



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας IV: Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Τίτλος Διπλωματικής εργασίας:

*Επίδραση της Προσθήκης Βιο-Αιθανόλης και ΕΤΒΕ στις Ιδιότητες
Κλασμάτων Βενζίνης Υψηλού Αριθμού Οκτανίου*



Σπουδαστής:

Σταυρακόπουλος Ιωάννης

Επιβλέπων καθηγητής:

Καρώνης Δημήτριος

Αθήνα 2014

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών του συγγραφέως στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το αντικείμενο της εργασίας εντοπίζεται στην μελέτη της επίδρασης των ιδιοτήτων των κλασμάτων βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON) κατά την προσθήκη βιο-αιθανόλης και αίθυλο τριτοταγή βουτυλαιθέρα (ETBE).

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω από καρδιάς τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας κύριο Δημήτριο Καρώνη καθώς και στο σύνολο του ανθρώπινου δυναμικού τόσο του Εργαστηρίου Καυσιμών και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π όσο και του Χημείου των Ελληνικών Πετρελαίων στον Ασπρόπυργο για τη συνεργασία τους. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο, Θεοχάρη Τερζή για την πολύτιμη βοήθεια του για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Αθήνα, Μάρτιος 2014

Περίληψη

Με γνώμονα τη γενικότερη τάση που επικρατεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση σχετικά με την χρήση ανανεώσιμων καυσίμων, το πρότυπο EN 228 τροποποιήθηκε επιτρέποντας μεγαλύτερες περιεκτικότητες αιθανόλης στο μίγμα της βενζίνης – από 5% σε 10%. Η παρουσία, ωστόσο, της αιθανόλης στη βενζίνη επιδρά σημαντικά σε ορισμένες ιδιότητες της βενζίνης θέτοντας την εκτός των ισχυουσών προδιαγραφών. Για τον λόγο αυτό κρίνεται σημαντική η προσθήκη ενός ακόμα οξυγονούχου πρόσθετου όπως είναι το ETBE το οποίο είναι παράγωγο της αιθανόλης. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης των ιδιοτήτων των κλασμάτων βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON) κατά την ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης και ETBE.

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2012 η κατηγοριοποίηση των βενζινών γίνεται με βάση την περιεκτικότητα τους σε οξυγόνο. Έτσι, η πρώτη κατηγορία προβλέπει μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2.7% κ.β. χωρίς ανώτατη προδιαγραφή για τα επιμέρους συστατικά ενώ η δεύτερη προβλέπει μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 3.7% κ.β. και ανώτατα επιτρεπτά όρια για κάθε συστατικό. Για την δεύτερη κατηγορία, επίσης, προβλέπεται μια μικρή τροποποίηση κάποιων ιδιοτήτων ώστε να είναι δυνατή η επιπλέον προσθήκη αιθανόλης. Για τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου δεν προβλέπεται διαφορετική προδιαγραφή από την Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά από το ελληνικό κράτος και αφορά μόνο τον ελάχιστο αριθμό οκτανίου, την πυκνότητα και την παρουσία ιχνηθέτη.

Οι ιδιότητες που μεταβάλλονται περισσότερο κατά την προσθήκη της αιθανόλης και μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η καμπύλη απόσταξης, η τάση ατμών, ο αριθμός οκτανίου και η πυκνότητα. Ειδικότερα για την τάση ατμών προβλέπεται μια τροποποίηση από το EN 228 που ευνοεί την χρήση βιο-αιθανόλης η οποία και λήφθηκε υπόψη.

Για την μελέτη των παραπάνω ιδιοτήτων παρασκευάστηκαν δύο βενζίνες βάσης: μία καλοκαιρινών και μία χειμερινών προδιαγραφών. Οι συνταγές των βενζινών βάσης προήλθαν ύστερα από πρόταση των Ελληνικών Πετρελαίων και χρησιμοποιούνται στην πράξη. Παρασκευάστηκαν, λοιπόν, 60 δείγματα για κάθε βενζίνη βάσης με διαφορετικές περιεκτικότητες στα οξυγονούχα πρόσθετα. Πιο συγκεκριμένα, στα 60 αρχικά δείγματα η περιεκτικότητα σε αιθανόλη κυμαινόταν από 0 έως 10% κ.ο. με βήμα 2 ενώ η περιεκτικότητα σε ETBE από 0 έως 20% κ.ο. με βήμα 5.

Κατά την διάρκεια των μετρήσεων κρίθηκε απαραίτητο να γίνει μια εμβάθυνση στα δείγματα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο κοντά στο 3.7% κ.β αλλά χωρίς να το υπερβαίνει. Μετά την εκτίμηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο των δειγμάτων βάσης αποφασίστηκε το φάσμα των δειγμάτων εμβάθυνσης. Έτσι τα νέα δείγματα που δημιουργήθηκαν είχαν περιεκτικότητα σε αιθανόλη από 0 έως 6% κ.ο με βήμα 1 και περιεκτικότητα σε ETBE από 0 έως 15% με βήμα 2.5.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των παραπάνω ιδιοτήτων ήταν αυτές που προτείνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Πιο συγκεκριμένα, η καμπύλη απόσταξης μετρήθηκε με βάση το πρότυπο EN ISO 3405 στο Χημείο του διυλιστηρίου των Ελληνικών Πετρελαίων στον Ασπρόπυργο, ενώ η τάση ατμών μετρήθηκε με βάση το πρότυπο EN ISO 13016-1 στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ο αριθμός οκτανίου μετρήθηκε με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας η οποία παρείχε και πληροφορίες σχετικά με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Τέλος, η πυκνότητα μετρήθηκε με βάση το πρότυπο EN ISO 12185. Τόσο οι μετρήσεις της υπέρυθρης φασματοσκοπίας όσο και αυτές της πυκνότητας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών.

Σχετικά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στις μετρήσεις της καμπύλης απόσταξης των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη αιθανόλης προκάλεσε έντονη παραμόρφωση λόγω αύξησης της πτητικότητας στην περιοχή των 70° C. Η προσθήκη του ETBE από την άλλη προκάλεσε μία λιγότερο έντονη παραμόρφωση στην καμπύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες – από τους 80 έως 130° C. Τέλος, στα τριαδικά μίγματα βενζίνης βάσης/αιθανόλης/ETBE παρατηρήθηκε μια ενδιάμεση συμπεριφορά με τις δύο παραμορφώσεις που προκαλούν τα επιμέρους πρόσθετα να εμφανίζονται ταυτόχρονα αλλά σε μικρότερο βαθμό.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέτρηση της τάσης ατμών εμφανίστηκαν δύο αντίρροπες τάσεις. Από την μία η προσθήκη της αιθανόλης είχε ως αποτέλεσμα την δραστική αύξηση της τιμής της τάσης ατμών, ενώ από την άλλη η προσθήκη του ETBE προκάλεσε μείωση της. Στα τριαδικά μίγματα εμφανίζονται και οι δύο αυτές τάσεις και μετά την αρχική αύξηση εμφανίζεται μια σταθεροποίηση ή ακόμα και ελαφριά μείωση.

Όσον αφορά την εκτίμηση του αριθμού οκτανίου τόσο η προσθήκη της αιθανόλης όσο και του ETBE προκαλεί σημαντική αύξηση παρόλο που ο αριθμός οκτανίου των δειγμάτων ήταν ήδη υψηλός. Το αποτέλεσμα αυτό, βέβαια, ήταν αναμενόμενο με βάση τους επιμέρους αριθμούς οκτανίου των προσθέτων.

Τέλος, σχετικά με την πυκνότητα τόσο η προσθήκη της αιθανόλης όσο και του ETBE προκαλεί αύξηση της πυκνότητας σε σημείο που να απέχει λίγο από την ιδανική. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και από την ταυτόχρονη προσθήκη των δύο οξυγονούχων.

Συμπερασματικά, η παρουσία της αιθανόλης σε μία βενζίνη βάσης υψηλού αριθμού φαίνεται ότι επηρεάζει σημαντικά κυρίως την πτητικότητα του μίγματος επιφέροντας συχνά τιμές στις μετρήσεις που θέτουν την βενζίνη εκτός των ισχυουσών προδιαγραφών. Έτσι, η παρουσία ενός ακόμα πρόσθετου κρίνεται απαραίτητη και από την μελέτη που πραγματοποιήθηκε φάνηκε ότι το ETBE μπορεί να είναι αυτό το πρόσθετο, καθώς όλα σχεδόν τα τριαδικά μίγματα που μελετήθηκαν – τόσο καλοκαιρινών όσο και χειμερινών προδιαγραφών - και τηρούν την προδιαγραφή του οξυγόνου, τηρούν και τις υπόλοιπες προδιαγραφές της νομοθεσίας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Γενικά, επίσης, φάνηκε ότι οι βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών μεταβάλλονται πιο ομαλά κατά την προσθήκη των οξυγονούχων από τις αντίστοιχες των καλοκαιρινών προδιαγραφών. Τέλος, απαραίτητη κρίνεται και η τροποποίηση της προδιαγραφής για την χρήση βιο-αιθανόλης στην τάση ατμών καθώς σε αντίθετη περίπτωση αρκετά δείγματα εμφανίζονται εκτός της προδιαγραφής.

Abstract

The continuously growing interest in the use of renewable fuels by the European Union resulted in revision of the EN 228 standard, expanding the maximum allowable ethanol content from 5% to 10% by volume. Ethanol itself affects significantly some properties of the fuel, so the presence of another of another additive in the mixture appears inevitable. The aim of the current thesis was to investigate the effects of adding ETBE to a high octane gasoline/ethanol mixture.

From the results obtained, it is concluded that the ethanol addition to a gasoline significantly affects the mixture's volatility, by increasing the vapor pressure and decreasing the front end volatility of the distillation characteristics. On the other hand the simultaneous addition of ETBE causes a reduction of the impact and places almost all gasoline/ethanol/ETBE mixtures within the limits of the legislation. Furthermore, particularly important appears the amendments that were made to standard EN 228 regarding volatility indicators for using bio-ethanol in fuels. As a conclusion the addition of ETBE simultaneously with ethanol appears to provide mixtures which meet the whole of current specifications.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	1
Περίληψη.....	2
Abstract	4
1. Αργό πετρέλαιο	8
1.1 Γενικά για το αργό πετρέλαιο	8
1.1 Κατάταξη αργών πετρελαίων	8
1.2 Γενικά για τις διεργασίες παραγωγής υγρών καυσίμων	10
2. Βενζίνη	13
Ιστορικά στοιχεία για την βενζίνη.....	13
2.1. Διεργασίες που οδηγούν στην παραγωγή της βενζίνης	14
2.1.1. Απόσταξη αργού πετρελαίου	14
2.1.2 Αναμόρφωση νάφθας.....	18
2.1.3. Ισομερείωση	21
2.1.4. Αλκυλίωση	22
2.1.5. Καταλυτική πυρόλυση	23
2.2 Παρασκευή των βενζινών	27
2.2.1 Ανάμειξη βενζινών	28
2.3. Ιδιότητες της βενζίνης.....	29
2.3.1 Γενικά για τις ιδιότητες της βενζίνης	29
2.3.2 Αντικροτικότητα των βενζινών.....	29
2.3.3. Πητικότητα βενζινών	32
2.3.4 Τάση ατμών βενζινών	32
2.3.5. Απόσταξη βενζινών	33
2.3.6 Πυκνότητα βενζινών	34
2.3.7 Υπόλοιπες ιδιότητες βενζινών	35
2.4 Οξυγονούχα συστατικά.....	36
2.4.1 Γενικά για τα οξυγονούχα συστατικά	36
2.4.2 Ιδιότητες των οξυγονούχων συστατικών	37
2.4.3 Επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων στις ιδιότητες της βενζίνης	38
2.5 Προδιαγραφές βενζινών	42
3. Βιοαιθανόλη	46
3.1 Γενικά για τα βιοκαύσιμα	46

3.2	Γενικά για την βιοαιθανόλη	46
3.3	Φύση και σύσταση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας.....	48
3.4	Διεργασίες παραγωγής αιθανόλης	49
3.4.1	Παραγωγή συνθετικής αιθανόλης	49
3.4.2	Παραγωγή βιοαιθανόλης.....	49
3.5	Ιδιότητες της βιοαιθανόλης	51
3.5.1 Γενικά	51
3.5.2	Αριθμός οκτανίου	51
3.5.3	Τάση ατμών	52
3.5.4	Καμπύλη απόσταξης	53
4.	ΕΤΒΕ ή αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας	54
4.1	Γενικά για το ΕΤΒΕ.....	54
4.2	Πλεονεκτήματα του ΕΤΒΕ έναντι του ΜΤΒΕ.....	54
4.3	Διεργασίες παραγωγής ΕΤΒΕ	55
4.4	Ιδιότητες ΕΤΒΕ.....	56
4.4.1	Γενικά.....	56
4.4.2	Αριθμός οκτανίου	57
4.4.3	Τάση ατμών	58
4.4.4	Καμπύλη απόσταξης	60
5.	Πειραματική διαδικασία.....	61
5.1	Παρασκευή δειγμάτων	61
5.1.1	Γενικά για την παρασκευή των δειγμάτων	61
5.1.2	Συστατικά.....	61
5.1.3	Σύσταση και ιδιότητες βενζινών βάσης	63
5.2	Διαδικασία και όργανα μετρήσεων	67
5.2.1	Κλασματική απόσταξη	67
5.2.2	Τάση ατμών	69
5.2.3	Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση	70
5.2.4	Πυκνότητα – ιξώδες	72
6.	Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	73
6.1	Γενικά για τη συλλογιστική πορεία των πειραμάτων	73
6.1.1	Περιεκτικότητα σε οξυγόνο δειγμάτων καλοκαιρινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου (κλάση Α).....	73

6.1.2 Περιεκτικότητα σε οξυγόνο δειγμάτων χειμερινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου (κλάση C).....	75
6.2 Καμπύλη απόσταξης βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου.....	77
6.2.1 Γενικά για την καμπύλη απόσταξης.....	77
6.2.2 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης – Μίγμα βενζίνης-αιθανόλης.....	78
6.2.3 Αποκλειστική προσθήκη ETBE – Μίγμα βενζίνης-ETBE.....	80
6.2.4 Ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης, ETBE– Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE.....	83
6.2.5 Δείκτης E70 για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου.....	88
6.2.6 Δείκτης E100 για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου.....	90
6.2.7 Δείκτης E150 για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου.....	92
6.3 Τάση ατμών βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου.....	94
6.3.1 Γενικά για την τάση ατμών.....	94
6.3.2 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης – Μίγμα βενζίνης-αιθανόλης.....	95
6.3.3 Αποκλειστική προσθήκη ETBE – Μίγμα βενζίνης – ETBE.....	98
6.3.4 Ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης, ETBE - Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE.....	100
6.3.5 Τάση ατμών για δείγματαμε περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταξύ 2.7% και 3.7%.....	102
6.4 Αντικροτικότητα – Αριθμός οκτανίου βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου.....	104
6.4.1 Γενικά για τον αριθμό οκτανίου.....	104
6.4.2 Αριθμός οκτανίου βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A).....	105
6.4.3 Αριθμός οκτανίου βενζινών χειμερινών προδιαγραφών.....	107
6.5 Πυκνότητα βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου.....	109
6.5.1 Γενικά για την πυκνότητα.....	109
6.5.2 Πυκνότητα βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A).....	109
6.5.3 Πυκνότητα βενζινών χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C).....	110
7. Συμπεράσματα.....	112
Βιβλιογραφία.....	115
Παράρτημα.....	119

1. Αργό πετρέλαιο

1.1 Γενικά για το αργό πετρέλαιο

Το **πετρέλαιο** (από το ελληνικό πέτρα και έλαιο, "λάδι της πέτρας" / λατινικά *petroleum*), είναι ένα παχύρρευστο, μαύρο ή βαθύ καφετί ή πρασινωπό υγρό πέτρωμα, που αποτελεί και τη σπουδαιότερη σήμερα φυσική πηγή ενέργειας. Το πετρέλαιο όμως, είναι γνωστό στον άνθρωπο από την αρχαιότητα. Διάφοροι πολιτισμοί σε ολόκληρο τον κόσμο όπως οι Βυζαντινοί, οι Αιγύπτιοι και αρχαίοι Έλληνες το χρησιμοποιούσαν κυρίως σαν άσφαλτο. Οι αρχαίοι Έλληνες διάσημοι γιατροί, μάλιστα, θεωρούσαν ότι έχει θεραπευτικές ιδιότητες και το χορηγούσαν σαν φάρμακο.

Πέρασαν αρκετοί αιώνες ωστόσο μέχρι να αναπτυχθεί σημαντικά η επεξεργασία του πετρελαίου και πιο συγκεκριμένα μέχρι το 19^ο αιώνα. Σταθμός στην εξέλιξη της επιστήμης του πετρελαίου ήταν το 1859, όπου έγινε η πρώτη επιτυχής γεώτρηση με τρυπάνι στην Pennsylvania των Η.Π.Α.. Μετά από αυτό η αναζήτηση, η παραγωγή και η επεξεργασία του πετρελαίου γνωρίζει τεράστια άνθηση μέχρι τις μέρες μας.

Το αργό, ακατέργαστο, πετρέλαιο (crude oil) αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος κυμαινόμενο από το μεθάνιο μέχρι βαριά στερεά μόρια που περιέχουν περισσότερα από 80 άτομα άνθρακα στο μόριο. Περιέχει επίσης και ενώσεις οξυγόνου, θείου, αζώτου και ελάχιστες ποσότητες μεταλλικών ενώσεων και νερού. Στα αέρια που εκλύονται από τις πετρελαιοπηγές και βρίσκονται διαλυμένα μέσα στο αργό πετρέλαιο, περιλαμβάνονται το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το υδρόθειο (H₂S) και το ήλιο. [1]

Πίνακας 1: Στοιχειακή ανάλυση αργών πετρελαίων

Στοιχεία	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
Άνθρακας	83.90 - 86.80
Υδρογόνο	11.40 - 14.00
Θείο	0.06 - 8.00
Άζωτο	0.11 - 1.70
Οξυγόνο	0.5
Μέταλλα(Fe, V, Ni, κ.λ.π)	0.03

1.1 Κατάταξη αργών πετρελαίων

Συνηθίζεται η κατάταξη των αργών πετρελαίων σε κατηγορίες να γίνεται **σύμφωνα με τους τύπους υδρογονανθράκων** που περιέχουν και πιο συγκεκριμένα την περιεκτικότητά τους σε παραφίνη και άσφαλτο. Με τον όρο παραφίνη, εννοούνται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, με κρυσταλλική υφή και χρώμα παραπλήσιο στο λευκό ενώ με τον όρο άσφαλτος εννοούνται μη κρυσταλλικές, στερεές ή ημιστερεές ενώσεις με σκούρο χρώμα οι οποίες αποτελούνται κυρίως από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, οι κατηγορίες των αργών πετρελαίων είναι:

- πετρέλαια παραφινικής βάσης, τα οποία έχουν μικρή πυκνότητα και αποδίδουν μεγάλο ποσοστό λιπαντικών,
- πετρέλαια ασφαλτούχου (ή ναφθενικής) βάσης, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα και
- πετρέλαια μικτής βάσης, τα οποία έχουν ενδιάμεσες ιδιότητες και αποτελούν το 90% περίπου των αργών πετρελαίων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο αργό πετρέλαιο δεν υπάρχουν ολεφίνες (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, δηλαδή υδρογονάνθρακες που περιέχουν διπλούς και τριπλούς δεσμούς άνθρακα) και η παρουσία τους στα προϊόντα του πετρελαίου οφείλεται στις διεργασίες που υπόκειται το αργό πετρέλαιο.

Μια άλλη ταξινόμηση που γίνεται στα ακατέργαστα πετρέλαια είναι **σύμφωνα με την παραγωγή τους σε προϊόντα**. Έτσι, ανάλογα με το που παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση τα πετρέλαια χωρίζονται σε:

- ελαφρά ακατέργαστα πετρέλαια, όπου έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε ελαφριά κλάσματα,
- βαριά ακατέργαστα πετρέλαια, όπου εμφανίζουν υψηλά ποσοστά υπολείμματος,
- μέσα ακατέργαστα πετρέλαια, όπου έχουν μια ισορροπημένη κατανομή κλασμάτων

Λόγω της μεγάλης ζήτησης σε ελαφρά προϊόντα, τα ελαφρά ακατέργαστα πετρέλαια είναι τα πιο ακριβά και περιζήτητα.

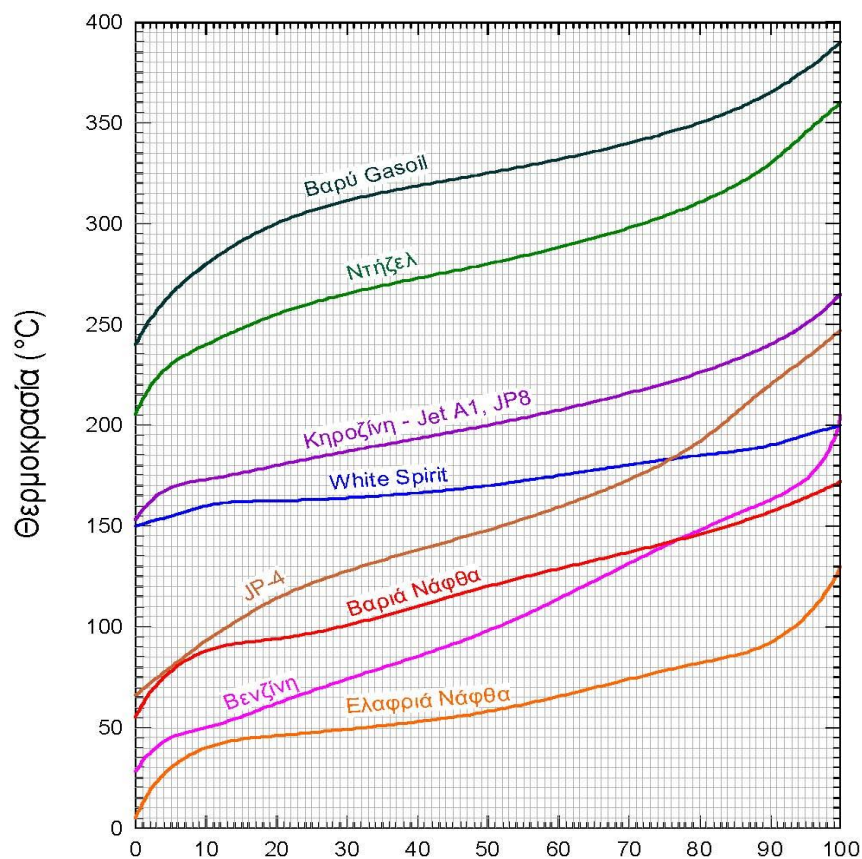
Τέλος, τα πετρέλαια χωρίζονται συχνά και **σύμφωνα με την περιεκτικότητα τους σε θείο**, καθώς η ιδιότητα αυτή καθορίζει αρκετά πόσο μεγαλύτερη και ακριβότερη θα είναι η διεργασία της αποθείωσης. Τα πετρέλαια με περιεκτικότητα μικρότερη από 1% κατά βάρος ταξινομούνται ως χαμηλού θείου, αυτά με 1-1,5% λέγονται μέσου θείου ενώ αυτά με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 1,5% κατά βάρος ονομάζονται υψηλού θείου.

Τα προϊόντα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα διυλιστήρια χρησιμοποιούνται κυρίως ως καύσιμα μεταφορών (βενζίνες, κηροζίνες, ντήζελ) και για λόγους θέρμανσης (LPG, πετρέλαια θέρμανσης), αλλά και ως τροφοδοσία για την πετροχημική βιομηχανία (νάφθα, LPG) και για ειδικές επεξεργασίες (ορυκτέλαια, γράσα, άσφαλτος), καθώς επίσης και για ειδικά προϊόντα (διαλύτες, κηροί, κοκ). Όλα αυτά τα προϊόντα αποτελούνται από μίγματα υδρογονανθράκων και υπάρχουν μόνο λίγα υλικά που παράγονται ως καθαρές χημικές ενώσεις, όπως π.χ. το προπάνιο, το θείο, το βενζόλιο – τολουόλιο – ξυλόλιο (BTX). [1]

1.2 Γενικά για τις διεργασίες παραγωγής υγρών καυσίμων

Όπως αναφέρθηκε λοιπόν, τα ακατέργαστα πετρέλαια είναι σύνθετα μίγματα συστατικών με μια ευρεία ποικιλία ιδιοτήτων (πυκνότητα, περιεκτικότητα σε θείο, σημείο ροής, κ.τ.λ.) και ως εκ τούτου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για βιομηχανικές ή εμπορικές εφαρμογές. Επομένως, τα ακατέργαστα πετρέλαια πρέπει να επεξεργαστούν σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας (διυλιστήρια) με τις κατάλληλες διεργασίες για να παράγουν μια σειρά προϊόντων που μπορούν να πωληθούν σύμφωνα με συγκεκριμένες απαιτήσεις.

Τα ακατέργαστα πετρέλαια μεταφέρονται συνήθως με δεξαμενόπλοια ή/και αγωγούς στα διυλιστήρια και αποθηκεύονται σε δεξαμενές πριν υποστούν διεργασία. Η διεργασία αυτή ονομάζεται διύλιση. Η βασικότερη διεργασία για τον διαχωρισμό του αργού πετρελαίου είναι η απόσταξη του σε κλάσματα συγκεκριμένων θερμοκρασιακών περιοχών. Παρακάτω δίνονται οι τυπικές καμπύλες απόσταξης των προϊόντων που λαμβάνονται από την απόσταξη του αργού πετρελαίου. [1]



Σχήμα 1: Καμπύλες απόσταξης των αποσταγμάτων του αργού πετρελαίου

Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, μπορεί να γίνει κατάταξη των διυλιστηριακών διεργασιών σε τρεις κατηγορίες:

- i. Πρωτογενείς ή βασικές διεργασίες: όπου είναι οι διεργασίες μέσω των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε προϊόντα ή παράγονται διάφορα συστατικά από προϊόντα του πετρελαίου, καθώς και οι διεργασίες εξευγενισμού των προϊόντων αυτών.

Οι πρωτογενείς διεργασίες διαχωρίζονται σε **φυσικές διεργασίες διαχωρισμού**, όπου δεν αλλάζει η μοριακή δομή του καυσίμου και **διεργασίες χημικής μετατροπής**, στις οποίες παρατηρείται αλλαγή των μορίων του κατεργαζόμενου καυσίμου.

- ii. Δευτερογενείς ή τελικές διεργασίες: όπου είναι διεργασίες οι οποίες στοχεύουν στον εξευγενισμό των συστατικών που παράγονται. Οι διεργασίες αυτές μοιάζουν πολύ με τις πρωτογενείς και ουσιαστικά πετυχαίνουν το προϊόν τον οποίο παράγεται να είναι εντός των προδιαγραφών που απαιτούνται.

- iii. Δευτερεύουσες διεργασίες: όπου είναι οι διεργασίες που απαιτούνται για την παρασκευή του -έτοιμου- τελικού προϊόντος όπως π.χ. η ανάμιξη των συστατικών με τα πρόσθετα. [1]

Στην επόμενη σελίδα παρουσιάζεται η κατάταξη των διεργασιών που πραγματοποιούνται σε ένα σύγχρονο διυλιστήριο:

Πίνακας 2: Κατάταξη διυλιστηριακών διεργασιών

Πρωτογενείς		Δευτερογενείς	Δευτερεύουσες
Φυσικές Διεργασίες Διαχωρισμού	Διεργασίες Χημικής Μετατροπής		
1.Απόσταξη α.Ατμοσφαιρική β.Υπό κενό γ.Σταθεροποιητική δ.Αζεοτροπική ε.Εκχυλιστική στ.Μοριακή	1.Πυρολυτικές α.Θερμική πυρόλυση β.Ιξωδόλυση γ.Εξανθράκωση δ.Καταλυτική πυρόλυση ε.Υδρογονοπυρόλυση στ.Μερική θερμική οξείδωση ζ.Μερική καταλυτική οξείδωση 2.Επικοδομητικές α.Πολυμερισμός β.Αλκυλίωση 3.Μετατρεπτικές α.Αφυδρογόνωση β.Ισομερείωση γ.Κυκλίωση δ.Θερμική Αναμόρφωση ε.Καταλυτική Αναμόρφωση στ.Αποθείωση ζ.Παραγωγή θείου 4.Χημικής αντίδρασης α.Κατεργασία με οξυ β.Κατεργασία με βάση γ.Εμφύσηση αέρα	Οι διεργασίες αυτές δεν αποτελούν νέες διεργασίες. Αφορούν φυσικές διεργασίες ή διεργασίες χημικής μετατροπής, ειδικά προσαρμοσμένες για τον εξευγενισμό των προϊόντων που λαμβάνονται από τις πρωτογενείς διεργασίες.	1.Ανάμιξη βενζινων 2.Ανάμιξη λιπαντικών 3.Διάλυση ασφάλτου 4.Γαλακτωματοποίηση ασφάλτου 5.Γαλακτωματοποίηση λιπαντικών 6.Γαλακτωματοποίηση παραφίνης 7.Παρασκευή λιπαντικών λιπών(γράφων)

2.Βενζίνη

Ιστορικά στοιχεία για την βενζίνη

Με την ανακάλυψη του αργού πετρελαίου από τον συνταγματάρχη Edwin Drake το 1859 η ανθρωπότητα βρήκε μια νέα σημαντική πηγή ενέργειας. Μετά το γεγονός αυτό η τεχνολογική εξέλιξη του 20^{ου} αιώνα ήταν ραγδαία και οι επιστήμονες αναζητούσαν ένα εναλλακτικό καύσιμο των φαιλινέλαιων που χρησιμοποιούνταν εκείνο τον καιρό στις λάμπες φωτισμού και η παραγωγή τους δεν έφτανε για να καλύψει τις ανάγκες του κόσμου. Η κηροζίνη είχε μικρή απόδοση από την απόσταση του πετρελαίου εκείνη την εποχή (περίπου 15%) και η τότε τεχνογνωσία δεν εκμεταλλευόταν τα υπόλοιπα προϊόντα.

Η πρώτη παραγωγή βενζίνης συνέβη τυχαία, σε απόπειρα παρασκευής κηροζίνης για τις λάμπες φωτισμού, το 1863 και προερχόταν αποκλειστικά από την νάφθα τις ατμοσφαιρικής απόσταξης. Ο Α΄ Παγκόσμιος Πόλεμος αύξησε τις ανάγκες για βενζίνη καλύτερης ποιότητας που αντιμετωπίστηκε τότε με απόσταξη πετρελαίων με υψηλή περιεκτικότητα σε αρωματικές ενώσεις όπως π.χ. από το Βόρνεο και τις Ολλανδικές Δυτικές Ινδίες. Μετά τον πόλεμο έγινε πλέον κατανοητό, ότι για να αλλάξει η απόδοση της βενζίνης θα έπρεπε να αλλάξει η σύσταση της και επίσης παρατηρήθηκε ότι οι αλκοόλες είχαν αρκετά καλή αντικροτική ικανότητα. Σημαντικό σταθμό σε αυτή την προσπάθεια για καλύτερη βενζίνη αποτέλεσε η ανάπτυξη του κινητήρα CFR για την μέτρηση της αντικροτικής ικανότητας το 1929. Τέλος, κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1920 χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά πρόσθετα μόλυβδου για αύξηση του αριθμού οκτανίου και επίσης αναπτύχθηκε για πρώτη φορά η πυρόλυση του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης που ήταν πολύ σημαντικές εξελίξεις στον τομέα της πετρελαϊκής βιομηχανίας.

Ο Β΄ Παγκόσμιος Πόλεμος αύξησε τις απαιτήσεις σε βενζίνες με αριθμό οκτανίου 100 και για τον λόγο αυτό αναπτύχθηκαν οι μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης, αναμόρφωσης και καταλυτικής αποθείωσης, καθώς και με αυξημένη χρήση προσθέτων μόλυβδου.

Κατά την δεκαετία του 60΄ και του 70΄, αύξηση των τιμών του πετρελαίου έστρεψε το ενδιαφέρον στην οικονομία του καυσίμου και σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας. Στη συνέχεια, η έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση οδήγησε σε επιβολή ορίων εκπομπών και άμεσο επακόλουθο ήταν η απομάκρυνση των προσθέτων του μόλυβδου λόγω δηλητηρίασης των μετατροπών. Ως αντικαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά οξυγονούχα πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα. Παράλληλα, αναπτύχθηκαν περαιτέρω οι διεργασίες μετατροπής λόγω της μειωμένης ζήτησης σε μαζούτ.

Η συνεχής αύξηση της ζήτησης της βενζίνης, λόγω της αυξημένης χρήσης οχημάτων στις αναπτυσσόμενες χώρες, οδηγεί στην έρευνα για υψηλότερους βαθμούς απόδοσης που λαμβάνει χώρα στις μέρες μας. Επιπρόσθετα, αναζητούνται εναλλακτικά καύσιμα όπως η μεθανόλη ή η αιθανόλη (πιο πρόσφατη) που πέρα από την βιομάζα μπορεί να προέρχεται από άνθρακα ή πετρέλαιο που δεν θα επιφέρει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η βενζίνη λοιπόν, όπως και τα περισσότερα προϊόντα του πετρελαίου, αποτελεί μίγμα διάφορων συστατικών που προέρχονται από διαφορετικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα διυλιστήριο. Στην βενζίνη, τα προϊόντα που αναμειγνύονται προέρχονται κυρίως από μονάδες μετατροπής και μόνο ένα μικρό ποσοστό προέρχεται απευθείας από την ατμοσφαιρική απόσταση. [1], [2]

Πιο συγκεκριμένα, στις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου περιέχονται κλάσματα αναμόρφωσης, προϊόντα πυρόλυσης, αλκυλίωσης και ισομερισμού. Λίγο πιο αναλυτικά οι διεργασίες αυτές είναι:

2.1. Διεργασίες που οδηγούν στην παραγωγή της βενζίνης

2.1.1. Απόσταξη αργού πετρελαίου

Γενικότερα η απόσταξη του αργού πετρελαίου μπορεί να αποτελείται από μέχρι και τρεις στήλες στην σειρά: της αρχικής κλασμάτωσης, της ατμοσφαιρικής απόσταξης και της απόσταξης υπό κενό.

2.1.1.1 Ατμοσφαιρική απόσταξη

Η κλασματική ατμοσφαιρική απόσταξη του ακατέργαστου πετρελαίου αποτελεί την αρχική διεργασία διαχωρισμού των συστατικών του πετρελαίου σε επιμέρους συστατικά διαφορετικών περιοχών βρασμού.

Το ακατέργαστο πετρέλαιο διαχωρίζεται αφού πρώτα υποστεί αφαλάτωση, ώστε να απομακρυνθεί η μικρή ποσότητα νερού και αλάτων (χλωριούχο νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο και θειικά άλατα) αλλά και αιωρούμενων στερεών, που μπορεί να αποβεί καταστροφική για τον εξοπλισμό της περαιτέρω επεξεργασίας.

Μετά την αφαλάτωση, το αργό πετρέλαιο διέρχεται από μια σειρά εναλλακτών θερμότητας, όπου η θερμοκρασία του αυξάνεται περίπου στους 290°C μέσω θερμικής εναλλαγής με τα προϊόντα και τα ρεύματα αναρροής της στήλης. Στη συνέχεια οδηγείται σε φούρνο όπου θερμαίνεται περαιτέρω στους 400°C περίπου και εισάγεται στην ζώνη εκτόνωσης της στήλης της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Η ζώνη εκτόνωσης αποτελεί την περιοχή εισόδου της στήλης.

Όπως υποδεικνύει και το όνομα, η πίεση λειτουργίας στην ατμοσφαιρική απόσταξη είναι κοντά στην ατμοσφαιρική με υψηλότερη πίεση στον πυθμένα της στήλης.

Η επαναρροή της στήλης επιτυγχάνεται με την συμπύκνωση των ατμών της κορυφής (overhead vapor) και με την επιστροφή τμήματος του υγρού ρεύματος στην κορυφή της στήλης. Πλάγια υγρά ρεύματα αφαιρούνται από τη στήλη. Αυτά τα ρεύματα είναι πλούσια σε συστατικά χαμηλού σημείου βρασμού. Αυτά τα "ελαφρά" (light ends) απογυμνώνονται σε μικρές στήλες, τους απογυμνωτές (side strippers) με 4 έως 10 δίσκους με ατμό που εισάγεται κάτω από τον δίσκο πυθμένος. Ο ατμός και τα "ελαφρά" επανεισάγονται στην ατμοσφαιρική στήλη σε μια θέση πάνω από το σημείο λήψης του υγρού ρεύματος.

Συνήθως οι ατμοσφαιρικές στήλες αργού πετρελαίου δεν χρησιμοποιούν αναβραστήρα (rectifying column), λειτουργούν δηλαδή σαν πύργοι απορρόφησης με συμπυκνωτήρα (refluxed absorber). Αντί αναβραστήρα λοιπόν, προστίθενται μερικοί δίσκοι κάτω από το δίσκο τροφοδοσίας και ατμός εισέρχεται κάτω από τον τελευταίο δίσκο. Οι ατμοσφαιρικές στήλες περιέχουν 30 έως 50 δίσκους, ενώ ένας απογυμνωτής (side-stripper) 4 έως 10 δίσκους.

Στον συμπυκνωτήρα της κορυφής της στήλης υγροποιούνται το πεντάνιο και τα βαρύτερα συστατικά των ατμών που εξέρχονται από την κορυφή της στήλης. Αυτή είναι η ελαφριά νάφθα που περιέχει λίγο προπάνιο και βουτάνια. Μέρος αυτού του υγρού επιστρέφει στην κορυφή της στήλης ως αναρροή και

το υπόλοιπο αποστέλλεται για σταθεροποίηση (stabilization) στην μονάδα διαχωρισμού ελαφρών κλασμάτων (light ends recovery) , όπου το προπάνιο και τα βουτάνια διαχωρίζονται από την ελαφριά νάφθα (LSR).

Γενικά, πέρα από την νάφθα και τα αέρια που λαμβάνονται ως προϊόντα κορυφής, από την ατμοσφαιρική απόσταξη λαμβάνονται σαν πλευρικά προϊόντα η κηροζίνη και το gasoil (ελαφρύ και βαρύ), ενώ σαν προϊόν πυθμένα λαμβάνεται το ατμοσφαιρικό υπόλειμμα που οδηγείται στην στήλη απόσταξης υπό κενό. [1],[2]

2.1.1.2 Απόσταξη υπό κενό

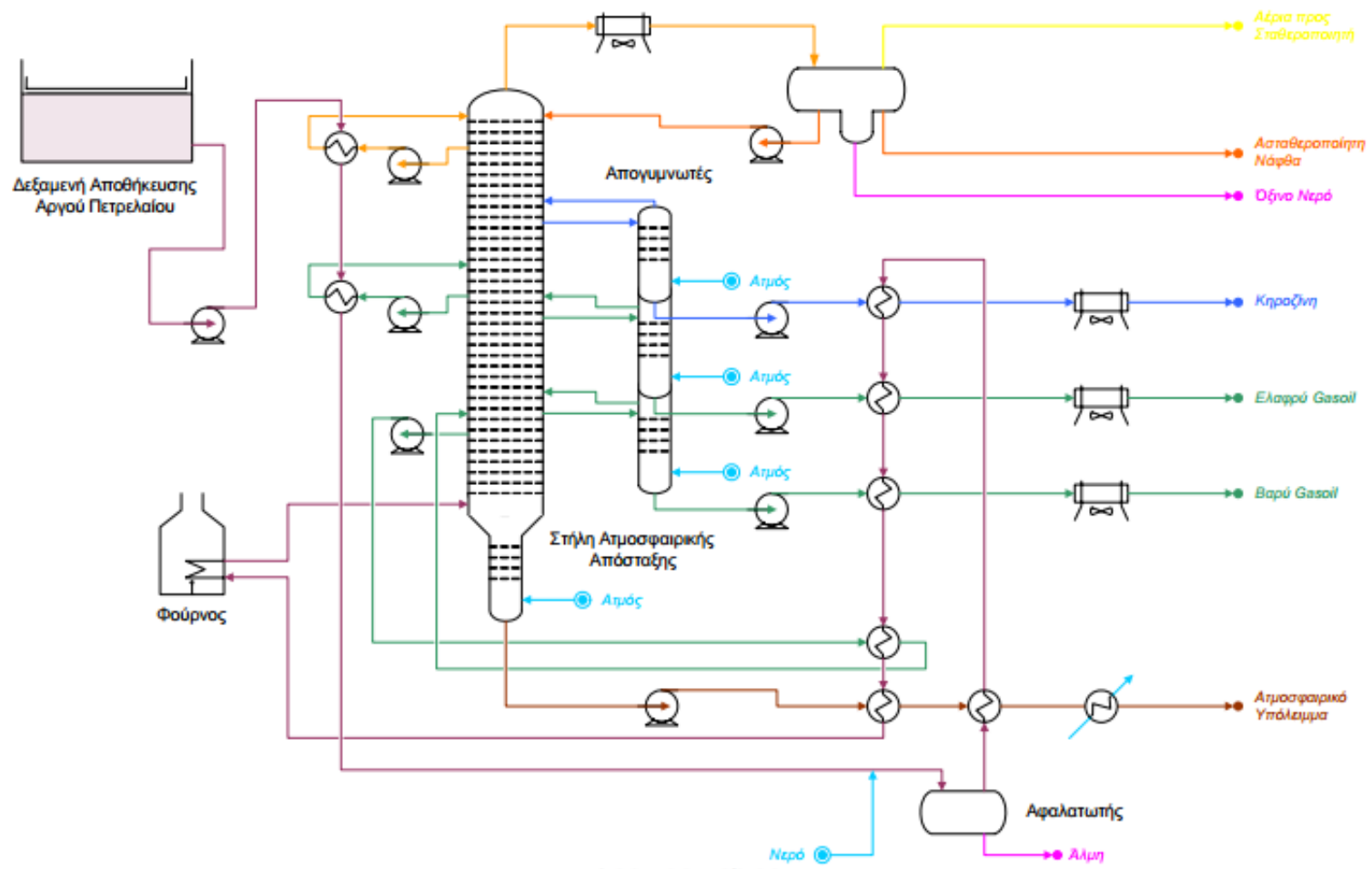
Οι θερμοκρασίες εξόδου φούρνου που απαιτούνται για την απόσταξη των βαρύτερων κλασμάτων του αργού πετρελαίου σε ατμοσφαιρική πίεση είναι τόσο υψηλές που εμφανίζεται θερμική πυρόλυση με επακόλουθη απώλεια προϊόντος και προβλημάτων έμφραξης του εξοπλισμού. Γενικά, τα κλάσματα υδρογονανθράκων που βράζουν σε θερμοκρασία πάνω από τους 360 °C δεν πρέπει να ανακτηθούν από την ατμοσφαιρική απόσταξη, καθώς πάνω από αυτήν εμφανίζεται το φαινόμενο της πυρόλυσης.

Τα συστατικά αυτά επομένως, διαχωρίζονται με απόσταξη υπό κενό, καθώς με την ελάττωση της πίεσης μειώνεται η θερμοκρασία βρασμού. Για παράδειγμα, το τελικό σημείο βρασμού ενός gasoil κενού πλήρους εύρους θα αντιστοιχούσε σε 550 °C σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

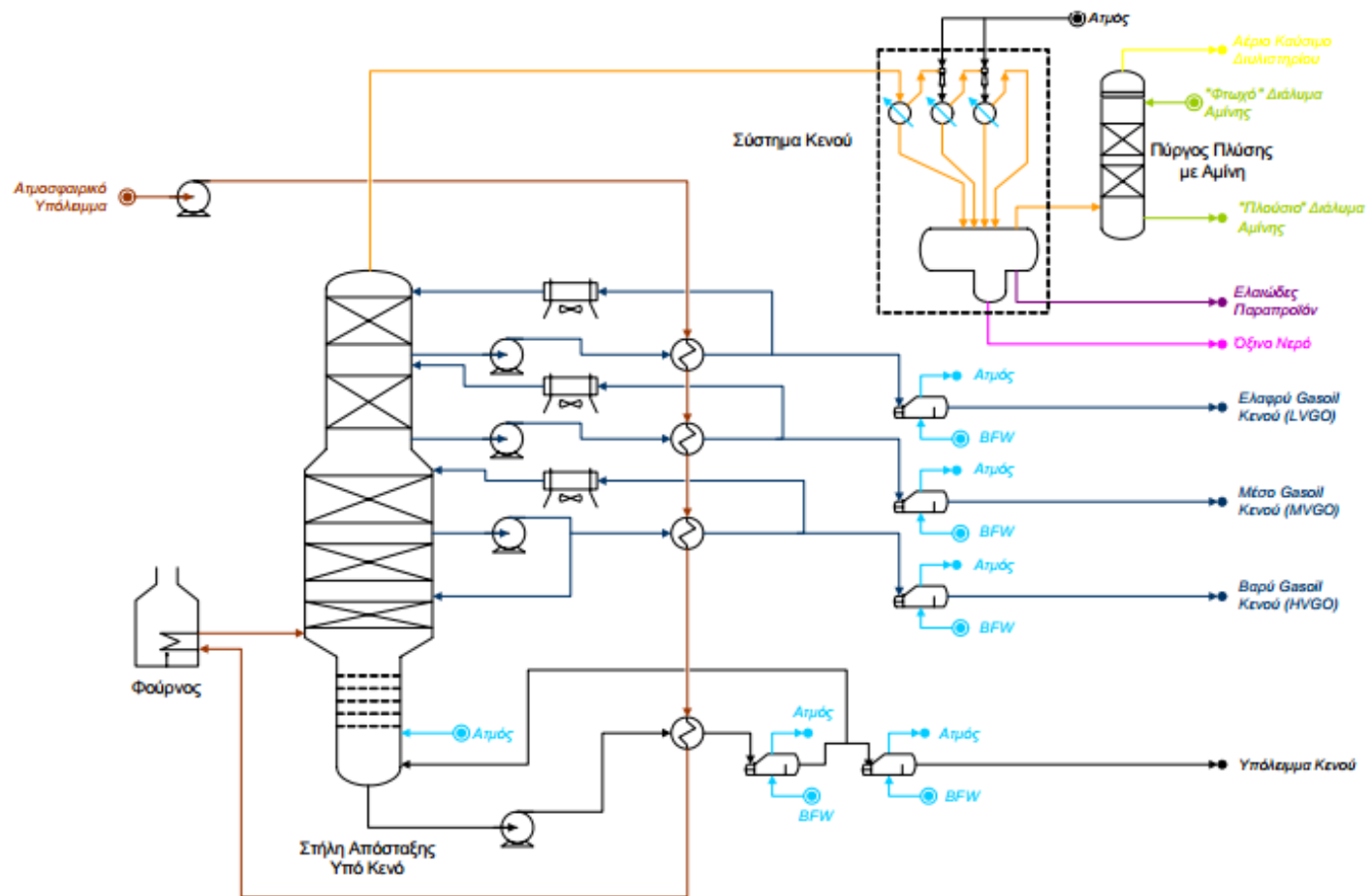
Η επιθυμητή χαμηλή πίεση λειτουργίας σε μια στήλη απόσταξης υπό κενό επιτυγχάνεται με χρήση ακροφύσιων (τζιφάρια) ατμού και βαρομετρικών συμπυκνωτών ή αντλιών κενού και συμπυκνωτών επιφάνειας. Επίσης, η χαμηλή πίεση λειτουργίας προκαλεί σημαντική αύξηση στον όγκο των ατμών και κατ' επέκταση η διάμετρος μιας στήλης απόσταξης υπό κενό είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της ατμοσφαιρικής απόσταξης και φτάνει μέχρι τα 18 μέτρα.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η τροφοδοσία της στήλης της απόσταξης υπό κενό σε ένα διυλιστήριο είναι το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης και η διεργασία αυτή εξυπηρετεί μόνο τον διαχωρισμό του υπολείμματος αυτού σε ένα ευρείας περιοχής gasoil κενού –ελαφρύ (LVGO), μέσο (MVGO) και βαρύ gasoil κενού (HVGO)- που χρησιμοποιείται σαν τροφοδοσία των μονάδων καταλυτικής πυρόλυσης και στο υπόλειμμα κενού που χρησιμοποιείται σαν τροφοδοσία για τη διεργασία της ιξωδόλυσης και την παραγωγή ασφάλτου. [1], [2]

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα ροής της ατμοσφαιρικής απόσταξης και της απόσταξης υπό κενό:



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής ατμοσφαιρικής απόσταξης



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής απόσταξης υπό κενό

2.1.2 Αναμόρφωση νάφθας

2.1.2.1 Γενικά για την αναμόρφωση νάφθας

Οι συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις σε βενζίνη υψηλότερου αριθμού, έχουν οδηγήσει εδώ και χρόνια στην ανάπτυξη και την εξέλιξη της καταλυτικής αναμόρφωσης. Γενικότερα, με τον όρο 'αναμόρφωση' εννοείται ουσιαστικά η αναβάθμιση της νάφθας της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Για να γίνει πιο κατανοητή η σημασία της διεργασίας αυτής, αρκεί να σημειωθεί ότι το 30-40% των απαιτήσεων σε βενζίνη καλύπτονται από το προϊόν της καταλυτικής αναμόρφωσης, ποσοστό βέβαια που τελευταία μειώθηκε ελαφρώς λόγω των περιορισμών στην περιεκτικότητα των αρωματικών στην βενζίνη.

Η τροφοδοσία της καταλυτικής αναμόρφωσης είναι κυρίως βαριές νάφθες ατμοσφαιρικής απόσταξης καθώς και βαριές νάφθες υδρογονοπυρόλυσης. Οι τροφοδοσίες αυτές περιέχουν, όπως σχεδόν όλα τα προϊόντα σε ένα διυλιστήριο, τέσσερις σημαντικές κατηγορίες υδρογονανθράκων: παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικά. Στην μονάδα αυτή οι τρεις πρώτες κατηγορίες αναμορφώνονται με διαφορετικές αντιδράσεις ώστε να διαμορφώσουν αρωματικές ενώσεις που έχουν υψηλότερο αριθμό άνθρακα στο μόριο και για τον λόγο αυτό, οι ελαφριές νάφθες δεν αποτελούν επιθυμητή τροφοδοσία της καταλυτικής αναμόρφωσης λόγω της τάσης τους να πυρολύονται σε βουτάνιο και ελαφρύτερα συστατικά, καθιστώντας την διεργασία αντιοικονομική.

Πίνακας 3: Τυπικές διεργασίες τροφοδοσίας και προϊόντος αναμόρφωσης (% κ.ο.)

Συστατικό	Τροφοδοσία (%)	Προϊόν (%)
Παραφίνες	30-70	30-50
Ολεφίνες	0-2	0-2
Ναφθένια	20-60	0-3
Αρωματικά	7-20	45-60

Πιο συγκεκριμένα παρακάτω εξηγείται πως κάθε μια από τις τρεις παραπάνω κατηγορίες υδρογονανθράκων (παραφίνες, ολεφίνες και ναφθένια) οδηγείται στον σχηματισμό αρωματικών ενώσεων:

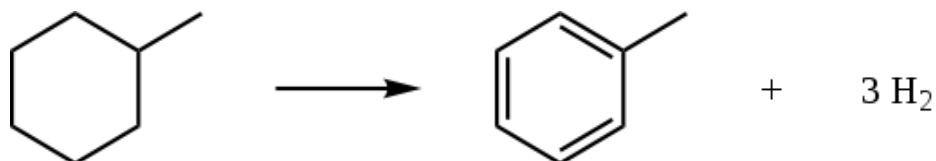
- Οι παραφίνες αφού ισομερίζονται, μετατρέπονται σε ένα βαθμό σε ναφθένια, τα οποία με αντιδράσεις αφυδρογόνωσης μετατρέπονται σε αρωματικά
- Οι ολεφίνες υδρογονώνονται σε παραφίνες, οι οποίες μετατρέπονται σε αρωματικά όπως παραπάνω
- Τα ναφθένια αφυδρογονώνονται σε αρωματικά [1], [2]

Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση είναι:

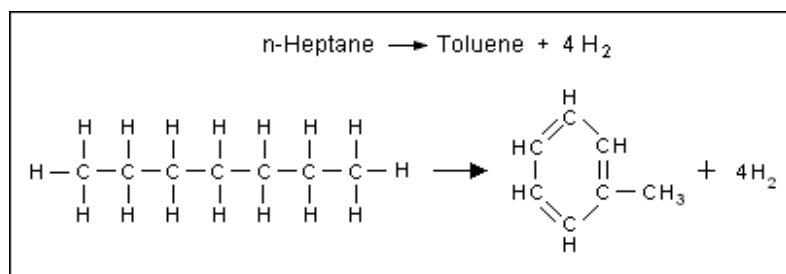
2.1.2.2 Αντιδράσεις αφυδρογόνωσης

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις αφυδρογόνωσης είναι:

- Η αφυδρογόνωση του μεθυλο-κυκλοεξανίου (ναφθένιο) σε τολουόλιο:



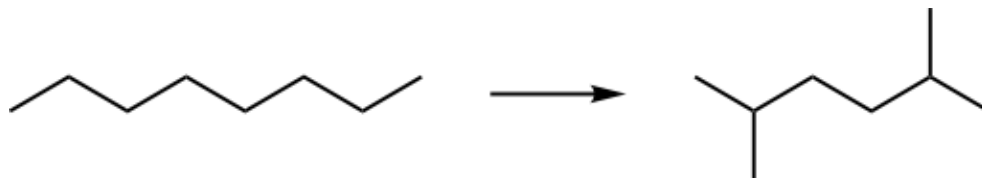
- Η αφυδρογονοκυκλίωση του κ-επτανίου (παραφίνη) σε τολουόλιο:



Οι απόδοση των παραπάνω αντιδράσεων ευνοείται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης. [1], [2], [3]

2.1.2.3 Αντιδράσεις ισομερισμού

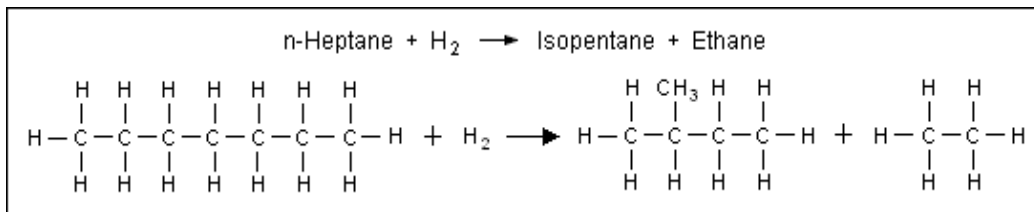
Κατά τις αντιδράσεις ισομερισμού κανονικές παραφίνες μετατρέπονται σε ισοπαραφίνες, όπως για παράδειγμα το κανονικό οκτάνιο σε 2,5 διμεθυλ-εξάνιο:



Η διεργασία του ισομερισμού θα αναφερθεί πιο αναλυτικά παρακάτω. [1], [2], [3]

2.1.2.4 Αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης

Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στην παραγωγή ελαφρύτερων υγρών και αέριων υδρογονανθράκων από βαρύτερους, όπως για παράδειγμα η πυρόλυση του κανονικού επτανίου σε ισοπεντάνιο και αιθάνιο:



Οι αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης ευνοούνται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι το υδρογόνο που παράγεται κατά τις αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης συνεισφέρει σημαντικά στις απαιτήσεις το διυλιστηρίου σε υδρογόνο, καθιστώντας την καταλυτική αναμόρφωση διεργασία υψηλής σημασίας σήμερα. [1], [2], [3]

2.1.2.5 Καταλύτης αναμόρφωσης

Ο καταλύτης στην διεργασία της αναμόρφωσης νάφθας αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο και εξαρτάται από την τροφοδοσία. Όλοι οι καταλύτες σήμερα περιέχουν λευκόχρυσο - που ευνοεί τις αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης- σε φορέα χλωριωμένης αλούμινας, η οποία ευνοεί τις αντιδράσεις ισομερισμού, κυκλοποίησης και υδρογονοπυρόλυσης. Αρκετά συχνά συνηθίζεται να χρησιμοποιείται ρήνιο (Re) σε συνδυασμό με τον λευκόχρυσο, ώστε να επιτρέπεται η λειτουργία σε χαμηλότερες πιέσεις. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, η δραστηριότητα του καταλύτη μειώνεται λόγω της απόθεσης κοκ και της απώλειας των χλωριόντων. Η δραστηριότητα του καταλύτη αποκαθίσταται με την λεγόμενη αναγέννηση του, την οξείδωση του άνθρακα δηλαδή, σε υψηλή θερμοκρασία που ακολουθεί την χλωρίωση. Κανονικά, ο καταλύτης μπορεί να αναγεννηθεί 3 με 4 φορές προτού επιστραφεί στον κατασκευαστή για ανάκτηση του ωφέλιμου περιεχομένου σε λευκόχρυσο και ρήνιο.

Υπάρχουν γενικά διάφορες διεργασίες που λαμβάνουν χρήση σήμερα και ο διαχωρισμός τους βασίζεται στον τρόπο που γίνεται η αναγέννηση του καταλύτη. Έτσι οι διεργασίες ταξινομούνται σε:

- συνεχείς, όπου ο καταλύτης αναγεννάται συνεχώς, χωρίς να είναι απαραίτητο να σταματήσει η λειτουργία,
- ημιαναγεννώμενες, όπου η αναγέννηση του καταλύτη απαιτεί την διακοπή της λειτουργίας της μονάδας. Η αναγέννηση σε τέτοιες περιπτώσεις γίνεται ανά διαστήματα 3 έως 24 μηνών. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος επένδυσης.
- κυκλικές, όπου ουσιαστικά αποτελούν ένα υβρίδιο των δύο παραπάνω, καθώς υπάρχουν επιπλέον αντιδραστήρες που λειτουργούν όταν πρέπει να γίνει η αναγέννηση. [1], [2]

2.1.3. Ισομερείωση

2.1.3.1 Γενικά για την ισομερείωση

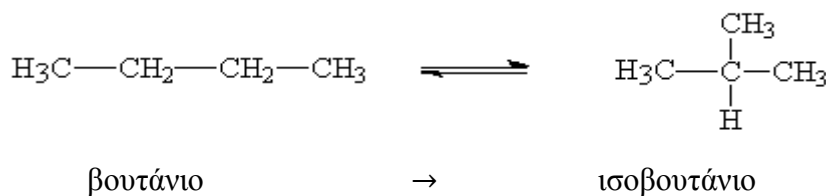
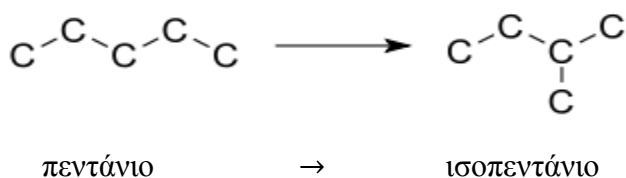
Η αναμόρφωση της νάφθας σαν διεργασία όπως προαναφέρθηκε, βρίσκει εφαρμογή στις βαριές νάφθες και όχι σε ενώσεις με χαμηλότερο σημείο ζέσεως όπως η ελαφριές νάφθες. Για τον λόγο αυτό, την αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας, αναπτύχθηκε η ισομερείωση.

Ως ισομερείωση ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία κανονικές παραφίνες της ελαφριάς νάφθας μετατρέπονται στις ισομερείς τους αυξάνοντας έτσι τον αριθμό οκτανίου (RON). Η ισομερείωση αποτελεί μια καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής που μετατρέπει τις ευθείας αλυσίδας παραφίνες σε υψηλότερου αριθμού οκτανίου διακλαδισμένες παραφίνες ή ισοπαραφίνες. Χαρακτηριστικό της διεργασίας αυτής είναι η παραγωγή τελικών προϊόντων τα οποία δεν περιέχουν καθόλου αρωματικές ενώσεις.

Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η επίδραση της ισομερείωσης στην αύξηση του αριθμού οκτανίου αρκεί να αναφερθεί ότι το κ-πεντάνιο έχει αριθμό οκτανίου 61.7 ενώ το ισοπεντάνιο 92.3. Στην ισομερείωση τροφοδοσίας όπου οι κανονικές και οι ισοπαραφίνες έρχονται σε θερμοδυναμική ισορροπία ο αριθμός οκτανίου μπορεί να αυξηθεί από 70 σε 82-84 ενώ αν ανακυκλωθούν όλες οι κανονικές παραφίνες ο τελικός αριθμός οκτανίου θα είναι 87-93 περίπου. [1], [2]

2.1.3.2 Διεργασία-αντιδράσεις ισομερείωσης

Κατά την ισομερείωση η τροφοδοσία, η οποία είναι ελαφριά νάφθα ή βουτάνιο, αφού πρώτα ξηραθεί και θερμανθεί, αναμειγνύεται με αέριο υδροχλώριο και εισάγεται στον αντιδραστήρα. Οι χαρακτηριστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ισομερείωση είναι οι εξής:



Το προϊόν του αντιδραστήρα που λαμβάνεται διαχωρίζεται από το υδροχλώριο, το οποίο ανακυκλώνεται και οδηγείται σε στήλη κλασματοποίησης όπου λαμβάνονται οι ισοπαραφίνες ως τελικό προϊόν. [1], [2], [3]

2.1.3.3. Καταλύτης ισομερείωσης

Η ισομερείωση όπως αναφέραμε αποτελεί καταλυτική διεργασία. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται περιέχουν λευκόχρυσο σε διάφορους φορείς. Κάποιοι από αυτούς απαιτούν οργανικά χλωρίδια για να διατηρήσουν την ενεργότητα υψηλή ενώ κάποιοι άλλοι χρησιμοποιούν ως βάση μοριακά κόσκινα για τροφοδοσίες κορεσμένες σε νερό για επεξεργασία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε όλες τις περιπτώσεις ο χρόνος ζωής του καταλύτη είναι τρία χρόνια ή ακόμα περισσότερο. [1], [2]

2.1.4. Αλκυλίωση

2.1.4.1. Γενικά για την αλκυλίωση

Η προσθήκη μια αλκυλομάδας σε ένα οποιοδήποτε μόριο είναι γενικά μια αντίδραση αλκυλίωσης, αλλά στην ορολογία του διυλιστηρίου ο όρος αλκυλίωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αντίδραση ολεφίνων μικρού μοριακού βάρους με ισοπαραφίνες προς σχηματισμό ισοπαραφινών μεγαλύτερου μοριακού βάρους και κατ'επέκταση υψηλότερου αριθμού οκτανίου. [1], [2]

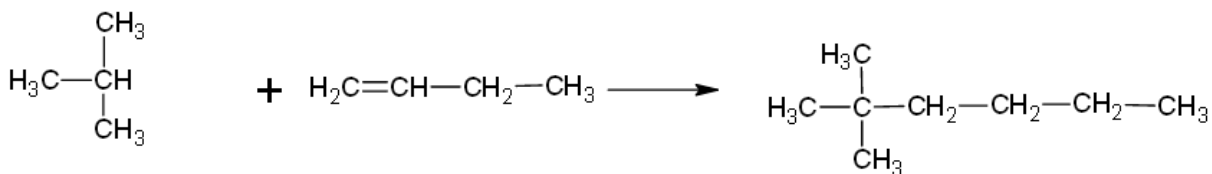
2.1.4.2. Τροφοδοσία, διεργασία και αντιδράσεις αλκυλίωσης

Οι ολεφίνες που χρησιμοποιούνται στην αλκυλίωση προέρχονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης και είναι μικρού μοριακού βάρους (συνήθως μίγμα προπενίων και βουτενίων). Μερικά διυλιστήρια περιλαμβάνουν και πεντένια (αμυλένια) στην τροφοδοσία της αλκυλίωσης για να χαμηλώσουν την τάση ατμών της νάφθας της καταλυτικής πυρόλυσης και για να μειώσουν την περιεκτικότητα σε ολεφίνες της τελικής βενζίνης. Το ισοβουτάνιο – που αποτελεί την κυριότερη από τις ισοπαραφίνες που συμμετέχουν στην αλκυλίωση- προέρχεται από μονάδες υδρογονοπυρόλυσης και καταλυτικής πυρόλυσης καθώς και από μονάδες καταλυτικής αναμόρφωσης.

Η τροφοδοσία της μονάδας της αλκυλίωσης είναι, λοιπόν, μίγμα βουτανίου/βουτενίου πλούσιο σε ισοβουτάνιο. Η σχέση ισοβουτανίου/ολεφίνης πρέπει να είναι τουλάχιστον 4:1 ώστε να αποφευχθεί ο πολυμερισμός της ολεφίνης.

Κατά τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους αντιδραστήρες στην αλκυλίωση οι πιέσεις είναι αρκετά υψηλές –σχεδόν 200 atm- και η θερμοκρασία είναι σχετικά χαμηλή και εξαρτάται από τον καταλύτη.

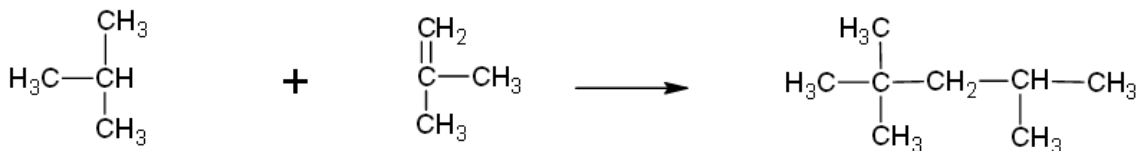
Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αλκυλίωση είναι οι εξής:



Ισοβουτάνιο

Βουτυλένιο

Ισο-οκτάνιο



Ισοβουτάνιο

Βουτυλένιο

Ισο-οκτάνιο

Από τα προϊόντα των αντιδράσεων, διαχωρίζεται το αλκυλίωμα, που αποτελεί το τελικό προϊόν ενώ το ισοβουτάνιο που δεν αντέδρασε ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία. [1], [2]

2.1.4.3. Καταλύτης αλκυλίωσης

Αν και η αλκυλίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες χωρίς καταλύτη, οι μόνες εμπορικά διαθέσιμες διεργασίες χρησιμοποιούν χαμηλές θερμοκρασίες σε όξινο περιβάλλον. Οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες είναι αυτοί θειικού οξέος ή υδροφθορικού οξέος. Το υδροφθόριο γενικά πλεονεκτεί σαν καταλύτης γιατί μπορεί να αλκυλιώσει C₃ και C₅ ολεφίνες, σε αντίθεση με το θειικό οξύ που αλκυλιώνει μόνο C₄ παραφίνες. [1], [2]

2.1.5. Καταλυτική πυρόλυση

2.1.5.1 Γενικά για την καταλυτική πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση είναι η πιο σημαντική και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη διυλιστηριακή διεργασία για την μετατροπή βαρέων συστατικών σε βενζίνη και άλλα ελαφρά προϊόντα με συνολική εγκατεστημένη δυναμικότητα πάνω από ένα εκατομμύριο τόνους ανά ημέρα.

Οι πυρολυτικές διεργασίες γενικότερα, βασίζονται στη σχάση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα και στοχεύουν στην μείωση του μοριακού βάρους και κατ'επέκταση στην αύξηση της απόδοσης σε αποστάγματα. Η πυρόλυση σαν διεργασία παράγει κοκ που αποτίθεται στα σωματίδια του καταλύτη μειώνοντας την δραστηριότητα του. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητη η αναγέννηση του καταλύτη με κάψιμο του κοκ με αέρα ώστε η δραστηριότητα του να παραμένει υψηλή.

Αρχικά η πυρόλυση ήταν θερμική, αλλά έχει πλέον πλήρως εκτοπιστεί από την καταλυτική. Οι θερμικές πυρολυτικές διεργασίες είναι πιο ήπιες και μέσω αυτών επιτυγχάνεται χαμηλότερος βαθμός μετατροπής. Από την άλλη οι καταλυτικές πυρολυτικές διεργασίες παράγουν προϊόντα σταθερότερα και με καλύτερες ιδιότητες κατάλληλα για την χρησιμοποίησή τους ως συστατικά βενζινών γι' αυτό και βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην σύγχρονη πετρελαϊκή βιομηχανία.

Οι λόγοι που οδήγησαν στην 'στροφή' προς την καταλυτική έναντι της θερμικής πυρόλυσης είναι οι εξής:

- Η χαμηλότερη παραγωγή C_1 και C_2 υδρογονανθράκων προς όφελος υψηλότερων παραγωγών C_3 και C_4 υδρογονανθράκων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ισοπαραφινών για παραγωγή βενζίνης μέσω της αλκυλίωσης και του πολυμερισμού.
- Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης που λόγω της μείωσης των διολεφινών πετυχαίνει σταθερότερα σε οξείδωση προϊόντα
- Υψηλότερους αριθμούς οκτανίου από τον αυξανόμενο αριθμό διακλαδώσεων των συστατικών
- Υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης πυρόλυσης που επιτρέπει διαστασιολόγηση μικρότερου εξοπλισμού.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στα σύγχρονα διυλιστήρια είναι καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης (FCC) η οποία ουσιαστικά έχει εξαλείψει τις μεθόδους σταθερής κλίνης. Στην μέθοδο αυτή ο καταλύτης, που έχει την μορφή πολύ μικρών σωματιδίων (μέσης διαμέτρου 70 μ m), βρίσκεται σε αιώρηση με την βοήθεια ρεύματος αέρα και κυκλοφορεί μεταξύ του αντιδραστήρα και του αναγεννητή, πετυχαίνοντας υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς μάζας και θερμότητας. [1], [2]

2.1.5.2 Τροφοδοσία καταλυτικής πυρόλυσης FCC

Η τροφοδοσία της καταλυτικής πυρόλυσης είναι κυρίως gasoil, είτε της ατμοσφαιρικής είτε της απόσταξης υπό κενό. Λόγω της ευαισθησίας του καταλύτη αποφεύγεται στην τροφοδοσία να υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικά καθώς λόγω της ταυτόχρονης παραγωγής κοκ τον δηλητηριάζουν. Ακόμα, προς αποφυγή μεγάλων αποθέσεων σε κοκ το εξανθράκωμα της τροφοδοσίας δεν πρέπει να υπερβαίνει το 7% κατά βάρος. Τέλος, η υψηλή περιεκτικότητα σε ετεροάτομα δηλητηριάζει και αυτή τον καταλύτη, συνεπώς αποφεύγονται τροφοδοσίες με υψηλές περιεκτικότητες σε θείο και άλλα μέταλλα όπως το νικέλιο, το βανάδιο και ο σίδηρος. [1], [2]

2.1.5.3 Προεπεξεργασία τροφοδοσίας καταλυτικής πυρόλυσης FCC

Οι σύγχρονες περιβαλλοντικές τάσεις για μειωμένες περιεκτικότητες των βενζινών σε άζωτο και θείο κατέστησαν απαραίτητη την προκατεργασία της τροφοδοσίας της καταλυτικής πυρόλυσης ώστε να μειωθούν τα παραπάνω και στο τελικό προϊόν. Η προσθήκη υδρογόνου πετυχαίνει αρκετά ικανοποιητικά την μείωση του θείου και του αζώτου, έχοντας παράλληλα το πλεονέκτημα να αυξάνει την παραγωγή της βενζίνης και του light cycle oil (προϊόν FCC) και μην μειώνει την περιεκτικότητα των ολεφινών και του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Για να φανεί η σημασία της προεπεξεργασίας αυτής, αρκεί να επισημάνουμε ότι στα διυλιστήρια που δεν υπάρχει μονάδα υδρογονοκατεργασίας, το 95% του θείου στην τελική βενζίνη οφείλεται στην βενζίνη της FCC. [1], [2]

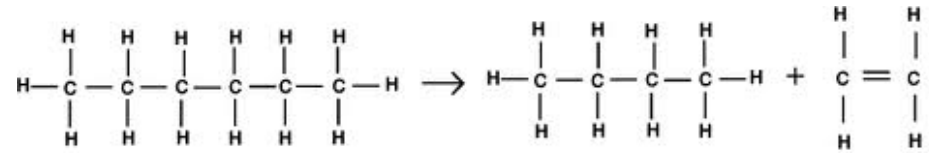
2.1.5.4 Αντιδράσεις καταλυτικής πυρόλυσης FCC

Οι αντιδράσεις της καταλυτικής πυρόλυσης είναι τόσο πρωτογενείς όσο και δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς αντιδράσεις είναι αυτές που περιλαμβάνουν την αρχική σχάση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και την άμεση εξουδετέρωση του ιόντος καρβονίου. Ο μηχανισμός του καρβονίου, επιφέρει κυρίως το σχηματισμό ολεφινών, ισομερών συστατικών, και αρωματικών συστατικών (τα τελευταία μέσω του ενδιάμεσου σχηματισμού κυκλολεφινών). Ο σχηματισμός χαμηλού σημείου βρασμού

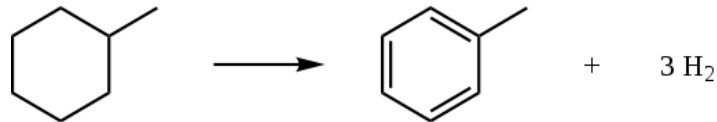
ολεφινών, διακλαδισμένων παραφινών, και αρωματικών συστατικών ευνοεί την παραγωγή βενζινών με υψηλό αριθμό οκτανίου.

Οι συνήθεις αντιδράσεις της FCC παρουσιάζονται παρακάτω:

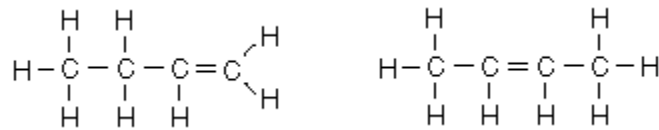
- Σχάση μορίου



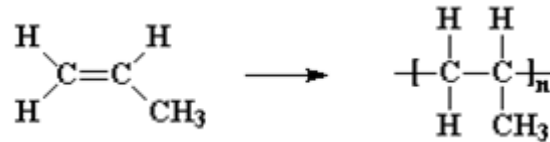
- Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων



- Ισομερισμός ολεφινών



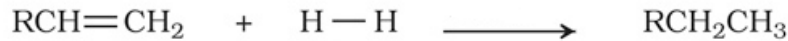
- Πολυμερισμός ολεφινών



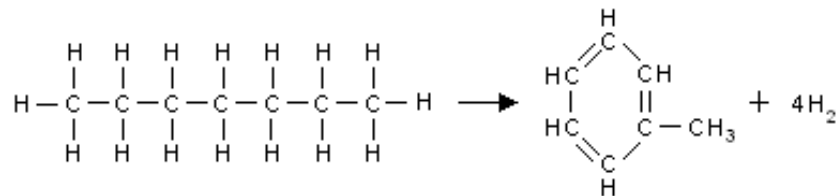
- Περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών



- Υδρογόνωση ολεφινών



- Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών



Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι η σειρά δραστηρότητας των υδρογονανθράκων κατά την καταλυτική πυρόλυση είναι:

ολεφίνες > αλκυλοβενζόλια > ναφθένια > πολυμεθυλοαρωματικά > παραφίνες > αρωματικά χωρίς υποκαταστάτες [1], [2]

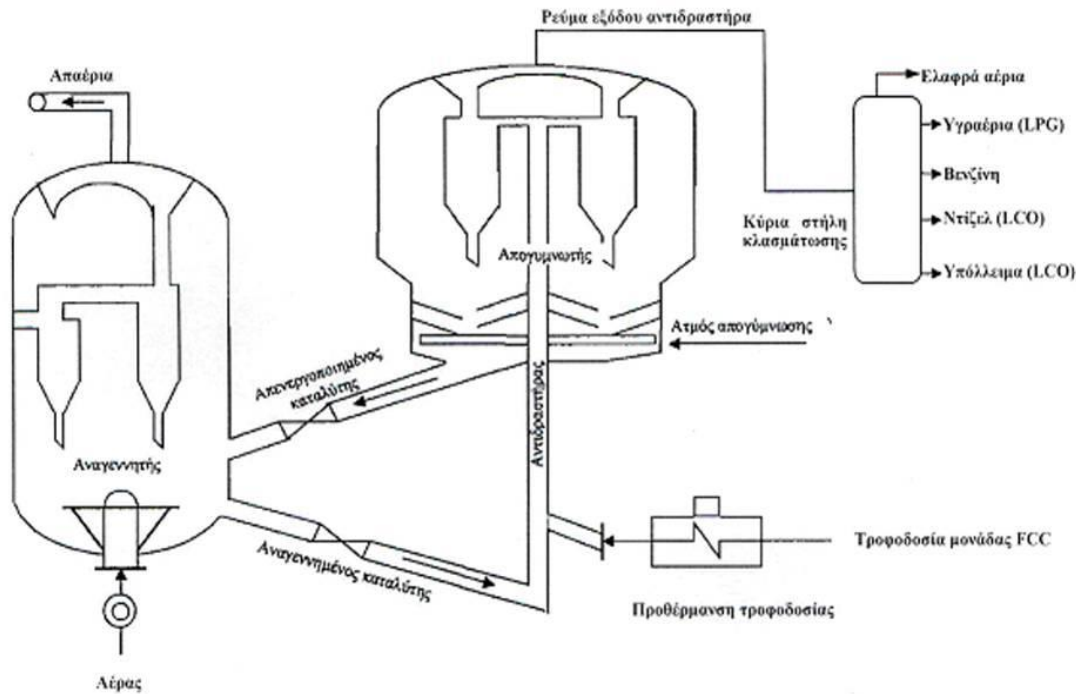
2.1.5.5 Προϊόντα καταλυτικής πυρόλυσης

Τα κύρια προϊόντα που παράγονται κατά την διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης μπορούν να διαχωριστούν σε αέρια, νάφθα και cycle oil. Αρχικά οι ατμοί εξέρχονται από την κορυφή του αντιδραστήρα όπου οδηγούνται σε αποστακτική στήλη για κλασμάτωση. Στην αποστακτική στήλη τα αέρια διαχωρίζονται σε καύσιμα αέρια (περιέχουν υδρογόνο, μεθάνιο, αιθάνιο ,αιθυλένιο κτλ) και σε κλάσματα LPG (Liquified Petroleum Gas ή αλλιώς υγροποιημένο αέριο πετρελαίου) που ουσιαστικά είναι προπένιο-προπάνιο και βουτένιο-βουτάνιο. Στην συνέχεια τα κλάσματα του LPG πηγαίνουν ως τροφοδοσίες των διεργασιών της αλκυλίωσης και του πολυμερισμού με σκοπό να αυξήσουν τον αριθμό οκτανίου τους.

Επίσης από την FCC ως ενδιάμεσο προϊόν λαμβάνεται πυρολυμένη βενζίνη (νάφθα) η οποία χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό στις βενζίνες αφού όμως πρώτα υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία ώστε να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα συστατικά (μερκαπτανές, ενώσεις αζώτου) λόγω των φθορών που προκαλούν και της δυσάρεστης μυρωδιάς.

Στα βαρύτερα προϊόντα υπάρχουν τα gasoil – ελαφρύ και βαρύ- τα οποία χρησιμοποιούνται για το diesel και το πετρέλαιο θέρμανσης ακόμα και μαζούτ. Τα gasoil αυτά ονομάζονται και cycle oil λόγω της συχνής χρήσης του ως ανακυκλοφορίες.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω από όλη τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης παράγεται ένα βαρύ μαύρο ανθρακούχο υλικό σε σημαντικό βαθμό, το κοκ, το οποίο είναι συνήθως ανεπιθύμητο. [1], [2]



Σχήμα 4: Διάγραμμα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοστερεάς κλίνης

2.2 Παρασκευή των βενζινών

Η βενζίνη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της απόσταξης του πετρελαίου. Οι βενζίνες είναι μίγματα σχετικά πτητικών υδρογονανθράκων που έχουν από 4 μέχρι 12 άτομα άνθρακα στο μόριο τους και όρια απόσταξης στην περιοχή των 30 ως 210°C. Ακόμα, οι βενζίνες κατά κύριο λόγο είναι άχρωμες, αλλά σε αυτές που κυκλοφορούν στο εμπόριο προστίθενται χρωστικές ουσίες ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ των διαφορετικών τύπων της. Οι υδρογονάνθρακες που αποτελούν την βενζίνη είναι κυρίως τριών κατηγοριών: παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Όπως προαναφέρθηκε τα συστατικά που αναμειγνύονται για την παραγωγή των βενζινών προέρχονται από διάφορες διεργασίες ενός διυλιστηρίου. Ο στόχος είναι να παρασκευαστεί ένα τελικό προϊόν – μια βενζίνη δηλαδή- που θα έχει ικανοποιητική συμπεριφορά κάτω από διαφορετικές συνθήκες οδήγησης. Ένα διυλιστήριο, συνεπώς, έχει διπλό ρόλο: αφενός να παράγει ένα προϊόν που θα πληροί τις εκάστοτε προδιαγραφές, αφετέρου να βρίσκει διέξοδο στην αγορά για όλα τα προϊόντα που παράγει.

Στις βενζίνες, το συστατικό το οποίο προέρχεται απευθείας από την ατμοσφαιρική ατμόσφαιρα, δηλαδή η *νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης*, έχει το μειονέκτημα της χαμηλής αντικροτικής ικανότητας και για τον λόγο αυτό η συνεισφορά της στο τελικό προϊόν είναι περιορισμένη και αυτό γίνεται μόνο για να προσφέρει την απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα (βλ. ιδιότητες της βενζίνης). Το βουτάνιο, που επίσης προέρχεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη, αν και έχει πολύ καλό αριθμό οκτανίου, χρησιμοποιείται μόνο στις χειμωνιάτικες βενζίνες λόγω της υψηλής τάσης ατμών που έχει.

Τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα, καθώς άλλωστε αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο αναπτύχθηκε η διεργασία αυτή. Από την άλλη μεριά όμως, έχουν ένα σημαντικό μειονέκτημα και αυτό είναι η υψηλή περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις, όπως το βενζόλιο, που δημιουργούν τόσο προβλήματα λόγω τοξικότητας αλλά και προβλήματα λόγω αυξημένων ρύπων κατά την καύση τους. Οι δύο τελευταίοι λόγοι δημιούργησαν την τάση προς τον περιορισμό τους σε μεγάλες ποσότητες στο τελικό μίγμα της βενζίνης.

Τα προϊόντα αλκυλίωσης και ισομερείωσης έχουν και αυτά αρκετά αυξημένο αριθμό οκτανίου, όπως και αυτά της αναμόρφωσης, και ακόμα προσφέρουν σταθερότητα στο τελικό προϊόν. Επίσης, τα προϊόντα αυτά αποτελούνται κυρίως από ισοπαραφίνες και για αυτό το λόγο η χρήση τους βοηθάει στον περιορισμό της περιεκτικότητας των αρωματικών. Το μειονέκτημα των κλασμάτων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι η διαθεσιμότητά τους είναι αρκετά περιορισμένη ώστε να αντικαταστήσουν άλλα συστατικά της βενζίνης.

Τέλος τα προϊόντα πυρόλυσης, έχουν και αυτά αρκετά καλή αντικροτική ικανότητα και μπορούν να αντικαταστήσουν επάξια τα προϊόντα αναμόρφωσης, αλλά όπως και στα τελευταία το πρόβλημα βρίσκεται στην σύστασή τους. Τα προϊόντα πυρόλυσης περιέχουν σε μεγάλο βαθμό ολεφίνες, οι οποίες είναι ασταθείς ενώσεις, με αυξημένη τάση για συμπύκνωση, πολυμερισμό και δημιουργία αδιάλυτων κομμωδών ενώσεων. Για τον λόγο αυτό η χρήση τους στο τελικό μίγμα επίσης περιορίζεται λόγω προβλημάτων σταθερότητας της βενζίνης. [1], [2]

2.2.1 Ανάμειξη βενζινών

Η αριστοποίηση της επιλογής των κατάλληλων ποσοτήτων από τα επιμέρους προϊόντα που προκύπτουν από τις διεργασίες του διυλιστηρίου αποτελεί μία πολύ πολύπλοκη διαδικασία. Στην ανάμειξη, λοιπόν, βασικά κριτήρια είναι το κόστος του κάθε προϊόντος και η ποσότητα την οποία παράγει το διυλιστήριο και πρέπει να διαθέσει αναγκαστικά.

Η ανάμειξη σήμερα στα περισσότερα διυλιστήρια γίνεται άμεσα για την βενζίνη και τα υπόλοιπα προϊόντα υψηλής τιμής. Οι όγκοι των συστατικών που αναμειγνύονται καθώς και στοιχεία σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Όταν καθοριστεί ένας συγκεκριμένος όγκος ενός προϊόντος, ο υπολογιστής χρησιμοποιεί λογισμικά με μοντέλα γραμμικού προγραμματισμού για να βελτιστοποιήσει τις διαδικασίες ανάμειξης και να επιλέξει τα απαραίτητα συστατικά για να παράγει τον απαιτούμενο όγκο με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. [2]

2.3. Ιδιότητες της βενζίνης

2.3.1 Γενικά για τις ιδιότητες της βενζίνης

Από τη στιγμή που η βενζίνη είναι ένα μίγμα πολλών διαφορετικών συστατικών όπου το καθένα έχει τις δικές του ιδιότητες, όπως είναι επόμενο οι ιδιότητες της βενζίνης είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του κάθε συστατικού.

Οι κυριότερες ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν για την μελέτη της ποιότητας και της ασφάλειας ενός μίγματος βενζίνης είναι οι εξής:

- ✓ Αντικροτικότητα βενζινών
- ✓ Πτητικότητα βενζινών
- ✓ Απόσταξη βενζινών
- ✓ Τάση ατμών
- ✓ Λόγος ατμών-υγρού
- ✓ Πυκνότητα
- ✓ Σύσταση
- ✓ Περιεκτικότητα σε θείο
- ✓ Κομμώδεις ουσίες
- ✓ Αριθμός βρωμίου
- ✓ Περιεκτικότητα σε νερό
- ✓ Σταθερότητα σε οξείδωση
- ✓ Αγωγιμότητα
- ✓ Διαβρωτικότητα
- ✓ Θερμογόνος δύναμη
- ✓ Επιφανειακή τάση
- ✓ Ιξώδες

Από τις παραπάνω οι ιδιότητες αυτές που μας ενδιέφεραν περισσότερο- οι οποίες είναι ίσως και οι κυριότερες- κατά την παρούσα μελέτη και θα αναλυθούν περισσότερο είναι οι:

- I. Αντικροτικότητα βενζινών
- II. Τάση ατμών
- III. Απόσταξη βενζινών
- IV. Πυκνότητα

ενώ οι υπόλοιπες θα αναφερθούν συνοπτικά. [1], [2]

2.3.2 Αντικροτικότητα των βενζινών

2.3.2.1 Γενικά για την αντικροτικότητα των βενζινών

Η αντικροτικότητα αποτελεί μια από τις βασικότερες ιδιότητες της βενζίνης. Όπως είναι γνωστό, οι βενζίνες χρησιμοποιούνται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης και ο κινητήρας ανάφλεξης με σπινθήρα (βενζινοκινητήρας) αποτελεί τον ευρύτερα χρησιμοποιούμενο κινητήρα. Ένας τέτοιος κινητήρας λειτουργεί με ομογενές μίγμα αέρα-καυσίμου, που σχηματίζεται εντός ή εκτός του θαλάμου καύσης

και η ανάφλεξη επιτυγχάνεται με τον σπινθηριστή. Η χρήση του σπινθηριστή είναι απαραίτητη γιατί οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στον θάλαμο καύσης κυμαίνονται μέχρι τους 400-600°C, θερμοκρασία χαμηλότερη από την θερμοκρασία αυτανάφλεξης του μίγματος. Επίσης για να επιτευχθεί ομογενές μίγμα καυσίμου-αερίου το καύσιμο εξαερώνεται πριν αρχίσει η ανάφλεξη.

Σε πολλές, όμως, περιπτώσεις παρουσιάζονται προβλήματα κατά την καύση, όπως η καύση με κτύπημα (προανάφλεξη). Το κτύπημα παρατηρείται όταν αυτανάφλεγονται αέρια που βρίσκονται μακριά από το μέτωπο της φλόγας και δεν έχουν ακόμα αναφλεγεί. Κατά το κτύπημα υπάρχει σημαντική διακύμανση της πίεσης καθώς και έντονος θόρυβος. Κτύπημα παρατηρείται, επίσης, λόγω του χρονισμού του σπινθηριστή.

Όπως μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό, το κτύπημα στον κινητήρα αποτελεί ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο και θα πρέπει να ελαχιστοποιείται όσο το δυνατόν περισσότερο γιατί προκαλεί φθορά ακόμα και καταστροφή του κινητήρα. Η αντικροτικότητα λοιπόν είναι η τάση του καυσίμου να μην προκαλεί κτύπημα στον κινητήρα.

Μετά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, όπου η αντικροτική ικανότητα μετριόταν με την μέγιστη σχέση συμπίεσης του κινητήρα όπου δεν σημειωνόταν κτύπημα, και τα προβλήματα λόγω κτυπήματος που προκλήθηκαν στις μηχανές το 1926 ο Graham Edgar πρότεινε δύο υδρογονάνθρακες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως μέτρα αναφοράς μέγιστης και ελάχιστης αντικροτικότητας. Το ισοοκτάνιο (ή αλλιώς 2,2,4 τριμεθυλοπεντάνιο), που παρουσίαζε πολύ αυξημένη αντικροτική ικανότητα επιλέχθηκε ως μέγιστο και το κ-επτάνιο, που παρουσίαζε άσχημη αντικροτική ικανότητα επιλέχθηκε ως ελάχιστο. Ο λόγος που επιλέχθηκαν αυτοί οι δύο υδρογονάνθρακες είναι τα παρόμοια χαρακτηριστικά πτητικότητας που παρουσιάζουν και πιο συγκεκριμένα το σημείο ζέσεως (99,3°C για το ισοοκτάνιο και 98,4°C για το κ-επτάνιο). Ως **αριθμός οκτανίου**, λοιπόν, ορίστηκε το επί τοις εκατό κατ' όγκο ποσοστό ισοοκτανίου που περιέχεται σε ένα δυαδικό μίγμα ισοοκτανίου και κ-επτανίου που παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το εξεταζόμενο δείγμα καυσίμου. Για παράδειγμα ένα καύσιμο με αριθμό οκτανίου 85 παρουσιάζει ίδια αντικροτική ικανότητα με ένα μίγμα με 85% ισοοκτάνιο και 15% κ-επτάνιο. Αυτή η μέθοδος μέτρησης της αντικροτικής ικανότητας καθιερώθηκε ως επίσημη μέθοδος από το 1929.

Για να υπάρχουν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα η μέτρηση του αριθμού οκτανίου πραγματοποιείται με βάση δύο διαφορετικές μεθόδους. Η πρώτη αποτελεί την ερευνητική μέθοδο (Research Octane Number ή **RON**) και σχετίζεται με την οδήγηση σε ήπιες συνθήκες και χαμηλές στροφές, ενώ η δεύτερη αποτελεί την μέθοδο κινητήρα (Motor Octane Number ή **MON**) που σχετίζεται καλύτερα με την οδήγηση σε υψηλές στροφές και τις μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Η πιο κοινή μέθοδος από τις δύο είναι αυτή του **RON**. Πέρα από τις παραπάνω μεθόδους, στις Η.Π.Α ορίζεται ένα ακόμη μέγεθος που ονομάζεται Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index, AI) που αποτελεί τον μέσο όρο του RON και του MON. Τέλος, ορίζεται ένα ακόμη μέγεθος, η **ευαισθησία**, που αποτελεί την διαφορά μεταξύ RON και MON. [1]

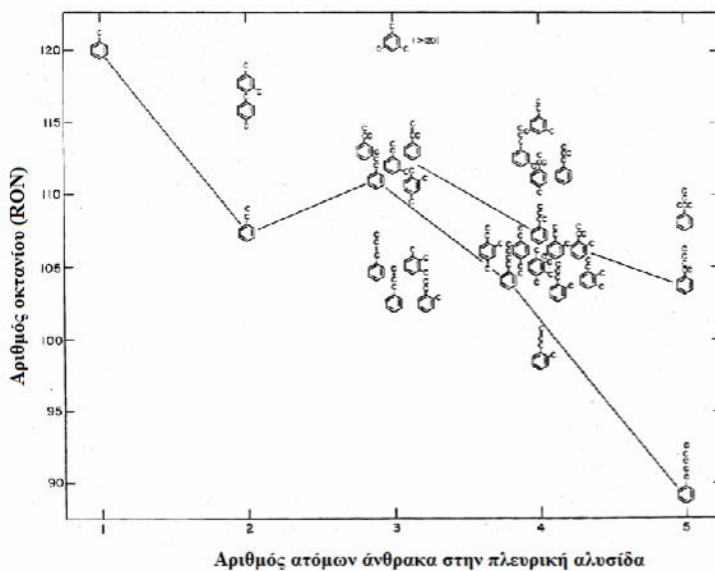
2.3.2.2 Αντικροτικότητα των επιμέρους συστατικών των βενζινών

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, η αντικροτικότητα αποτελεί μια αρκετά σημαντική ιδιότητα των βενζινών και εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται σε αυτές. Μια γενική κατάταξη της αντικροτικότητας των συστατικών που μπορεί να γίνει είναι η εξής:

αρωματικά>ισοπαραφίνες>ναφθένια>ολεφίνες>παραφίνες

Γενικότερα η συσχέτιση της αντικροτικότητας των συστατικών συναρτήσει των μεταβολών στο μέγεθός τους μπορεί να συνοψιστεί σε 5 προτάσεις:

- Για τις παραφίνες, η αύξηση του μεγέθους του μορίου συνεπάγεται μείωση του αριθμού οκτανίου για ίδιο βαθμό διακλάδωσης, ενώ ο αυξανόμενος βαθμός διακλάδωσης οδηγεί σε αύξηση της αντικροτικότητας.
- Για τις ολεφίνες, η αύξηση του μήκους της αλυσίδας αυξάνει τον αριθμό οκτανίου και για τις διολεφίνες, οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα από τους διπλούς ή τους μεμονωμένους.
- Τα ναφθένια παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις παραφίνες και πιο συγκεκριμένα, ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα παρουσιάζουν αύξηση του αριθμού οκτανίου.
- Οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν γενικά μικρή τάση για κτύπημα, ενώ η αύξηση της διακλάδωσης του υποκαταστάτη μειώνει τον αριθμό οκτανίου.
- Τέλος, όπως έχει αποδειχθεί, όταν ελαττώνεται το τελικό σημείο απόσταξης ο αριθμός οκτανίου αυξάνεται. [1]



Σχήμα 5: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου σε σχέση με τον βαθμό διακλάδωσης στις αρωματικές ενώσεις

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο αριθμός οκτανίου κάποιων από τους υδρογονάνθρακες που αναφέρθηκαν παραπάνω:

Πίνακας 4: Αριθμός οκτανίου συνηθέστερων υδρογονανθράκων

Υδρογονάνθρακες	Αριθμός Οκτανίου	
	RON	MON
<u>Κανονικές παραφίνες</u>		
Πεντάνιο	61,7	61,9
Εξάνιο	24,8	26
Επτάνιο	0	0
Οκτάνιο	-19	-15
Εννεάνιο	-17	-20
<u>Ισοπαραφίνες</u>		
2-Μέθυλο βουτάνιο (ισοπεντάνιο)	92,3	90,3
2-Μέθυλο εξάνιο (ισοεπτάνιο)	42,4	46,4
2-Μέθυλο επτάνιο (ισοοκτάνιο)	21,7	23,8
2,4-Διμέθυλο εξάνιο	65,2	69,9
2,2,4-Τριμέθυλο πεντάνιο ("ισοοκτάνιο")	100	100
<u>Ολεφίνες</u>		
1-Πεντένιο	90,9	77,1
1-Οκτένιο	28,7	34,7
3-Οκτένιο	72,5	68,1
4-Μέθυλο-1-πεντένιο	95,7	80,9
<u>Αρωματικά</u>		
Βενζόλιο		114,8
Τολουόλιο	120,1	103,5

2.3.3. Πτητικότητα βενζινών

Η πτητικότητα αποτελεί μία από τις βασικότερες ιδιότητες ενός καυσίμου άρα και της βενζίνης. Από την στιγμή που η βενζίνη δεν αποτελείται από ένα συστατικό αλλά αποτελεί μίγμα, όπως είναι φυσικό δεν μπορεί να υπάρξει ένα μόνο σημείο βρασμού αλλά μια καμπύλη με αρχικό και τελικό σημείο βρασμού τα οποία διαφέρουν κατά 170°C περίπου.

Η πτητικότητα των επιμέρους συστατικών της βενζίνης μπορεί να επηρεάσει την συμπεριφορά της μέσα στον θάλαμο καύσης. Η πτητικότητα χωρίζεται -με βάση την αυξανόμενη θερμοκρασία βρασμού των επιμέρους συστατικών- σε *μετωπική, πτητικότητα μέσου κλάσματος και πτητικότητα ουράς*. Η πρώτη, επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, ενώ η δεύτερη τον χρόνο θέρμανσης και την λειτουργία σε χαμηλές στροφές καθώς και την τάση να σχηματίζεται πάγος σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών. Τέλος, η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με την οικονομία του καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. [1], [36]

2.3.4 Τάση ατμών βενζινών

Αφού όπως προαναφέρθηκε η βενζίνη δεν είναι καθαρή ένωση αλλά μίγμα, η τάση ατμών δεν μπορεί να μετρηθεί όπως στις ενώσεις. Για τον λόγο αυτό προσδιορίζεται η τάση ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure ή αλλιώς **RVP**) και η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η ASTM D-323.

Η τάση ατμών αποτελεί επίσης ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα τόσο για περιβαλλοντικούς λόγους όσο και για λόγους ασφαλείας. [1], [27]

Να σημειωθεί ότι εάν υγρό και ατμός βρίσκονται σε ισορροπία τότε ισχύουν ότι:

- το υγρό είναι κορεσμένο και βρίσκεται στο σημείο φυσαλίδας
- ο ατμός είναι κορεσμένος και βρίσκεται στο σημείο δρόσου
- η πίεση είναι η τάση ατμών
- η θερμοκρασία είναι η θερμοκρασία βρασμού [19]

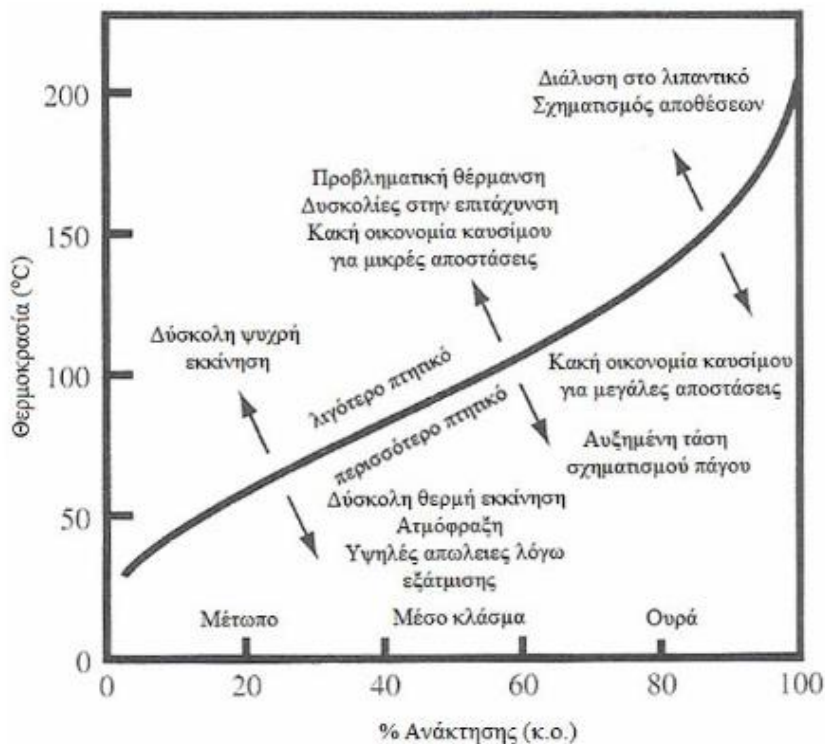
2.3.5. Απόσταξη βενζινών

Ουσιαστικά με τον όρο απόσταξη βενζινών εννοείται η κλασμάτωση ενός δείγματος βενζίνης. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρύτερα για την απόσταξη των βενζινών είναι η ASTM D-86. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, η κλασμάτωση επιτυγχάνεται σε μια θεωρητική βαθμίδα, καθώς 100 ml βενζίνης θερμαίνονται κάτω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι οι θερμοκρασίες που αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά της προς ανάλυσης βενζίνης. Επίσης, ένα άλλα αποτελέσματα που μπορούν να ληφθούν είναι τα ποσοστά της βενζίνης που έχουν συλλεχθεί ή εξατμιστεί για συγκεκριμένες θερμοκρασίες (συνήθως 50 °C, 70 °C ,100 °C και 150°C).

Προφανώς λοιπόν, οι καμπύλες απόσταξης βενζινών διαφορετικής σύστασης θα είναι σημαντικά διαφορετικές. Για παράδειγμα, μια βενζίνη η οποία περιέχει συστατικά τα οποία αποστάζουν σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή θα έχει πεπλατυσμένη μορφή, ενώ μια βενζίνη η οποία περιέχει συστατικά με χαμηλή αλλά και συστατικά με υψηλή πτητικότητα θα παρουσιάζει απότομη αύξηση στο μέσο περίπου της καμπύλης.

Η καμπύλη απόσταξης μιας βενζίνης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο που καθορίζει την ικανότητα μια βενζίνης να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρα και πρέπει να μας εξασφαλίζει δύο βασικές προϋποθέσεις. Πρώτον ότι δεν θα γίνεται υπερβολική εξάτμιση της βενζίνης σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα στον κινητήρα (για λόγους ασφάλειας και οικονομίας) και δεύτερον ότι θα πραγματοποιείται η εξάτμιση της επιθυμητής ποσότητας βενζίνης, ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορη θέρμανση του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με τα παραπάνω γίνεται κατανοητό, ότι μια καμπύλη απόσταξης πρέπει να βρίσκεται μέσα σε κάποια όρια ώστε να έχουμε ομαλή λειτουργία του κινητήρα τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως φαίνεται και στο διάγραμμα παρακάτω. [1]



Σχήμα 6: Μεταβολή ιδιοτήτων καυσίμου σε σχέση με την μορφή της καμπύλης απόσταξης

2.3.6 Πυκνότητα βενζινών

Η πυκνότητα ενός καυσίμου, όπως και οποιασδήποτε άλλης ουσίας, είναι ο λόγος της μάζας του καυσίμου ως προς τον αντίστοιχο όγκο του. Αντίστοιχα, ορίζεται και το ειδικό βάρος των βενζινών ως ο λόγος της πυκνότητας τους προς την πυκνότητα του νερού. Συνήθως, η θερμοκρασία που μετρείται η πυκνότητα είναι οι 15°C.

Οι περισσότερες βενζίνες έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 0,72 – 0,78 g/ml. Οι διαφορές αυτές οφείλονται στα συστατικά που υπάρχουν στην προς εξέταση βενζίνη. Γενικά, η πυκνότητα των επιμέρους υδρογονανθράκων που υπάρχουν μέσα στην βενζίνη φαίνεται παρακάτω [1]:

Παραφίνες<Ολεφίνες<Ναφθένια<Αρωματικά

2.3.7 Υπόλοιπες ιδιότητες βενζινών

- ❖ Λόγος ατμών-υγρού: Ο λόγος ατμών-υγρού παρουσιάζει ενδιαφέρον γιατί προσδιορίζει τον όγκο της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και συγκεκριμένη θερμοκρασία. Συνήθως ενδιαφέρει η θερμοκρασία που επιτυγχάνεται ένας συγκεκριμένος λόγος ατμών-υγρού.
- ❖ Σύσταση: Με τον όρο σύσταση εννοείται κυρίως την περιεκτικότητα της βενζίνης σε συστατικά (βενζόλιο, ολεφίνες, κτλ) που πρέπει να βρίσκεται κάτω από συγκεκριμένα όρια, είτε για περιβαλλοντικούς, είτε για άλλους λόγους.
- ❖ Περιεκτικότητα σε θείο: Η παρουσία του θείου είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους και επειδή συμβάλλει στην δημιουργία αποθέσεων στον θάλαμο καύσης. Συνήθως, η περιεκτικότητα του θείου είναι κάτω από 10 mg/kg. Το θείο βρίσκεται σε διάφορες μορφές μέσα στη βενζίνη όπως ως μερκαπτάνες ή σουλφίδια. Οι μερκαπτάνες απομακρύνονται συνήθως με διεργασίες γλύκανσης.
- ❖ Κομμώδεις ουσίες: Οι κομμώδεις ουσίες παράγονται από την οξείδωση και τον πολυμερισμό των ολεφινών και των διολεφινών και συνήθως είναι αδιάλυτες στο καύσιμο. Δίνουν μια ένδειξη της τάσης για σχηματισμό αποθέσεων στον θάλαμο καύσης του κινητήρα και τις βαλβίδες.
- ❖ Αριθμός Βρωμίου: Ο αριθμός βρωμίου δίνει μια ένδειξη της περιεκτικότητας της βενζίνης σε ολεφινικές και διολεφινικές ενώσεις.
- ❖ Περιεκτικότητα σε νερό: Το νερό είναι ανεπιθύμητο με στο μίγμα της βενζίνης, καθώς μπορεί να δημιουργήσει διαβρώσεις στον κινητήρα και επιπλέον οφείλεται για τον σχηματισμό πάγου σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- ❖ Σταθερότητα στην οξείδωση: Η σταθερότητα μιας βενζίνης στην οξείδωση εξαρτάται κυρίως από την σύσταση της.
- ❖ Αγωγιμότητα: Η αγωγιμότητα μιας βενζίνης δείχνει την τάση της για φόρτιση από στατικό ηλεκτρισμό κατά την άντληση της και αυτό την καθιστά αρκετά σημαντική ιδιότητα. Η αγωγιμότητα εξαρτάται από την σύσταση της βενζίνης και από την παρουσία ή όχι οξυγονούχων συστατικών συστατικών.
- ❖ Διαβρωτικότητα: Τα προβλήματα που προκύπτουν από την διάβρωση, δεν είναι μόνο προβλήματα φθοράς του εξοπλισμού, αλλά και το γεγονός ότι τα μέταλλα που αποσπώνται λειτουργούν καταλυτικά σε αντιδράσεις οξείδωση με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αποθέσεων. Η διάβρωση εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε νερό, την περιεκτικότητα σε θείο καθώς και τα οξυγονούχα συστατικά.

- ❖ Θερμογόνος δύναμη: Η θερμογόνος δύναμη είναι το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται από την καύση μιας μονάδας μάζας καυσίμου. Χωρίζεται σε ανώτερη (όταν οι υδρατμοί είναι σε υγρή κατάσταση) και κατώτερη (όταν οι υδρατμοί είναι σε αέρια κατάσταση). Η θερμογόνος δύναμη είναι αρκετά σημαντική ιδιότητα καθώς από αυτή μπορεί να υπολογιστεί ο βαθμός απόδοσης και η οικονομία του καυσίμου.
- ❖ Επιφανειακή τάση: Η επιφανειακή τάση επηρεάζει τη ροή της βενζίνης μέσα από ακροφύσια, και η αύξηση της προκαλεί μείωση της ροής μάζας. Ακόμα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της επιφανειακής τάσης.
- ❖ Ιξώδες: Το ιξώδες των βενζινών σε συνήθη θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 0,6 cSt. Αν αυξηθεί υπερβολικά το ιξώδες δεν επιτρέπεται η ροή της απαιτούμενης ποσότητας βενζίνης και κατά συνέπεια δημιουργείται φτωχό μίγμα. [1] , [2]

2.4 Οξυγονούχα συστατικά

2.4.1 Γενικά για τα οξυγονούχα συστατικά

Η ανάγκη για την προσθήκη κατάλληλων ουσιών στο μίγμα των κλασμάτων από τις διυλιστηριακές διεργασίες δεν είναι πρόσφατη. Οξυγονούχα συστατικά και κυρίως αλκοόλες χρησιμοποιούνταν στην βενζίνη από τη δεκαετία 70 ώστε να αντικαταστήσουν τα πρόσθετα μολύβδου που δημιουργούσαν προβλήματα και ήταν τοξικά. Ο σκοπός της χρήσης των οξυγονούχων συστατικών είναι να αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου στο μίγμα των κλασμάτων που προέρχονται από τις διεργασίες του διυλιστηρίου.

Είναι αρκετές οι οξυγονούχες ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν αρκετά οι *μεθανόλη (MeOH)* και η *αιθανόλη (EtOH)* λόγω της σχετικής 'αφθονίας' τους σε σχέση με άλλες ενώσεις αλλά και γιατί είχαν χρησιμοποιηθεί ξανά στο παρελθόν. Άλλες αλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η *ισοπροπανόλη (IPA)*, η *τριτοταγής βουτανόλη (TBA)* και διάφορα μίγματα τους.

Πέρα από τις αλκοόλες τελευταία έχουν χρησιμοποιηθεί και αρκετοί αιθέρες σαν οξυγονούχα πρόσθετα, όπως ο *μεθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE)*, ο *τριτοταγής-αμυλο-μεθυλαιθέρας (TAME)*, και ο *αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE)* όπως και μεταξύ τους μίγματα. Όπως θα φανεί παρακάτω οι αιθέρες έχουν κάποια πλεονεκτήματα απέναντι στις αλκοόλες.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, οι οξυγονούχες ενώσεις δεν είναι τοξικές όπως ο μόλυβδος και προτιμήθηκαν. Πέρα από αυτό όμως άλλα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι :

- Χαμηλότερες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα
- Μειωμένες εκπομπές των άκαυστων υδρογονανθράκων
- Μειωμένη περιεκτικότητα όζοντος στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας σε περιοχές με αυξημένο πληθυσμό υπό συγκεκριμένες κλιματολογικές συνθήκες
- Οι περισσότερες βενζίνες που παράγονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης FCC περιέχουν σχετικά πτητικές ολεφίνες όπως το ισοβουτυλένιο και το ισοαμυλένιο. Αυτές οι ενώσεις είναι από τις πιο δραστικές στο σχηματισμό όζοντος όταν εξατμίζονται. Η αντίδραση

αυτών των ολεφινών με αλκοόλες προς παραγωγή αιθέρων μειώνει την πτητικότητα της βενζίνης και αυξάνει τον αριθμό οκτανίου.

Στα παραπάνω πλεονεκτήματα αξίζει να προστεθεί και η δυνατότητα των οξυγονούχων συστατικών να προέλθουν από ανανεώσιμες φυσικές πρώτες ύλες. Πάνω σε αυτό το κομμάτι έχει επικεντρωθεί πολύ σημαντική έρευνα από διάφορα εργαστήρια και επιτροπές (Διεθνής Επιτροπή Ενέργειας, IEA).

Σήμερα, στην Βραζιλία - κυρίως- αλλά και στις Η.Π.Α. σε μικρότερο βαθμό πραγματοποιείται εκτενώς η άμεση ανάμειξη της βενζίνης με βιοαιθανόλη που παράγεται από την ζύμωση αγροτικών και γεωργικών προϊόντων, όπως το ζαχαροκάλαμο, το καλαμπόκι κ.α. Στην Ευρώπη ωστόσο, η ανάμειξη δεν είναι τόσο διαδεδομένη προς το παρόν, εντούτοις εξετάζεται διεξοδικά η παραγωγή βιοαιθανόλης από ζαχαρότευτλα, ζαχαρούχο σόργο και δημητριακά.

Πέρα από τα πλεονεκτήματα, όμως, η χρήση οξυγονούχων συστατικών συνεπάγεται κάποια μειονεκτήματα και για τον λόγο αυτό έχουν θεσπιστεί κάποια όρια μέσα στα οποία πρέπει να βρίσκεται η περιεκτικότητα τους μέσα στο καύσιμο. Οι λόγοι αυτοί είναι κυρίως:

- Η μείωση της θερμογόνου δύναμης που επιφέρει το οξυγόνο
- Οι αλληλεπιδράσεις των οξυγονούχων με τα υλικά του συστήματος τροφοδοσίας του καυσίμου

Ένα επιπλέον μειονέκτημα της εκτεταμένης χρήσης οξυγονούχων προσθέτων είναι ότι συχνά το κόστος αλλά και οι εκπομπές ρύπων για την μετατροπή ισοβουτυλενίου σε αλκοόλες και αιθέρες σε ένα διυλιστήριο είναι μεγαλύτερα από την διεργασία της αλκυλίωσης του ισοβουτυλενίου. Αυτά τα προβλήματα λύνονται ως ένα βαθμό με την συνεχώς αυξανόμενη χρήση βιοαλκοολών αντί για βιομηχανικά παραγόμενες αλκοόλες.

Συμπερασματικά, οι κυριότεροι τρόποι αντιμετώπισης για τη χρήση οξυγονούχων συστατικών σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από αυτές που επιτρέπουν τα σημερινά πρότυπα είναι:

1. Οι κατάλληλες τροποποιήσεις των οχημάτων, κατά κύριο λόγο στο σύστημα τροφοδοσίας αλλά και στα υλικά κατασκευής, ώστε να λαμβάνονται υπόψη η επίδραση του οξυγόνου και να μην παρατηρούνται προβλήματα στον κινητήρα
2. Η βελτίωση της εναλλαξιμότητας στη χρήση βενζινών που περιέχουν οξυγονούχα και βενζινών που αποτελούνται μόνο από υδρογονάνθρακες κάτι που δεν συμβαίνει καθώς το οξυγόνο επηρεάζει τις ιδιότητες της βενζίνης όπως θα δούμε παρακάτω. [1], [2], [31]

2.4.2 Ιδιότητες των οξυγονούχων συστατικών

Οι αιθέρες και οι αλκοόλες είναι, λοιπόν, οι οξυγονούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως οξυγονούχα συστατικά. Η αρχή έγινε με χρήση αλκοολών – μεθανόλη και αιθανόλη- καθώς η διαθεσιμότητα του ήταν μεγαλύτερη και είχαν χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν. Εντούτοις, με το πέρασμα του χρόνου ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται αιθέρες σαν πρόσθετα είτε μόνοι τους είτε

συμπληρωματικά των αλκοολών. Ο λόγος είναι ότι οι αιθέρες παρουσιάζουν πιο επιθυμητά χαρακτηριστικά καύσης και ανάμειξης από τις αλκοόλες.

Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα των αιθέρων έναντι των αλκοολών είναι ότι έχουν αρκετά χαμηλότερη τάση ατμών ανάμειξης. Είναι πολύ σημαντικό η τάση ατμών του τελικού μίγματος βενζίνης να διατηρείται κάτω από τα 60 kPa RVP καθώς σε υψηλότερες τιμές αυξάνονται σημαντικά οι απώλειες υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα. Η υψηλή περιεκτικότητα αέριων υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα είναι ιδιαίτερα επιβλαβής καθώς αντιδρούν με τα οξειδία του αζώτου και υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας συνεισφέρουν στην δημιουργία όζοντος.

Ο λόγος που η αιθανόλη έχει μεγαλύτερη τάση ατμών από τους αιθέρες οφείλεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη δημιουργεί αζεότροπα ελαχίστου με ορισμένους υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Αντίθετα, οι αιθέρες σχηματίζουν αρκετά λιγότερα αζεότροπα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνουν την τάση ατμών αντί να την αυξάνουν. [1] , [2]

Παρακάτω παρατίθεται ένας συνοπτικός πίνακας με τις πιο σημαντικές ιδιότητες των πλέον χρησιμοποιούμενων οξυγονούχων συστατικών.

Πίνακας 5: Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών

	MeOH	EtOH	IPA	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Πυκνότητα	0.796	0.794	0.789	0.791	0.747	0.746	0.77
Μοριακό βάρος	32.04	46.07	-	-	88.15	102.18	102.18
Διαλυτότητα σε νερό	100	100	100	100	1.4	0.6	0.4
Τάση ατμών (kPa)	31.7	16.5	8.8	8.8	55	27.6	10.3
Τάση ατμών ανάμειξης (kPa)	410+	131	-	-	55	27.6	20.7
Σημείο βρασμού, °C	64	78	-	-	55	72	86
RON	112	112	99	117	110	112	108
MON	91	95	90	105	101	97	96
Αριθμός Οκτανίου, (R+M)/2	102	104	95	111	106	105	102
O₂, % κ.β.	50	33.7	-	-	18.2	15.7	15.7
Θερμογόνος δύναμη (kJ/kg)	19934	26749	30936	33215	35122	36495	36495

2.4.3 Επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων στις ιδιότητες της βενζίνης

Η προσθήκη οξυγονούχων επηρεάζει όπως είναι φυσικό τις ιδιότητες του μίγματος των υδρογονανθράκων που προέρχονται από τις διυλιστηριακές διεργασίες. Κατωτέρω γίνεται αναφορά στο πως θα μεταβληθούν ο αριθμός οκτανίου, η τάση ατμών, η καμπύλη απόσταξης, ο λόγος ατμών-υγρού, η πυκνότητα και η διαλυτότητα στο νερό.

2.4.3.1 Αριθμός οκτανίου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο λόγος για τον οποίο προστίθενται οξυγονούχα συστατικά ουσιαστικά είναι για να αυξηθεί ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης. Ωστόσο, είναι αρκετά δύσκολο να δοθούν απόλυτες τιμές αυτών των συστατικών καθώς το πόσο μεταβάλλουν τον τελικό αριθμό οκτανίου εξαρτάται κυρίως από την σύσταση της βενζίνης.

Ωστόσο ένας τυπικός πίνακας του αριθμού οκτανίου ανάμιξης των οξυγονούχων συστατικών είναι ο ακόλουθος:

Πίνακας 6: Αριθμός οκτανίου ανάμιξης οξυγονούχων συστατικών

	BRON	BMON
Μεθανόλη	127-136	99-104
Αιθανόλη	120-135	100-106
Ισοπροπανόλη	117-133	93-97
τ-Βουτανόλη	104-110	90-98
Μεθανόλη/TBA 50/50	115-123	96-104
MTBE	115-123	98-105
ETBE	110-115	85-96
TAME	111-116	108-103

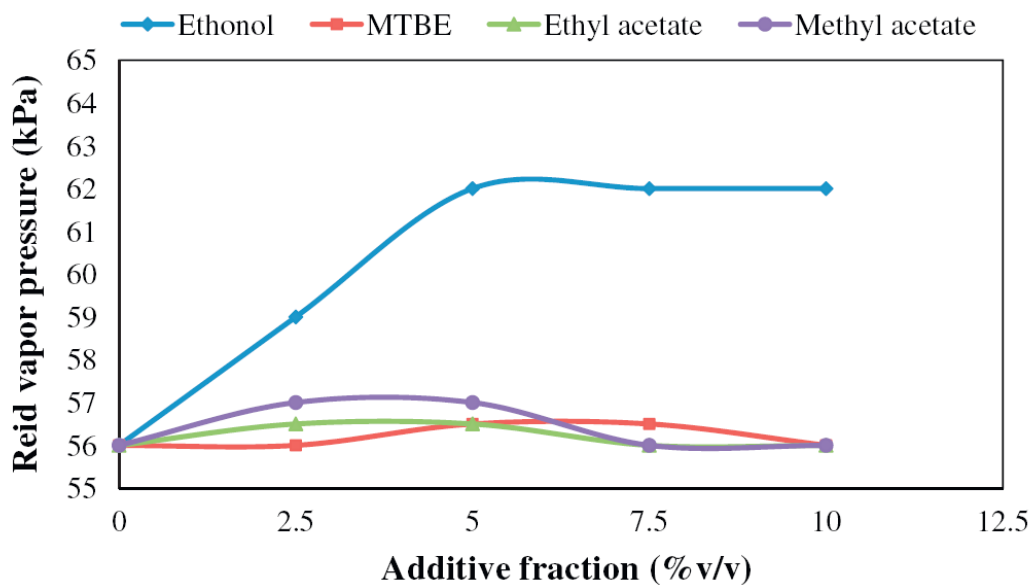
Είναι εμφανές ότι ο αριθμός οκτανίου των αλκοολών είναι μεγαλύτερος και αυτό πιθανότατα οφείλεται στην μεγαλύτερη ανά μόριο περιεκτικότητα των αλκοολών σε οξυγόνο. Επίσης φαίνεται ότι η ευαισθησία (RON-MON) είναι αρκετά μεγάλη. Πιο συγκεκριμένα, στις αλκοόλες γι' αυτό ευθύνεται το γεγονός ότι η μέτρηση του MON έχει σταθερή θερμοκρασία εισαγωγής του μίγματος και έτσι δεν εμφανίζονται τα πλεονεκτήματα της γρήγορης εξάτμισης του, καθώς ψύχουν τον αέρα. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι μέτρηση του αριθμού οκτανίου με τις μεθόδους ASTM γίνεται μόνο όταν η περιεκτικότητα της βενζίνης σε οξυγονούχα είναι εντός προδιαγραφών. [1] , [6], [11]

2.4.3.2 Τάση ατμών

Μία από τις ιδιότητες που φαίνεται να επηρεάζεται περισσότερο από την προσθήκη οξυγονούχων συστατικών είναι η τάση ατμών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σχηματισμός αζεοτρόπων λόγω της ανάμιξης μια αλκοόλης με την βενζίνη αυξάνει την τάση ατμών του τελικού μίγματος. Η μεθανόλη, ειδικότερα, την αυξάνει τόσο πολύ, καθιστώντας απαγορευτική την χρήση του βουτανίου που παράγεται κατά την ατμοσφαιρική απόσταξη ως συστατικό της βενζίνης. Στο σημείο αυτό υπενθυμίζεται ότι το βουτάνιο αν και πολύ πτητικό έχει αρκετά καλή αντικροτική ικανότητα. Ωστόσο, η χρήση τ-βουτανόλης σαν συνδιαλύτη με την μεθανόλη μπορεί να μειώσει κάπως την τελική τάση ατμών.

Από την άλλη, οι αιθέρες αφού όπως αναφέρθηκε μειώνουν την τάση ατμών –λόγω των λιγότερων αζεοτρόπων που σχηματίζουν με τα συστατικά της βενζίνης- ευνοούν την χρήση του βουτανίου στο τελικό μίγμα. [1] , [6], [11]

Μια γραφική απεικόνιση της επίδρασης κάποιων οξυγονούχων συστατικών στην τάση ατμών φαίνεται παρακάτω:



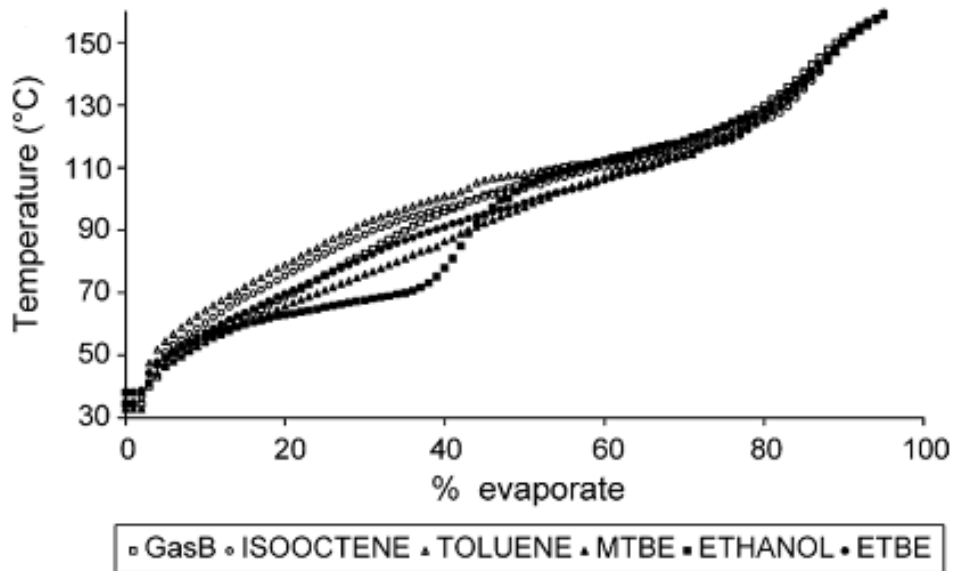
Σχήμα 7: Μεταβολή της τάσης ατμών της βενζίνης λόγω της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών

2.4.3.3 Καμπύλη απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης μιας βενζίνης μεταβάλλεται και αυτή μετά την προσθήκη οξυγονούχων. Πιο συγκεκριμένα, τα αζεότροπα που δημιουργούνται από την προσθήκη των αλκοολών προκαλούν μια ιδιαίτερη επίδραση της καμπύλης. Σε αλκοόλες με χαμηλό μοριακό βάρος η επίδραση είναι πιο έντονη και σε χαμηλότερα θερμοκρασιακά σημεία, ενώ όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος η επίδραση μειώνεται και μετατοπίζεται σε υψηλότερα σημεία.

Από την άλλη, οι αιθέρες -με τα λιγότερα αζεότροπα κατά την ανάμιξη με την βενζίνη- δεν επηρεάζουν κάποιο συγκεκριμένο σημείο της καμπύλης, μπορούν ωστόσο να κάνουν το τελικό μίγμα περισσότερο ή λιγότερο πτητικό, ανάλογα με τον τύπο της βενζίνης. [1] , [6], [11]

Οι μεταβολές που προκύπτουν κατά την προσθήκη διάφορων οξυγονούχων σε μία βενζίνη παρουσιάζονται παρακάτω:

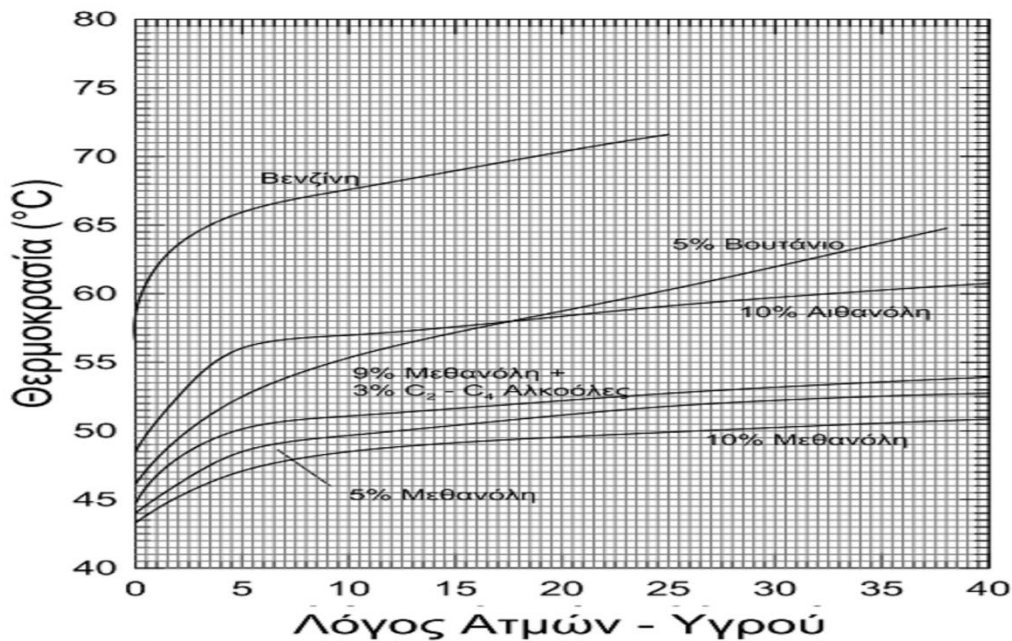


Σχήμα 8: Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης της βενζίνης λόγω της προσθήκης οξυγονούχων

2.4.3.4 Λόγος ατμών-υγρού

Με δεδομένες τις μεταβολές που παρατηρούνται τόσο στην τάση ατμών όσο και στην καμπύλη απόσταξης από τη δημιουργία αζεότροπων λόγω της προσθήκης αλκοολών, όπως ήταν αναμενόμενο ο λόγος ατμών-υγρού αυξάνει με την προσθήκη αλκοολών. [1]

Παρακάτω παρουσιάζεται η επίδραση στο λόγο ατμών-υγρού κατά την προσθήκη οξυγονούχων:



Σχήμα 9: Μεταβολή του λόγου ατμών-υγρού κατά την προσθήκη οξυγονούχων

2.4.3.5 Πυκνότητα

Θα αναμενόταν η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών να επιδρά γραμμικά στην πυκνότητα του τελικού μίγματος. Πολλές φορές όμως, στις αλκοόλες η επίδραση αυτή είναι μη γραμμική γιατί ο τελικό όγκος είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των επιμέρους όγκων των συστατικών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η πυκνότητα του τελικού μίγματος να είναι μικρότερη (αφού η πυκνότητα ορίζεται ως ο λόγος μάζας ανά όγκο) από αυτή που θα υπολογιζόταν γραμμικά. Για παράδειγμα, η 5% τ-βουτανόλη έχει πυκνότητα ανάμιξης 0.75 g/ml αντί για 0,785 g/ml που θα υπολογιζόταν. Αυτή η συμπεριφορά όμως δεν παρατηρείται στους αιθέρες. [1]

2.4.3.6 Διαλυτότητα στο νερό

Το γεγονός ότι η μεθανόλη και η αιθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμα με τον νερό έχει ως αποτέλεσμα τα δύο συστατικά αυτά να απομακρύνονται όταν έρθουν σε επαφή με το νερό. Το αποτέλεσμα αυτού του διαχωρισμού είναι η δημιουργία δύο στοιβάδων. Η κάτω στοιβάδα είναι πλούσια σε αλκοόλη ενώ η πάνω πλούσια σε βενζίνη. Ο διαχωρισμός αυτός έχει αρνητικές επιπτώσεις καθώς η βενζίνη χάνει τον αριθμό οκτανίου που προσφέρουν οι αλκοόλες και μπορεί να τεθεί εκτός προδιαγραφών. Ακόμα, επειδή το μίγμα αλκοόλης-νερού έχει χαμηλότερη πυκνότητα, εισέρχεται ευκολότερα στον κινητήρα και η παρουσία του νερού θα έχει ως αποτέλεσμα να σταματήσει η λειτουργία του. [1]

Η ανοχή ενός μίγματος βενζίνης/αλκοόλης σε νερό εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Αυτές είναι:

- Τα μίγματα αιθανόλης/βενζίνης έχουν μεγαλύτερη ανοχή από αυτά μεθανόλης/βενζίνης
 - Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την ανοχή σε νερό
 - Η αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά αυξάνει την ανοχή σε νερό
- Η παρουσία συνδιαλύτη έχει επίσης θετική επίδραση (αιθέρες)

2.5 Προδιαγραφές βενζινών

Σήμερα στην Ελλάδα διατίθενται από τα πρατήρια καυσίμων τρεις τύποι βενζινών:

1. Η απλή αμόλυβδη βενζίνη (με αριθμό οκτανίου τουλάχιστον 95)
2. Η αμόλυβδη βενζίνη αυξημένου αριθμού οκτανίου (με αριθμό οκτανίου τουλάχιστον 100)
3. Η βενζίνη LRP (ουσιαστικά πρόκειται για την πρώην μολυβδωμένη βενζίνη μόνο που τα πρόσθετα μολύβδου έχουν αντικατασταθεί από πρόσθετα καλίου)

Η Ελλάδα μαζί με πολλές άλλες χώρες είναι μέλη ενός ευρωπαϊκού οργανισμού (CEN), άρα οι προδιαγραφές των ελληνικών βενζινών της εναρμονίζονται με τις ευρωπαϊκές οδηγίες. Μέχρι πρόσφατα αυτές ενέπιπταν με το πρότυπο EN 228:2008, οι προσπάθειες ωστόσο για αυξημένη χρήση των βιοκαυσίμων οδήγησαν σε ένα νέο πρότυπο, το EN 228:2012. Σύμφωνα με αυτό, οι απλές αμόλυβδες βενζίνες χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες: μία με μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα 2,7% κ.β και μια άλλη με μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγονούχα 3,7% κ.β. Οι μόνες διαφορές που εντοπίζονται στις προδιαγραφές των βενζινών με αυξημένο αριθμό οκτανίου, είναι προφανώς ο ελάχιστος αριθμός οκτανίου, η πυκνότητα και η παρουσία του ιχνηθέτη. Στο σημείο αυτό αξίζει να

σημειωθεί ότι οι προδιαγραφές για τις βενζίνες αυξημένου αριθμού οκτανίου δεν προβλέπονται από τον διεθνή οργανισμό αλλά από το ελληνικό κράτος.

Πέρα από τον παραπάνω διαχωρισμό, οι βενζίνες χωρίζονται σε διαφορετικές κλάσεις ανάλογα με την ημερομηνία που δίνονται στην αγορά κατά την διάρκεια του έτους. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ώστε να μεγιστοποιείται η ασφάλεια κάτω από οποιεσδήποτε καιρικές συνθήκες. Οι κλάσεις αυτές είναι για την χώρα μας:

- Κλάση A: 1/5 - 30/9
- Κλάση C: 1/11 - 31/3
- Κλάση C1: 1/4-30/4 και 1/10 - 31/10

Οι κυριότερες διαφορές ανάμεσα στις κλάσεις αυτές, τοποθετούνται στην πτητικότητα των βενζινών (τάση ατμών) καθώς αυτή επηρεάζεται περισσότερο κατά την αλλαγή των καιρικών συνθηκών. Τέλος, να σημειώσουμε ότι η κλάση C1 είναι μεταβατική ανάμεσα στην καλοκαιρινή (κλάση A) και την χειμερινή (κλάση C). [1], [4], [5]

Παρακάτω παρατίθεται πίνακες με τις ελληνικές προδιαγραφές των βενζινών:

Πίνακας 7: Προδιαγραφές βενζινών που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΑΜΟΛΥΒΔΗ	ΑΜΟΛΥΒΔΗ	ΑΜΟΛΥΒΔΗ	ΒΕΝΖΙΝΗ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟ ΜΟΛΥΒΔΟΥ, LRP
	ISO/EN	95 RON (2,7% οξυγόνο)	95 RON (3,7% οξυγόνο)	100RON	
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ 15 °C, kg/m ³	EN ISO 3675 EN ISO 12185	720-775	720-775	720-790	720-775
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 70 °C, %v/v	EN ISO 3405	A 20-48 C/C1 22-50	A 22-50 C/C1 24-52	A 10-48 C/C1 10- 50	A 20-48 C/C1 22-50
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 100 °C, % v/v		A 46-71 C/C1 46-71	A 46-72 C/C1 46-72	A 46-71 C/C1 46- 71	A 46-71 C/C1 46-71
ΑΠΟΣΤΑΞΗ 150 °C, % v/v min.		75	75	75	75
ΤΕΛΟΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ, °C max		210	210	210	210
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ, max. %v/v		2	2	2	2
ΧΡΩΜΑ	Οπτικά	ΑΧΥΡΟΚΙΤΡΙΝΟ	ΑΧΥΡΟΚΙΤΡΙΝΟ	ΑΧΥΡΟΚΙΤΡΙΝΟ	ΠΡΑΣΙΝΟ
ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΚΤΑΝΙΟΥ RON, min	EN 25164	95	95	100	96
ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΚΤΑΝΙΟΥ ΜΟΝ, min	EN 25163	85	85	87	85
ΜΟΛΥΒΔΟΣ, mg/l max.	EN 237	5	5	5	5
ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ, kPa	EN 13016-1	A 45-60 C/C1 50-80	A 45-60 C/C1 50- 80	A 45-60 C/C1 50-80	A 45-60 C/C1 50-80
ΘΕΙΟ, mg/kg max.	EN ISO 14596 EN ISO 8754 EN 24260	10	10	10	10

ΒΕΝΖΟΛΙΟ, % v/v max.	EN 12177 EN 238	1	1	1	1
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ, % v/v max.	EN 12177	35	35	35	35
ΟΛΕΦΙΝΕΣ, % v/v max.	EN 238	18	18	18	18
ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ, min.	EN ISO 7536	360	360	360	360
ΚΟΜΜΙΩΔΗ, mg/100ml max.	EN ISO 6246	5	5	5	5
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΚΟΥ max (3h στους 50°C)	EN ISO 2160	ΚΛΑΣΗ 1	ΚΛΑΣΗ 1	ΚΛΑΣΗ 1	ΚΛΑΣΗ 1
ΔΕΙΚΤΗΣ ΑΤΜΟΦΡΑΞΗΣ 10VP +7 E70 max.	ISO 3405 EN 13016-1	1050 ΚΛΑΣΗ C1	1064 ΚΛΑΣΗ C1	1050 ΚΛΑΣΗ C1	1050 ΚΛΑΣΗ C1
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚ. ΟΞΥΓΟΝΟΥ, %m/m max.	EN 1601 EN 13132	2,7	3,7	2,7	2,7
ΜΕΘΑΝΟΛΗ, % v/v max.	EN 1601 EN 13132	Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τις επιμέρους αναλογίες ανάμιξης από την στιγμή που πληρείται ο περιορισμός για την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.	3	Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τις επιμέρους αναλογίες ανάμιξης από την στιγμή που πληρείται ο περιορισμός για την περιεκτικότητα σε οξυγόνο.	3
ΑΙΘΑΝΟΛΗ, % v/v max.			10		5
ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ, % v/v max.			12		10
ΤΡΙΤΟΤ. ΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ, % v/v max.			15		7
ΙΣΟΒΟΥΤΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ, % v/v max.			15		10
ΑΙΘΕΡΕΣ (≥ 5 άτομα C), % v/v max,			22		15
ΑΛΛΕΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΕΣ, % v/v max.			15		10
ΚΑΛΙΟ		0	0	0	10-20

3. Βιο-αιθανόλη

3.1 Γενικά για τα βιοκαύσιμα

Με τον όρο *βιοκαύσιμα*, εννοούνται τα καύσιμα των οποίων πρώτη ύλη είναι η *βιομάζα* που περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς. Η βιομάζα ανάλογα από το που προέρχεται συναντάται σε δύο τύπους:

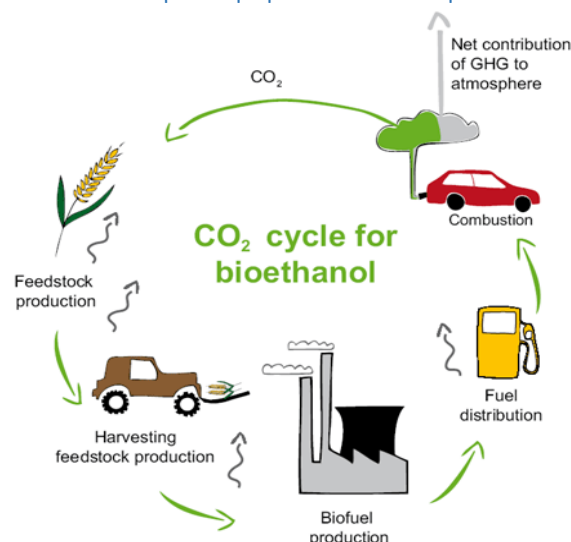
1. Τις υπολειμματικές μορφές βιομάζας και πιο συγκεκριμένα από αγροτικά και δασικά υπολείμματα, υπολείμματα γεωργικών/δασικών βιομηχανιών, απόβλητα κτηνοτροφίας, αστικά απόβλητα και το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων
2. Τις ενεργειακές καλλιέργειες που είτε την αποτελούν παραδοσιακές καλλιέργειες οι οποίες μπορούν να συνεισφέρουν στην παραγωγή βιοκαυσίμων ή ενέργειας, είτε αποτελείται από φυτά που δεν καλλιεργούνται προς το παρών εμπορικά αλλά το προϊόν τους προορίζεται για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν πεδίο έρευνας και ανάπτυξης τα τελευταία χρόνια σε όλο τον κόσμο. Ο λόγος είναι ότι παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα και μπορούν να προκύψουν αρκετά οφέλη- κυρίως περιβαλλοντικά- από την χρήση τους. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι:

- ✓ Η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου που σχετίζονται και με την ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του βιοκαυσίμου
- ✓ Η περιστολή της εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα με την χρήση των βιοκαυσίμων σαν καύσιμα μεταφοράς
- ✓ Η μείωση των τοξικών καυσαερίων που αποβάλλονται από τα οχήματα μεταφοράς
- ✓ Η μείωση της ενεργειακής εξάρτησης μας από το πετρέλαιο
- ✓ Η ανάπτυξη της γεωργίας

Από τα διάφορα βιοκαύσιμα που έχουν αναπτυχθεί, αυτά στα οποία η τεχνολογία έχει επικεντρωθεί περισσότερο είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. [8]

3.2 Γενικά για την βιο-αιθανόλη



Η βιοαιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη είναι μία άχρωμη αλκοόλη που παράγεται από τη βιοχημική διεργασία της ενζυμικής υδρόλυσης της βιομάζας και ζύμωσης των παραγόμενων σακχάρων. Κατά την καύση της απελευθερώνει ατμούς και ελάχιστη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, αποτελεί το πρώτο βιοκαύσιμο που χρησιμοποιήθηκε ποτέ σε μηχανή εσωτερικής καύσης από τον Χένρι Φόρντ το 1908.

Η βιοαιθανόλη αποτελεί ένα βιοκαύσιμο με υψηλή ενεργειακή απόδοση που μπορεί να υποκαθιστά την βενζίνη ή να αποτελεί βασικό συστατικό της. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 η μέγιστη περιεκτικότητα που μπορεί να προστεθεί σήμερα είναι 10%. Σήμερα όλα τα αυτοκίνητα μπορούν να χρησιμοποιήσουν E5 ή E10 (5% και 10% περιεκτικότητα σε βιοαιθανόλη αντίστοιχα) χωρίς καμία τροποποίηση ενώ σε κάποιες χώρες – Βραζιλία- χρησιμοποιούνται και μίγματα E85.

Οι δυνατές πηγές βιομάζας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή της αιθανόλης είναι όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι διάφορα δασικά κατάλοιπα όπως καυσόξυλα, υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κ.τ.λ. και διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα όπως υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, κλαδοδέματα και άλλα) και υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων). Επίσης χρησιμοποιούνται διάφορα ενεργειακά φυτά που διακρίνονται σε:

- Σακχαρούχα φυτά, όπως σακχαροκάλαμο, σακχαρότευτλο και γλυκό σόργο
- Αμυλούχα φυτά, όπως αραβόσιτος, σίτος και κριθή
- Λιγνινοκυτταρινούχα φυτά

Η επικρατούσα κατάσταση στον κόσμο – με 25.000 θανάτους καθημερινά λόγω λιμοκτονίας και κυρίως παιδιών – καθιστά σαφές ότι η χρήση εδώδιμων κλασμάτων για παραγωγή βιοκαυσίμων, παρά τα μεγάλα δυνητικά οφέλη, μπορεί να πλήξει την τροφική αλυσίδα και να αυξήσει επικίνδυνα τις τιμές των τροφίμων. Για τον λόγο, αυτό γίνεται στροφή προς την χρήση του μη εδώδιμου κλάσματος της βιομάζας που είναι η λιγνινοκυτταρίνη. Τα βιοκαύσιμα αυτά που προέρχονται από το λιγνινοκυτταρινούχο κλάσμα ονομάζονται **βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς**.

Ως λιγνινοκυτταρινούχες πηγές βιομάζας για την παραγωγή της βιοαιθανόλης χρησιμοποιούνται αγροτικά παραπροϊόντα, το κυτταρινούχο σόργο, το κενάφ, η αγριαγκινάρα, ο μίσχανθος, το καλάμι, το switchgrass, ο ευκάλυπτος και η ψευδακακία. [2], [8], [9]

3.3 Φύση και σύσταση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας

Με τον όρο λιγνινοκυτταρίνη ουσιαστικά περιγράφονται σαν σύνολο τα κύρια χαρακτηριστικά του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών. Τα συστατικά αυτά είναι η κυτταρίνη η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Τα φυτικά κύτταρα χαρακτηρίζονται από το κυτταρικό τοίχωμα που προσδίδει προστασία από τις διάφορες ασθένειες που τα απειλούν. Στην πράξη, δύο γειτονικά φυτικά κύτταρα δημιουργούν πρώτα λεπτά και σχετικά ευλύγιστα τοιχώματα –τα πρωτογενή- που αποτελούνται από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Ορισμένα κύτταρα δημιουργούν και ένα δευτερογενές τοίχωμα που αποτελείται από λιγνίνη και σχηματίζεται ανάμεσα στην κυτταρική μεμβράνη και το πρωτογενές κυτταρικό τοίχωμα.

Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι μεγαλομοριακές (πολυμερείς) ενώσεις που αποτελούν σχεδόν το 90-95% της φυτικής ύλης – ξυλώδης και μη. Το υπόλοιπο 5-10% αποτελούν απλές ολιγομερείς ενώσεις. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι σημαντικότερες ιδιότητες των τριών αυτών πολυμερών ενώσεων

Η κυτταρίνη είναι ένας γραμμικός, αδιάλυτος στο νερό πολυσακχαρίτης μονάδων D-γλυκόζης, οι οποίες συνδέονται με β-1,4 γλυκοζιτικό δεσμό.. Αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων. Έχει λευκό χρώμα, υψηλό βαθμό πολυμερισμού (από 7000 έως 15000 μονάδες γλυκόζης), και έχει εμπειρικό χημικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$. Τα πολυμερή της κυτταρίνης παρουσιάζονται ως διατεταγμένες δομές (μικροϊνίδια) και η κύρια λειτουργία τους είναι να εξασφαλίζουν ακαμψία και αντοχή σε αξονικό εφελκυσμό στο κυτταρικό τοίχωμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η κυτταρίνη εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές οι οποίες είναι δύσκολα αποικοδομίσιμες, που οφείλονται από τους υδρογονικούς δεσμούς που μεταξύ μορίων γλυκόζης της ίδιας ή διαφορετικής αλυσίδας. Οι άμορφες περιοχές από την άλλη είναι έντονα υγροσκοπικές. Τέλος, η κυτταρίνη διογκώνεται απεριόριστα και διαλύεται πλήρως στο θειικό, το υδροχλωρικό και το φωσφορικό οξύ.

Με τον όρο ημικυτταρίνη εννοείται ένα μίγμα συμπολυμερών ουσιών. Είναι άμορφες (όχι κρυσταλλικές), έντονα υγροσκοπικές, με υψηλό βαθμό πολυμερισμού και έντονη χημική δραστηριότητα. Ωστόσο έχει χαμηλή μηχανική αντοχή και ουσιαστικά αποτελεί το πληρωτικό υλικό για την δημιουργία ινιδίων και ινών. Η ημικυτταρίνη είναι άμεσα συνυφασμένη με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη καθώς δεν παρουσιάζεται μόνη της στην φύση. Αποτελείται από πολυσακχαρίτες που ο σκελετός τους αποτελείται από εξόζες (γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη), πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη) και ουρονικά οξέα. Η κατηγοριοποίηση τους γίνεται με βάση το επικρατέστερο μονομερές σάκχαρο, καθώς σπάνια αποτελούνται από έναν μόνο τύπο πολυσακχαρίτη. Η *ξυλάνη* αποτελεί τον κυριότερο συστατικό της ημικυτταρίνης και αποτελεί το δεύτερο πιο άφθονο πολυσακχαρίτη μετά την κυτταρίνη.

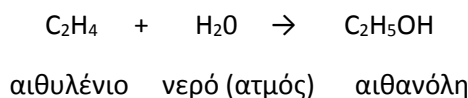
Η λιγνίνη, τέλος, είναι από τα πιο άφθονα συστατικά της φυτικής βιομάζας. Είναι άμορφη, με εξαιρετικά υψηλό βαθμό πολυμερισμού (100.000-300.000), αδιάλυτη στο νερό και έντονη υδροφοβικότητα. Ουσιαστικά υδρολύεται πολύ δύσκολα και μόνο σε αλκαλικά διαλύματα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμα, διογκώνεται ελάχιστα, συνδέεται με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη με χημικούς δεσμούς και προσδίδει σημαντική αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση. Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο τρισδιάστατο πολυμερές, του οποίου βασική δομική μονάδα είναι τρία διαφορετικά είδη φαινυλοπροπάνιου που καθορίζει την χημική διαφορά μεταξύ κωνοφόρων και πλατύφυλλων.

Οι υδατάνθρακες της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, καθώς και το άμυλο μετατρέπονται σε σάκχαρα με την μέθοδο της υδρόλυσης. Στη συνέχεια, τα σάκχαρα που προκύπτουν μέσω της ζύμωσης μετατρέπονται σε αλκοόλες. Η ζύμωση αυτή αποτελεί μια καταλυτική αναερόβια διεργασία που καταλύεται με χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών και συνήθως ενζύμων. Στην περίπτωση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης η αλκοόλη που προκύπτει από την ζύμωση είναι η βιοαιθανόλη. Το αν μία βιομάζα είναι κατάλληλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης καθορίζεται από την ικανότητα των υδατανθράκων να μετατρέπονται σε σάκχαρα και για τον λόγο αυτό υπάρχουν πηγές βιομάζας με υψηλότερη και χαμηλότερη απόδοση σε βιοαιθανόλη. [8]

3.4 Διεργασίες παραγωγής αιθανόλης

3.4.1 Παραγωγή συνθετικής αιθανόλης

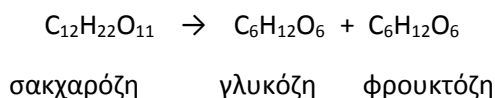
Οι μελλοντικές προβλέψεις συγκλίνουν στο ότι μέσα στα επόμενα πέντε με δέκα χρόνια η παραγωγή αιθανόλης θα γίνεται κυρίως από λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα. Η αιθανόλη, ωστόσο, σήμερα μπορεί να παραχθεί και συνθετικά και πιο συγκεκριμένα από την καταλυτική ενυδάτωση του αιθυλενίου, το οποίο αποτελεί παράγωγο του πετρελαίου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι:



3.4.2 Παραγωγή βιοαιθανόλης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για την παραγωγή της βιοαιθανόλης δύο είναι τα κύρια στάδια: η υδρόλυση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας και η ενζυμική ζύμωση της.

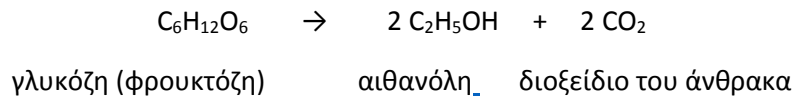
Σήμερα, δύο είναι οι διεργασίες που κυριαρχούν για την υδρόλυση της βιομάζας. Αυτές είναι η όξινη υδρόλυση και η ενζυμική υδρόλυση. Κατά την υδρόλυση πρώτα η σακχαρόζη υδρολύεται σε γλυκόζη και φρουκτόζη.



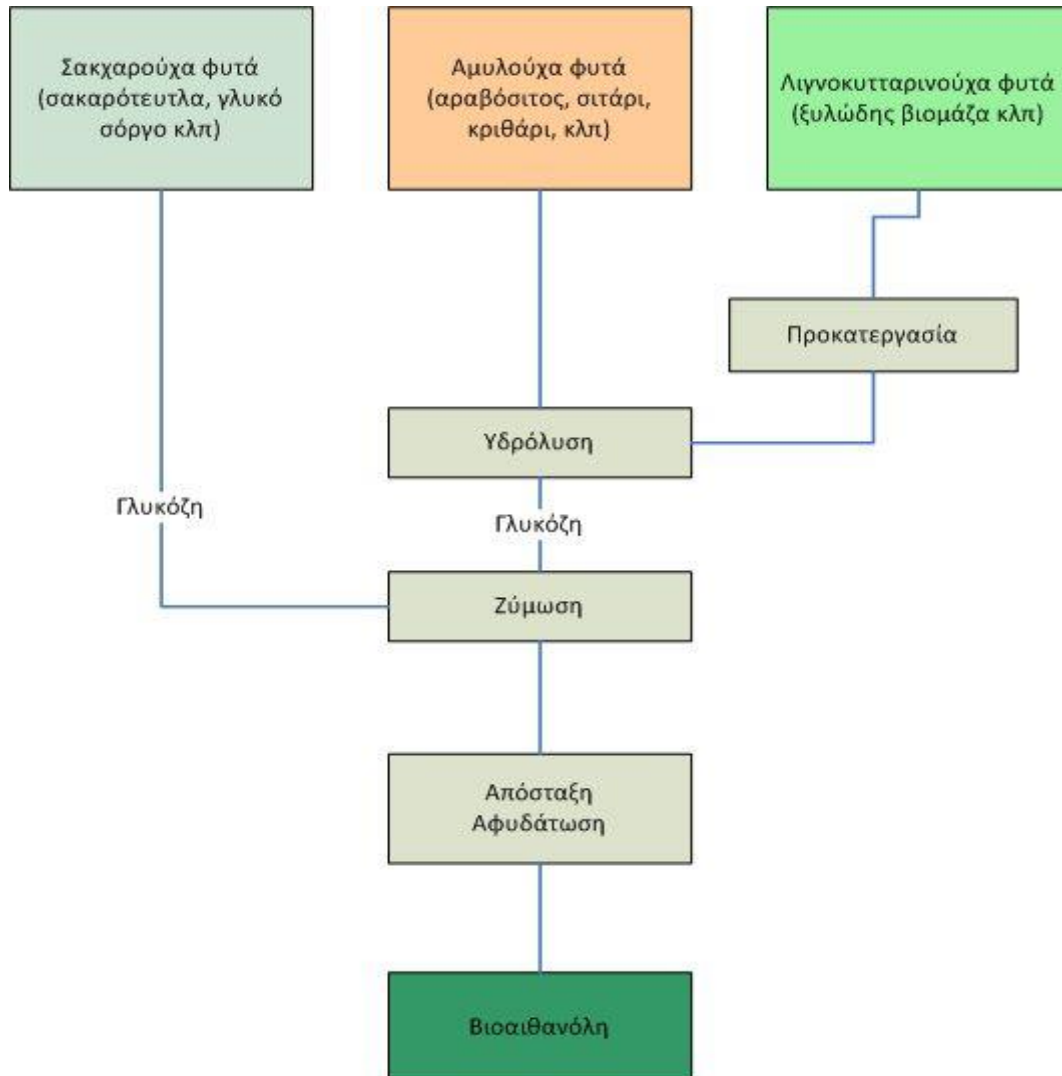
Η όξινη υδρόλυση γίνεται με χρήση αραιού ή με χρήση πυκνού οξέος. Συνήθως προτιμάται η χρήση αραιού οξέος και μάλιστα σε δύο στάδια διαφορετικών συνθηκών ώστε να μεγιστοποιείται η διαλυτοποίηση και της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, καθώς το κόστος στην μέθοδο πυκνού οξέος είναι μεγαλύτερο. Κατά την υδρόλυση διασπώνται οι δεσμοί υδρογόνου των κυτταρινών και των ημικυτταρινών.

Η ενζυμική υδρόλυση απαιτεί προκατεργασία ώστε να αυξηθεί η επειδεκτικότητα του πολυσακχαρίτη στις ενζυμικές δράσεις και να απομακρυνθούν ταυτόχρονα η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη που παρεμποδίζουν την δράση των κυτταρινάσων, των ένζυμων δηλαδή που υδρολύουν την κυτταρίνη. Τέτοιες διεργασίες προκατεργασίας είναι η απολιγνινοποίηση, η επεξεργασία της ύλης με ατμό υπό πίεση και μία ελαφρά όξινη προ-υδρόλυση. Ωστόσο μετά την προκατεργασία παραμένουν κάποιες ημικυτταρίνες καθιστώντας την χρήση ημικυτταρινάσων απαραίτητη. Επίσης, το άμυλο μπορεί να μετατραπεί σε D-γλυκόζη, με τη βοήθεια του ενζύμου γλυκοαμυλάση. [8]

Η υδρόλυση ακολουθείται, στη συνέχεια, από τη ζύμωση. Κατά την ζύμωση λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Μετά την ζύμωση λαμβάνει χώρα η απόσταξη και η αφυδάτωση με σκοπό την παραγωγή άνυδρης βιοαιθανόλης. [8]



Σχήμα 10: Χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας της βιοαιθανόλης

3.5 Ιδιότητες της βιοαιθανόλης

3.5.1 Γενικά

Οι σημαντικότερες ιδιότητες της βιοαιθανόλης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 8: Βασικές ιδιότητες αιθανόλης

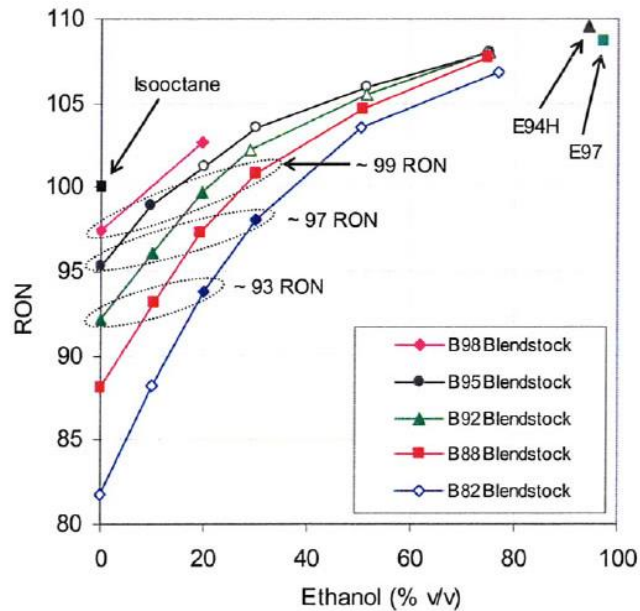
Ιδιότητες	Αιθανόλη
Χημικός τύπος	C ₂ H ₆ O
Συντομογραφία	EtOH
Μοριακό βάρος	46.07
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Πυκνότητα (g/cm ³) στους 20 °C	0.789
Σημείο βρασμού (°C)	78.37
Τάση ατμών (kPa) στους 20 °C	5.95
Ιξώδες (Pa*s) στους 20 °C	0.0012
Σημείο ανάφλεξης (°C)	13-14
Σημείο αυτανάφλεξης (°C)	363
Σημείο τήξης (°C)	-114
pKa	15,9

Ιδιαίτερη προσοχή χρίζουν η τάση ατμών και το σημείο βρασμού. Παρακάτω θα εξεταστεί πως επηρεάζει η βιοαιθανόλη τον αριθμό οκτανίου, την τάση ατμών και την καμπύλη απόσταξης.

3.5.2 Αριθμός οκτανίου

Όπως σημειώθηκε και στο κεφάλαιο 2, τα οξυγονούχα συστατικά αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου άρα προφανώς και η βιοαιθανόλη. Η βιοαιθανόλη μάλιστα, επιφέρει την μεγαλύτερη αύξηση σε σχέση με τα άλλα συστατικά.

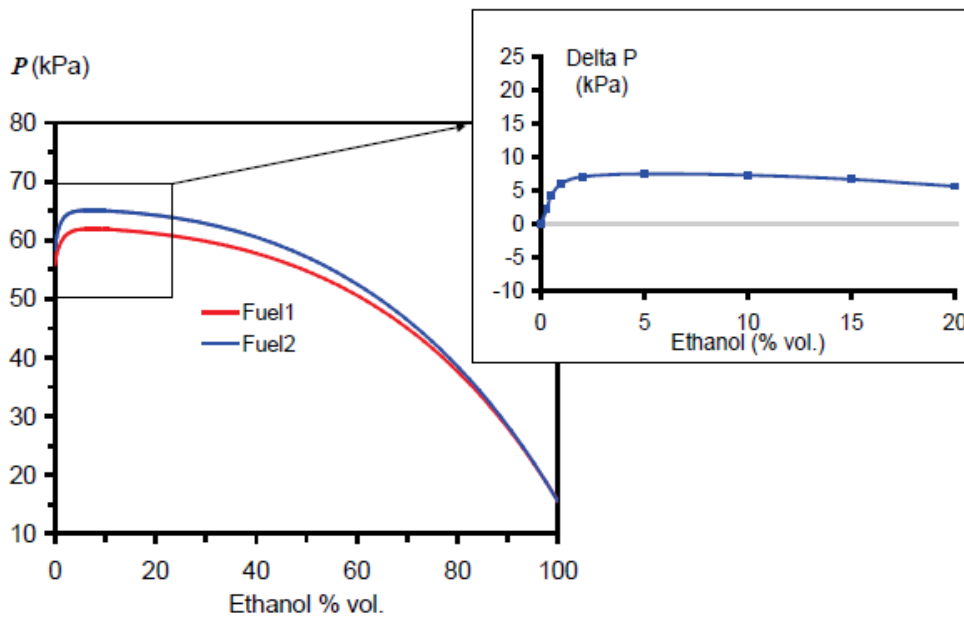
Στο παρακάτω διάγραμμα, φαίνεται η επίδραση που παρατηρείται στον αριθμό οκτανίου (RON) για διαφορετικά μίγματα βενζίνης σε διαφορετικές περιεκτικότητες αιθανόλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση της αιθανόλης στο RON δεν είναι ίδια για όλα τα μίγματα βενζίνης και εξαρτάται από την σύστασή τους. [10] , [11]



Σχήμα 11: Μεταβολή αριθμού οκτανίου RON κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη

3.5.3 Τάση ατμών

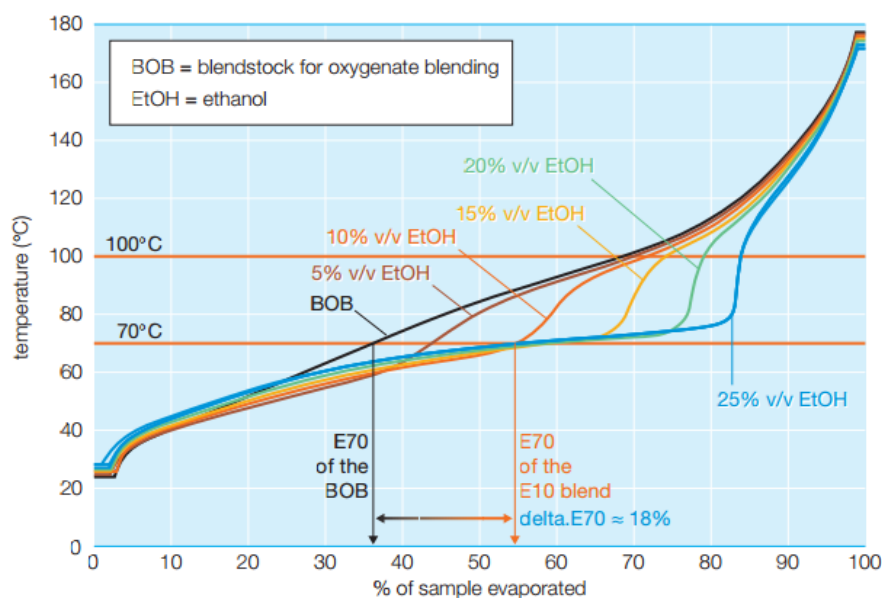
Βλέποντας τον πίνακα των ιδιοτήτων της αιθανόλης παρατηρείται ότι βρίσκεται χαμηλά – χαμηλότερα από όλα τα οξυγονούχα συστατικά. Στο παρακάτω διάγραμμα ωστόσο παρατηρείται ότι η προσθήκη της σε μίγμα βενζίνης σε περιεκτικότητα μέχρι περίπου 3-4% προκαλεί αύξηση της τάσης ατμών και στην συνέχεια μέχρι το 7% περίπου παραμένει σχεδόν σταθερή. Περαιτέρω προσθήκη τέλος προκαλεί ραγδαία μείωση. [6], [11], [23], [28], [30]



Σχήμα 12: Μεταβολή της τάσης ατμών σε σχέση με την περιεκτικότητα σε αιθανόλη

3.5.4 Καμπύλη απόσταξης

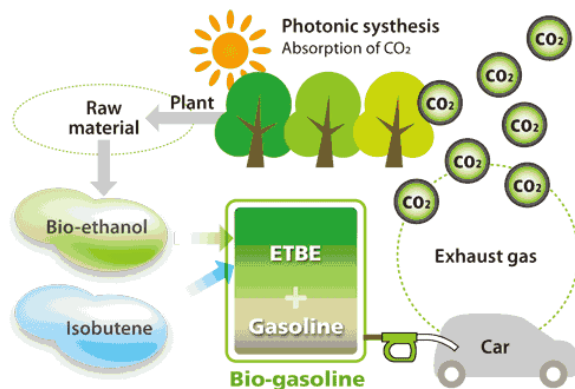
Η επίδραση της παρουσίας της αιθανόλης σε ένα μίγμα βενζίνης εντοπίζεται σε μία καμπύλη απόσταξης σχετικά χαμηλά στο θερμοκρασιακό εύρος 50-100°C. Αυτό ήταν αναμενόμενο κρίνοντας από το σημείο βρασμού της αιθανόλης. Η παραμόρφωση στην καμπύλη- μια “κοιλιά” προς τα κάτω και δεξιά- οφείλεται στον σχηματισμό αζεότροπου ελαχίστου που σχηματίζεται κατά την ανάμιξη της αιθανόλης με την βενζίνη. Επίσης, παρατηρείται ότι γίνεται εντονότερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη και ταυτόχρονα μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες μένοντας ωστόσο πάντα μέσα στο θερμοκρασιακό εύρος που αναφέρθηκε. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C δεν παρατηρείται κάποια επίδραση, γεγονός που οφείλεται στην πλήρη εξάτμιση της αιθανόλης στις θερμοκρασίες αυτές. Το παρακάτω διάγραμμα είναι ενδεικτικό της επίδρασης αυτής σε ένα τυπικό μίγμα βενζίνης: [6], [12], [13], [25], [26], [28], [32]:



Σχήμα 13: Μεταβολή της καμπύλης απόσταξης λόγω της προθήκης αιθανόλης

4. ETBE ή αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας

4.1 Γενικά για το ETBE



Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας ή εν συντομία ETBE αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα βιοκαύσιμα. Αποτελεί ένα διαυγές, άχρωμο προς ανοικτό κίτρινο οργανικό υγρό με την χαρακτηριστική οσμή των αιθέρων. Το ETBE παράγεται από την αντίδραση της αιθανόλης (47% v/v) με το ισοβουτυλένιο (53% v/v). Η αιθανόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του ETBE μπορεί να

προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές (βιοαιθανόλη) όπως τα ζαχαρότευτλα και το σιτάρι, ενώ το ισοβουτυλένιο από το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Πιο συγκεκριμένα, το ισοβουτυλένιο προέρχεται από διεργασίες πυρόλυσης ή από διάφορες χημικές διεργασίες όπως η αφυδρογόνωση και η αφυδάτωση.

Το ETBE, λοιπόν αποτελεί μαζί με την αιθανόλη και το MTBE τα πιο ευρέως διαδεδομένα οξυγονούχα συστατικά που προστίθενται στη βενζίνη. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, τα οξυγονούχα συστατικά χρησιμοποιούνται για την αναβάθμιση του αριθμού οκτανίου αντικαθιστώντας άλλα καρκινικά και τοξικά πρόσθετα που είχαν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στην υγεία όσο και στο περιβάλλον όπως ο μόλυβδος. Το ETBE χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1992 στη Γαλλία και από τότε η χρήση του έχει εξαπλωθεί σε όλη την Ευρώπη. Το 2002 η Γαλλία και η Ισπανία συνεισέφεραν 568.000 τόνους στην παραγωγή ETBE της Ευρωπαϊκή Ένωση. Ενδεικτικό της ραγδαίας ανάπτυξης της παραγωγής του ETBE είναι ότι από το 2005 έως το 2007 η ετήσια παραγωγή του αυξήθηκε από τους 2 στους 4 εκατομμύρια τόνους, ενώ και οι ιαπωνικές βιομηχανίες πετρελαίου χρησιμοποιούν 7% ETBE στις βενζίνες τους από το 2010. Σήμερα, επίσης το ETBE χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο των βενζινών σε αρκετές ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Γαλλία, η Γερμανία, η Ολλανδία, το Βέλγιο και η Ισπανία. [2], [14]

4.2 Πλεονεκτήματα του ETBE έναντι του MTBE

Ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του '70 με σκοπό να αντικαταστήσει τα πρόσθετα μόλυβδου που δηλητηρίαζαν το σύστημα του καταλύτη. Το 1979 το MTBE είχε ευρεία χρήση σαν πρόσθετο που αύξανε τον αριθμό οκτανίου.

Διάφορες μελέτες, όμως, ανέδειξαν τα μειονεκτήματα του MTBE. Το MTBE προκαλούσε προβλήματα υγείας όπως ναυτία, πονοκέφαλο, ζαλάδα και προβλήματα αναπνοής. Ακόμα, το MTBE διαλύεται αρκετά στο νερό και είναι δύσκολα βιοαποικοδομήσιμο. Τέλος, προκαλεί και περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς κατά την ανάμιξη του με την βενζίνη αυξάνει την περιεκτικότητα της φορμαλδεΐδης στην καύση. Η φορμαλδεΐδη είναι μία τοξική, καρκινογόνος και αλλεργιογόνος ένωση που επιβαρύνει αρκετά το περιβάλλον και τους ανθρώπους.

Εξαιτίας λοιπόν των προβλημάτων στον αέρα, στο νερό, στην απόδοση του κινητήρα και στην υγεία επιλέχθηκε το ETBE σαν εναλλακτικό οξυγονούχο πρόσθετο. Το ETBE παρέχει μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης από κάθε άλλο πρόσθετο, ενώ

παράλληλα μπορεί να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας – αφού προέρχεται από την βιοαιθανόλη- όπως η βιομάζα από τα δασικά και τα αγροτικά υπολείμματα.

Το ETBE έχει, επίσης, υψηλότερο σημείο βρασμού, χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης, χαμηλότερη τάση ατμών και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Παρουσιάζει επίσης χαμηλότερη μεταβλητότητα κατά την ανάμιξη της με την βενζίνη και χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό. Επιπρόσθετα, λόγω των ιδιοτήτων αυτών παρουσιάζει λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από οποιοδήποτε άλλο οξυγονούχο, εμφανίζει δηλαδή χαμηλότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και άλλων αέριων ρύπων όπως φορμαλδεΰδη. Ακόμα το ETBE δεν δημιουργεί τόσο φωτοχημικό νέφος λόγω της χαμηλής τάσης ατμών του.

Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, το ETBE προσφέρει σημαντική ευελιξία στα διυλιστήρια τα οποία επιτυγχάνουν είτε την αναβάθμιση υποδεέστερων προϊόντων τους όπως η νάφθα σε βενζίνες εντός προδιαγραφών είτε εμπλουτίζουν ήδη υπάρχουσες βενζίνες ώστε να συνάδουν με αυστηρότερους κανονισμούς χωρίς να επηρεάζουν τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της. Τέλος, τα μίγματα που περιέχουν ETBE πληρούν ευκολότερα τις προδιαγραφές της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε αρωματικά.

Ωστόσο, το σημαντικότερο μειονέκτημα του ETBE έναντι στον MTBE έγκειται στο υψηλότερο κόστος παραγωγής που μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των τιμών της βενζίνης, κάτι όμως που μπορεί να μειωθεί μετατρέποντας της πηγές παραγωγής του MTBE σε πηγές παραγωγής του ETBE. [2], [34]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι διαφορές στις ιδιότητες του MTBE με το ETBE:

Πίνακας 9: Διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ σε ETBE και MTBE

Properties	ETBE	MTBE
Octane rate	112	109
Boiling point	69–70 °C	55.2 °C
Flash point	– 19 °C	– 10 °C
Blending Reid vapor pressure	27.56 kPa	55 kPa
Oxygen content	15.7 %	18.2 %
Water solubility	23.7 mg/L	42 mg/L

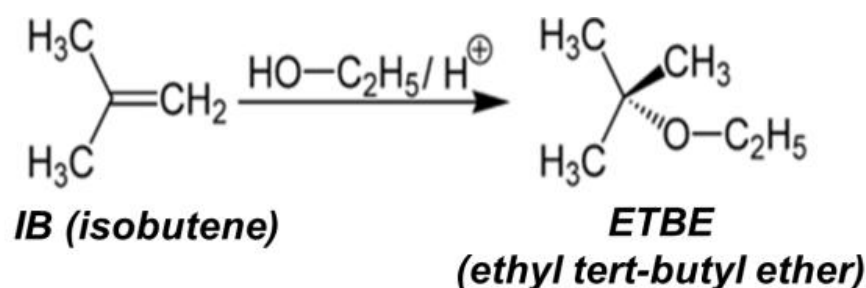
4.3 Διεργασίες παραγωγής ETBE

Οι κυριότεροι αιθέρες (MTBE, ETBE, TAME) παράγονται από την αντίδραση ισοβουτυλενίου ή ισοαμυλενίου με αιθανόλη και μεθανόλη. Το ισοβουτυλένιο και το ισοαμυλένιο προέρχονται από την νάφθα της καταλυτικής πυρόλυσης. Στην περίπτωση του ETBE, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα ανάμεσα στο ισοβουτυλένιο και την αιθανόλη.

Υπάρχουν τουλάχιστον έξι κατοχυρωμένες διεργασίες παραγωγής αιθέρων οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να επιτρέψουν οποιαδήποτε από τις παραπάνω

αντιδράσεις. Όλες οι διεργασίες είναι καταλυτικές και χρησιμοποιούν έναν όξινο καταλύτη ιονοεναλλακτικής ρητίνης υπό συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας και πίεσης. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα καθώς μπορεί να μεγιστοποιήσει τη μετατροπή και να ελαχιστοποιήσει τις ανεπιθύμητες δευτερεύουσες αντιδράσεις που οδηγούν στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Η αντίδραση συνήθως πραγματοποιείται σε δύο στάδια και με περίσσεια της αλκοόλης. [2], [14], [34]

Η βασική διαφορά ανάμεσα στις διεργασίες έγκειται στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα και στην μέθοδο ελέγχου της θερμοκρασίας. Επίσης σε κάποιες διεργασίες η διαφορά έγκειται και στον τρόπο διάταξης του καταλύτη. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή του ETBE είναι η ακόλουθη [2], [14]:



4.4 Ιδιότητες ETBE

4.4.1 Γενικά

Ο πίνακας παρακάτω περιέχει τις σημαντικότερες ιδιότητες του ETBE με στοιχεία που αντλήθηκαν από τον Διεθνή Οργανισμό Οξυγονούχων Προσθέτων (EFOA) χωρισμένες σε κατηγορίες. Οι σημαντικότερες ιδιότητες του ETBE –από την στιγμή που αποτελεί πρόσθετο της βενζίνης- είναι ο αριθμός οκτανίου, η τάση ατμών και η καμπύλη απόσταξης στις οποίες θα γίνει παρακάτω.

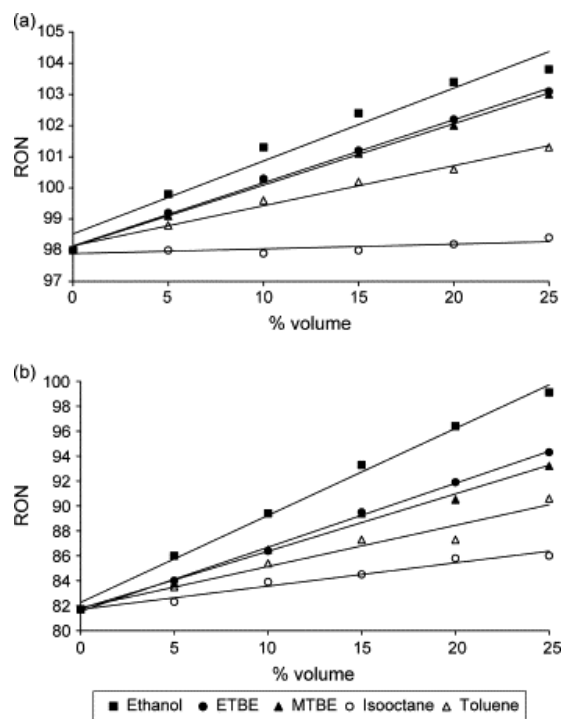
Πίνακας 10: Βασικές ιδιότητες ETBE

Παράμετρος	Κατάσταση	Μονάδα	ETBE
Ενέργεια			
Ενθαλπία εξάτμισης		kJ/mol	29.76
Κατώτερη θερμογόνος δύναμη	-	MJ/kg	36.2
Ανώτερη θερμογόνος δύναμη	-	MJ/kg	39
Χημικές ιδιότητες			
Γενικός τύπος	-	-	C ₆ H ₁₄ O
Χημικός τύπος	-	-	(CH ₃) ₃ COCH ₂ CH ₃
Μοριακό βάρος	-	g/mol	102.18
Άνθρακας	-	%wt	70.53
Υδρογόνο	-	%wt	13.81
Οξυγόνο	EN 1601	%wt	15.66
pH	ASTM D6423		~6.4

Παράμετρος	Κατάσταση	Μονάδα	ETBE
Φυσικές Ιδιότητες			
Φυσική κατάσταση	κανονική	-	υγρό
Χρώμα	ISO 6271/1	-	άχρωμο
Πυκνότητα	ISO 3675	kg/l	0.745
Ειδικό βάρος	15°C, 1 Bar		0.746
Ιξώδες	ISO 3104, 25°C	mPa.s	<1
Τάση ατμών	EN 13016/1	kPa	28
Θερμοκρασία έναρξης απόσταξης	ISO 3405	°C	71.7
T10	ISO 3406	°C	72.8
T50	ISO 3407	°C	72.8
T90	ISO 3408	°C	73.3
Τελικό σημείο απόσταξης	ISO 3409	°C	79.4
E70	ISO 3410	%vol	0-30
Διαλυτότητα (νερού στο καύσιμο)	21°C	%	0.5
Διαλυτότητα (καυσίμου στο νερό)	21°C	%	1.2
Μηχανής			
Αριθμός οκτανίου	RON	ISO 5164	119
	MON	ISO 5163	103
	AKI	-	111
	Δείκτης οδηγισιμότητας	DI	1 bar
Περιβαλλοντολογικές			
Αζεότροπα με βενζίνη	-	°C	Όχι
Ασφαλείας			
Σημείο ανάφλεξης	ISO 2719	°C	-19
Σημείο αυτανάφλεξης	ASTM E659	°C	310

4.4.2 Αριθμός οκτανίου

Όπως συμβαίνει με όλα τα οξυγονούχα συστατικά, έτσι και για το ETBE το ποσό της βελτίωσης του αριθμού οκτανίου εξαρτάται από την βενζίνη βάσης και τα συστατικά που περιέχει. Γενικά, πάντως, το ETBE διαθέτει αρκετά καλό αριθμό οκτανίου και για τον λόγο αυτό η χρήση του σαν οξυγονούχο πρόσθετο είναι ευρύτατη. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η επίδραση των κυριότερων οξυγονούχων συστατικών σε δύο διαφορετικά μίγματα βενζίνης. Βλέπουμε ότι το ETBE παρέχει την δεύτερη μεγαλύτερη αύξηση μετά την αιθανόλη και σχεδόν ίδια με το MTBE. [14]



Σχήμα 14: Μεταβολή του αριθμού οκτανίου κατά την προσθήκη ETBE

4.4.3 Τάση ατμών

Σε αντίθεση με τις αλκοόλες το ETBE – και οι αιθέρες γενικά- δεν σχηματίζουν αζεότροπα μίγματα με την βενζίνη και συνεπώς δεν επηρεάζουν σημαντικά την τάση ατμών τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η τάση ατμών του μίγματος βενζίνης-ETBE να παραμένει ίδια ή ελαφρώς διαφοροποιημένη. Η ιδιότητα αυτή δίνει την δυνατότητα χρήσης του ETBE σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες ώστε να αναβαθμίζουν αρκετά τον αριθμό οκτανίου διατηρώντας την τάση ατμών εντός των προκαθορισμένων προδιαγραφών.

Η τάση ατμών ανάμιξης του καθαρού ETBE είναι της τάξης των 28 kPa, χαμηλότερα από την τάση ατμών του τελικού μίγματος βενζίνης, γεγονός που επιτρέπει την περαιτέρω χρήση ελαφρών κλασμάτων υδρογονανθράκων –όπως το βουτάνιο- κατά την ανάμιξη. Ωστόσο, μερικές πολικές προσμίξεις του εμπορικά διαθέσιμου ETBE, όπως η αιθανόλη, δημιουργούν αζεότροπα που επιδρούν αρνητικά στην τάση ατμών, αναιρώντας το παραπάνω πλεονέκτημα της. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό οι προσμίξεις αυτές να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα. [14]

Από μετρήσεις που έγιναν το 1990 για την τάση ατμών του ETBE σε διαφορετικές θερμοκρασίες λήφθηκαν τα παρακάτω δεδομένα:

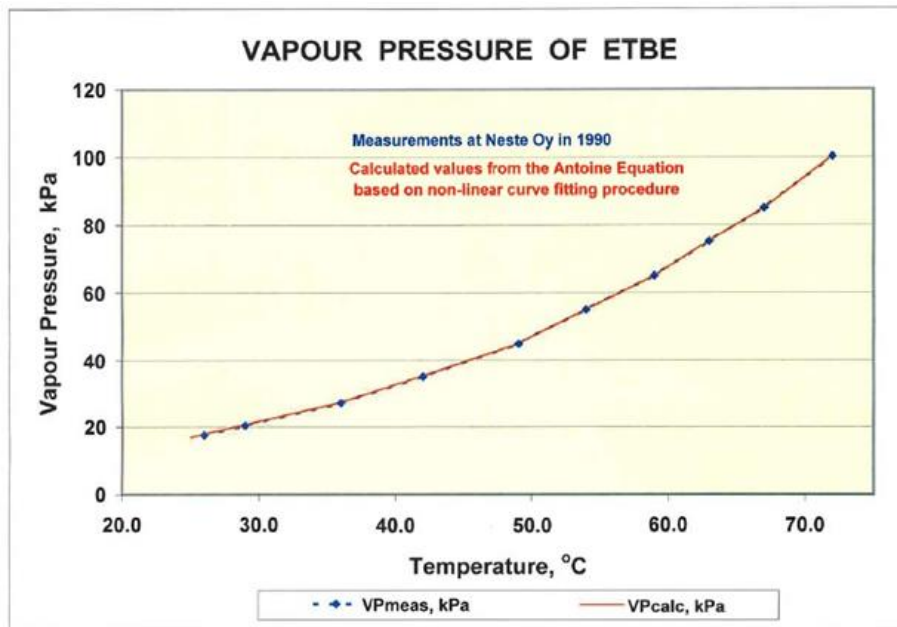
Πίνακας 11: Τάσεις ατμών καθαρού ΕΤΒΕ για διαφορετικές θερμοκρασίες (Lindqvist, Petri, 1990)

Θερμοκρασία (°C)	Τάση ατμών (kPa)
26.3	17.4
29.7	20.3
36.5	27.1
42.95	35,0
49.3	44.8
54.8	54.9
59.5	64.9
63.8	75.1
67.4	85,0
72.5	100.2

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Antoine:

$$\ln p_{\text{ETBE}} (\text{Mpa}) = 8.2493 - 3454.18 / (T(\text{K}) - 18.231),$$

τον υπολογισμό της τάσης ατμών σε διάφορες θερμοκρασίες λήφθηκε η παρακάτω καμπύλη:



Σχήμα 15: Καμπύλη μεταβολής της τάσης ατμών σε σχέση με την θερμοκρασία

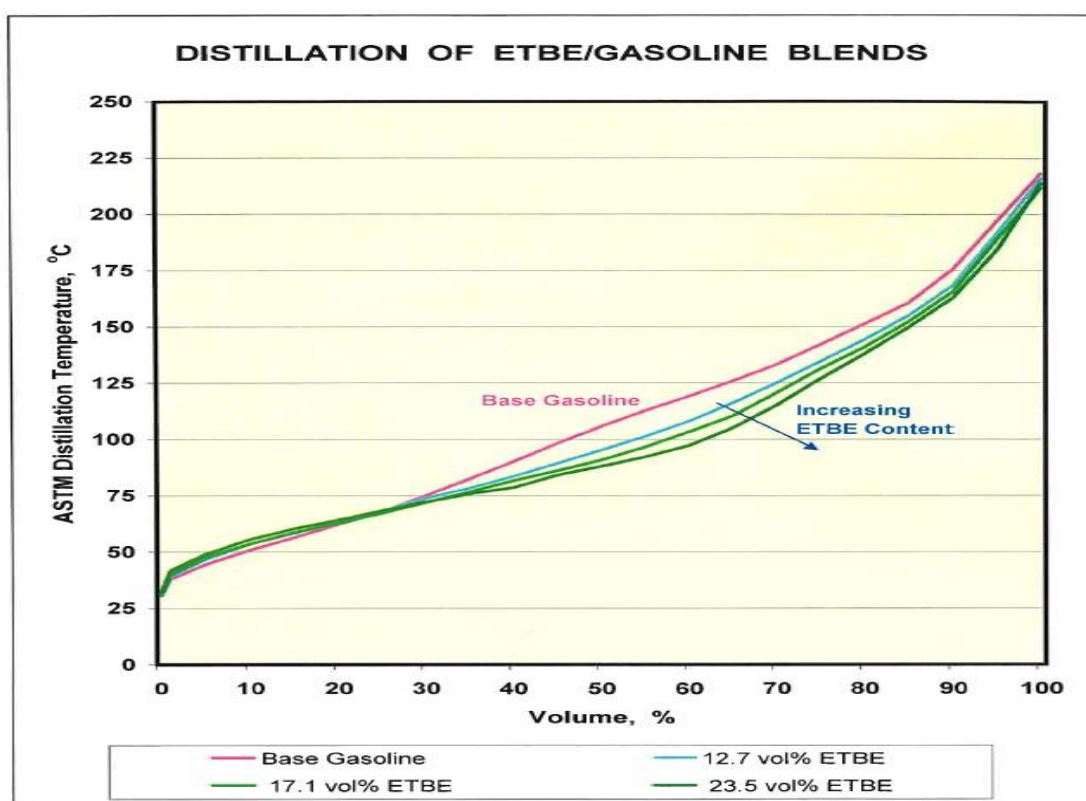
4.4.4 Καμπύλη απόσταξης

Ο μη σχηματισμός αζεότροπων κατά την ανάμιξη του ETBE με την βενζίνη έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν λιγότερες επιδράσεις στην καμπύλη απόσταξης σε σχέση με το μίγμα αιθανόλης-βενζίνης. Η καμπύλη απόσταξης μίγματος βενζίνης-ETBE παρουσιάζει μια ομαλότητα και μοιάζει πολύ με μια τυπική καμπύλη υδρογονανθράκων. Με δεδομένο ότι το σημείο βρασμού του ETBE είναι κοντά στους 72°C, όπως είναι αναμενόμενο θα υπάρξει ένα “κατέβασμα” της καμπύλης στο σημείο αυτό – δηλαδή αύξηση της ανάκτησης για αυτές τις θερμοκρασίες.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η επίδραση της προσθήκης ETBE σε ένα μίγμα βενζίνης. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι η προσθήκη ETBE βελτιώνει δύο σημαντικές ιδιότητες: το T50 (την θερμοκρασία, δηλαδή, που επιτυγχάνεται το 50% της ανάκτησης) και το E100 (το ποσοστό ανάκτησης στους 100°C). Οι ιδιότητες αυτές εκτιμώνται ιδιαίτερας από τις κατασκευαστικές εταιρίες αυτοκινήτων καθώς βελτιστοποιούν την απόδοση της οδήγησης και ελαχιστοποιούν τις εκπομπές του οχήματος.

Το ETBE και οι αιθέρες γενικότερα, λοιπόν, είναι τα μόνα οξυγονούχα πρόσθετα τα οποία χαμηλώνουν την θερμοκρασία απόσταξης και παράλληλα διατηρούν την τάση ατμών χαμηλά. Τέλος, με δεδομένο το σημείο βρασμού του ETBE θα ήταν αναμενόμενο χαμηλό E70 (ανάκτηση στους 70°C) που θα επέφερε προβλήματα στην λειτουργία στις μηχανές σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει καθώς η επίδραση των άλλων συστατικών και της αιθανόλης είναι σημαντική στο σημείο αυτό.

Το διάγραμμα της επίδρασης της προσθήκης του ETBE στην βενζίνη είναι το παρακάτω [14]:



Shiblom, C.M., Schoonveld, G.A., Riley, R.K. and Pahl, R.H.,
"Use of Ethyl-t-Butyl Ether (ETBE) as a Gasoline Blending Component"
SAE Technical Paper 902132, October 1990

Σχήμα 16: Καμπύλη απόσταξης μίγματος ETBE και βενζίνης με σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE

5. Πειραματική διαδικασία

5.1 Παρασκευή δειγμάτων

5.1.1 Γενικά για την παρασκευή των δειγμάτων

Η παρασκευή των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη περιέχει επί της ουσίας δύο διαφορετικά στάδια. Κατά το πρώτο έγινε η παρασκευή των μιγμάτων των βενζινών βάσης- χειμερινές και καλοκαιρινές- στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, ενώ κατά το δεύτερο έγινε η προσθήκη της αιθανόλης και του ΕΤΒΕ. Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε είτε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, όπου έγιναν οι μετρήσεις της τάσης ατμών, του Petrospec (εκτίμηση ιδιοτήτων με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας) και της πυκνότητας είτε στο Χημείο του Διυλιστηρίου Ασπρόπυργου των Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε στον Ασπρόπυργο όπου έγιναν οι μετρήσεις της ατμοσφαιρικής απόσταξης. Μετά την ολοκλήρωση των δύο σταδίων το τελικό δείγμα είχε όγκο 100 ml με διαφορετικές περιεκτικότητες σε αιθανόλη και ΕΤΒΕ. Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν διατηρήθηκαν στο ψυγείο κατά την διάρκεια των μετρήσεων ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες λόγω της αυξημένης πτητικότητας τους που θα επηρέαζαν αρνητικά τα αποτελέσματα.

5.1.2 Συστατικά

Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των βενζινών βάσης προήλθαν από τις διεργασίες του Διυλιστηρίου Ασπρόπυργου των Ελληνικών Πετρελαίων ενώ η βιοαιθανόλη και το ΕΤΒΕ προήλθαν από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών. Για τα συστατικά των βενζίνης βάσης υπήρξε μια μελέτη των ιδιοτήτων τους- τάση ατμών, Petrospec και πυκνότητα- ώστε να είναι γνωστές τις ιδιότητες του κάθε κλάσματος ξεχωριστά, η οποία παρατίθεται παρακάτω:

5.1.2.1 Τάση ατμών συστατικών

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τάσης ατμών των επιμέρους συστατικών:

Πίνακας 12: Τάση ατμών συστατικών βενζίνης

Συστατικά	RVP(kPa) στους 37,8 °C
FCC C5	124.2
Reformate	35.8
FCC C6+	24.9
Isomate	92.6
Alkylate	49.7
Tame	89.3
Light Straight Run (LSR)	88.8

Βλέποντας τον πίνακα, παρατηρείται ότι το οξυγονούχο συστατικό TAME, το προϊόν ισομερισμού και η νάφθα που έρχεται απευθείας από την ατμοσφαιρική απόσταξη (LSR) έχουν αρκετά υψηλές τιμές τάσης ατμών ωστόσο η ποσότητα τους που απαιτείται στο τελικό μίγμα τα καθιστά διαχειρίσιμα. Ακόμα φαίνεται ότι το προϊόν αλκυλίωσης διαθέτει μια ενδιάμεση τάση ατμών καθιστώντας το ικανό να προστεθεί σε υψηλότερες

περιεκτικότητες. Το προϊόν αναμόρφωσης και το βαρύ προϊόν της καταλυτικής πυρόλυσης διαθέτουν τις χαμηλότερες τιμές τάσης ατμών και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες αντισταθμίζοντας τα παραπάνω προϊόντα ώστε η βενζίνη να βρίσκεται εντός προδιαγραφών. Τέλος, το ελαφρύ προϊόν της καταλυτικής πυρόλυσης παρατηρείται ότι έχει απαγορευτική τάση ατμών για αυτό χρησιμοποιείται σε μίγμα και σε μικρές ποσότητες.

5.1.2.2 Ανάλυση Petrospec συστατικών

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των συστατικών όπως αυτά προέκυψαν από την μέτρηση με υπέρυθη φασματοσκοπία:

Πίνακας 13: Μετρήσεις Petrospec συστατικών βενζίνης

Συστατικά	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE
C5	61.3	94.5	88.1	91.5	0	0.3	0	0	2
Ref	81.9	102.2	91.7	96.9	0	0.3	0	0.2	2.9
C6+	67.9	92.6	82.2	87.4	0	0	0	0.6	0.3
Isom	56.6	86.4	82.2	84.4	0	0	0.9	0.8	0
LSR	69.8	77.1	78.3	77.7	0	0	1	1.1	0
Alk	62.4	98.4	91.3	94.9	0	0	9.2	0	0.3
TAME	179.3	99.7	89.7	94.7	0	0	1.9	0	0.3

Συστατικά	TAME	TBA	wt% O	total xylenes %	toluene %	ole %	sat %	aromatics %	benzene %
C5	2	0	0.75	0	1.6	80.2	14.7	0.8	0.24
Ref	0	0	0.6	16.9	22	0	25.7	70.9	0.54
C6+	0	0	0.14	9	8.8	13.4	49	36.7	0.96
Isom	0	0	0.29	3.6	2.3	6.3	77.2	14.8	0.43
LSR	0	0	0.35	1.6	1.6	2.2	89.6	6.2	1.45
Alk	0.6	0	1.82	0.1	1.7	0	83.5	6.4	0.31
TAME	13.7	0	2.62	5.1	5.8	26.1	35.3	22.7	0.41

Από τα παραπάνω αποτελέσματα αυτά που αξίζουν περαιτέρω σχολιασμό γιατί ενδιαφέρουν περισσότερο είναι η περιεκτικότητα σε οξυγονούχα συστατικά και ο αριθμός οκτανίου.

Σχετικά με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, παρατηρείται ότι το TAME που είναι οξυγονούχο συστατικό έχει μεγάλη περιεκτικότητα όπως ήταν φυσικό άλλωστε. Το πρόβλημα με την μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο έγκειται στο ότι δεν μας δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί αρκετή αιθανόλη και ETBE λόγω της προδιαγραφής για το οξυγόνο. Τα υπόλοιπα συστατικά πάντως φαίνεται ότι έχουν σχετικά χαμηλές με μεγαλύτερη αυτή του προϊόντος αναμόρφωσης.

Όσον αφορά τον αριθμό οκτανίου, την υψηλότερη τιμή διαθέτει το προϊόν αναμόρφωσης - κάτι που ήταν αναμενόμενο- ενώ αρκετά υψηλές τιμές παρουσιάζονται τόσο στο προϊόν αλκυλίωσης όσο και στο TAME. Τέλος, τα προϊόντα καταλυτικής πυρόλυσης, το προϊόν ισομερισμού και το LSR παρουσιάζουν φθίνουσα σειρά αντικροτικής

ικανότητας, με το τελευταίο να διαθέτει με διαφορά το μικρότερο αριθμό οκτανίου, καθώς προέρχεται απευθείας από την ατμοσφαιρική απόσταξη.

5.1.2.3 Πυκνότητα συστατικών

Η πυκνότητα των επιμέρους συστατικών του μίγματος της βενζίνης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 14: Πυκνότητα συστατικών βενζίνης

Συστατικά	Πυκνότητα (g/cm ³) στους 15°C
FCC C5	0.6511
Reformate	0.8224
FCC C6+	0.7481
Isomerate	0.6748
Alkylate	0.7053
TAME	0.7334
LSR	0.6641

Βλέποντας της τιμές από τις μετρήσεις της πυκνότητας των συστατικών φαίνεται να συμπίπτουν με την αναφορά που έγινε στην παράγραφο 2.3.6 σχετικά με την πυκνότητα των διαφόρων κατηγοριών υδρογονανθράκων.

Επίσης, για να ισχύει η προδιαγραφή για την πυκνότητα του τελικού μίγματος βενζίνης, παρατηρείται ότι το προϊόν αναμόρφωσης που έχει την μεγαλύτερη πυκνότητα πρέπει να χρησιμοποιείται σε μία κατάλληλη περιεκτικότητα. Τα υπόλοιπα συστατικά είναι εντός των προδιαγραφών με το LSR να έχει την χαμηλότερη τιμή, όντας και το ελαφρύτερο.

5.1.3 Σύσταση και ιδιότητες βενζινών βάσης

Κατά την διάρκεια της παρασκευής δειγμάτων και λαμβάνοντας υπόψιν τον διαχωρισμό των βενζινών σε κλάσεις ανάλογα την εποχή – κλάση A και C- δημιουργήθηκαν δύο διαφορετικά μίγματα βενζίνης *υψηλού αριθμού οκτανίου*, μία καλοκαιρινή και μία χειμερινή. Η κύρια διαφορά των δύο μιγμάτων έγκειται στην πτητικότητα του και πιο συγκεκριμένα στην τάση ατμών. Οι συνταγές που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από τα Ελληνικά Πετρέλαια και είναι αυτές που χρησιμοποιούνται και στα διυλιστήρια για τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου (100άρες βενζίνες). Οι αναλογίες ανάμειξης μαζί με τις κύριες ιδιότητες τους: την καμπύλη απόσταξης, την μέτρηση του Petrospec, την τάση ατμών και την πυκνότητα παρουσιάζονται παρακάτω:

5.1.3.1. Βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση Α)

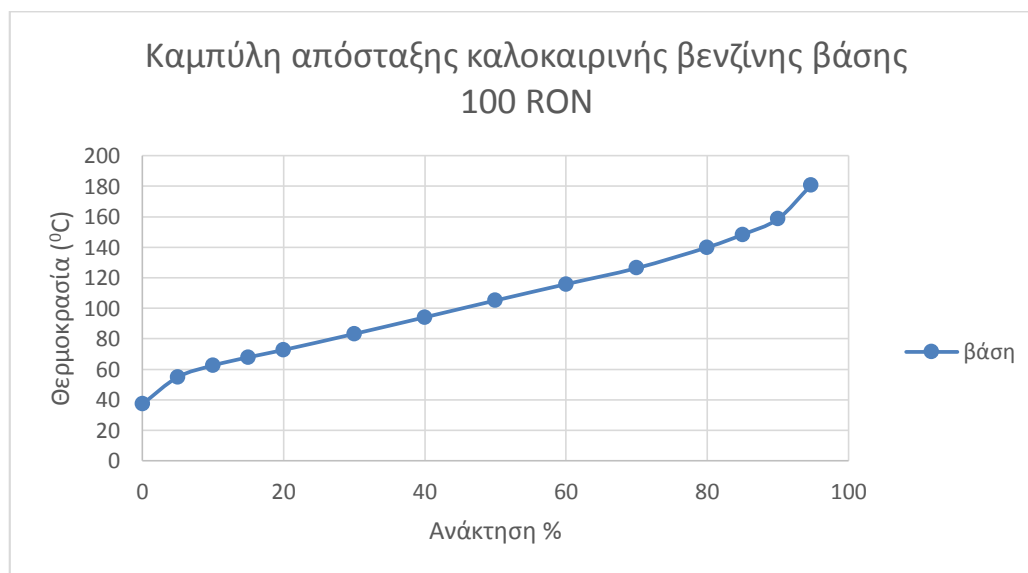
Η συνταγή της καλοκαιρινής βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου περιείχε τα παρακάτω κλάσματα διεργασιών του διυλιστηρίου με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες κατ' όγκο:

Πίνακας 15: Συνταγή βενζίνης βάσης καλοκαιρινών προδιαγραφών

Συστατικό	% περιεκτ. (κ.ο)
Προϊόν αναμόρφωσης (Reformate)	25
Προϊόν καταλυτικής πυρόλυσης (FCC C6+)	15
Μίγμα C5+TAME+Προϊόν αναμόρφωσης(C5 raffinate+TAME+Reformate)	48
Προϊόν αλκυλίωσης (Alkylate)	12

Η μεγάλη περιεκτικότητα στο μίγμα (C5,TAME και Προϊόν αναμόρφωσης) είναι ενδεδειγμένη για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, όπως και η παρουσία προϊόντος αλκυλίωσης. Επίσης απουσιάζει το προϊόν ισομερείωσης που λόγω της υψηλής τάσης ατμών του και του χαμηλού αριθμού οκτανίου του είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί σε καλοκαιρινών προδιαγραφών, καθώς για αυτή η προδιαγραφή για την τάση ατμών είναι αυστηρότερη (45-60 kPa).

Η καμπύλη απόσταξης της καλοκαιρινής βενζίνης βάσης υψηλού αριθμού οκτανίου είναι η παρακάτω:



Σχήμα 17: Καμπύλη απόσταξης βενζίνης βάσης καλοκαιρινών προδιαγραφών

Η τάση ατμών όπως υπολογίστηκε για αυτή τη βενζίνη βάσης είναι: **62,3 kPa** στους 37,8° C.

Ακόμα, η μέτρηση του Petrospec για την καλοκαιρινή βενζίνης βάσης υψηλού αριθμού οκτανίου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 16: Μετρήσεις Petrospec βενζίνης βάσης καλοκαιρινών προδιαγραφών

M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE
67.4	98.5	87.9	93.2	0	0	0.5	0	0.9

TAME	TBA	wt% O	total xylenes %	toluene %	ole %	sat %	aromatics %	benzene %
8.6	0	1.68	8.4	11.5	16.2	35.6	38.2	0.57

Τέλος η πυκνότητα για την βενζίνη καλοκαιρινή βάσης 100 RON μετρήθηκε: **0,7559 g/cm³** στους 15° C.

5.1.3.2 Βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

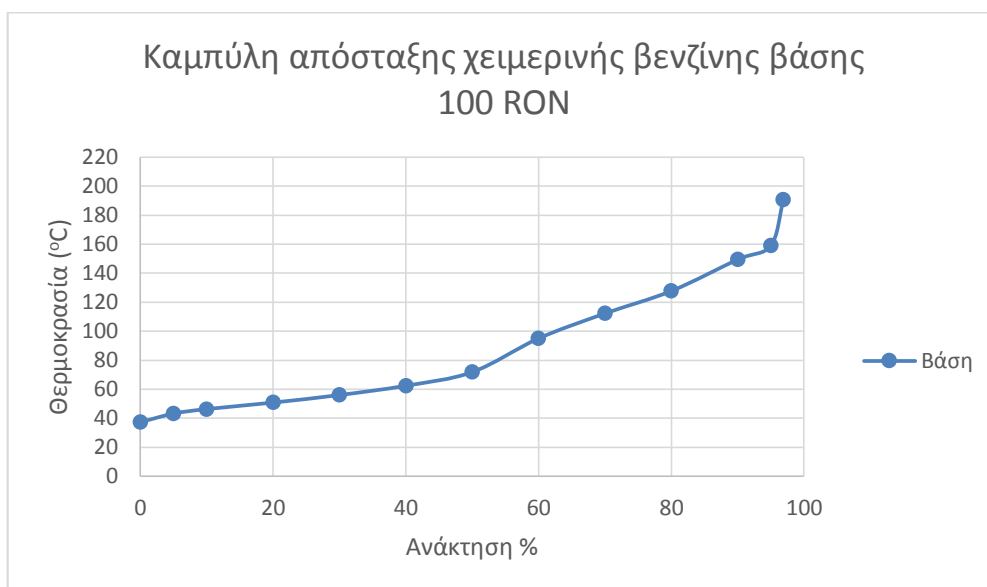
Η συνταγή της χειμερινής βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου περιείχε τα παρακάτω κλάσματα διεργασιών του διυλιστηρίου με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες κατ' όγκο:

Πίνακας 17: Συνταγή βενζίνης βάσης χειμερινών προδιαγραφών

Συστατικό	% περιεκτ. (κ.ο)
Προϊόν αναμόρφωσης (Reformate)	16
Προϊόν ισομερισμού	10
Προϊόν καταλυτικής πυρόλυσης (FCC C6+)	4
Μίγμα C5+TAME+Προϊόν αναμόρφωσης(C5 raffinate+TAME+Reformate)	65
Προϊόν αλκυλίωσης (Alkylate)	5

Παρατηρείται ότι λόγω της υψηλότερης προδιαγραφής της τάσης ατμών των χειμερινών βενζινών, η περιεκτικότητα σε μίγμα C5+TAME+Προϊόν αναμόρφωσης μπορεί και είναι μεγαλύτερη σε αυτή τη βενζίνη βάσης. Επίσης λόγω της παραπάνω προδιαγραφής σε αυτό το μίγμα υπεισέρχεται και το προϊόν ισομερισμού που έχει υψηλή τάση ατμών και δεν υπήρχε στην καλοκαιρινή βενζίνη βάσης υψηλού αριθμού οκτανίου.

Η καμπύλη απόσταξης της παραπάνω χειμερινής βενζίνης βάσης 100 RON παρατίθεται παρακάτω:



Σχήμα 18: Καμπύλη απόσταξης βενζίνης βάσης χειμερινών προδιαγραφών

Η τάση ατμών της εν λόγω βενζίνης βάσης μετρήθηκε: **75.2 kPa** στους 37,8° C.

Η μέτρηση του Petrospec για την χειμερινή βενζίνη βάσης υψηλού αριθμού οκτανίου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 18: Μετρήσεις Petrospec βενζίνης βάσης χειμερινών προδιαγραφών

M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE
99.1	98.1	88.2	93.2	0	0	0	0	0.7

TAME	TBA	wt% O	total xylenes %	toluene %	ole %	sat %	aromatics %	benzene %
11.8	0	2.03	7.6	9.4	21	33.1	33.3	0.49

Τέλος, η μέτρηση της πυκνότητας της παραπάνω βενζίνης έδωσε την παρακάτω τιμή:

0.7465 g/cm³ στους 15° C.

5.2 Διαδικασία και όργανα μετρήσεων

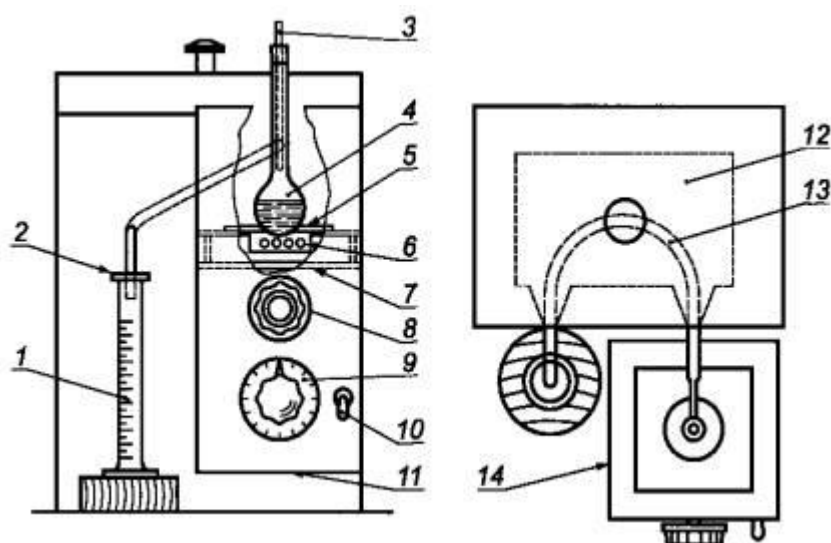
5.2.1 Κλασματική απόσταξη

Για την κλασματική απόσταξη και την παραλαβή των καμπύλων απόσταξης, οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Χημείο του Διυλιστηρίου Ασπρόπυργου των Ελληνικών Πετρελαίων στον Ασπρόπυργο. Εκεί, λόγω του μεγάλου όγκου των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συσκευές: η ISL AD86 5G, η Herzog MP 626 και η Herzog HDA 627. Οι τρεις αυτές συσκευές φαίνονται σε φωτογραφίες παρακάτω. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των χαρακτηριστικών απόσταξη των δειγμάτων είναι η ISO 3405:2000 (D-86).



Σχήμα 19: Εργαστηριακές συσκευές ατμοσφαιρικής απόσταξης ISL AD86 5G, η Herzog MP 626 και η Herzog HDA 627

Στην παρακάτω εικόνα παρατίθεται η εσωτερική διάταξη μια τυπικής manual συσκευής κλασματικής απόσταξης:



Σχήμα 20: Εσωτερική διάταξη αυτόματης συσκευής ατμοσφαιρικής απόσταξης

Τα σημαντικότερα σημεία μιας τέτοιας συσκευής παρατίθενται παρακάτω:

1. Θερμόμετρο.
2. Φιάλη απόσταξης.
3. Κατάλληλα διαμορφωμένη εσοχή για λόγους υποστήριξης της φιάλης.
4. Ηλεκτρικά θερμαινόμενη πλάκα.
5. Υποστηρικτική πλατφόρμα φιάλης.
6. Ρυθμιστής ύψους πλατφόρμας φιάλης.
7. Ένδειξη θερμοκρασίας.
8. Διακόπτης.
9. Άνοιγμα προστασίας πάτου.
10. Λουτρό ψύξης.
11. Σωλήνας συμπυκνωτήρα.
12. Προστατευτικό

Στο σημείο αυτό κρίνεται χρήσιμο να παρατεθούν κάποιοι όροι και μεγέθη που λαμβάνονται κατά τη μέτρηση της καμπύλης απόσταξης των διαφόρων μιγμάτων:

Τελικό σημείο βρασμού: η τελευταία τιμή της θερμοκρασίας που δίνεται από το θερμόμετρο που είναι τοποθετημένο στον κλασματήρα του δείγματος πριν το τέλος της απόσταξης, δηλαδή το σημείο που και η τελευταία σταγόνα υγρού εξατμίζεται..

Αρχικό σημείο βρασμού: η θερμοκρασία που δίνεται από το θερμόμετρο που είναι τοποθετημένο στον κλασματήρα του δείγματος την στιγμή που η πρώτη σταγόνα πέφτει από το άκρο του συμπυκνωτήρα στον ογκομετρικό κύλινδρο συλλογής.

Ποσοστό εξάτμισης: το άθροισμα του ποσοστού ανάκτησης και ποσοστού απωλειών.

Ποσοστό απωλειών: εκατό μείον την συνολική ανάκτηση. Οι απώλειες αυτές συνήθως προκύπτουν από τους ατμούς που δημιουργούνται στο αρχικό στάδιο της απόσταξης και δεν συμπυκνώνονται.

Διορθωμένο ποσοστό απωλειών: το ποσοστό απωλειών για βαρομετρική πίεση

Ποσοστό που έχει ανακτηθεί: ο όγκος του συμπυκνώματος που παρατηρείται στην ογκομετρική φιάλη συλλογής σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή της απόσταξης, εκφρασμένος ως το ποσοστό του αρχικού όγκου σε συνδυασμό με την τιμή της θερμοκρασίας.

Ποσοστό ανάκτησης: το μέγιστο ποσοστό που έχει ανακτηθεί (6) στο τέλος της απόσταξης όπως λαμβάνεται από τον όγκο του συμπυκνώματος στην ογκομετρική φιάλη συλλογής.

Ποσοστό υπολείμματος: ο όγκος του υπολείμματος που συλλέγεται από την φιάλη απόσταξης εκφρασμένο ως ποσοστό του αρχικού όγκου. Στην περίπτωση μας που ο όγκος

του υπολείμματος είναι πολύ μικρός (< 1ml), σύμφωνα με το πρότυπο, προστέθηκαν 5 ml από ένα άλλο κλάσμα πετρελαίου και συγκεκριμένα ελαφριά νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης (LSR) ώστε να γίνει ευκολότερη η λήψη της μέτρησης.

Ποσοστό ολικής ανάκτησης: το άθροισμα του ποσοστού ανάκτησης και του ποσοστού υπολείμματος.

Θερμοκρασία θερμομέτρου: η τιμή της θερμοκρασίας που μετράται από το θερμομέτρο στην φιάλη διορθωμένο στα 101,3 kPa βαρομετρικής πίεσης. Το θερμομέτρο τοποθετείται στο λαιμό του κλασματήρα, ακριβώς κάτω από την έξοδο προς τον συμπυκνωτήρα, και καταγράφει τους κορεσμένους ατμούς.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια σε όλες τις συσκευές και αρκετά συγκεκριμένη (σύμφωνα με την αντίστοιχη πρότυπη μέθοδο ISO 3405) ώστε να ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα. Αρχικά, έγινε η παρασκευή του δείγματος όγκου 100 ml με τις εκάστοτε περιεκτικότητες σε αιθανόλη και ΕΤΒΕ. Το μίγμα αφού τοποθετείται στον κλασματήρα, ταπώνεται με ένα κατάλληλο πώμα με οπή στο οποίο τοποθετείται το θερμομέτρο. Η τοποθέτηση του θερμομέτρου είναι σημαντική και πρέπει να γίνεται στο σημείο που γίνεται η έξοδος των ατμών. Επίσης, κατά την τοποθέτηση του κλασματήρα, είναι πολύ σημαντικό να τοποθετείται σε όρθια θέση, χωρίς κλίση. Τέλος, ο ογκομετρικός κύλινδρος που παραλαμβάνει το συμπύκνωμα, τοποθετείται επίσης με ένα κάλυμμα ώστε να περιορίζονται οι απώλειες των πτητικών συστατικών.

Το τελευταίο στάδιο πριν ξεκινήσουν οι μετρήσεις, είναι η επιλογή του κατάλληλου προγράμματος. Το πρόγραμμα αυτό ρυθμίζει διάφορες παραμέτρους όπως τη θερμοκρασία του λουτρού ψύξης και το θερμοκρασιακό προφίλ του θερμαντικού στοιχείου. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε το πρόγραμμα για βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου.

Μετά την ρύθμιση του προγράμματος ξεκινάει η διαδικασία και λαμβάνονται τιμές ανάκτησης και θερμοκρασίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Στο τέλος λαμβάνεται το υπόλειμμα όπου υπολογίζεται ο όγκος του και εισάγεται σαν δεδομένο για τους υπολογισμούς ανακτήσεων και διορθωμένων θερμοκρασιών. Τα τελικά αποτελέσματα, είτε εκτυπώνονται από τη συσκευή είτε λαμβάνονται χειρόγραφα. [1] , [2], [15]

5.2.2 Τάση ατμών

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της τάσης ατμών είναι η Minivap VPXpert της Grabner Instruments και η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η EN 13016-01. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή η τάση ατμών (RVP) μετριέται στους 37,8 °C.

Μετά την παρασκευή του δείγματος, τοποθετείται μια ποσότητα του στο δοχείο της συσκευής. Είναι απαραίτητο το σωληνάκι που μεταφέρει το δείγμα να βρίσκεται πάντα βυθισμένο μέσα στο δείγμα ώστε να μην τραβάει και αέρα πέρα από το υγρό. Από την οθόνη της συσκευής επιλέγεται το πρόγραμμα που απαιτείται και ξεκινάει η μέτρηση. Ο όγκος του δείγματος που χρησιμοποιεί η συσκευή είναι 1 ml.

Το 1 ml δείγματος που λαμβάνεται εγχύεται, με τη βοήθεια παλινδρομικής αντλίας εμβόλου με ενσωματωμένο αισθητήρα πίεσης, σε μεταλλικό κυλινδρικό θάλαμο χωρητικότητας 5 ml. Αφού ολοκληρωθεί η έγχυση του δείγματος, η βαλβίδα του δοχείου σφραγίζεται και ο θάλαμος με τη βοήθεια του εμβόλου εκτονώνεται στα 5 ml, ενώ το

δείγμα διατηρείται σε συνθήκες κενού. Η θερμοκρασία του θαλάμου μέτρησης ελέγχεται από θερμοηλεκτρική μονάδα υψηλής ισχύος και μετρείται με τη βοήθεια ενός αισθητήρα ακριβείας (Platinum RTD). Μετά την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας γίνεται η μέτρηση της τάσης ατμών. Από τη συσκευή πραγματοποιούνται τρεις διαδοχικές πληρώσεις.

Μετά το πέρας των πληρώσεων εμφανίζεται στην οθόνη η μέτρηση ASVP και DVPE για τους 37,8 °C. Η ακρίβεια των μετρήσεων για την τάση ατμών είναι της τάξης του 0,1 kPa και για την θερμοκρασία 0,01 °C. Σύμφωνα με τη μέθοδο, η βαθμονόμηση πρέπει να γίνεται σε μηνιαία βάση. Τέλος, η πίεση ελέγχεται με βαρόμετρο υδραργύρου. [1], [2], [16], [33]



Σχήμα 21: Συσκευή Minivap VPXert της Grabner Instruments

5.2.3 Ποιοτική ανάλυση - Σύσταση

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση αυτή είναι η GS 1000 της Petrospec. Η αρχή λειτουργίας της συσκευής στηρίζεται στη απορρόφηση του μέσου υπεριώθρου φάσματος ακτινοβολίας από το δείγμα για την εκτίμηση των φυσικών ιδιοτήτων και της περιεκτικότητας του στις διάφορες ενώσεις.

Η συσκευή αυτή δίνει εκτιμήσεις για τον αριθμό οκτανίου (RON και MON) χωρίς να χρησιμοποιεί όμως κάποια μέθοδο. Επίσης, δίνει εκτιμήσεις τόσο για περιεκτικότητες σε ολεφινικούς, αρωματικούς, κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες όσο και για οξυγονούχα συστατικά όπως MeOH, EtOH, MTBE, ETBE, TBA, TAME αντιπαραβάλλοντας τις μετρήσεις με μια ηλεκτρονική βιβλιοθήκη. Η μόνη μέτρηση που πραγματοποιείται με κάποια πρότυπη μέθοδο είναι η μέτρηση του βενζολίου που βασίζεται στην ASTM D6277a.

Μετά την ενεργοποίηση της συσκευής απαιτούνται περίπου 25 λεπτά για την προθέρμανση της. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως δείγμα τολουόλιο για τον καθαρισμό της συσκευής και τη βαθμονόμηση της. Μετά την χρήση του τολουολίου μεταγγίζουμε μία ποσότητα δείγματος (περίπου 5 ml απαιτούνται αλλά συνιστάται και ακόμα μεγαλύτερη ποσότητα για πιο ακριβή αποτελέσματα) σε ένα κατάλληλο δοχείο.

Αφού γίνει η τοποθέτηση του μίγματος, το δοχείο καλύπτεται επαρκώς από ένα ειδικό πώμα ώστε να παραμείνει στεγανό. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης η θερμοκρασία του οπτικού συστήματος πρέπει να παραμένει σταθερή και μεταξύ 15 – 32 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές επιτυγχάνονται χάρις στο θερμοηλεκτρικό σύστημα ελέγχου το οποίο απαιτεί ένα εξωτερικό σύστημα απαγωγής θερμότητας που ψύχει ή θερμαίνει το οπτικό σύστημα ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας. Το σύστημα ελέγχου περιλαμβάνει έναν αγωγό θερμότητας, ανεμιστήρες, θερμομονωτικό και τα πτερύγια ψύξης.

Στην περίπτωση που το φάσμα υπερύθρου του προς ανάλυση δείγματος είναι εκτός των φασματικών ορίων των δειγμάτων βαθμονόμησης, τότε οι αριθμοί οκτανίου (RON και MON) προσδιορίζονται με γραμμική προεκβολή του μοντέλου υπολογισμού και πιο συγκεκριμένα με ένα στατιστικό μέγεθος που ονομάζεται 'Απόσταση Mahalanobis', το οποίο συσχετίζει το πόσο απέχει το φάσμα του προς εξέταση δείγματος από αυτά των δειγμάτων βαθμονόμησης.

Η διάρκεια της μέτρησης διαρκεί περίπου 3 λεπτά, από τα οποία το ένα απαιτείται για την άντληση και τα άλλα 2 για την μέτρηση. Τα αποτελέσματα μπορούν είτε να αποθηκευτούν και να εκτυπωθούν είτε να καταγραφούν χειρόγραφα. Πριν το κλείσιμο της μηχανής απαιτείται ακόμα μια πλύση με τολουόλιο, ενώ τακτικά πραγματοποιούνται έλεγχοι διαρροών και έλεγχοι του φίλτρου του καυσίμου. [17]



Σχήμα 22: Συσκευή Petrospec GS-1000

5.2.4 Πυκνότητα – ιξώδες

Για την μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους χρησιμοποιήθηκε η συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή αυτή ακολουθώντας την μέθοδο EN ISO 12185 (ASTM D-4052) έχει την δυνατότητα μέτρησης του δυναμικού ιξώδους (η) σε $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) και της πυκνότητας (ρ) σε g/cm^3 . Παράλληλα μπορεί να υπολογίσει το κινηματικό ιξώδες (ν) σε mm^2/s με διαίρεση του δυναμικού ιξώδους με την πυκνότητα του δείγματος στην ίδια θερμοκρασία.

Για τη διεξαγωγή κάθε μέτρησης χρησιμοποιήθηκαν εγχύθηκαν 3 ml δείγματος στο όργανο μέτρησης και οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι $0\text{ }^\circ\text{C}$ και $15\text{ }^\circ\text{C}$.

Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας.

Η μέτρηση του δυναμικού ιξώδους χρησιμοποιείται ένα κελί ιξώδους που αποτελείται από δύο περιστρεφόμενους ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος (σωλήνας) περιστρέφεται με συνεχή περιστροφική ταχύτητα, ενώ ο εσωτερικός κύλινδρος (ρότορας) χαμηλής πυκνότητας παραμένει σταθερός στον άξονα, λόγω των φυγοκέντρων δυνάμεων του δείγματος υψηλότερης πυκνότητας, και στην διαμήκη θέση του με τη βοήθεια ενός μαγνήτη και ενός δαχτυλιδιού από μαλακό σίδηρο. Ο μαγνήτης του ρότορα προκαλεί δινορρεύματα στο χάλκινο περίβλημα με αποτέλεσμα το ιξώδες να μετράται μέσω της ταχύτητας περιστροφής του ρότορα ως το αποτέλεσμα από την ισορροπία μεταξύ της ροπής κίνησης από τις ιξώδεις δυνάμεις και της ροπής υστέρησης των δινορρευμάτων. Η περιστροφική ταχύτητα του ρότορα μετράται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ελέγχου (Αισθητήρας επίδρασης Hall – Hall effect sensor) μετρώντας την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου [18]



Σχήμα 23: Συσκευή SVM 300 Stabinger Viscometer της Anton Paar

6. Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

6.1 Γενικά για τη συλλογιστική πορεία των πειραμάτων

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της μεταβολής των ιδιοτήτων της βενζίνης κατά την προσθήκη διαφόρων περιεκτικότητας αιθανόλης και ΕΤΒΕ, τηρώντας πάντα τις προδιαγραφές τόσο για την περιεκτικότητα του κάθε πρόσθετου όσο και της συνολικής περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ξανά ότι σύμφωνα με την ισχύουσα προδιαγραφή EN 228:2012, οι βενζίνες μπορούν:

- είτε να ακολουθούν την μέγιστη περιεκτικότητα των 2,7 % κ.ο. σε οξυγόνο χωρίς μέγιστο όριο στην περιεκτικότητα των εκάστοτε πρόσθετων,
- είτε να ακολουθούν την μέγιστη περιεκτικότητα των 3,7% κ.ο. σε οξυγόνο με μέγιστο όριο για την αιθανόλη το 10 % κ.ο. και για το ΕΤΒΕ το 22% κ.ο, σε αντίθεση με το 5% και το 10% που ήταν οι αντίστοιχες μέγιστες περιεκτικότητες σύμφωνα με το EN 228:2008

Με δεδομένα τα παραπάνω, αποφασίστηκε να γίνει η αρχική μελέτη στο φάσμα περιεκτικότητας από 0-10% κ.ο. για την αιθανόλη με βήμα 2% και 0-20% κ.ο. για το ΕΤΒΕ με βήμα 5%. Στα δείγματα αυτά, όπως και γενικά σε όλη τη μελέτη, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την καμπύλη απόσταξης, την τάση ατμών, την πυκνότητα και μετρήσεις Petrospec.

Μετά τις μετρήσεις αυτές και την εκτίμηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο των πρώτων δειγμάτων, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει εμβάθυνση στα σημεία του φάσματος που βρίσκονταν εντός της προδιαγραφής του οξυγόνου. Η εμβάθυνση αυτή περιλάμβανε παρασκευή δειγμάτων με βήμα 1% στην αιθανόλη (στο φάσμα 0-10% κ.ο.) και βήμα 2,5% στο ΕΤΒΕ (στο φάσμα 0-20% κ.ο.). Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν οι ίδιες μετρήσεις όπως και στα δείγματα βάσης.

Το σύνολο των παραπάνω δειγμάτων παρασκευάστηκαν τόσο για βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση Α) όσο και για βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C). [4], [5]

6.1.1 Περιεκτικότητα σε οξυγόνο δειγμάτων καλοκαιρινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου (κλάση Α)

Οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο των βασικών μιγμάτων καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάσης Α) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Με πράσινο φόντο φαίνονται τα μίγματα που βρίσκονται εντός της προδιαγραφής της περιεκτικότητας σε οξυγόνο (3,7% κ.ο) ενώ με κόκκινο αυτές που βρίσκονται εκτός.

Πίνακας 19: Περιεκτικότητα σε οξυγόνο βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %					
		0	2	4	6	8	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	1.68	2.41	2.85	3.62	4.1	5.1
	5	2.26	2.81	3.51	4.1	4.89	5.69
	10	2.84	3.62	4.06	4.66	5.64	6.15
	15	3.61	4.06	4.65	5.49	6.25	6.83
	20	4.28	4.82	5.36	6.1	6.63	7.56

Με γνώμονα τον παραπάνω πίνακα αποφασίστηκαν τα σημεία του φάσματος που έγιναν οι εμβαθύνσεις. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται, στις καλοκαιρινές βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου δεν έχει μεγάλη σημασία η μελέτη δειγμάτων με περιεκτικότητα σε αιθανόλη μεγαλύτερη από 7 % κ.ο. καθώς η συνολική περιεκτικότητα σε οξυγόνο ξεπερνάει την επιτρεπόμενη προδιαγραφή της EN 228:2012. Σκεπτόμενοι αντίστοιχα και για την περιεκτικότητα του ΕΤΒΕ τα συνολικά δείγματα που αποφασίστηκαν να μελετηθούν παρουσιάζονται στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα, όπου με κίτρινο χρώμα επισημαίνονται τα δείγματα που βρίσκονται ανάμεσα στην παλιά (2,7% περιεκτικότητα σε οξυγόνο) και στην νέα προδιαγραφή (3,7% περιεκτικότητα σε οξυγόνο) :

Πίνακας 20: Περιεκτικότητα σε οξυγόνο βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	1.68	1.88	2.41	2.62	2.85	3.22	3.62	-	4.1	-	5.1
	2,5	-	2.14	2,48	2.91	3,18	3.54	3.88	-	-	-	-
	5	2.26	2.61	2.81	3.27	3.51	-	4.1	-	4.89	-	5.69
	7,5	-	3.04	3,24	3.55	-	-	-	-	-	-	-
	10	2.84	3.35	3.62	-	4.06	-	4.66	-	5.64	-	6.15
	12,5	-	3.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	3.61	-	4.06	-	4.65	-	5.49	-	6.25	-	6.83
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	4.28	-	4.82	-	5.36	-	6.1	-	6.63	-	7.56

Παρατηρείται ότι το φάσμα των μιγμάτων που βρίσκεται εντός της προδιαγραφής της περιεκτικότητας σε οξυγόνο (3,7 % κ.ο.) για τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου είναι κάπως περιορισμένος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιείται εξαρχής κάποια σημαντική ποσότητα οξυγονούχων συστατικών για τις βενζίνες βάσης υψηλού αριθμού οκτανίου, με συνέπεια να αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο της βενζίνης βάσης και ταυτόχρονα να μειώνεται η ποσότητα αιθανόλης και ETBE που μπορούν να προστεθούν.

6.1.2 Περιεκτικότητα σε οξυγόνο δειγμάτων χειμερινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου (κλάση C)

Αντίστοιχα με τις καλοκαιρινές, οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο των χειμερινών βασικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 21: Περιεκτικότητα σε οξυγόνο βενζινών χειμερινών προδιαγραφών

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %					
		0	2	4	6	8	10
Περιεκτικότητα σε ETBE %	0	2.03	2.33	2.67	3.18	3.44	3.71
	2,5	-	2.72	3.13	3.4	3.73	-
	5	2.65	3.03	3.36	3.63	3.89	-
	7,5	-	3.3	3.52	-	-	-
	10	3.35	3.69	4.1	-	4.56	-

Παρατηρείται ότι τα δείγματα των χειμερινών βενζινών που βρίσκονται εντός της προδιαγραφής του οξυγόνου είναι λιγότερα από αυτά των καλοκαιρινών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι καλοκαιρινές βενζίνες, έχουν αυστηρότερη προδιαγραφή για την πτητικότητα, και κατά συνέπεια έχουν λιγότερα οξυγονούχα συστατικά στην βενζίνη βάσης τους. Έτσι, επιδέχονται μεγαλύτερες περιεκτικότητες αιθανόλης και ETBE στα δείγματα τους διατηρώντας τα εντός της περιεκτικότητας του 3,7 % σε οξυγόνο κ.ο., σε αντίθεση με τις χειμερινές που περιέχουν περισσότερα οξυγονούχα στην βενζίνη βάσης τους. Ακολουθώντας αντίστοιχη διαδικασία με τις καλοκαιρινές βενζίνες κατασκευάζεται ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας με τις εμβαθύνσεις που πραγματοποιήθηκαν:

Πίνακας 22: Περιεκτικότητα σε οξυγόνο βενζινών χειμερινών προδιαγραφών

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	2.03	2.33	2.67	3.18	3.44	3.71	3.92	-	4.68	-	5.36
	2,5	-	2.72	3.13	3.4	3.73	-	-	-	-	-	-
	5	2.65	3.03	3.36	3.63	3.89	-	4.6	-	5.21	-	5.84
	7,5	-	3.3	3.52	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	3.35	3.69	4.1	-	4.56	-	5.24	-	5.83	-	6.41
	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	4.06	-	4.64	-	5.19	-	5.86	-	6.4	-	6.99
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	4.69	-	5.29	-	5.83	-	6.4	-	6.96	-	7.59

Προφανώς, μια τιμή περιεκτικότητας σε οξυγόνο οριακά πάνω από το 3,7% θεωρήθηκε αποδεκτή στην παρούσα μελέτη καθώς η διαφοροποίηση από το όριο είναι πολύ μικρή, εντός των ορίων ακρίβειας μέτρησης και βοηθά στο να υπάρξουν περισσότερα δεδομένα για την αξιολόγηση της χρήσης των δύο οξυγονούχων συστατικών

Παρακάτω θα αναλυθούν οι μεταβολές που παρατηρούνται στην καμπύλη απόσταξης, στην τάση ατμών, στη εκτίμηση των ιδιοτήτων από τη φασματοσκοπία υπερύθρου (Petrospec) και στην πυκνότητα στα παραπάνω δείγματα- τόσο στα δείγματα βάσης όσο και στις εμβαθύνσεις. Σε κάθε μία από αυτές τις ιδιότητες, θα σχολιαστούν οι μεταβολές που παρατηρούνται κατά την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης, την αποκλειστική προσθήκη ΕΤΒΕ και τέλος την ταυτόχρονη προσθήκη και των δύο.

6.2 Καμπύλη απόσταξης βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου

6.2.1 Γενικά για την καμπύλη απόσταξης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω μία καμπύλη απόσταξης χωρίζεται σε τρία μέρη που δίνουν πληροφορίες για τρία διαφορετικές πτητικότητες – την μετωπική πτητικότητα, την πτητικότητα μέσου κλάσματος και την πτητικότητα ουράς. Οι πληροφορίες αυτές είναι πολύ σημαντικές για την ποιότητα της καύσης της βενζίνης σε ένα κινητήρα και οποιαδήποτε μετατόπιση της καμπύλης συνεπάγεται μεταβολή των ιδιοτήτων.

Για τον λόγο αυτό από το EN 228:2012 καθορίζονται συγκεκριμένες προδιαγραφές για τα E70, E100 και E150 τα οποία αποτελούν τις ογκομετρικές ανακτήσεις στους 70 °C, 100 °C και 150 °C αντίστοιχα. Οι προδιαγραφές αυτές δίνουν τα όρια μέσα στα οποία πρέπει να είναι τα τρία αυτά μεγέθη για τις διαφορετικές κλάσεις τις βενζίνης – κλάση A (καλοκαιρινές), κλάση C (χειμερινές) και κλάση C/C1,D/D1,E/E1,F/F1 (ενδιάμεσες).

Τα όρια αυτά διαφοροποιούνται κατά το EN 228:2012 και τις δύο διαφορετικές προδιαγραφές – 2,7% και 3,7% κ.ο. σε οξυγόνο- και είναι:

1) Για περιεκτικότητα σε οξυγόνο έως 2,7% κ.β. :

- Για το **E70**:
A) κλάση A,B: 20-48% κ.ο
B) κλάση C/C1,D/D1,E/E1,F/F1: 22-50% κ.ο.
- Για το **E100**:
A) κλάση A,B,C/C1,D/D1,E/E1,F/F1: 46-71% κ.ο.
- Για το **E150**:
A) κλάση A,B,C/C1,D/D1,E/E1,F/F1: ελάχιστη 75% κ.ο.

2) Για περιεκτικότητα σε οξυγόνο έως 3,7% κ.β. :

- Για το **E70**:
A) κλάση A,B: 22-50% κ.ο
B) κλάση C/C1,D/D1,E/E1,F/F1: 24-52% κ.ο.
- Για το **E100**:
A) κλάση A,B,C/C1,D/D1,E/E1,F/F1: 46-72% κ.ο.
- Για το **E150**:
A) κλάση A,B,C/C1,D/D1,E/E1,F/F1: ελάχιστη 75% κ.ο.

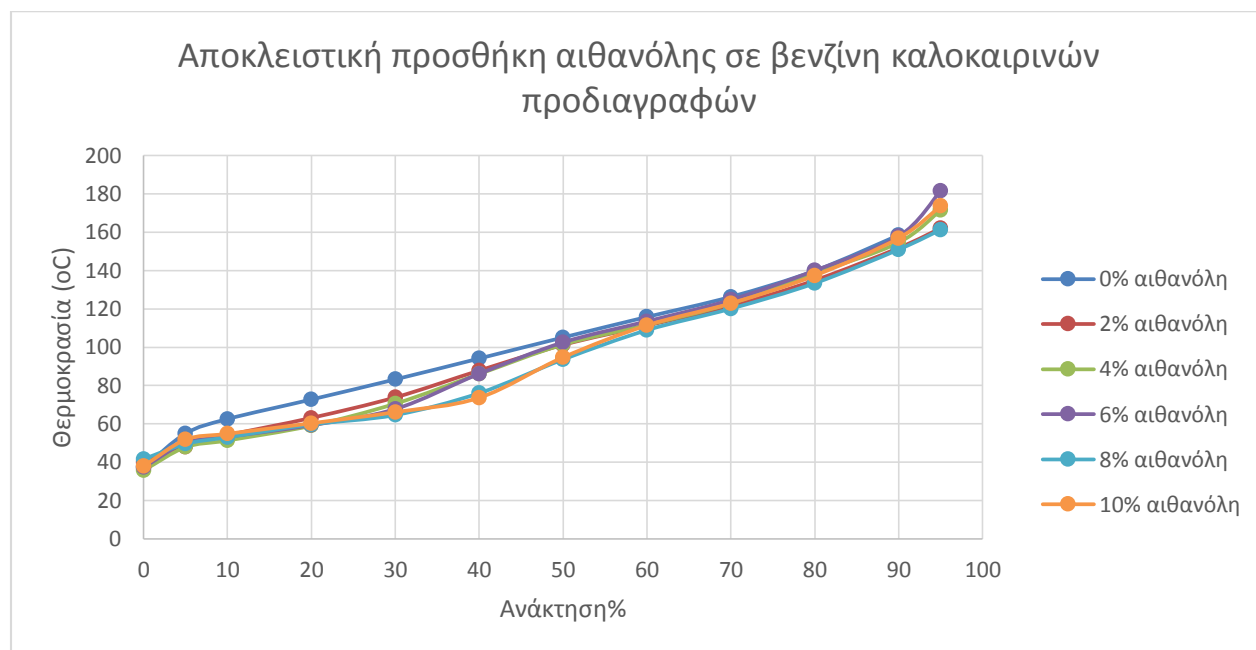
Παρατηρείται ότι η διαφορά στις προδιαγραφές ανάμεσα στις κλάσεις εντοπίζεται μόνο στο E70 καθώς εκεί υπάρχει η μεγαλύτερη διαφορά λόγω της μετωπικής πτητικότητας που τις χαρακτηρίζει. Επίσης, παρατηρείται ότι η διαφορά ανάμεσα στις περιεκτικότητες ανάμεσα στις δύο περιεκτικότητες σε οξυγόνο είναι πολύ μικρή – της τάξης του 1% για E70 και E100 και μηδενική για το E150. Ας δούμε τώρα πως μεταβάλλονται τα μεγέθη αυτά κατά την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης, την αποκλειστική προσθήκη ETBE και την ταυτόχρονη προσθήκη των δύο οξυγονούχων. [1], [4], [5]

6.2.2 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης – Μίγμα βενζίνης-αιθανόλης

6.2.2.1 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης σε βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Παραπάνω έχουν αναφερθεί συνοπτικά οι επιδράσεις της προσθήκης αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης ενός μίγματος βενζίνης. Το πλήθος των μετρήσεων της καμπύλης απόσταξης που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζονται στο Παράρτημα.

Στο παρακάτω γράφημα, παρουσιάζονται οι μετρήσεις για τα μίγματα με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 2,4,6,8 και 10%, χωρίς ETBE, για την βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάσης A):



Σχήμα 24: Διάγραμμα 1.1 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

Στο συνολικό αυτό διάγραμμα, παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη επιφέρει μια μεταβολή προς τα κάτω στις καμπύλες απόσταξης. Η μεταβολή αυτή προς τα κάτω δείχνει την αύξηση της πτητικότητας που συμβαίνει κατά την προσθήκη μεγαλύτερων περιεκτικότητας αιθανόλης, καθώς όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη λαμβάνονται μεγαλύτερες ανακτήσεις για τις ίδιες θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβολή αυτή είναι πιο έντονη στο εύρος θερμοκρασιών από 60° C έως 90° C, ενώ στις ανακτήσεις παρατηρείται εντονότερη μεταβολή στο εύρος από 20 έως 50%. [25], [35]

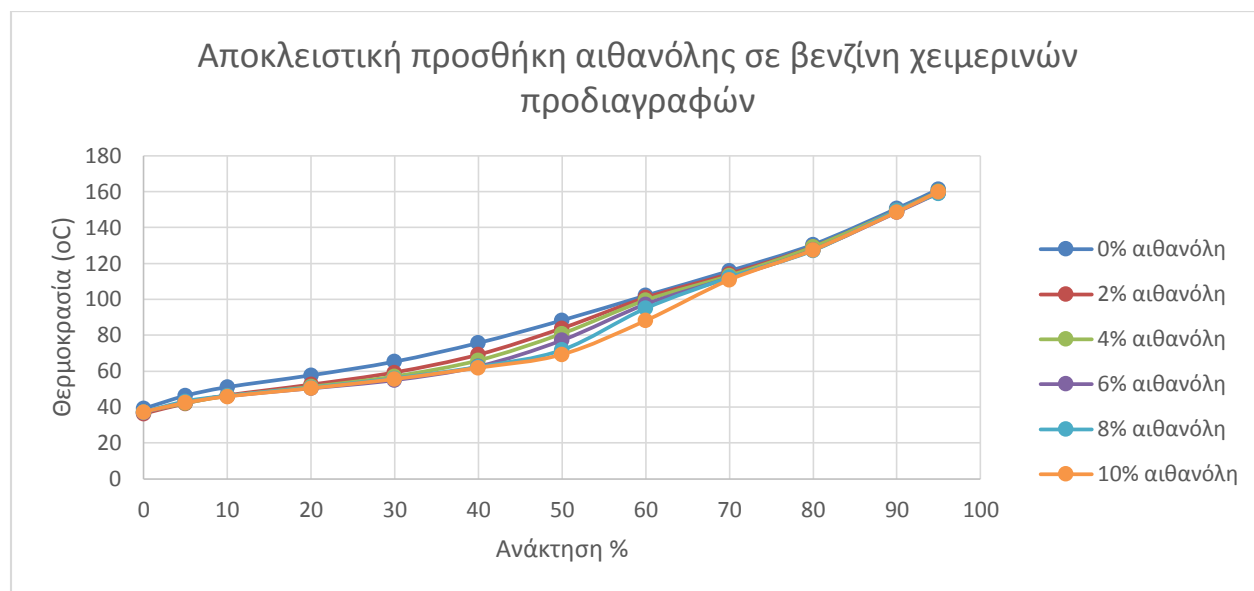
Το φαινόμενο αυτό, της παραμόρφωσης δηλαδή της καμπύλης απόσταξης κατά την προσθήκη αιθανόλης, οφείλεται στο σχηματισμό αζεότροπου ελαχίστου μεταξύ της αιθανόλης και των μορίων των υδρογονανθράκων. Από χημικής άποψης, κατά τον σχηματισμό αζεότροπου αναπτύσσονται ισχυρές πολικές δυνάμεις – πιθανότατα δεσμοί υδρογόνου- ανάμεσα στα μόρια της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων, οι οποίες είναι πιο ισχυρές από τις δυνάμεις που υπάρχουν ανάμεσα στα όμοια μόρια αιθανόλης. [12], [19], [20]

Πιο συγκεκριμένα, οι ισχυρές αυτές πολικές δυνάμεις αναπτύσσονται ανάμεσα στα πολωμένα άτομα οξυγόνου της υδροξυλομάδας και των πολωμένων υδρογονανθράκων που περιέχονται στην βενζίνη βάσης. Για τον λόγο αυτό η παρουσία υδρογονανθράκων με διπλούς δεσμούς ευνοεί τον σχηματισμό αζεότροπου καθώς η παρουσία του διπλού δεσμού πολώνει το μόριο. Ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς και περιέχονται στους υδρογονάνθρακες είναι οι ολεφίνες και οι αρωματικές ενώσεις, με τις δεύτερες να έχουν μικρότερη επίδραση στην πόλωση του μορίου λόγω του φαινομένου του συντονισμού που παρατηρείται. Με δεδομένο ότι το σημείο ζέσεως της αιθανόλης είναι περίπου 78° C ενώ τα συστατικά της βενζίνης βάσης έχουν ευρύ φάσμα σημείων ζέσεως, η μεγαλύτερη ποσότητα υδρογονανθράκων που συναποστάζουν με την αιθανόλη παρατηρείται κοντά στο σημείο ζέσεως της αιθανόλης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το φαινόμενο αυτό εξασθενεί. [3], [12], [21], [22]

Το φαινόμενο του σχηματισμού αζεότροπου μίγματος πέρα από την μεταβολή της καμπύλης απόσταξης επιφέρει και κάποια προβλήματα στην τροφοδοσία του μίγματος της βενζίνης όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω. Τα προβλήματα αυτά περιλαμβάνουν την αύξηση του ρυθμού των απωλειών λόγω της αυξημένης πτητικότητας και της δημιουργίας φυσαλίδων ατμού επιφέροντας τη δυσλειτουργία του κινητήρα καθώς και την δυσκολία λειτουργίας του κινητήρα σε χαμηλές εξωτερικές θερμοκρασίες λόγω της μείωσης του εισαγόμενου αέρα και της διατάραξης της σχέσης υγρού-αερίου. [1], [24], [35]

6.2.2.2 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης σε βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Αντίστοιχα με τις καλοκαιρινές βενζίνες, παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα με τις καμπύλες απόσταξης για τις χειμερινές βενζίνες με περιεκτικότητες σε αιθανόλη 2%,4%,6%,8% και 10%.



Σχήμα 25: Διάγραμμα 1.4 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

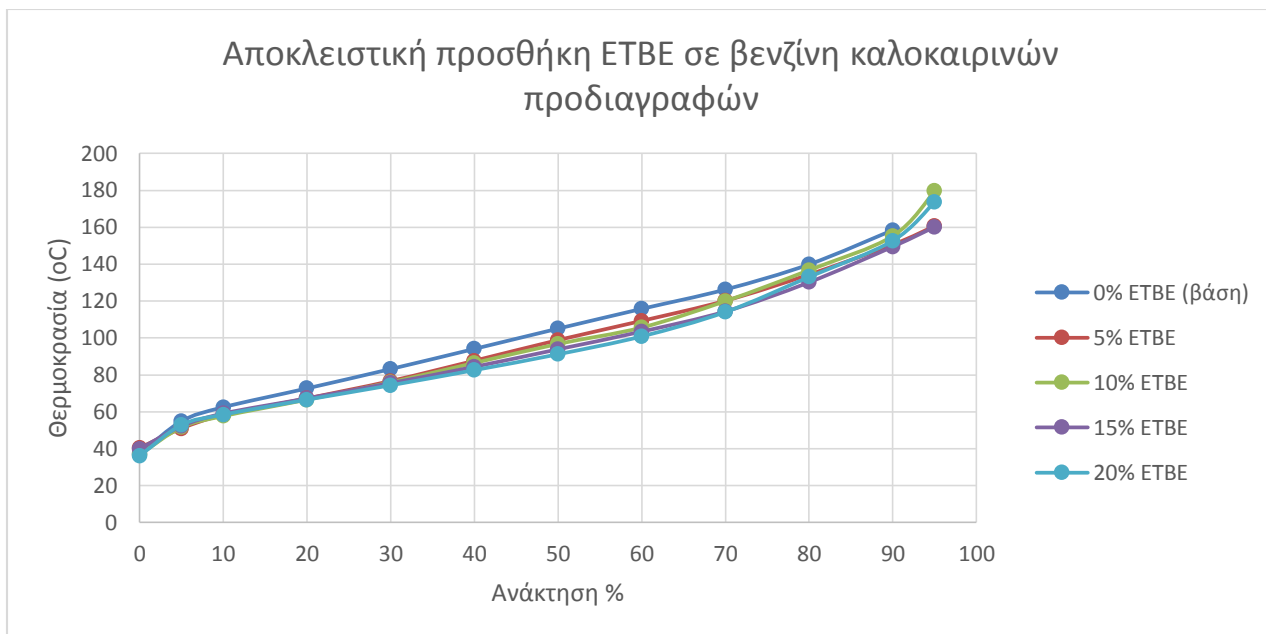
Συγκριτικά με τις βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών, στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται πιο ομαλή μεταβολή κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη και σε μικρότερο εύρος, τόσο των θερμοκρασιών όσο και ,κυρίως, των ανακτήσεων.

Το φαινόμενο αυτό, ίσως οφείλεται στην σύσταση των δύο βενζινών βάσης και στην τάση που εμφανίζουν τα συστατικά τους στον σχηματισμό αζεότροπου μίγματος με την αιθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρώντας τις συνταγές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των βενζινών βάσης, συμπεραίνεται ότι πιθανότατα η παρουσία του προϊόντος ισομερισμού στην βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών –και όχι σε αυτή των καλοκαιρινών προδιαγραφών- δεν ευνοεί την δημιουργία αζεότροπου. Αυτό λογικά οφείλεται στην μη πολικότητα του προϊόντος ισομερισμού, λαμβάνοντας υπόψη την σημασία της πολικότητας στη δημιουργία αζεότροπου. [20]

6.2.3 Αποκλειστική προσθήκη ETBE – Μίγμα βενζίνης-ETBE

6.2.3.1 Αποκλειστική προσθήκη ETBE σε βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Αντίστοιχα με την αιθανόλη, παρατίθεται παρακάτω ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τις καμπύλες απόσταξης της βενζίνης καλοκαιρινών προδιαγραφών για περιεκτικότητες 5%,10%,15% και 20% σε ETBE, ώστε να φανεί η επίδραση της αποκλειστικής προσθήκης του.



Σχήμα 26: Διάγραμμα 2.1 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

Με μια πρώτη ματιά φαίνεται, η επίδραση της προσθήκης ETBE σε αυξανόμενες περιεκτικότητες να επιφέρει μία παρόμοια μεταβολή προς τα κάτω με αυτή της προσθήκης αιθανόλης. Ωστόσο, η μεταβολή αυτή στο ETBE παρατηρείται σε υψηλότερο θερμοκρασιακό φάσμα – πάνω από του 80°C και μέχρι περίπου τους 120-130°C. Στη συνέχεια, μετά το φάσμα αυτό δηλαδή, παρατηρείται ότι υπάρχει ακόμα μεταβολή στην καμπύλη η οποία μειώνεται μέχρι το τελικό σημείο απόσταξης της κάθε καμπύλης. Όσον αφορά την μετωπική πτητικότητα (αρχή της καμπύλης απόσταξης) παρατηρείται ότι πέρα από την βενζίνη βάση, τα υπόλοιπα δείγματα βρίσκονται πολύ κοντά, και με βάση αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE στο μίγμα της βενζίνης επηρεάζει σχετικά λίγο την μετωπική πτητικότητα. [12], [22]

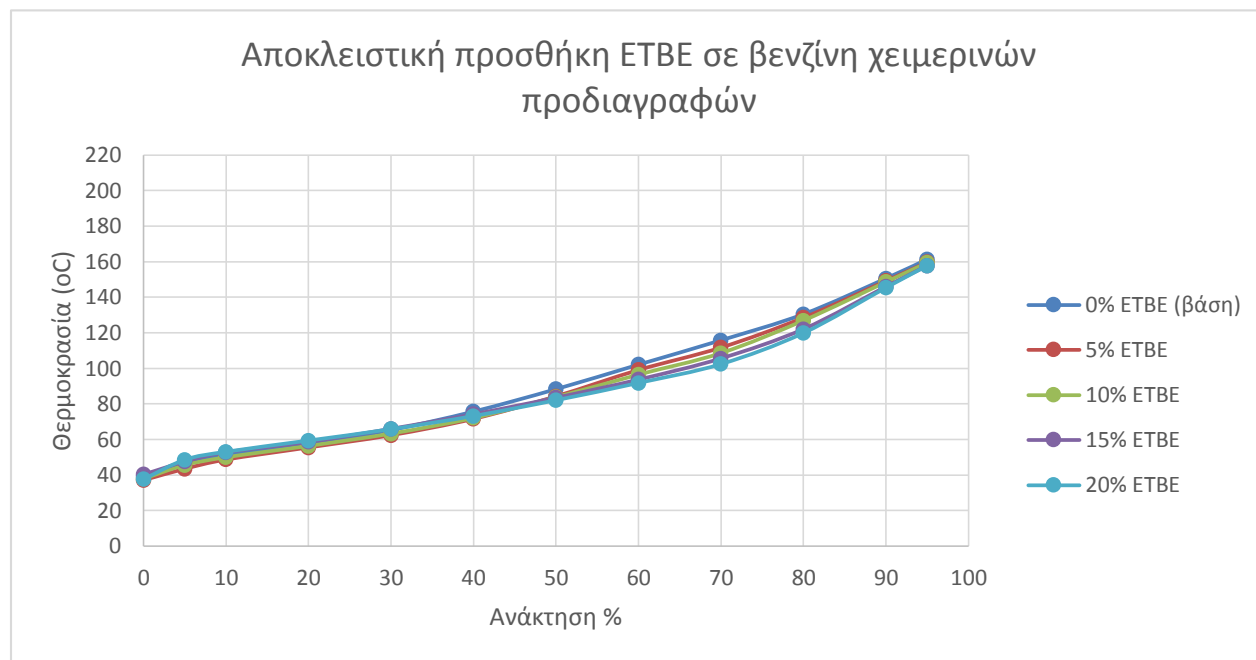
Όπως αναφέρθηκε, η κύρια μεταβολή – “κατέβασμα”- της καμπύλης απόσταξης, εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό φάσμα από 80-130 °C. Με δεδομένο ότι το σημείο ζέσεως του ETBE έχει όρια από 71,7 έως 79,4°C, παρατηρείται ότι η μεταβολή εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που εξατμίζεται το ETBE.

Από την χημεία του ETBE, είναι γνωστό ότι το οξυγόνο του είναι λιγότερο πολωμένο από την αιθανόλη, καθώς συνδέεται με τριτοταγή άνθρακα. Κατ’ επέκταση οι αλληλεπιδράσεις και διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στο ETBE και των υδρογονανθράκων της βενζίνης είναι ασθενέστερες. Έτσι, εξηγείται το γεγονός ότι το ETBE δεν δημιουργεί αζεότροπο με την βενζίνη. Άρα η μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την εξάτμιση του ETBE συμπαρασύρεται φυσικά και ένα μέρος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο μίγμα της βενζίνης. [3], [14], [35]

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η προσθήκη του ETBE ευνοεί την καλύτερη εκμετάλλευση του συνόλου των υδρογονανθράκων της βενζίνης.

6.2.3.2 Αποκλειστική προσθήκη ETBE σε βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Παραπάνω παρουσιάστηκε η επίδραση της αποκλειστικής προσθήκης ETBE σε βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών. Το αντίστοιχο διάγραμμα για τις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών είναι το παρακάτω



Σχήμα 27: Διάγραμμα 2.2 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

Όπως συμβαίνει και με την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης, έτσι και με το ETBE στη βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών παρατηρείται πιο μικρή και πιο ομαλή μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του οξυγονούχου.

Οι λόγοι είναι παρόμοιοι με την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης και έγκειται στην διαφορά στην σύσταση των βενζινών καλοκαιρινών και χειμερινών προδιαγραφών και πιο συγκεκριμένα στο ποσοστό του προϊόντος ισομερισμού (Isomerase) που περιέχεται στις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών, ενώ απουσιάζει από αυτές των καλοκαιρινών προδιαγραφών.

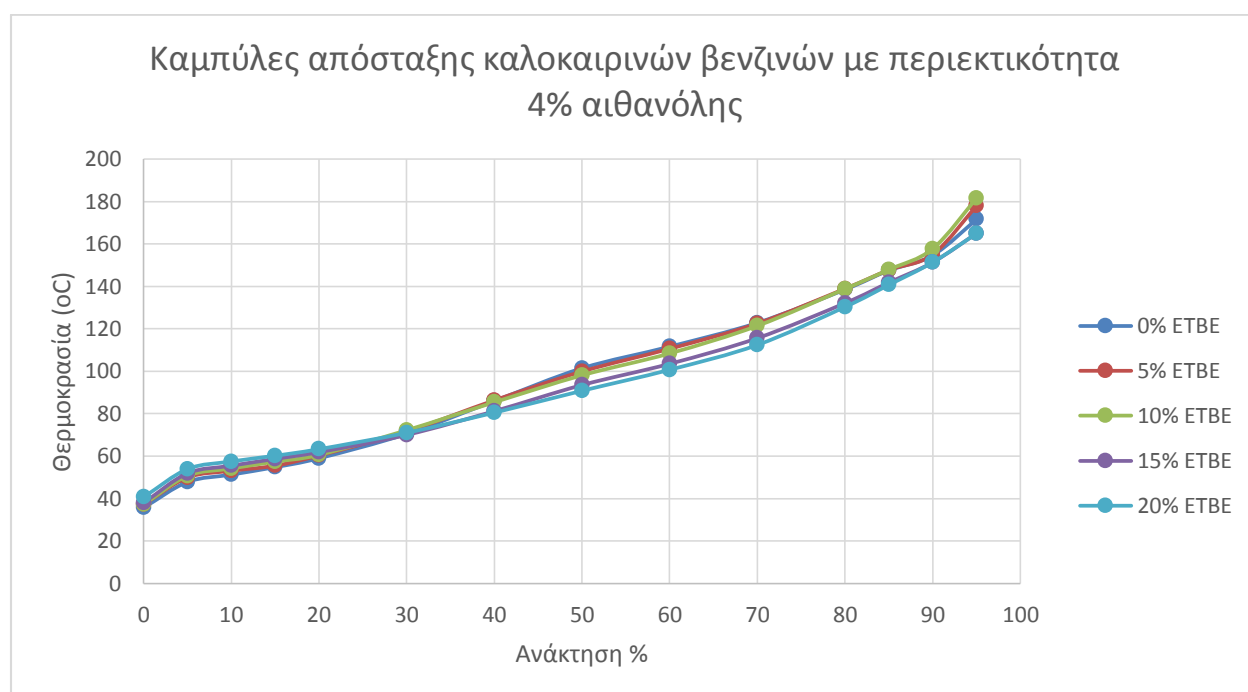
6.2.4 Ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης, ETBE– Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, σε αυτή τη παράγραφο θα παρουσιαστεί η επίδραση στην καμπύλη απόσταξη κατά την ταυτόχρονη προσθήκη των δύο οξυγονούχων συστατικών – της αιθανόλης και του ETBE. Για την καλύτερη μελέτη των μεταβολών θα παρατεθούν σε κοινό διάγραμμα οι καμπύλες για αυξανόμενη περιεκτικότητα σε ETBE – από 0-20% όπως παραπάνω- για βενζίνη όπου υπάρχει ταυτόχρονα ποσοστό 4%, 8%, αλλά και 10% αιθανόλη.

Το σύνολο των καμπυλών απόσταξης που μελετήθηκαν κατά την πορεία της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

6.2.4.1 Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE με βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση Α)

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα των καμπυλών απόσταξης καλοκαιρινών βενζινών με περιεκτικότητα 4% σε αιθανόλη.



Σχήμα 28: Διάγραμμα 3.1.2 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

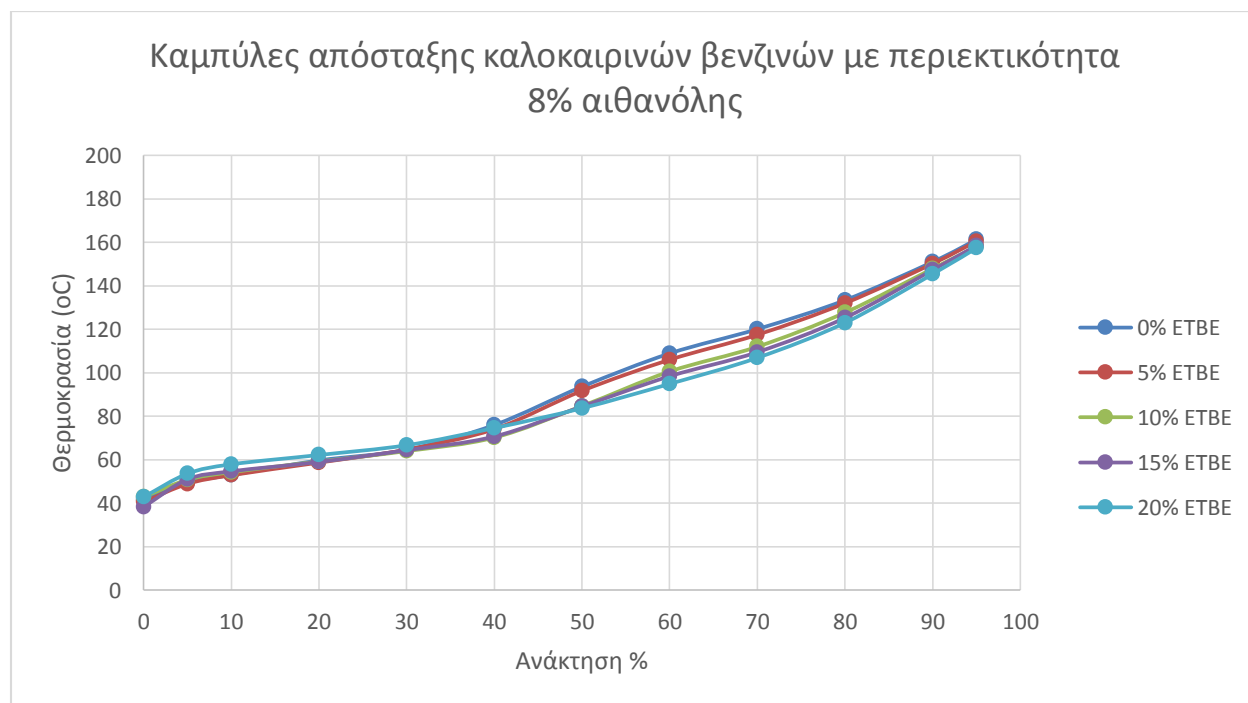
Με μία πρώτη ματιά παρατηρείται ότι η μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης κατά την προσθήκη ETBE παρουσία αιθανόλης εμφανίζεται σε δύο σημεία: αρχικά υπάρχει μια μικρή μεταβολή στην μετωπική πτητικότητα και στη συνέχεια μία μεταβολή σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

Σχετικά με την μικρή μεταβολή στην μετωπική πτητικότητα, υπάρχει μία ομοιότητα με την μεταβολή που παρουσιάζεται στην αποκλειστική προσθήκη ETBE και για τον λόγο αυτό πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία του ETBE. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ETBE τόσο μειώνεται η πτητικότητα του καυσίμου μέχρι περίπου τους 60° C.

Η δεύτερη και μεγαλύτερη παραμόρφωση της καμπύλης απόσταξης παρουσιάζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και σε ένα αρκετά ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Παρατηρώντας ξανά τις παραμορφώσεις τόσο κατά την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης όσο και αυτή της αποκλειστικής προσθήκης ETBE, φαίνεται ότι η εν λόγω παραμόρφωση είναι αθροιστική -ως προς το εύρος- των δύο παραπάνω και οφείλεται στην ταυτόχρονη παρουσία των δύο οξυγονούχων. Η σημαντική διαφορά, ωστόσο, έγκειται στην ένταση της παραμόρφωσης της καμπύλης καθώς η αύξηση της πτητικότητας – ή αλλιώς η αύξηση της ανάκτησης για ίδιες θερμοκρασίες- συμβαίνει με εμφανώς μικρότερο ρυθμό από τις αποκλειστικές προσθήκες του ενός οξυγονούχου.

Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα οφείλεται στην δημιουργία αζεότροπου μίγματος τόσο μεταξύ των μορίων αιθανόλης με αυτά των υδρογονανθράκων της βενζίνης βάσης, όσο και μεταξύ των μορίων της αιθανόλης με αυτά του ETBE. Τα μόρια της αιθανόλης σχηματίζουν αζεότροπο μίγμα με τα μόρια του ETBE και έτσι η παρουσία του ETBE λειτουργεί ανασταλτικά στην παραμόρφωση που τείνει να δημιουργήσει η αιθανόλη, καθώς την μειώνει κάπως. [6], [12], [22]

Παρακάτω παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα για 8% περιεκτικότητα σε αιθανόλη:

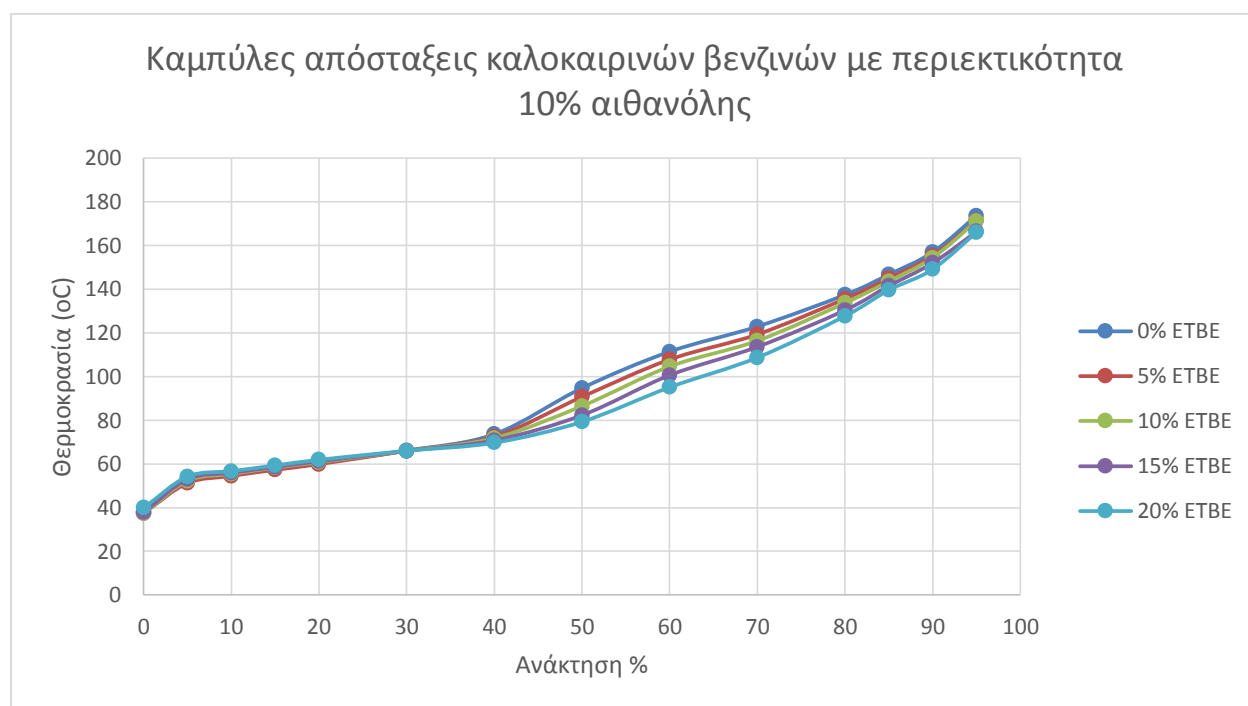


Σχήμα 29: Διάγραμμα 3.1.4 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

Με μία πρώτη ματιά παρατηρείται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος από τους 60°C έως τους 140°C το παρόν διάγραμμα παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το αντίστοιχο περιεκτικότητας 4% σε αιθανόλη ενώ είναι ελαφρώς 'κατεβασμένο', δηλαδή είναι πιο πτητικό κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας της αιθανόλης που είναι αρκετά πτητική.

Η διαφοροποίηση εμφανίζεται στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας, όπου φαίνεται ότι η διαφοροποίηση που πιθανότατα οφειλόταν στην παρουσία του ETBE έχει σχεδόν εξαλειφθεί- εκτός από το οριακό μίγμα που περιέχει 20% ETBE που ακόμα διαφοροποιείται. Αυτό πρέπει να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αύξηση της περιεκτικότητας της αιθανόλης, το φαινόμενο του σχηματισμού αζεότροπου μεταξύ των μορίων της αιθανόλης και των μορίων των υδρογονανθράκων της βενζίνης γίνεται εντονότερο και κατ'επέκταση η συμπεριφορά του τριαδικού μίγματος τείνει να μοιάζει με αυτό του δυαδικού μίγματος βενζίνης-αιθανόλης. [6], [12], [22]

Τέλος, παρουσιάζεται παρακάτω το αντίστοιχο διάγραμμα για περιεκτικότητα σε αιθανόλη 10%:

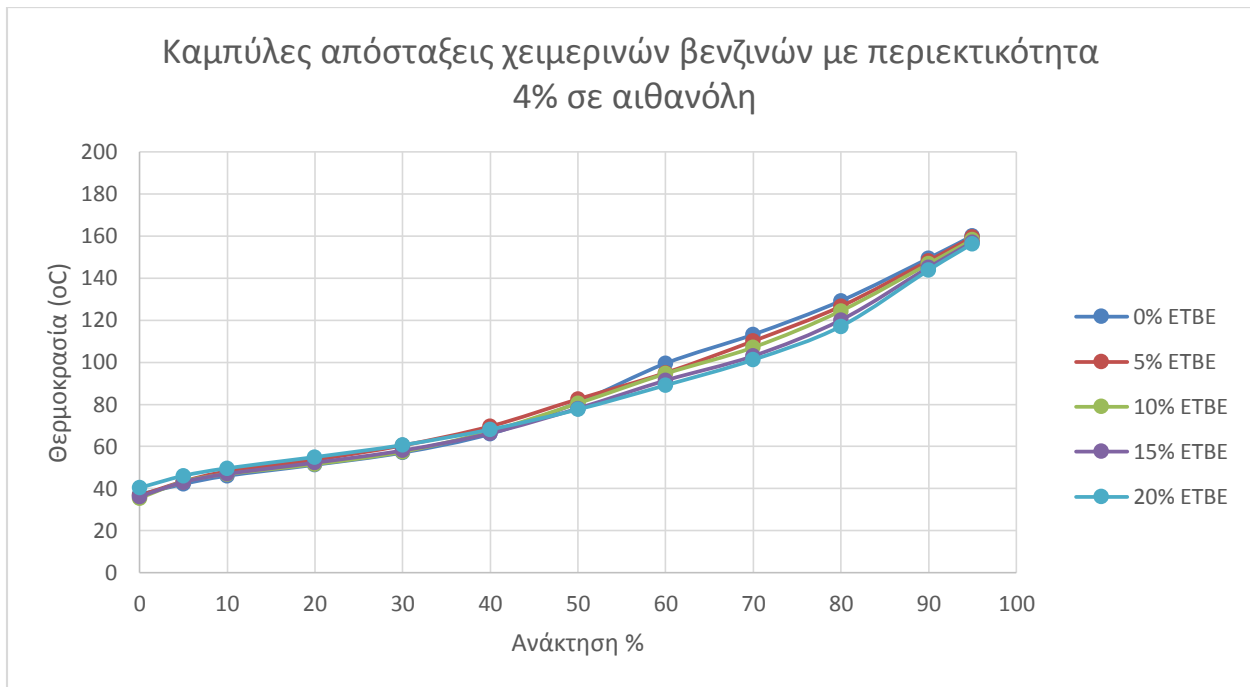


Σχήμα 30: Διάγραμμα 3.1.5 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

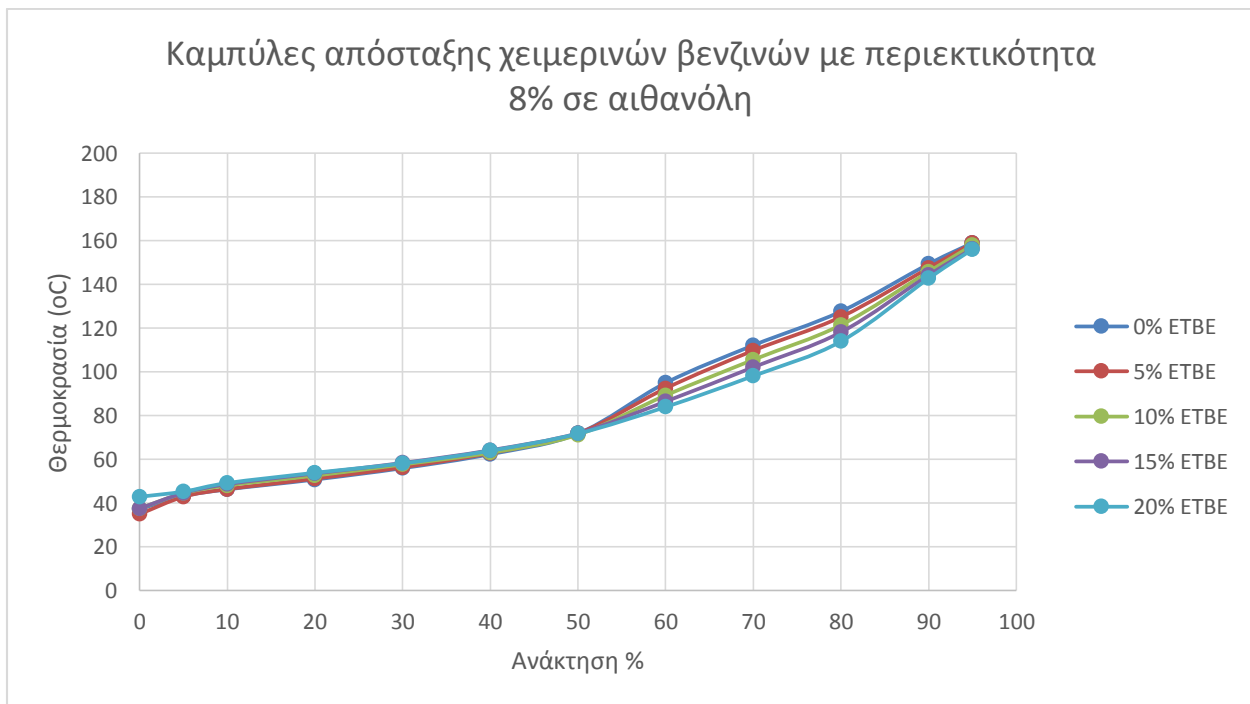
Στο οριακό αυτό διάγραμμα αρχικά φαίνεται ότι στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας, η επίδραση του ETBE έχει εξαλειφθεί ακόμα περισσότερο, ακόμα και για το μίγμα που περιέχει 10% αιθανόλη και 20% ETBE. Ακόμα γίνεται πιο εμφανής μια ακόμα μεταβολή συγκριτικά με τις κλίσεις των καμπυλών. Πιο συγκεκριμένα, η κλίση των καμπυλών μέχρι τους 60°C με 70°C φαίνεται να μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη ενώ η αντίστοιχη από τους 70°C και μετά φαίνεται να αυξάνεται ελαφρώς. [6], [12]

6.2.4.2 Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE με βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

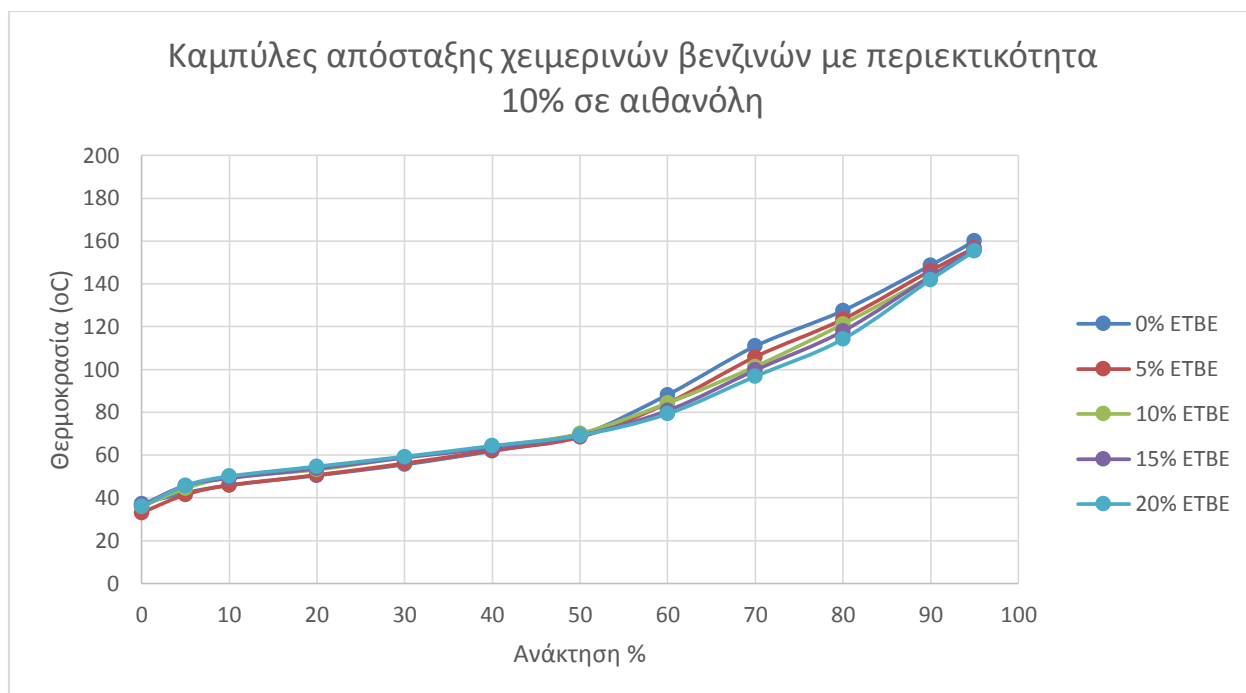
Τα αντίστοιχα διαγράμματα των αποστάσεων με περιεκτικότητες 4%,8% και 10% σε αιθανόλη για βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών είναι τα εξής:



Σχήμα 31: Διάγραμμα 3.2.2 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης



Σχήμα 32: Διάγραμμα 3.2.4 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης



Σχήμα 33: Διάγραμμα 3.2.5 – Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες απόσταξης

Όπως κατά την αποκλειστική προσθήκη τόσο της αιθανόλης όσο και του ETBE, έτσι και στην ταυτόχρονη προσθήκη και των δύο, παρατηρούνται σαφώς πιο ομαλές μεταβολές κατά την αλλαγή της περιεκτικότητας του μίγματος στα δύο οξυγονούχα.

Ωστόσο, όπως στις καλοκαιρινές έτσι και στις χειμερινές παρατηρείται μια μεταβολή της κλίσης των καμπύλων στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (μειώνεται η κλίση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη) αλλά και στο μέσο της καμπύλης (αύξηση της κλίσης με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη). Επίσης εμφανίζεται -έστω και σε μικρότερο βαθμό από τις καλοκαιρινές- η μείωση της επίδρασης του ETBE στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας όσο η περιεκτικότητα σε αιθανόλη αυξάνεται.

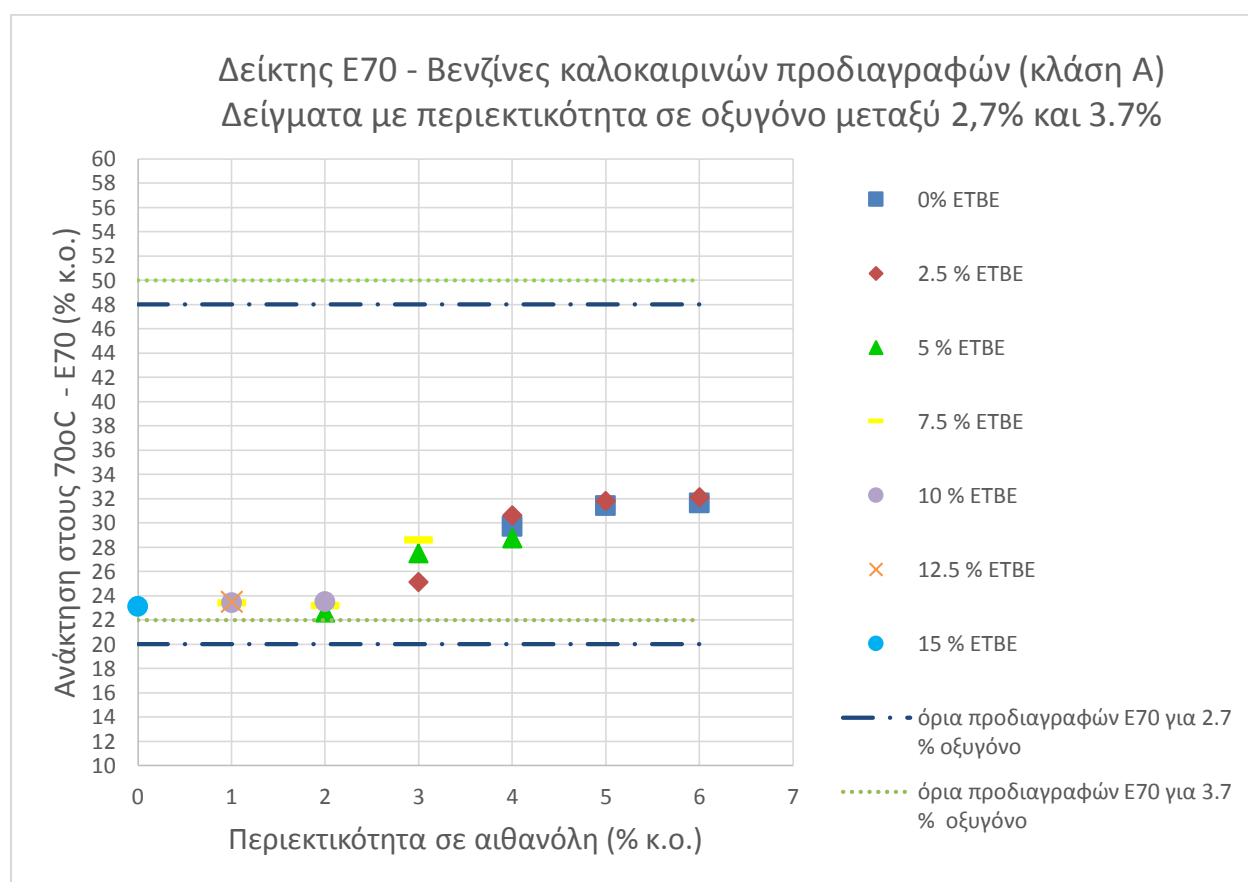
Στο σημείο αυτό κρίνεται απαραίτητο να γίνει μια ανάλυση των δεικτών E70, E100 και E150 καθώς αυτοί εμπεριέχονται στις προδιαγραφές της απόσταξης των δειγμάτων βενζινών και καθορίζουν αν ένα καύσιμο είναι εντός ή εκτός προδιαγραφών. Αρχικά, με τους δείκτες E70, E100 και E150 εννοούνται οι ανακτήσεις που επιτυγχάνονται κατά την απόσταξη μιας βενζίνης στους 70°C, 100°C και 150°C.

Τα δείγματα που ενδιαφέρουν περισσότερο σε αυτή τη μελέτη των δεικτών, είναι αυτά που η εκτιμώμενη περιεκτικότητα τους σε οξυγόνο είναι ανάμεσα στο 2,7% κ.ο. και 3,7% κ.ο. (ή αλλιώς τα δείγματα που παρουσιάστηκαν με κίτρινο χρώμα στην αρχή του κεφαλαίου αυτού). Τα δείγματα αυτά ενδιαφέρουν γιατί προβλέπονται από το πρότυπο EN 228:2012.

6.2.5 Δείκτης E70 για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου

6.2.5.1 Δείκτης E70 για βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθενται οι μετρήσεις του E70 για τις βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών. Ο άξονας x αντιπροσωπεύει την επί τοις εκατό περιεκτικότητα του μίγματος σε αιθανόλη, ενώ ο άξονας y την μέτρηση του E70 όπως αυτή λήφθηκε από αυτόματα μηχανήματα απόσταξης. Οι διαφορετικές επί τοις εκατό περιεκτικότητες σε ETBE παρουσιάζονται με χρήση συμβόλων διαφορετικού σχήματος και χρώματος. Στο διάγραμμα αυτό, επίσης, εμφανίζονται τα όρια των προδιαγραφών τόσο για περιεκτικότητα 2.7% σε οξυγόνο όσο και για την περιεκτικότητα 3.7% σε οξυγόνο.



Σχήμα 34: Διάγραμμα A – Παράρτημα Δ – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 70

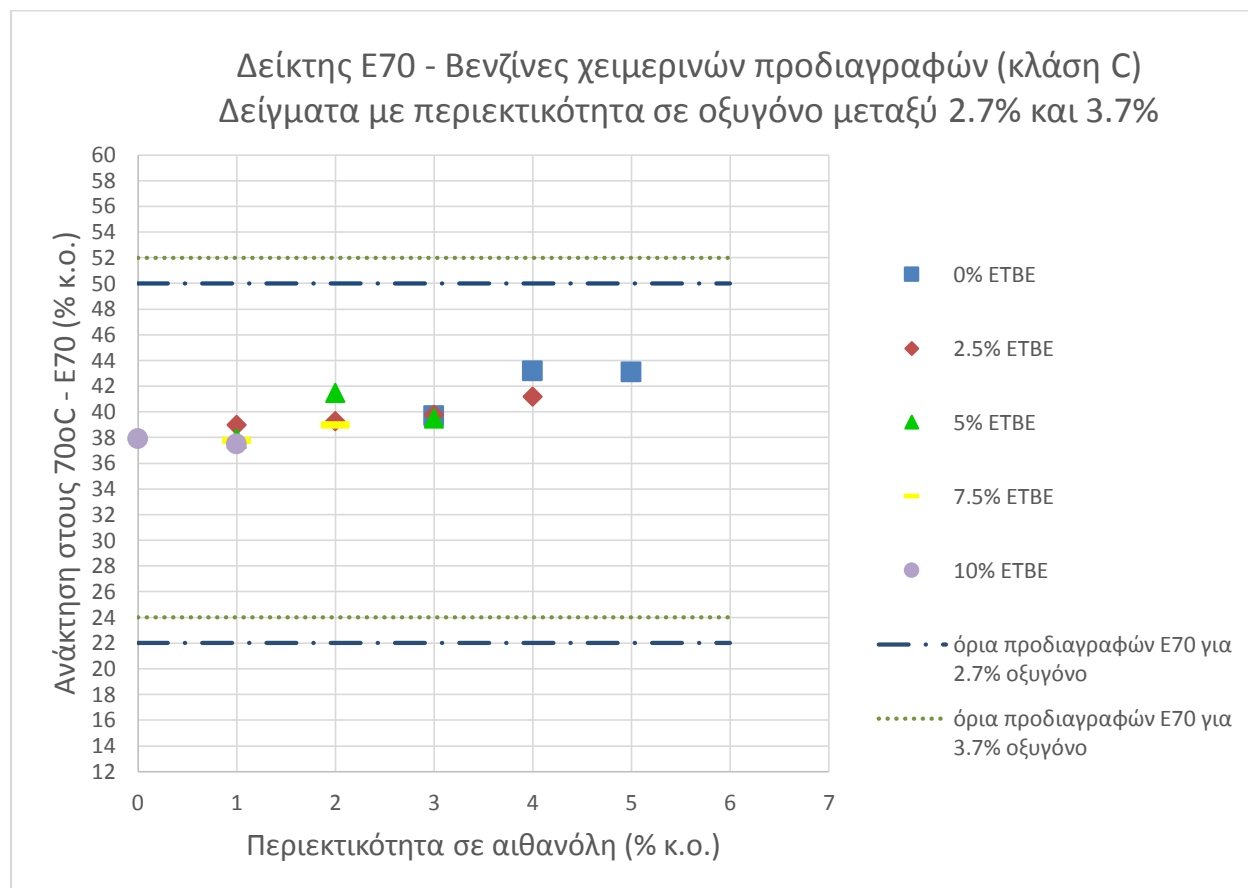
Όπως παρουσιάστηκε και παραπάνω, δείγματα με περιεκτικότητα σε αιθανόλη μεγαλύτερη από 7% βρίσκονται εκτός της προδιαγραφής του οξυγόνου και για τον λόγο αυτό απουσιάζουν από το εν λόγω διάγραμμα. Για τον λόγο αυτό στο συγκεκριμένο διάγραμμα εμφανίζονται δείγματα με περιεκτικότητα σε αιθανόλη μέχρι 6% κ.ο. και περιεκτικότητα σε ETBE μέχρι 15% κ.ο..

Στο παραπάνω διάγραμμα, φαίνεται ότι όλα τα δείγματα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταξύ 2,7% και 3,7% κ.ο. βρίσκονται εντός και των δύο προδιαγραφών του E70. Επίσης παρατηρείται ότι το η τιμή

του E70 αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς αυξάνεται η πτητικότητα του μίγματος – ή αλλιώς επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ανάκτηση στην ίδια θερμοκρασία- όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Η αύξηση αυτή ωστόσο φαίνεται να σταματάει και να σταθεροποιείται μέχρι την περιεκτικότητα 6% σε αιθανόλη. [28], [32]

6.2.5.2 Δείκτης E70 για βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Το αντίστοιχο διάγραμμα για τις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών είναι το εξής:



Σχήμα 35: Διάγραμμα Β – Παράρτημα Δ – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 70

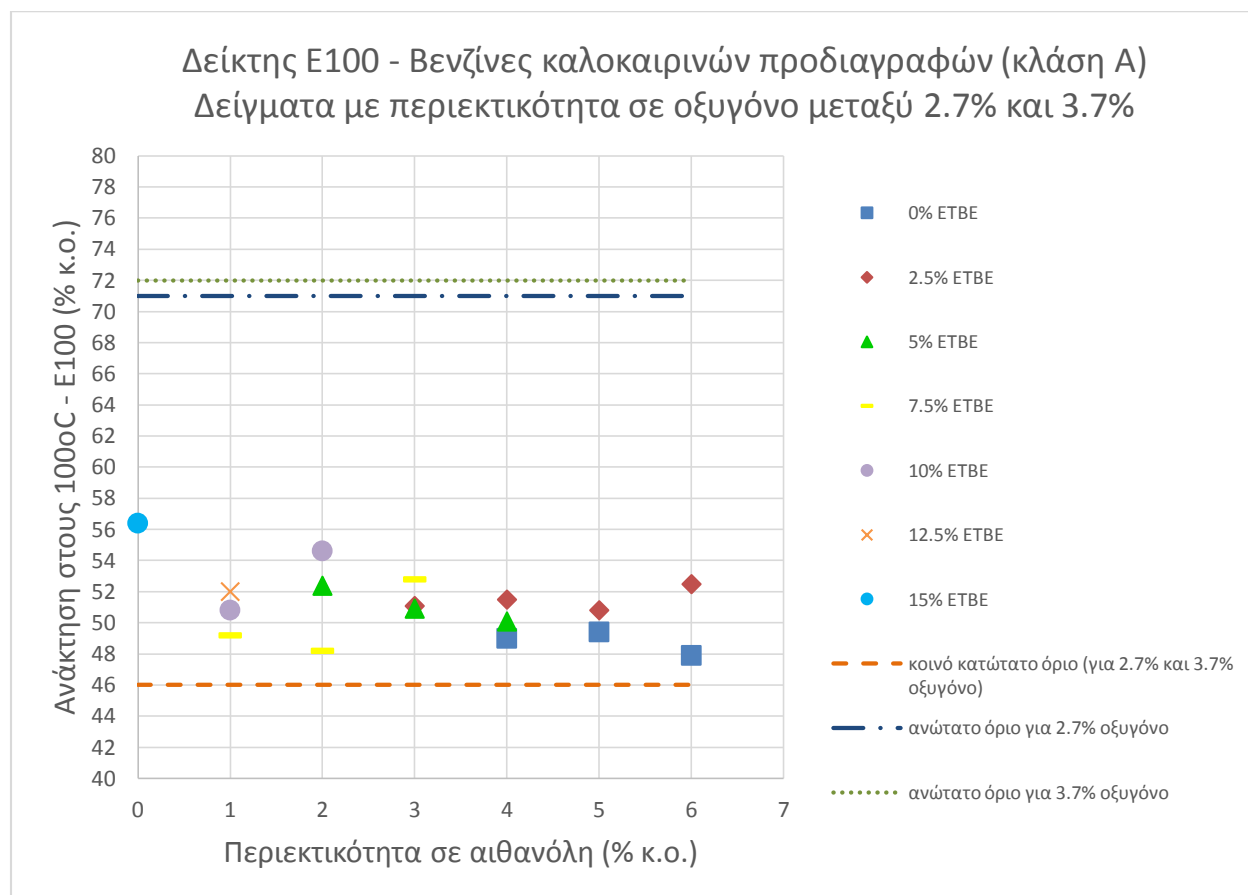
Αρχικά το πρώτο πράγμα που γίνεται εμφανές παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι τα δείγματα που η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο βρίσκεται μεταξύ του 2.7% και του 3.7% κ.ο. είναι λιγότερα από αυτά των καλοκαιρινών βενζινών, που όπως έχει εξηγηθεί και πιο πάνω οφείλεται στην σύσταση της χειμερινής βενζίνης βάσης που περιέχει περισσότερο οξυγόνο.

Ακόμα, τα δείγματα των χειμερινών βενζινών βρίσκονται και αυτά όλα μέσα στις προδιαγραφές του E70 – τόσο σε αυτές του 2.7% όσο και του 3.7% σε οξυγόνο – ωστόσο, οι τιμές τους είναι εμφανώς υψηλότερες από τις καλοκαιρινές. Τέλος, η τάση για αύξηση του E70 κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη είναι μικρότερη από αυτή των καλοκαιρινών.

6.2.6 Δείκτης E100 για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου

6.2.6.1 Δείκτης E100 για βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Αντίστοιχα με το E70, στο παρακάτω διάγραμμα εμφανίζονται οι μετρήσεις του E100 (% κ.ο. ανάκτηση στους 100°C) για τα δείγματα με βενζίνη βάσης καλοκαιρινών προδιαγραφών:



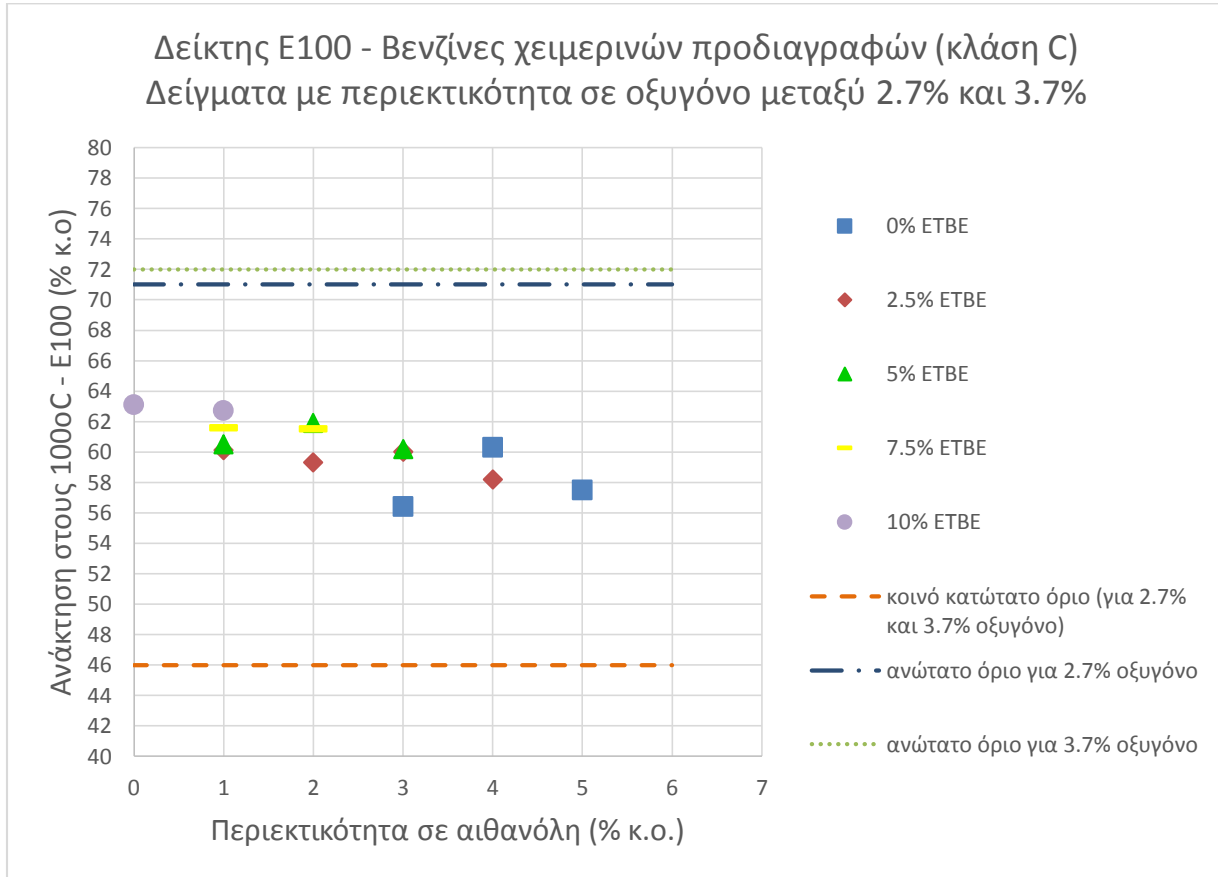
Σχήμα 36: Διάγραμμα A – Παράρτημα E – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 100

Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί ότι στον δείκτη E100 οι αλλαγές στις προδιαγραφές που προβλέπονται με την αύξηση στο όριο της περιεκτικότητας του οξυγόνου από 2.7% κ.ο. σε 3.7% κ.ο. αφορούν μόνο το ανώτατο όριο καθώς το κατώτατο όριο παρέμεινε σταθερό.

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζεται μια σχετική μείωση του E100 κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε αιθανόλη. Ωστόσο, όλα τα εξεταζόμενα δείγματα βρίσκονται εντός των προδιαγραφών αλλά κοντά στο κατώτατο όριο. [28], [32]

6.2.6.2 Δείκτης E100 για βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα με τις τιμές του δείκτη E100 για τις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών:



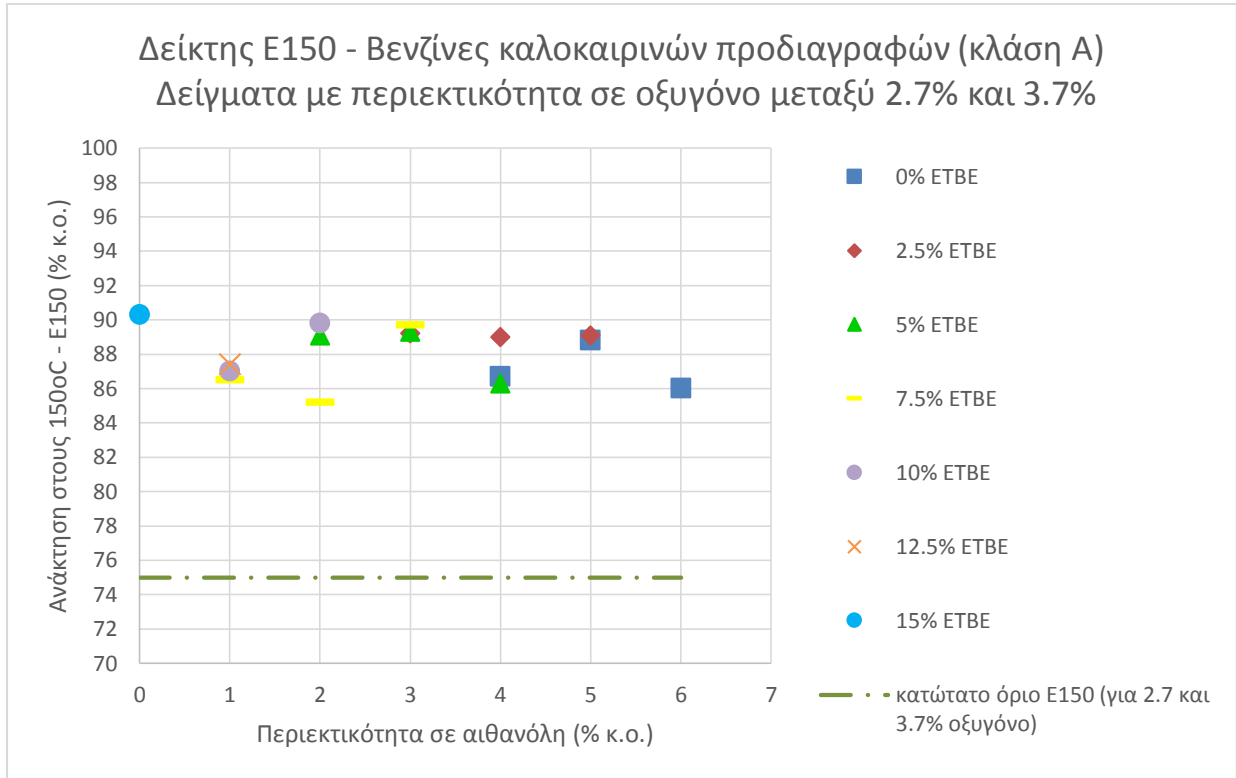
Σχήμα 37: Διάγραμμα Β – Παράρτημα Ε – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 100

Καταρχάς, οι τιμές που προκύπτουν από τις μετρήσεις του E100 στις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου είναι εμφανώς υψηλότερες από τις αντίστοιχες των καλοκαιρινών προδιαγραφών και ουσιαστικά βρίσκονται στο μέσο του κατώτερου και του ανώτερου επιτρεπτού ορίου (είτε είναι περιεκτικότητα 2.7% σε οξυγόνο είτε σε 3.7%). Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στη σύσταση της βενζίνης βάσης χειμερινών προδιαγραφών και στον ασθενέστερο τρόπο αλληλεπίδρασης των μορίων της με τα μόρια της αιθανόλης συγκριτικά με τις καλοκαιρινές. Ουσιαστικά αυτό σημαίνει ότι οι παραμορφώσεις της καμπύλης απόσταξης των χειμερινών βενζινών στο σημείο των 100°C είναι ομαλότερες από των καλοκαιρινών.

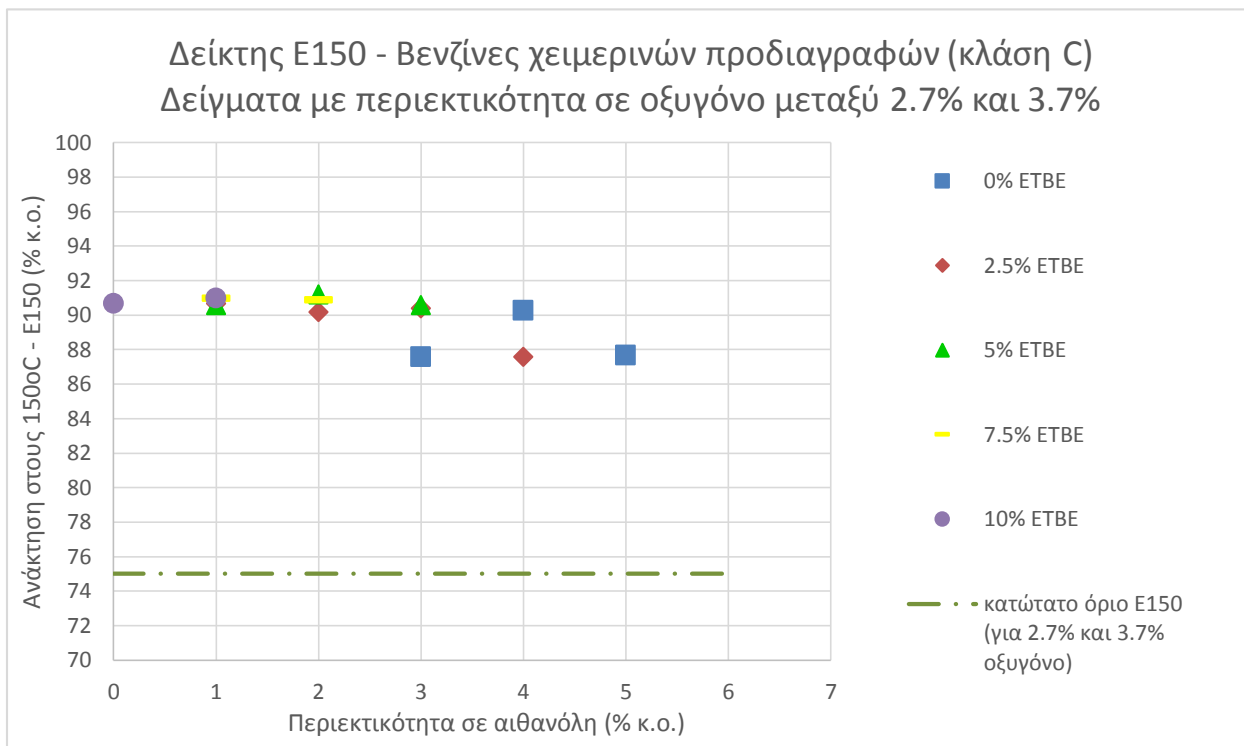
Τέλος, παρατηρείται πιο ομαλή τάση μείωσης του δείκτη E100 κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε αιθανόλη.

6.2.7 Δείκτης E150 για βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου

Τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις του E150 για τις καλοκαιρινές και χειμερινές βενζίνες είναι τα παρακάτω:



Σχήμα 38: Διάγραμμα A – Παράρτημα Z – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 150



Σχήμα 39: Διάγραμμα Β- Παράρτημα Ζ – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 150

Από τα διαγράμματα φαίνεται μια σταθερότητα στις τιμές του E150 και στα δύο διαγράμματα αρκετά υψηλότερα από το όριο τις προδιαγραφής. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 85% και 92% με τις χειμερινές βενζίνες να έχουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές.

6.3 Τάση ατμών βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου

6.3.1 Γενικά για την τάση ατμών

Η τάση ατμών, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω αποτελεί σημαντικότερη ιδιότητα μιας βενζίνης και σχετίζεται άμεσα με την πτητικότητα της. Ουσιαστικά, η τάση ατμών υποδεικνύει το κατά πόσο τα ελαφρύτερα κλάσματα που περιέχονται σε ένα μίγμα βενζίνης τείνουν να εξατμίζονται – όσο μεγαλύτερη είναι η τάση ατμών, τόσο μεγαλύτερη τάση έχει για εξάτμιση.

Στην παρούσα μελέτη, μετρήθηκε η τάση ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure ή εν συντομία RVP) των εξεταζόμενων δειγμάτων. Κατά την RVP μετριέται η πίεση που ασκούν οι ατμοί ενός δείγματος βενζίνης στα τοιχώματα ενός περιορισμένου χώρου σε θερμοκρασία 37.8 °C.

Οι ισχύουσες προδιαγραφές και πιο συγκεκριμένα το πρότυπο EN 228:2012 προβλέπει ανώτατα και κατώτατα επιτρεπτά όρια της τιμής της τάσης ατμών. Παρατηρείται ότι τα όρια αυτά είναι ανεξάρτητα της περιεκτικότητας σε οξυγόνο - είτε 2.7% είτε 3.7% κ.ο. - και εξαρτώνται μόνο από την κλάση της βενζίνης. Πιο συγκεκριμένα τα όρια αυτά είναι:

- ✓ Κλάση A (καλοκαιρινών προδιαγραφών): 45-60 kPa
- ✓ Κλάση B: 45-70 kPa
- ✓ Κλάση C/C1 (χειμερινών προδιαγραφών): 50-80 kPa
- ✓ Κλάση D/D1: 60-90 kPa
- ✓ Κλάση E/E1: 65-95 kPa
- ✓ Κλάση F/F1: 70-100 kPa

Παρατηρείται ότι τα όρια της τάσης ατμών των καλοκαιρινών βενζινών – ή αλλιώς της κλάσης A – είναι στενότερα από αυτά των χειμερινών. Η διαφοροποίηση αυτή είναι φυσιολογική αν αναλογιστεί κανείς ότι κατά τους καλοκαιρινούς μήνες πρέπει να είναι χαμηλότερα τα όρια της τάσης ατμών των δειγμάτων καθώς επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ωστόσο, στην γενικότερη προσπάθεια που γίνεται για χρήση βιοκαυσίμων που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, δημιουργήθηκε μια τροποποίηση των προδιαγραφών για την χρήση βιοαιθανόλης ως πρόσθετο. Έτσι, τα ανώτερα όρια επεκτείνονται αθροιστικά ανάλογα με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε βιοαιθανόλη, αλλά αυτό συμβαίνει μόνο για τις βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A). Τα ποσά που προσαυξάνονται παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 23: Πίνακας συσχετισμού περιεκτικότητας σε αιθανόλη (% κ.ο.) με το ανώτατο όριο τάσης ατμών για την κλάση A

Περιεκτικότητα σε βιοαιθανόλη (% κ.ο.)	Ποσό που αθροίζεται στο ανώτατο όριο της τάσης ατμών (kPa)
0	0
1	3,7
2	6
3	7,2
4	7,8
5	8
6	8
7	7,9
8	7,9
9	7,8
10	7,8

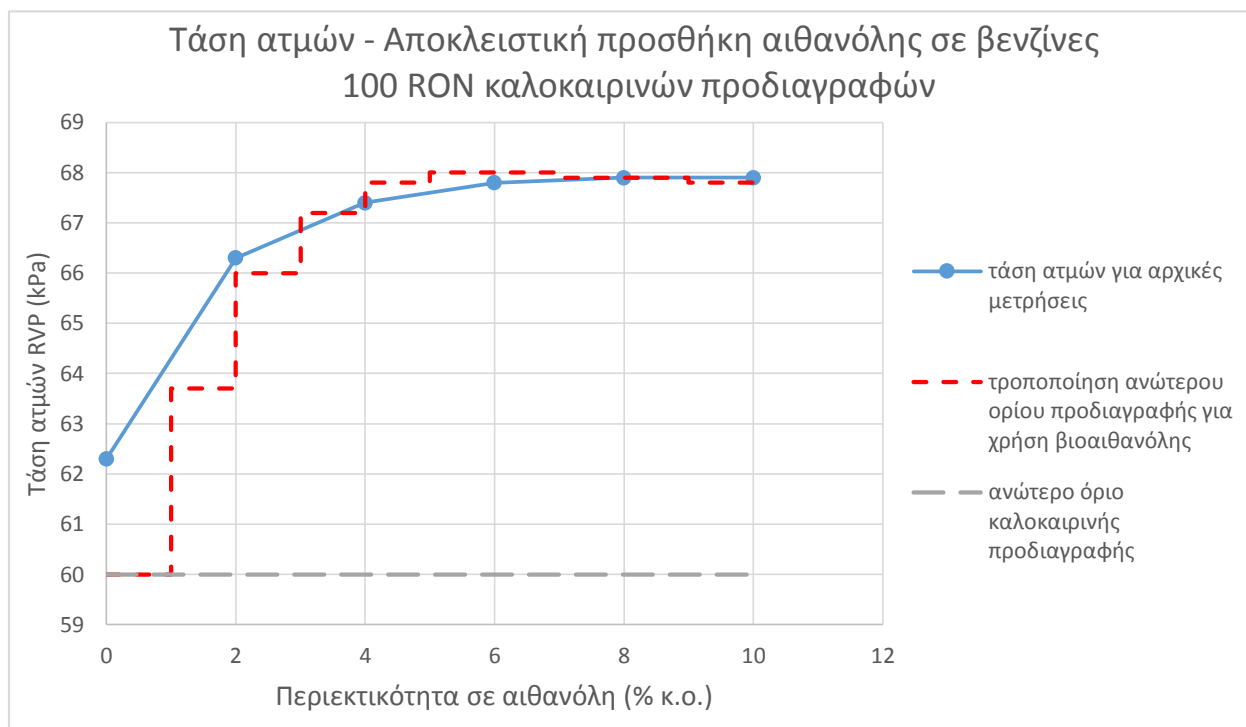
Ο λόγος που δημιουργείται αυτή η τροποποίηση είναι ότι η προσθήκη της αιθανόλης αυξάνει σημαντικά την τάση ατμών του δείγματος θέτοντας το εκτός προδιαγραφών. Με τα όρια αυτά ουσιαστικά ευνοείται η χρήση βιοαιθανόλης έναντι της συνθετικής αιθανόλης που είναι και ο στόχος των Οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για υποκατάσταση μέρους των καυσίμων μεταφορών από βιοκαύσιμα. [4], [5], [16]

Ο τρόπος που θα μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης των οξυγονούχων συστατικών στην τάση ατμών είναι όμοιος με αυτόν που μελετήθηκε η καμπύλη απόσταξης. Έτσι, θα μελετηθούν η αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης, η αποκλειστική προσθήκη ΕΤΒΕ και τέλος η ταυτόχρονη προσθήκη και των δύο πρόσθετων ταυτόχρονα.

6.3.2 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης – Μίγμα βενζίνης-αιθανόλης

6.3.2.1 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης σε βενζίνη καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης ατμών κατά την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Στο διάγραμμα εμφανίζονται επίσης, τόσο το ανώτατο όριο της προδιαγραφής για τις καλοκαιρινές βενζίνες, όσο και η τροποποίηση του για την χρήση βιοαιθανόλης.



Σχήμα 40: Διάγραμμα 1.1 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών

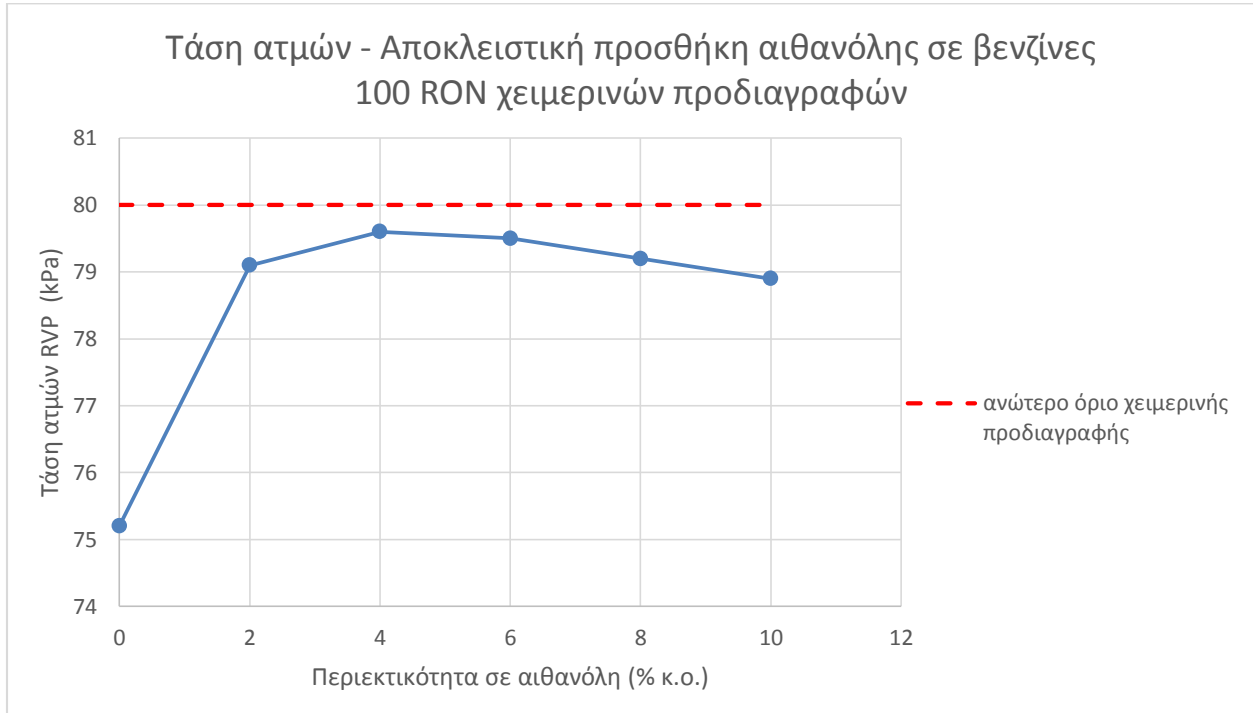
Με μια πρώτη ματιά είναι εμφανές ότι τα δείγματα που περιέχουν μόνο αιθανόλη βρίσκονται αρκετά εκτός της ισχύουσας προδιαγραφής των 60 kPa ενώ ακόμα και με την τροποποίηση για την χρήση βιοαιθανόλης τα δείγματα εξακολουθούν να βρίσκονται είτε εκτός είτε οριακά πάνω στην νέα προδιαγραφή – με εξαίρεση το δείγμα με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 6% που φαίνεται να βρίσκεται οριακά εντός. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται ραγδαία αύξηση της τιμής της τάσης ατμών κατά την προσθήκη 2% αιθανόλης συγκριτικά με τη βενζίνη βάσης, ενώ από το 6% και πάνω φαίνεται ότι η τιμή αυτή σταθεροποιείται περίπου στα 68 kPa.

Το γεγονός αυτό καθιστά σαφές ότι είναι απαγορευτική η αποκλειστική χρήση αιθανόλης χωρίς την προσθήκη ενός επιπλέον πρόσθετου ή χωρίς την τροποποίηση της συνταγής της βενζίνης βάσης.

Ιδιαίτερη προσοχή χρήζει η μελέτη της τάσης ατμών της καθαρής αιθανόλης. Μετά από μετρήσεις η τιμή που προέκυψε είναι της τάξης των 15.6 kPa η οποία είναι αρκετά χαμηλή – χαμηλότερη από αυτή της βενζίνης βάσης αλλά και του ETBE. Η εξήγηση για την συμπεριφορά του δυαδικού μίγματος βενζίνης – αιθανόλης και της αύξησης της τάσης ατμών που παρατηρείται πιθανότατα δίνεται από την δημιουργία αζεότροπου μίγματος η οποία όπως αποδεικνύεται επηρεάζει και την τάση ατμών πέρα από την καμπύλη απόσταξης. Οι λόγοι για την δημιουργία αζεότροπου μεταξύ των μορίων αιθανόλης και υδρογονανθράκων έχουν αναφερθεί παραπάνω. [6], [11], [12], [21], [23]

6.3.2.2 Αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης σε βενζίνη χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Αντίστοιχα για τα δείγματα των χειμερινών βενζινών, οι τιμές που προέκυψαν παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 41: Διάγραμμα 1.2 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών

Αντίθετα με τις καλοκαιρινές, οι βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών βρίσκονται όλες εντός της προδιαγραφής. Ωστόσο η σταθεροποίηση των τιμών της RVP, η οποία εμφανίζεται από το 2% σε αιθανόλη και μετά – σαφώς χαμηλότερα από τις καλοκαιρινές – παρατηρείται πάρα πολύ κοντά στο ανώτερο όριο της προδιαγραφής. Οπότε για λόγους ευελιξίας η χρήση ενός πρόσθετου που θα χαμήλωνε την τάση ατμών θα ήταν και σε αυτή την περίπτωση αρκετά χρήσιμη.

Ουσιαστικά φαίνεται ότι η ύπαρξη της αιθανόλης επηρεάζει την τάση ατμών, ανεξαρτήτως της διαφορετικής περιεκτικότητας. Γενικότερα, επαληθεύεται η υπόθεση που έγινε στις καμπύλες απόσταξης σχετικά με τον μειωμένο σχηματισμό αζεότροπου μίγματος στις χειμερινές βενζίνες συγκριτικά με τις καλοκαιρινές. [6], [11], [12], [21], [23]

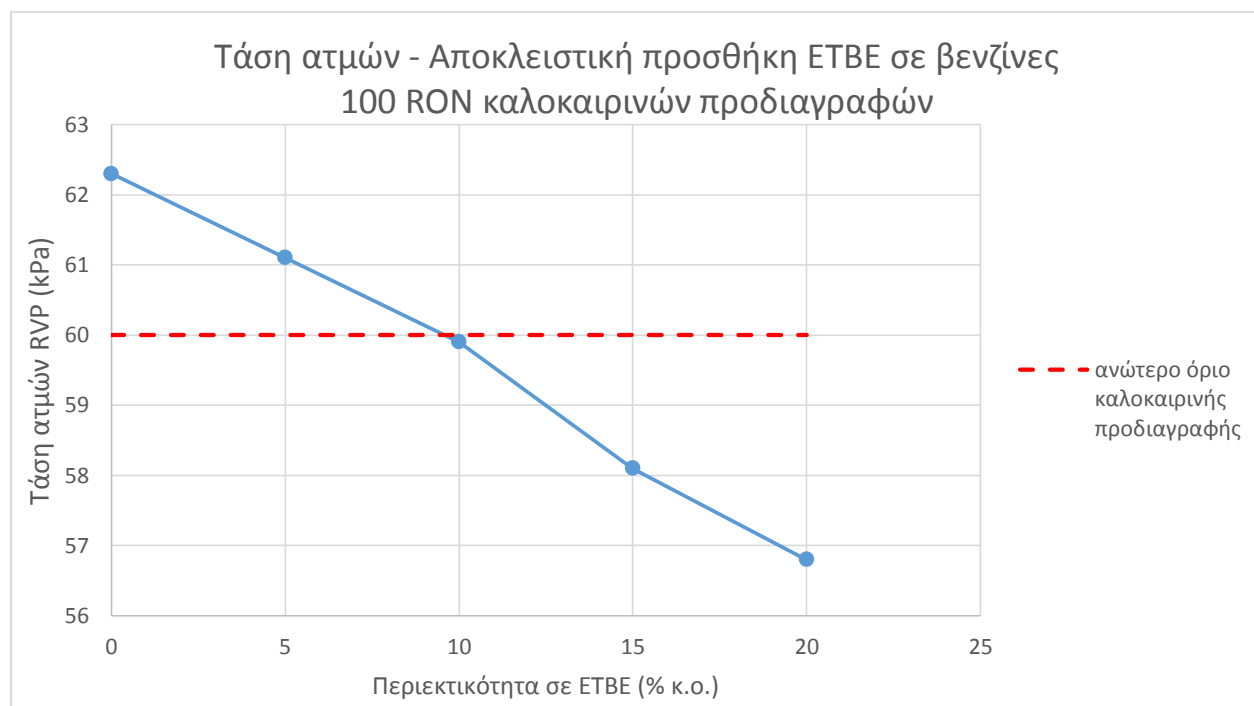
Τέλος, μία ακόμα διαφοροποίηση με τις καλοκαιρινές βενζίνες εντοπίζεται στην ελαφριά πτώση της τιμής της RVP στο δείγμα με 10% περιεκτικότητα σε αιθανόλη.

6.3.3 Αποκλειστική προσθήκη ETBE – Μίγμα βενζίνης – ETBE

6.3.3.1 Αποκλειστική προσθήκη ETBE σε βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση Α)

Κατά την αναζήτηση του πρόσθετου που θα μειώνει την αυξημένη τάση ατμών που προκύπτει από την προσθήκη της αιθανόλης στα μίγματα βενζίνης, το ETBE φαίνεται να είναι κατάλληλο. Η τάση ατμών που προκύπτει από την μέτρηση καθαρού ETBE είναι 30.6 kPa στους 37.8°C. Η τιμή αυτή είναι σχεδόν διπλάσια από της αιθανόλης αλλά το γεγονός ότι το ETBE δεν δημιουργεί αζεότροπο μίγμα με την βενζίνη οδηγεί στην μείωση της τάσης ατμών του δυαδικού μίγματος βενζίνης – ETBE.

Η μείωση αυτή για τις βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:

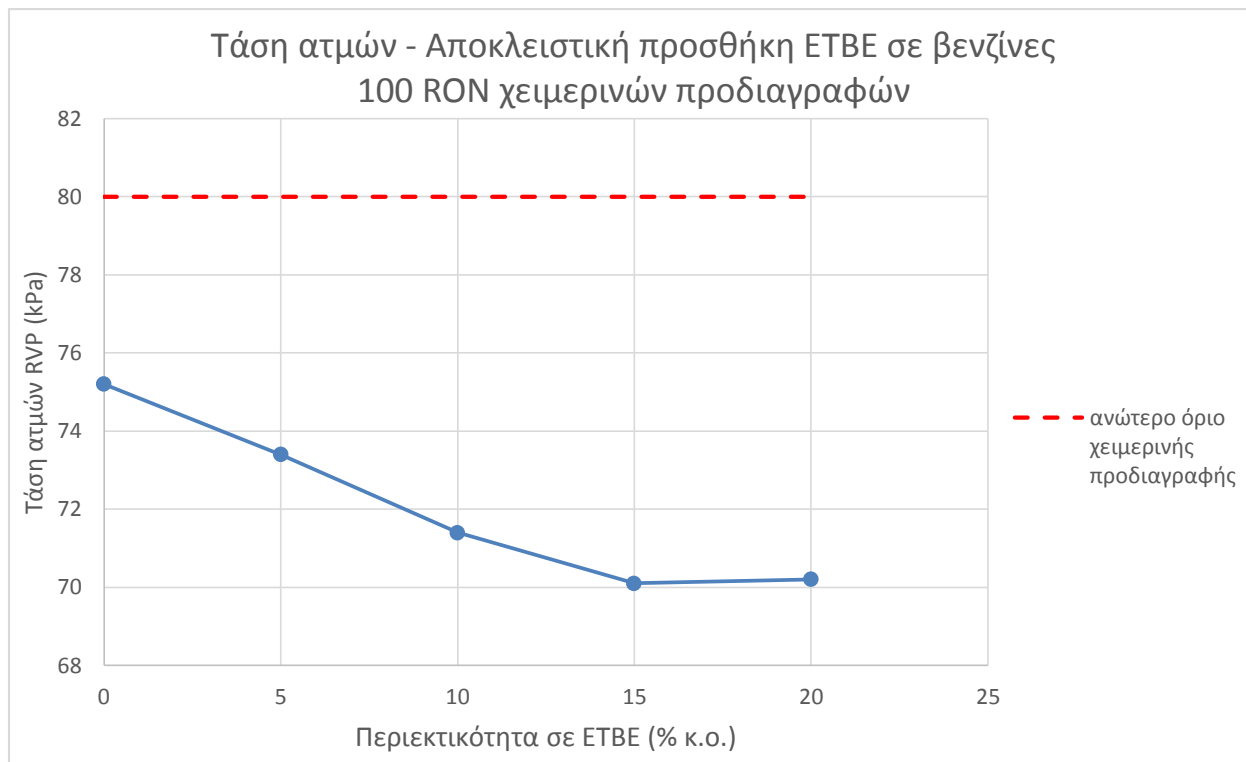


Σχήμα 42: Διάγραμμα 2.1 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών

Στο διάγραμμα επαληθεύεται η πτώση της τιμής της τάσης ατμών κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του δείγματος σε ETBE. Φαίνεται μάλιστα ότι τα δείγματα με περιεκτικότητα σε ETBE από 10% και πάνω βρίσκονται εντός της προδιαγραφής, ενώ αυτό με περιεκτικότητα 5% κ.ο. βρίσκεται σαφώς χαμηλότερα αλλά ακόμα εκτός προδιαγραφών.

6.3.3.2 Αποκλειστική προσθήκη ETBE σε βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Το αντίστοιχο διάγραμμα για τις χειμερινές βενζίνες είναι το παρακάτω:



Σχήμα 43: Διάγραμμα 2.2 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών

Αντίθετα με τις καλοκαιρινές όλα τα δείγματα των χειμερινών βενζινών βρίσκονται εντός τις ισχύουσας προδιαγραφής. Αυτό άλλωστε ήταν αναμενόμενο αφού η βενζίνη βάσης χειμερινών προδιαγραφών βρίσκεται εντός προδιαγραφής οπότε μετά την προσθήκη του ETBE τα δείγματα βρίσκονται ακόμα χαμηλότερα.

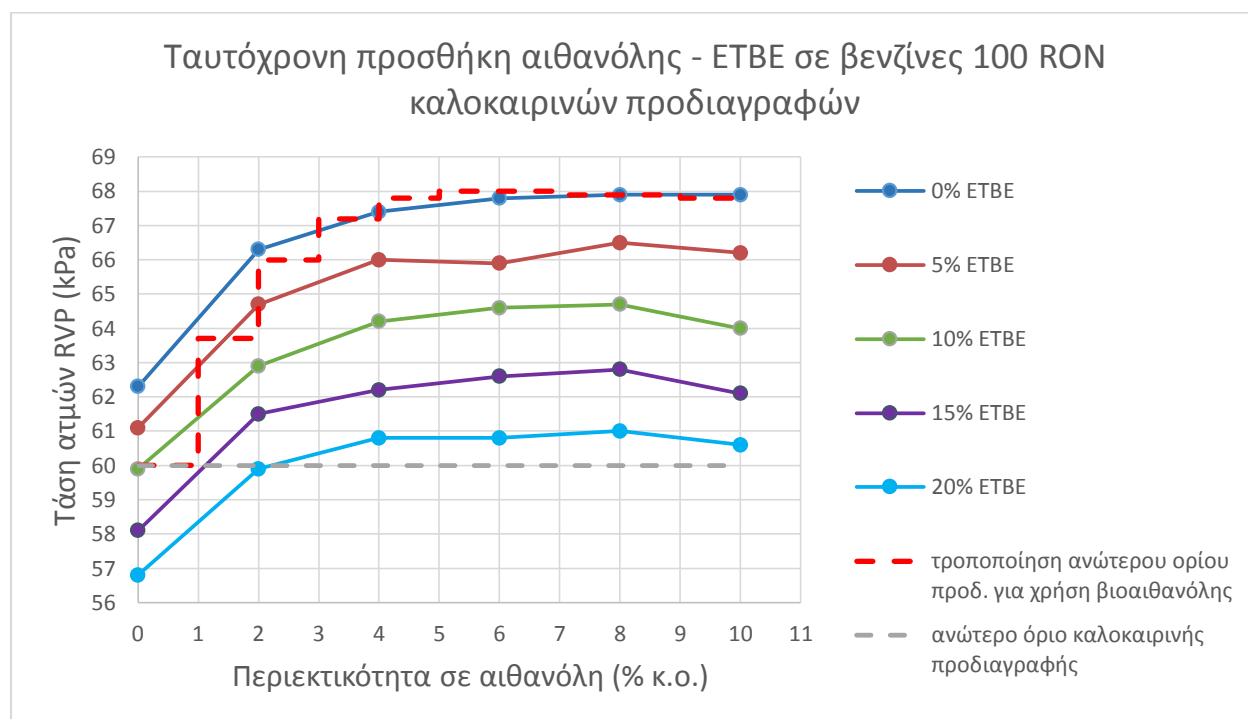
Επίσης, η μείωση της τάσης ατμών στις χειμερινές βενζίνες είναι λιγότερο έντονη από τις καλοκαιρινές σε σημείο που φαίνεται να σταθεροποιείται μετά την περιεκτικότητα 15% κ.ο σε ETBE. Το γεγονός αυτό λογικά οφείλεται στην διαφορετική σύσταση των δύο βενζινών βάσης και στον τρόπο αλληλεπίδρασης των μορίων τους με τα μόρια του ETBE. [6], [11], [12], [22], [34]

6.3.4 Ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης, ETBE - Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE

Όπως έγινε και με τη μελέτη της καμπύλης απόσταξης, έτσι και στην τάση ατμών, μετά την αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης και ETBE θα μελετηθεί η ταυτόχρονη προσθήκη των δύο οξυγονούχων πρόσθετων. Ουσιαστικά, θα παρουσιαστεί πως το ETBE αντισταθμίζει την αύξηση της τάσης ατμών που προκαλεί η προσθήκη (βιο)αιθανόλης στο μίγμα της βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Στη συνέχεια θα φανεί που βρίσκονται οι τιμές των δειγμάτων όπου η περιεκτικότητα τους σε οξυγόνο κυμαίνεται μεταξύ 2.7% και 3.7% κ.ο.

6.3.4.1 Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE με βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Στο παρακάτω διάγραμμα συνοψίζεται το σύνολο των μετρήσεων τάσης ατμών για τα όλα δείγματα βάσης καλοκαιρινών προδιαγραφών:



Σχήμα 44: Διάγραμμα 3.1– Παράρτημα Η – Τάση ατμών

Όπως ήταν αναμενόμενο στο διάγραμμα παρατηρούνται και οι δύο τάσεις των πρόσθετων. Αφ' ενός η αύξηση της περιεκτικότητας της αιθανόλης τείνει να αυξάνει την τιμή της τάσης ατμών RVP για ίδιες περιεκτικότητες σε ETBE και αφ' ετέρου η αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE τείνει να μειώνει την τιμή της RVP για ίδιες περιεκτικότητες σε αιθανόλη. Η ταυτόχρονη επίδραση των δύο αυτών τάσεων έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές που προκύπτουν να βρίσκονται ανάμεσα σε αυτές της αποκλειστικής προσθήκης αιθανόλης και αυτές της αποκλειστικής προσθήκης ETBE.

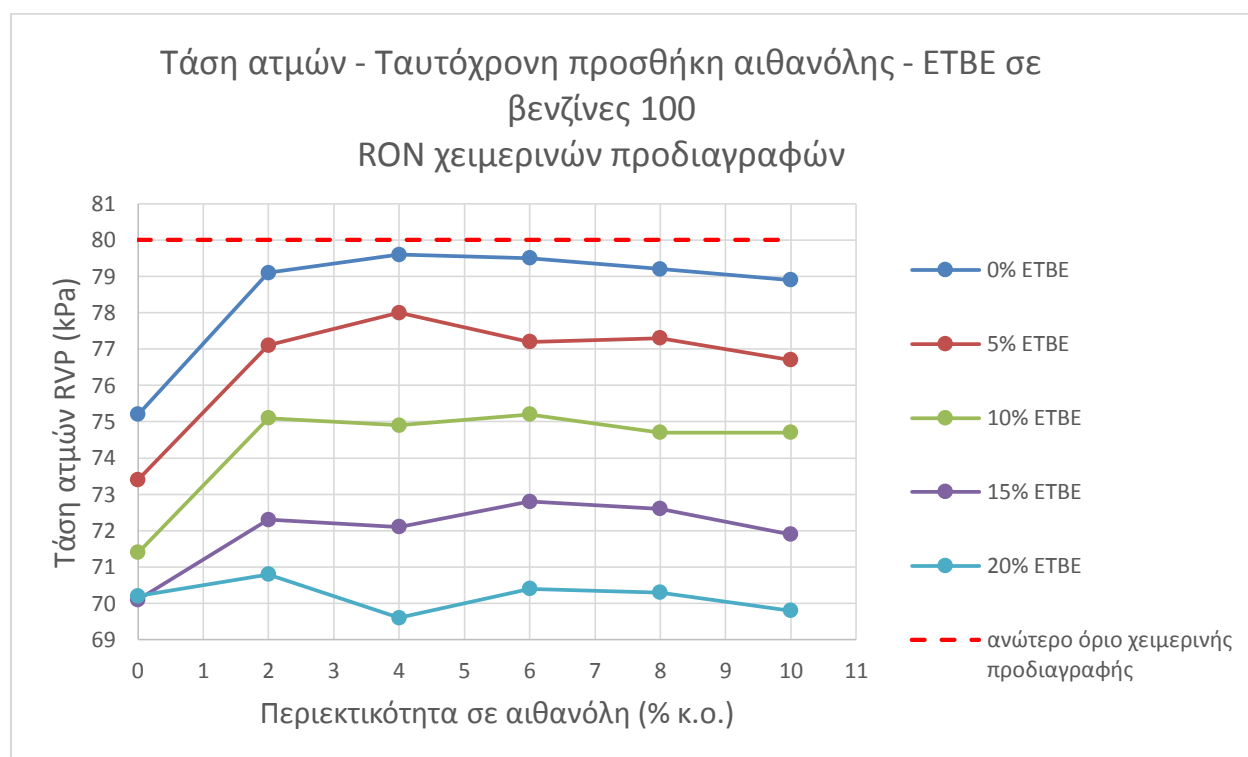
Παρ' όλη την μείωση που προκαλεί ωστόσο η προσθήκη του ETBE, ο σημαντικότερος παράγοντας για την ύπαρξη δειγμάτων εντός της ισχύουσας προδιαγραφής EN 228:2012 αποτελεί η τροποποίηση του ανώτατου ορίου για την χρήση βιοαιθανόλης καθώς όπως φαίνεται αν δεν υπήρχε αυτή, τρία μόλις

δείγματα – με 15% και 20% περιεκτικότητα σε ETBE και 0% έως 1% περιεκτικότητα σε αιθανόλη- θα ήταν εντός.

Με δεδομένο ότι στην αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης όπου οι τιμές της τάσης ατμών λαμβάνουν θεωρητικά τις υψηλότερες τιμές της όλα τα δείγματα βρίσκονταν εντός είτε οριακά εκτός προδιαγραφής, όπως ήταν αναμενόμενο με την προσθήκη του ETBE όλα σχεδόν τα δείγματα βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου που περιέχουν και τα δύο πρόσθετα βρίσκονται εντός της προδιαγραφής. Όσο πιο υψηλή είναι μάλιστα η περιεκτικότητα σε ETBE τόσο πιο μακριά βρίσκονται οι τιμές από το ανώτατο όριο. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν κάποια από τα δείγματα που περιέχουν μόνο αιθανόλη –βλ. 6.3.2.1- καθώς και τα δείγματα που περιέχουν 5% ETBE με 0% και 2% αιθανόλη που βρίσκονται ελάχιστα εκτός. [6], [11], [12], [21], [22], [23], [34]

6.3.4.2 Τριαδικό μίγμα βενζίνης/αιθανόλης/ETBE με βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Το αντίστοιχο διάγραμμα για τις βενζίνες χειμερινών προδιαγραφών είναι το παρακάτω:



Σχήμα 45: Διάγραμμα 3.2 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών

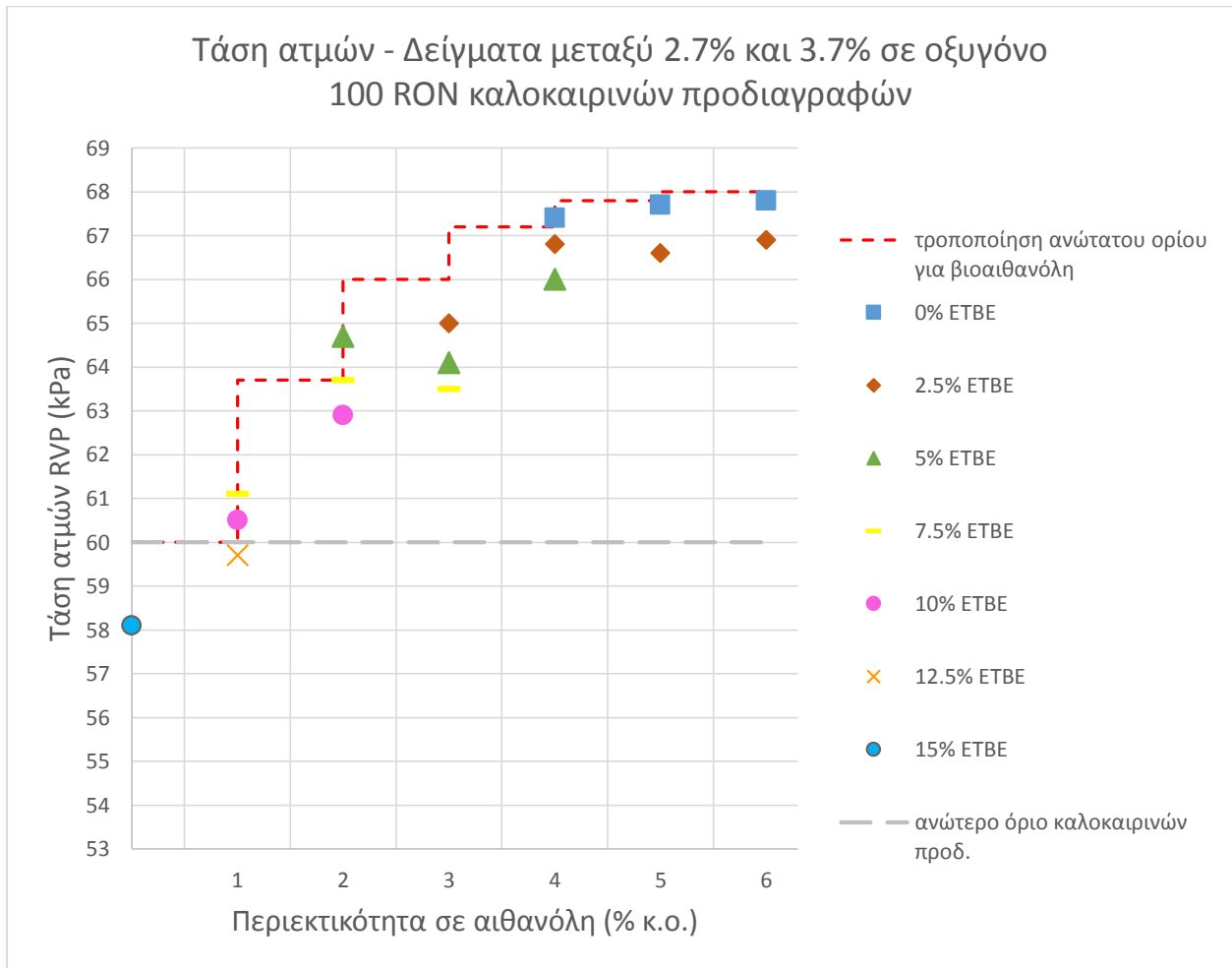
Παρατηρείται ότι στις χειμερινές βενζίνες η συμπεριφορά των δειγμάτων ως προς την τιμή της τάσης ατμών είναι παρόμοια με αυτή των καλοκαιρινών. Επίσης, όλα τα δείγματα φαίνεται να βρίσκονται εντός της ισχύουσας προδιαγραφής.

Αυτό συμβαίνει πιθανότατα για δύο λόγους. Πρώτον, γιατί η προδιαγραφή των χειμερινών βενζινών είναι υψηλότερη από αυτή των καλοκαιρινών και δεύτερον λόγω της διαφορετικής συνταγής της χειμερινής βενζίνης βάσης. Η ύπαρξη του προϊόντος ισομερισμού και μικρότερη περιεκτικότητα των προϊόντων αναμόρφωσης και καταλυτικής πυρολύσης φαίνεται να μειώνουν την δημιουργία

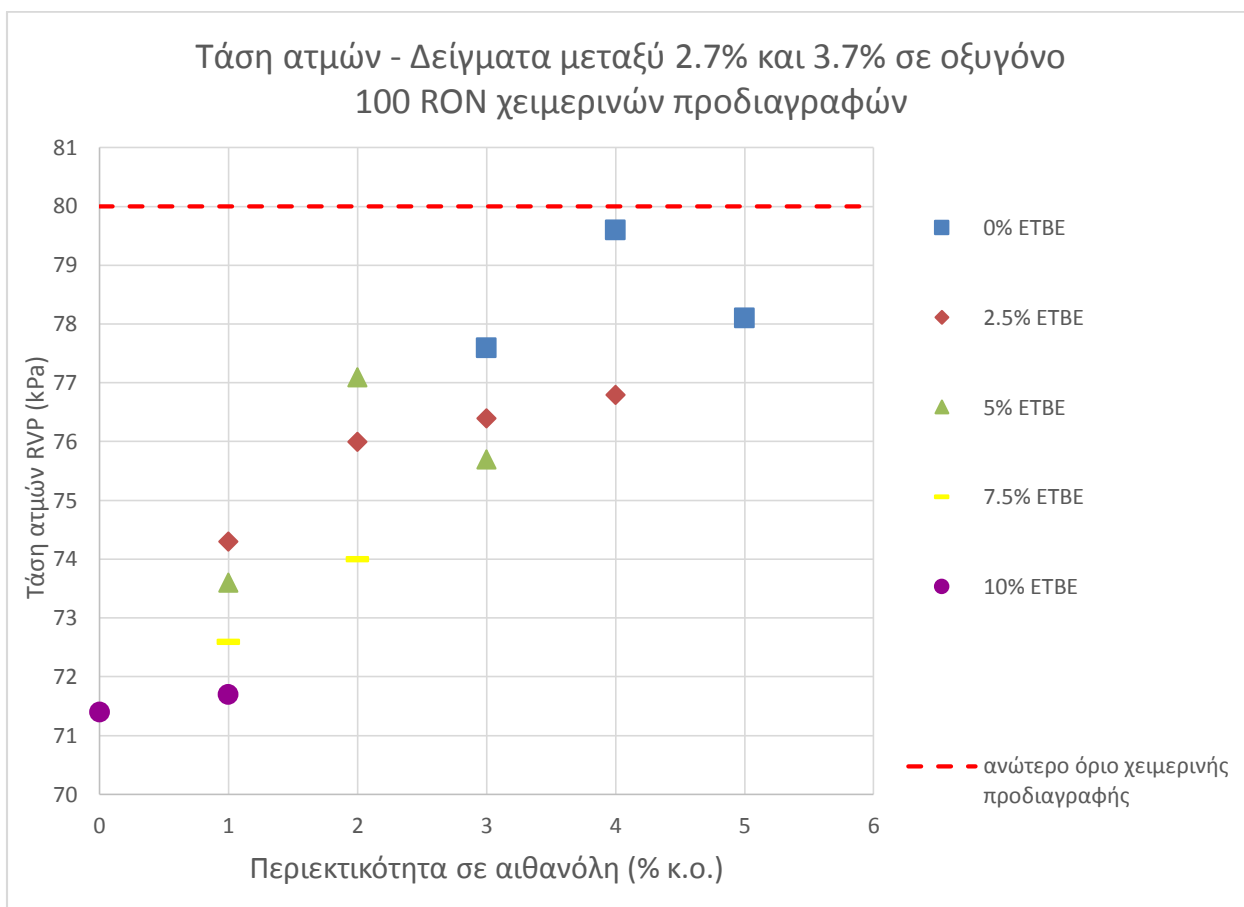
αζεότροπου μίγματος μεταξύ των μορίων αιθανόλης και υδρογονανθράκων όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω.

6.3.5 Τάση ατμών για δείγματα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταξύ 2.7% και 3.7%

Όπως έγινε και για τους δείκτες E70, E100 και E150 παρακάτω θα παρατεθούν διαγράμματα με τις τιμές της τάσης ατμών για τις εμβαθύνσεις που πραγματοποιήθηκαν τόσο για τις βενζίνες καλοκαιρινών, όσο και για τις χειμερινών προδιαγραφών:



Σχήμα 46: Διάγραμμα 3.3 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών



Σχήμα 47: Διάγραμμα 3.4 – Παράρτημα Η – Τάση ατμών

Όπως ήταν αναμενόμενο, όλα τα δείγματα με περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταξύ 2.7% και 3.7% σε οξυγόνο βρίσκονται εντός των προδιαγραφών.

Στο διάγραμμα των καλοκαιρινών βενζινών γίνεται για ακόμη μια φορά εμφανές πόσο σημαντική είναι η τροποποίηση για την χρήση βιοαιθανόλης καθώς χωρίς αυτή, το σύνολο σχεδόν των δειγμάτων θα βρισκόταν εκτός της προδιαγραφής των 60 kPa. Στις χειμερινές βενζίνες, ωστόσο, παρατηρείται ότι τα δείγματα βρίσκονται με -σχετική απόσταση από το ανώτατο όριο- εντός όλα τα δείγματα χωρίς καμία τροποποίηση. Οι λόγοι έχουν αναφερθεί παραπάνω.

6.4 Αντικροτικότητα – Αριθμός οκτανίου βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου

6.4.1 Γενικά για τον αριθμό οκτανίου

Ο αριθμός οκτανίου αποτελεί μια πολύ σημαντική ιδιότητα των βενζινών, καθώς καθορίζει την ποιότητα του. Πιο συγκεκριμένα ο αριθμός οκτανίου δίνει πληροφορίες για την συμπεριφορά του καυσίμου μέσα στο θάλαμο καύσης του κινητήρα και το κατά πόσο το μίγμα καυσίμου αέρα αυταναφλέγεται πριν την εμφάνιση του σπινθήρα. Παράγοντας που επηρεάζει το κατά πόσο το καύσιμο θα αυτανεφλαγεί είναι η συμπίεση του κινητήρα, μια παράμετρος που ολοένα αυξάνεται στους σύγχρονους κινητήρες απαιτώντας από τα καύσιμα ολοένα υψηλότερους αριθμούς οκτανίου. Η αποφυγή της πρόωρης καύσης του καυσίμου με την αύξηση του αριθμού οκτανίου καθορίζει άμεσα και την αποδοτικότητα του κινητήρα που τροφοδοτείται.

Ο αριθμός οκτανίου επίσης, αποτελεί την σημαντικότερη διαφοροποίηση μεταξύ των κοινών βενζινών (95άρες) και αυτών με υψηλό αριθμό οκτανίου (100άρες).

Οι μετρήσεις του αριθμού οκτανίου διακρίνονται στις μετρήσεις του ερευνητικού αριθμού οκτανίου (RON) και του αριθμού οκτανίου κινητήρα (MON). Και τα δύο αυτά μεγέθη εκτιμήθηκαν με χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με τη συσκευή Petrospec όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική διαδικασία.

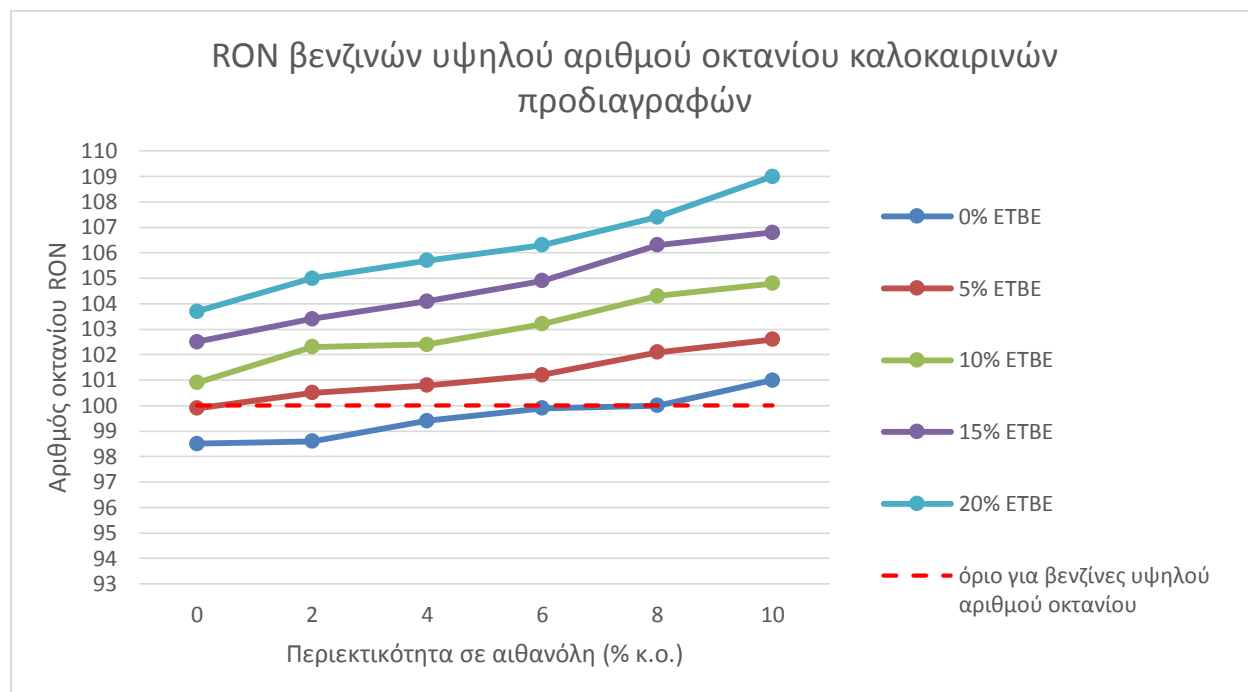
Σύμφωνα με τις προδιαγραφές και το πρότυπο EN 228 ο ελάχιστος ερευνητικός αριθμός οκτανίου (RON) για τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου είναι 100. Για να επιτευχθεί αυτή η τιμή όμως, χωρίς να επιβαρύνεται το περιβάλλον ή να αυξάνεται το κόστος παραγωγής του καυσίμου είναι απαραίτητη η χρήση οξυγονούχων συστατικών όπως η αιθανόλη και το ETBE. Η παρουσία του οξυγόνου στα πρόσθετα αυτά είναι αυτή που συμβάλλει στην αύξηση τόσο του RON όσο και του MON.

Τέλος ένα ακόμα μέγεθος που σχετίζεται με τον αριθμό οκτανίου είναι η ευαισθησία του καυσίμου που προκύπτει από τη διαφορά RON και MON. Για το μέγεθος αυτό μπορεί να μην υπάρχει συγκεκριμένη προδιαγραφή ωστόσο αποτελεί πολύ χρήσιμη ιδιότητα καθώς ενημερώνει για την συμπεριφορά του καυσίμου σε διαφορετικές συνθήκες.

Μιας και τα δύο πρόσθετα συμβάλλουν στην αύξηση του αριθμού οκτανίου θα μελετηθούν συνολικά οι τιμές – RON, MON και ευαισθησία- που προέκυψαν κατά την προσθήκη και των δύο οξυγονούχων τόσο στις καλοκαιρινές όσο και στις χειμερινές βενζίνες. [6], [11]

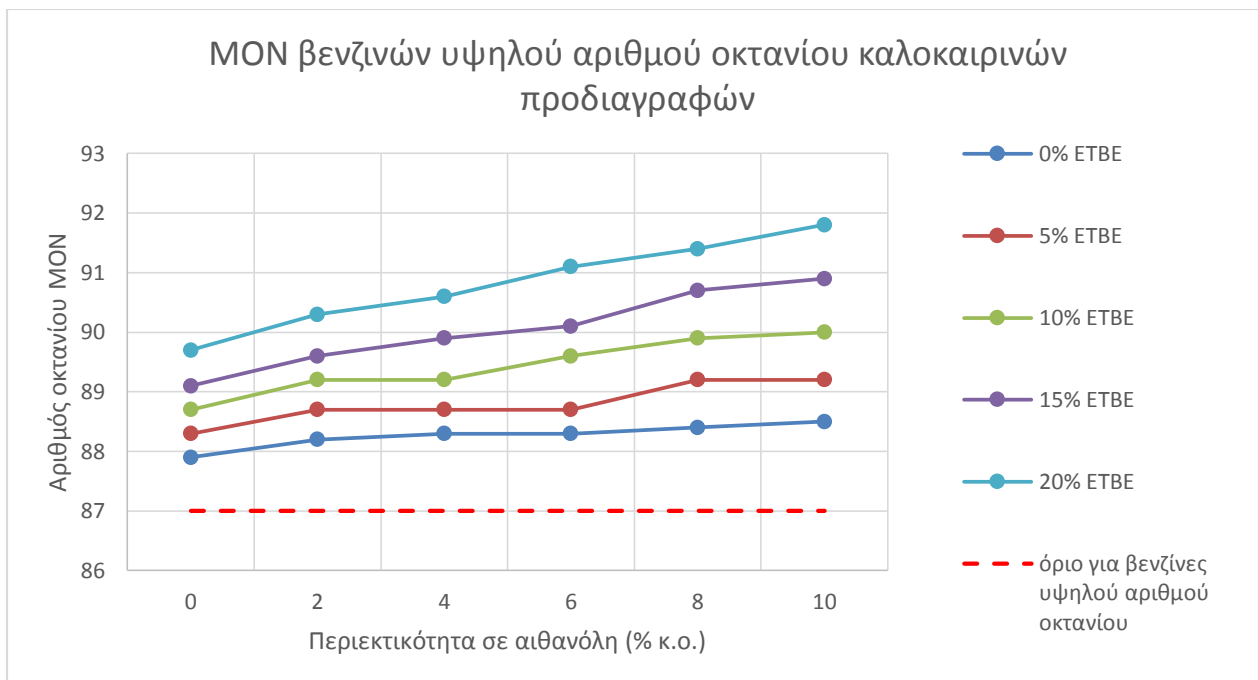
6.4.2 Αριθμός οκτανίου βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση Α)

Το συνολικό διάγραμμα για τις τιμές RON των βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών για διαφορετικές περιεκτικότητες σε αιθανόλη και ETBE είναι το παρακάτω:



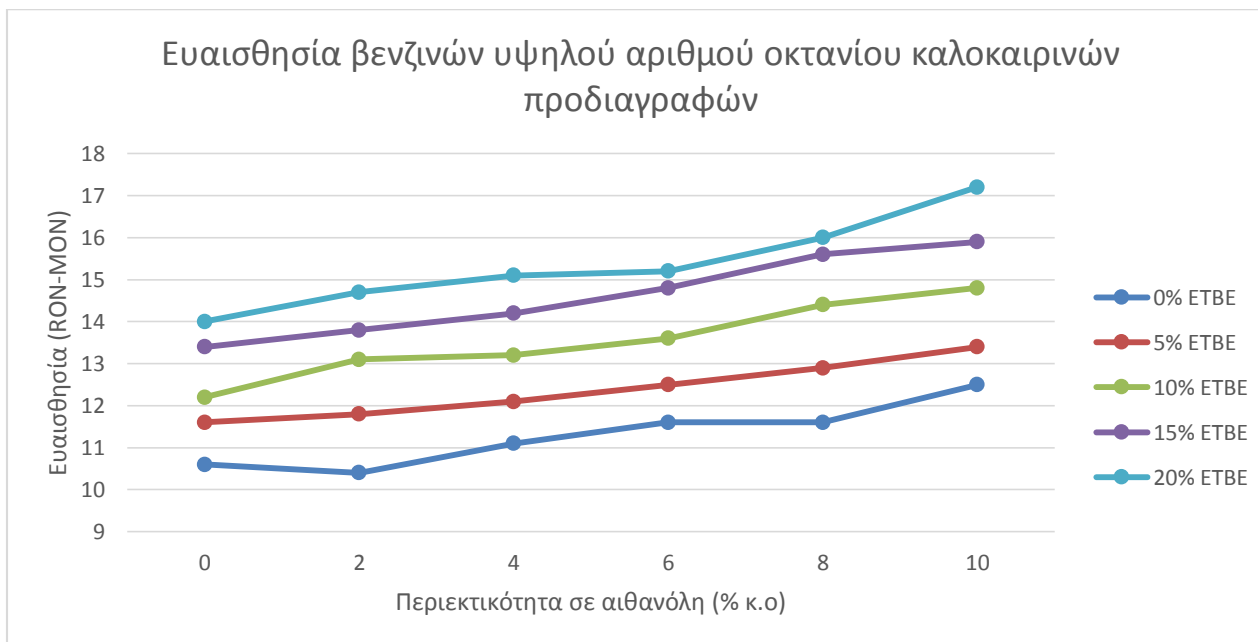
Σχήμα 48: Διάγραμμα 1.1 – Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι τόσο το ETBE όσο και η αιθανόλη συμβάλουν σημαντικά στην αύξηση του RON σχεδόν με την ίδια επίδραση. Τα μοναδικά μίγματα που εκτιμάται ότι βρίσκονται εκτός προδιαγραφών είναι αυτά που περιέχουν μόνο αιθανόλη σε χαμηλές περιεκτικότητες. Το γεγονός αυτό επαληθεύει αυτό που αναφέρθηκε παραπάνω για την αναγκαιότητα προσθήκης οξυγονούχων ώστε οι βενζίνες να φτάσουν το κατώτατο όριο αριθμού οκτανίου.



Σχήμα 49: Διάγραμμα 2.1 – Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

Όπως στον ερευνητικό αριθμό οκτανίου έτσι και στον αριθμό οκτανίου κινητήρα και τα δύο πρόσθετα λειτουργούν αθροιστικά ως προς την εκτιμώμενη τιμή. Στην περίπτωση του MON η επίδραση του ETBE φαίνεται να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη καθώς όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ETBE η κλίση των γραμμών αυξάνεται.

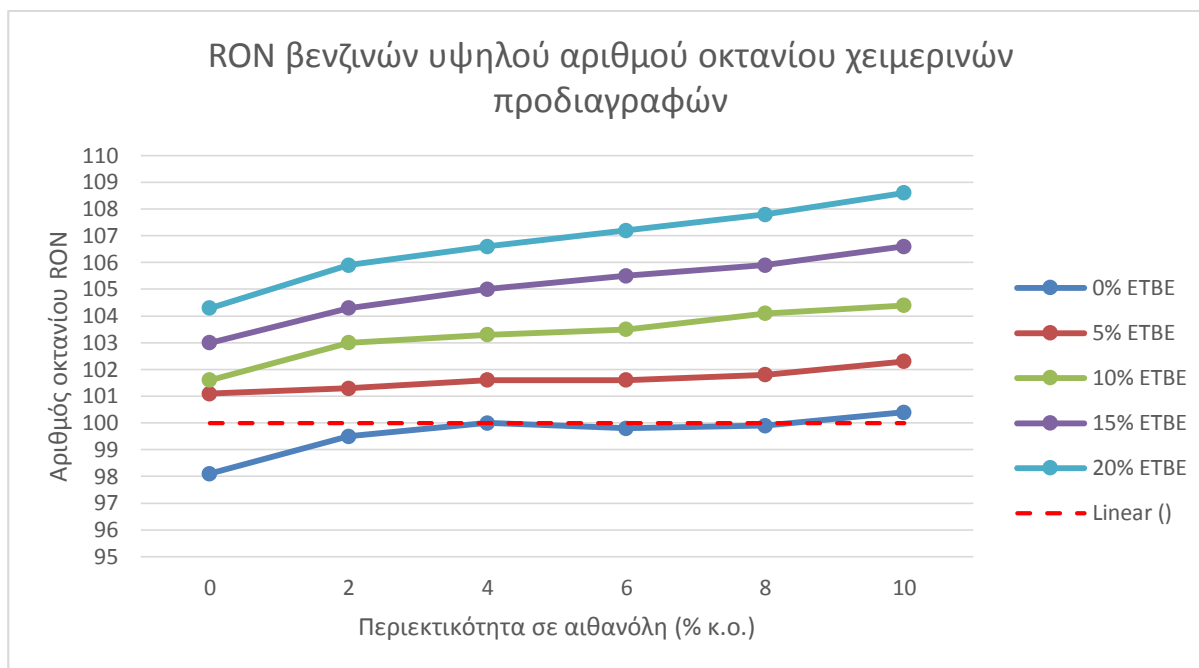


Σχήμα 50: Διάγραμμα 3.1 – Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

Παρατηρείται ότι η ευαισθησία αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οξυγονούχα πρόσθετα.

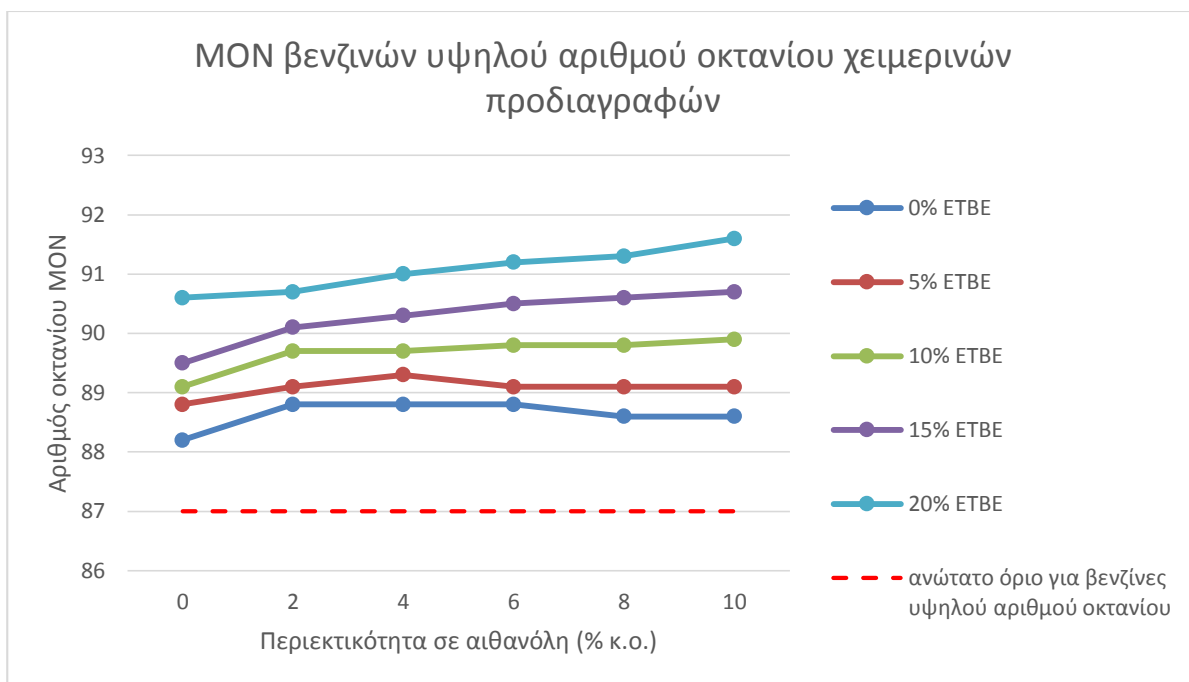
6.4.3 Αριθμός οκτανίου βενζινών χειμερινών προδιαγραφών

Στις χειμερινές βενζίνες το διάγραμμα που προκύπτει από τις εκτιμήσεις του RON είναι το παρακάτω:



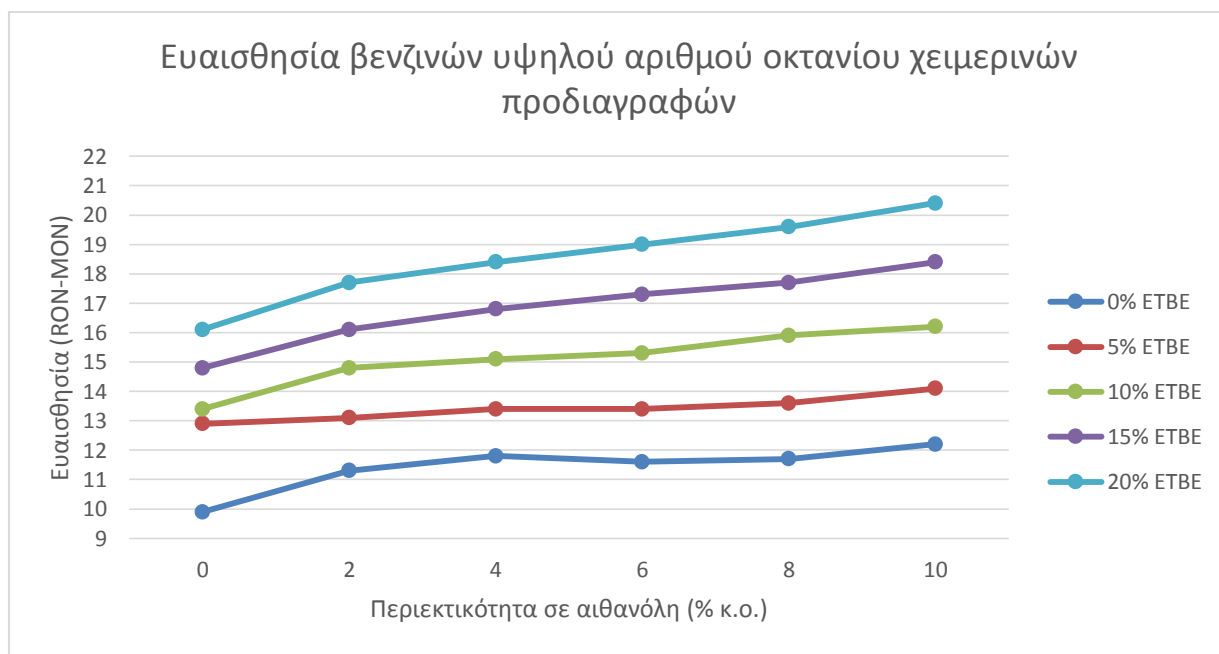
Σχήμα 51: Διάγραμμα 1.2 – Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

Όπως στις καλοκαιρινές, έτσι και στις χειμερινές βενζίνες παρατηρείται ότι η προσθήκη τόσο της αιθανόλης όσο και του ETBE αυξάνουν τον ερευνητικό αριθμό οκτανίου του μίγματος. Οι τιμές ωστόσο των χειμερινών δειγμάτων είναι ελαφρώς χαμηλότερες από τις καλοκαιρινές. Αυτό λογικά οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω σύστασης η καλοκαιρινή βενζίνη βάσης έχει ελαφρώς υψηλότερη τιμή από την αντίστοιχη χειμερινή – 85.6 και 85.1 αντίστοιχα. Τέλος η κλίση των καμπυλών των χειμερινών φαίνεται να είναι λίγο μικρότερη από των καλοκαιρινών γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην διαφορετική σύσταση των βενζινών βάσης και του τρόπου αλληλεπίδρασης των μορίων τους με αυτά των υδρογονανθράκων.



Σχήμα 52: Διάγραμμα 2.2 – Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

Στην περίπτωση των χειμερινών γίνεται περισσότερο έντονο το γεγονός ότι η επίδραση του ETBE στον αριθμό οκτανίου κινητήρα είναι πιο έντονη από αυτή της αιθανόλης. Ειδικότερα στις περιεκτικότητες από 10% κ.ο. σε ETBE και κάτω η αύξηση που επιφέρει η προσθήκη αιθανόλης είναι σχεδόν μηδαμινή. Σε περιεκτικότητες 15% και 20% κ.ο πάνω η αύξηση που προκαλεί η προσθήκη της είναι σαφώς υψηλότερη. Οι αιτίες είναι ίδιες με αυτές που αναφέρθηκαν και στο RON. [6], [11], [12], [22]



Σχήμα 53: Διάγραμμα 3.2 – Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

6.5 Πυκνότητα βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου

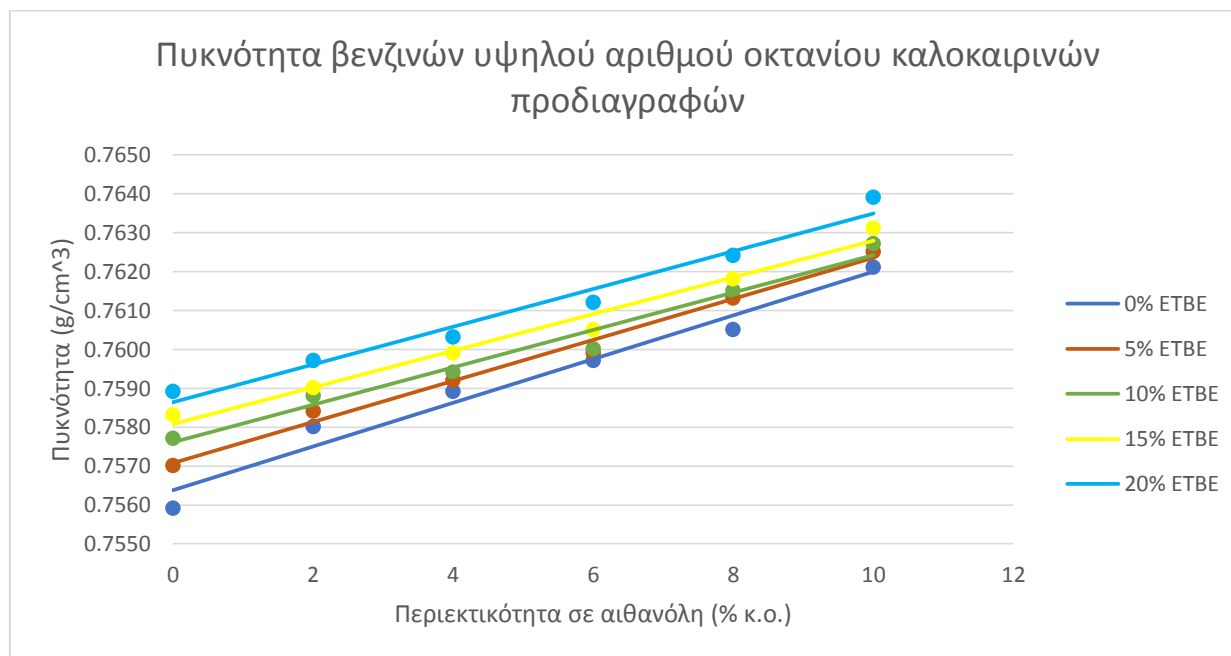
6.5.1 Γενικά για την πυκνότητα

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφ. 2 η πυκνότητα μιας βενζίνης αποτελεί μια πολύ σημαντική ιδιότητα, καθώς από αυτή καθορίζεται η ποσότητα του καυσίμου που εισέρχεται μέσα στο θάλαμο καύσης. Όσο μεγαλύτερη, όμως, είναι η ποσότητα της βενζίνης που εισέρχεται στο θάλαμο καύσης τόσο μεγαλύτερη είναι και η εκπομπή οξειδίων που παράγονται κατά την καύση της βενζίνης και είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Για τον λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να τηρούνται τα όρια που προβλέπονται από τις προδιαγραφές.

Η πυκνότητα επίσης είναι, μαζί με τον αριθμό οκτανίου και την παρουσία ιχνηθέτη, οι μοναδικές ιδιότητες που διαφοροποιούνται τα όρια των προδιαγραφών των προτύπων EN 228. Στην παρούσα εργασία η πυκνότητα μετρήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο EN ISO 12185 στους 15°C και οι τιμές που προέκυψαν είναι σε g/cm^3 . Τα όρια που προβλέπονται από το EN 228:2012 για τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου είναι $720 \text{ kg}/\text{m}^3$ ή $0.720 \text{ g}/\text{cm}^3$ το κατώτατο και $790 \text{ kg}/\text{m}^3$ $0.790 \text{ g}/\text{cm}^3$ το ανώτερο.

6.5.2 Πυκνότητα βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A)

Το συνολικό διάγραμμα με την μεταβολή της τιμής της πυκνότητας κατά την προσθήκη αιθανόλης και ETBE στις βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών είναι το παρακάτω:

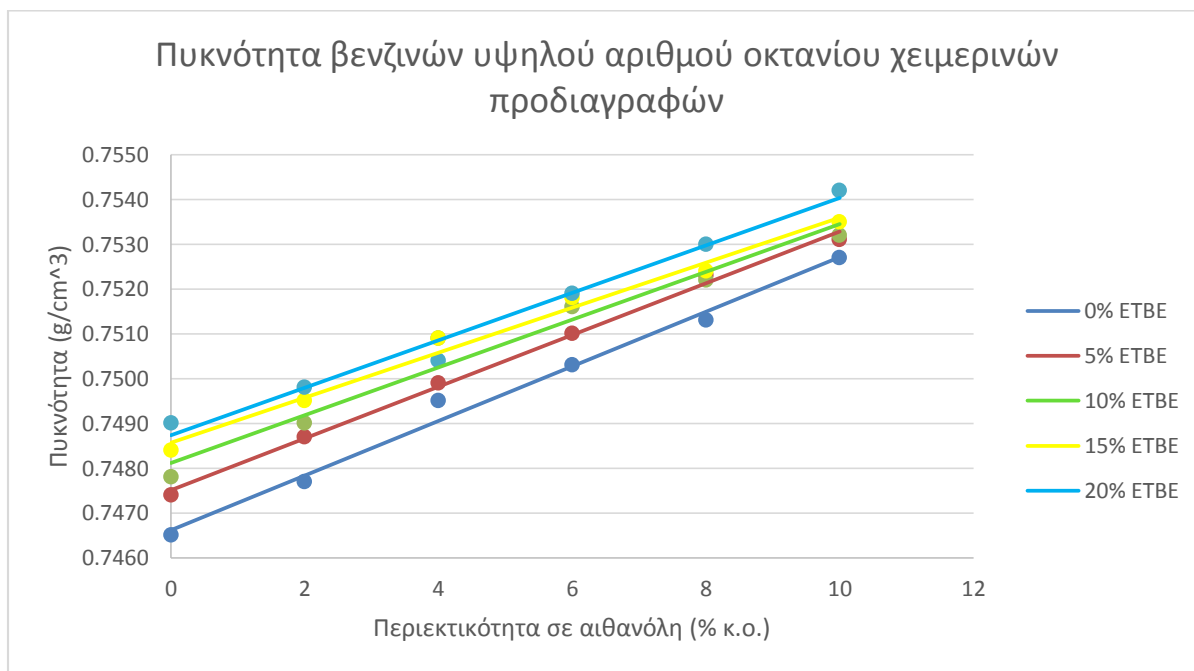


Σχήμα 54: Διάγραμμα 1 – Παράρτημα Ι – Πυκνότητα

Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα είναι ότι τόσο η αιθανόλη όσο και το ETBE αυξάνουν την πυκνότητα του δείγματος. Ακόμα, οι τιμές παρεκκλίνουν τόσο από την ιδανική ευθεία που η αύξηση της πυκνότητας μπορεί να θεωρηθεί γραμμική. Όσο η περιεκτικότητα της αιθανόλης πλησιάζει το 10% κ.ο. φαίνεται πως η επίδραση της είναι πιο έντονη από αυτή του ETBE. Από άποψη προδιαγραφών σε κανένα σημείο δεν προσεγγίζεται ούτε το ανώτατο ούτε το κατώτατο όριο της προδιαγραφής.

6.5.3 Πυκνότητα βενζινών χειμερινών προδιαγραφών (κλάση C)

Το αντίστοιχο διάγραμμα των πυκνοτήτων για τα χειμερινά δείγματα είναι το ακόλουθο:



Σχήμα 55: Διάγραμμα 2 – Παράρτημα Ι – Πυκνότητα

Οι τιμές των μιγμάτων χειμερινών προδιαγραφών είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές των καλοκαιρινών, ενώ φαίνεται να αυξάνονται λίγο πιο απότομα.

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, η αύξουσα σειρά πυκνότητας των κύριων συστατικών των βενζινών βάσης είναι η παρακάτω:

LSR < Isomerase < FCC < Reformate

(0,6641) (0,6748) (0,7481) (0,8224) / g/cm³

Με δεδομένο ότι η συνταγή της χειμερινής βάσης περιέχει μικρότερη περιεκτικότητα σε προϊόν αναμόρφωσης (Reformate) και προϊόν καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) από αυτή της καλοκαιρινής, ήταν επόμενο η πυκνότητα της να είναι χαμηλότερη από αυτή της καλοκαιρινής. Αξίζει να αναφερθεί ξανά

στο σημείο αυτό ότι η πυκνότητα της καθαρής αιθανόλης είναι 0.789 g/cm^3 ενώ του καθαρού ETBE 0.745 g/cm^3 και για τον λόγο αυτό αυξάνουν την πυκνότητα των δειγμάτων.

Ο τρόπος με τον οποίο η αιθανόλη και το ETBE επηρεάζουν την τιμή της πυκνότητας ανάλογα με την σύσταση του δείγματος βάσης καθορίζεται τόσο από τις ενδομοριακές όσο και από τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται.

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που είναι η πλειοψηφία στη βενζίνη βάσης καλοκαιρινών προδιαγραφών αναπτύσσουν ελκτικές δυνάμεις τύπου van der Waals και όταν έρθουν σε επαφή με τα μόρια της αιθανόλης είναι πιθανό να αναπτύξουν διπολικές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της έλξης μεταξύ των μορίων και επομένως την αύξηση της πυκνότητας.

Από την άλλη η ισοπαραφίνες που αποτελούν στο μεγαλύτερο βαθμό την βενζίνη βάσης χειμερινών προδιαγραφών δεν εμφανίζουν τόσο έντονες ελκτικές δυνάμεις van der Waals. Αποτέλεσμα του παραπάνω είναι οι αλληλεπιδράσεις με τα μόρια της αιθανόλης να μην καταλήγουν σε φαινόμενα έλξης αλλά αντίθετα σε φαινόμενα άπωσης και επομένως να παρουσιάζεται μικρότερη πυκνότητα.

Πέρα από τις χαμηλότερες τιμές το διάγραμμα των χειμερινών βενζινών παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτό των καλοκαιρινών καθώς και σε αυτή την περίπτωση η τιμή της πυκνότητας αυξάνεται κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε οποιοδήποτε από τα δύο πρόσθετα. Η μόνη διαφορά εντοπίζεται στην απότομη αύξηση κατά την προσθήκη 5% κ.ο συγκριτικά με τις καλοκαιρινές σε ETBE που πιθανότατα οφείλεται στην διαφορετική συμπεριφορά της βενζίνης βάσης. [6], [12], [22]

7. Συμπεράσματα

Θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζονται οι ιδιότητες των βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου (100 RON) κατά την ταυτόχρονη προσθήκη βιο-αιθανόλης και ETBE. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι μεταβολές που παρατηρούνται στην πτητικότητα (καμπύλη απόσταξης και τάση ατμών), την πυκνότητα και τον αριθμό οκτανίου κατά την προσθήκη διαφορετικών αναλογιών των δύο οξυγονούχων πρόσθετων.

Το πρώτο στάδιο ήταν η παρασκευή δύο βενζινών βάσης – μία καλοκαιρινών και μία χειμερινών προδιαγραφών – με συστάσεις βασισμένες σε αυτές που προτάθηκαν από τα Ελληνικά Πετρέλαια. Στη συνέχεια με προσθήκη βιο-αιθανόλης (από 0 έως 10% κ.ο. με βήμα 2%) και ETBE (από 0 έως 20% κ.ο. με βήμα 5%) δημιουργήθηκε ένα φάσμα δειγμάτων που αποτέλεσαν την βάση της έρευνας.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με γνώμονα το ισχύον πρότυπο EN 228:2012. Σύμφωνα με αυτό προβλέπονται δύο κατηγορίες βενζινών ανάλογα με την περιεκτικότητα τους σε οξυγόνο:

1. Η πρώτη έχει ως ανώτατο όριο οξυγόνου 2.7% κ.β. χωρίς να υπάρχουν ανώτατα όρια στα επιμέρους οξυγονούχα αρκεί να πληρείται η προδιαγραφή του οξυγόνου
2. Η δεύτερη έχει ως ανώτατο όριο οξυγόνου 3.7% κ.β. με ξεχωριστά ανώτατα όρια των επιμέρους οξυγονούχων προσθέτων.

Με βάση των παραπάνω προδιαγραφών του EN 228:2012 αποφασίστηκε ότι ήταν απαραίτητο να γίνει μία εμβάθυνση σε δείγματα που πληρούν την προδιαγραφή του οξυγόνου και δεν μελετήθηκαν στα δείγματα βάσης. Για τον λόγο αυτό δημιουργήθηκε ένα νέο φάσμα δειγμάτων όπου η προσθήκη της βιο-αιθανόλης έγινε με βήμα 1% μέχρι το 6% κ.β, ενώ για το ETBE με βήμα 2.5% μέχρι το 12.5% κ.β. τηρώντας πάντα την ανώτατη προδιαγραφή της περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

Τα σημεία που εντοπίζεται διαφορά μεταξύ των δύο περιεκτικότητων σε οξυγόνο (2.7% και 3.7% κ.β.) του πρότυπου EN 228:2012 είναι τα σημεία E 70 και E 100. Επίσης, για τις βενζίνες καλοκαιρινών προδιαγραφών (κλάση A) προβλέπεται μια διαφοροποίηση στην ανώτατη επιτρεπτή τιμή της τάσης ατμών για χρήση βιο-αιθανόλης ανάλογα με την περιεκτικότητα της. Πιο συγκεκριμένα, το ανώτατο όριο αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της βιο-αιθανόλης. Η διαφοροποίηση αυτή είναι ιδιαίτερος σημαντική όπως θα αναπτυχθεί και παρακάτω.

Όσον αφορά την διαφοροποίηση των βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου συγκριτικά με τις κανονικές (95 RON), αυτή εντοπίζεται προφανώς στον ελάχιστο αριθμό οκτανίου, τη πυκνότητα και τη παρουσία του ιχνηθέτη. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι προδιαγραφές για τις βενζίνες αυξημένου αριθμού οκτανίου δεν προβλέπονται από τον διεθνή οργανισμό αλλά από το ελληνικό κράτος.

Η συλλογιστική πορεία που ακολουθήθηκε σε όλες τις ιδιότητες περιλάμβανε μελέτη της αποκλειστικής προσθήκης της βιο-αιθανόλης, μελέτη της αποκλειστικής προσθήκης του ETBE και μελέτη της ταυτόχρονης προσθήκης και των δύο οξυγονούχων.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αποκλειστική προσθήκη βιο-αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης παρατηρείται ότι προκαλεί μια αύξηση της πτητικότητας και μια έντονη παραμόρφωση στην περιοχή κοντά στους 70-80 °C ενώ στις ανακτήσεις παρατηρείται εντονότερη μεταβολή στο εύρος από 20 έως 50%. Όπως ήταν αναμενόμενο η παραπάνω παραμόρφωση προκαλεί

μια μεταβολή στις τιμές του δείκτη E 70 χωρίς ωστόσο να τις θέτει εκτός προδιαγραφών. Η αποκλειστική προσθήκη του ETBE προκαλεί επίσης μία αύξηση της πτητικότητας και μια παραμόρφωση στην περιοχή μεταξύ των 80 έως 130 °C. Κατά συνέπεια μεταβάλλεται η τιμή του δείκτη E 100 χωρίς, ωστόσο, πάλι να τίθεται εκτός προδιαγραφών. Κατά την ταυτόχρονη προσθήκη και των δύο οξυγονούχων, τέλος, εμφανίζεται αύξηση στην πτητικότητα των δειγμάτων τόσο στο θερμοκρασιακό εύρος που επηρεάζει η προσθήκη της βιο-αιθανόλης όσο και σε αυτό που επηρεάζει η προσθήκη του ETBE. Οι δείκτες E 70, E 100 και E 150 επηρεάζονται και αυτοί χωρίς ωστόσο να τίθενται εκτός των προδιαγραφών. Στο σύνολο των δειγμάτων χειμερινών προδιαγραφών, οι παραμορφώσεις που υφίστανται οι καμπύλες απόσταξης είναι αισθητά μικρότερες, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία του προϊόντος ισομερείωσης που απουσιάζει από τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου καλοκαιρινών προδιαγραφών.

Η ιδιότητα της τάσης ατμών επηρεάζεται και αυτή διαφορετικά από την προσθήκη της βιο-αιθανόλης και του ETBE. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την αποκλειστική προσθήκη βιο-αιθανόλης παρατηρείται ραγδαία αύξηση της τιμής της τάσης ατμών θέτοντας το δείγμα βάσης των καλοκαιρινών προδιαγραφών και αυτό με περιεκτικότητα σε βιο-αιθανόλη 2% οριακά εκτός προδιαγραφής παρόλο που υπάρχει η τροποποίηση για την χρήση της βιο-αιθανόλης. Στα δείγματα χειμερινών προδιαγραφών όλα τα δείγματα παραμένουν εντός της προδιαγραφής παρά την αύξηση της τάσης ατμών. Η αποκλειστική προσθήκη ETBE αντίθετα, μειώνει αισθητά την τιμή της τάσης ατμών αν και το δείγμα με 5% κ.ο. ETBE εξακολουθεί να παραμένει εκτός προδιαγραφής. Κατά την ταυτόχρονη προσθήκη και των δύο παρατηρήθηκε αυτό που αναμενόταν. Από την μία η παρουσία της βιο-αιθανόλης τείνει να αυξήσει την τιμή της τάσης ατμών ανάλογα με το ποσοστό που περιέχεται στο δείγμα, ενώ η παρουσία του ETBE τείνει να την μειώσει. Ως αποτέλεσμα διαμορφώνεται μια τελική τιμή που πέρα από τις τιμές που αναφέρθηκαν παραπάνω βρίσκονται εντός προδιαγραφών τόσο για τις καλοκαιρινών όσο και των χειμερινών προδιαγραφών.

Φαίνεται, δηλαδή, ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα της αιθανόλης πρέπει να αυξάνεται και αυτή του ETBE ώστε να αντισταθμίζει την τάση της αιθανόλης να θέτει τα δείγματα εκτός προδιαγραφών. Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό η σημασία της αναπροσαρμογής του ανώτατου ορίου της προδιαγραφής για την χρήση βιο-αιθανόλης για τις βενζίνες των καλοκαιρινών προδιαγραφών καθώς αν δεν υπήρχε αυτό, σχεδόν το σύνολο των δειγμάτων – εκτός από αυτά που περιέχουν 15% ETBE κ.ο. και καθόλου αιθανόλη και αυτά που περιέχουν 20% ETBE κ.ο. και καθόλου ή 2% κ.ο. αιθανόλη – θα βρισκόταν εκτός της ισχύουσας προδιαγραφής.

Ο λόγος για τον οποίο η αιθανόλη επηρεάζει τόσο έντονα την καμπύλη απόσταξης είναι ο σχηματισμός αζεότροπου μεταξύ της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων των συστατικών που περιέχονται στην βενζίνη βάσης. Το οξυγόνο της υδροξυλομάδας της αιθανόλης αναπτύσσει ελκτικές δυνάμεις με τα πολωμένα μόρια των υδρογονανθράκων δημιουργώντας δεσμούς μεταξύ τους. Οι δεσμοί αυτοί συμπαρασύρουν μέρος των συστατικών της βενζίνης βάσης ώστε να συναποστάξουν μαζί με την αιθανόλη στην αντίστοιχη θερμοκρασία. Επιπλέον, ο σχηματισμός του αζεοτρόπου εξασθενεί τους δεσμούς μεταξύ των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων, όπως το βουτάνιο και το πεντάνιο, ευνοώντας την πρόωρη εξάτμιση τους. Από την άλλη η επίδραση του ETBE στην πτητικότητα του μίγματος εμφανίζεται κυρίως στα βαρύτερα κλάσματα και δεν οφείλεται στο σχηματισμό αζεοτρόπου καθώς η χημική του δομή το αποτρέπει.

Σχετικά με την εκτίμηση του αριθμού οκτανίου μετρήθηκαν τιμές τόσο του ερευνητικού αριθμού οκτανίου όσο και του αριθμού οκτανίου κινητήρα. Όπως ήταν αναμενόμενο και στις δύο περιπτώσεις και τα δύο πρόσθετα προκαλούν αύξηση του αριθμού οκτανίου όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα τους. Επίσης, φαίνεται ότι αυξάνεται και η ευαισθησία του δείγματος – διαφορά των δύο αριθμών οκτανίου – όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε βιο-αιθανόλη ή ETBE.

Τέλος, σχετικά την πυκνότητα, που αποτελεί μέγεθος όπου διαφοροποιούνται οι προδιαγραφές για τις βενζίνες υψηλού αριθμού οκτανίου, παρατηρείται ότι αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη και ETBE μένοντας ωστόσο εντός προδιαγραφών. Στην περίπτωση των βενζινών χειμερινών προδιαγραφών οι τιμές είναι χαμηλότερες από αυτές των καλοκαιρινών για ίδιες περιεκτικότητες στα οξυγονούχα πρόσθετα, ενώ η επίδραση της βιο-αιθανόλης και του ETBE φαίνεται να μοιάζει πολύ στις καλοκαιρινές και τις χειμερινές, με τις χειμερινές να αυξάνονται ελαφρώς πιο απότομα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην διαφορετική σύσταση των δύο βενζινών βάσης και στη διαφορετική αλληλεπίδραση και ανάπτυξη διαμοριακών και ενδομοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται.

Συμπερασματικά, η προσθήκη βιο-αιθανόλης επιδρά σημαντικά στις ιδιότητες της βενζίνης και ειδικότερα στη πτητικότητα θέτοντας συχνά εκτός προδιαγραφών. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη η χρήση ενός επιπλέον οξυγονούχου προσθέτου όπως το ETBE που με την προθήκη του σε κατάλληλες περιεκτικότητες βελτιώνει τις ιδιότητες αυτές ώστε να βρεθούν εντός προδιαγραφών του προτύπου EN 228. Το ETBE φαίνεται να είναι κατάλληλο για τη χρήση αυτή καθώς η συντριπτική πλειοψηφία των δειγμάτων που το περιέχουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αφού πληρούν τις προδιαγραφές. Απαραίτητη προϋπόθεση, όμως, αποτελεί η τροποποίηση που γίνεται στην τάση ατμών για τη χρήση βιο-αιθανόλης ώστε να τηρείται η ισχύουσα προδιαγραφή.

Βιβλιογραφία

1. Σ. Στούρνας, Ε. Λόης, Γ. Ζαννίκος. «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
2. Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Γ. Ζαννίκος, Σ. Στούρνας. «Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
3. John McMurry, «Οργανική Χημεία», Τόμος 1, 6η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτη, 2007, Ηράκλειο.
4. European Standard EN 228, «Automotive fuels - Unleaded petrol -Requirements and test methods», Supersedes EN 228:2004, July 2008, CEN.
5. European Standard EN 228, «Automotive fuels - Unleaded petrol -Requirements and test methods», Supersedes EN 228:2008, October 2012, CEN.
6. H.A. Dabbagh, F. Ghobadi, M.R. Ehsani, M.Moradmand. «The influence of ester additives on the properties of gasoline», Fuel 104 (2013), pp. 216-223, Elsevier.
7. Κ. Ι. Γιμουχόπουλος, «Εγχειρίδιον Τεχνολογίας Πετροχημικών», 5η Έκδοση, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα.
8. Π. Χριστακόπουλος, Ε. Τόπακας. «Βιοτεχνολογία Παραγωγής Βιοκαυσίμων», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009
9. Δημήτριος Γ. Οικονομίδης. «Ανανεώσιμες Πρώτες Ύλες Οργανικών Βιομηχανιών - Σημειώσεις», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Νοέμβριος 2010, Αθήνα.
10. J.E. Anderson, D.M. DiCicco, J.M. Ginder, U. Kramer, T.G. Leone, H.E. Raney-Pablo, T.J. Wallington. «High octane number ethanol-gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States», Fuel 97 (2012), pp. 585-594, Elsevier.
11. Rosangela da Silva, Renato Cataluna, Eliana Weber de Menezes, Dimitrios Samios, Clarisse M. Sartori Piatnicki. «Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline», Fuel 84 (2005), pp. 951-959, Elsevier.
12. Eliana Weber de Menezes, Renato Cataluna, Dimitrios Samios, Rosangela da Silva. «Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines», Fuel 85 (2006), pp. 2567-2577, Elsevier.
13. CONCAWE, «Understanding gasoline volatility and ethanol effects», Vol. 13, No. 2, Autumn 2004, Brussels.
14. The European Fuel Oxygenates Association (EFOA). «Technical Product Bulletin ETBE», Cas No. 637 – 92 – 3, June 2006.
15. European Standard EN ISO 3405, «Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (ISO 3405:2000)», March 2000, CEN.

16. European Standard EN 13016-1, «Liquid petroleum products — Vapor pressure - Part 1: Determination of air saturated vapour pressure (ASVP)», August 2000, CEN.
17. Εγχειρίδιο χρήσης PetroSpec GS1000 Gasoline Analyzer – Συσκευή Ανάλυσης Βενζινών, ISO 9001:2000, Δεκέμβριο 2007.
18. ASTM International, «Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)».
19. Dimitrios P. Tassios. «Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001
20. Σ. Α. Πολυμένης. «Υπολογιστικές Ασκήσεις Φυσικοχημείας II – με συνοπτική θεωρία», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2007, Αθήνα.
21. Zlata Muzikova, Milan Pospisil, Gustav Sebor. «Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol», Fuel 88 (2009), pp. 1351-1356, Elsevier.
22. Luis Miguel Rodriguez-Anton, Miguel Hernandez-Campos, Francisco Sanz-Perez. «Experimental determination of some physical properties of gasoline ethanol and ETBE blends», Fuel 112 (2013), pp. 178-184, Elsevier.
23. Pumphrey J.A., Brand J.I., Scheller W.A.. «Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends», Fuel 79 (2000), pp. 1405-1411, Elsevier.
24. Mustafa Koc, Yakop Sekmen, Tolga Topgul, Huseyin Serdar Yucesu. «The effects of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine», Renewable Energy 34 (2009), pp. 2101-2106, Elsevier.
25. Helga G. Aleme, Leticia M. Costa, Paulo J.S. Bardeira. «Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis», Talanta 78 (2009), pp. 1422-1428, Elsevier.
26. Worapon Kiatkittipong, Piyaporn Thipsunet, Shigeo Goto, Choowong Chaisuk, Piyasan Praserttham, Suttichai Assabumrungrat. «Simultaneous enhancement of ethanol supplement in gasoline and its quality improvement», Fuel Processing Technology (2008), pp. 1365-1370, Elsevier.
27. Hakan Bayraktar. «Experimental and theoretical investigation of using gasoline-ethanol blends in spark-ignition engines», Renewable Energy 30 (2005), pp. 1733-1747, Elsevier.
28. CONCAWE, «Volatility and vehicle drivability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review», Report No. 8/09, October 2009, Brussels.
29. CONCAWE, «The focus on aromatics in automotive fuels specifications», Vol. 11, No. 2, October 2002, Brussels.
30. CONCAWE, «Evaporative emissions and ethanol blends», Vol. 15, No. 1, Spring 2006, Brussels.
31. CONCAWE, «The future composition of the EU road fuel pool», Vol. 16, No. 2, Autumn 2007, Brussels.

32. CONCAWE, «Understanding the volatility of ethanol/gasoline blends», Vol. 20, NO.1, Spring 2011, Brussels.
33. Brochure: Grabner Instruments Minivap VPXpert, Expert Vapor Pressure Testing.
34. Kian Fei Yee, Abdul Rahman Mohamed, Soon Huat Tan. «A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects», Renewable and sustainable energy reviews 22 (2013), pp. 604-620, Elsevier
35. CONCAWE, «Ethanol/Petrol Blends: Volatility characterization in the range 5-25 vol % ethanol», Report BEP 525, Winter 2009, Brussels
36. Tarcisio Cerri, Gianluca D'Errico, Angelo Onorati. «Experimental investigations on high octane number gasoline formulations for internal combustion engines», Fuel 111 (2013), pp. 305-311, Elsevier

Παραρτήματα

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 1 – Απόσταση – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 0% και 2% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)									
	(0,0)	(0,5)	(0,10)	(0,15)	(0,20)	(2,0)	(2,5)	(2,10)	(2,15)	(2,20)
0% (IBP)	37.2	40.5	36.8	39.9	36.2	40	39.3	43.2	43.3	39.1
5%	54.9	51	51.6	52.2	52.9	48	50.3	49.6	48	49.2
10%	62.5	58.3	57.7	59.1	58.5	54	58	55.5	53.9	55
15%	67.9		62.2		62.7					
20%	72.7	67.3	66.6	67.3	66.6	63.1	67.3	64.2	62.1	62.9
30%	83.2	76.7	76	75.6	74.4	73.8	77.6	76.1	71.1	71.2
40%	94.1	87.7	86.5	84.4	82.6	87.8	84.2	84.6	81.7	80.7
50%	105.1	98.9	96.8	93.9	91.2	101.2	97	95.5	92.3	90.3
60%	115.8	109.3	105.7	103.5	100.9	111.3	108.4	105.8	101.9	99.9
70%	126.3	120.2	120	114.4	114.1	121.5	118.9	117	113.3	110.1
80%	139.9	134.4	136.8	130.2	133.1	134.9	134.3	131.9	129.8	127.3
85%	148.3		146.6		143.3					
90%	158.5	150.6	155.3	149.5	152.7	151.8	151.5	150.3	149	147.7
95%		160.7	179.6	160.2	173.7	162.1	162.1	160.9	159.5	158.6
FBP	180.6	189	181.3	187.8	179.5	190.3	190.8	189.9	185	187.3
Ανάκτηση (%)	94.7	96.1	95.5	96.3	95.8	96.8	96.7	96.8	96.9	97.1
Απώλεια (%)	4.2	3	3.7	2.7	3.4	2.4	2.5	2.5	2.1	2
Υπόλειμμα (ml)	1.1	0.9	0.8	1	0.8	0.8	0.8	0.7	1	0.9

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 2 – Απόσταση – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 4% και 6% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)									
	(4,0)	(4,5)	(4,10)	(4,15)	(4,20)	(6,0)	(6,5)	(6,10)	(6,15)	(6,20)
0% (IBP)	35.7	37.2	37.2	38	40.7	37.3	38.8	39.2	37.7	38.9
5%	47.8	49.9	50.7	51.9	53.9	50.1	53.5	54.1	52.2	53.3
10%	51.3	53.1	54.2	55.5	57.5	53.2	55.9	56.9	55.7	56.7
15%	54.8	55.5	57.4	58.7	60.2	56.2	57	59.8	58.4	59.4
20%	59	60.3	60.6	61.9	63.3	59.3	61.5	63.3	60.3	61.9
30%	70.5	71.6	72.2	70	71	67.7	66.7	71.6	68.1	68.2
40%	86	86.3	85.4	81.2	80.5	86.1	82.7	80.7	78.6	77.3
50%	101.4	99.9	98.1	93.5	90.8	102.5	99.1	94.1	92	89.3
60%	111.6	110.6	108.4	103.5	100.7	113.5	111.2	107.4	104.2	100.5
70%	122.8	122.5	121.4	115.6	112.4	124.7	122.3	119.5	116.1	112
80%	138.5	138.9	138.8	132.1	130.3	140	139	137.4	133	130.4
85%	147.5	147.7	147.9	141.8	140.7	148.5	147.7	146.9	143.3	141.4
90%	154.6	155	157.7	151.3	151.3	157.8	155.9	155.7	153.8	152.7
95%	171.6	178		165	164.9	181.6	182.7	181.6	171.3	168.9
FBP	184.6	182.8	181.6	182.7	181.7	185	183.6	182.6	181.4	180.8
Ανάκτηση (%)	96.3	95.8	95	97.5	97.4	95.9	95.7	95.4	96.5	96.7
Απώλεια (%)	2.9	3,40,	4.2	1.8	1.9	3.3	3.6	3.7	2.6	2.6
Υπόλειμμα (ml)	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	0.9	0.7
E70 (%)	29.7	28.7	28.2	29.9	28.7	31.6	31.7	28	32.1	32.3
E100 (%)	49	50.1	51.7	56.1	59.1	47.9	50.7	53.9	56.3	59.6
E150 (%)	86.7	86.3	86.1	89.1	89.3	86	86.4	86.6	88.2	88.9
E180 (%)	95.7	95.1	94.4	96.8	96.7	94.9	94.8	94.7	95.7	96

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 3 – Απόσταση – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 8% και 10% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)									
	(8,0)	(8,5)	(8,10)	(8,15)	(8,20)	(10, 0)	(10, 5)	(10, 10)	(10, 15)	(10, 20)
0% (IBP)	41.6	40.6	42.9	38.3	42.9	38	37.4	37.3	37.8	39.9
5%	49.5	48.9	50.8	51	53.6	51.7	51.2	52.3	53	54.2
10%	53	552.9	54.3	54.7	57.9	54.8	54.5	55.4	55.9	56.7
15%						57.6	57.3	58.3	58.6	59.3
20%	59.7	58.7	59.2	59	62.2	60.3	59.9	60.8	61.2	61.9
30%	64.6	64.7	64	64.4	66.7	66.1	66	66	66	66
40%	76	74.1	70.2	70.7	74.6	73.6	72.5	71.8	70.8	69.7
50%	93.6	91.7	84.7	84.5	83.7	94.7	90.7	86.5	82.3	79.3
60%	108.9	106	100.6	98.4	94.9	111.4	107.8	104.6	100.6	95.1
70%	120.1	117.5	112	109.5	106.9	122.9	119.3	116.4	113.6	108.7
80%	133.4	132	127.7	125.3	123	137.4	135.6	133.7	130.4	127.7
85%						146.7	145	143.6	141.5	139.6
90%	151	150.2	147.9	147.3	145.4	156.9	155.3	154.4	152	149.1
95%	161.3	160.5	158.1	158.5	157.4	173.7	171.4	171.2	166.4	166.1
FBP	189.2	190.9	184.8	185.5	186.2	183.6	183.1	182.2	181	177.6
Ανάκτηση (%)	97.9	98.2	98.2	97.4	97.6	96.3	96.6	96.5	96.8	96.9
Απώλεια (%)	1.3	1.1	1.1	1.9	1.6	2.8	2.6	2.8	2.5	2.3
Υπόλειμμα (ml)	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.9	0.8	0.7	0.7	0.8
E70 (%)	36.6	36.8	39.7	39.2	34.5	37	36.6	37.2	38.2	41.3
E100 (%)	53.8	54.9	59.5	61.2	63.9	52	54.6	57	59.6	63.6
E150 (%)	89.4	89.9	91.1	91.3	92	87.6	87.5	88	89	90.3
E180 (%)	98.3	98.3	98.7	98.6	98.7	95.5	95.7	95.7	96.2	

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 4 – Απόσταση – Καλοκαιρινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 1% και 2% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)							
	(1, 0)	(1, 2.5)	(1, 5)	(1, 7.5)	(1, 10)	(1, 12.5)	(2, 2.5)	(2, 7.5)
0% (IBP)	36.4	34.6	35.2	36.2	35.2	35.3	37.2	38.1
5%	54.9	51	52.7	51.3	51.7	52	52.1	57
10%	61.1	57	58.7	57	57.3	57.6	57.5	60.5
15%	67	62.1	63.5	61.6	61.9	62	61.6	62.1
20%	72.5	67	68	66.3	66.6	66.6	66	65.6
30%	83.8	78.7	78.8	77.5	77.2	76.8	77.2	78.7
40%	95.4	91.5	90.5	89.6	88.4	87.6	90.1	89.4
50%	104.6	102.8	102	100.8	99.3	98.1	102.3	102.3
60%	115.2	113.2	112.1	110.5	109.4	107.4	112.7	112.6
70%	126.6	123.8	123.4	122.8	120.4	119.6	123.3	124.2
80%	141.5	139.2	138.9	138.9	137	136.3	138.1	140.8
85%	150.7	147.6	147.9	148	146.2	145.8	146.4	149.7
90%	161.3	157.6	157.6	157.9	155.8	154.2	154.8	157.9
95%		175.1	175.3	178.2	172.1	171.3	168.2	
FBP	186.1	184.9	184.6	185.8	183.7	183.5	184.2	184.1
Ανάκτηση (%)	94.39	96	95.9	95.7	96.5	96.4	97.2	94.8
Απώλεια (%)	4.8	3.1	3.2	3.4	2.6	2.7	1.9	4.5
Υπόλειμμα (ml)	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7
E70 (%)	17.7	22.8	21.8	23.4	23.4	23.5	23.8	23.2
E100 (%)	44.3	47	48.4	49.2	50.8	52	48	48.2
E150 (%)	84.5	86.3	86.3	86.5	87	87.4	87.1	85.2
E180 (%)	93.9	95.4	95.4	95	95.6	95.7	96.4	94.1

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 5 – Απόσταση – Καλοκαιρινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 3%, 4%, 5% και 6% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (°C)							
	(3, 0)	(3, 2.5)	(3, 5)	(3, 7.5)	(4, 2.5)	(5, 0)	(5, 2.5)	(6, 2.5)
0% (IBP)	43	41	43.7	44.3	39.7	43.1	44.4	37.7
5%	48.2	50.3	49.8	49.7	47.5	48.9	48.9	51.3
10%	52.8	57.5	54.6	54.2	52.1	53	52.8	54.3
15%					54.8			57.7
20%	60.7	66.6	62.9	62.1	58.2	59	58.3	60.4
30%	71.8	75	72.9	71.8	69	68	67.2	71
40%	87	87.6	85.8	84.3	84	84.6	83.3	86.4
50%	101.3	99	99.1	96.9	98.2	100.4	98.9	100.2
60%	111.9	109.4	109.8	107	110.5	110.7	109.7	112.1
70%	121.4	120	120.4	117.7	120.3	119.9	119.8	123.4
80%	135.3	134.5	134.6	133.3	135.3	133.3	134.6	136.9
85%					143.6			145.3
90%	151.9	151.4	151.2	150.5	151.6	150.4	151.4	154.7
95%	162	161.4	161.4	160.8	162.1	160.5	161.7	170.7
FBP	188.7	191.2	189.5	189.2	187.9	190.5	189.2	182.5
Ανάκτηση (%)	96.8	96.8	97.2	97.2	97.3	97.1	97.3	96.4
Απώλεια (%)	2.2	2.5	1.8	2	1.9	1.9	2.1	2.9
Υπόλειμμα (ml)	1	0.7	1	0.8	0.8	1	0.6	0.7
E70 (%)	28.6	25.1	27.5	28.6	30.6	31.4	31.8	32.1
E100 (%)	49	51.1	50.9	52.8	51.5	49.4	50.8	52.5
E150 (%)	88.8	89.2	89.3	89.7	89	88.8	89.1	90.3
E180 (%)	98.3	98.4	98.2	98.5	97.5	98.3	98.5	98.6

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 6 – Απόσταση – Χειμερινών προδιαγραφών – 0% και 2% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)									
	(0,0)	(0,5)	(0,10)	(0,15)	(0,20)	(2,0)	(2,5)	(2,10)	(2,15)	(2,20)
0% (IBP)	39,1	37,1	37,9	40,3	37,7	36,3	36	42,8	34,9	34,1
5%	46,3	43,5	45,6	47,5	48,6	42	40	43,5	40,6	40,5
10%	51,1	48,7	50	52,8	53,1	46,5	45,4	48,3	47	47
15%							48,5		50,2	50,3
20%	57,7	55,5	56,4	58,6	59,4	52,5	51,7	54,5	53,2	53,3
30%	65,3	62,4	63,3	66	65,8	59,3	58,7	61,3	59,9	59,9
40%	75,7	71,6	72,1	74,2	73,2	69,2	68,1	70	68,8	68,5
50%	88,3	84,3	83,8	83,5	82,1	83,9	82,2	81,6	79,8	78,8
60%	102,1	99,1	96,5	93,7	91,8	100,9	97,2	95,2	92,2	89,3
70%	115,8	111,7	108,6	105,6	102,4	114,2	110,3	108,2	104,2	99,9
80%	130,5	128,5	126,9	122,1	119,9	129,3	126,8	123,9	121,3	117,7
85%							137,4		133,6	131,3
90%	150,6	149,2	148,6	146	145,4	149,2	147,6	146,9	145,4	144,1
95%	161,4	159,7	159,4	157,8	157,7	160	159	158,3	157,1	155,5
FBP	192,5	185,7	187,2	187	185,1	188,7	186,2	188,3	182,9	181,9
Ανάκτηση (%)	96,8	96,1	97	96,4	96,7	96,8	94,9	96	94,8	94,9
Απώλεια (%)	2,3	3	2	2,6	2,3	2,6	4,2	3,3	4,5	4,4
Υπόλειμμα (ml)	0,9	0,9	1	1	1	0,6	0,9	0,7	0,7	0,7
E70 (%)	35	38,4	37,9	35	35,9	40,6	41,5	40	41,2	41,6
E100 (%)	58	60,6	63,1	65,6	67,8	59,5	61,9	63,5	67	70
E150 (%)	89,7	90,4	90,7	91,8	92	90,4	91,2	91,4	92	92,5
E180 (%)	97,8	98,6	98,5	98,5	98,7	98,5	96,7	98,6	98,5	98,9

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 7 – Απόσταση – Χειμερινών προδιαγραφών – 4% και 6% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)									
	(4,0)	(4,5)	(4,10)	(4,15)	(4,20)	(6,0)	(6,5)	(6,10)	(6,15)	(6,20)
0% (IBP)	37,2	36,7	35,5	36,2	40,4	37	33	33,3	33,3	34,7
5%	42,2	43,4	43,4	43,1	46,1	42,7	41,3	41	41,7	43
10%	46,1	48,2	46,9	47	49,7	46,1	45,5	45,9	46,7	48
15%			49,3	49,6			48	48,6	49,4	50,6
20%	51,3	53,7	51,6	52,3	55	50,4	49,9	50,9	51,6	53,1
30%	57,1	60,5	57,5	58,1	60,7	55	55,9	55,9	56,7	58,4
40%	66	69,6	67,2	66,3	68,1	62,6	62,3	62,1	63,6	64,7
50%	80,9	82,5	80,5	78,1	77,6	77,2	75,2	73,6	73,3	73,6
60%	99,5	95	94,6	91,4	89,1	97,3	94,5	91,3	88,1	86,1
70%	113,2	110,1	107,1	103	101,2	112	108,9	105	101,6	98,3
80%	129,2	126,6	124,4	120,1	117,1	127,5	125,5	122,2	119,1	115
85%			135,8	133,1			136,4	133,9	131,4	128,9
90%	149,4	148,2	146,8	145,1	143,8	148,5	147,2	145,6	144,3	143,1
95%	160,1	159,5	158,3	157,1	156,3	159,3	158,4	156,7	156	153,8
FBP	190,4	187,8	185	183,6	183,1	190,8	183,7	181,3	179,5	181,4
Ανάκτηση (%)	96,6	96,1	97,2	96,2	96,3	96,7	96,4	96,2	96	96
Απώλεια (%)	2,6	2,9	1,9	2,9	2,8	2,5	2,8	3,1	3,3	3,5
Υπόλειμμα (ml)	0,8	1	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,5
E70 (%)	43,2	40,4	42,6	43,5	42,2	45,7	46,7	47,7	47,2	46,3
E100 (%)	60,3	63,3	64,3	67,7	69	61,5	63,4	66,1	68,6	71,5
E150 (%)	90,3	90,9	91,6	92,2	92,5	98,4	91,5	92,5	93	92,9
E180 (%)	98,2	98,5	97,5	96,8	98,8	90,7	98,4	98,6	0	99,1

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 8 – Απόσταση – Χειμερινών προδιαγραφών – 8% και 10% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)									
	(8,0)	(8,5)	(8,10)	(8,15)	(8,20)	(10, 0)	(10, 5)	(10, 10)	(10, 15)	(10, 20)
0% (IBP)	37,3	35	37,6	37,6	42,9	37.3	33.1	35.9	36.6	36
5%	43,2	42,9	44,5	44,6	45,3	42.4	41.5	44.4	45.8	45.7
10%	46,3	46,4	48,1	48,7	49,2	45.9	45.9	49.5	49.2	50.1
15%							48.6	51.7	51.5	52.4
20%	50,8	51,2	52,6	53,6	53,9	50.5	50.7	53.2	53.7	54.7
30%	56	56,4	57,7	58,4	58,2	55.6	56.1	58.9	58.8	59.3
40%	62,4	62,9	63,1	64,2	64	61.9	62.2	64	63.4	64.3
50%	71,8	71,9	71,3	72	71,8	69.3	68.4	70.1	69.2	69.2
60%	95	92,5	89,3	86,5	84	88.2	84.3	84.3	80.8	79.3
70%	112,2	109,8	105,6	102,2	98,2	110.9	105.9	101.4	99.7	96.8
80%	127,7	125,2	121,5	118,2	114	127.5	123.5	121.2	117.9	114.2
85%							135	131.1	129.8	126.7
90%	149,4	147,6	145,9	144,3	142,8	148.7	146.2	143.4	143.6	142
95%	159	159	158	156,4	156,1	160	156.8	155.9	156.1	155.3
FBP	190,8	185,6	185,9	183	183,3	187.7	181.2	181.7	184.5	179.9
Ανάκτηση (%)	96,9	96,3	96,6	96,1	96,2	96.3	96.8	96.6	96.7	96.9
Απώλεια (%)	2,3	2,7	2,6	3	3,1	2.7	2.6	2.8	2.6	2.4
Υπόλειμμα (ml)	0,8	1	0,8	0,9	0,7	1	0.6	0.6	0.7	0.7
E70 (%)	48,8	48,5	48,6	48,1	48,4	50.7	52.4	49.6	51.1	51.7
E100 (%)	62,2	63,7	66,1	68,3	71,5	63.7	66.2	69.3	70.2	72.1
E150 (%)	90,3	91	91,8	92,2	92,7	90.7	92	92.9	92.6	93.1
E180 (%)	98	98,5	98,6	98,8	98,9	98.3	98.6	98.7	98.5	

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 9 – Απόσταση – Χειμερινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 1% και 2% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)						
	(1, 0)	(1, 2.5)	(1, 5)	(1, 7.5)	(1, 10)	(2, 2.5)	(2, 7.5)
0% (IBP)	38.2	37.9	37	37.5	37.9	35.8	37.8
5%	43.3	42.7	43.8	44.1	45	42.6	44.1
10%	48.6	47.8	48.9	49.4	49.9	47	48.7
15%						50	
20%	54.9	54.3	55.7	55.9	56.6	53.2	55.1
30%	62.1	61.3	62.9	63	63.6	60.4	62
40%	72.5	71.4	72.1	72.4	72.6	70.9	71.2
50%	86.7	84.9	84.8	84.4	83.9	85.7	84
60%	102.4	99.8	99.4	98	96.6	101.2	97.9
70%	115.4	112.6	112.4	110.7	109.1	114.1	111
80%	130.8	128.3	128.4	126.8	125.6	130.3	126.6
85%						140.1	
90%	149.7	148.6	148.8	148.1	147.8	149.6	148.2
95%	159.9	159.2	159.7	158.5	158.8	161	158.6
FBP	189	186.5	189.3	187.1	186	186.1	187.5
Ανάκτηση (%)	97.2	96.9	97.2	97.3	97.5	96.2	97.9
Απώλεια (%)	2	2.3	2	1.9	1.7	2.8	1.3
Υπόλειμμα (ml)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1	0.8
E70 (%)	37.7	39	37.9	37.8	37.5	39.3	39
E100 (%)	58.5	60.1	60.5	61.6	62.7	59.3	61.5
E150 (%)	90.2	90.7	90.6	91	91	90.2	90.9
E180 (%)	98.5	98.7	98.5	98.6	98.6	97.3	98.6

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 10 – Απόσταση – Χειμερινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 3%, 4% και 5% EtOH

α/α	Θερμοκρασία (οC)				
	(3, 0)	(3, 2.5)	(3, 5)	(4, 2.5)	(5, 0)
0% (IBP)	31	37.8	36.2	31.1	30.7
5%	41.5	43.2	43.7	42	41.6
10%	44.9	47.5	47.4	45.1	44.8
15%	47.5		49.9	47.2	47
20%	50	53.4	52.9	49.7	49.4
30%	57.9	60.2	60.1	56.7	55.3
40%	70.4	70.2	70.5	68	64.8
50%	88.5	84.4	85	85.5	85
60%	104.9	100	99.7	102.5	103.7
70%	118.3	114.1	112.5	116	117.2
80%	136.5	129.3	128.9	134.7	135.7
85%	146.1		139.1	144.9	145.6
90%	156	149.1	148.9	154.8	155.5
95%	176.8	160.5	160.2	175.9	176.3
FBP	183.6	191	186.1	180.1	183.7
Ανάκτηση (%)	95.9	97.6	97.1	95.9	95.8
Απώλεια (%)	3.1	1.6	2.1	3.3	3.4
Υπόλειμμα (ml)	1	0.8	0.8	0.8	0.8
E70 (%)	39.7	39.8	39.5	41.2	43.1
E100 (%)	56.4	60	60.2	58.2	57.5
E150 (%)	87.6	90.4	90.6	87.6	87.7
E180 (%)	95.2	98.3	97.4	95.3	95.1

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 11 – Τάσεις ατμών – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 0%, 2%, 4%, 6%, 8% και 10% EtOH

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)- >37,8°C
(0,0)	62,3
(0,5)	61,1
(0,10)	59,9
(0,15)	58,1
(0,20)	56,8

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)- >37,8°C
(4,0)	67,4
(4,5)	66
(4,10)	64,2
(4,15)	62,2
(4,20)	60,8

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)- >37,8°C
(8,0)	67,9
(8,5)	66,5
(8,10)	64,7
(8,15)	62,8
(8,20)	61

(2,0)	66,3
(2,5)	64,7
(2,10)	62,9
(2,15)	61,5
(2,20)	59,9

(6,0)	67,8
(6,5)	65,9
(6,10)	64,6
(6,15)	62,6
(6,20)	60,8

(10,0)	67,9
(10,5)	66,2
(10,10)	64
(10,15)	62,1
(10,20)	60,6

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 12 – Τάσεις ατμών – Καλοκαιρινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 1%, 2%, 3%, 4%, 5% και 6% EtOH

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(1,0)	63,1
(1,2.5)	62,7
(1,5)	62,1
(1,7.5)	61,1
(1,10)	60,5
(1,12.5)	59,7

(2,2.5)	65,5
(2,7.5)	63,7

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(3,0)	65,4
(3,2.5)	65
(3,5)	64,1
(3,7.5)	63,5

(4,2.5)	66,8
(4,7.5)	64,9

(5,0)	67,7
(5,2.5)	66,6

(6,2.5)	66,9
---------	------

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 13 – Τάσεις ατμών – Χειμερινών προδιαγραφών – 0%, 2%, 4%, 6%, 8% και 10% EtOH

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(0,0)	75.2
(0,5)	73.4
(0,10)	71.4
(0,15)	70.1
(0,20)	70.2

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(4,0)	79.6
(4,5)	78
(4,10)	74.9
(4,15)	72.1
(4,20)	69.6

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(8,0)	79.2
(8,5)	77.3
(8,10)	74.7
(8,15)	72.6
(8,20)	70.3

(2,0)	79.1
(2,5)	77.1
(2,10)	75.1
(2,15)	72.3
(2,20)	70.8

(6,0)	79.5
(6,5)	77.2
(6,10)	75.2
(6,15)	72.8
(6,20)	70.4

(10,0)	78.9
(10,5)	76.7
(10,10)	74.7
(10,15)	71.9
(10,20)	69.8

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 14 – Τάσεις ατμών – Χειμερινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 1%, 2%, 3%, 4% και 5% EtOH

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(1,0)	75,1
(1,2.5)	74,3
(1,5)	73,6
(1,7.5)	72,6
(1,10)	71,7

(2,2.5)	76
(2,7.5)	74

(%EtOH,%ETBE)	RVP(kPa)->37,8°C
(3,0)	77,6
(3,2.5)	76,4
(3,5)	75,7

(4,2.5)	76,8
---------	------

(5,0)	78,1
-------	------

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 15 – Αναλύσεις Petrospec – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 0%, 2% και 4% EtOH

(EtOH, ETBE)	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE	TAME	TBA	wt% O	xyl %	tol %	ole %	sat %	arom %	benz %
(0,0)	67.4	98.5	87.9	93.2	0	0	0.5	0	0.9	8.6	0	1.68	8.4	11.5	16.2	35.6	38.2	0.57
(0,5)	66.5	99.9	88.3	94.1	0	0	0.5	0	5.1	8.4	0	2.26	8.2	10	15.4	34.4	36.2	0.55
(0,10)	75	100.9	88.7	94.8	0	0	0.6	0	8.8	8.3	0	2.84	8	9.3	15.1	32.4	34.8	0.53
(0,15)	120	102.5	89.1	95.8	0	0.2	0.5	0	14	7.7	0	3.61	7.6	8.6	14.3	30.3	33	0.49
(0,20)	172	103.7	89.7	96.7	0	0.3	0.3	0	18.6	7.4	0	4.28	7.1	7.9	13.1	28.8	31.5	0.44
(2,0)	46.2	98.6	88.2	93.4	0	2.1	0.6	0	1	8.4	0	2.41	8	10	15.8	35.9	36.2	0.52
(2,5)	66.9	100.5	88.7	94.6	0	1.8	0.4	0	4.7	8.2	0	2.81	6.2	9.3	14.3	35.6	35	0.5
(2,10)	86.5	102.3	89.2	95.7	0	2	0.5	0	9.6	7.9	0	3.62	7.5	8.9	14	32.5	33.5	0.44
(2,15)	113	103.4	89.6	96.5	0	1.8	0.5	0	13.1	7.7	0	4.06	7.3	8.4	13.7	31	32.2	0.44
(2,20)	163	105	90.3	97.6	0	2.3	0.4	0	17.2	7.4	0	4.82	6.8	7.8	12.7	29.1	30.9	0.38
(4,0)	71.7	99.4	88.3	93.9	0	3.7	0.7	0	0.6	8.3	0	2.85	7.9	10.7	15.4	35.3	35.5	0.49
(4,5)	67.2	100.8	88.7	94.8	0	3.7	0.6	0	4.7	7.8	0	3.51	7.4	9.9	14.8	34.5	33.9	0.48
(4,10)	82.7	102.4	89.2	95.8	0	3.7	0.6	0	8.5	7.5	0	4.06	7.2	9.4	14.1	33	32.6	0.45
(4,15)	123	104.1	89.9	97	0	3.6	0.3	0	13.2	7.2	0	4.65	6.8	8.5	13.1	31.4	31.2	0.41
(4,20)	178	105.7	90.6	98.2	0	3.6	0	0	18.4	7.1	0	5.36	6.4	7.7	12	29.4	29.5	0.37

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 16 – Αναλύσεις Petrospec – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 6%, 8% και 10% EtOH

(EtOH, ETBE)	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE	TAME	TBA	wt% O	xyl %	tol %	ole %	sat %	arom %	benz %
(6,0)	69.1	99.9	88.3	94.1	0	5.4	0.8	0	0.7	7.9	0	3.62	7.5	9.9	14.7	35.8	34.4	0.49
(6,5)	70.8	101.2	88.7	95	0	5.7	0.7	0	4	7.7	0	4.1	7.3	9.8	14.5	33.8	33.6	0.46
(6,10)	128	103.2	89.6	96.5	0	5.8	1.2	0	7.4	7.1	0	4.66	6.9	8.1	14.7	31.8	32	0.45
(6,15)	158	104.9	89.8	97.3	0	5.7	0	0	14.2	6.8	0	5.49	6.8	8.1	12.7	30.1	30.2	0.39
(6,20)	220	108.3	91.1	99.7	0	5.6	0	0	18.9	6.7	0	6.1	7.2	7.4	13.6	28.2	30	0.28
(8,0)	56.5	100	88.4	94.1	0	7.2	1.1	0	0.3	7.4	0	4.1	7.3	10.6	15.3	34.4	34.3	0.48
(8,5)	65.3	102.1	89.2	95.6	0	7.5	1	0	4.7	7.5	0	4.89	7.1	9.8	15	31.6	32.7	0.46
(8,10)	95.5	104.3	89.9	97.1	0	7.6	0.7	0	9.9	7.2	0	5.64	6.7	8.6	13.5	30.2	30.8	0.4
(8,15)	150	106.3	90.7	98.5	0	7.5	0.5	0	14.7	6.8	0	6.25	6.4	7.8	12.2	28.9	29.4	0.37
(8,20)	196	107.4	91.4	99.4	0	7.3	0.4	0	18.6	6.4	0	6.63	6.1	7.1	11.7	27.9	28	0.34
(10,0)	66	101	88.5	94.8	0	9.4	0.9	0	1.5	7.7	0	5.1	7.4	9.6	14.6	32.7	33.3	0.49
(10,5)	71	102.6	89.2	95.8	0	9.5	0.7	0	5.3	7.7	0	5.69	7.1	9	14	30.8	32.1	0.44
(10,10)	91.6	104.8	90	97.4	0	9.1	0.6	0	10.1	6.9	0	6.15	6.6	8	12	30.8	30.5	0.36
(10,15)	151	106.8	90.9	98.8	0	9.3	0.7	0	14.4	6.4	0	6.83	6.4	7.5	11.3	29.2	28.6	0.37
(10,20)	239	109	91.8	100.4	0	9.5	0.5	0	19.5	5.8	0	7.56	6.1	6.8	11.6	26.5	26.6	0.31

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 17 – Αναλύσεις Petrospec – Καλοκαιρινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 1% έως 6% EtOH

(EtOH, ETBE)	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE	TAME	TBA	wt% O	xyl %	tol %	ole %	sat %	arom %	benz %
(1, 0)	84.1	98.6	88.1	93.3	0	0.9	0.8	0	0.5	8.1	0	1.88	7.8	12.9	15.3	36.1	38.3	0.51
(1, 2.5)	57.3	99.2	88.5	93.9	0	0.9	0.8	0	2.1	8.2	0	2.14	7.7	10.6	15.3	35.4	37.3	0.5
(1, 5)	62.9	100.5	88.7	94.6	0	0.9	0.7	0	5.2	8.2	0	2.61	7.7	10.2	15.2	34.2	35.6	0.51
(1, 7.5)	76.2	101.5	88.9	95.2	0	0.9	0.6	0	8.5	8.1	0	3.04	7.5	9.5	15	32.7	34.2	0.49
(1, 10)	90.1	102.1	89	95.5	0	1	0.5	0	10.2	7.9	0	3.35	7.5	9.1	14.5	32.4	33.5	0.47
(1, 12.5)	108	102.7	89.3	96	0	1	0.5	0	12.4	7.8	0	3.67	7.2	8.6	14.1	31.7	32.6	0.47
(2, 2.5)	66.3	99.5	88.3	93.9	0	1.8	0.5	0	2.4	8.3	0	2.48	8.1	10	15.6	35.9	35.5	0.48
(2, 7.5)	70.3	101.3	88.8	95.1	0	2.1	0.7	0	6.6	8	0	3.24	7.8	9.4	14.6	33.7	34.3	0.47
(3, 0)	57.4	99.1	88.6	93.9	0	2.6	0.9	0	0.8	8.4	0	2.62	7.7	9.7	15.5	36.3	35.6	0.51
(3, 2.5)	61.4	100.1	88.5	94.3	0	2.7	0.7	0	2.9	8.2	0	2.91	7.7	9.8	15.4	35.1	35	0.5
(3, 5)	63.5	100.9	88.8	94.9	0	2.7	0.8	0	5.2	8.1	0	3.27	7.6	9.4	14.9	34.2	34.1	0.48
(3, 7.5)	68	101.6	89	95.3	0	2.7	0.7	0	6.7	8.1	0	3.55	7.4	9.2	14.7	33.4	33.7	0.47
(4, 2.5)	63.7	100	88.7	94.4	0	3.6	0.8	0	2.8	7.8	0	3.18	7.5	10	15.2	35.4	34.4	0.5
(5, 0)	68.2	99.4	88.6	94	0	4.5	0.9	0	0.5	7.9	0	3.22	7.4	10.7	15.2	35.6	35.4	0.49
(5, 2.5)	65.2	100.3	88.5	94.4	0	4.7	0.7	0	2.3	7.8	0	3.54	7.4	10.4	15.2	34.6	34.7	0.47
(6, 2.5)	67.1	100.5	88.6	94.5	0	5.7	0.8	0	2.3	7.8	0	3.88	7.4	9.7	14.6	34.6	34	0.47

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 18 – Αναλύσεις Petrospec – Χειμερινών προδιαγραφών – 0%, 2% και 4% EtOH

(EtOH, ETBE)	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE	TAME	TBA	wt% O	xyl %	tol %	ole %	sat %	arom %	benz %
(0,0)	99.1	98.1	88.2	93.2	0	0	0	0	0.7	11.8	0	2.03	7.6	9.4	21	33.1	33.3	0.49
(0,5)	92.3	101.1	88.8	94.4	0	0	0	0	5.1	11.4	0	2.65	7.3	9.7	19.7	30.8	33	0.46
(0,10)	108	101.6	89.1	95.4	0	0	0	0	10	11	0	3.35	7	8.3	18.4	29.3	31.3	0.44
(0,15)	151	103	89.5	96.2	0	0.2	0	0	14.8	10.3	0	4.06	6.6	7.6	17.6	27.3	29.8	0.4
(0,20)	190	104.3	90.6	97.4	0	0	1	0	18.2	10.2	0	4.69	6.5	7	17	25.6	28	0.38
(2,0)	89	99.5	88.8	94.1	0	1.5	0	0	1.4	11.7	0	2.67	7	8.5	19.5	32.5	33.3	0.41
(2,5)	94.1	101	89.1	95	0	1.8	0	0	5.5	11.3	0	3.36	7	8.7	18.4	30.9	32.1	0.4
(2,10)	111	103	89.7	96.3	0	2.3	0	0	9.6	10.8	0	4.1	6.5	8.1	17.6	29.1	30.7	0.35
(2,15)	148	104.3	90.1	97.2	0	1.9	0	0	14.4	10.4	0	4.64	6.3	7.5	16.6	27.5	29.3	0.32
(2,20)	208	105.9	90.7	98.3	0	1.9	0	0	19.3	9.7	0	5.29	5.9	6.9	15.7	25.8	27.6	0.3
(4,0)	92.1	100	88.8	94.4	0	3.5	0	0	1.8	11.3	0	3.44	7	9.2	18.7	31.8	32.7	0.38
(4,5)	94	101.6	89.3	95.4	0	3.6	0	0	5	11	0	3.89	6.8	8.6	18	30.9	31.4	0.35
(4,10)	116	103.3	89.7	96.5	0	3.6	0	0	9.7	10.6	0	4.56	6.4	8.7	16.3	29.1	30.7	0.32
(4,15)	152	105	90.3	97.6	0	3.5	0	0	14.4	10.2	0	5.19	6.2	7.5	15.1	27.8	29	0.3
(4,20)	205	106.6	91	98.8	0	3.5	0	0	19	9.7	0	5.83	5.9	6.8	14.1	26.1	27.5	0.26

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 19 – Αναλύσεις Petrospec – Χειμερινών προδιαγραφών – 6%, 8% και 10% EtOH

(EtOH, ETBE)	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE	TAME	TBA	wt% O	xyl %	tol %	ole %	sat %	arom %	benz %
(6,0)	97.1	99.8	88.8	94.5	0	5.3	0.4	0	0.3	11.4	0	3.92	7	9.8	18.5	31.1	32.9	0.36
(6,5)	91.3	101.6	89.1	95.4	0	5.6	0.3	0	4.4	11.1	0	4.6	6.7	8.7	17.6	29.7	31.3	0.34
(6,10)	109	103.5	89.8	96.7	0	5.6	0.3	0	9.1	10.5	0	5.24	6.5	8	16.6	28.5	29.4	0.32
(6,15)	144	105.5	90.5	98	0	5.6	0.3	0	13.8	9.8	0	5.86	6.1	7.3	15.4	27.1	28	0.28
(6,20)	202	107.2	91.2	99.2	0	5.5	0	0	18.5	9.2	0	6.4	5.8	6.7	14.4	26.1	26.4	0.25
(8,0)	80.1	99.9	88.6	94.3	0	7.6	0.5	0	0.6	11.2	0	4.68	6.9	8.7	17.8	31.2	31.4	0.36
(8,5)	91.7	101.8	89.1	95.5	0	7.4	0.4	0	4.3	10.8	0	5.21	6.7	8.7	17.4	29.4	30.2	0.34
(8,10)	109	104.1	89.8	97	0	7.5	0.4	0	8.9	10.2	0	5.83	6.3	7.8	16.3	28	28.8	0.31
(8,15)	148	105.9	90.6	98.2	0	7.3	0.3	0	13.5	9.6	0	6.4	5.9	7.2	15	26.9	27.4	0.28
(8,20)	197	107.8	91.3	99.6	0	7.3	0	0	18.1	9	0	6.96	5.7	6.6	13.9	25.7	26	0.24
(10,0)	96.2	100.4	88.6	94.5	0	9.2	0.6	0	0.5	11.1	0	5.36	6.8	9	17.8	29.8	31	0.37
(10,5)	92.8	102.3	89.1	95.7	0	9.3	0.5	0	4	10.6	0	5.84	6.6	8.5	16.7	28.9	29.9	0.35
(10,10)	109	104.4	89.9	97.1	0	9.3	0.5	0	8.5	10	0	6.41	6.3	7.8	15.6	27.8	28.4	0.31
(10,15)	145	106.6	90.7	98.6	0	9.1	0.5	0	13.1	9.4	0	6.99	6.1	7.2	14.6	26.2	27.1	0.27
(10,20)	205	108.6	91.6	100.1	0	9.1	0.2	0	18.1	8.6	0	7.59	5.6	6.5	13.3	25.2	25.5	0.24

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 20 – Αναλύσεις Petrospec – Χειμερινών προδιαγραφών (εμβαθύνσεις) – 1% έως 5% EtOH

(EtOH, ETBE)	M	RON	MON	(M+R)/2	MeOH	EtOH	MTBE	DIPE	ETBE	TAME	TBA	wt% O	xyl %	tol %	ole %	sat %	arom %	benz %
(1, 0)	93.9	98.8	88.7	93.8	0	0.8	0.2	0	0.3	12	0	2.33	7.5	12.4	19.1	31.5	36.2	0.41
(1, 2.5)	92.4	99.4	88.7	94	0	0.9	0	0	2.7	12.1	0	2.72	7.4	9.6	18.3	32.4	33.7	0.44
(1, 5)	89.8	100.3	88.9	94.6	0	0.9	0	0	4.9	11.9	0	3.03	7.2	9	18.1	31.6	32.6	0.42
(1, 7.5)	98.5	100.8	89.1	94.9	0	0.9	0	0	7	11.5	0	3.3	7	8.5	17	31.8	31.7	0.41
(1, 10)	105	102	89.3	95.7	0	0.9	0.2	0	9.4	11.4	0	3.69	7	8.5	17.5	29.3	31.3	0.39
(2, 2.5)	88.9	100.1	89	94.6	0	1.5	0.2	0	3.9	11.9	0	3.13	7.1	8.8	18.2	31.8	32.5	0.4
(2, 7.5)	89.5	101.1	89.3	95.2	0	1.7	0.3	0	6	11.7	0	3.52	6.9	8.6	17.9	30.5	31.9	0.38
(3, 0)	86.8	100.5	89	94.7	0	2.1	0.2	0	1.1	11.8	0	3.18	7	8.8	17.9	31.5	32.3	0.38
(3, 2.5)	89.5	100.8	88.8	94.8	0	2.6	0.2	0	2.9	12	0	3.4	8.6	9.1	18.6	31.4	32	0.38
(3, 5)	97	101	89.6	95	0	2.5	0.4	0	4.4	11.8	0	3.63	6.8	8.4	17.6	31.5	31.8	0.37
(4, 2.5)	87.2	100.3	88.9	94.7	0	3.6	0.3	0	2.8	11.8	0	3.73	7.1	9.1	18.1	31	32.4	0.37
(5, 0)	93.2	100	89.2	94.6	0	4.4	0.4	0	0.6	11.9	0	3.71	7	9.3	18.4	31.8	32.6	0.38

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 21 – Πυκνότητα – Καλοκαιρινών προδιαγραφών – 0%, 2%, 4%, 6%, 8% και 10% EtOH

(%EtOH,%ETBE)	Density(g/cm ³)->15°C
(0,0)	0,7559
(0,5)	0,7570
(0,10)	0,7577
(0,15)	0,7573
(0,20)	0,7575

(%EtOH,%ETBE)	Density(g/cm ³)->15°C
(4,0)	0,7589
(4,5)	0,7592
(4,10)	0,7594
(4,15)	0,7599
(4,20)	0,7603

(%EtOH,%ETBE)	Density(g/cm ³)->15°C
(8,0)	0,7605
(8,5)	0,7613
(8,10)	0,7615
(8,15)	0,7618
(8,20)	0,7624

(2,0)	0,758
(2,5)	0,7584
(2,10)	0,7588
(2,15)	0,7583
(2,20)	0,7590

(6,0)	0,7597
(6,5)	0,7599
(6,10)	0,7600
(6,15)	0,7605
(6,20)	0,7602

(10,0)	0,7621
(10,5)	0,7625
(10,10)	0,7627
(10,15)	0,7631
(10,20)	0,7639

Παράρτημα Α – Πίνακες δεδομένων

Πίνακας 22 – Πυκνότητα – Χειμερινών προδιαγραφών – 0%, 2%, 4%, 6%, 8% και 10% EtOH

(%EtOH,%ETBE)	Density(g/cm ³)->15°C
(0,0)	0,7559
(0,5)	0,7570
(0,10)	0,7577
(0,15)	0,7573
(0,20)	0,7575

(%EtOH,%ETBE)	Density(g/cm ³)->15°C
(4,0)	0,7589
(4,5)	0,7592
(4,10)	0,7594
(4,15)	0,7599
(4,20)	0,7603

(%EtOH,%ETBE)	Density(g/cm ³)->15°C
(8,0)	0,7605
(8,5)	0,7613
(8,10)	0,7615
(8,15)	0,7618
(8,20)	0,7624

(2,0)	0,758
(2,5)	0,7584
(2,10)	0,7588
(2,15)	0,7583
(2,20)	0,7590

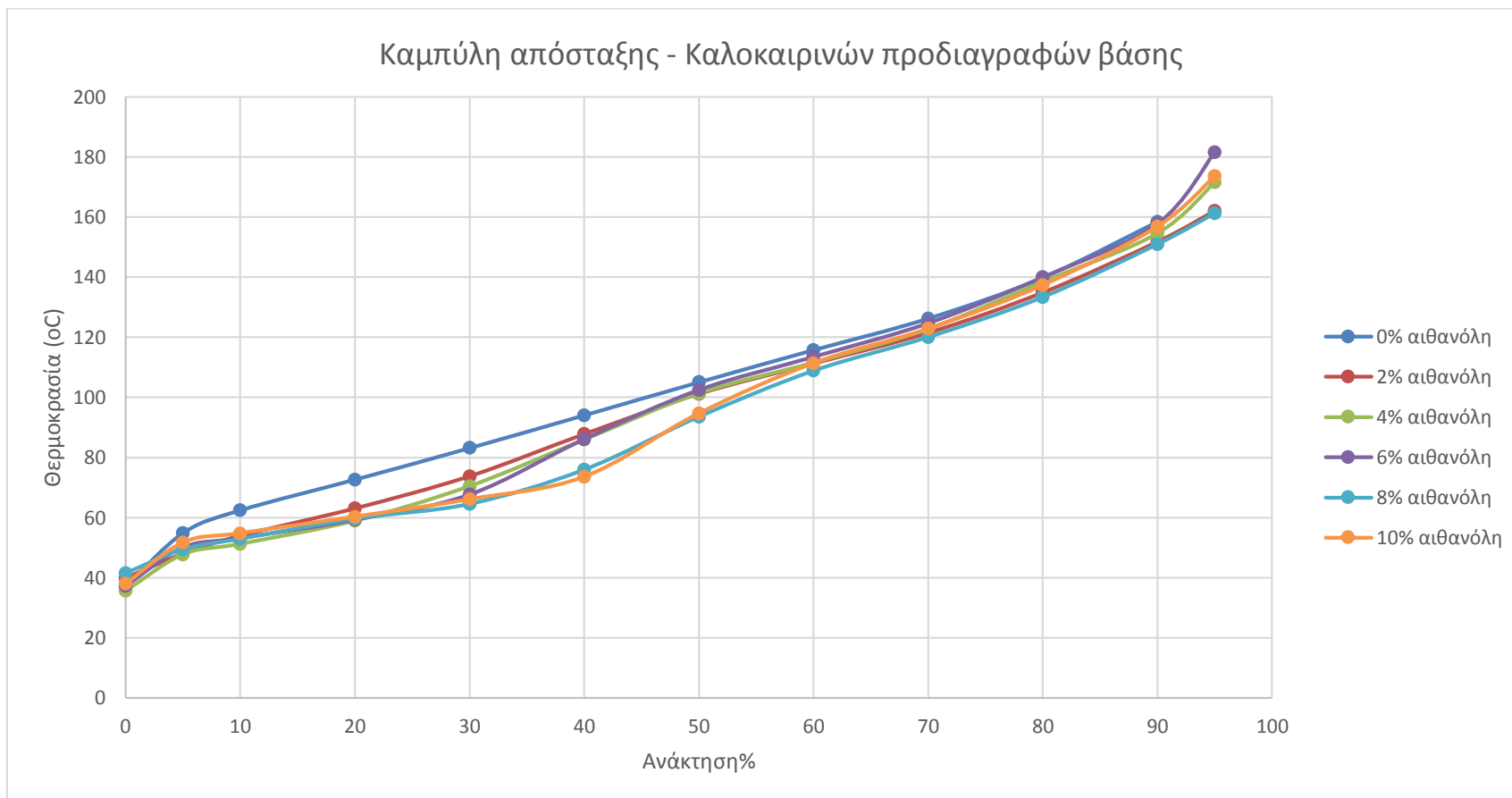
(6,0)	0,7597
(6,5)	0,7599
(6,10)	0,7600
(6,15)	0,7605
(6,20)	0,7602

(10,0)	0,7621
(10,5)	0,7625
(10,10)	0,7627
(10,15)	0,7631
(10,20)	0,7639

Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

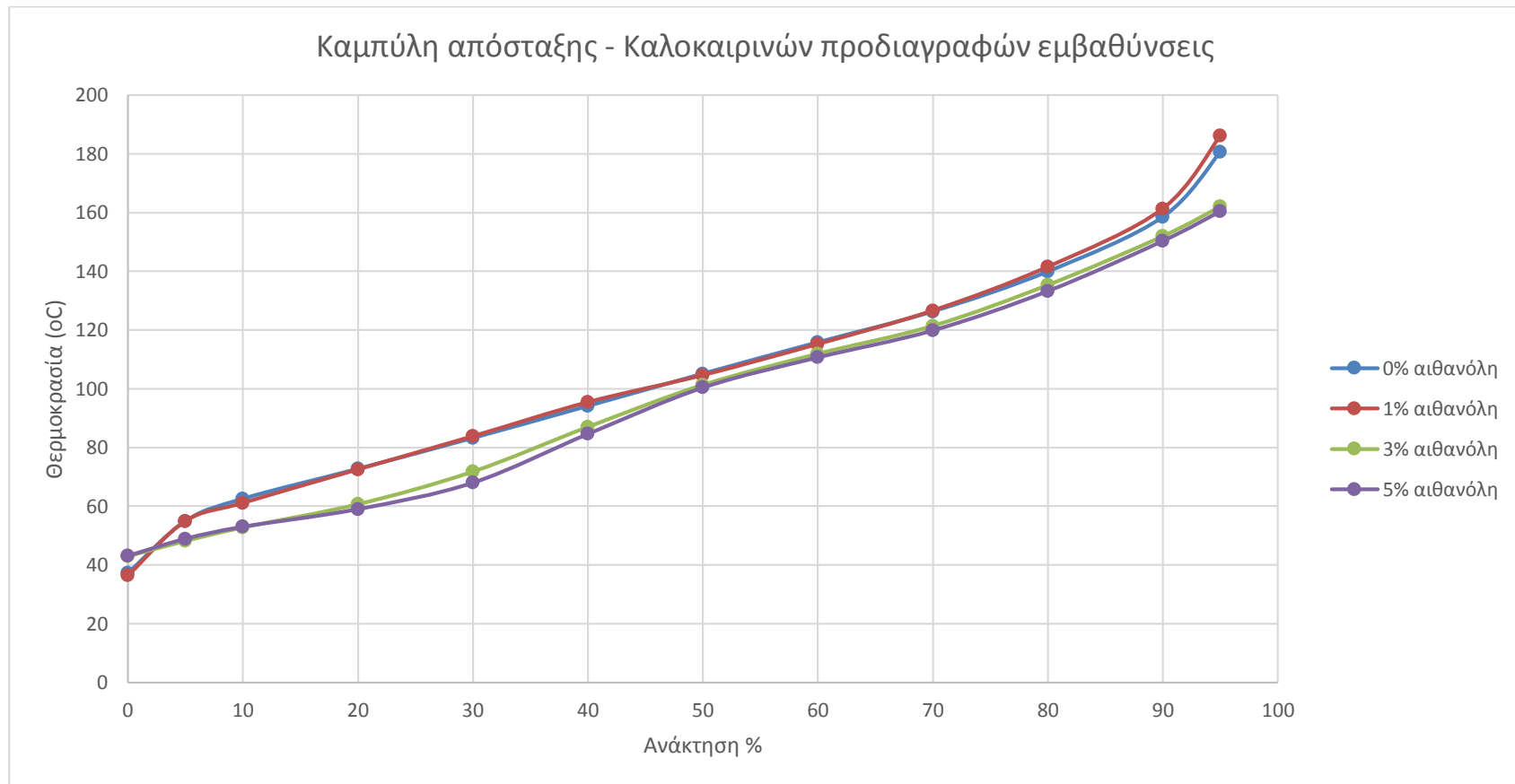
1. Καμπύλες απόσταξης με αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης

1.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών - Βάση



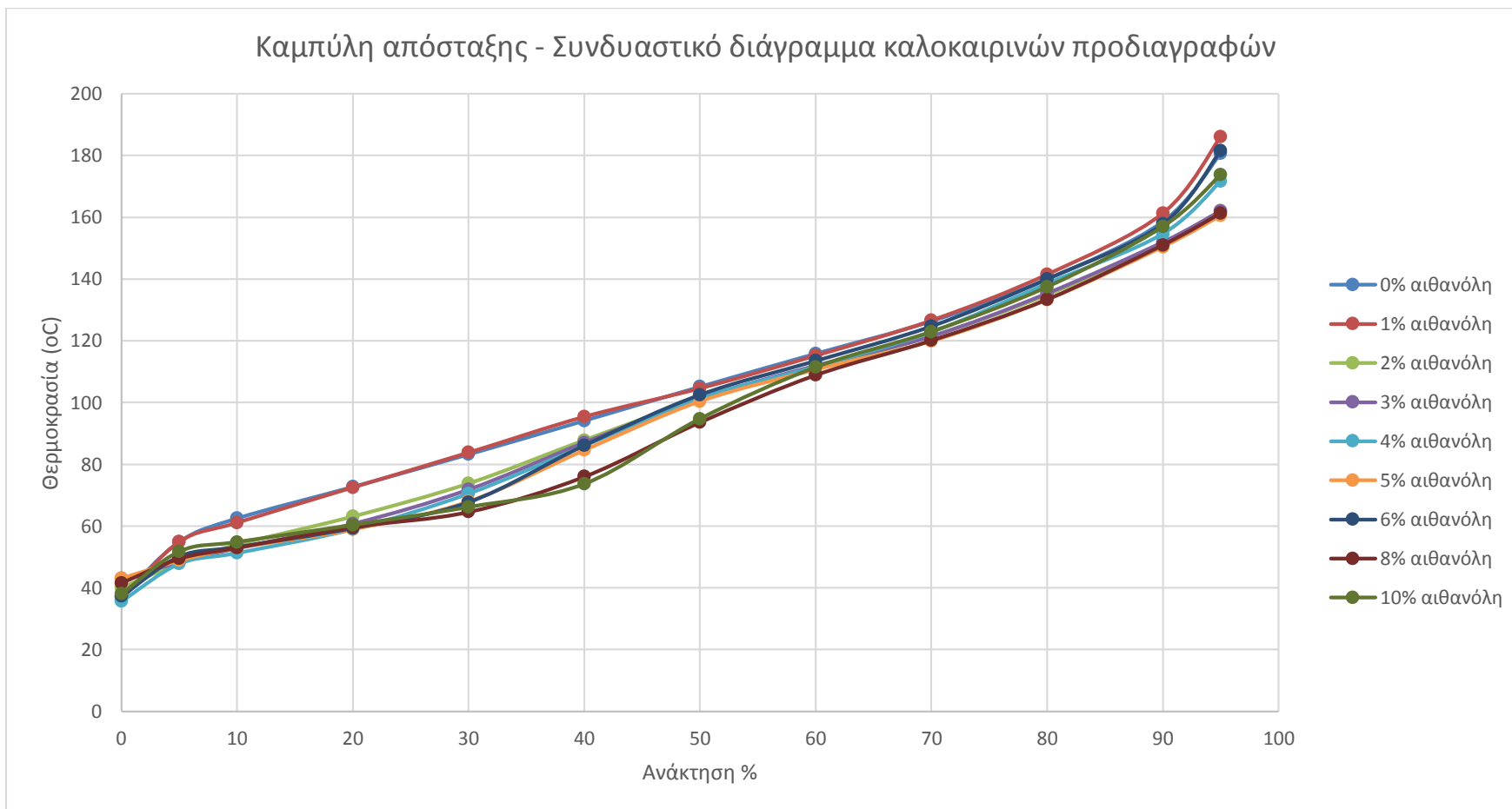
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

1.2 Καλοκαιρινών προδιαγραφών - Εμβαθύνσεις



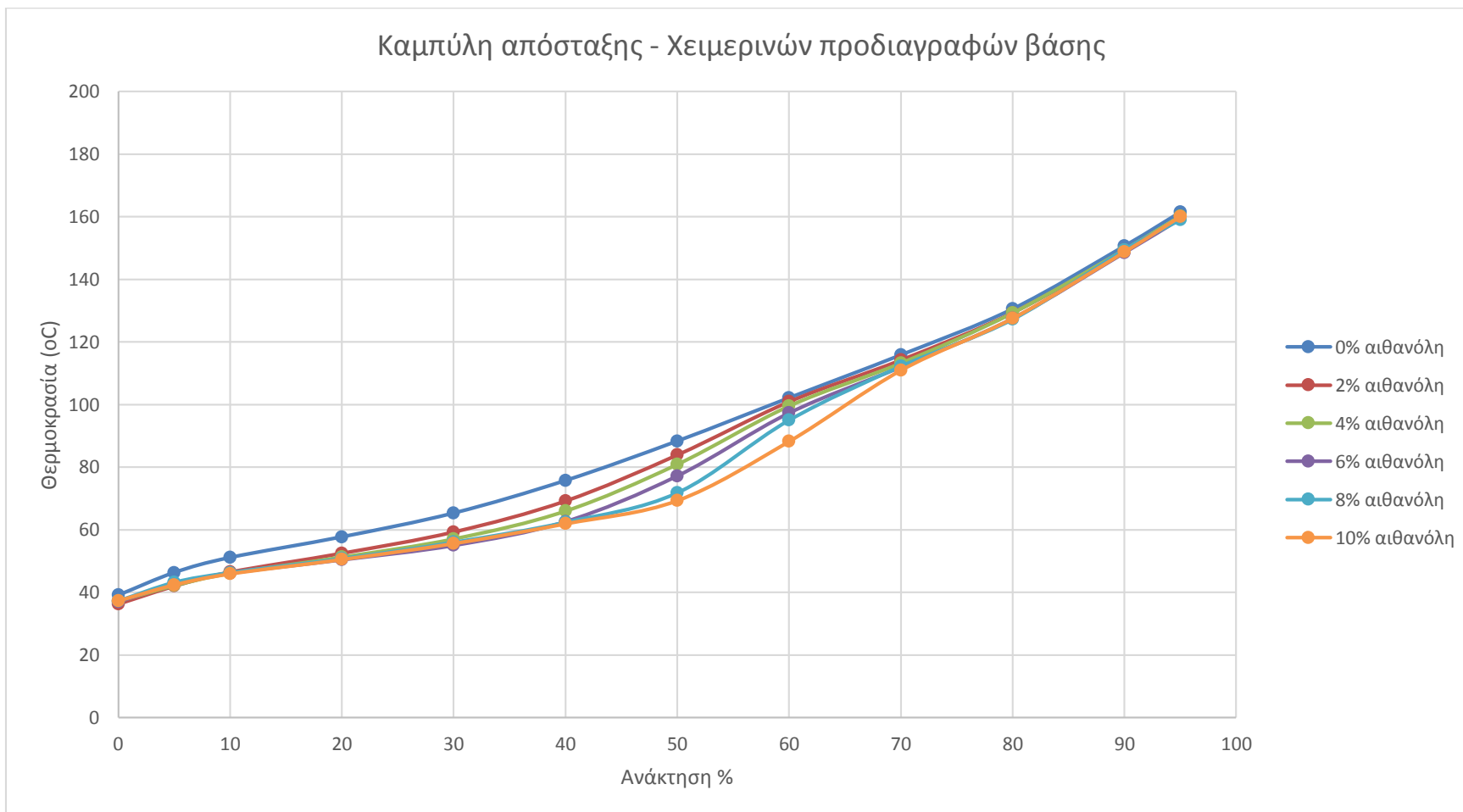
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

1.3 Συνδυαστικό διάγραμμα καλοκαιρινών προδιαγραφών



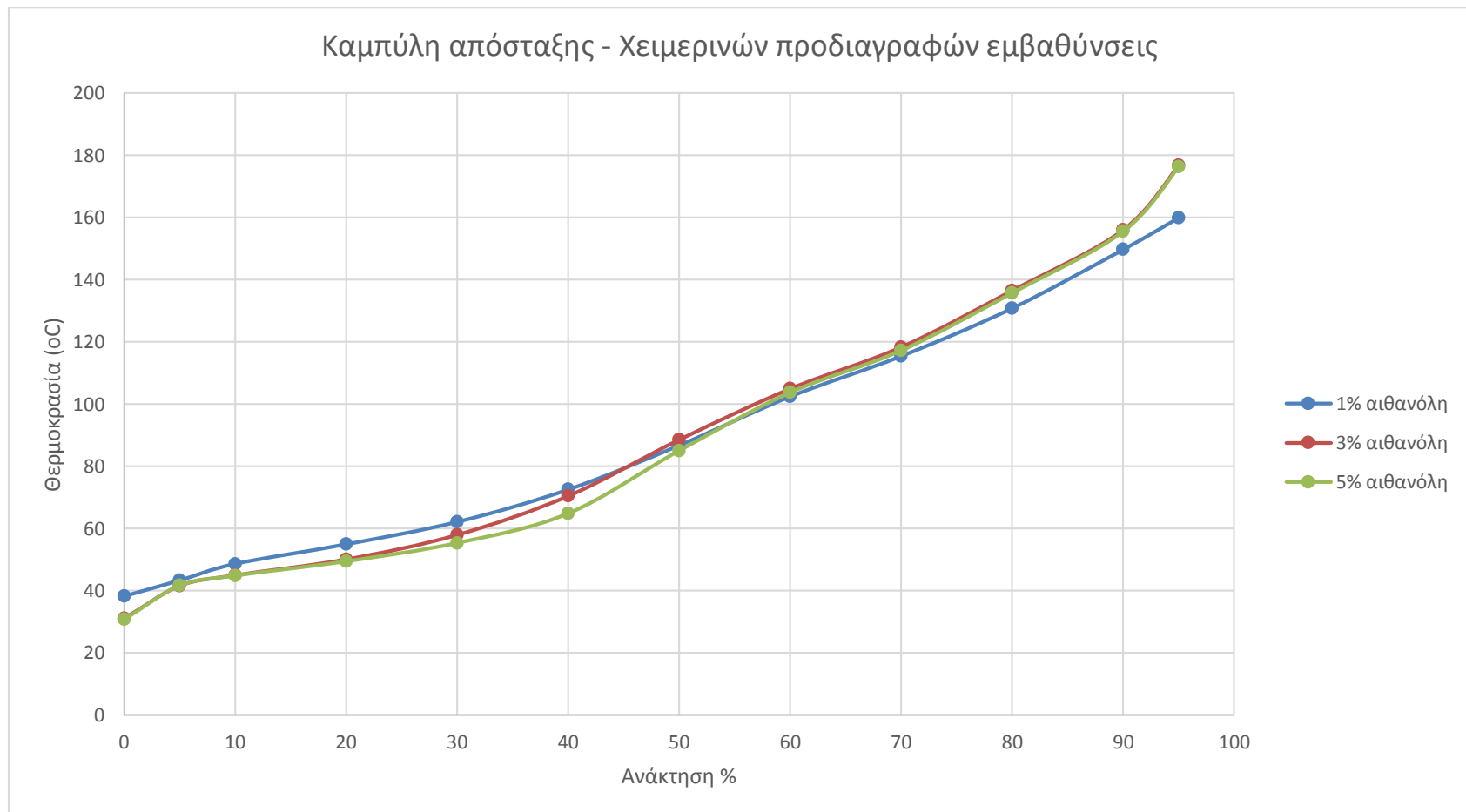
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

1.4 Χειμερινών προδιαγραφών - Βάσης



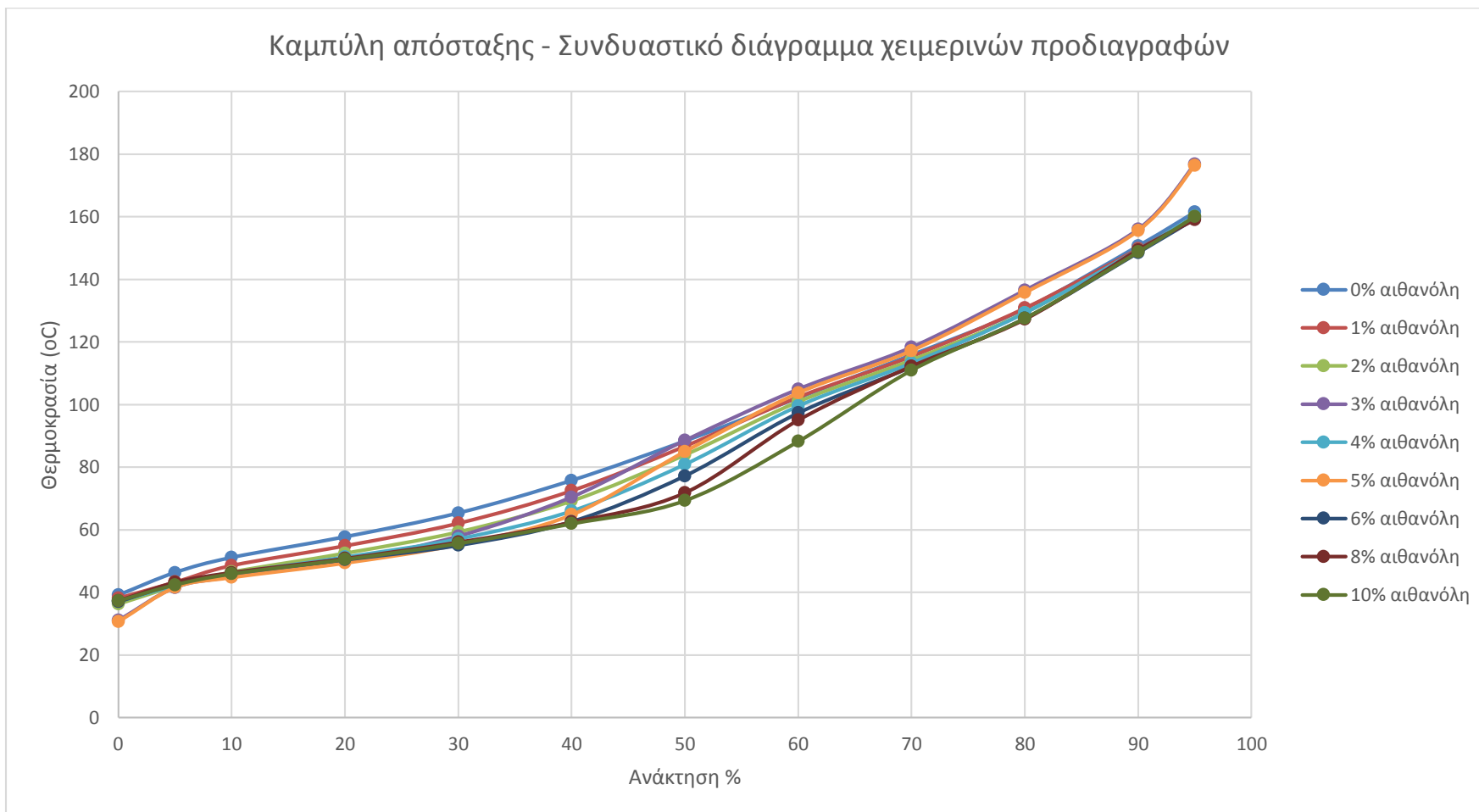
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

1.5 Χειμερινών προδιαγραφών - Εμβαθύνσεις



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

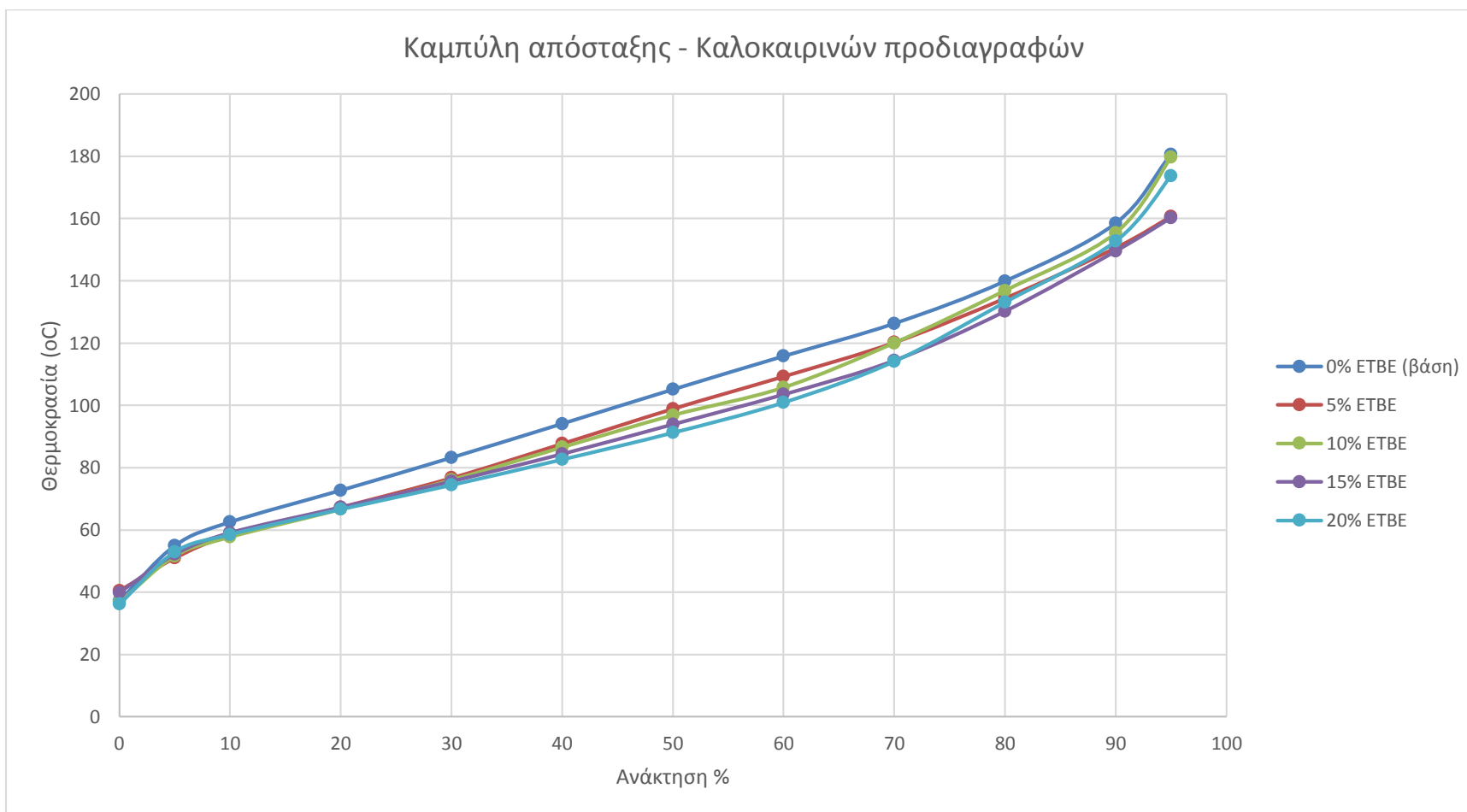
1.6 Συνδυαστικό διάγραμμα χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

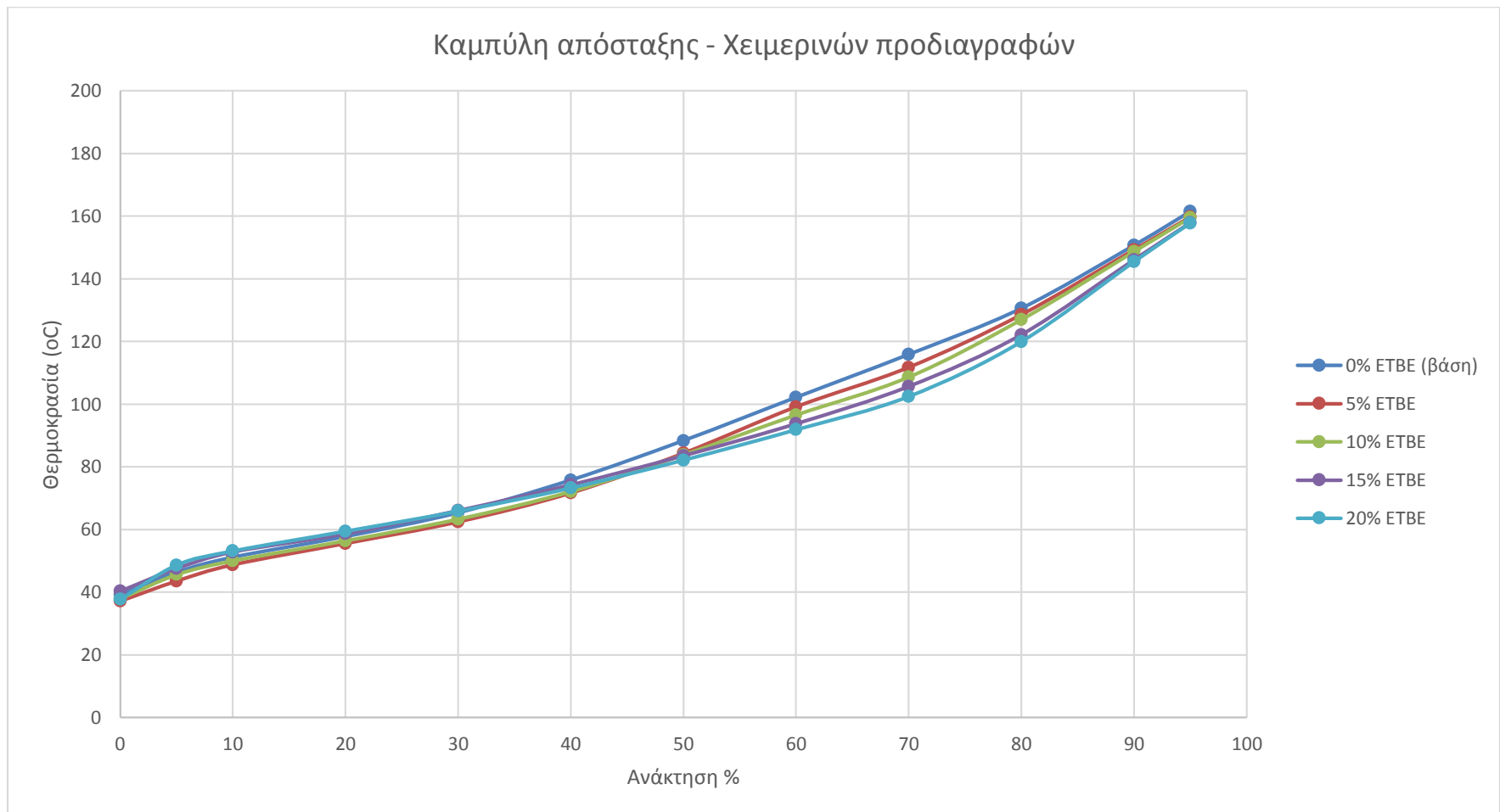
2. Καμπύλες απόσταξης με αποκλειστική προσθήκη ΕΤΒΕ

2.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

2.2 Χειμερινών προδιαγραφών

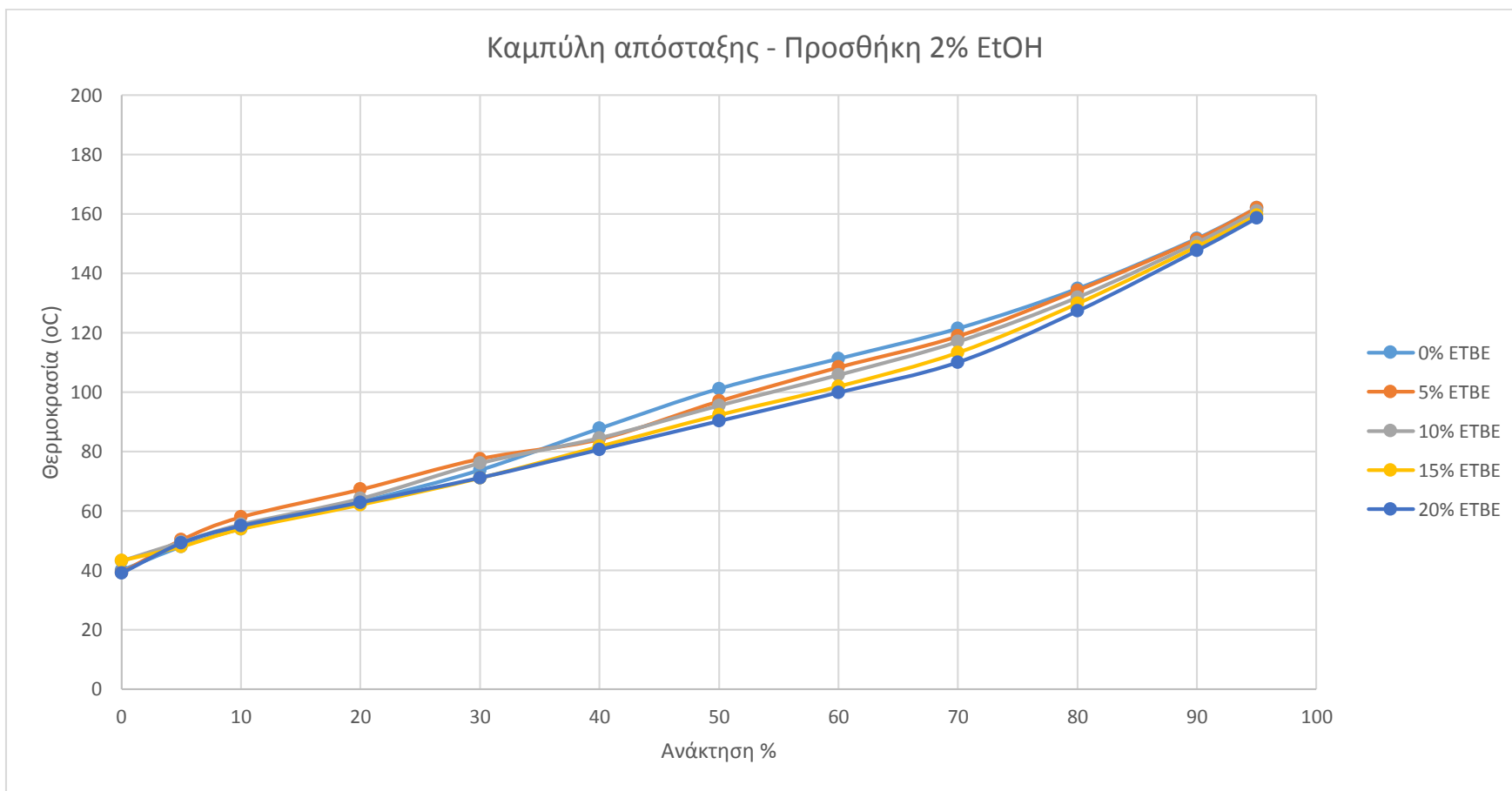


Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3. Διαγράμματα παράλληλης προσθήκης αιθανόλης – ΕΤΒΕ

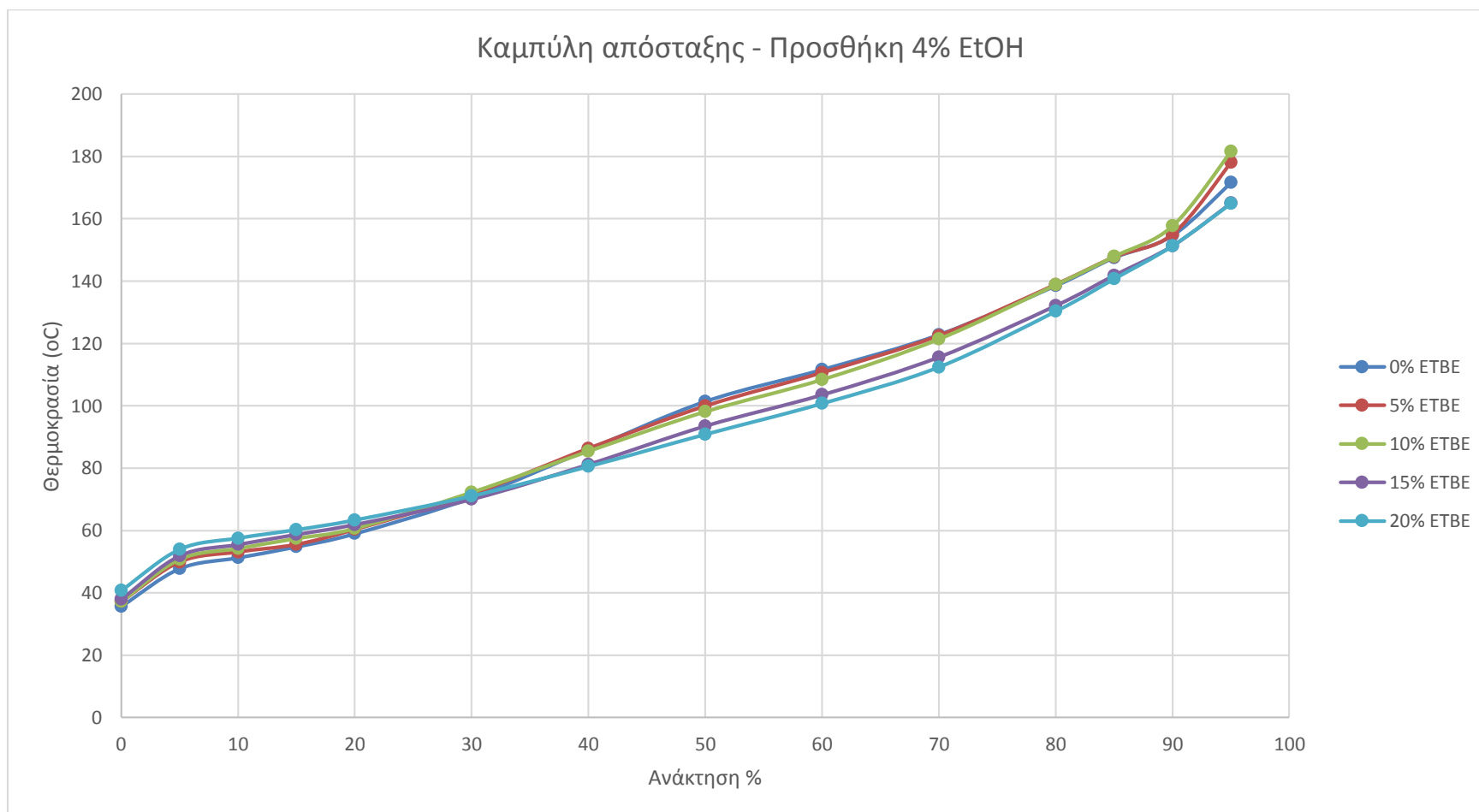
3.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών - Βάσης

3.1.1 Προσθήκη 2% αιθανόλη



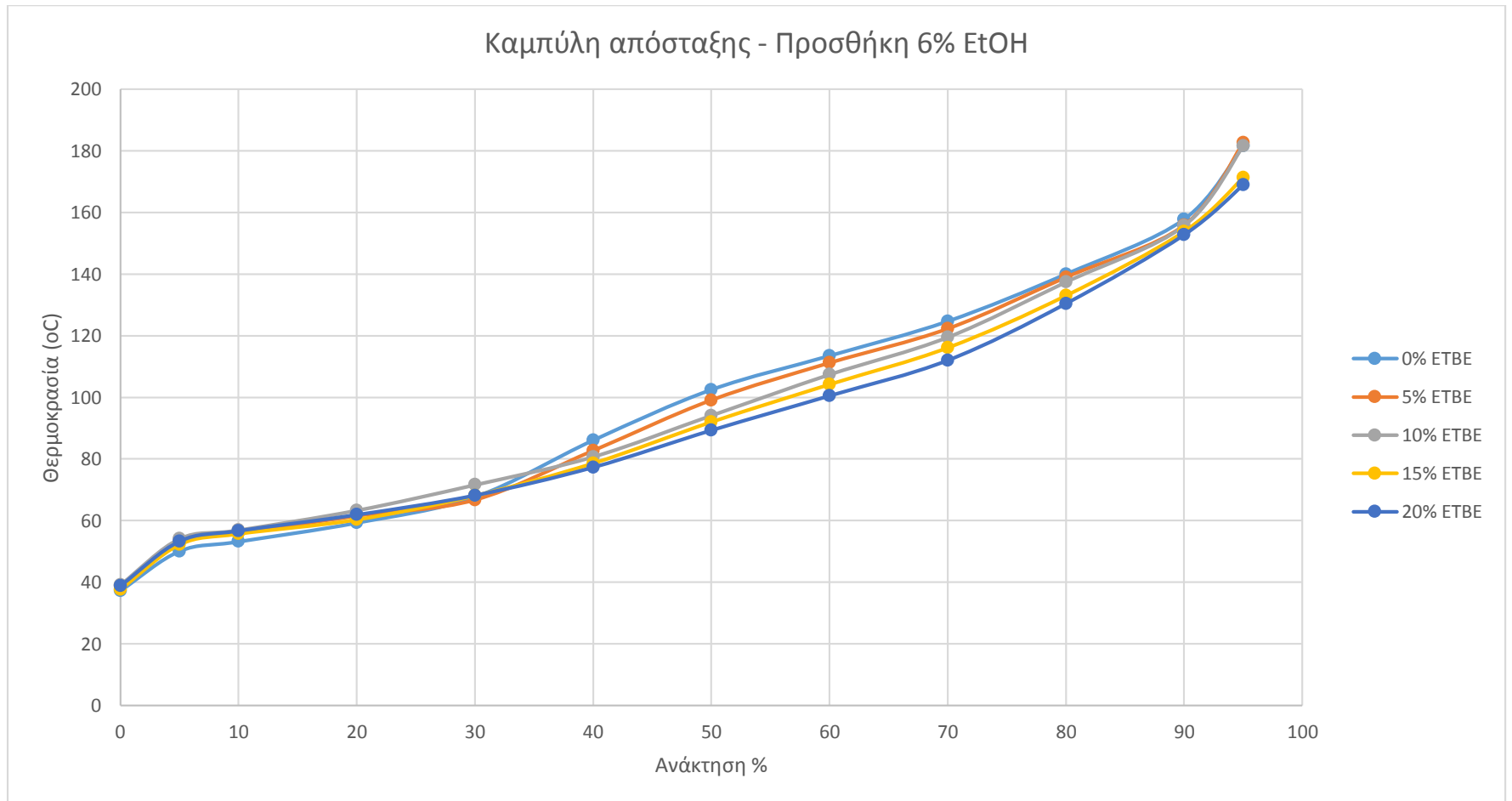
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.1.2 Προσθήκη 4% αιθανόλη



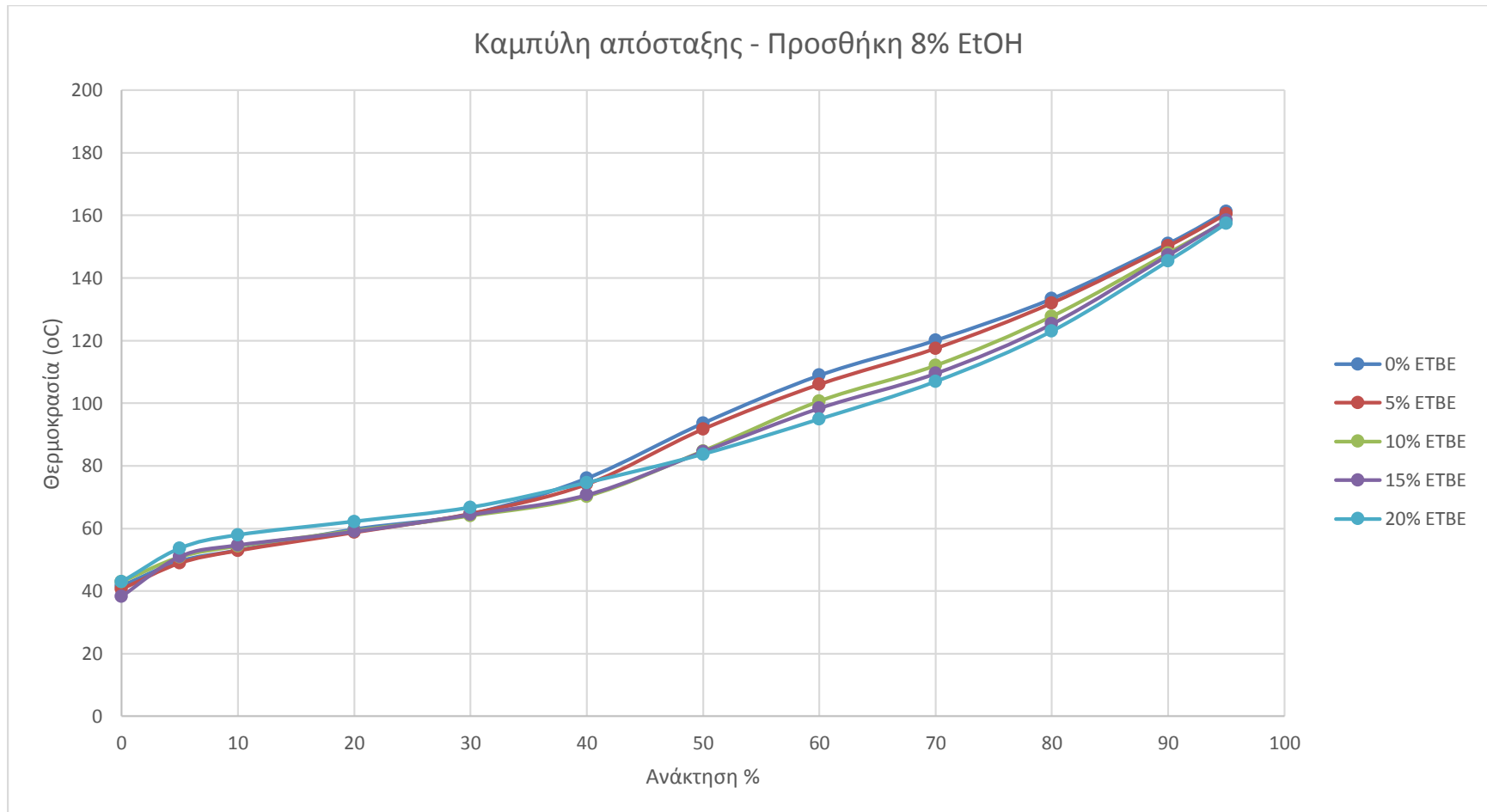
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.1.3 Προσθήκη 6% αιθανόλη



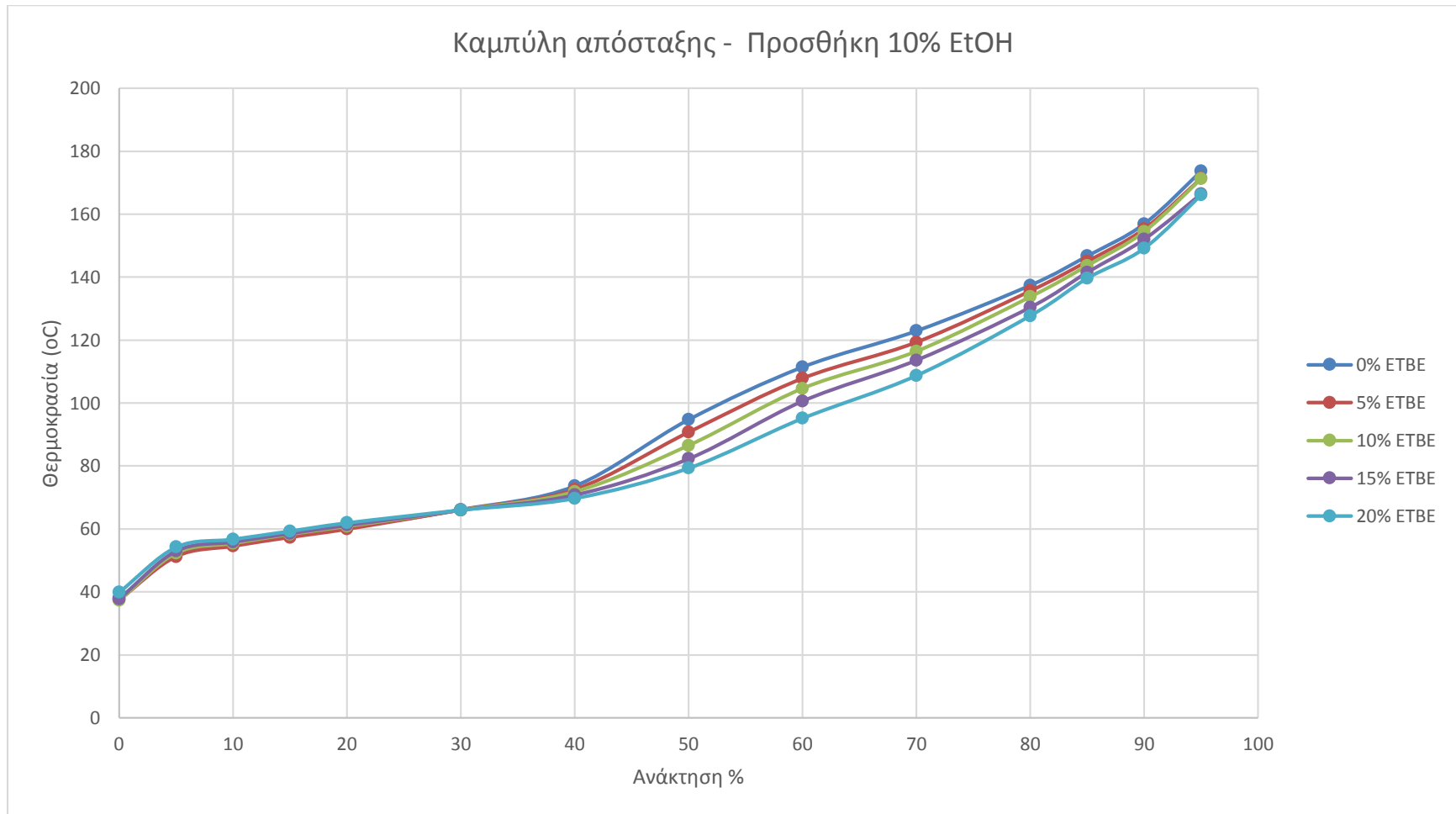
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.1.4 Προσθήκη 8% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

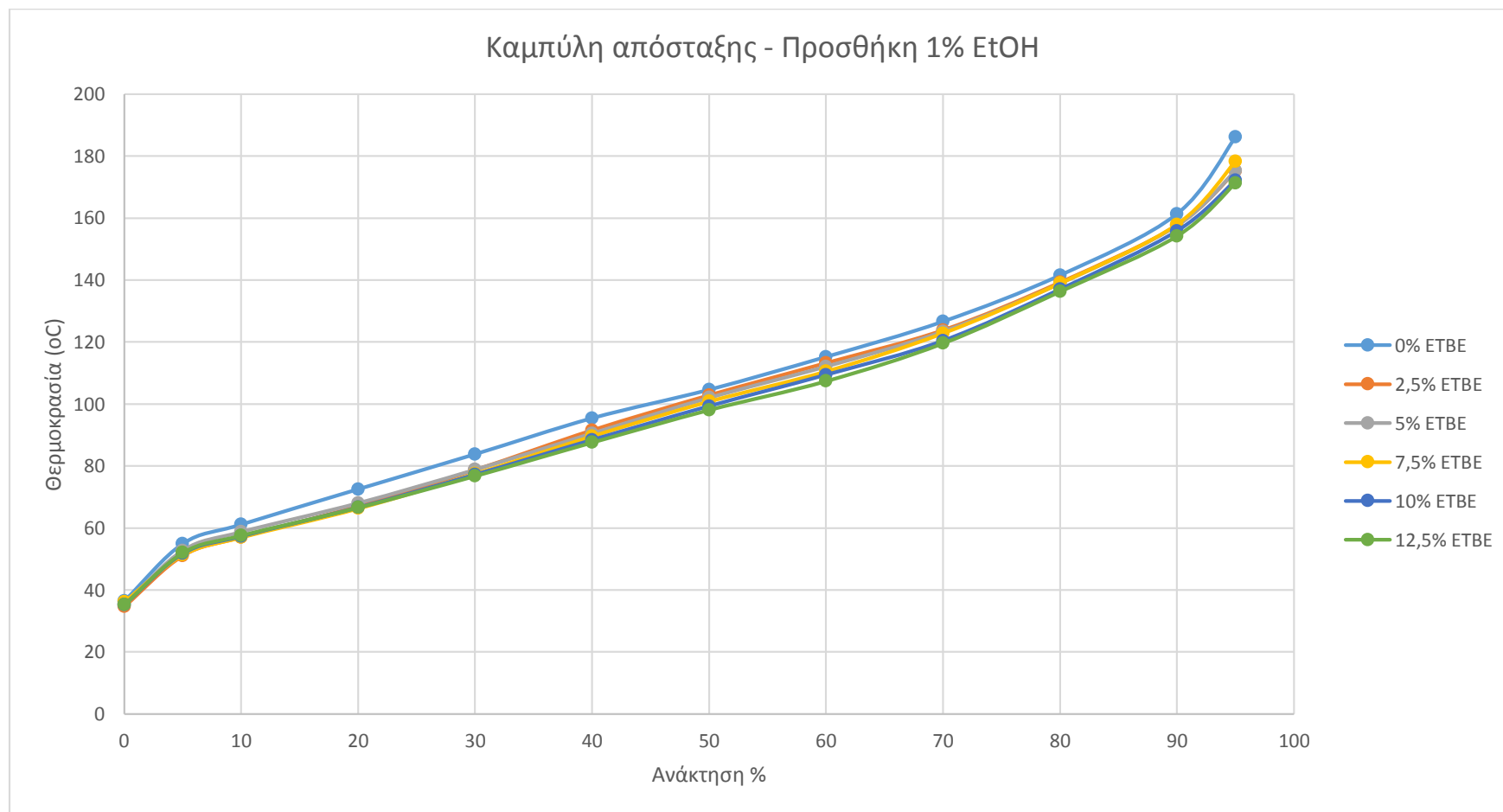
3.1.5 Προσθήκη 10% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

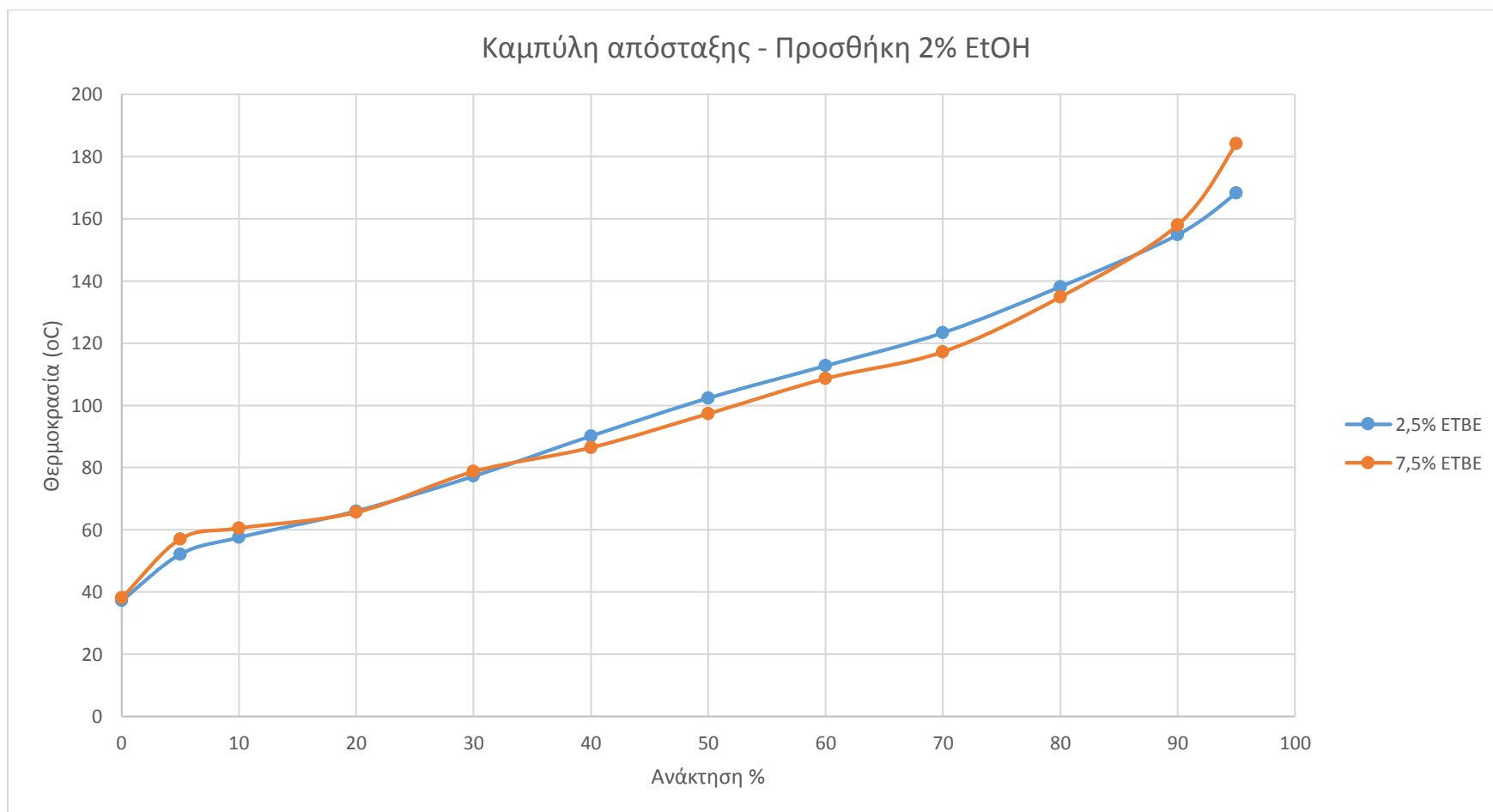
3.2 Καλοκαιρινών προδιαγραφών – Εμβαθύνσεις

3.2.1 Προσθήκη 1% αιθανόλη



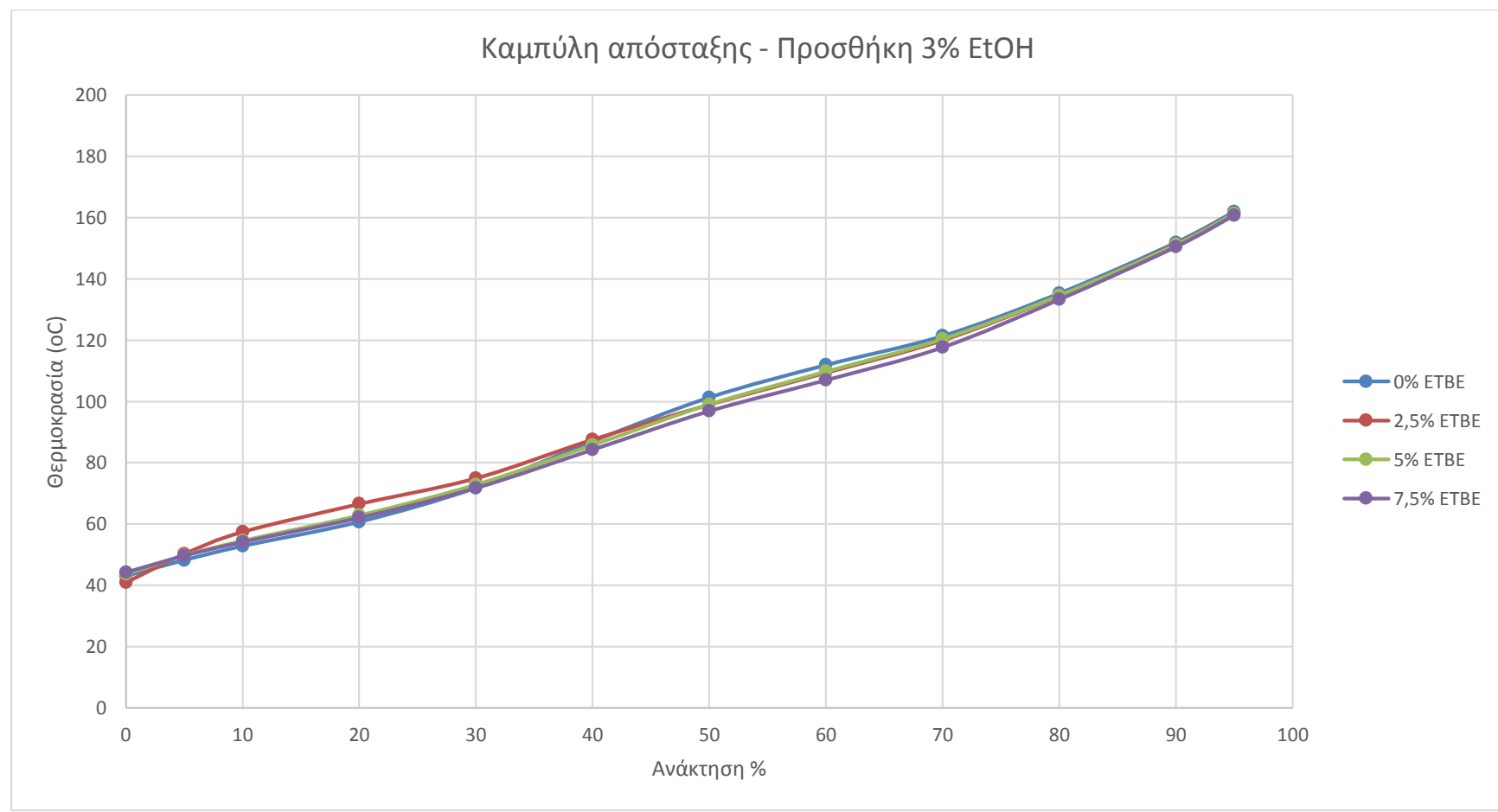
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.2.2 Προσθήκη 2% αιθανόλη



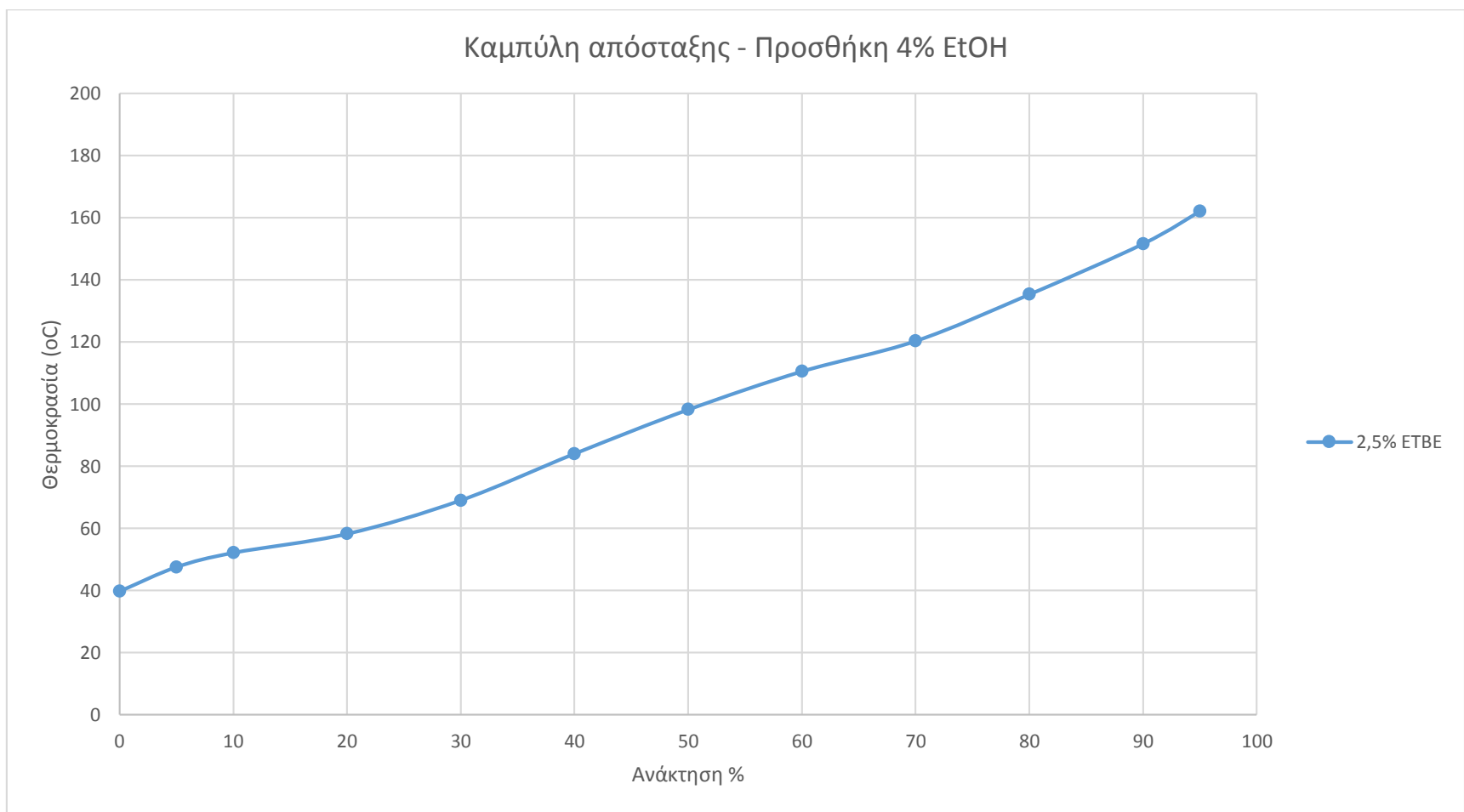
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.2.3 Προσθήκη 3% αιθανόλη



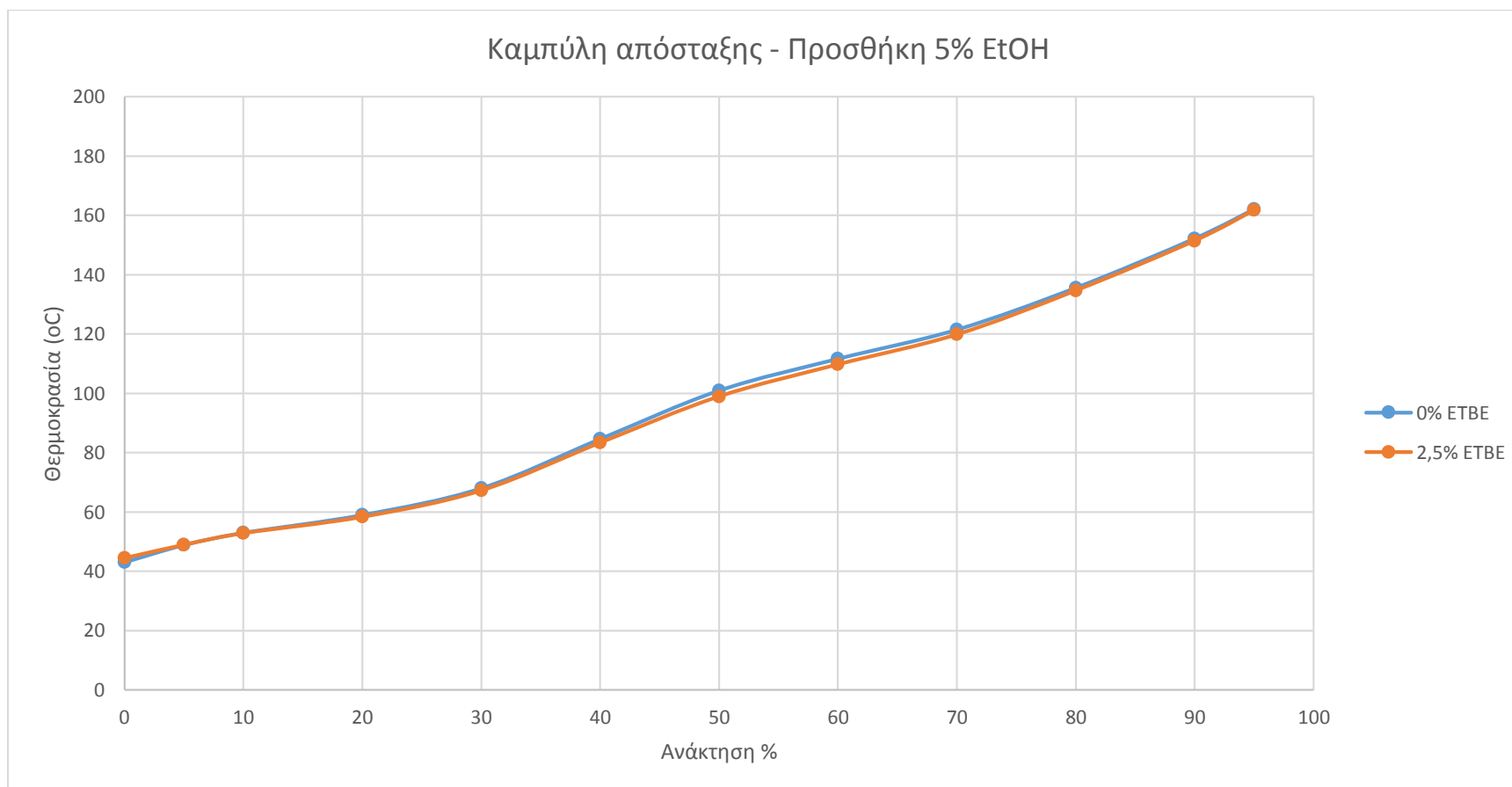
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.2.4 Προσθήκη 4% αιθανόλη



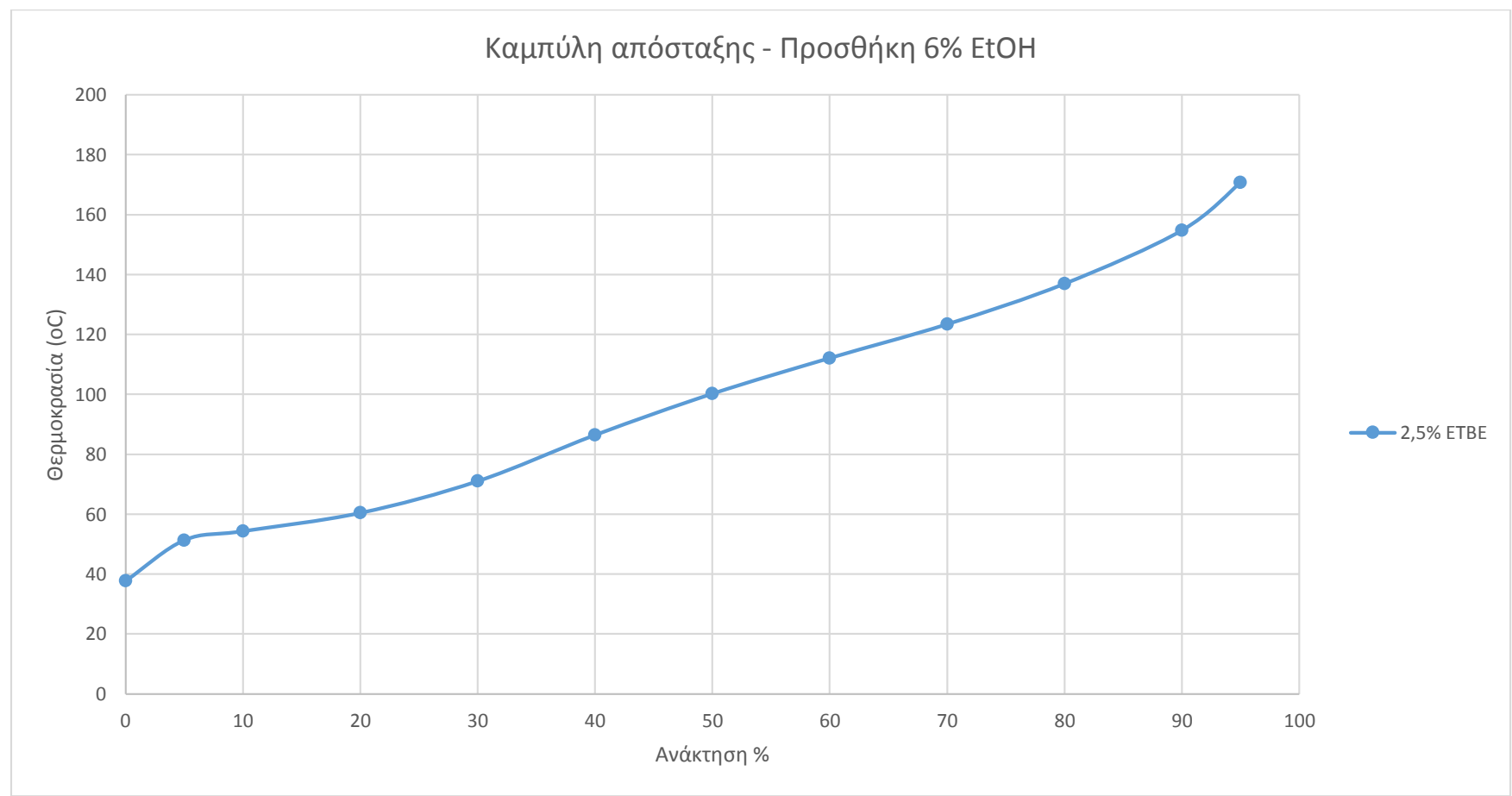
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.2.5 Προσθήκη 5% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

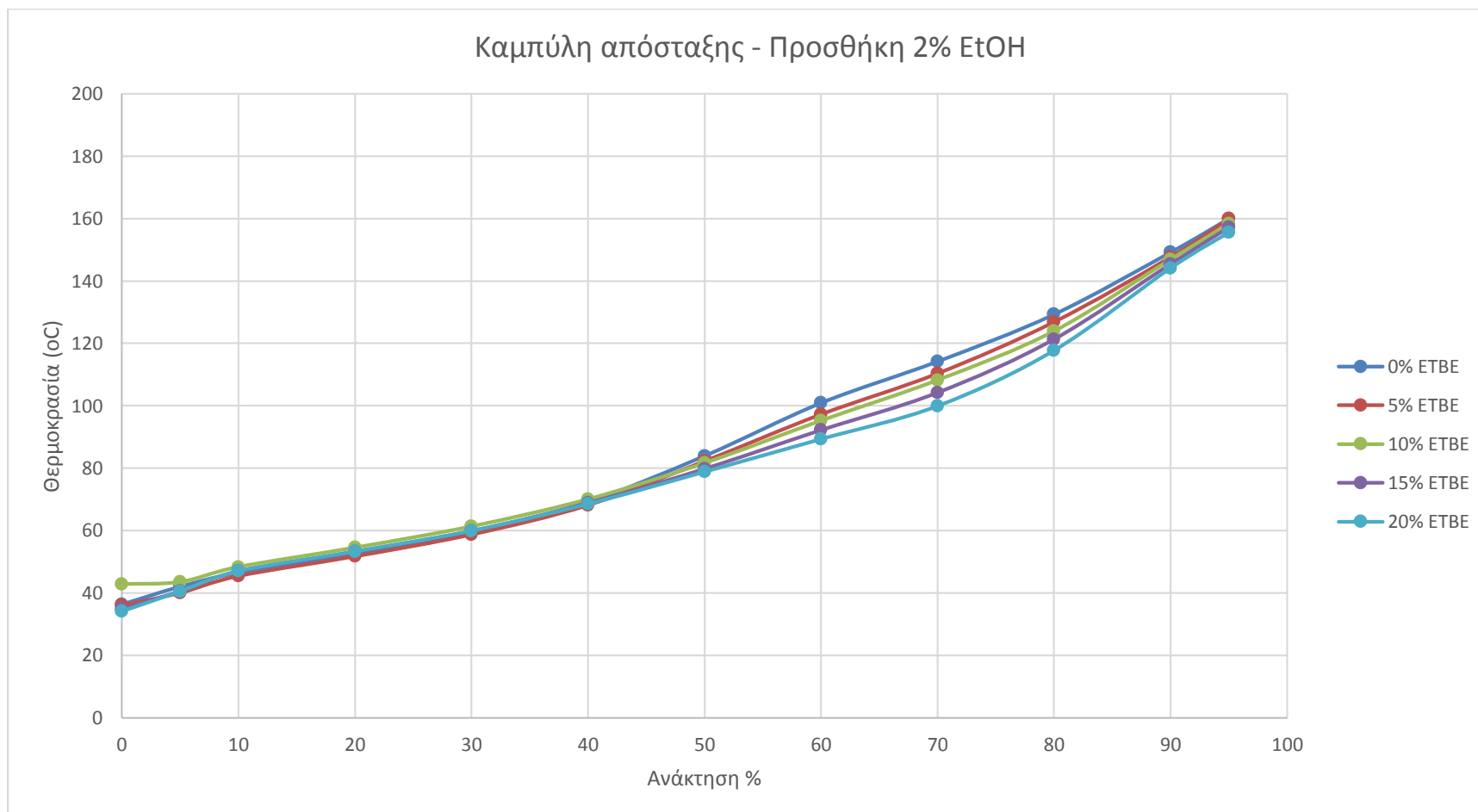
3.2.6 Προσθήκη 6% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

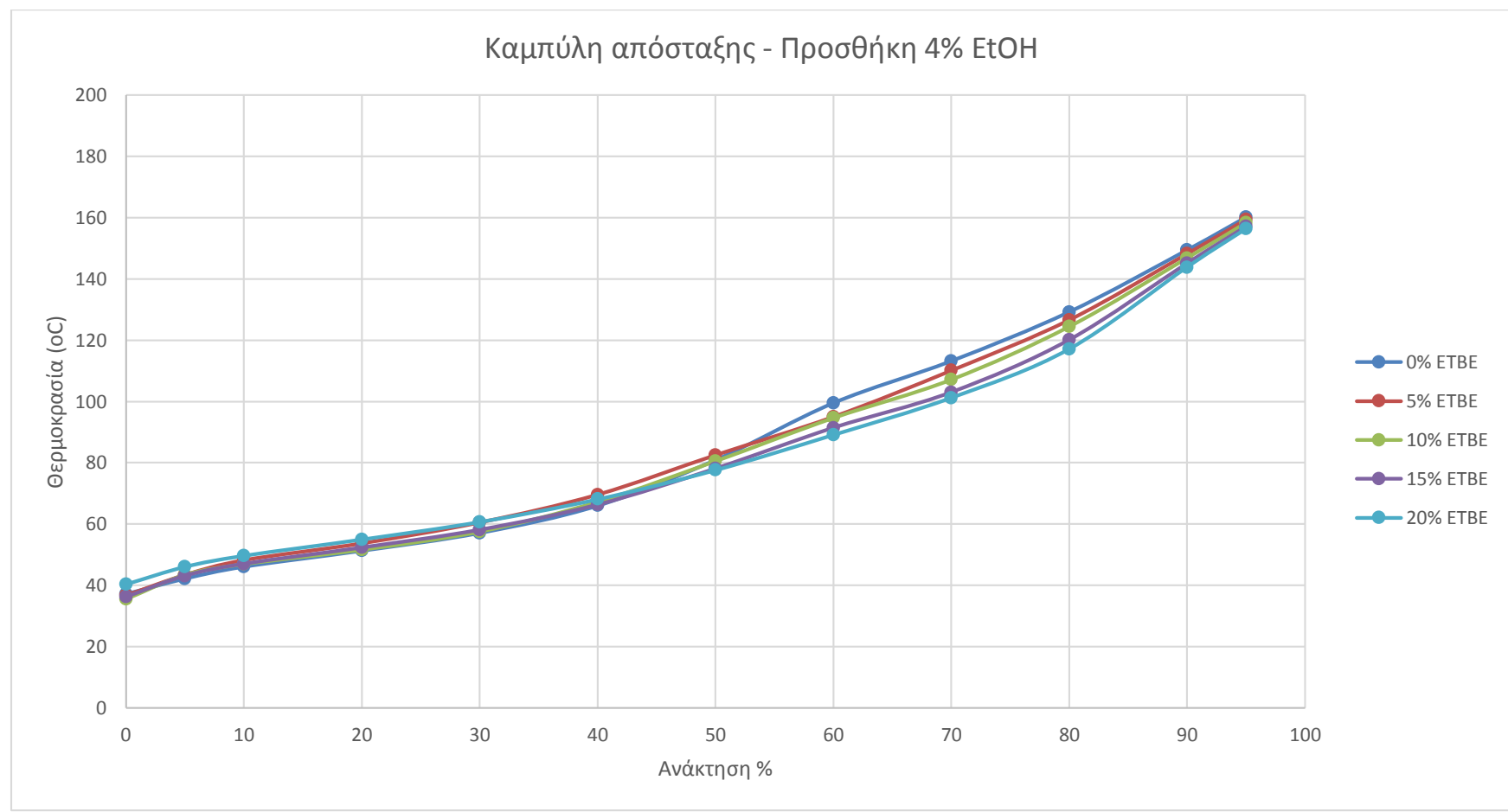
3.3 Χειμερινών προδιαγραφών - Βάσης

3.3.1 Προσθήκη 2% αιθανόλη



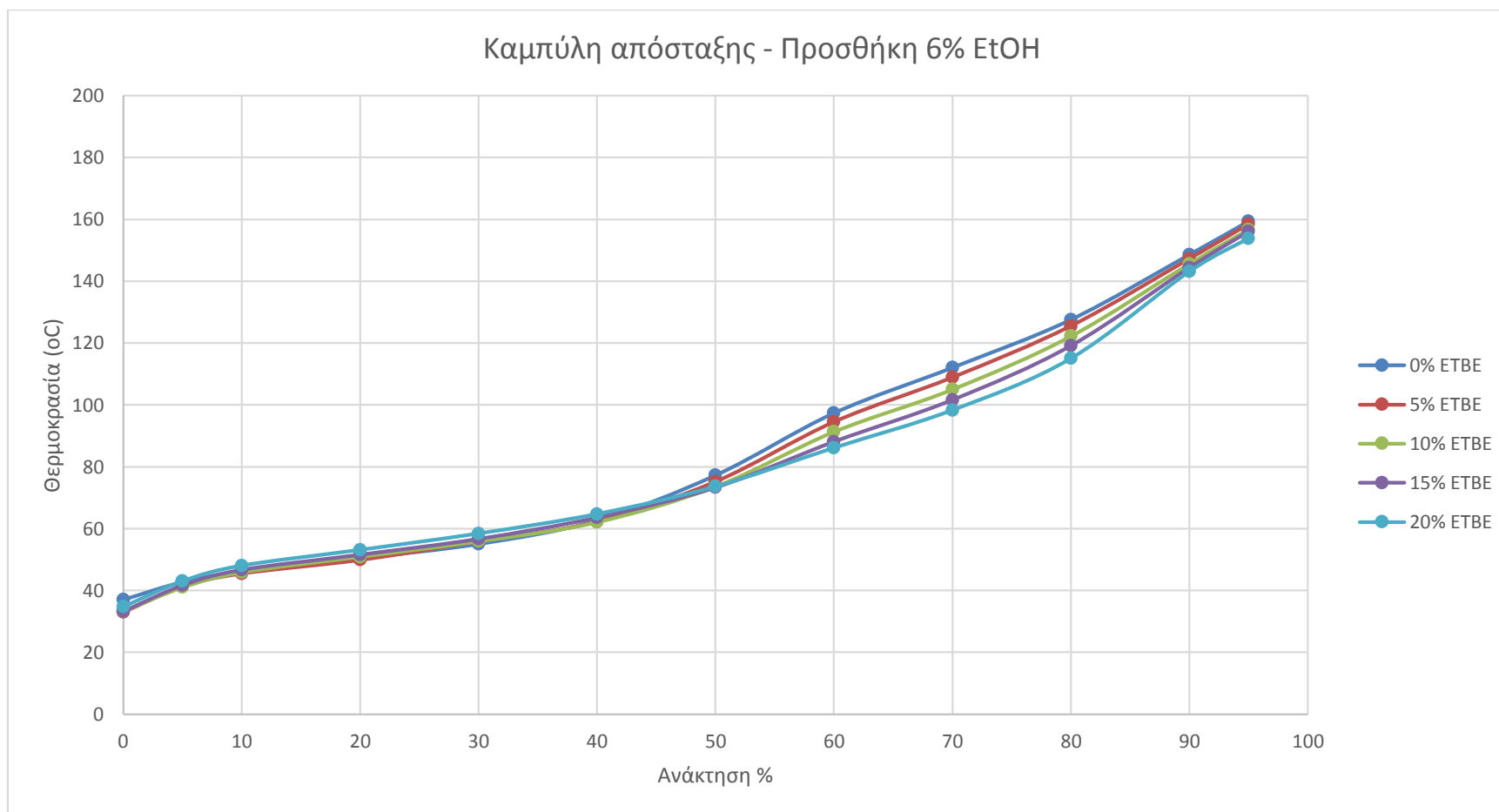
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.3.2 Προσθήκη 4% αιθανόλη



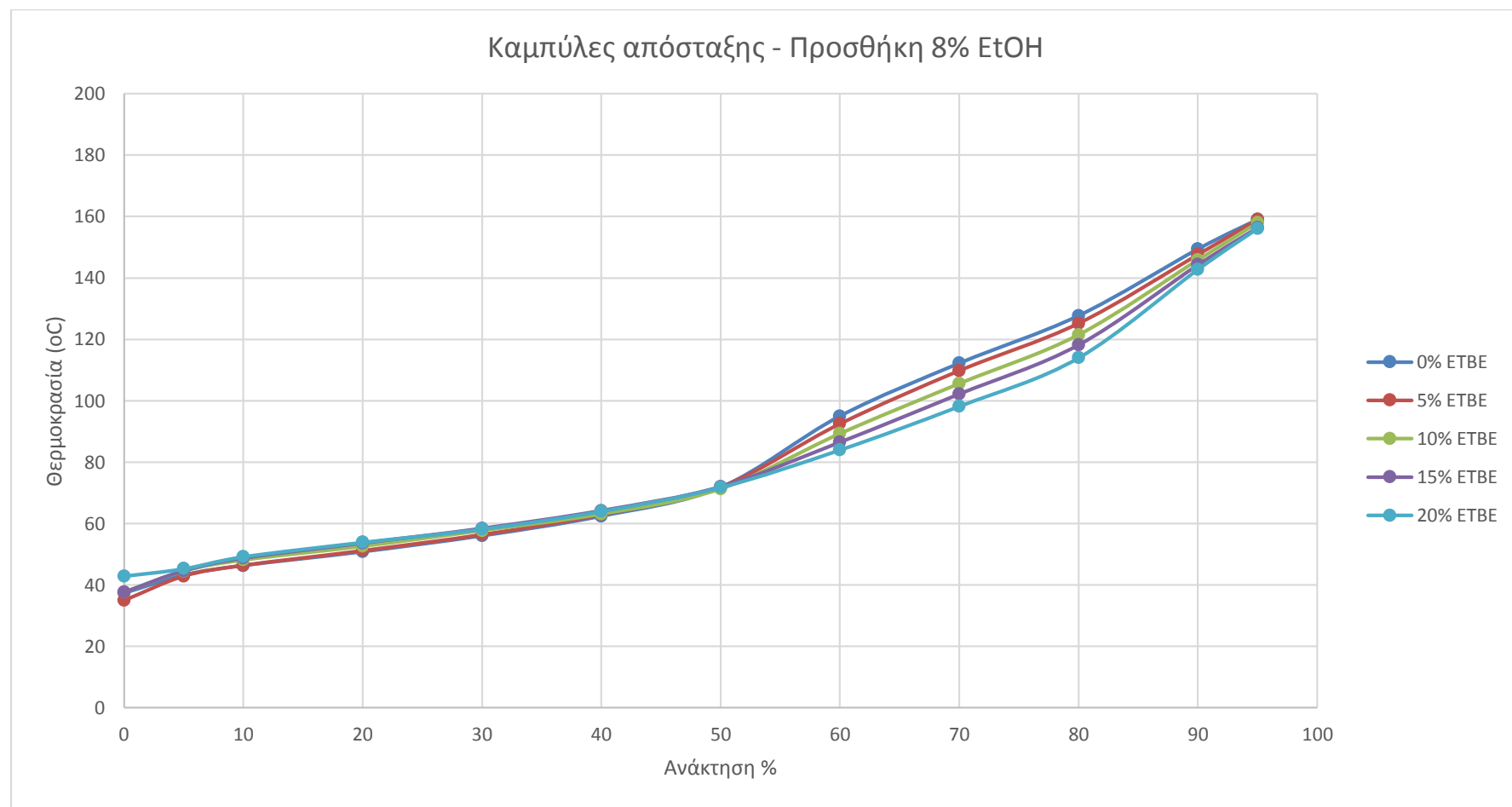
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.3.3 Προσθήκη 6% αιθανόλη



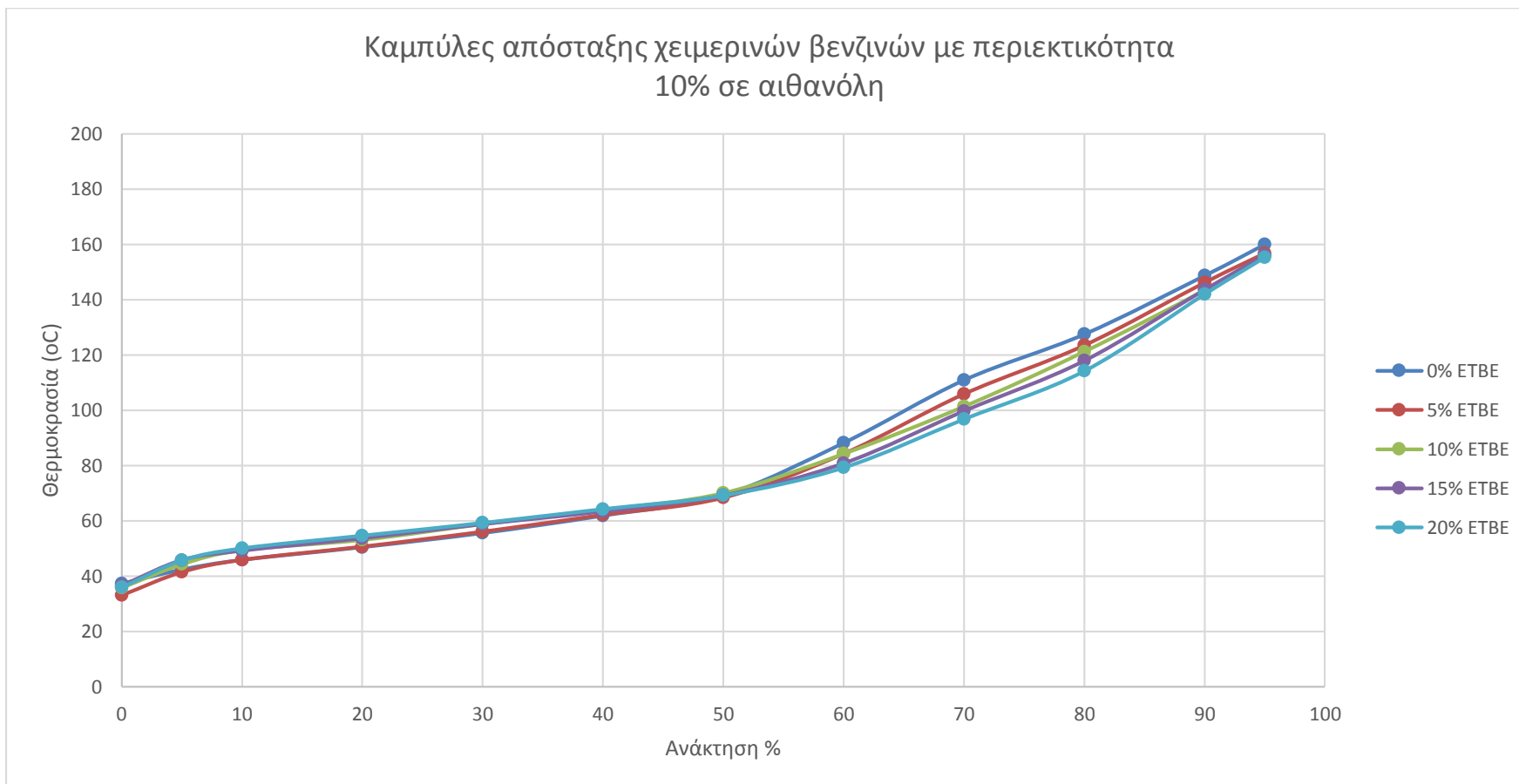
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.3.4 Προσθήκη 8% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

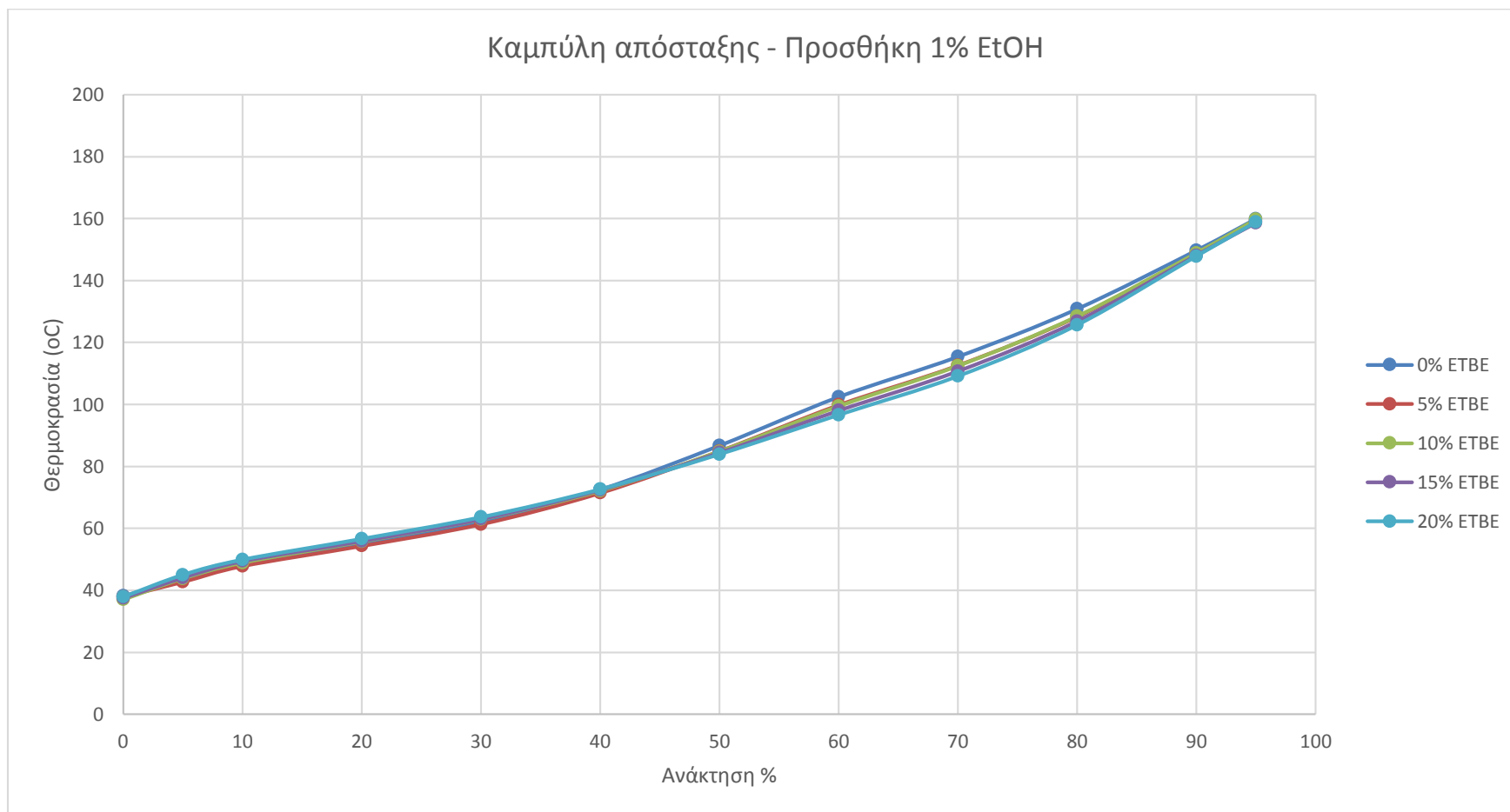
3.3.5 Προσθήκη 10% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

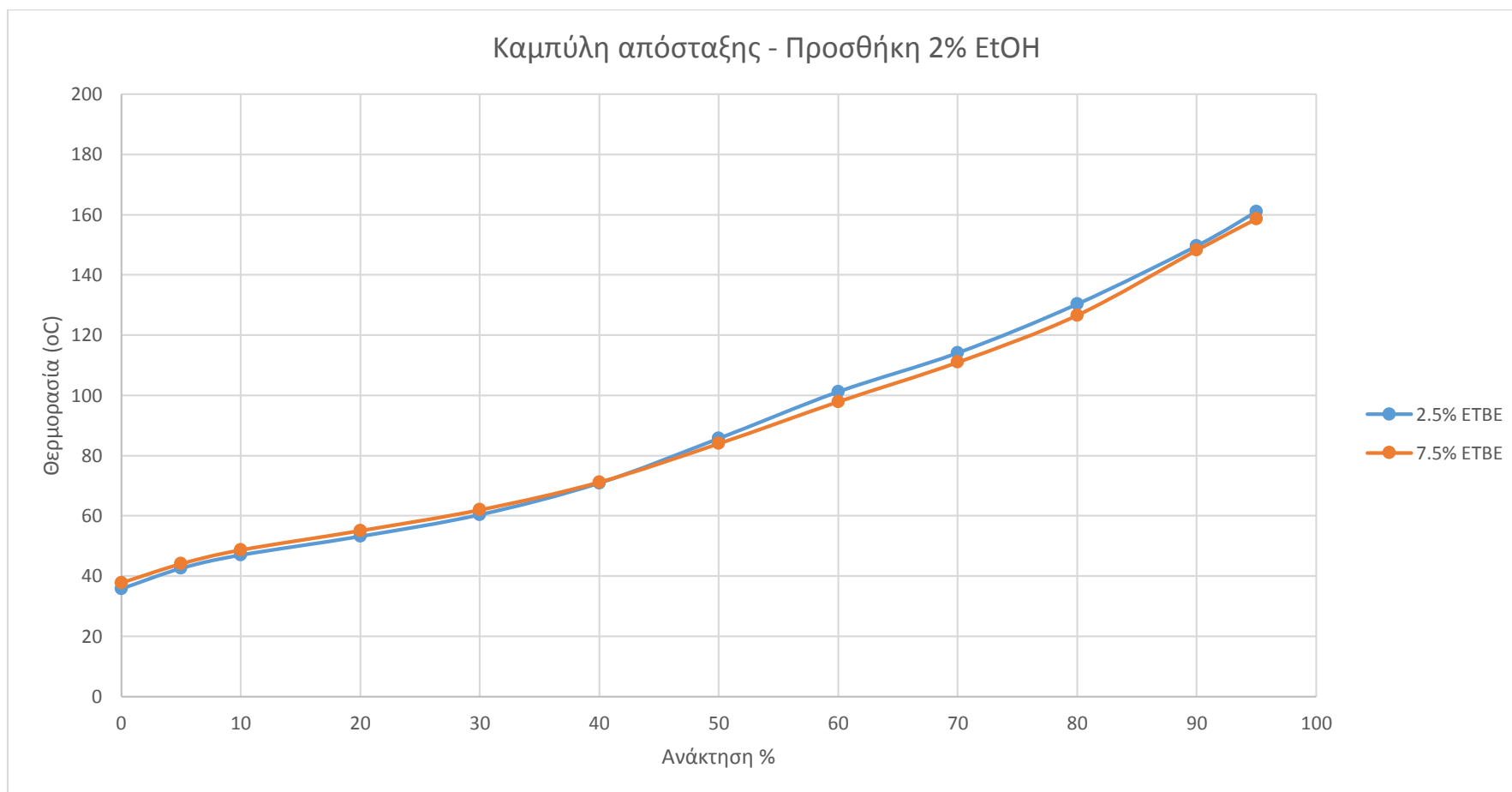
3.4 Χειμερινών προδιαγραφών – Εμβαθύνσεις

3.4.1 Προσθήκη 1% αιθανόλη



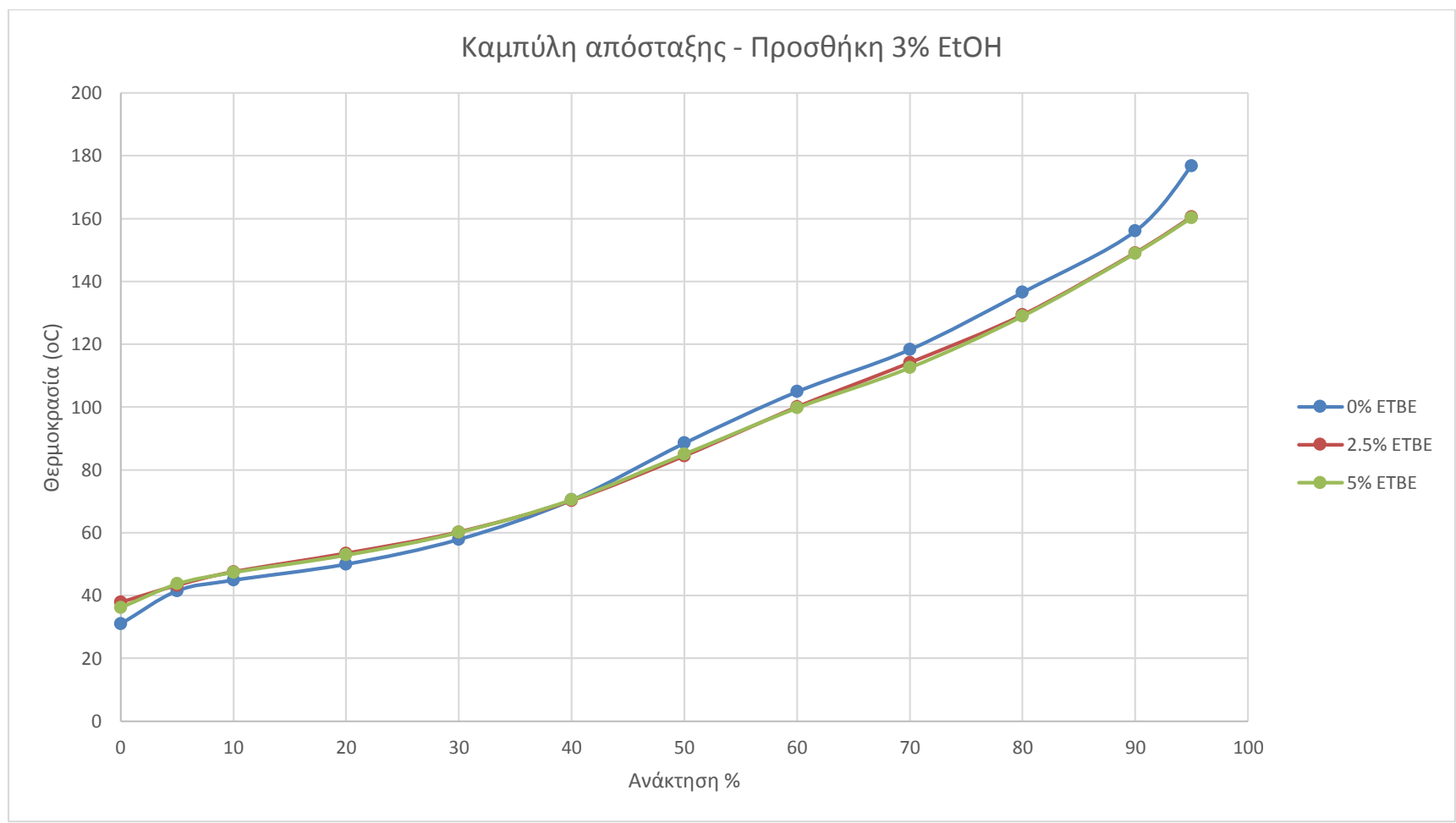
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.4.2 Προσθήκη 2% αιθανόλη



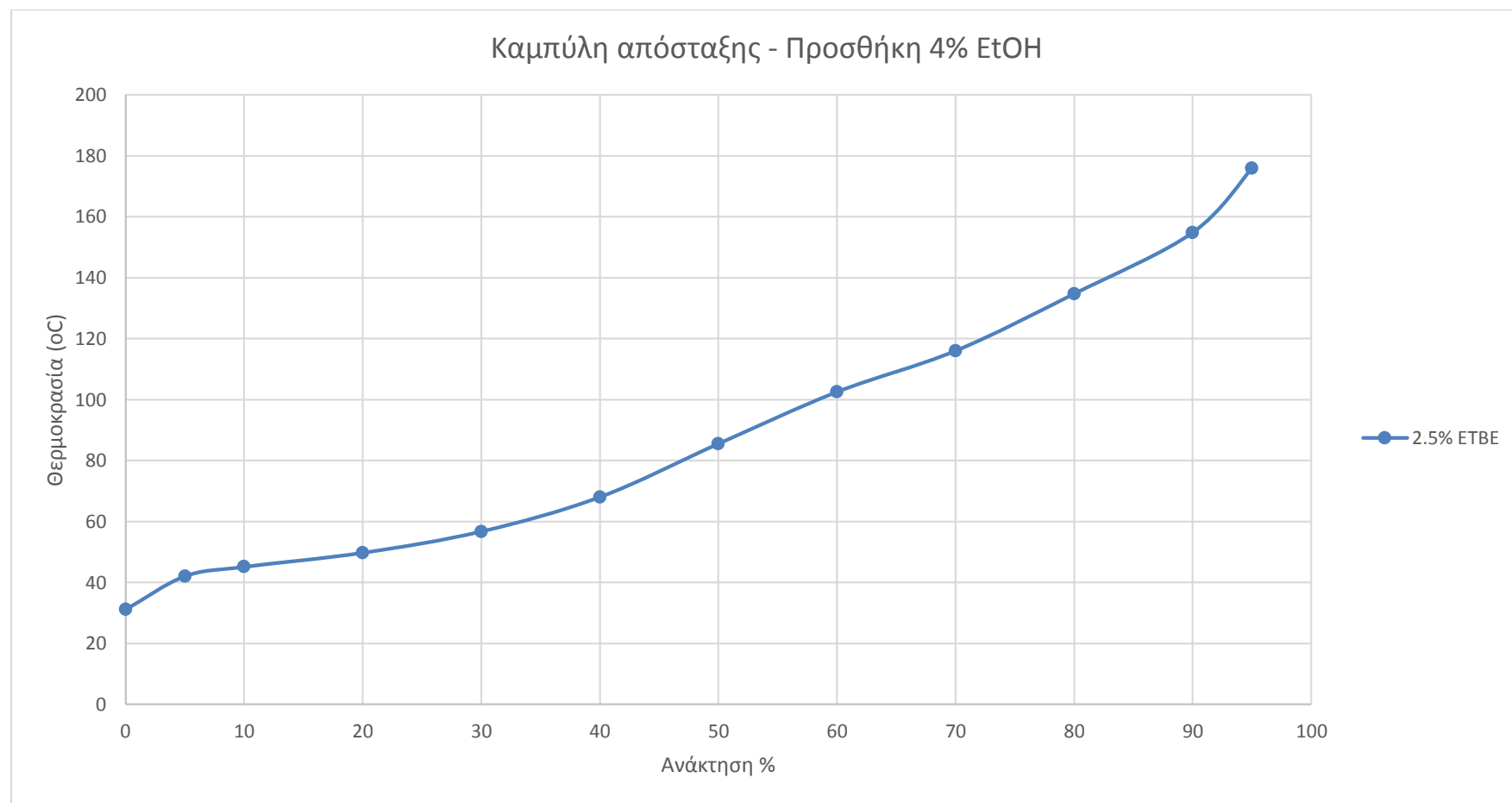
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.4.3 Προσθήκη 3% αιθανόλη



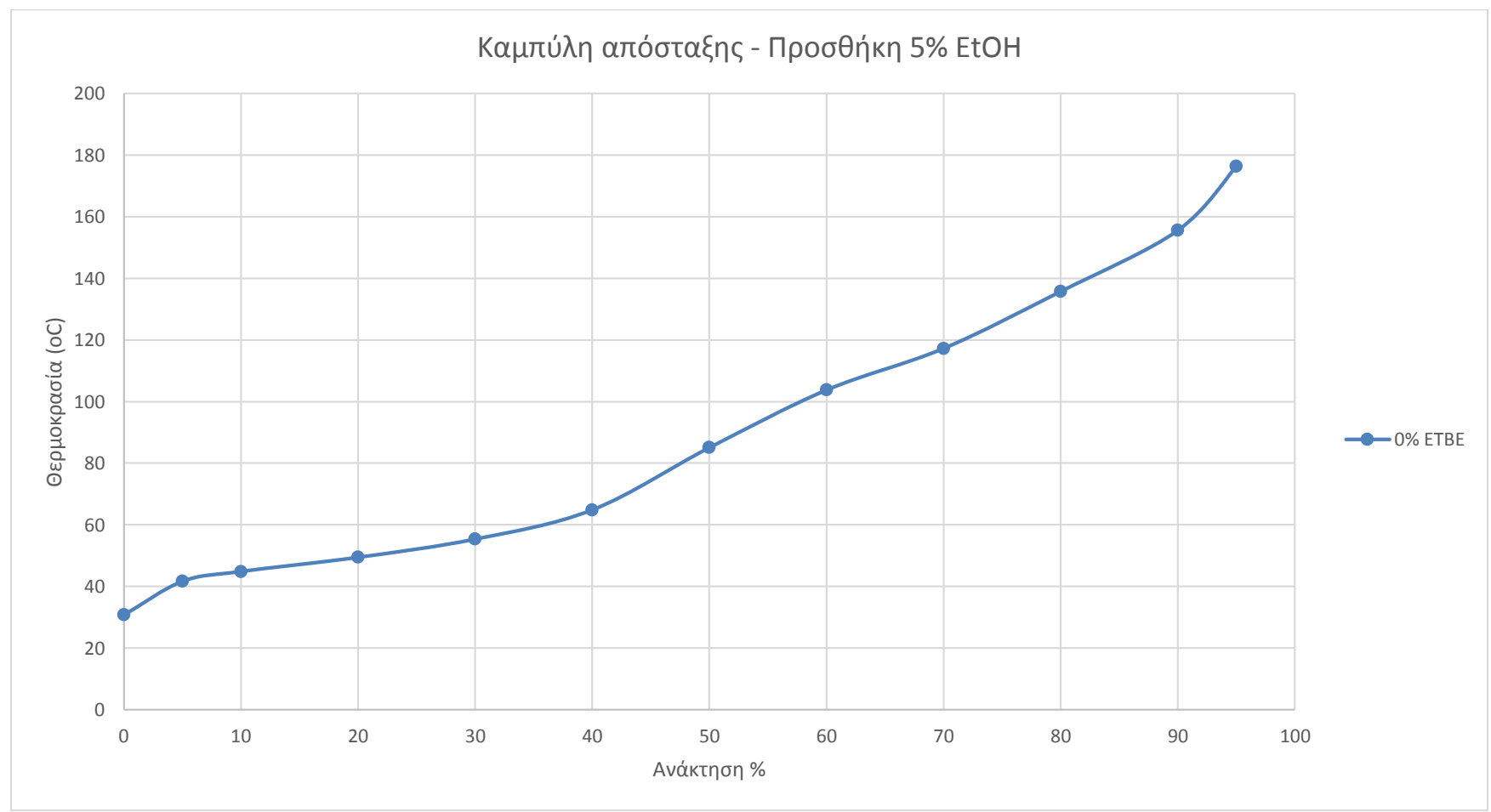
Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.4.4 Προσθήκη 4% αιθανόλη



Παράρτημα Β – Διαγράμματα – Καμπύλες Απόσταξης

3.4.5 Προσθήκη 5% αιθανόλη



Παράρτημα Γ – Πίνακες περιεκτικότητας σε οξυγόνο

1. Πίνακας περιεκτικότητας σε οξυγόνο βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %					
		0	2	4	6	8	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	1.68	2.41	2.85	3.62	4.1	5.1
	5	2.26	2.81	3.51	4.1	4.89	5.69
	10	2.84	3.62	4.06	4.66	5.64	6.15
	15	3.61	4.06	4.65	5.49	6.25	6.83
	20	4.28	4.82	5.36	6.1	6.63	7.56

2. Πίνακας περιεκτικότητας σε οξυγόνο βενζινών καλοκαιρινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου μαζί με τις εμβαθύνσεις

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	1.68	1.88	2.41	2.62	2.85	3.22	3.62	-	4.1	-	5.1
	2,5	-	2.14	2,48	2.91	3,18	3.54	3.88	-	-	-	-
	5	2.26	2.61	2.81	3.27	3.51	-	4.1	-	4.89	-	5.69
	7,5	-	3.04	3,24	3.55	-	-	-	-	-	-	-
	10	2.84	3.35	3.62	-	4.06	-	4.66	-	5.64	-	6.15
	12,5	-	3.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	3.61	-	4.06	-	4.65	-	5.49	-	6.25	-	6.83
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	4.28	-	4.82	-	5.36	-	6.1	-	6.63	-	7.56

Στους παραπάνω πίνακες οι τιμές που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα είναι αυτές που πληρούν την προδιαγραφή του οξυγόνου για μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2.7% κ.ο. ενώ με κίτρινο αυτές που η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο είναι ανάμεσα σε 2.7% και 3.7% κ.ο. Για τους σκοπούς της εργασίας υπάρχει μια ανοχή προς τον περιορισμό αυτό καθώς η ακρίβεια των μετρήσεων το επιτρέπει.

Παράρτημα Γ – Πίνακες περιεκτικότητας σε οξυγόνο

3. Πίνακας περιεκτικότητας σε οξυγόνο βενζινών χειμερινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %					
		0	2	4	6	8	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	2.03	2.67	3.44	3.92	4.68	5.36
	5	2.65	3.36	3.89	4.6	5.21	5.84
	10	3.35	4.1	4.56	5.24	5.83	6.41
	15	4.06	4.64	5.19	5.86	6.4	6.99
	20	4.69	5.29	5.83	6.4	6.96	7.59

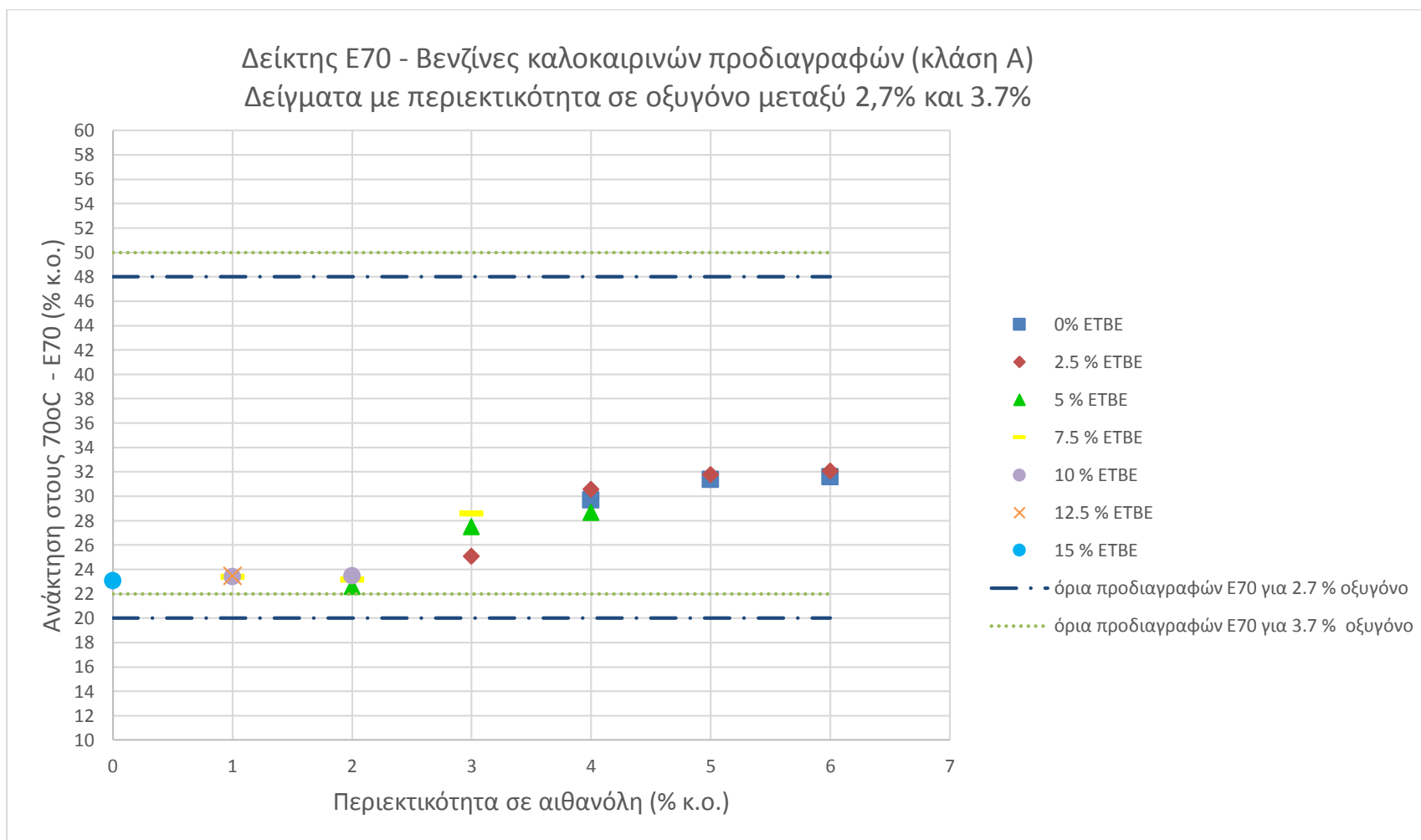
4. Πίνακας περιεκτικότητας σε οξυγόνο βενζινών χειμερινών προδιαγραφών υψηλού αριθμού οκτανίου μαζί με τις εμβαθύνσεις

		Περιεκτικότητα σε αιθανόλη %										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Περιεκτικότητα σε ΕΤΒΕ %	0	2.03	2.33	2.67	3.18	3.44	3.71	3.92	-	4.68	-	5.36
	2,5	-	2.72	3.13	3.4	3.73	-	-	-	-	-	-
	5	2.65	3.03	3.36	3.63	3.89	-	4.6	-	5.21	-	5.84
	7,5	-	3.3	3.52	-	-	-	-	-	-	-	-
	10	3.35	3.69	4.1	-	4.56	-	5.24	-	5.83	-	6.41
	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	4.06	-	4.64	-	5.19	-	5.86	-	6.4	-	6.99
	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	4.69	-	5.29	-	5.83	-	6.4	-	6.96	-	7.59

Στους παραπάνω πίνακες οι τιμές που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα είναι αυτές που πληρούν την προδιαγραφή του οξυγόνου για μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2.7% κ.ο. ενώ με κίτρινο αυτές που η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο είναι ανάμεσα σε 2.7% και 3.7% κ.ο. Για τους σκοπούς της εργασίας υπάρχει μια ανοχή προς τον περιορισμό αυτό καθώς η ακρίβεια των μετρήσεων το επιτρέπει.

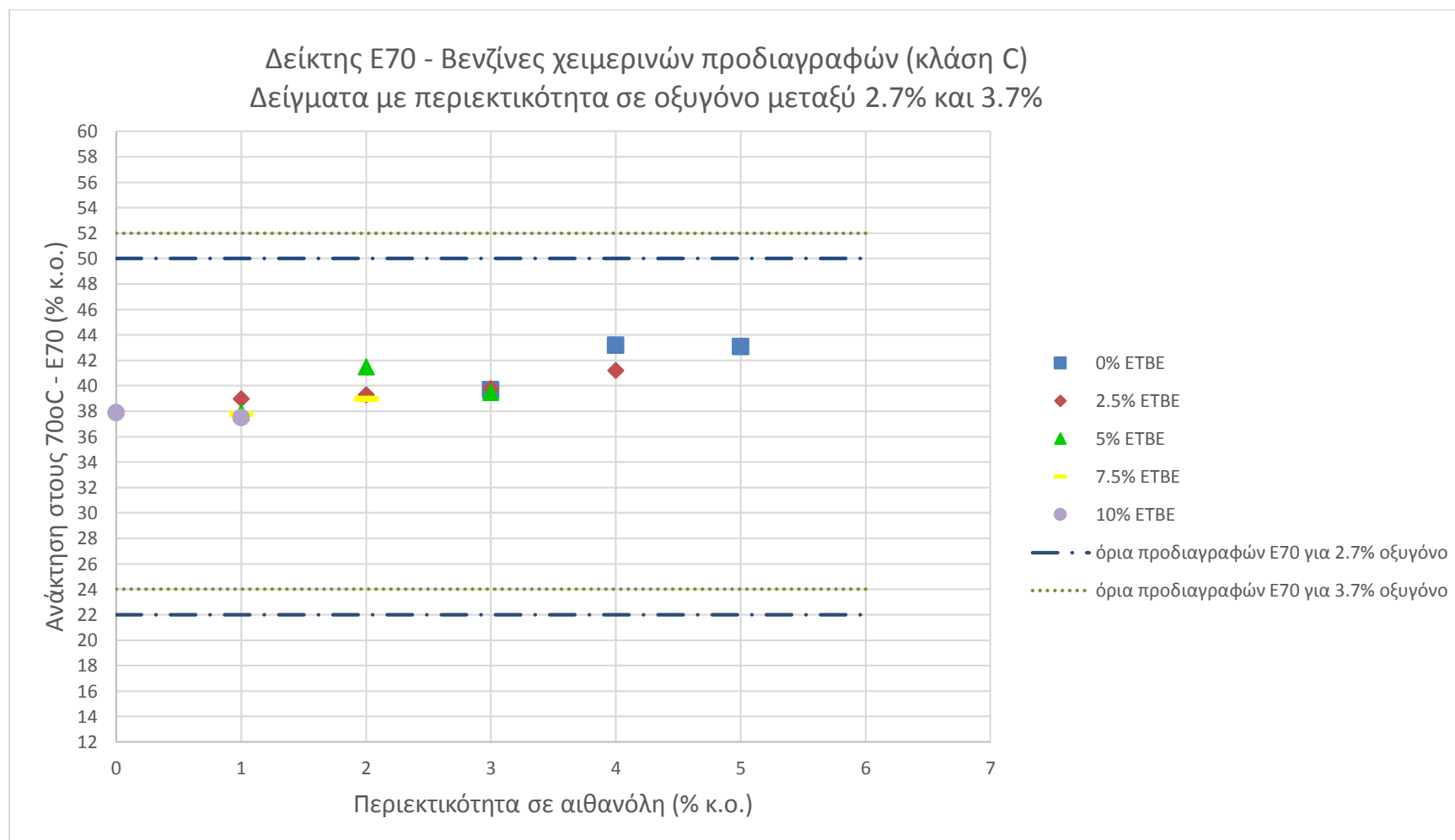
Παράρτημα Δ – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 70

Α) Καλοκαιρινών προδιαγραφών



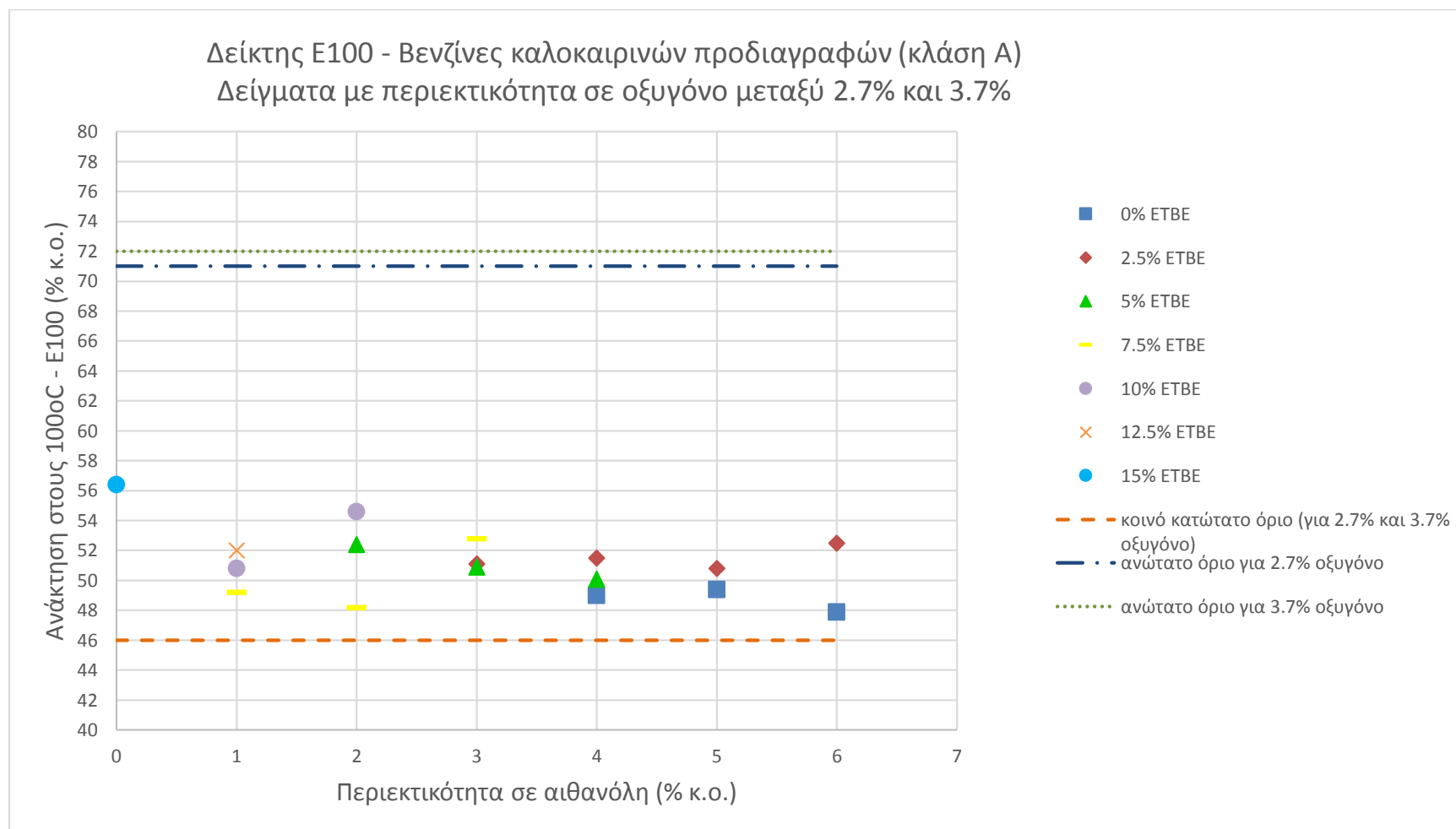
Παράρτημα Δ – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 70

Β) Χειμερινών προδιαγραφών



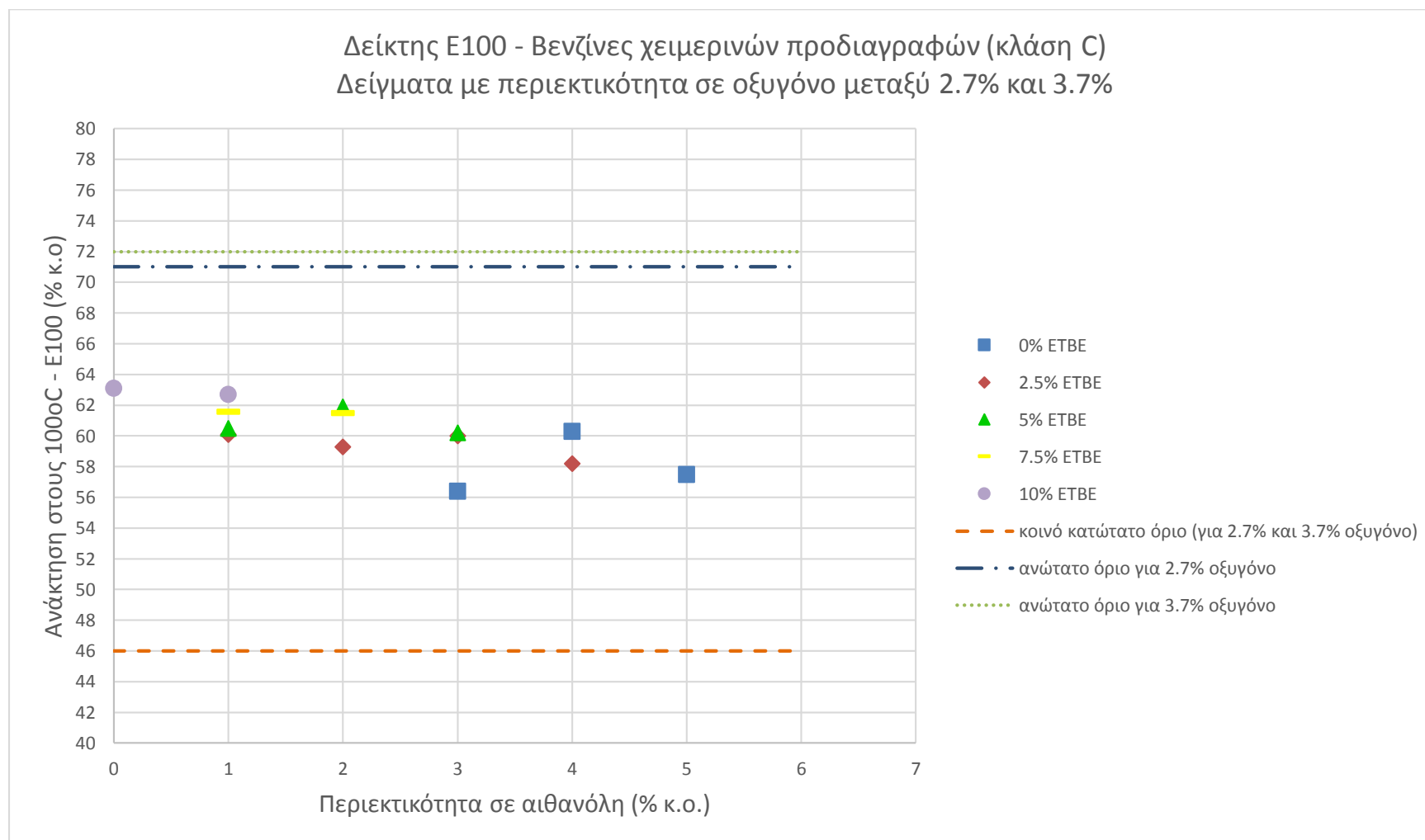
Παράρτημα Ε – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο Ε 100

Α) Καλοκαιρινών προδιαγραφών



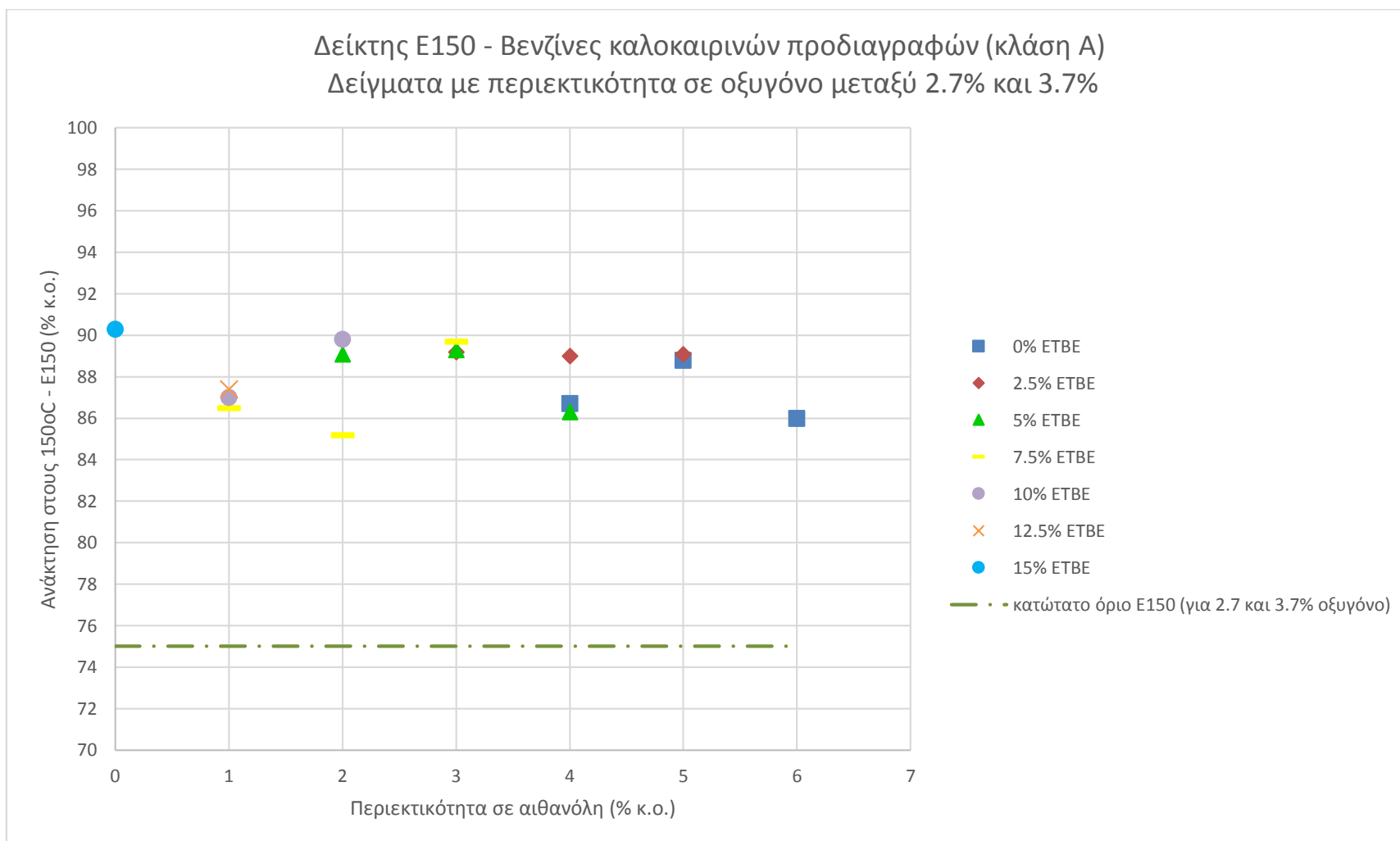
Παράρτημα Ε – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο Ε 100

Β) Χειμερινών προδιαγραφών



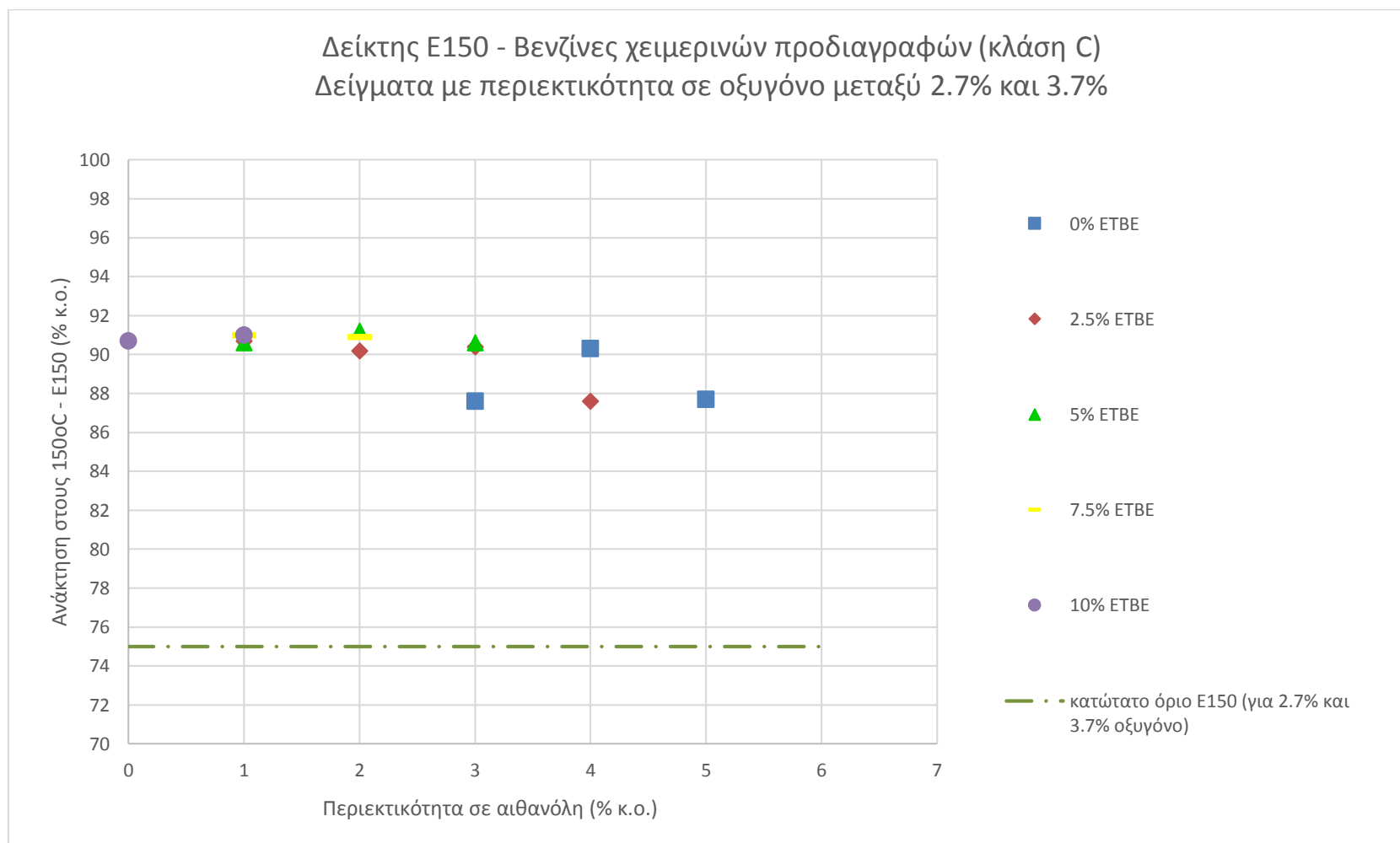
Παράρτημα Z – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο E 150

A) Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Ζ – Καμπύλη απόσταξης – Σημείο Ε 150

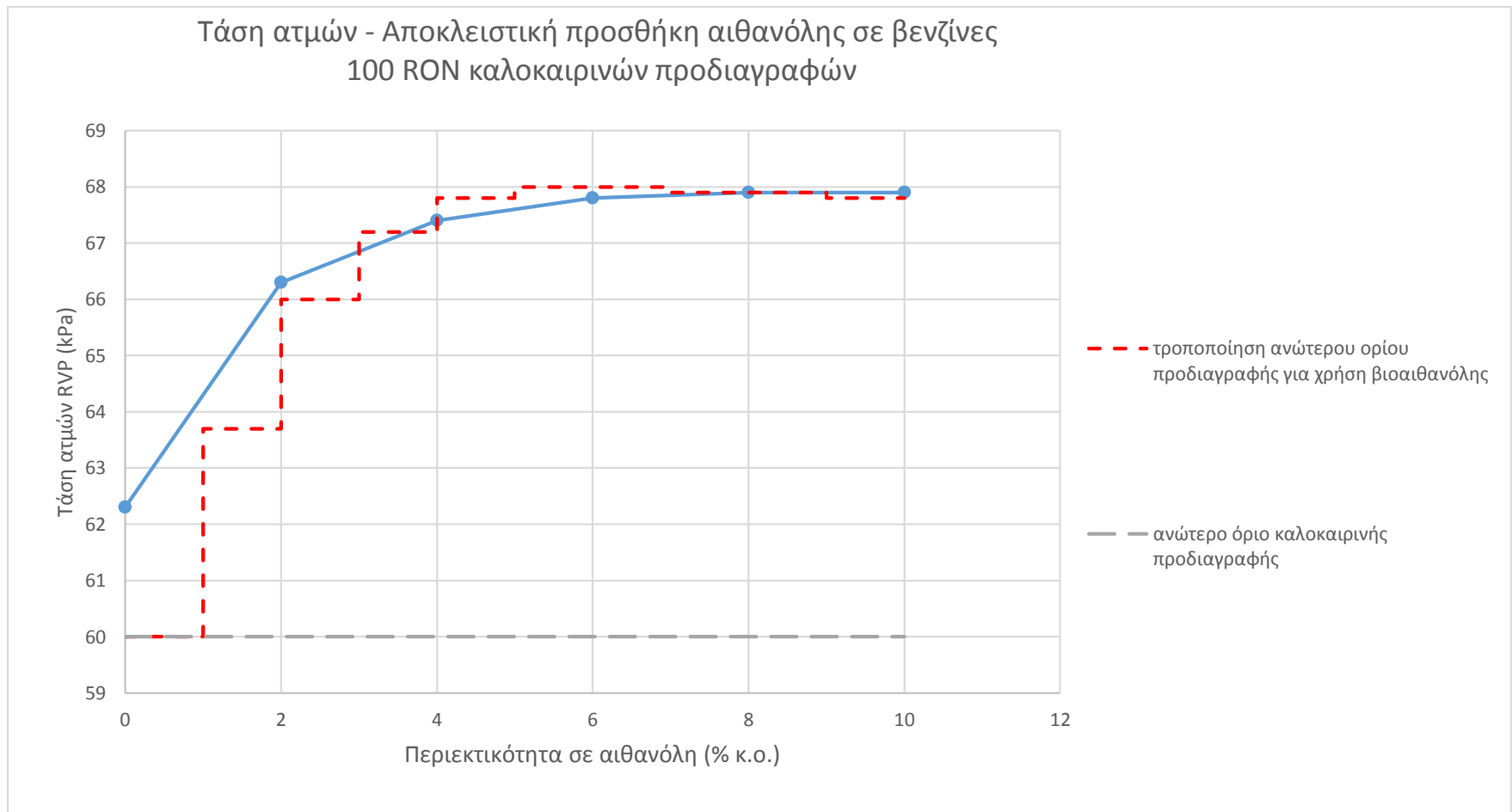
Β) Χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Η – Τάση ατμών

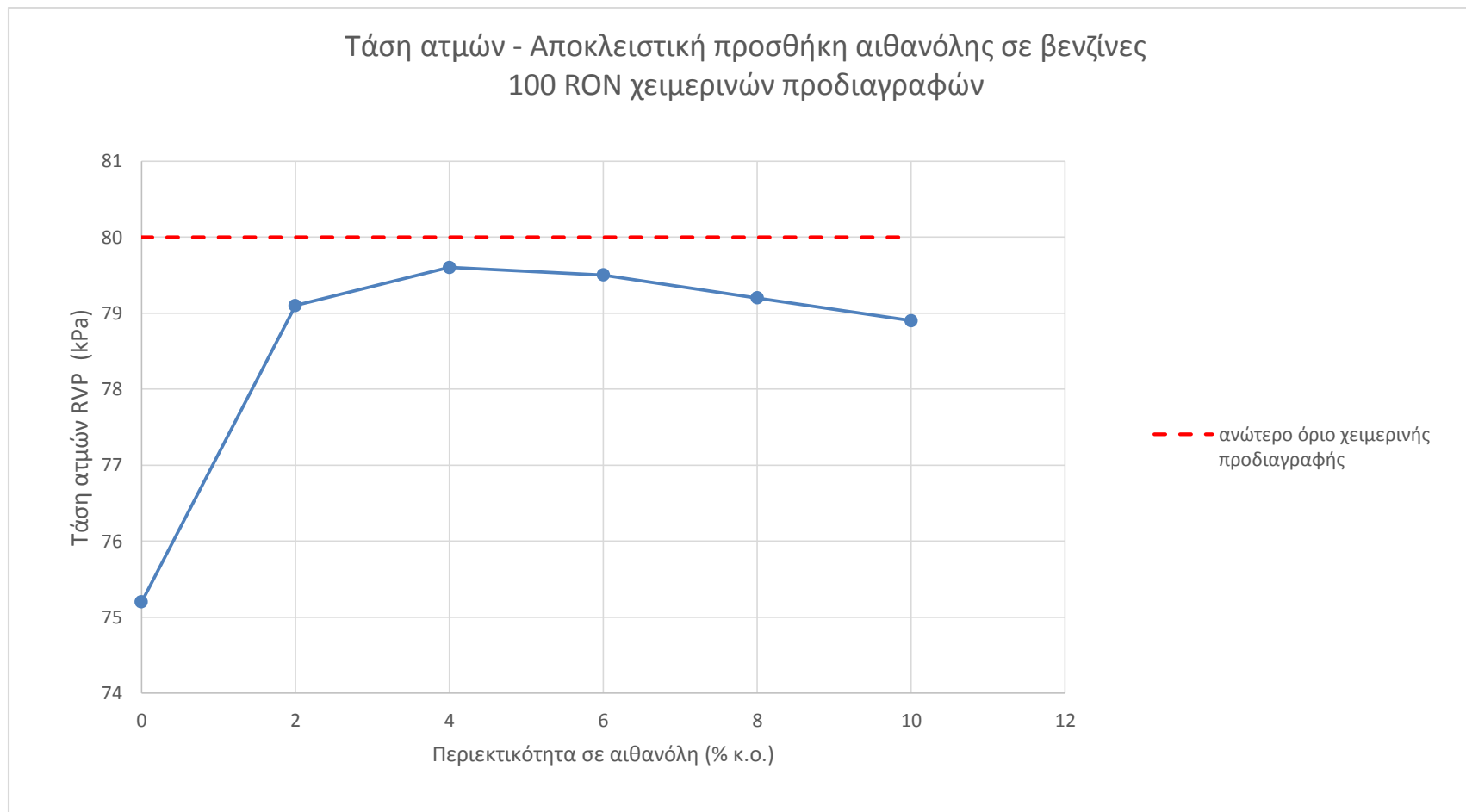
1. Τάση ατμών με αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης

1.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Η – Τάση ατμών

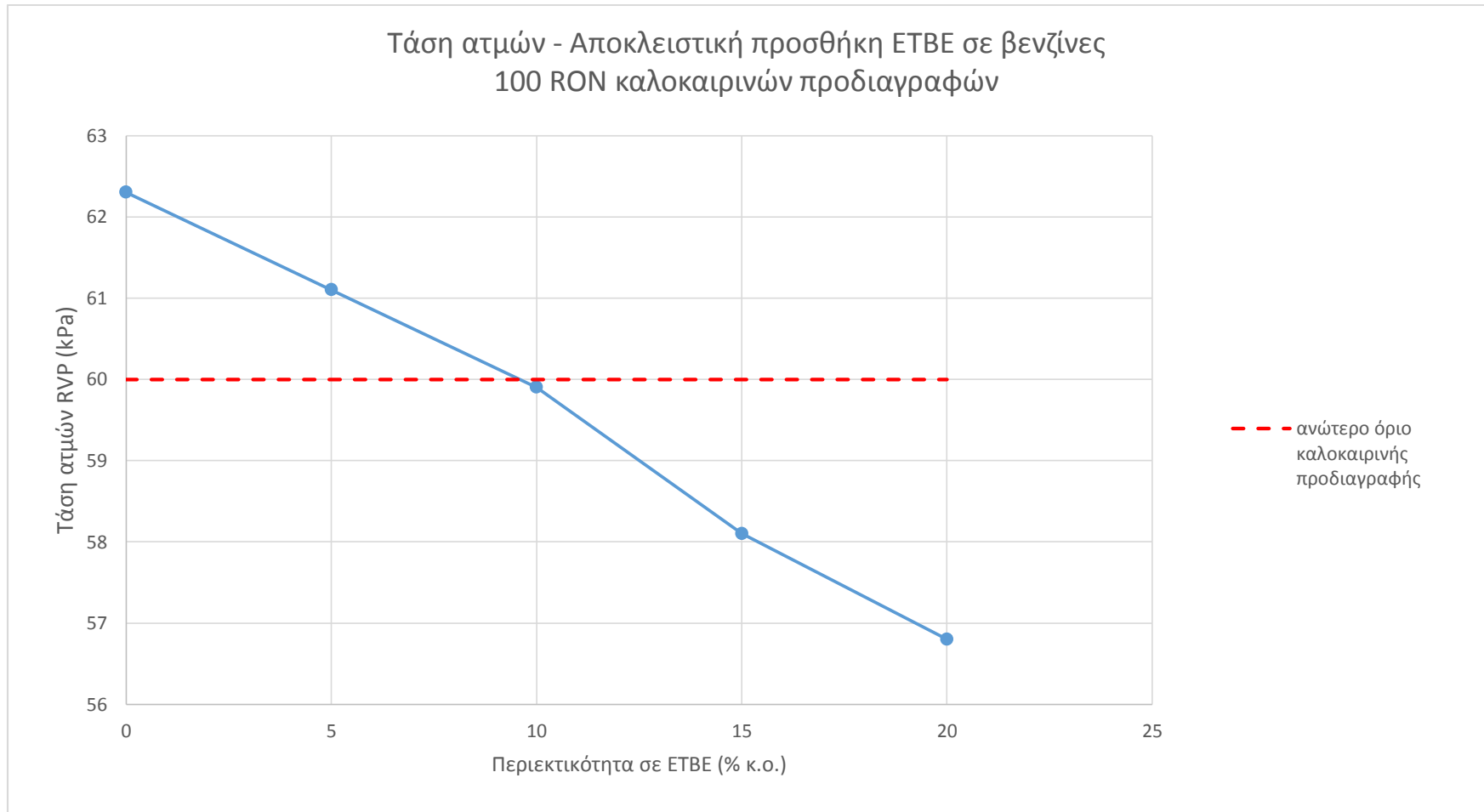
1.2 Χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Η – Τάση ατμών

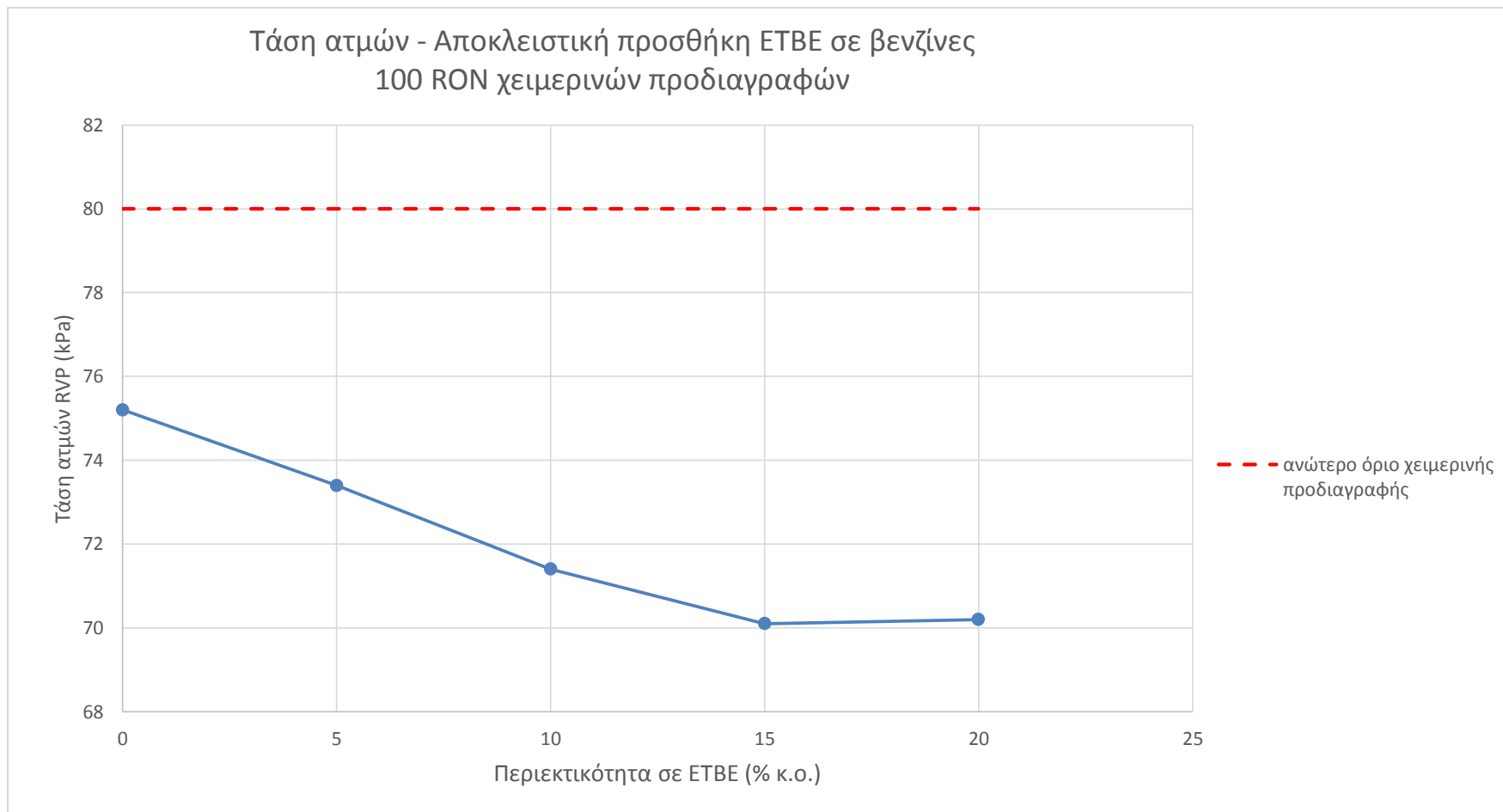
2. Τάση ατμών με αποκλειστική προσθήκη ΕΤΒΕ

2.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Η – Τάση ατμών

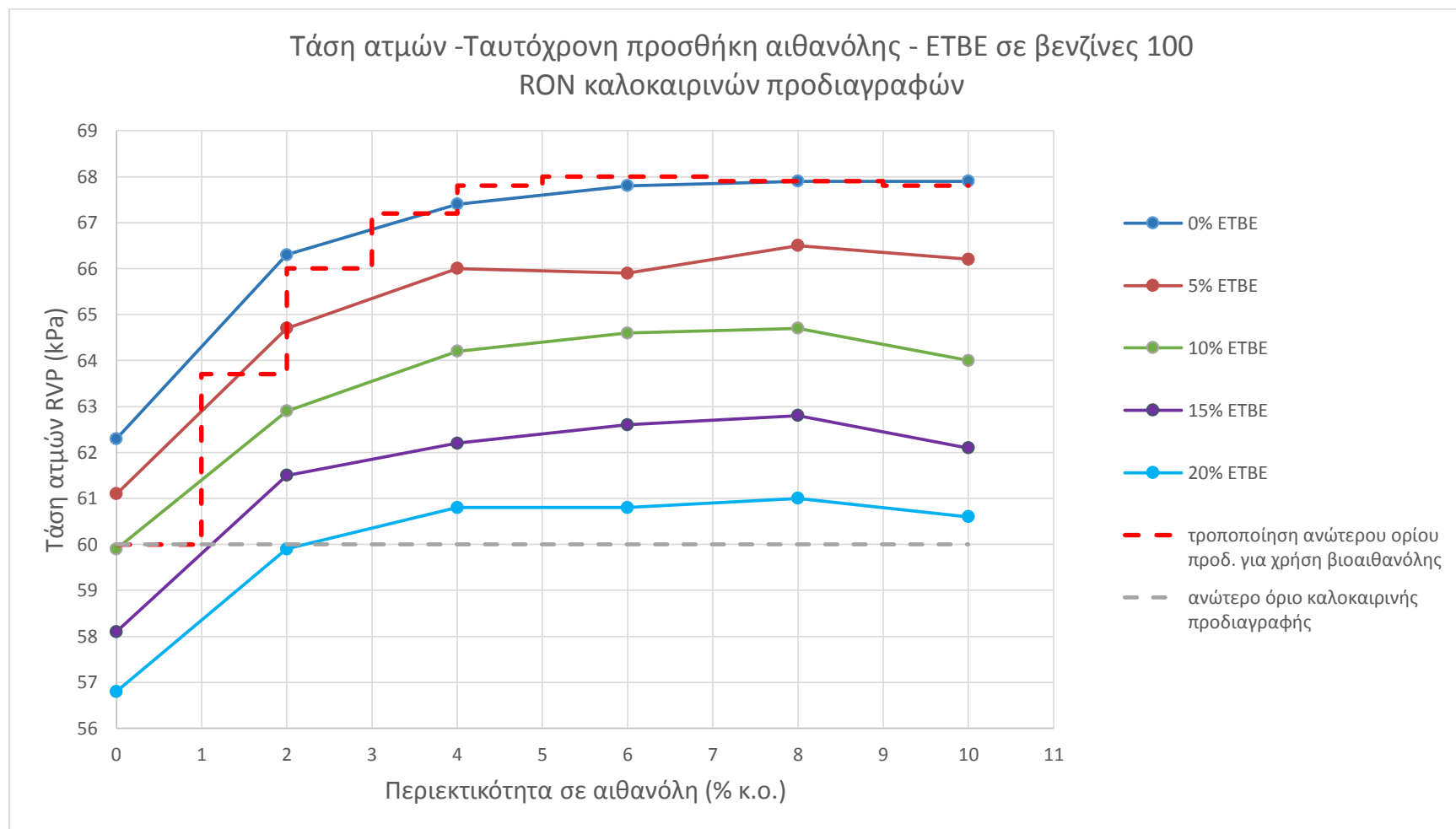
2.2 Χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Η – Τάση ατμών

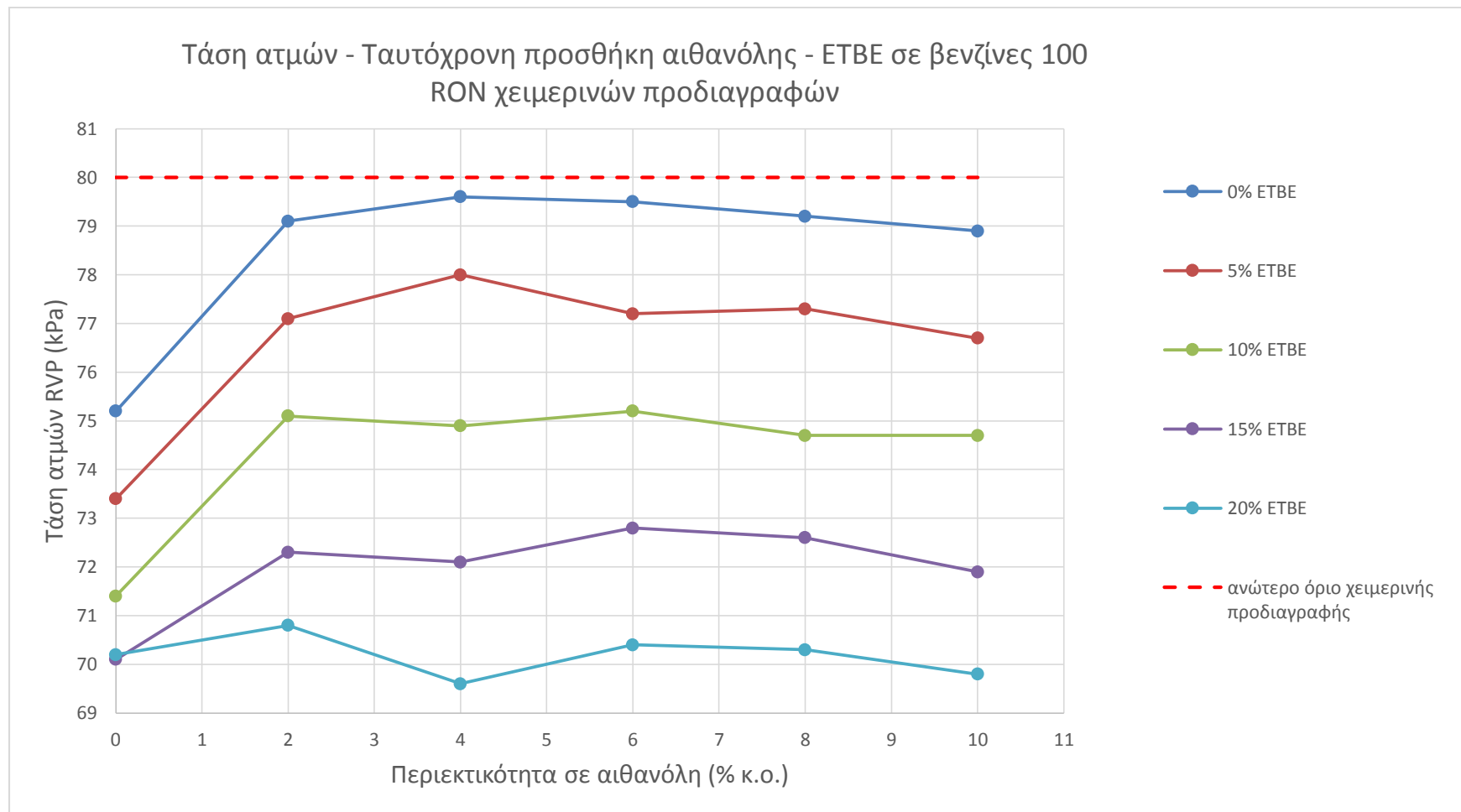
3. Τάση ατμών με παράλληλη προσθήκη αιθανόλης – ΕΤΒΕ

3.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



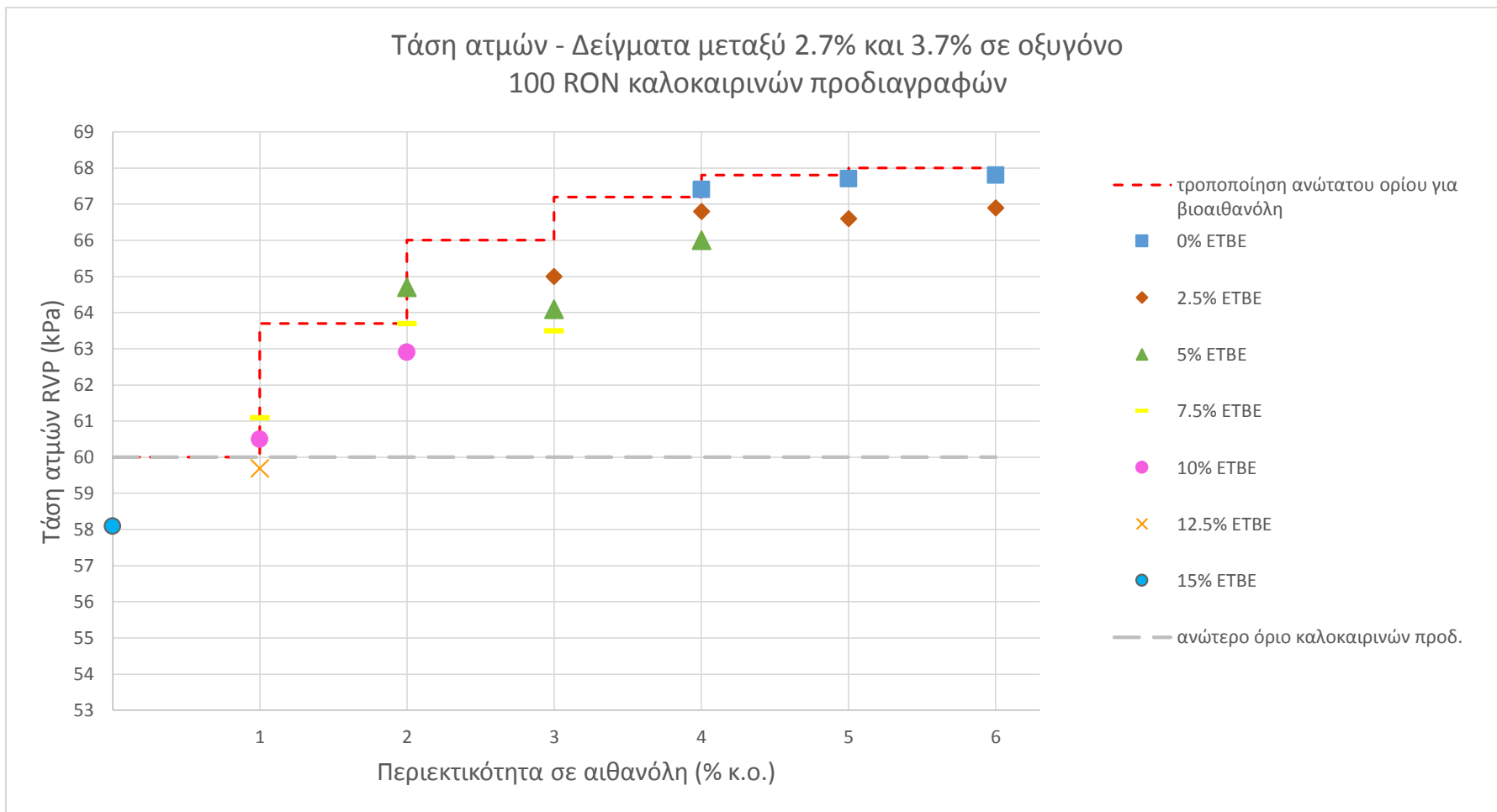
Παράρτημα Η – Τάση ατμών

3.2 Χειμερινών προδιαγραφών



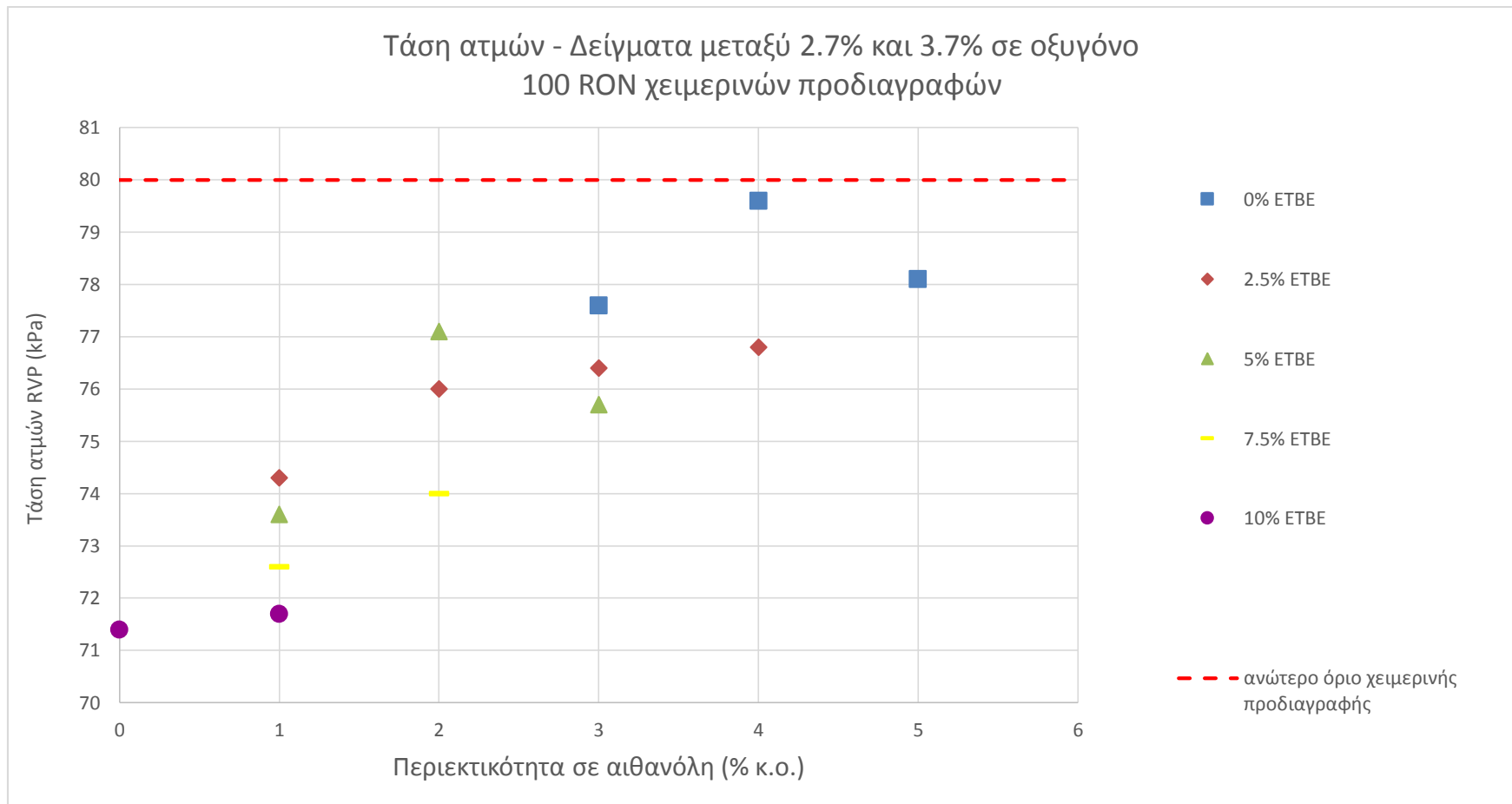
Παράρτημα Η – Τάση ατμών

3.3 Καλοκαιρινών προδιαγραφών – Δείγματα με περιεκτικότητα μεταξύ 2.7% και 3.7% κ.ο. σε οξυγόνο



Παράρτημα Η – Τάση ατμών

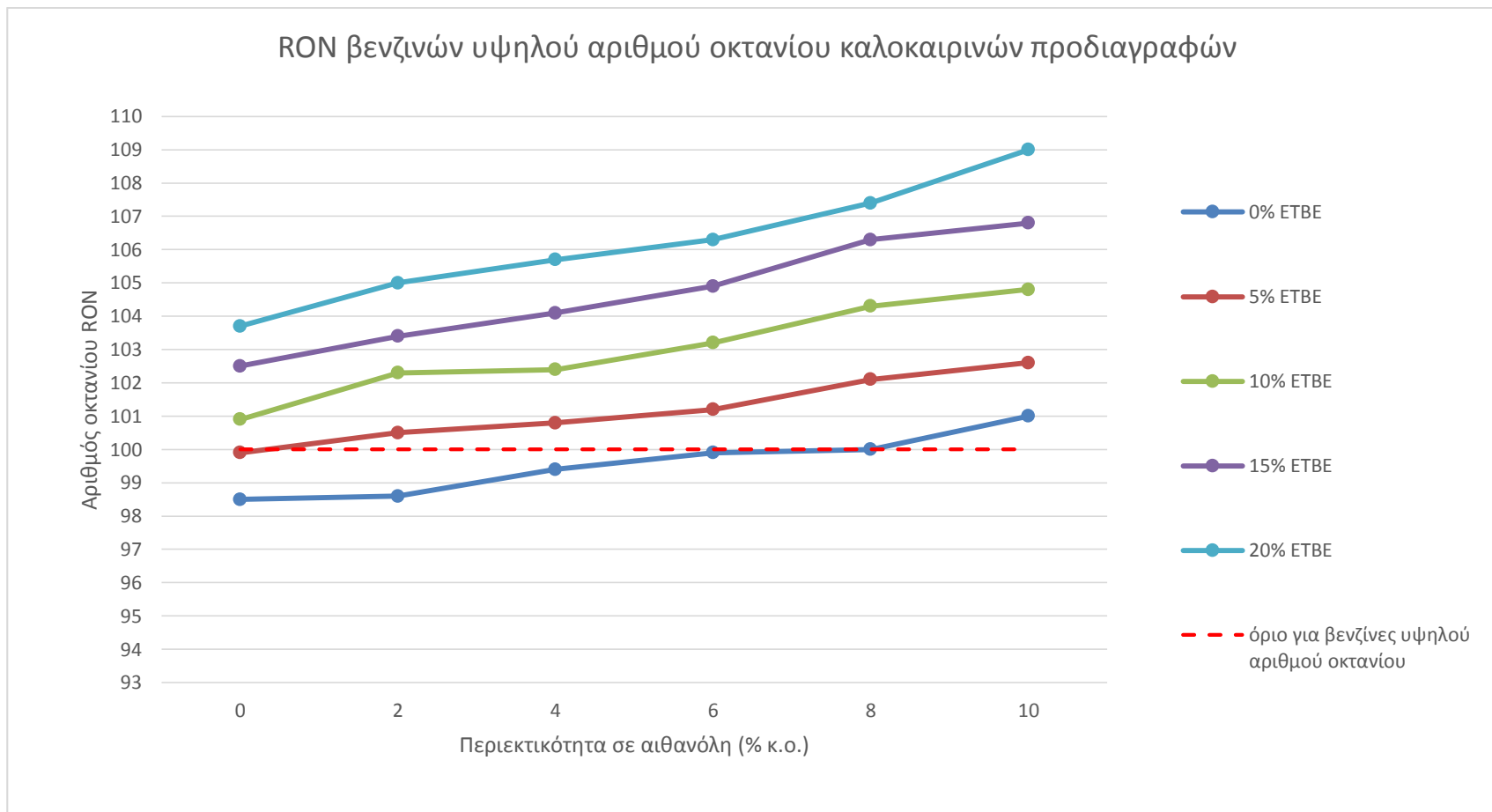
3.4 Χειμερινών προδιαγραφών – Δείγματα με περιεκτικότητα μεταξύ 2.7% και 3.7% κ.ο. σε οξυγόνο



Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

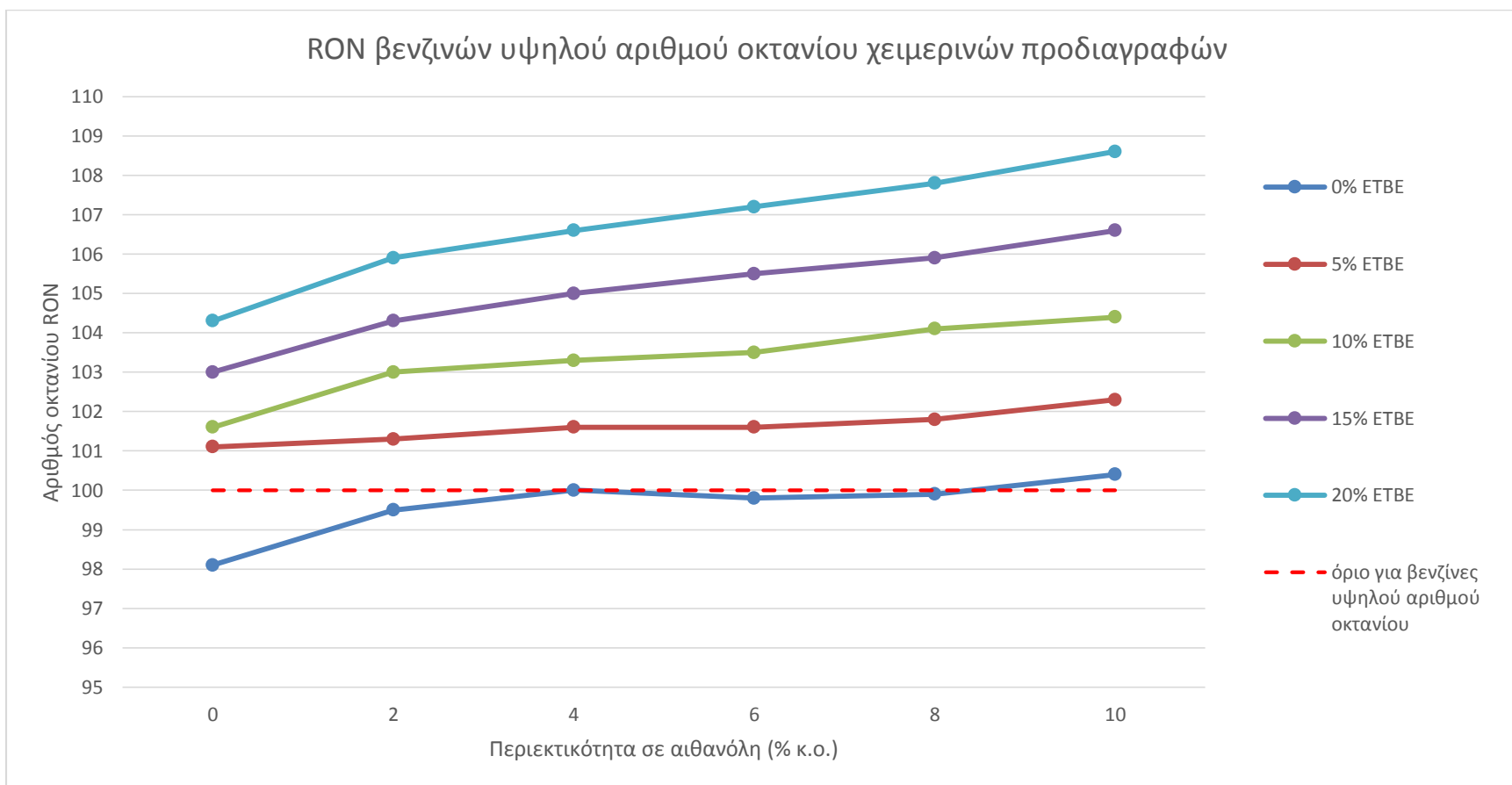
1. Αριθμός οκτανίου RON

1.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

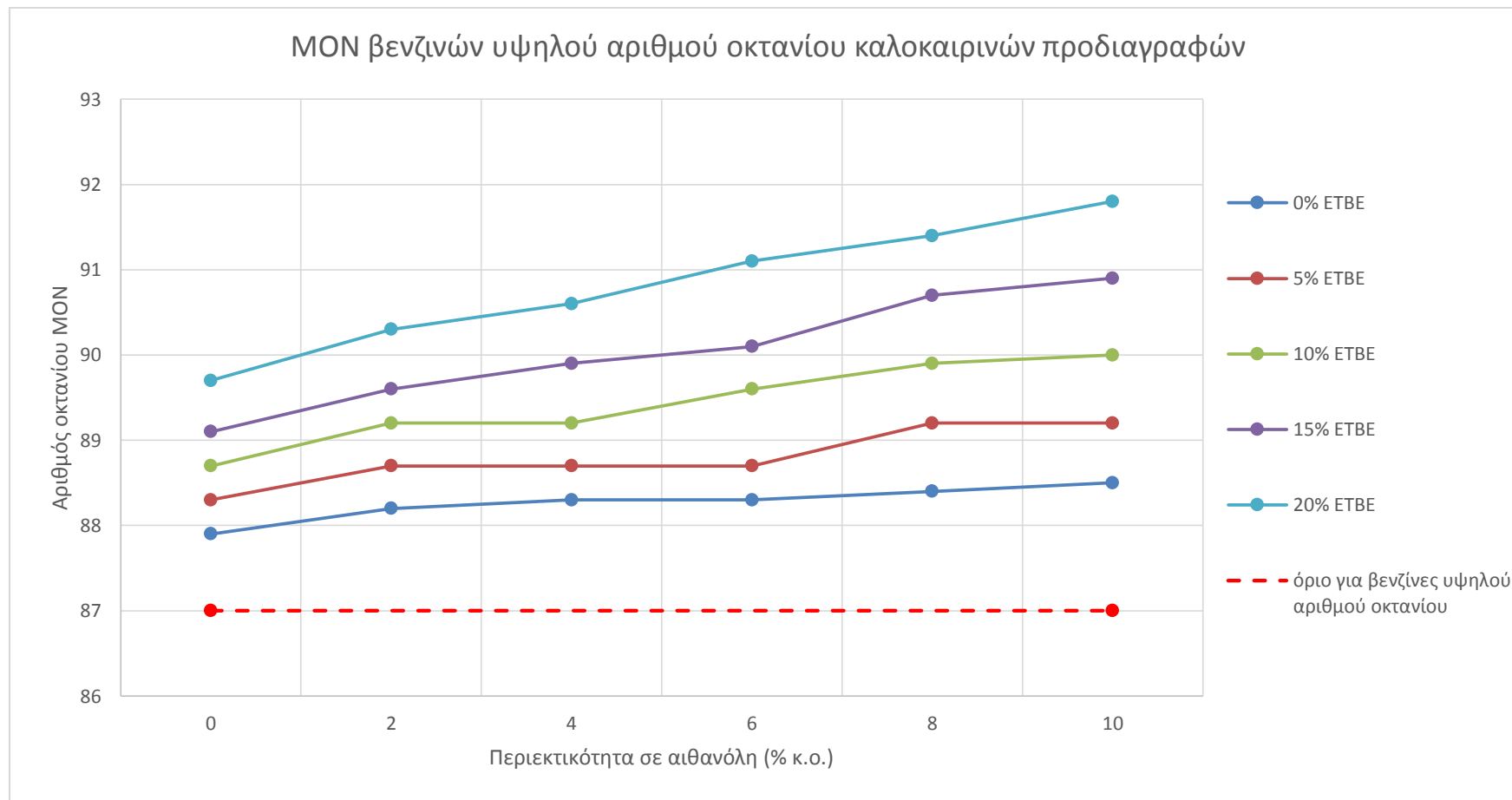
1.2 Χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

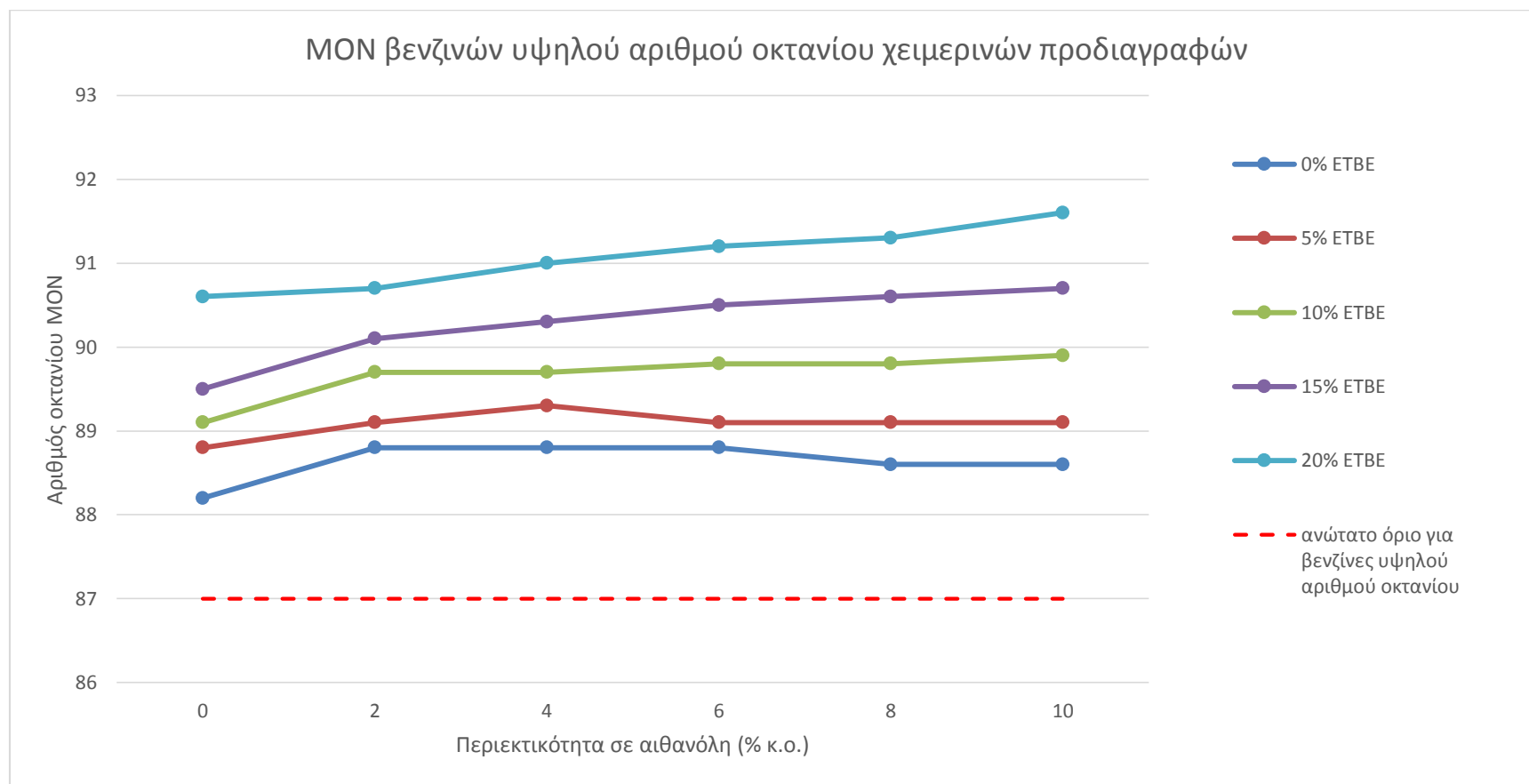
2. Αριθμός οκτανίου MON

2.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

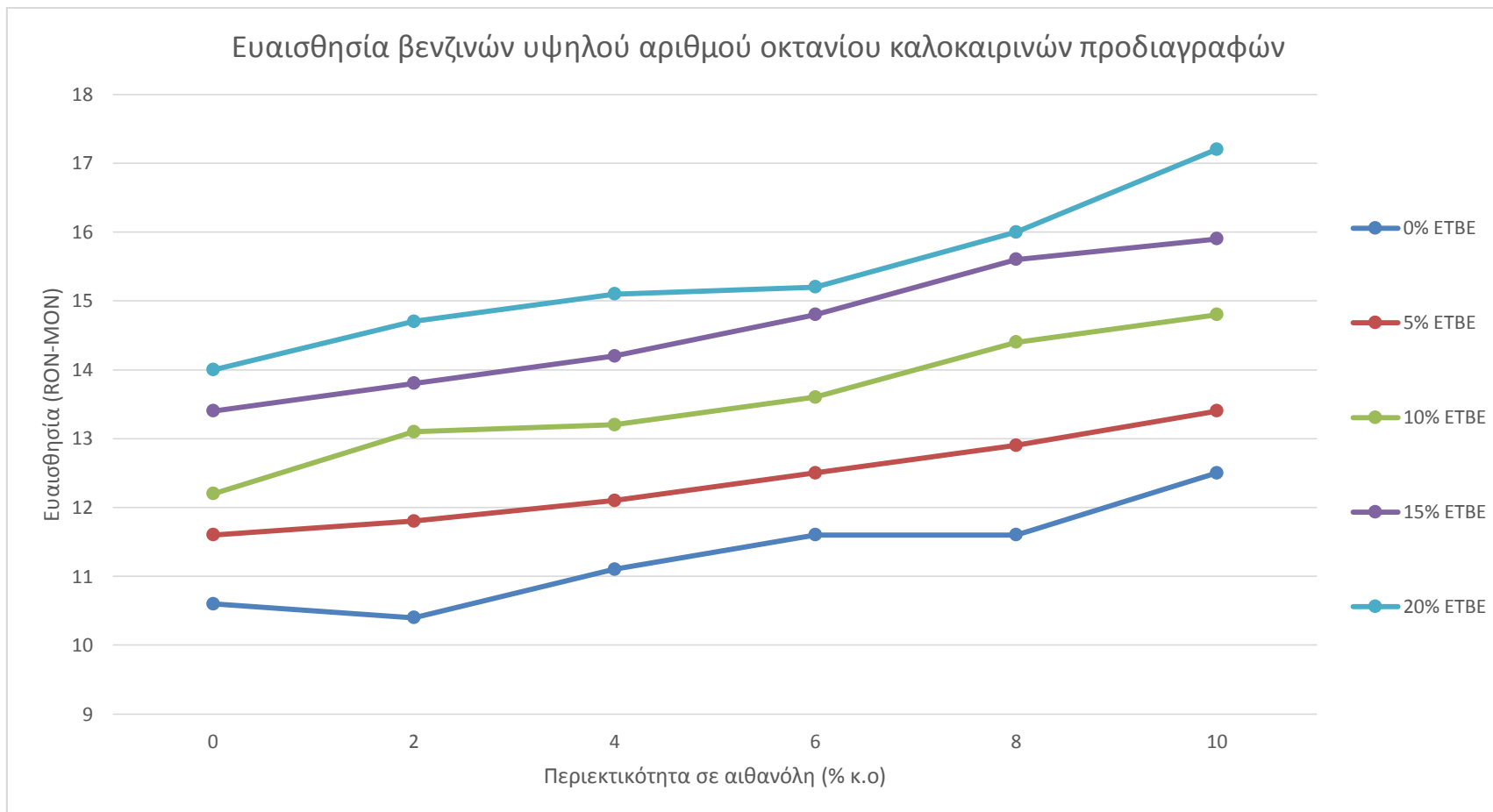
2.2 Χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

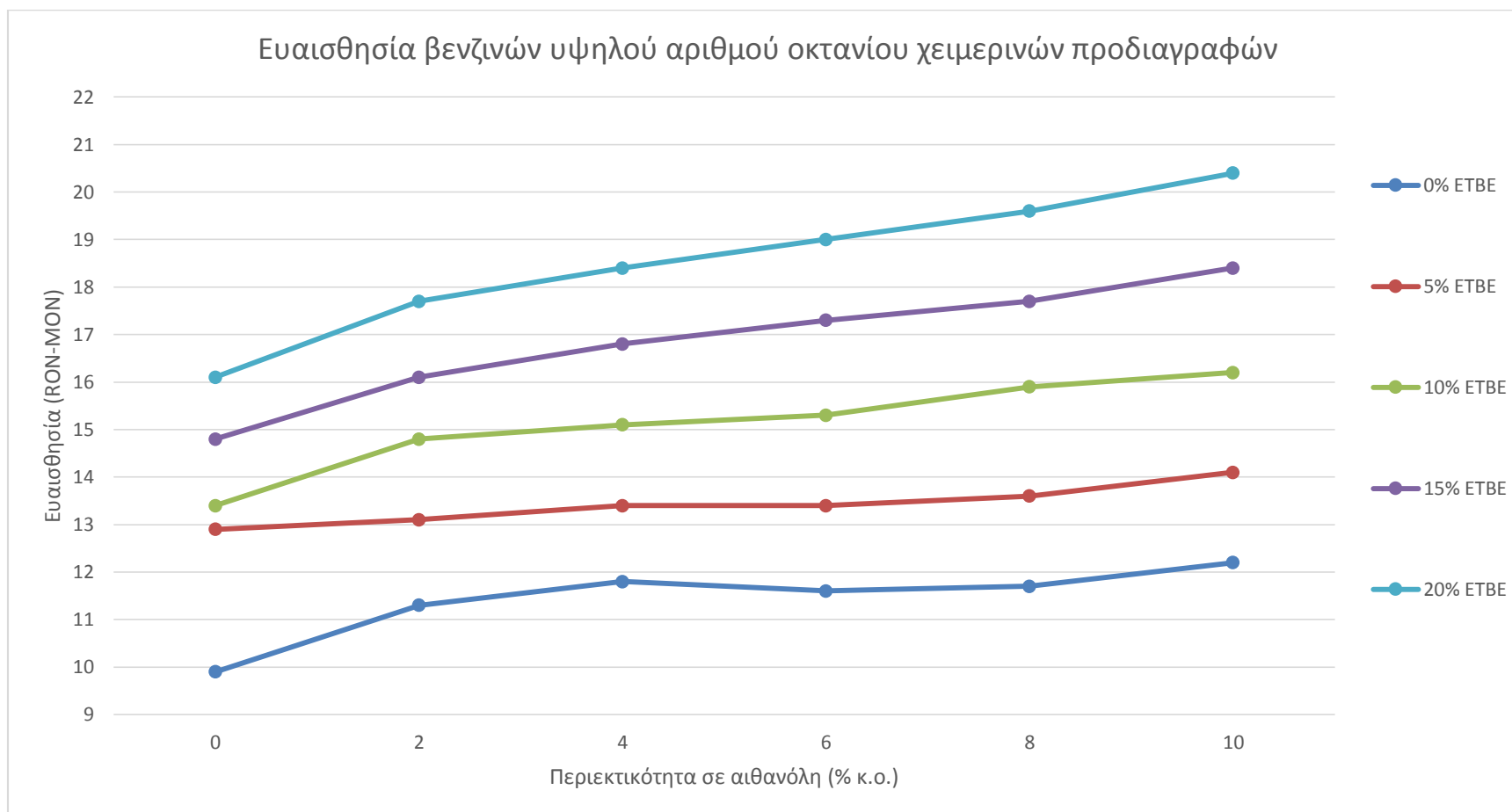
3. Ευαισθησία

3.1 Καλοκαιρινών προδιαγραφών



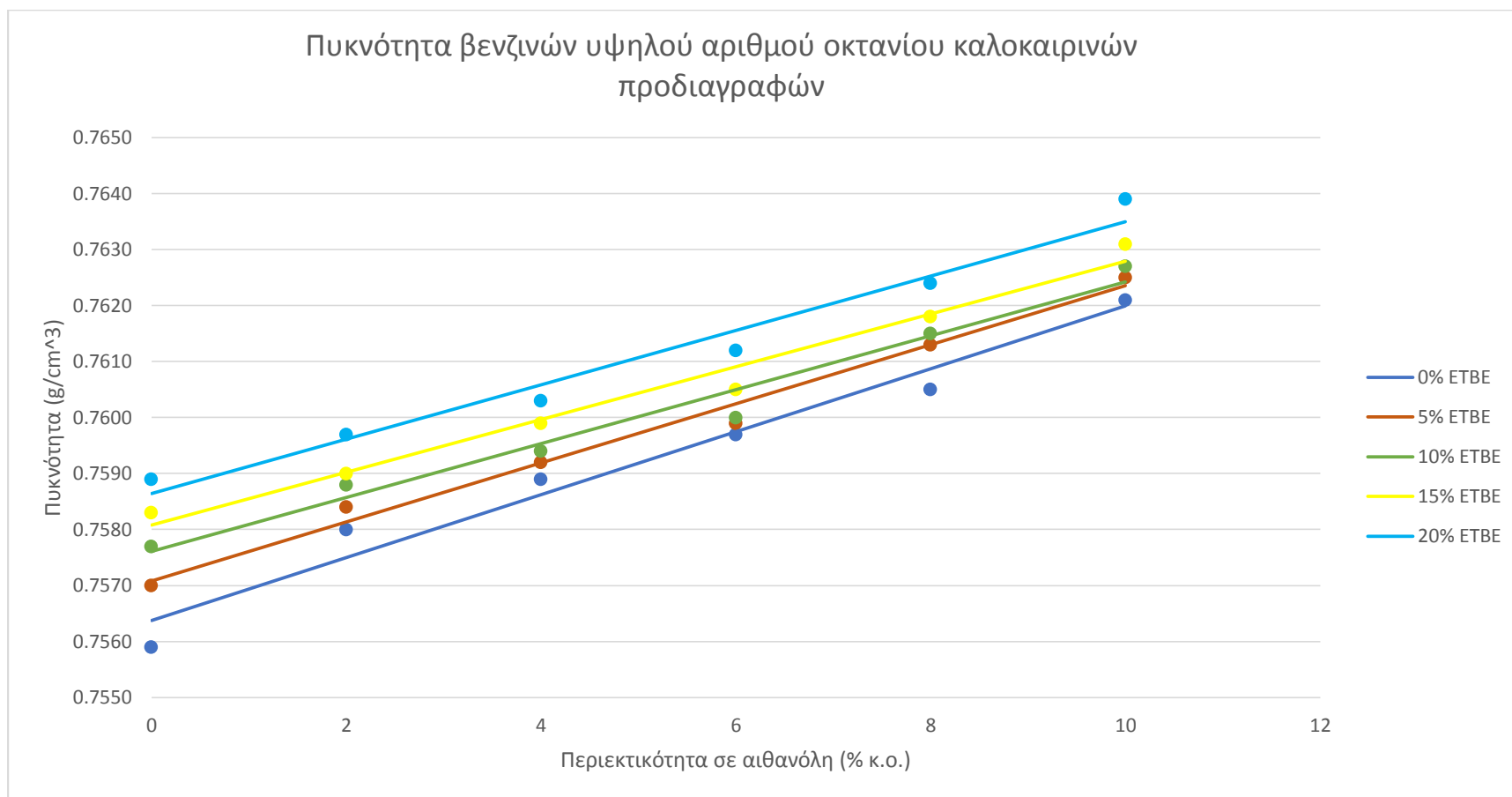
Παράρτημα Θ – Αριθμός οκτανίου

3.2 Χειμερινών προδιαγραφών



Παράρτημα Ι – Πυκνότητα

1. Καλοκαιρινών προδιαγραφών



Παράρτημα Ι – Πυκνότητα

2. Χειμερινών προδιαγραφών

