά 20%, η μέγιστη τάση ατμών του μίγματος αιθανόλης/βενζίνης (52,4 kPa) δεν το θέτει εκτός προδιαγραφών (ούτε για την καλοκαιρινή και προφανώς ούτε για τη χειμερινή περίοδο). Το ότι η τάση ατμών διατηρείται σε χαμηλό επίπεδο οφείλεται στην χαμηλή περιεκτικότητα σε Isomerase (25%), που είναι πολύ πτητικό, ενώ τα υπόλοιπα κλάσματα που αποτελούν αυτό το μίγμα είναι χαμηλής (Reformate, 35%) ή μέσης πτητικότητας (Alkylate και FCC Whole, 40%).

Το Μίγμα 2 παρουσιάζει παρόμοια σύσταση με το Μίγμα 1, με τη διαφορά ότι τώρα έχουμε 35% Isomerase και LSR (αθροιστικά) με αποτέλεσμα να είναι πτητικότερο. Παρόλο που έχουμε μέγιστη αύξηση της τάσης ατμών κατά 8,8 kPa (17%), το Μίγμα 2 διατηρείται στην Κλάση A, που ήταν εξαρχής.

Τα Μίγματα 3 έως 6 παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερη τάση ατμών, μεταξύ 50 kPa και 55 kPa, διότι η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά (Isomerase, C₅ Raff+TAME+Ref και LSR) έχει αυξηθεί και κυμαίνεται από 40% μέχρι 50%, με επακόλουθη μείωση στα λιγότερο πτητικά (Reformate, FCC, FCC Whole και Alkylate). Οι βενζίνες αυτές πριν την προσθήκη αιθανόλης ήταν αποδεκτές για την καλοκαιρινή περίοδο, αλλά η προσθήκη μικρών

ποσοτήτων αιθανόλης επέφερε αύξηση 7,2-8,8 kPa και τις έθεσε εκτός προδιαγραφών για την περίοδο αυτή, παραμένοντας όμως εντός των «χειμερινών» ορίων.

Οι Συνταγές 7 έως 12 (χειμερινού τύπου) παρουσιάζουν ακόμα μεγαλύτερη τάση ατμών καθώς η περιεκτικότητα σε πτητικά κλάσματα κυμαίνεται τώρα από 45% μέχρι 75%. Η αύξηση της τάσης ατμών τους κυμαίνεται από 6,4 έως 8,0 kPa, χωρίς να τίθενται εκτός προδιαγραφών. Τέλος, τα τρία τελευταία μίγματα (10, 11 και 12), με την υψηλότερη αρχική τάση ατμών, παρουσιάζουν τη μικρότερη αύξηση λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε παραφινικά κλάσματα.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων προωθείται κυρίως από την τάση να ανευρεθούν υποκατάστατα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η βιοαιθανόλη είναι μια από τις προσιτές εναλλακτικές για να διαφοροποιήσουν την κατανάλωση καυσίμων στην ΕΕ, θα διασφαλίσει μείωση αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών του θερμοκηπίου. Σε αυτό το πλαίσιο, η γεωργία και η δασοκομία μπορούν να γίνουν σημαντικοί πάροχοι ενέργειας στο μέλλον.

Η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών στην βενζίνη μεταβάλλει τις τιμές των ιδιοτήτων της βενζίνης. Η επίδραση του οξυγονούχου προσθέτου εξαρτάται, εκτός από την συγκέντρωσή του στο τελικό μίγμα, και από τη σύσταση του δείγματος βάσης. Καθώς η βενζίνη είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων διαφορετικής δομής και διαφορετικού αριθμού ατόμων άνθρακα, η συγκέντρωση συγκεκριμένων ομάδων υδρογονανθράκων, είτε αναφερόμαστε στη δομή είτε στο μέγεθος του μορίου, επηρεάζει τις τελικές ιδιότητές της.

Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία περιορίζει τη μέγιστη επιτρεπόμενη αναλογία οξυγονούχων ουσιών στη βενζίνη, προκειμένου να εξασφαλιστεί η συμβατότητα του καυσίμου με τους υφιστάμενους τύπους οχημάτων. Ένα απ' τα προβλήματα της αιθανόλης είναι ότι είναι ασύμβατη με ορισμένα συστήματα τροφοδοσίας σε καύσιμο και, δεδομένου ότι ορισμένα οχήματα θα μπορούσαν να υποστούν ζημίες, δεν μπορεί να επιτραπεί υψηλότερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη.

Η προσθήκη αιθανόλης σε υδρογονανθρακική μόνο βενζίνη επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του τελικού μίγματος. Για τους σκοπούς αυτής της εργασίας εστίασαμε στην επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών. Έχει γίνει σημαντική μελέτη για να κατανοηθεί η επίδραση αυτή και έχουν αναπτυχθεί μοντέλα για την πρόβλεψη της μεταβολής της τάσης ατμών των μιγμάτων αιθανόλης/βενζίνης. Η προσθήκη αιθανόλης στη βενζίνη αυξάνει την τάση ατμών. Έχει προταθεί αύξηση της μέγιστης επιτρεπόμενης τάσης ατμών για τα μείγματα βενζίνης που περιέχουν αιθανόλη, όμως αυτό θα είχε ως συνέπεια την αύξηση των εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) και τη δημιουργία προβλημάτων ατμόφραξης. Άρα δεν είναι σκόπιμο να επιτραπεί τέτοια εξαίρεση για τα μείγματα αιθανόλης μιας και το πρόβλημα μπορεί να ρυθμιστεί με αφαίρεση άλλων, ελαφρών συστατικών της βενζίνης, που όμως αναμένεται να έχει υψηλό κόστος.

Η αύξηση της τάσης ατμών με την ανάμιξη αιθανόλης οφείλεται στο σχηματισμό αζεότροπου ελαχίστου και γίνεται ακόμα μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της βενζίνης σε αρωματικούς και ολεφινικούς υδρογονάνθρακες. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι αυτού του είδους οι υδρογονάνθρακες σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου με την αιθανόλη απ' ό,τι οι παραφινικοί υδρογονάνθρακες. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας όπου η επίδραση της αιθανόλης ήταν πιο εμφανής στα δείγματα καυσίμου που περιείχαν υψηλή συγκέντρωση Reformate και FCC, ενώ όταν αυξήθηκε το Isomerase και το LSR παρατηρήθηκαν μικρότερες μεταβολές.

Η μέγιστη τάση ατμών εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση για περιεκτικότητα 4-8 vol% αιθανόλη, ενώ μετέπειτα σταθεροποιείται και ελαττώνεται σταδιακά. Η αύξηση της τάσης ατμών για τα μίγματα που προσεγγίζουν τη σύσταση της βενζίνης κυμαίνεται από 9% έως 20%. Αυτά τα ποσοστά αντιστοιχούν σε αύξηση 6,4 - 8,8 kPa και απ' ό,τι διαπιστώσαμε σε κάποιες περιπτώσεις η αύξηση αυτή είναι ικανή να θέσει το εκάστοτε μίγμα εκτός των ορίων της Κλάσης στην οποία ανήκε, εν προκειμένω της Κλάσης A, ενώ στις υπόλοιπες των περιπτώσεων τα μίγματα παρέμεναν εντός των προδιαγραφών.

Επομένως, καταλήγουμε ότι ο αντίκτυπος στην τάση ατμών είναι μια ελεγχόμενη και εύκολα ρυθμιζόμενη μεταβλητή. Όμως, η προσθήκη αιθανόλης δεν επιδρά μόνο στην τάση ατμών αλλά σε πλήθος άλλων ιδιοτήτων που σχετίζονται με διάφορους παράγοντες λειτουργίας ενός κινητήρα (όπως η καμπύλη απόσταξης, η αντικροτικότητα κ. ά.). Οι ιδιότητες αυτές μαζί με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της αιθανόλης πρέπει να μελετηθούν ξεχωριστά και συνδυαστικά ώστε να βρεθεί η βέλτιστος τρόπος για την ομαλή εισαγωγή της βιοαιθανόλης στην αγορά των καυσίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Σ. Στούρνας, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», 2007
- 2) «Βιοτεχνολογία Παραγωγής Βιοκαυσίμων», Π. Χριστακόπουλος, Ε. Τόπακας, 2007
- 3) Σ. Μπερζεγιάννη, Α. Λάππας, Σ. Βουτετάκης, Ι. Βασάλος, «Βιοκαύσιμα και Βιοδιυλιστήρια», 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Μάιος 2011
- 4) Β. Δημητρόπουλος, «Προμελέτη σκοπιμότητας παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ελλάδα», διπλωματική εργασία, 2009
- 5) Β. Τζημόπουλος, «Παραγωγή Βιοαιθανόλης», διπλωματική εργασία, 2009
- 6) "Impact of Ethanol and ETBE Addition on Motor Gasoline Properties", D. Karonis, A. Kalatha, I. Koutsouri, E. Lois
- 7) R. E. Reynolds, "Fuel Specifications and Fuel Property Issues and their potential Impact on the Use of Ethanol as a Transportation Fuel", Oak Ridge National Laboratory Ethanol Project, 2002
- 8) Chevron Products Company, "Motor Gasolines Technical Review"
- 9) CONCAWE Fuels and Emissions Management Group, "Gasoline volatility and vehicle performance", 2012
- 10) EN 13016-1, "Liquid Petroleum Products – Vapour Pressure – Part 1: Determination of air saturated vapour pressure (ASVP)", 2000
- 11) EN 228, "Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods", 2012
- 12) E.W. Menezes, R. Cataluña, D. Samios, R. Silva, "Addition of an Azeotropic ETBE/Ethanol Mixture in Eurosuper Type Gasolines", *Fuel*, **85**, (2006), pp. 2567 – 2577
- 13) Z. Mužíková, M. Pospíšil, G. Šebor, "Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol", *Fuel*, **88**, (2009), pp. 1351-1356
- 14) M. Enguídanos, A. Soria, B. Kavalov, "Techno-economic analysis of Bio-alcohol production in the EU: a short summary for decision-makers", Joint Research Center, EUROPEAN COMMISSION, 2002
- 15) CONCAWE Fuels and Emissions Management Group, "Volatility and vehicle performance of ethanol/gasoline blends: a literature review", 2009
- 16) V. F. Andersen, J. E. Anderson, T. J. Wallington, S. A. Mueller, O. J. Nielsen, "Vapor Pressure of Alcohol-Gasoline Blends", *Energy Fuels*, **24**, (2010), pp. 3647 - 3654

- 17) MINIVAP VPXpert Manual
- 18) Έργο «Sweethanol» - "Διάχυση ενός ευρωπαϊκού μοντέλου για την παραγωγή βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς σε αποκεντρωμένες μονάδες - Πρώτος οδηγός" (2011)
<http://www.sweethanol.eu/upload/file/EARLY MANUAL GREEK.pdf>
- 19) Οδηγία 2003/30/EK:
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32003L0030:EL:HTML>
- 20) Οδηγία 2003/96/EK:
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32003L0096:EL:HTML>
- 21) Οδηγία 2009/28/EK:
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:01:EL:HTML>
- 22) Οδηγία 2009/30/EK:
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0088:01:EL:HTML>
- 23) Διημερίδα ΤΕΕ/ΤΚΜ «Τα βιοκαύσιμα κι ο αναπτυξιακός τους ρόλος για την βιομηχανία και τον αγροτικό τομέα», 2006
- 24) Ιστοσελίδα Ελληνικής Βιομηχανίας Ζάχαρης,
http://www.ebz.gr/sugar_plant_Greece_xanthi.htm
- 25) Ε. Λόης, Αν. Λάμπρου, «Τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα», Διημερίδα για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, 2007
http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth_3460/kdth_3460_lois.pdf
- 26) Άρθρο Ελευθεροτυπίας, 28/9/2011, <http://www.enet.gr/?i=news.el.article&id=313576>