



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας IV  
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών  
Διαδικασιών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**Διπλωματική Εργασία:**

**«Επίδραση της Προσθήκης Αιθανόλης και  
ΕΤΒΕ στην Πτητικότητα των Συστατικών  
Ανάμιξης της Βενζίνης»**

**Σπουδαστής**

Αραμπατζής Βαλάντης

**Επιβλέπων**

Καρώνης Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2019



Πολλές φορές στην απλότητα κρύβεται και η μεγαλοπρέπεια



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας ολοκληρώνεται ένα πενταετές ταξίδι γνώσης και σημαντικών εμπειριών, μέσα από αρκετές δυσκολίες αλλά και πολύ όμορφες στιγμές. Με την ελπίδα να ευοδωθούν κάποια στιγμή οι προϋποθέσεις για συνέχεια των σπουδών στο επόμενο επιστημονικό επίπεδο, θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω αυτούς που συνετέλεσαν στο να φτάσω ως εδώ.

Καταρχάς οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, αναπληρωτή καθηγητή κ. Καρώνη Δημήτριο που μου εμπιστεύτηκε το εν λόγω θέμα, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του, τη βοήθειά του και πάνω απ' όλα την αμέριστη κατανόηση στο πρόσωπό μου.

Ευχαριστώ από καρδιάς την Δρ. Χείλαρη Δέσποινα για την καθοδήγηση, τις παρατηρήσεις της και τις επιστημονικές επισημάνσεις της καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, αφιερώνοντας χρόνο, με υπομονή, ηρεμία και ενδιαφέρον.

Την Δρ. Υπατία Ζαννίκου και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία.

Τους συμφοιτητές μου Ζυγκιρίδη Χρήστο, Κουτσοκώστα Νικόλαο, Φυτόπουλο Αντώνιο, Χουρδά Χρήστο και Ψαρράκη Ιάσονα για τη συνεργασία και τη βοήθεια σε όλη τη διάρκεια της φοίτησης στο ΕΜΠ.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ είναι για τη σύζυγό μου Ιωάννα, για την όλη στήριξή της, την αμέριστη συμπαράσταση και την υπομονή της κατά την διάρκεια των σπουδών μου και αφιερώνω σε αυτή και τον υιό μου Νικολάκη την εργασία αυτή, για τις ώρες που έλειπα από κοντά τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της προσθήκης EtOH και ETBE στην πτητικότητα των βασικών διυλιστηριακών κλασμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βενζίνης στο Διυλιστήριο της Motor Oil (Reformate, FCC, Alkylate, Dimate και Isomerate). Πιο συγκεκριμένα ελέγχθηκε η μεταβολή της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης σε τρεις περιπτώσεις: (α) αποκλειστική προσθήκη EtOH, (β) αποκλειστική προσθήκη ETBE και (γ) ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE.

Στην πρώτη περίπτωση, η προσθήκη EtOH στα πέντε εξετασθέντα κλάσματα, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης ατμών, λόγω των σχηματιζόμενων αζεότροπων ελαχίστου, η οποία έλαβε τη μέγιστη τιμή στην περιοχή 4-6% V/V EtOH. Στη συνέχεια η τάση ατμών σταθεροποιήθηκε παρουσιάζοντας μικρές αποκλίσεις μέχρι την περίπτωση προσθήκης 10% V/V EtOH, ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες παρατηρήθηκε μείωσή της. Η μεγαλύτερες μεταβολές καταγράφηκαν στα λιγότερο πτητικά κλάσματα (Reformate, Alkylate και FCC), λόγω περιεκτικότητά τους σε δραστικούς C7-C8 υδρογονάνθρακες (αρωματικούς, ισο-παραφινικούς και ολεφινικούς) και ακολούθησαν τα κλάσματα Isomerate και Dimate.

Όσον αφορά την καμπύλη απόσταξης, στα κλάσματα Reformate, FCC, Alkylate και Dimate μεταβλήθηκε κυρίως το προφίλ που περιγράφει την περιοχή κοντά στη μετωπική πτητικότητα (θερμοκρασία 80°C), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C) και σε μικρότερο βαθμό τη μέση (κλάσμα E100). Στο κλάσμα Isomerate το φαινόμενο ήταν λιγότερο έντονο.

Στη δεύτερη περίπτωση, η αποκλειστική προσθήκη ETBE στα κλάσματα, είχε ως αποτέλεσμα συμπεριφορά ανάλογη με την προσθήκη υδρογονάνθρακα με όμοια πτητικότητα και σημείο βρασμού όπως το ETBE. Έτσι δεν σχηματίζονται αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες. Επακόλουθα, η αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE προκάλεσε τη μείωση της τάσης ατμών για τα πτητικότερα κλάσματα (Isomerate, Dimate και FCC), ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τα λιγότερο πτητικά (Reformate και Alkylate) παρουσίασαν μικρές αποκλίσεις.

Η καμπύλη απόσταξης, στα κλάσματα Reformate, FCC, Alkylate και Dimate επηρεάστηκε κυρίως στο τμήμα της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100), διευκολύνοντας την απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων κλασμάτων. Αντιθέτως στο κλάσμα Isomerate παρατηρήθηκε αύξηση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, στο τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70).

Κατά τη ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE, παρατηρείται στους υδρογονάνθρακες η επίδραση και των δύο πρόσθετων. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις.

Στην πρώτη διαδικασία (δείγματα με 25%, 50%, 75% V/V EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων, για 3,7% V/V οξυγόνο στο δείγμα), οι τιμές της τάσης ατμών παρουσίασαν άνοδο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH. Όμως η προσθήκη ETBE είχε ως αποτέλεσμα οι τιμές της τάσης ατμών να είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH.

Όσον αφορά την επίδραση στην καμπύλη απόσταξης, παρατηρήθηκε για τα Reformate, FCC και Alkylate ταυτόχρονη διαφοροποίηση τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), όσο και στην πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Μέχρι τους 100°C, η πτητικότητα αυξήθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα ενώ από την άλλη, μετά τους 100°C, η πτητικότητα αυξήθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Στα κλάσματα Dimate και Isomerate επηρεάστηκε μόνο το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70).

Στην δεύτερη περίπτωση ταυτόχρονης προσθήκης EtOH και ETBE (δείγματα με 25%, 50%, 75% V/V EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων, για 3,7% V/V οξυγόνο στο δείγμα), η τάση ατμών επηρεάστηκε με όμοιο τρόπο όπως στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Όσον αφορά την καμπύλη απόσταξης, η μόνη διαφοροποίηση ήταν το γεγονός ότι η εναλλαγή στην επίδραση των οξυγονούχων πρόσθετων έγινε σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ήτοι στους 95°C αντί τους 100°C, λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE.

Στην τρίτη περίπτωση ταυτόχρονης προσθήκης EtOH και ETBE, έγινε προσθήκη EtOH σε ποσοστό 1% - 5% V/V σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE. Σε όλα τα κλάσματα, η τάση ατμών αυξήθηκε ή παρουσίασε τάση προς σταθεροποίηση με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH. Οι τιμές όμως της τάσης ατμών είναι κατά κύριο λόγο χαμηλότερες από τις αντίστοιχες χωρίς την προσθήκη EtOH. Όπως και στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH επηρεάζει εντονότερα τα λιγότερο πτητικά κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate.

Στις μικρές συγκεντρώσεις ETBE που εξετάστηκαν, η αύξηση του ποσοστού από 2,5% V/V σε 5% V/V, επηρέασε διαφορετικά το κάθε κλάσμα. Στα κλάσματα Reformate και Dimate η χαμηλή συγκέντρωση ETBE είναι αποτελεσματικότερη. Από την άλλη, το κλάσμα FCC, παρουσίασε την ίδια συμπεριφορά μόνο για την περίπτωση προσθήκης EtOH 1%V/V, ενώ στη συνέχεια οι τιμές της τάσης ατμών έμειναν πρακτικά αμετάβλητες. Το κλάσμα Alkylate παρουσίασε την αντίθετη συμπεριφορά, έστω και σε μικρό βαθμό (μεταβολή μικρότερη του 2,5%). Τέλος, στο κλάσμα Isomate, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, τόσο από 0% σε 2,5% V/V, όσο και από 2,5% σε 5% V/V, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών της τάσης ατμών.

Όσον αφορά δε την καμπύλη απόσταξης, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε ETBE, η αυξανόμενη προσθήκη EtOH επηρέασε τα κλάσματα σε όμοιο θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και σε εύρος ανακτήσεων, όπως και στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH. Παράλληλα, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE από 2,5% V/V σε 5% V/V, αύξησε το ποσοστό ανακτήσεων για τα κλάσματα Reformate, Dimate και Alkylate, ενώ τα κλάσματα FCC και Isomate παρουσιάστηκαν μικρές αποκλίσεις. Συνεπώς, για την προσθήκη EtOH από 0-5% V/V, η προσθήκη 2,5% V/V ETBE είναι περισσότερο αποτελεσματική σε σχέση με τη χρήση 5% V/V.

## **ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ**

Βενζίνη

Διυλιστηριακά κλάσματα

Κλάσμα αναμόρφωσης

Κλάσμα καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης

Κλάσμα αλκυλίωσης

Κλάσμα διμερισμού

Κλάσμα ισομερίωσης

Αιθανόλη

Αιθυλο-Τριποταγής Βουτυλαιθέρας

Πτητικότητα

Τάση ατμών

Καμπύλη απόσταξης

Μετωπική πτητικότητα

Μέση πτητικότητα

Αζεότροπα ελαχίστου



## **ABSTRACT**

In the context of this diploma thesis, the effect of the addition of EtOH and ETBE on the volatility of basic refinery fractions used at the Motor Oil Refinery was examined (Reformate, FCC, Alkylate, Dimate and Isomerate). More accurately the effects on the vapor pressure and the distillation curve were examined in three different cases: (a) exclusive addition of EtOH, (b) exclusive addition of ETBE and (c) addition of both EtOH and ETBE.

At the first part, the addition of EtOH at the five tested fractions, had as a result the increase in vapor pressure, reaching maximum at the range 4-6% V/V EtOH addition, due to the formation of minimum azeotrops. Yet for higher EtOH addition in the mixture, vapor pressure stabilized up to 10% V/V EtOH addition, while for greater EtOH addition vapor pressure was diminished. The greater increase was for the most volatile fractions, (Reformate, Alkylate and FCC), which contain the most potent C7-C8 hydrocarbons (aromatics, iso-paraffins and olefins), followed by Isomerate and Dimate fractions.

As regards the distillation curve, for Reformate, FCC, Alkylate and Dimate fractions mainly the profile close to front volatility of the distillation curve (temperature 80°C) was affected and at a lower level the middle volatility due to the fact that EtOH's boiling temperature is close to that point (78,4°C). For Isomerate fraction, this phenomenon was not that intense.

At the second part, only ETBE was added in the samples, which resulted in a behavior similar to a hydrocarbon with close volatility and boiling point. As a result, it did not formed azeotrops with hydrocarbons. As a result, the increase in ETBE proportion resulted in the decrease of vapor pressure for the most volatile fractions (Isomerate, Dimate and FCC), while the less volatile fractions (Reformate and Alkylate) were practically not affected.

As regards distillation curve, for Reformate, FCC, Alkylate and Dimate fractions, the average volatility section (E100 fraction) was mainly affected, making easier the distillation of middle and heavier hydrocarbons. On the other hand, for Isomerate fraction, distillation temperatures on the front volatility section (E70 fraction) increased for higher ETBE addition.

At the experimental procedure of both EtOH and ETBE addition, the impact of both oxygenates is observed. Three different cases were tested.

At the first one (samples with 25%, 50%, 75% V/V EtOH at total oxygenates for 3,7% V/V oxygen in the sample), vapor pressure increased for higher EtOH addition. However, ETBE addition had positive results, as vapor pressure was lower than that in case of exclusive EtOH addition.

For Reformate, FCC and Alkylate, the distillation curve changed both for front (E70 fraction) and heavier hydrocarbons volatility profile. Upon 100°C, volatility increased with the increase of EtOH ratio, while on the other hand, after 100°C, volatility increased with the increase of ETBE ratio. For Dimate and Isomerate only front volatility profile was affected (E70 fraction).

At the second case of both EtOH and ETBE addition, (samples with 25%, 50%, 75% V/V EtOH at total oxygen of oxygenates, for 3,7% V/V oxygen in the sample), vapor pressure for all five distillation fractions was affected at the same way with the previous experimental procedure. As far as the distillation curve is concerned, the only difference was the fact that the change of the oxygenate impact was detected at 95°C other than 100°C, due to higher ETBE content in the samples.

At the third case of both EtOH and ETBE addition, EtOH was added at the range of 1% - 5% V/V at samples with 2,5% or 5% V/V ETBE. Vapor pressure of all

the samples increased or stabilized, for higher proportion of EtOH at the sample, affecting mostly the less volatile fractions. Samples vapor pressure was mainly lower than that of the samples without EtOH addition. Similar to the experimental case of exclusive EtOH addition, the increase in the EtOH proportion affects mostly the less volatile components Reformate, FCC and Alkylate.

At the low ETBE concentrations examined, the increase in ETBE proportion affected its fraction at a different way. For Reformate and Dimate, vapor pressure was lower for 2,5% V/V ETBE compared with samples with 5% V/V. As a result for this fractions 2,5%V/V ETBE proportion is more effective. On the other hand, FCC fraction, had a similar behavior only for sample with 1% V/V EtOH, while for higher proportions vapor pressure was practically the same. Alkylate fraction, had the opposite behavior, but at a low degree (less than 2,5% difference). Finally for Isomate. Finally for Isomate, the increase in ETBE proportion, from 0% V/V to 2,5% V/V and from 2,5% V/V to 5% V/V diminished vapor pressure.

As far as the distillation curve is concerned, due to low ETBE proportions, the increase in EtOH proportion, affected the samples at a similar temperature and recovery range, as in samples with exclusive EtOH addition. Moreover, the increase of ETBE proportion, from 2,5% V/V to 5% V/V increased the recovery for Reformate, Dimate and Alkylate, while for FCC and Isomate, small differences were observed. As a result, for EtOH addition from 0%-5%V/V, 2,5% V/V ETBE addition is more effective.

## **KEY WORDS**

Gasoline

Refinery fractions

Reformate fraction

Fluid-Bed Catalytic Cracking fraction

Alkylate fraction

Dimate fraction

Isomerase fraction

Ethanol

Ethyl-Tertiary-Butyl Ether

Volatility

Vapor pressure

Distillation curve

Front volatility

Average volatility

Minimum temperature azeotropes

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ BENZΙΝΗΣ .....	15
1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	15
1.2	BENZΙΝΗ.....	15
1.3	ΤΥΠΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗ BENZΙΝΗ .....	16
1.4	ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ.....	16
1.4.1	ΚΛΑΣΜΑ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ – REFORMATE (REF) .....	17
1.4.1.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	17
1.4.1.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	17
1.4.1.3	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	17
1.4.2	ΚΛΑΣΜΑ ΑΛΚΥΛΙΩΣΗΣ – ALKYLATE (ALK) .....	18
1.4.2.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	18
1.4.2.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	19
1.4.2.3	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	19
1.4.3	ΚΛΑΣΜΑ ΙΣΟΜΕΡΙΩΣΗΣ – ISOMERATE (ISO) .....	20
1.4.3.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	20
1.4.3.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	20
1.4.3.3	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	20
1.4.4	ΚΛΑΣΜΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ - FUID-BED CATALYTIC CRACKING (FCC).....	21
1.4.4.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	22
1.4.4.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	22
1.4.4.3	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	22
1.4.5	ΚΛΑΣΜΑ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΥ – DIMATE (DIM) .....	23
1.4.5.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	23
1.4.5.2	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	23
1.4.5.3	ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	23
2	ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (EtOH).....	24
2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	24
2.2	ΜΟΡΙΟ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ .....	24
2.3	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	25
2.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	26
2.4.1	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	26
2.4.1.1	ΕΜΜΕΣΗ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ .....	26

2.4.1.2	ΑΜΕΣΗ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ .....	27
2.4.2	ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	27
2.4.2.1	ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΠΡΩΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ.....	27
2.4.2.2	ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΓΕΝΙΑΣ .....	28
2.4.2.3	ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ .....	29
3	ΑΙΘΥΛΟΤΡΙΤΟΤΑΓΗΣ ΒΟΥΤΥΛΕΘΕΡΑΣ (ΕΤΒΕ).....	30
3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	30
3.2	ΜΟΡΙΟ ΕΤΒΕ .....	30
3.3	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	30
3.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ .....	32
4	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ .....	33
4.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	33
4.1.1	ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΟΤΗΤΑ .....	33
4.1.2	ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ.....	34
4.1.3	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ.....	35
4.1.4	ΣΥΣΤΑΣΗ.....	35
4.1.5	ΚΟΜΜΙΩΔΕΙΣ ΟΥΣΙΕΣ .....	35
4.1.6	ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ .....	36
4.2	ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ .....	36
4.2.1	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	36
4.2.2	ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ.....	37
4.2.3	ΛΟΓΟΣ ΑΤΜΩΝ - ΥΓΡΟΥ .....	39
5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΑΙΘΑΝΟΛΗ, ΕΤΒΕ) ΣΤΗ ΒΕΝΖΙΝΗ	39
5.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	40
5.1.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ....	40
5.1.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΕΤΒΕ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	42
5.1.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΕΤΒΕ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	43
5.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ.....	44
5.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ .....	44
5.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΕΤΒΕ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ	

5.2.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΕΤΒΕ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ.....	47
6	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	48
6.1	ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ .....	48
6.2	ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ .....	48
6.3	ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΜΕ ΣΥΣΚΕΥΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ....	49
6.4	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ – ΙΞΩΔΕΣ .....	50
7	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	50
7.1	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ.....	50
7.1.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ .....	50
7.1.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ .....	53
7.2	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΕΤΒΕ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ .....	59
7.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ .....	60
7.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ .....	62
7.3	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΑΙΘΑΝΟΛΗ & ΕΤΒΕ) .....	68
7.3.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ 25%, 50%, 75% (V/V) ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΕtOH & ΕΤΒΕ) .....	68
7.3.1.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	68
7.3.1.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ.....	71
7.3.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ 25%, 50%, 75% (V/V) ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΕtOH & ΕΤΒΕ).....	77
7.3.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	77
7.3.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ.....	80
7.3.3	ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ 2,5% Η' 5% V/V ΕΤΒΕ	86
7.3.3.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ.....	86
7.3.3.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ.....	90
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	94
9	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	98
10	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	101
10.1	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ «Α» .....	101

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1:	Χημικός τύπος αιθανόλης .....	25
Εικόνα 2:	Τρισδιάστατη απεικόνιση χημικού τύπου αιθανόλης.....	25

<b>Εικόνα 3:</b> Δεσμοί υδρογόνου (διακεκομμένες γραμμές) μεταξύ των μορίων της αιθανόλης [11] .....	25
Εικόνα 4: Προεπεξεργασία για τη θραύση του κυτταρικού τοιχώματος της λιγνινοκυτταρινουχικής βιομάζας [18] .....	28
Εικόνα 5: Απεικόνιση χημικού τύπου ETBE .....	30
Εικόνα 6: Τρισδιάστατη απεικόνιση χημικού τύπου ETBE.....	30
Εικόνα 7: Διάγραμμα εξάρτησης τάσης ατμών ETBE συναρτήσει της θερμοκρασίας [22].....	31
Εικόνα 8: Τυπική διάταξη διεργασίας παραγωγής ETBE [28].....	33
Εικόνα 9: Διάταξη μέτρησης τάσης ατμών κατά Reid [1] .....	37
Εικόνα 10: Διάγραμμα μεταβολής των ιδιοτήτων της βενζίνης σε σχέση με την μορφή της καμπύλης απόσταξης [1] .....	38
Εικόνα 11: Διαγράμματα επίδρασης στην τάση ατμών λόγω προσθήκης αιθανόλης σε διαφορετικά διυλιστηριακά κλάσματα [34].....	42
Εικόνα 12: Διαγράμματα τάσης ατμών με την προσθήκη οξυγονούχων πρόσθετων [28] .....	43
Εικόνα 13: Επίδραση της αυξανόμενης προσθήκης αιθανόλης στη μορφή της καμπύλης απόσταξης μιγμάτων αιθανόλης/βενζίνης [Πηγή Concawe 2011].....	45
Εικόνα 14: Διαγράμματα επίδρασης οξυγονούχων πρόσθετων στην καμπύλη απόσταξης [SAE 2009].....	47
Εικόνα 15: Διάταξη μέτρησης καμπύλης απόσταξης με τη συσκευή MINIDIS [45] ...	48
Εικόνα 16: Διάταξη μέτρησης τάσης ατμών με τη συσκευή MINIVAP [46].....	49
Εικόνα 17: Συσκευή GS-1000 της PetroSpec [47].....	49
Εικόνα 18: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) με προσθήκη αιθανόλης στα συστατικά ανάμιξης .....	51
Εικόνα 19: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης ατμών ( $\Delta$ RVP) λόγω προσθήκης αιθανόλης στα συστατικά ανάμιξης.....	52
Εικόνα 20: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformat/ EtOH .....	54
Εικόνα 21: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC/ EtOH .....	55
Εικόνα 22: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate/ EtOH .....	56
Εικόνα 23: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate/ EtOH .....	57
Εικόνα 24: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate/ EtOH.....	58
Εικόνα 25: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης ETBE στα συστατικά ανάμιξης .....	60
Εικόνα 26: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης ατμών ( $\Delta$ RVP) λόγω προσθήκης ETBE στα συστατικά ανάμιξης.....	61
Εικόνα 27: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformat/ ETBE .....	63
Εικόνα 28: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC/ ETBE .....	64
Εικόνα 29: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate/ ETBE.....	65
Εικόνα 30: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate/ ETBE .....	66
Εικόνα 31: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate/ ETBE .....	67
Εικόνα 32: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	69

Εικόνα 33: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών (ΔRVP) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	70
Εικόνα 34: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	72
Εικόνα 35: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	73
Εικόνα 36: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	74
Εικόνα 37: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	75
Εικόνα 38: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	76
Εικόνα 39: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του O <sub>2</sub> των οξυγονούχων.....	78
Εικόνα 40: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών (ΔRVP) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του O <sub>2</sub> των οξυγονούχων.....	79
Εικόνα 41: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων.....	81
Εικόνα 42: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων.....	82
Εικόνα 43: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων.....	83
Εικόνα 44: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων.....	84
Εικόνα 45: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων.....	85
Εικόνα 46: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% V/V ETBE.....	87
Εικόνα 47: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 5% V/V ETBE.....	87
Εικόνα 48: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών (ΔRVP) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% V/V ETBE.....	89
Εικόνα 49: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών (ΔRVP) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 5% V/V ETBE.....	89
Εικόνα 50: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE.....	91
Εικόνα 51: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE.....	92
Εικόνα 52: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE.....	92
Εικόνα 53: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE.....	93
Εικόνα 54: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE.....	94



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Αιθανόλης .....	25
Πίνακας 2: Φυσικοχημικές Ιδιότητες ETBE .....	31
Πίνακας 3: Ιδιότητες κύριων οξυγονούχων πρόσθετων [1] .....	39
Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες και σύσταση διυλιστηριακών κλασμάτων .....	50
Πίνακας 5: Δείγματα για την μελέτη της προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων (EtOH & ETBE).....	68
Πίνακας 6: Συγκριτικά αποτελέσματα τιμών τάσης ατμών για δείγματα με 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων (EtOH & ETBE) .....	69
Πίνακας 7: Δείγματα για την μελέτη της προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων (EtOH & ETBE) .....	77
Πίνακας 8: Συγκριτικά αποτελέσματα τιμών τάσης ατμών για δείγματα με 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων.....	78
Πίνακας 9: Συγκριτικά αποτελέσματα τιμών τάσης ατμών λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% ETBE .....	88
Πίνακας 10: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate με EtOH .....	101
Πίνακας 11: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC με EtOH.....	102
Πίνακας 12: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate με EtOH.....	103
Πίνακας 13: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate με EtOH.....	104
Πίνακας 14: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomate με EtOH .....	105
Πίνακας 15: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate με ETBE .....	106
Πίνακας 16: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC με ETBE .....	106
Πίνακας 17: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate με ETBE .....	107
Πίνακας 18: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate με ETBE .....	107
Πίνακας 19: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomate με ETBE.....	108
Πίνακας 20: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.....	108
Πίνακας 21: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων .....	109
Πίνακας 22: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων .....	109
Πίνακας 23: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων .....	110
Πίνακας 24: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων .....	110
Πίνακας 25: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων .....	111
Πίνακας 26: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων .....	111

Πίνακας 27: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων .....	112
Πίνακας 28: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων .....	113
Πίνακας 29: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων .....	113
Πίνακας 30: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE .....	115
Πίνακας 31: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE .....	116
Πίνακας 32: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE .....	117
Πίνακας 33: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Akylate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE .....	118
Πίνακας 34: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE .....	119

## **1 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ**

### **1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και η κατανάλωση ενέργειας ανά κάτοικο έχουν οδηγήσει στη συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια. Η ζήτηση αυτή καλύπτεται σχεδόν αποκλειστικά από ορυκτά καύσιμα, ενώ μόνο το 10% προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, γεγονός το οποίο έχει επιπτώσεις τόσο στις τιμές των καυσίμων όσο φυσικά και στο περιβάλλον, λόγω των αερίων εκπομπών. Παράλληλα, οι γεωπολιτικές καταστάσεις στα πετρελαιοπαραγωγά κράτη και η διαθεσιμότητα των ορυκτών κοιτασμάτων πετρελαίου, δυσχεραίνουν τα φαινόμενα αυτά [1,2].

Ιδιαίτερα στον τομέα των μεταφορών, τα καυσαέρια των μηχανοκίνητων οχημάτων συμβάλλουν σημαντικά στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω της περιεκτικότητά τους σε NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> και CO<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό οδήγησε τις κυβερνήσεις πολλών χωρών να υιοθετήσουν νέους κανονισμούς που στοχεύουν πρώτον σε μια δραστική μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και δεύτερον στη μείωση των εκπομπών αυτών, σύμφωνα και με όσα προβλέπονται στο πρωτόκολλο του Κιότο.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) έχει υψηλό επίπεδο ενεργειακής εξάρτησης, ιδιαίτερα στον τομέα των μεταφορών, ο οποίος αντιπροσωπεύει σχεδόν το ένα τρίτο (31,5%) της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας των κρατών μελών. Οι απαιτήσεις αυτές καλύπτονταν για πολλά χρόνια αποκλειστικά (περίπου 95%) από τα ορυκτά καύσιμα [3].

Ενάντια στην παραπάνω κατάσταση η ΕΕ, βάση της Οδηγίας 2003/30/ΕΚ, όρισε ως στόχο το 5.75% των καυσίμων μεταφορών να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές από το 2011, ενώ βάση της Οδηγίας 2009/28/ΕΚ το ποσοστό αυτό αυξάνεται σε 10% μέχρι το 2020. Επιπρόσθετα, έχουν θεσπιστεί κανονισμοί που επιτρέπουν τα βιοκαύσιμα και τα ανανεώσιμα πρόσθετα στα καύσιμα. Ειδοποιός διαφορά έναντι των ορυκτών καυσίμων αποτελεί το γεγονός ότι τα βιοκαύσιμα έχουν τη δυνατότητα μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και παράλληλα η πρώτη τους ύλη είναι συνεχώς διαθέσιμη.

### **1.2 ΒΕΝΖΙΝΗ**

Η βενζίνη αποτελεί το κύριο καύσιμο κίνησης. Είναι ένα μίγμα από υδρογονάνθρακες της τάξης C<sub>4</sub> ως C<sub>12</sub> και με όρια απόσταξης στην περιοχή 30°C ως 210 °C [1,2].

Λόγω των προδιαγραφών των σύγχρονων κινητήρων, οι βενζίνες παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες εντός του διυλιστηρίου. Οι διεργασίες αυτές αφορούν μονάδες μετατροπής και μικρό μόνο ποσοστό της βενζίνης προέρχεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη. Στόχος του τελικού προϊόντος είναι να έχει ικανοποιητική συμπεριφορά όταν χρησιμοποιείται σε ένα όχημα υπό διαφορετικές συνθήκες οδήγησης.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σύμφωνα με τις ευρωπαϊκές και διεθνείς οδηγίες υπάρχει στροφή προς τα βιοκαύσιμα και στα πρόσθετα από ανανεώσιμες πηγές. Στην περίπτωση της βενζίνης, το κύριο βιοκαύσιμο είναι η βιοαιθανόλη, δηλαδή αιθανόλη που προέρχεται από βιολογικές πρώτες ύλες και το ETBE – (Ethyl Tert-Butyl Ether) ως παράγωγο της αιθανόλης (~40% ανανεώσιμο). Βέβαια, τα περισσότερα ελαφρά οχήματα που κατασκευάζονται σήμερα παγκοσμίως, δεν έχουν τεχνολογία να λειτουργήσουν με καθαρή βιοαιθανόλη ως κύριο καύσιμο και για το λόγο αυτό αναμιγνύονται με βενζίνη.

Σύμφωνα με την Οδηγία 2009/30/EC της Ε.Ε. για την ποιότητα των καυσίμων (Fuel Quality Directive, FQD), βάση και της Οδηγίας 2009/28/EC επιτρέπεται η ανάμιξη αιθανόλης έως και 10 % V/V (E10). Επιπλέον, σύμφωνα με την τελευταία αναθεώρηση του προτύπου EN 228 για την αμόλυβδη βενζίνη (EN 228:2012), παρέχεται η δυνατότητα αύξησης του ποσοστού χρήσης οξυγονούχων πρόσθετων σε αυτή, σε 3,7% (m/m) από 2,7% (m/m) που ήταν παλαιότερα.

Στην Ελλάδα μέχρι σήμερα η αγορά δεν έχει υποδεχτεί την βιοαιθανόλη στον τομέα των καυσίμων. Σύμφωνα ήδη με την προηγούμενη Οδηγία (2003/30/EC) έπρεπε μέχρι το τέλος του 2010 το 5,75% V/V της εγχώριας βενζίνης να είχε υποκατασταθεί από βιοαιθανόλη ή από άλλο συμβατό ανανεώσιμο καύσιμο, παρόλο που είχαν δοθεί κίνητρα στην αγορά προς την κατεύθυνση αυτή.

### **1.3 ΤΥΠΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗ ΒΕΝΖΙΝΗ**

Οι βενζίνη αποτελεί μίγμα διαφόρων τύπων υδρογονάνθρακων, οι οποίοι βρίσκονται σε διαφορετικά ποσοστά στα διάφορα συστατικά ανάμιξης. Οι βασικότερες τέτοιες κατηγορίες είναι οι ολεφίνες, τα ναφθένια, τα αρωματικά και οι παραφίνες.

#### **(1) ΟΛΕΦΙΝΕΣ**

Αποτελούν άκυκλους, ακόρεστους (δηλαδή με διπλούς ή παραπάνω δεσμούς) υδρογονάνθρακες (αλκένια, αλκίνια, αλκαδιένια), οι οποίες αν και δεν υπάρχουν στο αργό πετρέλαιο, παρά ταύτα παράγονται κατά τις διεργασίες πυρόλυσης.

Είναι ασταθείς ενώσεις, με υψηλή πτητικότητα και αυξημένη τάση για πολυμερισμό συμπύκνωση και δημιουργία αδιαλύτων κομμιωδών ενώσεων. Δεν ευνοούν τη δημιουργία καυσίμων υψηλής σταθερότητας, αν και εμφανίζουν καλύτερη αντικροτική ικανότητα σε σχέση με τους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

#### **(2) ΝΑΦΘΕΝΙΑ**

Ή αλλιώς κυκλοαλκάνια, αποτελούν κορεσμένους υδρογονάνθρακες με ένα δακτύλιο.

#### **(3) ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ**

Κυκλικοί υδρογονάνθρακες που διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: το βενζόλιο και τις φαινόλες.

#### **(4) ΠΑΡΑΦΙΝΕΣ**

Ή απλούστερα κεριά. Αποτελούν αλκάνια, κανονικά ή ισοαλκάνια, δηλαδή κορεσμένοι άκυκλοι (αλειφατικοί) υδρογονάνθρακες.

### **1.4 ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ**

Αποτελούν τα κλάσματα τα οποία αναμειγνύονται για την παραγωγή βενζινών. Προκύπτουν μετά από διεργασίες μετατροπής που σαν στόχο έχουν την αναδιάταξη του μορίου ώστε να βελτιωθεί ο αριθμός οκτανίου του.

Επειδή η νάφθα από την ατμοσφαιρική απόσταξη (Straight Run Naphtha) έχει πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα, η ποσότητά της νάφθας που περιέχεται στη βενζίνη είναι πολύ μικρή. Επομένως, η ανάγκη για τα κλάσματα διεργασιών μετατροπής είναι επιτακτική, δεδομένων των υψηλών απαιτήσεων των σύγχρονων κινητήρων και των αυστηρών οδηγιών για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την Ευρωπαϊκή και κείμενη νομοθεσία. Έτσι στο διυλιστήριο, υπάρχει συνεχής προσπάθεια επεξεργασίας των βαρύτερων κλασμάτων, προς σχηματισμό ελαφρύτερων που έχουν και υψηλότερη τιμή [1].

Οι βασικές διεργασίες μετατροπής είναι η αναμόρφωση, η ισομερίωση, η αλκυλίωση, ο πολυμερισμός (διμερισμός) και η καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης.

#### **1.4.1 ΚΛΑΣΜΑ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ – REFORMATE (REF)**

##### **1.4.1.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Αποτελεί προϊόν διεργασιών αναμόρφωσης (reforming) της βαριάς νάφθας (C7-C10 υδρογονάνθρακες), όπου παραφίνες και ναφθένια μετατρέπονται σε αρωματικά. Η νάφθα γενικά αποτελεί το 15%-30% (w/w) του αργού πετρελαίου και το σημείο ζέσεως είναι μεταξύ 30 °C και 200 °C. Αποτελείται από C5-C10 υδρογονάνθρακες και πλην των παραφινών και των ναφθενίων, περιέχει ολεφίνες, νερό και μεταλλικά στοιχεία (νικέλιο, βανάδιο κ.α).

Το κλάσμα αναμόρφωσης χρησιμοποιείται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου (αρχικός RON≈50, τελικός≈100), χωρίς να μεταβάλλεται το εύρος του σημείου ζέσεως. Μελλοντικός στόχος του διυλιστηρίου είναι ο περιορισμός της χρήσης του κλάσματος αναμόρφωσης.

##### **1.4.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα, με υψηλές τιμές RON και MON, καθώς και μικρή πτητικότητα. Έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της τροφοδοσίας [4]. Παρόλα αυτά, η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε αρωματικές ενώσεις αποτελεί μειονέκτημα, λόγω υψηλότερης τοξικότητας (π.χ βενζόλιο) και υψηλότερων εκπομπών κατά τη χρήση του κλάσματος σε κινητήρες.

##### **1.4.1.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

Οι βασικές αντιδράσεις στις διεργασίες αναμόρφωσης είναι οι κάτωθι:

- (1) Αφυδρογόνωση ναφθενίων προς σχηματισμό αρωματικών και υδρογόνου
- (2) Ισομερισμός κανονικών παραφινών
- (3) Ισομερισμός ναφθενίων
- (4) Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών προς αρωματικά
- (5) Υδρογονοπυρόλυση

Από πλευράς ευκολίας αναμόρφωσης, οι ναφθενικές ναφθες αναμορφώνονται ευκολότερα από τις παραφινικές νάφθες.

Στις διεργασίες αναμόρφωσης έχουμε ενδόθερμες αντιδράσεις κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης, σε πίεση 10-20 atm και θερμοκρασία 500°C. Χρησιμοποιείται όξινος καταλύτης πλατίνας (Pt) σε φορέα αλούμινας (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), όπου είτε έχει προστεθεί αλογόνο στην Pt είτε SiO<sub>2</sub> στην Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Η τυπική διεργασία αναμόρφωσης έχει ως εξής:

(1) Κλασμάτωση νάφθας, σε ελαφριά (C5-C6 υδρογονάνθρακες) και βαριά (C7-C10 υδρογονάνθρακες).

(2) Η βαριά οδηγείται προς αναμόρφωση και η ελαφριά προς ισομερίωση αφού η διεργασία αναμόρφωσης είτε δεν είναι εφικτή στην ελαφριά νάφθα (C5 υδρογονάνθρακες) είτε θα οδηγούσε στην παραγωγή ανεπιθύμητων ενώσεων, όπως το βενζόλιο (C6 υδρογονάνθρακες). Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, καθώς η μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο είναι σε κλάσματα με υψηλότερα σημεία ζέσεως [4].

(3) Προθέρμανση της τροφοδοσίας λόγω του ενδόθερμου της αντίδρασης.

(4) Λήψη προϊόντος αναμόρφωσης και παράλληλη παραγωγή υδρογόνου (3%) και υγραερίων (10-15%).

Υπάρχει πληθώρα ερευνών και μελετών πάνω στη διεργασία αναμόρφωσης, η οποία μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις διαφορετικούς τομείς [5]:

(1) Εξεύρεση του κατάλληλου καταλύτη.

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι συνήθως όξινος και αποτελείται από πλατίνα (Pt), για την κατάλυση των αντιδράσεων υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης, σε φορέα αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) για την κατάλυση των αντιδράσεων ισομερίωσης και κυκλοποίησης.

Για την επίτευξη της βέλτιστης λειτουργίας απαιτείται εξισορρόπηση των λειτουργιών λόγω της Pt και αυτών που συντελούνται λόγω της αλούμινας, ώστε να καθυστερείται η απενεργοποίηση του καταλύτη και να βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα και το εύρος των αντιδράσεων. Για το λόγο αυτό γίνεται προσθήκη και στα δύο τμήματα του καταλύτη διαφόρων ενώσεων. Στην αλούμινα προστίθεται  $SiO_2$  ή χλωριώνεται. Τέλος στην Pt προστίθενται ένα συστατικό (δυναμικό μίγμα, όπως Pt-Re, Pt-Sn, Pt-Ir, Pt-In, Pt-Ge) ή δύο (τριαδικό μίγμα, όπως Pt-Re-Ge, Pt-Re-Sn, Pt-Re-Ir, Pt-Ir-Ge, Pt-Ir-Sn, Pt-Sn-In), είτε τροποποιείται ο καταλύτης ως προς το σχήμα ή τη γεωμετρία.

(2) Μελέτη της κινητικής.

Επειδή η νάφθα έχει ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών ενώσεων, διενεργούνται διάφορες αντιδράσεις υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης και είναι πολύπλοκη η εξαγωγή ενός μοντέλου που θα μπορεί να τις προβλέψει.

Ενώ ένα απλό μοντέλο (που περιέχει μικρό αριθμό ενώσεων) δεν είναι αντιπροσωπευτικό, η ανάπτυξη ενός πολύ αναλυτικού, απαιτεί μεγάλο αριθμό πειραμάτων και κατ' επέκταση είναι διαδικασία χρονοβόρα και κοστοβόρα. Για το λόγο αυτό προτιμώνται μοντέλα τα οποία παρά την απλότητά τους μπορούν να προβλέψουν ικανοποιητικώς το τελικό αποτέλεσμα.

(3) Μελέτη μοντέλου αδρανοποίησης του καταλύτη.

Η αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων αναμόρφωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δραστηριότητα του καταλύτη. Ο καταλύτης εξαιτίας φυσικοχημικών αλλαγών αδρανοποιείται σταδιακά εξαιτίας, δηλητηρίασης λόγω θραύσης/διάβρωσης, ρόφησης ακαθαρσιών, απώλεια της ενεργούς επιφάνειας και απόθεσης κοκ. Από αυτές τις αιτίες μόνο η απόθεση κοκ μπορεί να ρυθμιστεί καθώς οι άλλες είναι μη αναστρέψιμες. Παρόλα αυτά ο καθαρισμός ενός ακριβούς μοντέλου είναι περίπλοκος καθώς εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως οι συνθήκες λειτουργίας, η ακριβής σύσταση της τροφοδοσίας και οι ιδιότητες του καταλύτη.

(4) Κατάλληλες ρυθμίσεις για τον αντιδραστήρα και τη διάταξη της διεργασίας.

Όσον αφορά τις κατάλληλες ρυθμίσεις του αντιδραστήρα αυτές σχετίζονται με το σχήμα και την κατεύθυνση της ροής της τροφοδοσίας. Έτσι έχουν προκύψει τέσσερις διαφορετικές ρυθμίσεις: (α) αυλωτός αντιδραστήρας αξονικής ροής, (β) αυλωτός αντιδραστήρας ακτινικής ροής, (γ) σφαιρικός αντιδραστήρας αξονικής ροής και (δ) σφαιρικός αντιδραστήρας ακτινικής ροής.

Τέλος, αναφορικά με τη διάταξη της διεργασίας, αυτή κατηγοριοποιείται βάση της μεθόδου ανάκτησης του καταλύτη που χρησιμοποιείται και είναι τριών ειδών: (α) μονάδα ημι-αναγέννησης (Semi-regenerative catalytic reformer, SRR), (β) μονάδα κυκλικής αναγέννησης (Cyclic catalytic reformer) και (γ) μονάδα συνεχούς αναγέννησης (Continuous catalyst regeneration reformer, CCR). Εξαιτίας της καλύτερης απόδοσης, οι μονάδες CCR είναι οι επικρατέστερες, ενώ οι παλαιότερες είτε μετατρέπονται σε CCR είτε λειτουργούν παράλληλα με αυτές.

## 1.4.2 ΚΛΑΣΜΑ ΑΛΚΥΛΙΩΣΗΣ – ALKYLATE (ALK)

### 1.4.2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Αποτελεί προϊόν διεργασιών αλκυλίωσης (alkylation), οι οποίες μετατρέπουν το ισοβουτάνιο και τις ελαφριές C3 και C4 ολεφίνες (κυρίως προπένιο και βουτυλένιο)

σε σύνθετες C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες (ισοπαραφίνες). Τα τελικά προϊόντα είναι υψηλότερης ποιότητας, καθώς έχει αυξηθεί ο αριθμός οκτανίου, ενώ με τη χρήση του ισοβουτανίου στην τροφοδοσία, αυξάνεται η παραγωγή βενζίνης από αέριους υδρογονάνθρακες. Υπάρχουν διάφοροι τύποι κλασμάτων αλκυλίωσης, βάση του συνδυασμού του τύπου των ολεφινών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους.

#### 1.4.2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

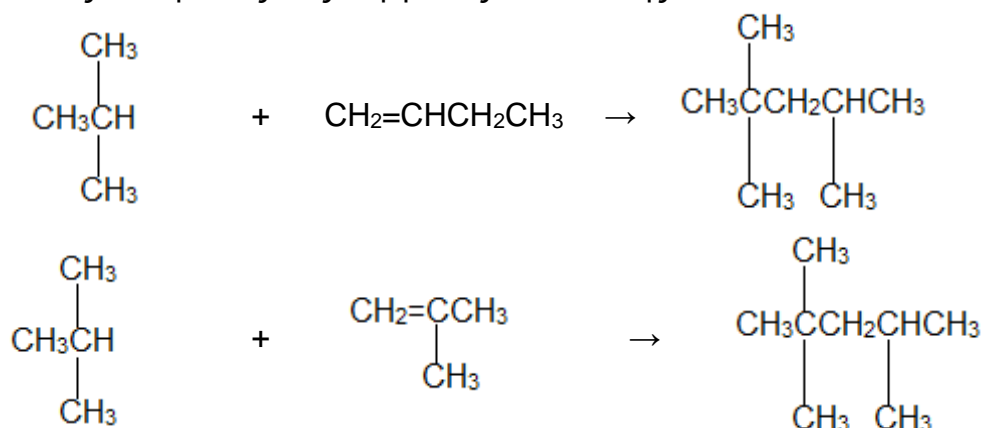
Προσδίδουν υψηλή αντικροτική ικανότητα (υψηλές τιμές RON και MON) και σταθερότητα (λόγω και της απουσίας ολεφινών) στην βενζίνη. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε αρωματικά, με τη χρήση τους περιορίζεται η περιεκτικότητα σε αρωματικά στο τελικό καύσιμο.

Αποτελεί κλάσμα υψηλής ποιότητας λόγω της απουσίας αρωματικών, ολεφινών, θείου και αζώτου, όμως η διαθεσιμότητά του δεν είναι μεγάλη (περίπου το 5-7% της συνολικής παραγόμενης βενζίνης) και επομένως δεν δύναται να αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τα υπόλοιπα συστατικά ανάμιξης.

Το κλάσμα αλκυλίωσης έχει ενδιάμεση πτητικότητα, η οποία είναι μικρότερη σε σύγκριση με το κλάσμα ισομερίωσης.

#### 1.4.2.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Οι βασικές αντιδράσεις στις διεργασίες αλκυλίωσης είναι οι κάτωθι:



Οι διεργασίες αλκυλίωσης, γίνονται σε υγρή φάση και διενεργούνται σε συνθήκες υψηλής πίεσης (περί τις 200atm) και χρησιμοποιούνται συνήθως δύο τύποι καταλυτών:

(1) Πυκνό θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), το οποίο απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες (5°C) και αλκυλιώνει μόνο C4 ολεφίνες.

(2) Πυκνό υδροφθόριο (HF), το οποίο αν και απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες (50°C), έχει τη δυνατότητα αλκυλίωσης C3 και C4 ολεφινών.

Η τυπική διεργασία αλκυλίωσης έχει ως εξής:

(1) Η τροφοδοσία είναι μίγμα βουτανίου/βουτενίου πλούσιο σε ισοβουτάνιο, σε αναλογία ισοβουτάνιο/ολεφίνες μεγαλύτερη του 4:1, ώστε να περιορίζεται ο πολυμερισμός των ολεφινών. Μία συνήθης πηγή είναι τα παραγόμενα αέρια από τη διεργασία καταλυτικής ρευστοαιώρησης (FCC).

(2) Το προϊόν της αντίδρασης οδηγείται σε διάταξη όπου διαχωρίζεται το αλκυλίωμα (τελικό προϊόν το ισοοκτάνιο), από το ισοβουτάνιο το οποίο επανατροφοδοτείται προς αντίδραση.

Η παραπάνω διεργασία είναι η επικρατούσα στις διεργασίες αλκυλίωσης, αν και παρουσιάζει μειονεκτήματα λόγω της τοξικότητας του HF, της μεγάλης ποσότητας

όξινων υπολειμμάτων όταν χρησιμοποιείται  $H_2SO_4$  [6] και της υψηλής κατανάλωσης καταλυτών. Εναλλακτικές λύσεις της παραπάνω διεργασίας είναι [7]:

(1) Η ιοντική αλκυλίωση σε υγρή φάση (ionic liquid catalysed), η οποία είναι ακόμη σε ανάπτυξη προκειμένου να ξεπεραστούν κυρίως ζητήματα που έχουν να κάνουν με τη βελτίωση της εκλεκτικότητάς της.

(2) Αλκυλίωση με χρήση στερεού καταλύτη [solid catalyst alkylation (SCA)], όπου έχουν μελετηθεί καταλύτες όπως Y-zeolites, LaX και LaY, η οποία αναιρεί τα προβλήματα ασφαλείας και διάβρωσης εξοπλισμού που προκαλεί η χρήση όξινων υγρών καταλυτών, αλλά από τις τεχνοοικονομικές μελέτες προκύπτει υψηλή κατανάλωση πρώτων υλών και υψηλό κόστος εξοπλισμού.

### **1.4.3 ΚΛΑΣΜΑ ΙΣΟΜΕΡΙΩΣΗΣ – ISOMERATE (ISO)**

#### **1.4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Στα σημερινά καύσιμα, για περιβαλλοντικούς λόγους και για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, υπάρχουν περιορισμοί ως προς την περιεκτικότητά τους σε βενζόλιο, ολεφίνες και αρωματικούς και βαριούς υδρογονάνθρακες. Όμως οι ολεφίνες και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν υψηλή αντικροτική ικανότητα, οπότε περιορίζοντάς τους σε μεγάλο βαθμό, μειώνεται η ποιότητα του καυσίμου. Στο πλαίσιο αυτό, τα προϊόντα των διεργασιών ισομερίωσης (isomerization) είναι ιδιαίτερα χρήσιμα [8].

Το κλάσμα ισομερίωσης, προκύπτει από διεργασίες ισομερίωσης, δηλαδή αντιδράσεων όπου διατηρείται ο αριθμός των ατόμων αλλά αλλάζει η χημική δομή. Στον ισομερισμό, οι ευθείας αλυσίδας παραφίνες (κανονικές παραφίνες) μετατρέπονται σε διακλαδισμένες (ισοπαραφίνες). Κύρια τροφοδοσία των μονάδων ισομερισμού είναι η ελαφριά νάφθα (C4 – C5 υδρογονάνθρακες) και περιέχει μικρό ποσοστό ολεφινών και αρωματικών. Στόχος της επεξεργασίας αυτής είναι η αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν δύναται να αναμορφωθεί.

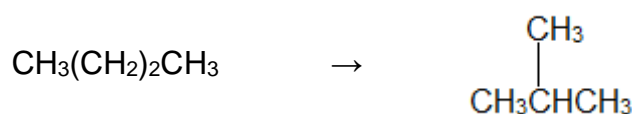
#### **1.4.3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Τα προϊόντα ισομερισμού, προσδίδουν ικανοποιητική αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα στη βενζίνη και στην περίπτωση της ελαφριάς νάφθας ο αριθμός οκτανίου αυξάνει κατά 10-20 μονάδες [9] (αρχικά αριθμός RON≈65, τελικός RON≈85). Έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της τροφοδοσίας [4]. Επιπλέον, λόγω του ότι δεν περιέχει αρωματικά, περιορίζεται η συνολική περιεκτικότητα σε αρωματικά στο τελικό καύσιμο. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της μικρής διαθεσιμότητάς του, δεν δύναται να αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τα υπόλοιπα συστατικά ανάμιξης.

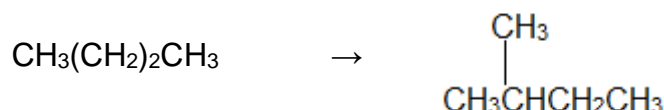
Το κλάσμα ισομερίωσης έχει υψηλότερη πτητικότητα σε σχέση με όλα τα προϊόντα ανάμιξης της βενζίνης, κυρίως εξαιτίας των C5 και C6 υδρογονανθράκων που περιέχει.

#### **1.4.3.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

Οι βασικές αντιδράσεις στις διεργασίες ισομερισμού είναι οι κάτωθι:







Οι διεργασίες ετερογενούς κατάλυσης χρησιμοποιούνται περισσότερο από αυτές τις ομογενούς, λόγω της υψηλότερης μετατροπής και της ευκολίας διαχωρισμού του καταλύτη, οπότε προκύπτουν τόσο οικονομικά (αναγέννηση – επαναχρησιμοποίηση καταλύτη) όσο και περιβαλλοντικά οφέλη.

Οι αντιδράσεις αυτές διενεργούνται συνήθως σε πίεση περί τις 20 atm και σε θερμοκρασίες περί τους 180°C στην περίπτωση του βουτανίου και 400°C για τις περιπτώσεις πεντανίου και εξανίου. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι όξινος και αποτελείται συνήθως από χλωριούχο αργίλιο, ενεργοποιημένο με άνυδρο υδροχλώριο σε φορέα αλουμίνας, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών που απαιτούνται, οι οποίες ευνοούν τις αντιδράσεις ισομερίωσης.

Η τυπική διεργασία ισομερισμού έχει ως εξής:

(1) Η τροφοδοσία, αφού ξηρανθεί και θερμανθεί, αναμιγνύεται με αέριο υδροχλώριο πριν την εισαγωγή στον αντιδραστήρα. Η τροφοδοσία αυτή προέρχεται είτε ως προϊόν της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης είτε ως παραπροϊόν άλλων μονάδων του διυλιστηρίου (π.χ. μονάδες συμπύκνωσης αερίων) [9]. Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, καθώς η μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο είναι σε κλάσματα με υψηλότερα σημεία ζέσεως [4].

(2) Ακολουθεί διάταξη διαχωρισμού όπου διαχωρίζεται το υδροχλώριο από το προϊόν της αντίδρασης και στη συνέχεια επανατροφοδοτείται (το υδροχλώριο) στον αντιδραστήρα της διεργασίας.

(3) Τέλος το προϊόν της αντίδρασης, οδηγείται σε διάταξη κλασμάτωσης, όπου διαχωρίζονται οι ισοπαραφίνες (τελικό προϊόν) από τις κανονικές παραφίνες που επανατροφοδοτούνται προς ισομερίωση.

Ακόμη, υπάρχουν και άλλοι τύποι καταλυτών που αναπτύχθηκαν για τις αντιδράσεις ισομερίωσης [8, 9] οι οποίες χρησιμοποιούν:

(1) Καταλύτες με βάση ζεόλιθο.

Οι καταλύτες αυτοί, αν και ο αριθμός οκτανίου των τελικών προϊόντων είναι μικρότερος από αυτά που προκύπτουν από τη χλωριωμένη αλουμίνα και απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες, εμφανίζουν μια σειρά άλλων πλεονεκτημάτων. Είναι περισσότερο ανθεκτικοί, αναγεννώνται ευκολότερα και έχουν μεγάλη διάρκεια (τουλάχιστον 10 έτη). Επιπλέον, εμφανίζουν χαμηλή εκλεκτικότητα στο σχηματισμό αερίων και μεγαλύτερη ανοχή σε επιμολύνσεις της τροφοδοσίας (νερό, αζωτούχες ενώσεις κ.α) σε σχέση με τη χλωριωμένη αλουμίνα.

(2) Καταλύτες μεταλλικών οξειδίων.

Τα τελικά προϊόντα από τις διεργασίες με αυτούς τους καταλύτες έχουν αριθμό οκτανίου παρόμοιο με αυτά που προκύπτουν από τη χλωριωμένη αλουμίνα. Δεν εμφανίζουν όμως ανοχή σε επιμολύνσεις της τροφοδοσίας όμοια με αυτή των καταλυτών με βάση το ζεόλιθο, ενώ παράλληλα απαιτούνται και υψηλότερες θερμοκρασίες.

(3) Συνδυασμός καταλυτών με βάση το ζεόλιθο και μεταλλικά οξείδια.

Αποτελούν τους πιο σύγχρονους καταλύτες ισομερίωσης, όπου οι αντιδράσεις διενεργούνται και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με υψηλή μετατροπή.

#### **1.4.4 ΚΛΑΣΜΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΚΛΙΝΗΣ - FLUID-BED CATALYTIC CRACKING (FCC)**

#### **1.4.4.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Η Μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοποιημένης Κλίνης [Fluid-Bed Catalytic Cracking (FCC)], αποτελεί τη μεγαλύτερη καταλυτική διεργασία σε παγκόσμιο επίπεδο και μία από τις κυριότερες διεργασίες μετατροπής ενός διυλιστηρίου. Από αυτή προκύπτει το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας της βενζίνης (30-40%) και παράλληλα παράγεται το κύριο μέρος του προπυλενίου για τη βιομηχανία πολυμερών [10] καθώς και βουτυλένιο για την παραγωγή αιθυλοτριτοταγή βουτυλαιθέρα (Ethyl-Tertiary-Butyl Ether, ETBE).

Στη διεργασία αυτή τα βαρύτερα και συνθετότερα μόρια υδρογονανθράκων που περιέχονται στο ρεύμα VGO πυρολύονται σε απλούστερα και ελαφρύτερα, με χρήση θερμότητας παρουσία. Οι βαριοί υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε ελαφρύτερα και πιο σημαντικά προϊόντα, με κύριο προϊόν τη νάφθα (≈50%) και το light cycle oil (≈20%). Παράλληλα παράγονται αέρια, heavy cycle oil και κοκ.

Τέλος, πριν τη χρήση του, απαιτείται η επεξεργασία του για την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων θειοφαινίων και βενζοθειοφαινίων. Παρόλο που οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις δεν περιέχονται στην τροφοδοσία, σχηματίζονται κατά την καταλυτική επεξεργασία ή από την αναδιάταξη και επανασυνδυασμό των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο παραχθέν κλάσμα FCC. Επειδή το κλάσμα αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της βενζίνης, είναι επακόλουθα και ο κύριος παράγοντας για την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε θείο (συνεισφορά 85-95%).

#### **1.4.4.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Προσδίδουν μέτρια αντικροτική ικανότητα και υψηλή αστάθεια, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε ολεφίνες και μέτριας περιεκτικότητάς τους σε αρωματικά, που προέρχονται από πυρόλυση των μακρών παραφινικών αλυσίδων [4]. Παρόλα αυτά δεν περιέχουν διολεφίνες, λόγω της παρουσίας του καταλύτη στην αντίδραση.

#### **1.4.4.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

Οι βασικές αντιδράσεις στις διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης είναι οι κάτωθι:

- (1) Υδρογόνωση ολεφινών
- (2) Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών

Από πλευράς δραστηριότητας η κατάταξη των υδρογονανθράκων είναι ολεφίνες> αλκυλοβενζόλια> ναφθένια> πολυμεθυλοαρωματικά> παραφίνες> αρωματικά χωρίς υποκαταστάτες. Μειονέκτημα της διεργασίας είναι το γεγονός ότι δεν δύναται να γίνει τροφοδοσία υπολείμματος, λόγω του ότι απενεργοποιείται καταλύτης.

Η αντίδραση διενεργείται σε χαμηλή πίεση (2-5 atm) σε θερμοκρασία 500°C-550°C Γίνεται χρήση ζεόλιθων ως καταλυτών και λαμβάνονται ως προϊόντα αέρια (3-8%), ναφθα (45-55%) και light cycle oil (14-30%) και heavy cycle oil (5-10%), περιορίζοντας την παραγωγή κοκ και ανεπιθύμητων αερίων.

Η τυπική διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης έχει ως εξής:

- (1) Εισαγωγή τροφοδοσίας στην κλίνη και ατμοποίηση. Περιέχεται σημαντική ποσότητα θείου καθώς προέρχεται από κλάσματα με υψηλότερα σημεία ζέσεως [4] (υπόλειμμα στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης, προϊόντα στήλης απόσταξης κενού).
- (2) Ανάμιξη τροφοδοσίας με καταλύτη, σε μορφή πολύ μικρών σωματιδίων.
- (3) Δημιουργία κλίνης καταλύτη εντός του αντιδραστήρα λόγω των ατμών της τροφοδοσίας.
- (4) Παραλαβή προϊόντων από την κορυφή.

(5) Κλασμάτωση των παραλαμβανομένων τελικών προϊόντων .

(6) Παραλαβή καταλύτη από σωλήνα εξόδου και κατεύθυνση αυτού προς αναγέννηση.

(7) Αποθείωση της παραχθείσας νάφθας, λόγω ύπαρξης θειοφαινείων και βενζοθειοφαινίων που παρήχθησαν κατά τη διεργασία.

Αξίζει να σημειωθεί πως παρόλο που οι μονάδες FCC λειτουργούν για πάνω από 75 χρόνια, υπάρχει ακόμη μεγάλο πεδίο έρευνας πάνω στη διεργασία αυτή. Η σύσταση των διαθέσιμων κοιτασμάτων καθώς και οι αλλαγές στις απαιτούμενες προδιαγραφές βενζίνης, οδηγούν στην ανάγκη υψηλής εκλεκτικότητας των αντιδράσεων

Τα θέματα έρευνας, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και βιομηχανικό επίπεδο, επικεντρώνονται κυρίως στους χρησιμοποιούμενους ζεόλιθους από διάφορες οπτικές [μοριακά κόσκινα (molecular sieves), δομή πορώδους) και οι νέες τεχνολογίες ευνοούν την ακριβέστερη μελέτη της ακριβούς δομής τους και της αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα. Παράλληλα η έρευνα στρέφεται και ως προς τη διεργασία αυτή καθαυτή και τις συνθήκες λειτουργίας, ώστε και να επιτυγχάνεται υψηλή εκλεκτικότητα, αλλά να αποφεύγεται η λήψη παραπροϊόντων (μείωση του παραγόμενου κοκ) [10].

#### **1.4.5 ΚΛΑΣΜΑ ΔΙΜΕΡΙΣΜΟΥ – DIMATE (DIM)**

##### **1.4.5.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Αποτελεί προϊόν διαδικασιών διμερισμού (dimerization) ή αλλιώς πολυμερισμού (polymerization) όπως αναφέρεται, για διεργασίες διυλιστηρίου, όπου οι ελαφριές C3-C5 αέριες ολεφίνες (προπυλένιο, βουτυλένιο) πολυμερίζονται προς παραγωγή διακλαδισμένων C8 υδρογονανθράκων (ισοοκτένιο).

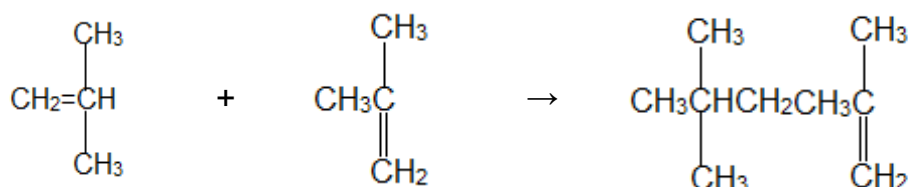
Η διεργασία διμερισμού, χρησιμοποιούνταν ευρέως το 1930-1940. Όμως, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς των κλασμάτων που προκύπτουν σε ολεφίνες και της ανταγωνιστικής χρήσης των κλασμάτων αλκυλίωσης, τα κλάσματα διμερισμού δεν χρησιμοποιούνται ευρέως. Παραμένουν όμως στις διεργασίες του διυλιστηρίου λόγω και του χαμηλού κόστους τους [6].

##### **1.4.5.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Το κλάσμα διμερισμού έχει υψηλή αντικροτική ικανότητα με αριθμούς οκτανίου RON=97 και MON=83. Βασικό στοιχείο τους όμως είναι η υψηλή περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες.

##### **1.4.5.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

Οι βασικές αντιδράσεις στις διεργασίες διμερισμού είναι οι κάτωθι:



Από πλευράς ευκολίας διμερισμού η κατάταξη των υδρογονανθράκων είναι ισοβουτένιο>κ-βουτένιο>προπυλένιο>αιθένιο. Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη και διενεργείται στην αέρια ή την υγρή φάση [11]. Χρησιμοποιούνται όξινοι καταλύτες με τους πιο διαδεδομένους να είναι:

(1) Το θειικό οξύ, οπότε οι αντιδράσεις διενεργούνται σε θερμοκρασία κοντά στους 80°C.

(2) Το φωσφορικό οξύ, όπου οι αντιδράσεις διενεργούνται σε θερμοκρασία κοντά στους 200°C και απαιτείται παράλληλα και προθέρμανση της τροφοδοσίας.

Η τυπική διεργασία διμερισμού έχει ως εξής:

(1) Μίγμα βουτανίου/βουτενίου ή προπυλενίου, εισέρχεται στον αντιδραστήρα.

(2) Τα προϊόντα εκπλένονται με καυστικό νατριο (NaOH), ώστε να εξουδετερωθούν τα όξινα συστατικά.

(3) Διάταξη κλασμάτωσης όπου διαχωρίζεται το παραχθέν ισοοκτένιο, από τους υδρογονάνθρακες που δεν αντέδρασαν, οι οποίοι επανατροφοδοτούνται.

(4) Το προϊόν δύναται να υδρογονωθεί προς σχηματισμό ισοοκτανίου.

Σημείο προσοχής της διεργασίας είναι ο έλεγχος της θερμοκρασίας της αντίδρασης, ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων πλην των επιθυμητών διμερών (π.χ έτερα ολιγομερή όπως τριμερή και τετραμερή). Τα παραπροϊόντα αυτά έχουν υψηλό μοριακό βάρος, χαμηλή πτητικότητα [11] και σημεία βρασμού υψηλότερα από αυτά της βενζίνης. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ελέγχεται με διάφορους τρόπους όπως, ο έλεγχος ροής της τροφοδοσίας ή ψύξη με ρεύμα ψυχρού προπτανίου ή ατμό [6].

Για το διμερισμό προπυλενίου, προς σχηματισμό ισοεξανίου, έχει αναπτυχθεί και διεργασία με χρήση στερεών μη ανακτώμενων καταλυτών. Χρησιμοποιείται καταλύτης φωσφιδίου του νικελίου (nickel-phosphine catalyst) με αλκύλια του αλουμινίου (aluminium alkyls) και οι αντιδράσεις διενεργούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση, έχοντας έτσι χαμηλότερο κόστος.

Τέλος, για το διμερισμό του ισοβουτενίου, μπορεί να γίνει χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής (π.χ. Indium-125 ή Indium-130) στους 75°C για 4ώρες (με προσθήκη πολικού συστατικού για αύξηση της εκλεκτικότητας) ή ακόμη και ζεόλιθων.

## **2 ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗ (EtOH)**

### **2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η αιθανόλη (αιθυλική αλκοόλη) η οποία προέρχεται από βιολογικές πρώτες ύλες (π.χ. ζύμωση) ή βιο-αιθανόλη, είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος αλκοόλης που χρησιμοποιείται στους βενζινοκινητήρες και γίνεται με δύο τρόπους:

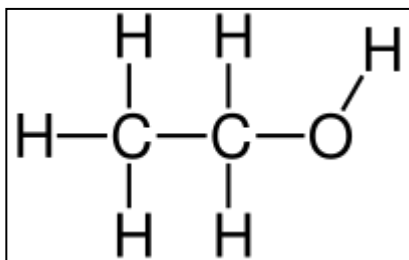
(1) Ως καύσιμο σε μίγμα με τη βενζίνη (ένυδρη αιθανόλη), αφού ληφθούν υπόψη οι απαραίτητες προϋποθέσεις μετατροπής των κινητήρων που θα την χρησιμοποιήσουν, μιας και τα περισσότερα ελαφρά οχήματα παγκοσμίως δεν έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουν καθαρή αιθανόλη.

(2) Ως πρόσθετο της βενζίνης (άνυδρη αιθανόλη), γεγονός το οποίο οδηγεί στην αύξηση του αριθμού οκτανίου και μείωση των εκπομπών αερίων ρύπων.

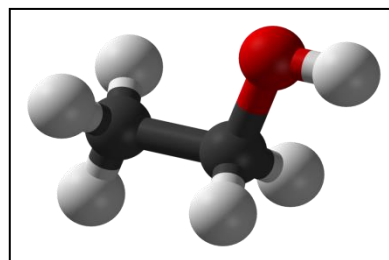
Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο αυτοκίνησης ξεκίνησε από τη Βραζιλία τη δεκαετία του 1930, δεδομένου και των δυνατοτήτων της χώρας στην παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω της μεγάλης παραγωγής ζαχαρότευλων. Στη συνέχεια η χρήση της εντάθηκε μετά τις δύο πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970.

### **2.2 ΜΟΡΙΟ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

Ο συντακτικός τύπος του μορίου της αιθανόλης είναι C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH. Ο χημικός της τύπος, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



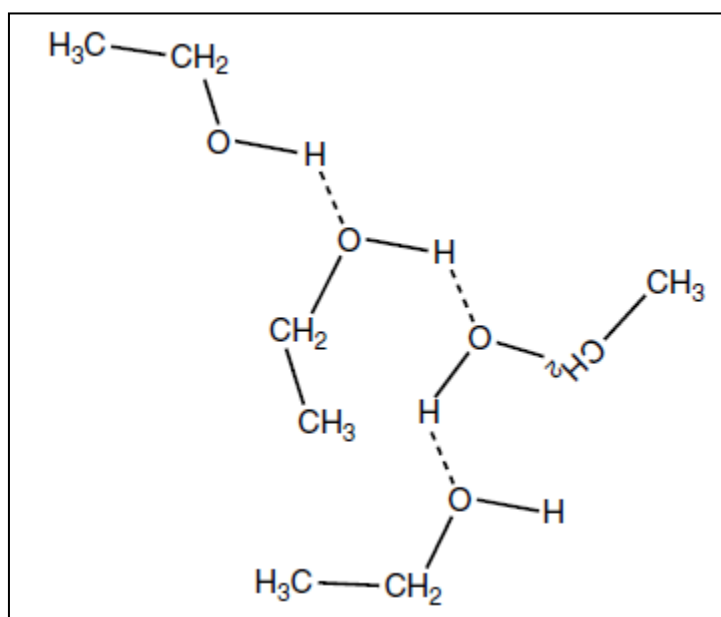
Εικόνα 1: Χημικός τύπος αιθανόλης



Εικόνα 2: Τρισδιάστατη απεικόνιση χημικού τύπου αιθανόλης

### 2.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η αιθανόλη, είναι στην υγρή φάση σε συνήθεις συνθήκες, άχρωμη και διαυγής, με χαρακτηριστική και ευχάριστη οσμή. Σε αραιό διάλυμα έχει μια γλυκιά γεύση, αλλά στη πιο συμπυκνωμένη μορφή της έχει γεύση που προκαλεί μια αίσθηση καψίματος Έχει μικρό μοριακό βάρος (46,07 g/mole) και είναι πλήρως αναμίξιμη με το νερό. Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες οφείλονται κυρίως στην ύπαρξη του υδροξυλίου, το οποίο προκαλεί πόλωση στο μόριο [11, 12]. Η πόλωση του μορίου δίνει στα μόρια της αιθανόλης μόνιμη διπολική ροπή, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα έντονες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων μέσω δεσμών υδρογόνου [11].



Εικόνα 3: Δεσμοί υδρογόνου (διακεκομμένες γραμμές) μεταξύ των μορίων της αιθανόλης [11]

Έχει υψηλούς αριθμούς οκτανίου (RON=123, MON =96) και έχει χαμηλό σημείο βρασμού (78,5°C). Είναι εύκολα βιο-διασπώμενη και μη τοξική για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Οι βασικές φυσικοχημικές ιδιότητές της φαίνονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Αιθανόλης

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Μοριακό Βάρος (g/mol)	46,07
Στοιχειακή Ανάλυση (% m/m)	
Άνθρακας	52,1
Υδρογόνο	13,1

Οξυγόνο	34,7
Αναλογία C/H	4
Πυκνότητα	
στους 15 °C (g/cm <sup>3</sup> )	794
στους 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	789
Τάση Ατμών Reid (RVP) στους 37.8 °C (kPa)	20
Σημείο Βρασμού (°C)	78,5
Σημείο Πήξης (°C)	-114
Ειδική Θερμότητα (kJ/kg°C)	2,51
Διαλυτότητα στους 20 °C	
Οξυγονούχο σε Νερό (% m/m)	100
Νερό σε Οξυγονούχο (% m/m)	100
Ιξώδες στους 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	0,83
Στοιχειομετρική Αναλογία Αέρα Καυσίμου	9
Λανθάνουσα Θερμότητα Εξάτμισης (MJ/kg)	0,84
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	26,64
Όρια Αναφλεξιμότητας στον Αέρα	
Κάτω Όριο (% V/V)	4,3
Άνω Όριο (% V/V)	19,0
Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης (°C)	363
Σημείο Ανάφλεξης, Κλειστό Δοχείο (°C)	13
Αριθμός Οκτανίου	
RON	123
MON	96
(RON+MON)/2	109,5

## 2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Η παραγωγή αιθανόλης μπορεί να γίνει με δύο γενικές μεθόδους:

- (1) Πετροχημικά, με σύνθεσή της από το αιθυλένιο (βιομηχανική αιθανόλη) και
- (2) Από βιολογικές πρώτες ύλες και διεργασίες (π.χ. μέσω ζύμωσης), οπότε μιλάμε για βιο-αιθανόλη, αν και δεν υπάρχει διαφοροποίηση στο μόριο της αιθανόλης σε σχέση με αυτό της πετροχημικής. Η βιο-αιθανόλη είναι 100% ανανεώσιμη και η χρήση της συμβάλει στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου, λόγω των χαμηλότερων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG).

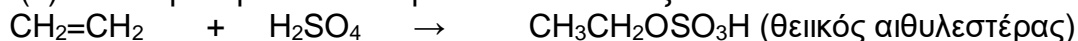
### 2.4.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗ

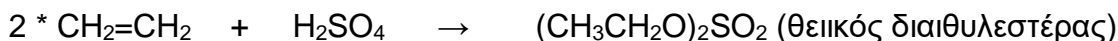
Η βιομηχανική αιθανόλη (πετροχημική παραγωγή) με χρήση αιθυλενίου, παράγεται με δύο μεθόδους, μέσω έμμεσης ή άμεσης ενυδάτωσης.

#### 2.4.1.1 ΕΜΜΕΣΗ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

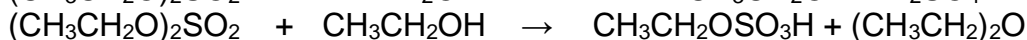
Υλοποιείται μέσω μηχανισμών εστεροποίησης – υδρόλυσης, με αρχική χρήση πυκνού θειικού οξέως (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) σε τρεις φάσεις:

- (1) Αντίδραση αιθυλενίου με πυκνό θειικό οξύ:





(2) Υδρόλυση θειικών αιθελεστέρων προς σχηματισμό αιθανόλης:



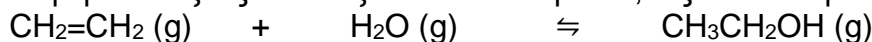
(3) Επανασυμπύκνωση του θειικού οξέος:

Μειονέκτημα της παραπάνω μεθόδου είναι τα προβλήματα διάβρωσης λόγω χρήσης του πυκνού θειικού οξέως, οι μεγάλες ποσότητες οξέως που απαιτούνται καθώς και οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις.

#### **2.4.1.2 ΑΜΕΣΗ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ**

Η μέθοδος αυτή πρωτοεμφανίστηκε το 1942 από την εταιρεία Shell, αντικαθιστώντας την έμμεση μέθοδο [14]. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη, εξώθερμη και υλοποιείται στους 250 – 300°C και 70 – 80 atm σε τρεις φάσεις:

(1) Αντίδραση, όπου πραγματοποιείται ενυδάτωση αιθυλενίου σε αέρια φάση, με χρήση φωσφορικού οξέος επί διοξειδίου του πυριτίου, ως καταλύτη:



(2) Ανάκτηση (recovery), όπου πραγματοποιείται παραγωγή ακεταλδεύδης λόγω της ύπαρξης και ακετυλενίου στην τροφοδοσία:



(3) Καθαρισμός (purification), όπου μετά τον διαχωρισμό των διαφόρων προϊόντων παράγεται αιθανόλη από τις παραχθείσες ακεταλδεύδες με χρήση καταλύτη νικελίου:



#### **2.4.2 ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗ**

Η παραγωγή βιο-αιθανόλης διακρίνεται σε τρεις γενικές κατηγορίες αναλόγως της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται:

(1) Βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς (1<sup>st</sup> generation)

(2) Βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς (2<sup>nd</sup> generation)

(3) Βιοαιθανόλη τρίτης γενιάς (3<sup>rd</sup> generation)

##### **2.4.2.1 ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΠΡΩΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ**

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη τρόφιμα όπως σάκχαρα και άμυλο. Η παραγωγή γίνεται μέσω αλκοολικής ζύμωσης και είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος, υπολογιζόμενη στο 85% του παγκόσμιου όγκου βιοκαυσίμων που παράχθηκαν το 2007.

Στην περίπτωση των σακχάρων οι πρώτες ύλες αποτελούνται από ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευλα, μελάσσα και φρούτα. Τα στάδια παραγωγής είναι:

(1) Κονιοποίηση της πρώτης ύλης ώστε να γίνει η εξαγωγή των σακχάρων της (υδρόλυση) και να αυξηθεί η δραστηριότητα του επόμενου σταδίου.

(2) Προσθήκη ζυμομυκήτων σε αναερόβιες συνθήκες, όπου τα σάκχαρα (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) μετατρέπονται σε αιθανόλη (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Στην περίπτωση του αμύλου οι πρώτες ύλες είναι δημητριακά και πατάτα. Τα στάδια παραγωγής είναι:

(1) Άλεση της πρώτης ύλης ώστε να αυξηθεί η δραστηριότητα του επόμενου σταδίου.

(2) Υδρόλυση της αμυλούχας βιομάζας, παρουσία θειικού οξέως ή ενζυμικά, προς σχηματισμό σακχάρων (γλυκόζη).

(3) Προσθήκη ζυμομυκήτων σε αναερόβιες συνθήκες, όπου τα σάκχαρα ( $C_6H_{12}O_6$ ) μετατρέπονται σε αιθανόλη ( $C_2H_5OH$ ).

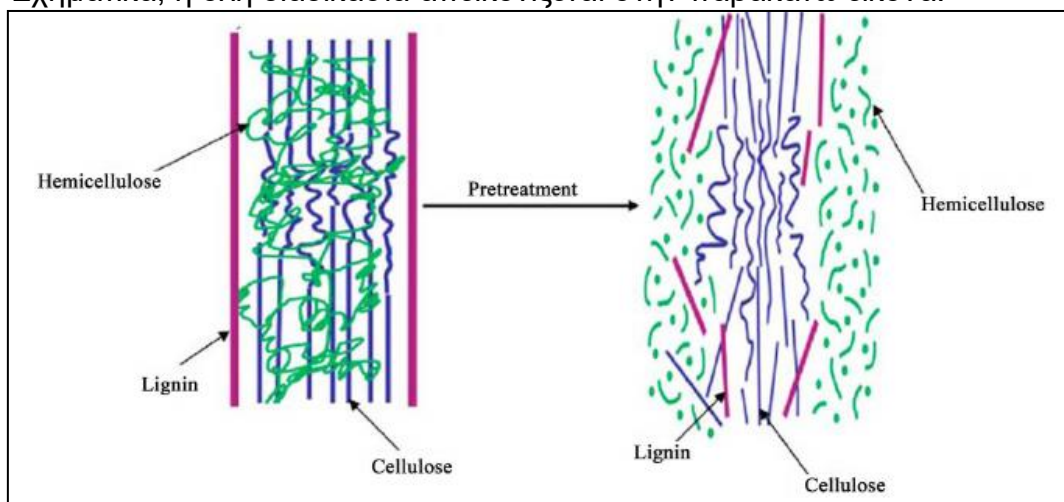
Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι είναι απευθείας ανταγωνιστική με τα τρόφιμα και τη χρήση γης.

#### 2.4.2.2 ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΓΕΝΙΑΣ

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η λιγνοκυτταρινουχική βιομάζα. Η βιομάζα αυτή είναι η μια ιδιαίτερα ελπιδοφόρα πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης, λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς της, μιας και περιλαμβάνει γεωργικά και δασικά κατάλοιπα, υπολείμματα χαρτιού, γρασίδι, αστικά στερεά και βιομηχανικά απόβλητα, αποτελώντας έτσι τον πιο άφθονο υδατάνθρακα στη Γη. Υπάρχει και εκτίμηση μια ετήσια παγκόσμια παραγωγή 10-50 δισεκατομμυρίων ξηρών τόνων, που αντιπροσωπεύουν περίπου το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής βιομάζας.

Σημαντικό στοιχείο στην διεργασία αυτή είναι το στάδιο της προεπεξεργασίας. Στόχος του σταδίου αυτού είναι η σχάση του συμπαγούς κυτταρικού τοιχώματος και των κυψελίδων ώστε να αυξηθεί η διαθέσιμη ελεύθερη επιφάνεια, να αυξηθεί το πορώδες και να μειωθεί ο βαθμός πολυμερισμού. Το κυτταρικό τοίχωμα αποτελείται από τα πολυμερή κυτταρίνη (ομογενής πολυσακχαρίτης αποτελούμενος από εξόζες), ημικυτταρίνη (ετερογενής πολυσακχαρίτης αποτελούμενος από μίγμα πεντοζών και εξοζών) και λιγνίνη, όλα μαζί δεσμευμένα σε μια σύνθετη δομή. Από το στάδιο αυτό είναι επιθυμητό να προκύπτει η ελάχιστη δυνατή υποβάθμιση των επιμέρους συστατικών προς σχηματισμό παραπροϊόντων (φουρφουράλη, 5-υδροξυ-μεθυλοφουρφουράλη ή HMF), ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη δυνατή αξιοποίησή τους [15 - 17].

Σχηματικά, η όλη διαδικασία απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 4:** Προεπεξεργασία για τη θραύση του κυτταρικού τοιχώματος της λιγνινοκυτταρινουχικής βιομάζας [18]

Το στάδιο της προεπεξεργασίας μπορεί να υλοποιηθεί με διάφορες μεθόδους όπως φυσικές [μείωση μεγέθους, μη καταλυτική επεξεργασία με ατμό (uncatalysed steam explosion)], φυσικοχημικές [καταλυτική επεξεργασία με ατμό (catalysed steam explosion), χρήση νερού σε υψηλή θερμοκρασία], χημικές [χρήση οξίνων ή βασικών διαλυτών, χρήση οργανικών διαλυτών (organosoln)] και βιολογικές (μικροοργανισμοί).

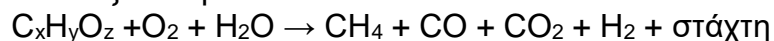
Στη συνέχεια, τα ολιγομερή που προέκυψαν από την προεπεξεργασία, υδρολύονται προς απλούστερα σάκχαρα τα οποία μπορούν να ζυμωθούν. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει είτε σε ξεχωριστούς αντιδραστήρες (άλλος για τις



πεντόζες, άλλος για τις εξόζες) είτε σε ένα ενιαίο. Στο τελικό στάδιο τα σάκχαρα που προέκυψαν από την υδρόλυση οδηγούνται προς ζύμωση για το σχηματισμό της αιθανόλης. Τέλος υπάρχει και η δυνατότητα για ταυτόχρονη υδρόλυση και ζύμωση (Simultaneous saccharification and fermentation, SSF).

Προς το παρόν η παραγωγή βιοαιθανόλης 2<sup>ης</sup> γενιάς δεν αποτελεί βιώσιμη μέθοδο και η τιμή της είναι ανταγωνιστική μόνο αν επιδοτηθεί. Κύρια τροχοπέδη αποτελούν τεχνολογικά ζητήματα όπως οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, κυρίως στο στάδιο της προεπεξεργασίας, ο ιδιαίτερος εξοπλισμός που απαιτείται σε ορισμένες μεθοδολογίες και το περιορισμένο εύρος παραγωγής βάση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας σε λιγνίνη [19].

Μια εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή βιοαιθανόλης 2<sup>ης</sup> γενιάς είναι μέσω αεριοποίησης [20]. Στην περίπτωση αυτή η βιομάζα αφού κατατμηθεί και ξηραθεί, αεριοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία (600-1000°C) παρουσία οξειδωτικού παράγοντα (αέρας, ατμός, οξυγόνο ή συνδυασμός αυτών). Με τη μέθοδο αυτή οι μεγάλες πολυμερικές αλυσίδες του κυτταρικού τοιχώματος αποσυντίθενται σε ελαφρύτερα συστατικά μεταξύ των οποίων και αέριο σύνθεσης (Syngas), όπως φαίνεται στην κάτωθι εξίσωση:



Το αέριο σύνθεσης στη συνέχεια μετά από καταλυτική ή ενζυμική – καταλυτική επεξεργασία μετατρέπεται σε αιθανόλη. Η διεργασία με μεταλλικό καταλύτη απαιτεί μεγάλα ποσά θερμότητας, υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, και επιπρόσθετα, η δραστηριότητα του καταλύτη μειώνεται σημαντικά με την παρουσία ανεπιθύμητων συστατικών στο αέριο σύνθεσης.

Η ΕΕ, με γνώμονα να παρέχει κίνητρο για τη χρήση βιοκαυσίμων 2ης γενιάς, έχει ορίσει διπλή προσμέτρηση (double counting) ως προς τους στόχους της Οδηγίας 2009/28/ΕΚ.

#### **2.4.2.3 ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ**

Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη θαλάσσια άλγη, όπως φύκη (μακροάλγη, macroalgae) ή μικροάλγη (microalgae, όπως greenalgae, goldenalgae κ.α). Κύριο πλεονέκτημα είναι η αφθονία της πρώτης ύλης, της οποίας η χρήση δεν έρχεται σε αντίθεση ούτε με τα τρόφιμα, ούτε με τη χρήση γης και παράλληλα δεν εμφανίζει δυσκολίες στη συλλογή της. Επιπλέον έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, ευκολία καλλιέργειας και υψηλή απορρόφηση CO<sub>2</sub> [19].

Στη μέθοδο αυτή, η άλγη αρχικά ξηραίνεται για αποφευχθεί η πηκτωματοποίησής της (gelling) και στη συνέχεια κονιοποιείται για να αυξηθεί η ενεργή της επιφάνεια. Ακολουθεί το στάδιο της υδρόλυσης για την εξαγωγή των περιεχόμενων πολυσακχαριτών όπως οι alginates, fucans, laminaran, agarans, carrageenans and ulvans.

Τέλος, υπάρχει το στάδιο της ζύμωσης όπου τα απλά σάκχαρα που προέκυψαν από το στάδιο της υδρόλυσης μετατρέπονται σε αιθανόλη. Τα στάδια της υδρόλυσης και της ζύμωσης μπορούν να υλοποιηθούν είτε ξεχωριστά (Separated Hydrolysis and Fermentation, SHF) είτε ταυτόχρονα (Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF).

Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή, αν και ιδιαίτερα ελπιδοφόρα είναι ακόμη σε πρώιμο στάδιο και απαιτείται περεταίρω έρευνα ώστε να μεταπηδήσει στο στάδιο της βιομηχανικής παραγωγής. Η ΕΕ, με γνώμονα να παρέχει κίνητρο για τη χρήση βιοκαυσίμων 2ης γενιάς, έχει ορίσει διπλή προσμέτρηση (double counting) ως προς τους στόχους της Οδηγίας 2009/28/ΕΚ.

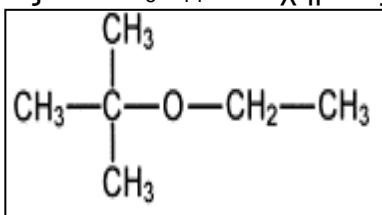
### **3 ΑΙΘΥΛΟΤΡΙΤΟΤΑΓΗΣ ΒΟΥΤΥΛΕΘΕΡΑΣ (ETBE)**

#### **3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

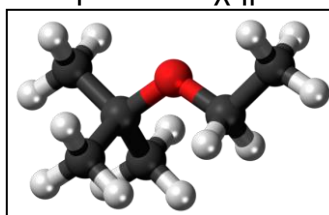
Ο αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (Ethyl-Tertiary-Butyl Ether, ETBE) είναι οξυγονούχο πρόσθετο των βενζινών το οποίο χρησιμοποιείται για την αύξηση του αριθμού οκτανίων. Ο ETBE χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη Γαλλία το 1992 και έκτοτε χρησιμοποιείται και παράγεται ευρέως στις αγορές της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

#### **3.2 ΜΟΡΙΟ ETBE**

Η ονομασία κατά IUPAC είναι 2-αιθυλοξύ-2-μεθυλοπροπάνιο και ο συντακτικός του τύπος είναι C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O. Ο χημικός τύπος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 5: Απεικόνιση χημικού τύπου ETBE



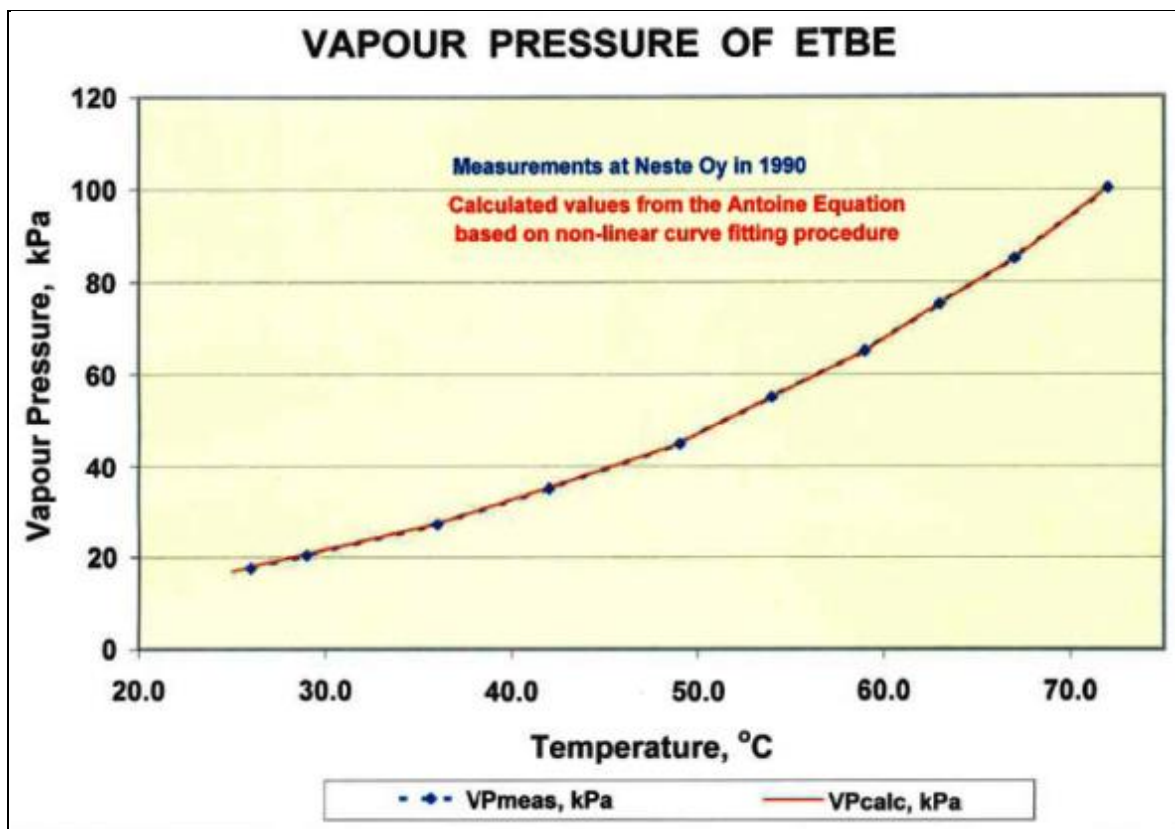
Εικόνα 6: Τρισδιάστατη απεικόνιση χημικού τύπου ETBE

#### **3.3 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Ο ETBE, είναι στην υγρή φάση σε συνήθεις συνθήκες, άχρωμος και διαυγής, με χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Έχει μικρό μοριακό βάρος (102 gr/mole), είναι ελαφρύτερος του νερού αλλά μετρίως διαλυτός σε αυτό (16.4 g/l, στους 20°C) ενώ οι ατμοί του είναι βαρύτεροι του αέρα [21-22].

Βάση του σημείου βρασμού του (73.1°C) και του σημείου αναφλέξεως (-19°C) κατατάσσεται σύμφωνα με όσα ορίζονται στο σύστημα GHS των Ηνωμένων Εθνών (Globally Harmonized System of Classification and Labelling) ως πολύ εύφλεκτο υγρό αλλά σε αντίθεση με άλλους αιθέρες δε σχηματίζει άμεσα εκρηκτικά περοξειδία. Από πλευράς συμβατότητας, ο ETBE είναι το λιγότερο δραστικό οξυγονούχο ενάντια στα ελαστομερή υλικά. Από πλευράς επιπτώσεων στην υγεία δεν θεωρείται επιβλαβής, ενώ δεν επιτρέπεται η απόρριψή του στο έδαφος και σε υδάτινους φορείς.

Έχει υψηλούς αριθμούς οκτανίου (RON=118, MON =101), υψηλότερους από το MTBE. Επίσης, έχει χαμηλό σημείο βρασμού (72°C) και τάση ατμών (RVP= 28 kPa σε 37.8 °C). Η τάση ατμών του καθαρού ETBE σε διάφορες θερμοκρασίας μετρήθηκε από τον Petri Lundqvist το 1990. Η εξάρτησή της τάση ατμών από τη θερμοκρασία φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Εικόνα 7: Διάγραμμα εξάρτησης τάσης ατμών ETBE συναρτήσει της θερμοκρασίας [22]

Τα παραπάνω στοιχεία δίνουν το πλεονέκτημα της δημιουργίας βενζινών οι οποίες τηρούν τις εποχιακά μεταβαλλόμενες προδιαγραφές, όντας παράλληλα εναρμονισμένες με τις συνεχώς αυστηρότερες περιβαλλοντικές απαιτήσεις της νομοθεσίας. Επιπλέον ο ETBE έχει την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη μεταξύ οξυγονούχων προσθέτων καθαρής καύσης [25].

Οι βασικές ιδιότητες του ETBE, παρατίθενται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές Ιδιότητες ETBE

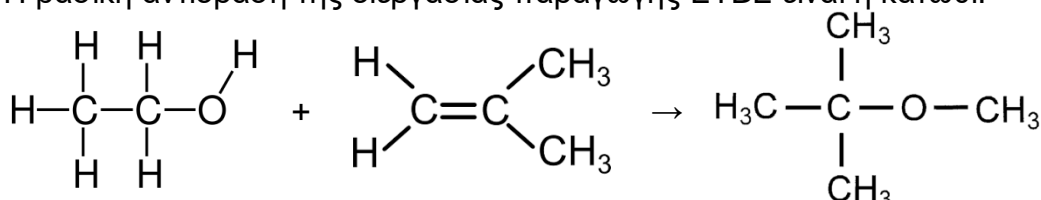
ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Μοριακό Βάρος	102
Στοιχειακή Ανάλυση (% m/m)	
Άνθρακας	70,6
Υδρογόνο	13,7
Οξυγόνο	15,7
Αναλογία C/H	4,5
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	745,6
Τάση Ατμών Reid (RVP)	
στους 37.8°C (kPa)	28
στους 25°C (kPa)	17
Σημείο Βρασμού (°C)	71,7
Σημείο Πήξης, σε πίεση 1 bar (°C)	-94
Ειδική Θερμότητα (kJ/kg·°C)	0,51
Διαλυτότητα στους 21 °C	

Οξυγονούχο σε Νερό (% m/m)	1,2
Νερό σε Οξυγονούχο (% m/m)	0,5
Ιξώδες (mm <sup>2</sup> /s, 40 °C)	0,528
Στοιχειομετρική Αναλογία Αέρα	12,17
Λανθάνουσα Θερμότητα Εξάτμισης,	0,31
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη,	35,93
Όρια Αναφλεξιμότητας στον Αέρα	
Κάτω Όριο (% V/V)	1,0
Άνω Όριο (% V/V)	6,0
Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης (°C)	392°C
Κίνδυνος εκρήξεως	Δεν έχει εκρηκτικές ιδιότητες
Σημείο Εκτόνωσης (Flash Point)	-19°C
Αριθμός Οκτανίου	
RON	119
MON	103
(RON+MON)/2	111

### 3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Ο ETBE παράγεται από την αντίδραση αιθανόλης με ισοβουτυλένιο (σε αναλογία περίπου 47:57) σε υγρή κατάσταση, με τη χρήση όξινου καταλύτη. Η προέλευση του βουτυλενίου μπορεί να είναι από: (1) το φυσικό αέριο ή το αργό πετρέλαιο, (2) χημικές βιομηχανίες, (3) παραπροϊόν μονάδων πυρόλυσης, όπως η μονάδα FCC [22, 24].

Η βασική αντίδραση της διεργασίας παραγωγής ETBE είναι η κάτωθι:



Η αντίδραση είναι εξώθερμη και διενεργείται σε ήπιες συνθήκες και ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι ρητίνη ιοντοεναλλαγής που έχει υποστεί οξίνιση (π.χ. Amberlyst- 15 or Lewatit K-2629) [25].

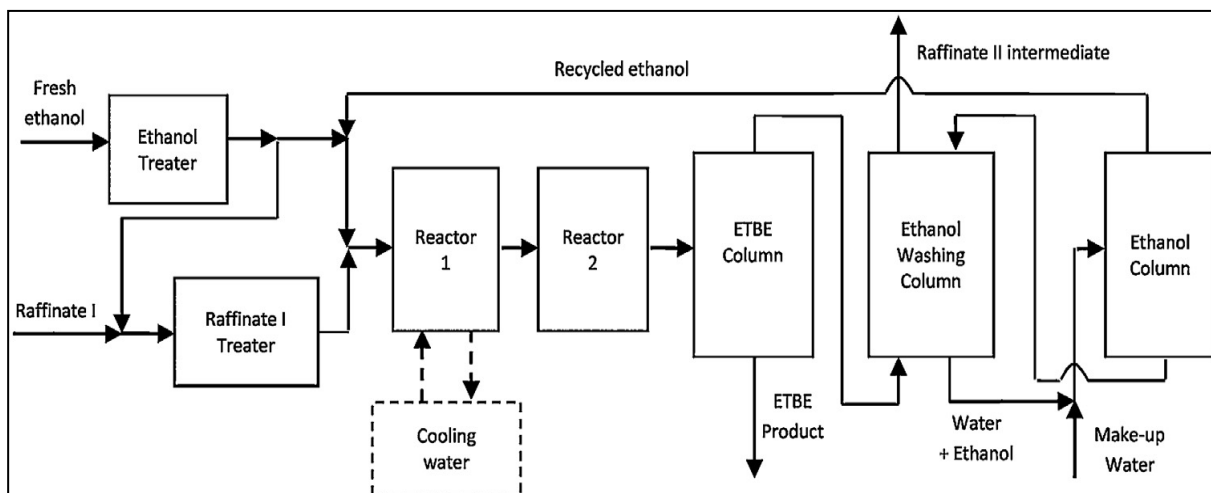
Η τυπική διεργασία έχει ως εξής:

(1) Η τροφοδοσία προεπεξεργάζεται για την απομάκρυνση ακαθαρσιών που απενεργοποιούν τον καταλύτη (βουταδιένιο, νιτρώδη).

(2) Ακολουθούν αντιδραστήρες σε σειρά, από όπου λαμβάνονται ρεύματα ETBE, μίγμα αιθανόλη/νερό και μίγμα ενδιάμεσων κυρίως αζεότροπο αιθανόλης/ETBE του οποίου ο διαχωρισμός απαιτεί το σπάσιμο του αζεότροπου αυξάνοντας το κόστος [26].

(3) Το μίγμα αιθανόλη/νερό οδηγείται προς διαχωρισμό, για την επαναχρησιμοποίηση της αιθανόλης.

Η διάταξη της παραπάνω διεργασίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 8: Τυπική διάταξη διεργασίας παραγωγής ETBE [28]

Η παραγωγή ETBE μπορεί να διενεργηθεί και σε διεργασίες με στήλες αντίδρασης - απόσταξης (Reactive Distillation columns, RD columns), δηλαδή συσκευές όπου ο αντιδραστήρας είναι και αποστακτική στήλη. Η χρήση τέτοιων διατάξεων ευνοείται λόγω του εξώθερμου των αντιδράσεων, αφού η εκλυόμενη θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τα φαινόμενα κλασμάτωσης, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια και πάγιο κόστος εξοπλισμού.

## 4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ

### 4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η βενζίνη θα πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες προκειμένου να εξασφαλίζεται η ομαλή και με απόδοση λειτουργία του κινητήρα, η αποφυγή βλαβών του κινητήρα και του καταλύτη καθώς η μείωση των εκπομπών ρύπων. Οι ιδιότητες αυτές, δεδομένου του ότι η βενζίνη αποτελεί μίγμα συστατικών, είναι συνάρτηση της σύστασης της βενζίνης καθώς και της περιεκτικότητάς της στα συστατικά αυτά.

Βασικές ιδιότητες των βενζινών είναι η αντικροτικότητα, η πηκτικότητα, η πυκνότητα, η σύσταση, η θερμογόνο δύναμη και οι κομμωδείς ουσίες [1,2].

#### 4.1.1 ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΟΤΗΤΑ

Αποτελεί τη βασικότερη ιδιότητα των βενζινών και αναφέρεται στην τάση του καυσίμου να μην εμφανίζει «κτύπημα» του κινητήρα (knock). Τα φαινόμενα κτυπήματος έχουν αρνητικές επιπτώσεις στον κινητήρα, όπως φθορές στα έμβολα, στην κεφαλή του κυλίνδρου, στα ελαστικά παρεμβύσματα της κεφαλής, τους σπινθηριστές, απώλειες ισχύος ή ακόμη και καταστρεπτικές φθορές στον κινητήρα.

Τα αίτια εμφάνισης του χτυπήματος μπορεί να είναι:

(α) Συμμετοχή των αερίων του θαλάμου που βρίσκονται μακριά από το μέτωπο της φλόγας της καύσης, σε προφλογικές αντιδράσεις πριν η φλόγα διαχυθεί σε αυτά. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την έντονη διακύμανση της πίεσης στον θάλαμο.

(β) Προανάφλεξη (pre-ignition) του μίγματος στο θάλαμο καύσης πριν την ανάφλεξη από τον σπινθηριστή λόγω προφλογικές αντιδράσεις μερικής οξειδωσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανεξέλεγκτης φλόγας στον θάλαμο.

(γ) Κτύπημα λόγω σπινθήρα, όπου κατά τη διάδοση της φλόγας του σπινθηριστή, η θερμοκρασία και η πίεση των ακούστων ακόμη αερίων αυξάνουν λόγω της θέρμανσης από τη φλόγα και την ώθηση από τα παραχθέντα καυσαέρια,

επιταχύνοντας τη εμφάνιση προφλογικών αντιδράσεων. Η περίπτωση αυτή έχει άμεση σχέση με το χρονισμό του σπινθηριστή.

Η αντικροτικότητα της βενζίνης βελτιώνεται με:

(α) Χρήση κατάλληλων αντικροτικών προσθέτων (μεταλλικά, οργανικά). Στο παρελθόν, τα οργανομεταλλικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο τετρααιθυλιούχος (TEL) μόλυβδος, καθώς και ο τετραμεθυλιούχος (TML) και ο διμεθυλοδιαθυλιούχος μόλυβδος. Ωστόσο, οι αρνητικές επιπτώσεις που είχε ο μόλυβδος στην υγεία, η απόθεση μολύβδου στον θάλαμο καύσης, η δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπέων οδήγησε στην παύση της χρήσης του.

Όσον αφορά τα οργανικά αντικροτικά πρόσθετα, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν αρωματικές αμίνες, αζωτούχα ή οξυγονούχα αρωματικά και ιωδιούχες ενώσεις. Στη συνέχεια όμως αποκαλύφθηκε ότι οι αλκοόλες, οι αιθέρες και συνδυασμοί αυτών, ήταν ο σημαντικότερος αντικαταστάτης των οργανομεταλλικών ενώσεων. Επιπλέον όπως προαναφέρθηκε, οι οξυγονούχες αυτές ενώσεις, όταν προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες συντελούν στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (GHG).

(β) Χρήση απλούστερων μιγμάτων, όπου ο έλεγχος γίνεται μέσω της ποσότητας του αέρα εισαγωγής, δεδομένου του μικρού ορίου στο οποίο το μίγμα μπορεί να γίνει πιο φτωχό από πλευράς καυσίμου.

(γ) Καθυστέρησης του χρόνου ανάφλεξης, το οποίο δεν έχει πάντα θετικά αποτελέσματα ιδίως σε κινητήρες με υψηλή σχέση συμπίεσης.

Παράλληλα η αντικροτικότητα εξαρτάται και από το είδος των υδρογονανθράκων και πιο συγκεκριμένα σε αύξουσα σειρά αντικροτικότητας ισχύει:

ισοπαραφίνες < ολεφίνες < ναφθένια < αρωματικά

Επιπλέον όμως, η ιδιότητα εξαρτάται και από το μέγεθος του μορίου του υδρογονάνθρακα αλλά και από το βαθμό διακλάδωσής του.

Η μέτρηση της αντικροτικότητας γίνεται με τον αριθμό οκτανίου. Βάση της μεθόδου αυτής, έχει δοθεί στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμεθυπεντάνιο), που έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά, η τιμή 100 και στο κ-επτάνιο η τιμή μηδέν (0), μιας και εμφανίζει υψηλή τάση για κτύπημα. Ο αριθμός οκτανίου είναι το % κατόγκο ποσοστό ισοοκτανίου, σε μίγμα ισοοκτανίου/ κ-επτανίου, το οποίο εμφανίζει σε πρότυπο κινητήρα CFR, ίδια συμπεριφορά με το δείγμα.

Για μεγαλύτερη αξιοπιστία του τρόπου μέτρησης της αντικροτικότητας, υπάρχουν δύο αριθμοί προσδιορισμού αυτής:

(α) Ο RON (Research Octane Number) ή ερευνητική μέθοδος, η οποία σχετίζεται με ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές.

(β) Ο MON (Motor Octane Number) ή μέθοδος κινητήρα, η οποία σχετίζεται με μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας και υψηλές στροφές.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των RON και MON είναι οι ASTM D-2699 και ASTM D-2700 αντίστοιχα.

#### **4.1.2 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ**

Η παράμετρος αυτή αποτελεί σημαντική ιδιότητα της βενζίνης καθώς επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, τις απώλειες λόγω εξάτμισης, το ρυθμό προθέρμανσης, την ατμόσφραξη, το σχηματισμό πάγου, την τάση για ανάμιξη του καυσίμου με το λιπαντικό του κινητήρα, την κατανάλωση καυσίμου και την εν γένει απόδοση του κινητήρα.

Οι βασικές παράμετροι για τον προσδιορισμό της πτητικότητας της βενζίνης είναι η τάση ατμών, η καμπύλη απόσταξης και ο λόγος ατμών-υγρού, τα οποία θα αναλυθούν αναλυτικότερα στην επόμενη υποπαράγραφο.

### 4.1.3 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η ιδιότητα αυτή σχετίζεται με το σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα, αφού η τροφοδοσία γίνεται με ογκομετρική βάση ενώ το αναγκαίο για την καύση μίγμα γίνεται σε μαζική βάση. Επακόλουθα λοιπόν, η πυκνότητα επηρεάζει άμεσα την εισερχόμενη ποσότητα στο θάλαμο καύσης.

Υπολογίζεται από το λόγο της μάζας συγκεκριμένου όγκου καυσίμου προς τον όγκο αυτό και έχει εξάρτηση από τη σύσταση του καυσίμου. Για υδρογονάνθρακες με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, η πυκνότητα μεταβάλλεται όπως ακολούθως:

Παραφίνες < Ολεφίνες < Ναφθένια < Αρωματικά

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό της είναι η EN ISO 3675 (ASTM D-1298). Στη μέθοδο αυτή το πυκνόμετρο (ένας γυάλινος βαθμονομημένος πλωτήρας) βυθίζεται μέσα στο καύσιμο και η πυκνότητα διαβάζεται στο σημείο που η κλίμακα τέμνει την επιφάνεια του υγρού. Στη συνέχεια η πυκνότητα αναφέρεται στους 15 °C. Οι μονάδες της πυκνότητας είναι kg/m<sup>3</sup>. Τα όρια για την ελληνικής αγορά είναι 720-775 (95 RON) και 790 max (100 RON).

Πέραν της πυκνότητας, χρήσιμα είναι και άλλα δύο όμοια μεγέθη:

- (1) Το σχετικό ειδικό βάρος (Specific Gravity – SG), που είναι ο λόγος της πυκνότητας του δείγματος προς του νερού στην ίδια θερμοκρασία (60 °F) και
- (2) Το βάρος API, το οποίο ορίζεται από τη σχέση:

$$\text{API}(\text{°}) = \frac{141.5}{\text{SG}_{60\text{°F}}} - 131.5$$

### 4.1.4 ΣΥΣΤΑΣΗ

Η βενζίνη, όπως έχει αναφερθεί, είναι μίγμα υδρογονανθράκων που παράγονται από ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Η σύσταση αναφέρεται στα επιμέρους αυτά συστατικά της και έχουν οριστεί συγκεκριμένα όρια για αυτά για διάφορους λόγους (περιβαλλοντικούς, τοξικούς, τάση για δημιουργία κομμωδών ενώσεων ή αποθέσεων).

Τα επιμέρους συστατικά που ελέγχονται είναι:

(1) Αρωματικά. Το όριο που έχει οριστεί από το πρότυπο EN228 είναι 35% (V/V) για περιβαλλοντικούς λόγους (σχηματισμός αιθάλης κατά την καύση) και λόγω τοξικότητας εξαιτίας του περιεχόμενου βενζολίου.

(2) Βενζόλιο. Πέραν της μέτρησης των αρωματικών στο σύνολο, για λόγους τοξικότητας και δημόσιας υγείας (πρόκληση λευχαιμίας), έχει οριστεί από το πρότυπο EN228 ως όριο το 1% max (V/V), με στόχο τον πλήρη αποκλεισμό.

(3) Ολεφινικοί υδρογονάνθρακες. Το όριο που έχει οριστεί από το πρότυπο EN228, είναι 18% κ.ο., για περιβαλλοντικούς λόγους (συμμετοχή στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης) και λόγους διαχείρισης – αποθήκευσης (σχηματισμός κομμωδών ενώσεων).

Ο προσδιορισμός της σύστασης γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο EN 15553 και EN 14517, η οποία έχει και τη δυνατότητα προσδιορισμού υδρογονανθράκων στην περιοχή C4-C11.

### 4.1.5 ΚΟΜΜΙΩΔΕΙΣ ΟΥΣΙΕΣ

Οι ανεπιθύμητες αυτές ουσίες είναι συνήθως αδιάλυτες στο καύσιμο και αποτελούν ένδειξη για το σχηματισμό αποθέσεων και επικαθίσεων στο σύστημα τροφοδοσίας και τις βαλβίδες του κινητήρα. Παράλληλα, προσδίδουν στο καύσιμο δυσάρεστη οσμή.

Το μοριακό τους βάρος είναι υψηλό και προκύπτουν από την οξειδωση και τον πολυμερισμό των διολεφινών (σχηματίζονται σε διεργασίες θερμικής πυρόλυσης) και

ολεφινών της βενζίνης, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Η διαδικασία σχηματισμού τους καταλύεται από την παρουσία μετάλλων που προέρχονται από τις διαδικασίες διύλισης – επεξεργασίας - χειρισμού, τον αέρα και το φως [27].

Ο προσδιορισμός των ουσιών αυτών γίνεται με τη μέθοδο EN ISO 6246 (ASTM D-381) και το όριο είναι max 5gr/100ml. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, συγκεκριμένος όγκος βενζίνης εξατμίζεται κάτω από συνθήκες ελεγχόμενης θέρμανσης με χρήση ρεύματος αέρα. Στη συνέχεια το υπόλειμμα που προκύπτει ζυγίζεται, εκχυλίζεται με κ-επτάνιο και επαναζυγίζεται. Το κλάσμα του υπολείμματος που είναι αδιάλυτο στο επτάνιο, αποτελεί τις περιεχόμενες κομμιώδεις ουσίες του δείγματος. Παράλληλα, το συνολικό υπόλειμμα πριν την εκχύλιση με επτάνιο, δίνει μια ένδειξη των μη πτητικών συστατικών της βενζίνης.

#### **4.1.6 ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ**

Στην ιδιότητα αυτή προσδιορίζεται η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση μονάδας μάζας βενζίνης και αποτελεί σημαντικό κριτήριο για τον υπολογισμό της απόδοσης και της οικονομίας καυσίμου.

Υπάρχουν δύο είδη θερμογόνου δύναμης, ανάλογα με τη φύση των υδρατμών που παράγονται κατά την καύση:

(1) Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, όπου οι υδρατμοί είναι σε υγρή μορφή.

(2) Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη, όπου οι υδρατμοί είναι σε αέρια μορφή, όπως γίνεται άλλωστε κατά την χρήση μιας βενζίνης στον κινητήρα.

Η μέθοδος προσδιορισμού της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης γίνεται με το πρότυπο ISO 1928 (ASTM D-240), όπου μετράται η αύξηση της θερμοκρασίας υδατόλουτρου, λόγω της καύσης βενζίνης με οξυγόνο εντός βυθισμένου στο υδατόλουτρο όλμου. Η μέτρηση της θερμογόνου δύναμης δεν προδιαγράφεται στο πρότυπο EN228.

Τέλος, πέραν των ανωτέρω υπάρχουν και άλλες ιδιότητες των βενζινών όπως, ο αριθμός βρωμίου, η περιεκτικότητα σε θείο η περιεκτικότητα σε νερό, η σταθερότητα στην οξειδωση, η αγωγιμότητα, η διαβρωτικότητα, η επιφανειακή τάση και το ιζώδες.

## **4.2 ΠΗΤΗΚΟΤΗΤΑ**

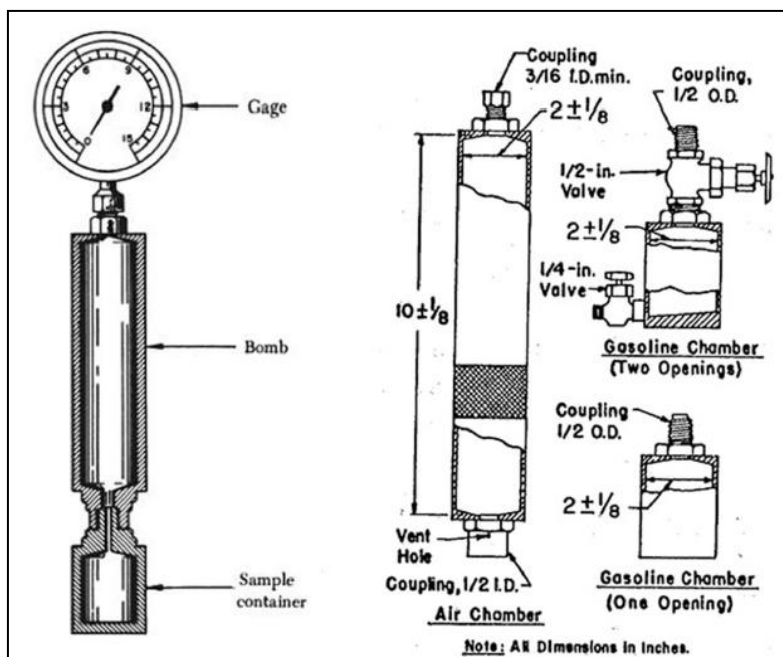
Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποπαράγραφο η πτητικότητα των βενζινών μετριέται με την τάση ατμών, την καμπύλη απόσταξης και τον λόγο ατμών-υγρού.

### **4.2.1 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Η βενζίνη είναι μίγμα πολλών συστατικών και επομένως δεν μπορεί να προσδιοριστεί η τάση ατμών της όπως σε μία απλή ένωση. Η τάση ατμών σχετίζεται με την μετωπική πτητικότητα, με προβλήματα θερμής οδηγησιμότητας και εκπομπής υδρογονανθράκων. Σε γενικές γραμμές δίνει μια ένδειξη της πτητικότητας των ελαφρύτερων κλασμάτων [28].

Η μέτρησης της τάσης ατμών των βενζινών είναι κατά Reid σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-323. Στη μέθοδο αυτή ο λόγος ατμών-υγρού είναι 4:1, και η θερμοκρασία 37.8 °C (100 °F). Το δείγμα αφού έχει ψυχθεί τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα και συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο (Σχήμα 2). Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό και ανακινείται περιοδικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη του μανόμετρου και αναφέρεται σαν τάση ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure, RVP).





Εικόνα 9: Διάταξη μέτρησης τάσης ατμών κατά Reid [1]

Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1. Η EN 13016-1 είναι εναλλακτική μέθοδος της ASTM D-323 και δίνει αποτελέσματα συμβατά με αυτά της τεχνικής κατά Reid (στους  $37.8\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ }^{\circ}\text{F}$ , λόγο ατμών-υγρού 4:1) με μικρή ποσότητα δείγματος (λιγότερο από 5 ml) χωρίς να είναι υποχρεωτική η ψύξη του δείγματος πριν τη μέτρηση.

Στην ελληνική νομοθεσία υπάρχουν τρεις κλάσεις βενζίνης με βάση την τάση ατμών, από Α έως C. Τα όρια είναι για τη χειμερινή περίοδο (1/10-30/4) 50-80kPa (κλάση C) και για τη θερινή περίοδο (1/5-30/9) 45-60kPa (κλάση Α).

#### 4.2.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

Η απόσταξη είναι μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες όλων των καυσίμων καθώς μέσω αυτής γίνεται η κατηγοριοποίηση των καυσίμων ως προς την πτητικότητα τους. Επειδή μια βενζίνη περιέχει πολλές διαφορετικές ενώσεις, δεν έχει ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού, αλλά μια καμπύλη στην οποία το αρχικό από το τελικό σημείο διαφέρουν κατά  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  περίπου. Έτσι η ιδιότητα αυτή μας δίνει μια εικόνα της πτητικότητας της βενζίνης σε όλο το εύρος της απόσταξης [28].

Στην καμπύλη απόσταξης διακρίνουμε τρεις περιοχές:

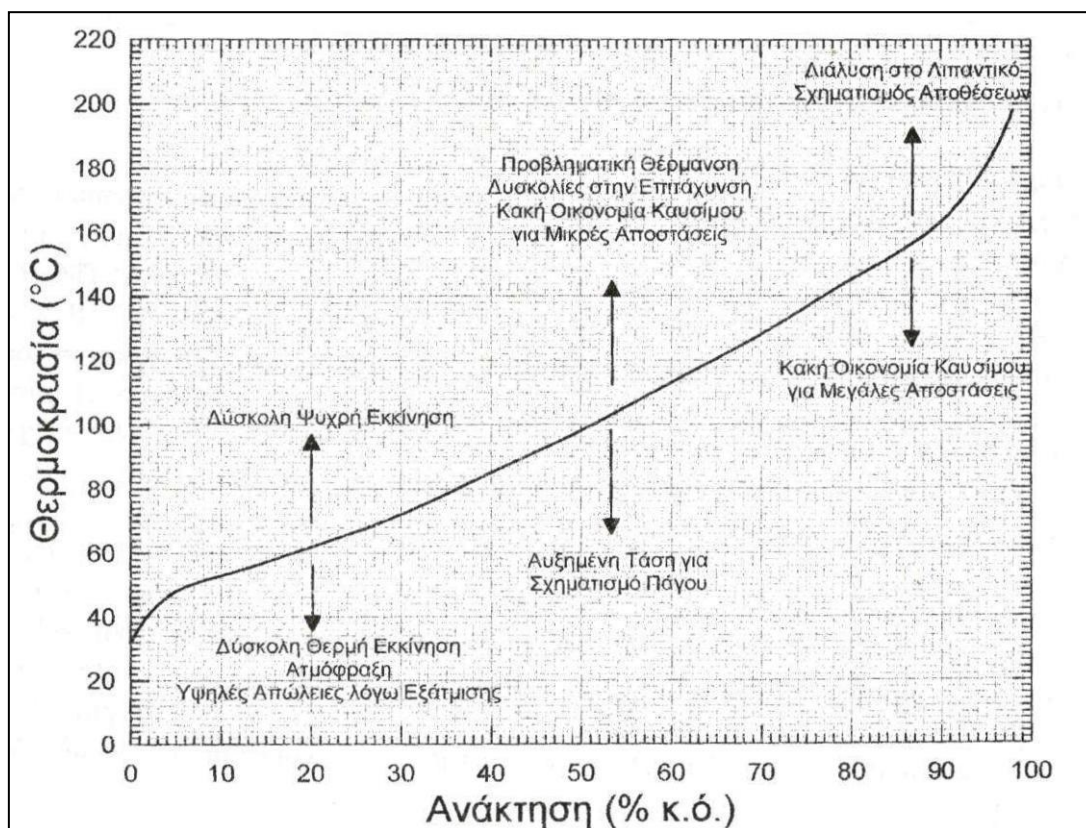
(1) Τη μετωπική πτητικότητα (front-end volatility), για ποσοστό ανάκτησης από 0% έως 20% και για συστατικά με σημείο βρασμού έως  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η περιοχή αυτή σχετίζεται με την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, καθώς και με προβλήματα ατμόφραξης, ψυχρής εκκίνησης, ή/και υψηλής εκπομπής αέριων ρύπων. Τα χαρακτηριστικά της περιοχής αυτής είναι ιδιαίτερα σημαντικά στην μεγιστοποίηση της απόδοσης των σύγχρονων υψηλόστροφων κινητήρων [22].

(2) Την πτητικότητα του μέσου κλάσματος (mid-range volatility), για ποσοστό ανάκτησης από 20% έως 90%. Η περιοχή αυτή σχετίζεται με το ρυθμό θέρμανσης του κινητήρα, την επιτάχυνση του οχήματος, το σχηματισμό πάγου και την οικονομία καυσίμου για μικρών αποστάσεων ταξίδια.

(3) Την πτητικότητα ουράς (back-end volatility). Η περιοχή αυτή περιλαμβάνει τα συστατικά με υψηλά σημεία βρασμού και υψηλό θερμικό περιεχόμενο και παράλληλα σχετίζεται με την απόρριψη από τον κινητήρα άκαυστων

υδρογονανθράκων, μέσω του συστήματος της εξάτμισης, τις εναποθέσεις στο ντεπόζιτο καυσίμων και την οικονομία καυσίμου μετά τη θέρμανση του κινητήρα.

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα τους εξαρτάται από τη σύσταση του καυσίμου, αλλά θα πρέπει να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία του κινητήρα και η εξάλειψη προβλημάτων κατά την ψυχρή εκκίνηση ή φαινομένων ατμόφραξης. Παράλληλα όμως, δίνουν μια εικόνα για τη συμπεριφορά μιας βενζίνης μέσα στο θάλαμο καύσης.



Εικόνα 10: Διάγραμμα μεταβολής των ιδιοτήτων της βενζίνης σε σχέση με την μορφή της καμπύλης απόσταξης [1]

Από τα δεδομένα της καμπύλης απόσταξης ορίζονται οι δείκτες E70 (μετωπική πτητικότητα), E100 (πτητικότητα του μέσου κλάσματος) και E150 (πτητικότητα ουράς) οι οποίοι ελέγχονται για την κανονικότητα των βενζινών. Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, τα όρια είναι E70 22-50 (%V/V) για 1/5-30/9 και 24-52 (%V/V), E100 46-72 (%V/V) και E150 min 75(%V/V).

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο δείκτης οδηγισιμότητας (Driveability Index – DI):

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

Επιπλέον, σύμφωνα με το πρότυπο EN 228, από την τάση ατμών και στοιχεία της καμπύλης απόσταξης, εξάγεται ο Δείκτης Ατμόφραξης (Vapour Lock Index – VLI), βάση της σχέσης:

$$VLI = 10 \cdot RVP + 7 \cdot E70$$

Ο δείκτης αυτός σχετίζεται με την ευκολία οδήγησης σε υψηλές θερμοκρασίες και το όριό του είναι 1064.

Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απόσταξη των βενζινών είναι η EN ISO 3405 (ASTM D-86). Με τη μέθοδο αυτή, η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται

αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα. Πιο συγκεκριμένα, 100 ml από το καύσιμο θερμαίνονται κάτω από τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποσπάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου. Μπορεί επίσης να σημειωθεί και το ποσοστό του καυσίμου που έχει εξατμιστεί ή έχει συλλεχθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.

#### 4.2.3 ΛΟΓΟΣ ΑΤΜΩΝ - ΥΓΡΟΥ

Στην ιδιότητα αυτή, εξετάζεται ο όγκος της βενζίνης από καθορισμένη ποσότητα δείγματος, σε ατμοσφαιρική πίεση και συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η χρησιμότητά της έγκειται στη μελέτη της συμπεριφοράς της βενζίνης σε υψηλές θερμοκρασίες, για λόγους ατμόφραξης.

Πολλές φορές ενδιαφέρον παρουσιάζει η ιδιότητα αυτή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, οπότε μετριέται ο λόγος ατμών υγρού σε διάφορες θερμοκρασίες, χαράσσεται καμπύλη θερμοκρασίας-λόγου ατμών-υγρού και έπειτα εντοπίζεται η απαιτούμενη θερμοκρασία από αυτήν την καμπύλη αυτή.

Η μέθοδος που ακολουθείται είναι η ASTM D-2533.

### 5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΑΙΘΑΝΟΛΗ, ΕΤΒΕ) ΣΤΗ ΒΕΝΖΙΝΗ

Τα οξυγονούχα πρόσθετα χρησιμοποιούνται στη βενζίνη για την αύξηση του αριθμού οκτανίου, ώστε να αντικατασταθούν άλλα παλαιότερα πρόσθετα τα οποία είχαν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία (τοξικότητα, παράγοντες καρκινογένεσης), όσο και στο περιβάλλον και την ποιότητα του αέρα [1, 2, 22]. Βασικό πλεονέκτημά τους είναι ο περιορισμός του εκπεμπόμενου CO<sub>2</sub>, ενώ παράλληλα υπάρχει η δυνατότητα να προέλθουν από ανανεώσιμες πηγές.

Η χρήση των οξυγονούχων πρόσθετων δεν είναι απεριόριστη, λόγω μείωσης της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου (εξαιτίας του προστιθέμενου οξυγόνου) και των μεταβολών στις ιδιότητες του καυσίμου (αύξηση πτητικότητας, αυξημένη παρακράτηση νερού κ.α.) Σύμφωνα με την τελευταία αναθεώρηση του ευρωπαϊκού προτύπου EN 228 για την αμόλυβδη βενζίνη (EN 228:2012), παρέχεται η δυνατότητα αύξησης του ποσοστού χρήσης οξυγονούχων πρόσθετων στην αμόλυβδη βενζίνη. Η μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα των βενζινών σε οξυγόνο ορίστηκε σε 3,7% (m/m) από 2,7% (m/m).

Παρόλα τα σημαντικά οφέλη, η χρήση των οξυγονούχων προσθέτων επηρεάζει σημαντικά διάφορες παραμέτρους των προδιαγραφών της βενζίνης όπως είναι η τάση ατμών, η καμπύλη απόσταξης, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο και η πυκνότητα. Το γεγονός αυτό ενδέχεται να επηρεάσει την κανονική λειτουργία και απόδοση του κινητήρα.

Υπάρχει μια πληθώρα οξυγονούχων προσθέτων που χρησιμοποιούνται, κυρίως αλκοόλες (μεθανόλη - MeOH, αιθανόλη - EtOH, ισοπροπανόλη -IPA, τριτοταγής βουτανόλη - TBA και μίγματα αυτών), αιθέρες (μέθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας - MTBE, αιθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας - ETBE, τριτοταγής- άμυλο μεθυλαιθέρας – TAME και μίγματα αυτών) και συνδυασμοί αυτών. Οι κυριότερες ιδιότητες των οξυγονούχων αυτών δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Ιδιότητες κύριων οξυγονούχων πρόσθετων [1]

Ιδιότητες	MeOH	EtOH	IPA	TBA	MTBE	ETBE	TAME
Πυκνότητα	0,796	0,794	0,789	0,791	0,747	0,746	0,770
Διαλυτότητα στο νερό	100	100	100	100	1,4	0,6	0,4
Τάση ατμών (kPa)	31,7	17,2	8,8	8,8	55,2	30,2	10,3

<b>RON</b>	112	112	99	117	110	112	108
<b>MON</b>	91	95	90	105	101	97	96
<b>Θερμογόνος Δύναμη (kJ/kg)</b>	19934	26749	30936	33215	35122	36495	36495

Δύο από τα βασικότερα οξυγονούχα πρόσθετα είναι η βιοαιθανόλη (EtOH) και ο ETBE.

## **5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Αρκετά από τα οξυγονούχα πρόσθετα της βενζίνης έχουν την τάση να σχηματίζουν αζεότροπα με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές μεταβολές στην πτητικότητα του τελικού μίγματος.

### **5.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Η καθαρή EtOH έχει τάση ατμών 15.6 kPa. Η αντίστοιχη τιμή της βενζίνης είναι υψηλότερη οπότε θα αναμένονταν η προσθήκη EtOH στη βενζίνη να έχει ως αποτέλεσμα τα μείωση της τάσης ατμών. Παρόλα αυτά, βασικό χαρακτηριστικό της προσθήκης της στη βενζίνη, είναι η αύξηση της πτητικότητάς της λόγω σχηματισμού αζεότροπων ελαχίστου (θετική απόκλιση από το νόμο του Raoult), ιδιώς όταν αυτή προστίθεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις [11, 26, 28 – 34, 38, 40].

Το στοιχείο αυτό είναι ιδιαίτερος σοβαρό στις θερμές χώρες της Μεσογείου [29, 34] λόγω της συμβολής των πτητικών υδρογονανθράκων στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης, ενώ εμφανίζονται και προβλήματα θερμής οδηγισιμότητας [11, 30 - 33]. Παράλληλα εμφανίζεται αυξημένη τάση παρακράτησης νερού, προβλήματα διάβρωσης και ενδεχόμενο διαχωρισμού φάσεων στο σύστημα τροφοδοσίας [26]. Παρόλα αυτά όμως, η προσθήκη EtOH βοηθά στη βελτίωση της ψυχρής οδηγισιμότητας, καθώς μειώνει τους εκπεμπόμενους ρύπους, λόγω της αύξησης της πτητικότητας των βαρύτερων κλασμάτων [31, 33, 38].

Αναλυτικότερα, η αποκλειστική χρήση EtOH, εμφανίζει απόκλιση από την ιδανική γραμμική ανάμιξη της τάσης ατμών βενζίνης αιθανόλης, ως εξής:

(1) Αρχικά, η τάση ατμών αυξάνει για συγκεντρώσεις EtOH στο μίγμα μέχρι 4%-5% (V/V) [26, 28-34, 40]. Η τάση ατμών του μίγματος στην περίπτωση αυτή είναι υψηλότερη από αυτή της σκέτης βενζίνης ή της σκέτης EtOH, με την τάση αύξησης να είναι παρόμοια με αυτή στην περίπτωση προσθήκης μεθανόλης αλλά σε χαμηλότερο ποσοστό [21]. Σε ποσοστό 4%-5% παρατηρείται η μέγιστη τιμή της τάσης ατμών.

Η παραπάνω μεταβολή οφείλεται στο σχηματισμό αζεότροπων ελαχίστου μεταξύ της EtOH και των πιο δραστικών υδρογονανθράκων της βενζίνης [11, 26, 28 - 34, 38, 40, 42]. Τα αζεότροπα είναι μίγματα δύο ή περισσότερων υγρών συστατικών, τα οποία σε συγκεκριμένη αναλογία δεν είναι εφικτό να διαχωριστούν με απλή απόσταξη. Στην προκειμένη περίπτωση τα αζεότροπα έχουν την τάση να εξατμίζονται εύκολα σε θερμοκρασίες κοντά σε αυτές της EtOH. Εντονότερες διαμοριακές δυνάμεις εμφανίζονται μεταξύ των μορίων της EtOH και μορίων υδρογονανθράκων παρά με τα υπόλοιπα όμοια μόριά της. Μάλιστα το αζεότροπο ελαχίστου σχηματίζεται ανάμεσα στην EtOH και στους ελαφρύτερους υδρογονανθράκες, μειώνοντας τις ενδομοριακές δυνάμεις και κάνοντας ευκολότερη την εξάτμιση του καυσίμου γεγονός που δικαιολογεί την επίδραση στο ελαφρύτερο κλάσμα ανάκτησης (0 – 40%). Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις πολικής φύσεως (δεσμών υδρογόνου) και σε αλληλεπιδράσεις δεσμών Van der Waals.

Οι αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου εμφανίζονται μεταξύ των μορίων των δραστικών πολωμένων υδρογονανθράκων και της EtOH λόγω πόλωσης του δεσμού

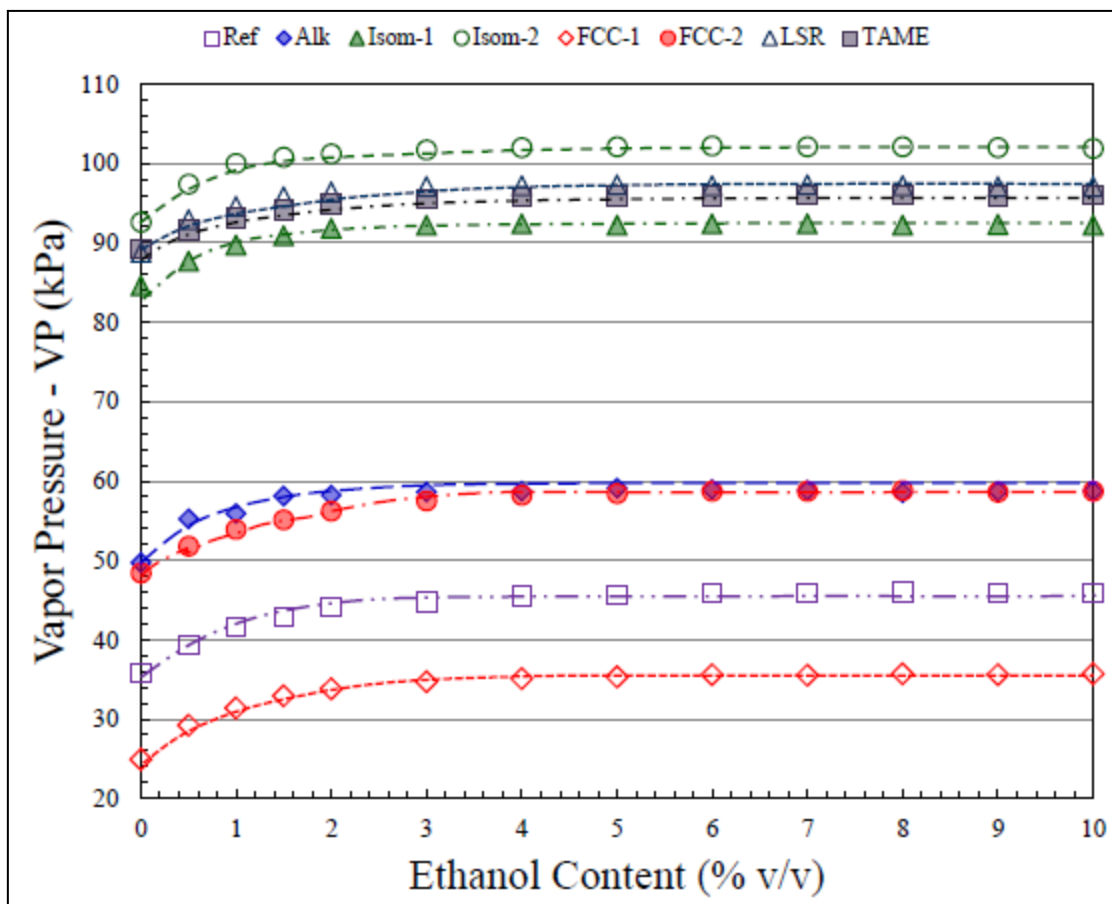
της. Η πόλωση αυτή δίνει στην EtOH μια μόνιμη διπολική ροπή [11, 12, 31, 38] η οποία έχει αναπτυχθεί από την ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου της υδροξυλομάδας της. Πολωμένοι υδρογονάνθρακες στην βενζίνη είναι κυρίως οι ολεφινικοί (λόγω του διπλού δεσμού που περιέχουν), οι αρωματικοί και σε μικρότερο βαθμό οι ισο-παραφινικοί [11, 28, 34, 42]. Μάλιστα, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ισχυρές σε συγκεκριμένη συγκέντρωση σε κάθε μείγμα EtOH – διυλιστηριακού κλάσματος [30].

Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ των υδρογονανθράκων είναι ασθενέστερες από αυτές των δεσμών υδρογόνου. Αναπτύσσονται μεταξύ αντίθετων φορτισμένων μορίων μη πολικών ενώσεων (υδρογονάνθρακες χαμηλού σημείου ζέσεως) και πολικών ενώσεων, όπως η EtOH. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις συμβάλλουν στη μετάβαση της EtOH από την υγρή φάση, στην αέρια, με αποτέλεσμα να ανυψώνεται η τάση ατμών των μιγμάτων. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των πολικών υδρογονανθράκων (όπως ολεφίνες και αρωματικά σε κλάσματα FCC και Reformate) και EtOH είναι μάλλον ισχυρές λόγω των διαθέσιμων ηλεκτρονίων (π-ηλεκτρονίων) που οδηγούν σε αύξηση της τάσης ατμών [11, 28, 29, 34, 40]. Από την άλλη, στην περίπτωση των παραφινικών υδρογονανθράκων παρατηρείται χαμηλότερη αύξηση της τάσης ατμών, καθώς οι σ-δεσμοί δημιουργούνται χωρίς διαθέσιμα ηλεκτρόνια [11, 28, 29, 34, 40].

(2) Στη συνέχεια, μετά την περιεκτικότητα 4-5% V/V EtOH στο μίγμα, παρατηρείται σταθεροποίηση της τάσης ατμών.

Αιτία για τη μορφή αυτή είναι το γεγονός ότι λόγω αύξησης της συγκέντρωσης της EtOH, αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα μόρια της EtOH να παραμένουν στην υγρή φάση και να μην σχηματίζουν αζεότροπα ελαχίστου με τους χαμηλού σημείου ζέσεως υδρογονάνθρακες [31, 34].

Η απεικόνιση των ανωτέρω φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 11: Διαγράμματα επίδρασης στην τάση ατμών λόγω προσθήκης αιθανόλης σε διαφορετικά διυλιστηριακά κλάσματα [34]

(3) Τέλος, για συγκεντρώσεις EtOH, μεγαλύτερες του 10% V/V παρατηρείται μείωση της τάσης ατμών [28]. Οι ισχυρές διαμοριακές έλξεις μεταξύ των μορίων της EtOH, διατηρούν αυτή σε υγρή κατάσταση σχηματίζοντας σταδιακά χαμηλότερο ποσοστό αζεότροπων.

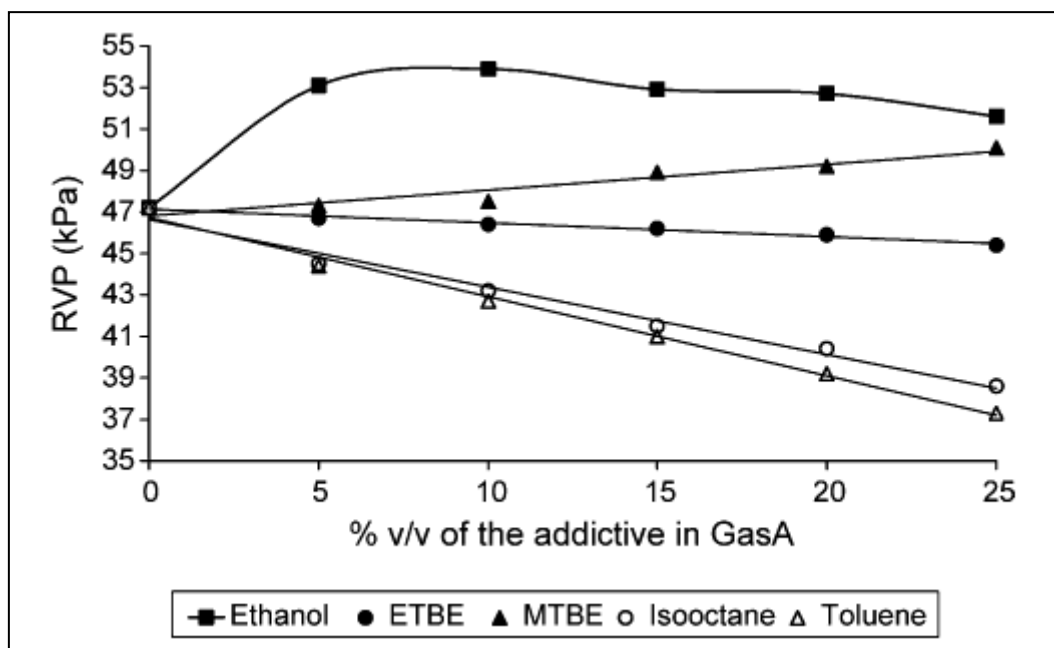
### 5.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ETBE ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Ο ETBE χρησιμοποιήθηκε για να αυξήσει τον αριθμό οκτανίου των βενζινών, σε μεγαλύτερες αναλογίες συγκριτικά με την EtOH, λόγω της μικρότερης περιεκτικότητάς του σε οξυγόνο.

Η βελτίωση του αριθμού οκτανίου λόγω προσθήκης ETBE εξαρτάται από το καύσιμο βάση και βοηθά στην επίτευξη χαμηλότερων αρωματικών επιπέδων, σύμφωνα και με όσα ορίζουν οι σχετικές Οδηγίες της ΕΕ (Fuel Quality Directive). Άλλα οφέλη της χρήση ETBE έναντι EtOH (όταν αναμιγνύεται με καύσιμα), είναι οι χαμηλότερες εκπομπές Πτητικών Οργανικών Ενώσεων VOCs [26, 28, 30], οι μικρότερες απώλειες διαπερατότητας στο όχημα, η πρόσθετη μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub> εξαιτίας των λιγότερο αυστηρών εργασιών διύλισης [3], η χαμηλότερη διαλυτότητά του στο νερό και [26] ο μη διαχωρισμός του από τη βενζίνη παρουσία νερού.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η προσθήκη ETBE ως αποκλειστικού οξυγονούχου προσθέτου, έχει θετική επίδραση στην πτητικότητα των βενζινών. Η προσθήκη του έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης ατμών [26, 28-30, 34 – 38, 42], ιδίως για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες [26, 38]. Η πτώση της τάσης ατμών έχει αναλογικό ρυθμό σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα δημιουργίας προϊόντων υψηλού αριθμού οκτανίου τα

οποία έχουν παράλληλα χαμηλή πτητικότητα. Από την άλλη, έχουν παρατηρηθεί τα αντίθετα αποτελέσματα (αύξηση της τάσης ατμών με την προσθήκη ETBE), σε δείγματα με χαμηλή πτητικότητα και με μεγάλη περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες [28].



Εικόνα 12: Διαγράμμα τάσης ατμών με την προσθήκη οξυγονούχων πρόσθετων [28]

Ο ETBE ως αιθέρας είναι σχετικά αδρανής και αποτελεί ένα βαρύ συστατικό. Κατά την προσθήκη του στη βενζίνη η συμπεριφορά του είναι όμοια με αυτή ενός υδρογονάνθρακα με παραπλήσια πτητικότητα και σημείο βρασμού. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και να μην επηρεάζει σημαντικά την τάση ατμών του τελικού μίγματος [30, 34 - 36].

Η συμπεριφορά του μίγματος βενζίνης – ETBE είναι σχεδόν ιδανικού μίγματος. Η τάση ατμών του ETBE (DVPE) είναι περί τα 28kPa, αρκετά χαμηλότερα από αυτή των βενζινών. Αυτό επιτρέπει τη χρήση ελαφρύτερων υδρογονανθράκων (συνήθως βουτάνιο) κατά τη διαδικασία ανάμιξης της βενζίνης. Επιπλέον βοηθά στην εξάτμιση των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων της βενζίνης [26, 28, 30, 35 - 38].

Τυχόν πολικότεροι επιμολυντές του ETBE (π.χ. αιθανόλη), κατάλοιπα της διαδικασίας παραγωγής του, οδηγούν στην απόκλιση από ιδανική ανάμιξη. Αυτό θα έχει επακόλουθα ως αποτέλεσμα μια αύξηση της τάσης ατμών υψηλότερη από την πραγματική [28]. Επομένως, στην περίπτωση χρήσης αποκλειστικά ETBE είναι βασικό να τηρούνται αυτοί οι επιμολυντές σε χαμηλό επίπεδο [24, 28].

### **5.1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ETBE ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα δύο εδάφια για την επίδραση της αποκλειστικής χρήσης EtOH ή ETBE στο μίγμα, η συνδυαστική χρήση των δύο αυτών προσθέτων έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές της τάσης ατμών των μιγμάτων να είναι σημαντικά μειωμένες [26, 28 - 30, 38] και να κυμαίνονται μεταξύ αυτών που εμφανίζονται με την αποκλειστική προσθήκη τους [26].

Η προσθήκη ETBE ως συμπληρωματικού της EtOH έχει θετική επίδραση στην πτητικότητα των βενζινών καθώς βοηθά στο να ανασταλεί εν μέρει η δυσμενής επίπτωση της προσθήκης EtOH. Ο λόγος είναι ότι βοηθά στον περιορισμό της τάσης



ατμών του τελικού μίγματος δρώντας σαν ένας σταθεροποιητής. Μάλιστα η αύξηση της προθήκης ETBE οδηγεί σε περαιτέρω περιορισμό της αύξησης της τάσης ατμών [29, 30, 34, 38]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις EtOH (1% έως 3% V/V) εξακολουθεί να παρατηρείται αύξησης της τάσης ατμών και στη συνέχεια σταθεροποίηση της τιμής για συγκεντρώσεις από 4% έως 10% V/V, αλλά σε χαμηλότερες τιμές, από την περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH.

Ενδεδειγμένη χρήση των τριαδικών μιγμάτων βενζίνης – EtOH – ETBE είναι για περιεκτικότητα σε EtOH έως 5% V/V και σε ETBE γύρω στο 5% V/V. Τα μίγματα σε αυτή την περιοχή αναλογιών ικανοποιούν το σύνολο των προδιαγραφών αριθμού οκτανίου και πτητικότητας, ενώ ταυτόχρονα έχουν σχετικά χαμηλή τάση παρακράτησης νερού [34, 42].

Τέλος, όταν έχουμε ανάμιξη EtOH και ETBE στα καύσιμα, παρατηρούνται τα εξής σημαντικά πρακτικά πλεονεκτήματα:

(1) Περιορίζεται η ανάγκη για απομάκρυνση των ελαφρών συστατικών (π.χ βουτάνιο), λόγω της χαμηλότερης τάσης ατμών στο μίγμα.

(2) Χαμηλότερα επίπεδα εκπομπών VOCs, λόγω και της χαμηλότερης τάσης ατμών, σε επίπεδα μάλιστα πολύ κοντά σε αυτά του καθαρού ETBE [26, 28, 30].

(3) Μειώνεται ο κίνδυνος διαχωρισμού φάσεων όταν υπάρχει νερό.

(4) Η ευαισθησία στον αριθμό οκτανίου είναι περισσότερο εναρμονισμένη με τις προδιαγραφές της τελικής βενζίνης.

(5) Πρακτικά οφέλη όπως, μικρότερες ποσότητες αλκοολών προς διαχείριση (μεταφορά, εναποθήκευση), μικρότερα απαιτούμενα μεγέθη δεξαμενών.

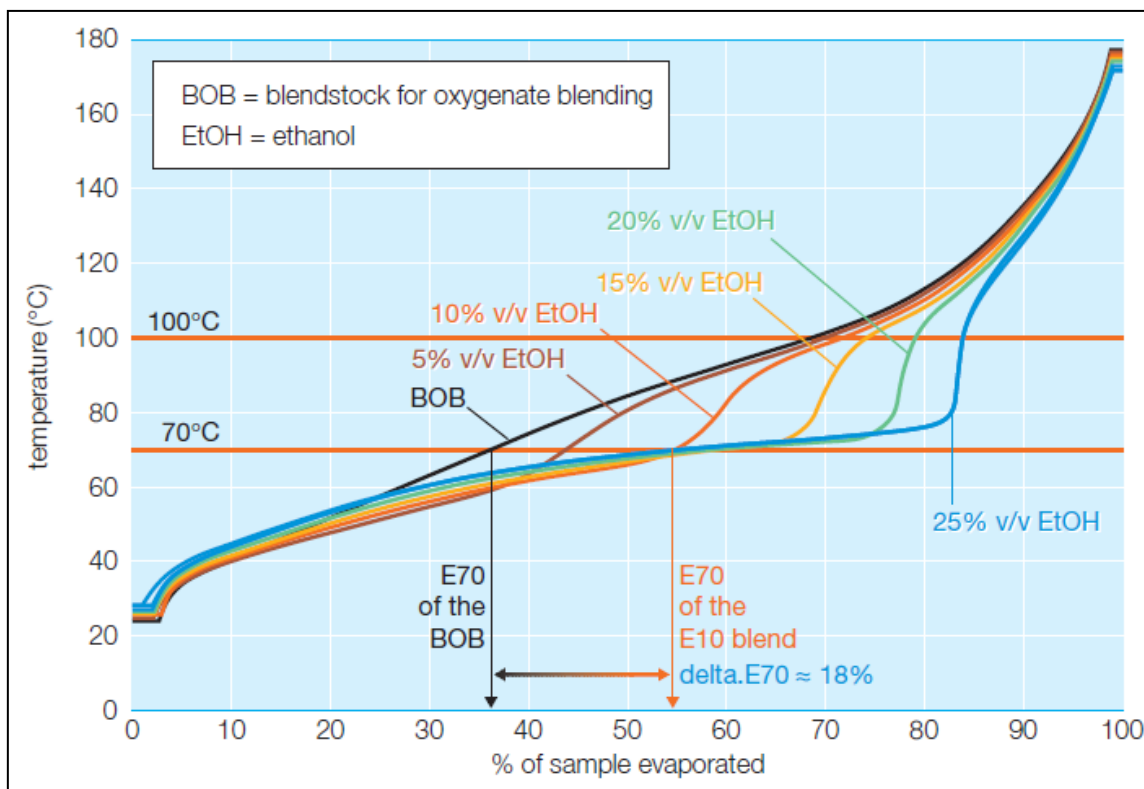
## **5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Η χρήση οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη καθώς και η σύστασή της, έχει επίδραση στη μορφή της καμπύλης απόσταξης. Οι αλκοόλες μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης εξαιτίας της τάσης που έχουν να σχηματίζουν αζεότροπα ελαχίστου με τα άλλα συστατικά του καυσίμου. Η επίδραση αυτή μειώνεται καθώς μεγαλώνει το μοριακό βάρος της αλκοόλης, επηρεάζοντας υψηλότερα σημεία της καμπύλης απόσταξης [1, 41]. Από την άλλη οι αιθέρες γενικά δεν επηρεάζουν κάποιο συγκεκριμένο τμήμα της καμπύλης απόσταξης, αλλά διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο του αιθέρα/ βενζίνης που αναμιγνύεται [1, 37].

### **5.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η προσθήκη μόνο EtOH στη βενζίνη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πτητικότητάς της. Το σημείο βρασμού της είναι περί τους 78°C, μεγαλύτερο δηλαδή της θερμοκρασίας όπου αρχίζουν να αποσπάζονται οι βενζίνες (≈30°C) και μικρότερο της θερμοκρασίας για τη μέση πτητικότητα (≈100°C). Θα αναμένονταν λοιπόν μια αύξηση του κλάσματος E100. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μια εμφανής μετατόπιση της καμπύλης απόσταξης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, όσον αφορά το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας [31 - 34].





**Εικόνα 13:** Επίδραση της αυξανόμενης προσθήκης αιθανόλης στη μορφή της καμπύλης απόσταξης μιγμάτων αιθανόλης/βενζίνης [Πηγή Concawe 2011]

Πιο συγκεκριμένα:

(1) Στις χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται η ίδια ανάκτηση αποστάγματος, χωρίς να επηρεάζεται το αρχικό σημείο βρασμού [41].

(2) Για ανακτήσεις 40 έως 80 % και για προσθήκη EtOH 5 – 25% V/V, εμφανίζεται η μεγαλύτερη διαφοροποίηση. Αιτία για τα αποτελέσματα αυτά είναι και πάλι ο σχηματισμός αζεοτρόπων ελαχίστου μεταξύ της EtOH και των δραστικών πολωμένων υδρογονανθράκων της βενζίνης [26, 32, 34, 38, 41].

Στην περιοχή αυτή και κυρίως στο κλάσμα E70, οι ανακτήσεις αυξάνονται αισθητά με την αύξηση της περιεκτικότητας της EtOH, καθώς κοντά στο σημείο αυτό είναι το σημείο βρασμού της (78,4°C) [32 -34]. Όμοια αύξηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό παρατηρείται και στο κλάσμα E100 [31 - 33] Η μετωπική πτητικότητα μετατοπίζεται σε όλο της το φάσμα προς τα κάτω, γεγονός που υποδεικνύει ότι η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε EtOH. Τα αζεότροπα παρασύρουν σημαντικό μέρος των υδρογονανθράκων της βενζίνης και αυτό εμφανίζεται στην καμπύλη με τη μορφή ενός plateau σχετικά σταθερής θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή είναι εντονότερη στην EtOH και γενικά στις μικρού μοριακού βάρους αλκοόλες (μεθανόλη, 2-προπανόλη), σε σχέση με τις μεγαλύτερου μοριακού βάρους (1-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, i-βουτανόλη και t-βουτανόλη) όπου η αλλαγή παρατηρείται όχι στο ελαφρύτερο κλάσμα αλλά στο βαρύτερο, που ανακτάται σε μικρότερη θερμοκρασία, από τη βενζίνη βάσης [41].

Σε εργασία για ανάμιξη EtOH σε ποσοστά 4 και 7% V/V σε βενζίνες είτε με υψηλό ποσοστό αρωματικών είτε με υψηλό ποσοστό Isomerase, διαπιστώθηκε μείωση στη θερμοκρασία απόσταξης περίπου 25 °C μεταξύ 30 – 40% V/V ανάκτησης καυσίμου, λόγω του σχηματισμού αζεοτρόπων ελαχίστου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε εντονότερα μετά την προσθήκη EtOH 7% V/V [26]. Τέλος μετά το

55% V/V ανάκτησης καυσίμου η προσθήκη EtOH δεν επηρέασε το προφίλ των καμπυλών απόσταξης, καθώς είχε ήδη εξατμιστεί λόγω της θερμοκρασίας που είχε αναπτυχθεί.

Επιπρόσθετα, τα παραπάνω φαινόμενα είναι εντονότερα σε βενζίνες με χαμηλότερη πτητικότητα (π.χ. βενζίνη θερινών προδιαγραφών). Αιτία είναι ότι τέτοιου είδους καύσιμα περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες ολεφινικών και αρωματικών υδρογονανθράκων οι οποίοι όντας έντονα πολωμένοι, ευνοούν το σχηματισμό αζεότροπων με την πολική EtOH. Τα φαινόμενα είναι λιγότερο εμφανή στην περίπτωση βενζινών με υψηλότερη περιεκτικότητα σε λιγότερο δραστικούς υδρογονάνθρακες όπως οι ισοπαραφίνες και ναφθένια [28, 34].

(3) Στην περιοχή μετά τους 80°C έχουμε απομάκρυνση των αζεότροπων. Τα αζεότροπα και η EtOH έχουν εξ' ολοκλήρου αποστάξει και η ανάκτηση συνεχίζει με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, Αποτέλεσμα αυτού είναι η καμπύλη να επανέρχεται στην μορφή όπου είναι η αντίστοιχη καμπύλη της βενζίνης.

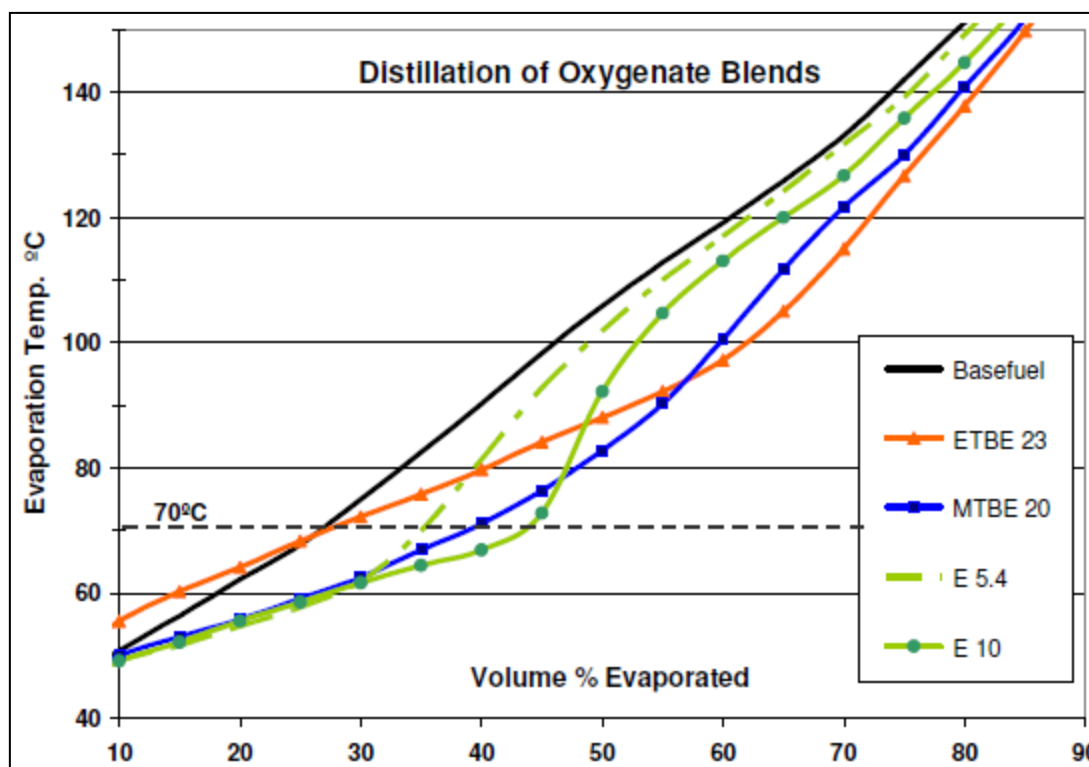
### **5.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΕΤΒΕ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Η προσθήκη μόνο ΕΤΒΕ στη βενζίνη δεν έχει τόσο σημαντική επίδραση στην καμπύλη απόσταξης όσο η EtOH, λόγω του μη σχηματισμού αζεότροπων [26, 34 - 36]. Αποτέλεσμα αυτού είναι να εμφανίζει πιο προβλέψιμη συμπεριφορά στην απόσταξη όμοια με αυτή ενός υδρογονάνθρακα με όμοιο σημείο βρασμού και όμοια πτητικότητα.

Η προσθήκη ΕΤΒΕ επηρεάζει κυρίως την περιοχή της μέσης πτητικότητας και το κλάσμα Ε100. Η μετωπική πτητικότητα και το κλάσμα Ε70, μειώνεται ελαφρά για μικρές συγκεντρώσεις ΕΤΒΕ. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ΕΤΒΕ παραμένουν ανεπηρέαστες, καθώς το σημείο βρασμού του είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C) [22, 26, 35 - 38]. Πιο συγκεκριμένα:

(1) Στο αρχικό τμήμα της καμπύλης, μέχρι περίπου θερμοκρασίες 80°C, παρατηρείται μικρή ή σχεδόν μηδενική επίδραση του ΕΤΒΕ.

(2) Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες, από 80°C μέχρι 140°C και κυρίως για το κλάσμα Ε100, αρχίζει να γίνεται εμφανής παραμόρφωση στην καμπύλη απόσταξης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ΕΤΒΕ. Το φαινόμενο αυτό σημαίνει, αύξηση της πτητικότητας του δείγματος σε αυτή την περιοχή, διευκολύνοντας την απομάκρυνση των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων [26, 35 -38].



Εικόνα 14: Διαγράμματα επίδρασης οξυγονούχων πρόσθετων στην καμπύλη απόσταξης [SAE 2009]

Η μεταβολή αυτή δεν είναι τόσο έντονη όσο στην περίπτωση της προσθήκης EtOH. Ο ETBE δεν επηρεάζει σημαντικά τη μετωπικότητα της καμπύλης απόσταξης αφού δεν σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης [22, 35, 36] και συμπεριφέρεται σαν ένας υδρογονάνθρακας με όμοια πτητικότητα και σημείο βρασμού. Αυτό διευκολύνει την απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο μίγμα. Παράλληλα η απουσία πολωμένου οξυγόνου στον ETBE καθώς το οξυγόνο είναι συνδεδεμένο με τριτοταγές άτομο άνθρακα, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων και διαμοριακών δυνάμεων [30, 37, 43].

### 5.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ETBE ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ

Όπως και στην περίπτωση της τάσης ατμών έτσι και στην καμπύλη απόσταξης, η ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται στην καμπύλη απόσταξης τα χαρακτηριστικά και των δύο πρόσθετων [26, 28, 38].

Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται διαφοροποίηση της καμπύλης απόσταξης τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας, λόγω επίδρασης της EtOH, όσο και στο κομμάτι της μέσης πτητικότητας λόγω επίδρασης του ETBE. Το κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας εμφανίζει αύξηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με την περίπτωση της προσθήκης καθαρής EtOH.

Το παραπάνω φαινόμενο είναι εντονότερο σε μεγάλες περιεκτικότητες EtOH - ETBE και σε πτητικότερο καύσιμο βάσης. Στην περίπτωση αυτή, στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας λόγω του υψηλού ποσοστού EtOH στο δείγμα, υπάρχει διαθέσιμη αρκετή EtOH για να σχηματίσει αζεότροπα τόσο με τον ETBE όσο και με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, αλλοιώνοντας παράλληλα τη μορφή της καμπύλης απόσταξης. Στη συνέχεια, αφού απομακρυνθεί όλη η EtOH, απομένουν τα βαρύτερα κλάσματα της βενζίνης, όπου γίνεται εμφανής η επίδραση του ETBE, όπου

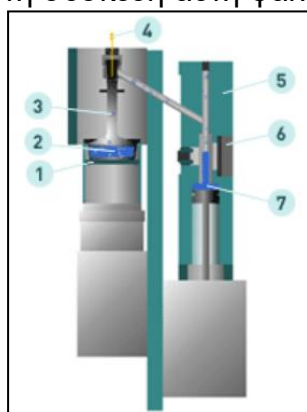
όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά του στο τελικό μίγμα τόσο βοηθάει να εξατμιστεί ευκολότερα το μέσο προς βαρύ κλάσμα της [26, 38].

## **6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ**

### **6.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της τάσης ατμών είναι η Minidis ADXpert της Grabner Instruments και οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D7344, μια μέθοδο μικρής κλίμακας για την ατμοσφαιρική απόσταξη πετρελαιοειδών σε ατμοσφαιρική πίεση [Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure (Mini Method) [45]. Η μέθοδος αυτή δίνει την δυνατότητα μελέτης μεγάλου αριθμού δειγμάτων, λόγω της μικρότερης ποσότητας του απαιτούμενου δείγματος.

Η διαδικασία μέτρησης με τη συσκευή αυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Εικόνα 15:** Διάταξη μέτρησης καμπύλης απόσταξης με τη συσκευή MINIDIS [45]

(1) Το δείγμα αρχικά εισάγεται στο θάλαμο (2) και έπειτα θερμαίνεται με το θερμοστοιχείο στη βάση του θαλάμου (1).

(2) Στην κορυφή του θαλάμου υπάρχει θερμοηλεκτρικός αισθητήρας (3) για τη μέτρηση της θερμοκρασίας των ατμών.

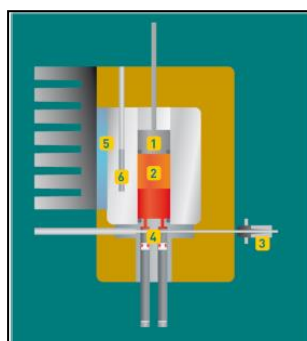
(3) Στη συνέχεια προσδιορίζεται ο όγκος ανάκτησης (7) με τη χρήση συστήματος οπτικής ανίχνευσης (6) και ενός μεταβλητού θαλάμου συμπίκνωσης (5).

Μετά τη διαδικασία μέτρησης λαμβάνονται τα δεδομένα ανάκτησης και τα στοιχεία E70, E100, E150 και E200.

### **6.2 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της τάσης ατμών είναι η Minivar VPxpert της Grabner Instruments και οι μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με τη μέθοδο EN 13016-1 (ASTM D-323) [46].

Η διαδικασία μέτρησης της τάσης ατμών με τη συσκευή αυτή, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Εικόνα 16:** Διάταξη μέτρησης τάσης ατμών με τη συσκευή MINIVAP [46]

(1) Εντός του μεταλλικού κυλινδρικού θαλάμου μέτρησης της συσκευής (2), συνολικού όγκου 5ml, δημιουργείται αρχικά κενό, με τη βοήθεια εμβόλου (1), ενώ παράλληλα ελέγχεται η θερμοκρασία του θαλάμου με μια θερμοηλεκτρική διάταξη (thermoelectric module) (5) με υψηλής ακρίβειας αισθητήρα (Pt 100 RTD sensor) (6).

(2) Από την υποδοχή (3) εισάγεται δείγμα και ξεπλένεται ο θάλαμος τρεις φορές ( $3 * 2.5 \text{ ml}$ ), προκειμένου να εξαλειφθούν οι περιπτώσεις επιμολύνσεων από δείγματα προηγούμενων μετρήσεων. Στη συνέχεια εισάγεται 1 ml του προς μέτρηση δείγματος.

(3) Επόμενο στάδιο είναι το κλείσιμο της βαλβίδας (4) εκτόνωση σε συνθήκες κενού στα 5 ml. Έπειτα προσαρμόζεται η θερμοκρασία του θαλάμου, σύμφωνα με τις αρχικές ρυθμίσεις του χειριστή.

(4) Μετά το χρόνο ισορροπίας, μετράται ο διαλελυμένος - εγκλωβισμένος αέρας στο δείγμα.

Μετά τη διαδικασία μέτρησης λαμβάνονται οι τιμές DVPE (Dried Vapour Pressure Equivallent), ASVP (Absolute Saturated Vapour Pressure), Pgas (μερική πίεση του διαλυμένου αέρα), Pabs (απόλυτη πίεση) και Ptot (ολική πίεση).

### **6.3 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΜΕ ΣΥΣΚΕΥΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ**

Η ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων βενζίνης έγινε μέσω του αναλυτικού οργάνου GS-1000 της PetroSpec. Η συσκευή προσδιορίζει τους αριθμούς οκτανίου RON βάσει της μεθόδου ASTM D2699 (EN ISO 5164) και MON σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D2700 (EN ISO 5163). Η συνολική συγκέντρωση σε αρωματικούς, ολεφινικούς και κορεσμένους υδρογονάνθρακες γίνεται με βάση τη μέθοδο ASTM D1319 και του βενζολίου βάσει της μεθόδου ASTM D6277a. Η περιεκτικότητα των οξυγονούχων συστατικών και του ολικού οξυγόνου στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τη μέθοδο ASTM D5845 [47].

Η λειτουργία της συσκευής βασίζεται σε μία αναλυτική φασματοσκοπική τεχνική με βάση της ακτινοβολία του μέσου υπερύθρου. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται, είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του συστατικού στο προς μέτρηση δείγμα, δεδομένου ότι το κάθε δείγμα έχει μοναδικό μοτίβο απορρόφησης της ακτινοβολίας. Η ποσότητα της απορροφόμενης ακτινοβολίας γίνεται με τη χρήση οπτικών φίλτρων και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τη βάση δεδομένων της συσκευής.



**Εικόνα 17:** Συσκευή GS-1000 της PetroSpec [47]

Μετά τη διαδικασία μέτρησης λαμβάνονται τα δεδομένα για την περιεκτικότητα του δείγματος σε ολεφίνες, αρωματικά, κορεσμένους υδρογονάνθρακες, τους αριθμούς RON, MON, DI, την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, MTBE, ETBE, DIPE, TAME, TBA, μεθανόλη, αιθανόλη και τολουόλιο.

#### 6.4 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ – ΙΞΩΔΕΣ

Η μέτρηση της πυκνότητας και του ιξώδους των δειγμάτων έγινε με χρήση της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar, η οποία εφαρμόζει τη μέθοδο ASTM D-7042 (EN ISO 12185) [48].

Για τη διαδικασία μέτρησης με τη συσκευή, χρησιμοποιήθηκαν 5 mL δείγματος και εγχύθηκαν περίπου 3 mL στο όργανο μέτρησης. Οι θερμοκρασίες στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις είναι 0°C και 15°C.

Με τη χρήση της συσκευής προσδιορίζονται στην ίδια θερμοκρασία την τιμή του δυναμικού ιξώδους ( $\eta$ ) σε mPa·s (cP), της πυκνότητας ( $\rho$ ) σε g/cm<sup>3</sup> (Kg/m<sup>3</sup>) και του κινηματικού ιξώδους ( $\nu$ ) σε mm<sup>2</sup>/s (cSt).

### 7 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά συστατικά ανάμιξης της βενζίνης τα οποία προήλθαν από το διυλιστήριο της Motor Oil. Στα κλάσματα αυτά έγινε προσθήκη EtOH και ETBE σε διάφορες αναλογίες, είτε μεμονωμένα το κάθε ένα, είτε και σε συνδυασμό αυτών.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες και η σύσταση των διυλιστηριακών κλασμάτων, σύμφωνα με τις μετρήσεις φασματοσκοπίας που διενεργήθηκαν, δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες και σύσταση διυλιστηριακών κλασμάτων

Ιδιότητες	Μονάδα	ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ				
		REF(%)	FCC(%)	ALK(%)	DIM (%)	ISO (%)
Τάση ατμών (37.8 °C)	kPa	36,5	47,8	42,6	60,7	92,3
Αρωματικά	% V/V	68,6	19,7	6,4	-	-
Βενζόλιο	% V/V	1,91	0,83	0,25	-	0,18
Ολεφίνες	% V/V	-	36,4	1	98,2	4,6
Κορεσμενοι υδρογονάνθρακες	% V/V	3,93	41,3	89,6	-	89,2

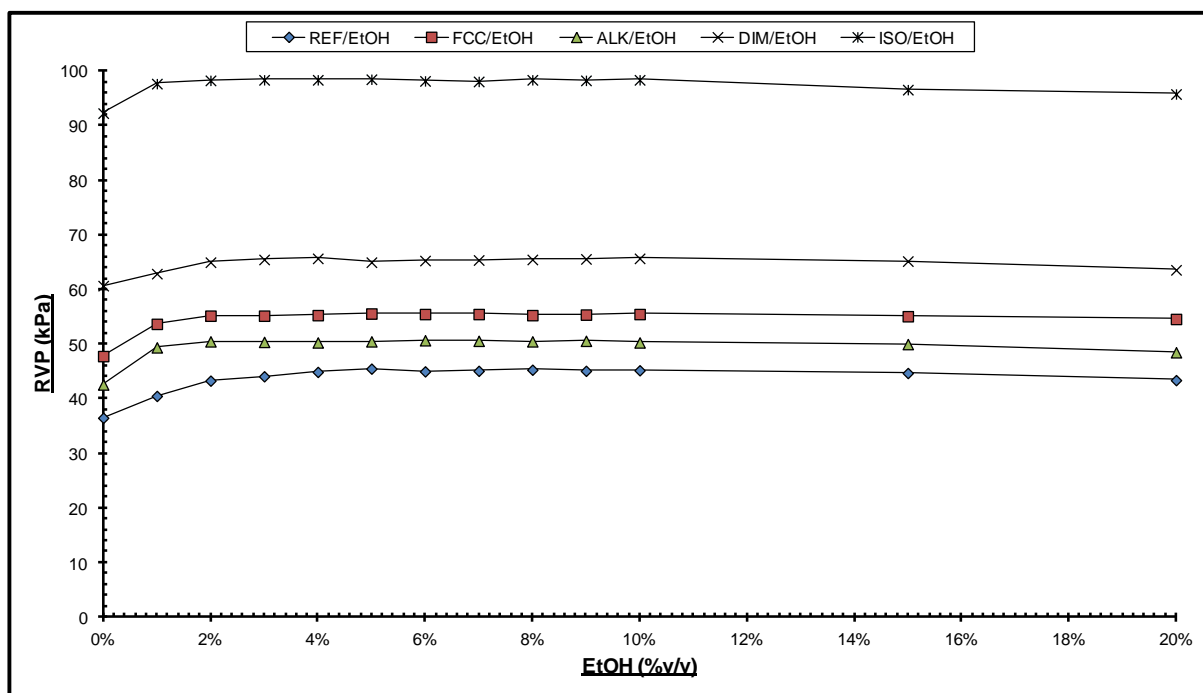
#### 7.1 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η EtOH είναι ένα 100% ανανεώσιμο οξυγονούχο πρόσθετο, αλλά λόγω της πολικότητας του μορίου της, δημιουργεί προβλήματα στην πτητικότητα της βενζίνης. Σε αυτή τη φάση της πειραματικής διαδικασίας, μελετήθηκε η επίδρασή της στα πέντε συστατικά ανάμειξης. Από τα δείγματα που προέκυψαν, μελετήθηκε η πτητικότητα όπως αυτή εκφράζεται από την τάση ατμών και την καμπύλη απόσταξης.

Η προσθήκη EtOH, έγινε σε αναλογίες από 1% - 10% V/V, με βήμα 1%, καθώς στο εύρος αυτό παρατηρείται η αύξηση και σταθεροποίηση της τιμής της τάσης ατμών. Επιπλέον μετρήθηκε και η περίπτωση προσθήκης 20% V/V EtOH και 15% V/V EtOH. Στην πρώτη περίπτωση εξετάστηκε η τάση ατμών και η καμπύλη απόσταξης ενώ στη δεύτερη μόνο η τάση ατμών.

##### 7.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [24, 27, 29 -31] η προσθήκη EtOH ιδίως σε χαμηλές συγκεντρώσεις (4-5% V/V), αυξάνει την τάση ατμών στη βενζίνη και τα διυλιστηριακά κλάσματα, εξαιτίας των σχηματιζόμενων αζεότροπων ελαχίστου. Τα αζεότροπα αυτά έχουν την τάση να εξατμίζονται ευκολότερα, αυξάνοντας έτσι την τάση ατμών του μίγματος, εμφανίζοντας θετική απόκλιση από το νόμο του Raoult.



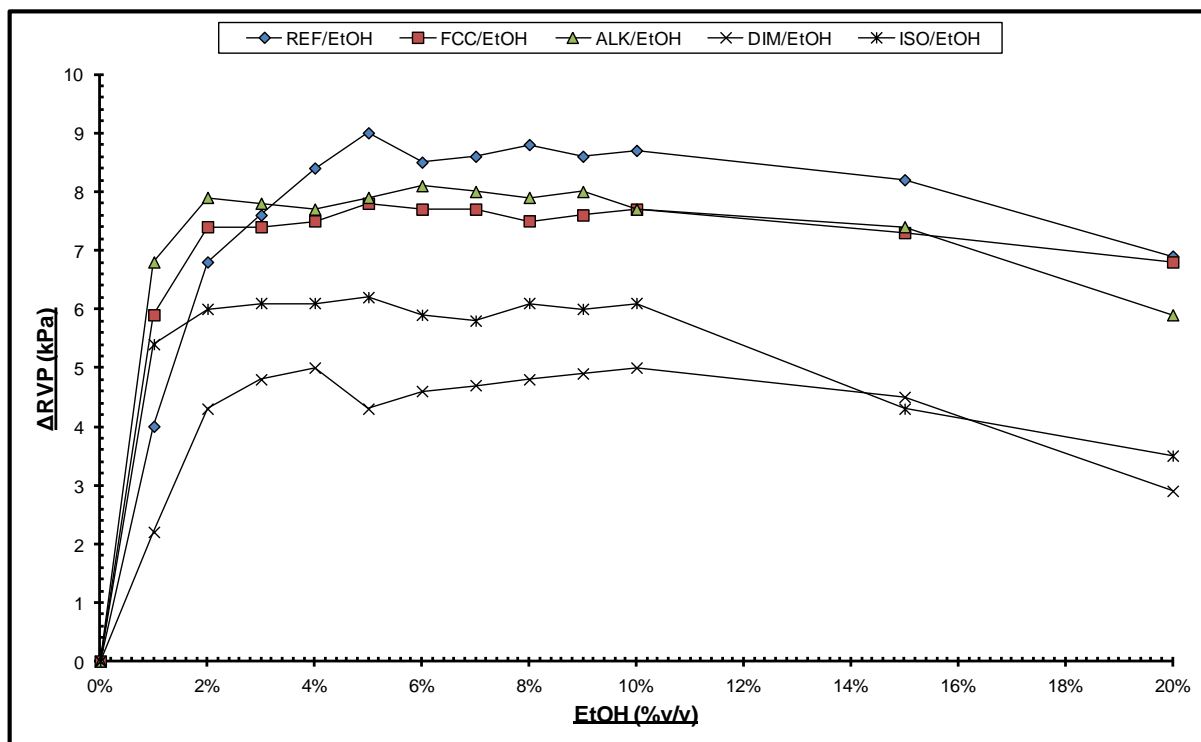
**Εικόνα 18:** Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) με προσθήκη αιθανόλης στα συστατικά ανάμιξης

Εξαιτίας της προσθήκης EtOH, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 18) διαπιστώθηκε αύξηση της τάσης ατμών σε όλα τα συστατικά ανάμιξης, η οποία έλαβε τη μέγιστη τιμή στην περιοχή 4-6% V/V EtOH [26, 28-34, 40]. Η αύξηση αυτή οφείλεται στα σχηματιζόμενα αζεότροπα ελαχίστου μεταξύ της EtOH και των υδρογονανθράκων [11, 26, 28 – 34, 38, 40].

Στη συνέχεια η τάση ατμών σταθεροποιήθηκε παρουσιάζοντας μικρές αποκλίσεις μέχρι την περίπτωση προσθήκης 10% V/V EtOH. Το φαινόμενο οφείλεται στις εντονότερες έλξεις (δεσμοί υδρογόνου) που αρχίζουν να εμφανίζονται ανάμεσα στα μόρια της EtOH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της EtOH και των υδρογονανθράκων. Με τον τρόπο αυτό, τα μόρια της EtOH σχηματίζουν λιγότερα αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες και παραμένουν στην υγρή φάση [31, 34].

Τέλος, μετά την προσθήκη 10% V/V EtOH παρατηρήθηκε μικρή μείωση της τάσης ατμών των δειγμάτων, η οποία δεν ξεπέρασε το 4% σε σύγκριση με τα δείγματα E10%. Στις περιεκτικότητες αυτές, λόγω των ισχυρότερων διαμοριακών έλξεων μεταξύ των μορίων της EtOH και των μεγαλύτερων συγκεντρώσεών της, αυτή διατηρείται σε υγρή κατάσταση σχηματίζοντας σταδιακά χαμηλότερο ποσοστό αζεότροπων [28]. Έτσι η τάση ατμών του μίγματος αρχίζει να μειώνεται δεδομένου ότι η τάση ατμών της EtOH είναι χαμηλότερη των εξετασθέντων κλασμάτων ( $RVP_{EtOH=20kPa}$ ).





Εικόνα 19: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ ) λόγω προσθήκης αιθανόλης στα συστατικά ανάμιξης

Προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή της τάσης ατμών στα ανωτέρω δείγματα παρουσιάζεται και το διάγραμμα της διαφοράς τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ , Εικόνα 19).

Η μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών που παρατηρήθηκε ήταν 9 kPa, για το κλάσμα Reformate που έχει τη χαμηλότερη τάση ατμών από τα πέντε συστατικά ανάμιξης που μελετήθηκαν ( $RVP_{Ref}=36,5\text{kPa}$ ). Το κλάσμα αυτό έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε C7 και C8 αρωματικούς υδρογονάνθρακες ( $AROM_{Ref}=68,6\%$ , Πίνακας 4), οι οποίοι είναι ιδιαίτερα πολωμένοι. Η πολικότητα των υδρογονανθράκων αυτών οφείλεται, στη μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους (π ηλεκτρόνια) γύρω από τον αρωματικό δεσμό [11, 12, 28, 34, 42]. Έτσι αλληλεπιδρά έντονα με τα μόρια της EtOH, σχηματίζοντας αζεότροπα.

Την αμέσως μεγαλύτερη μεταβολή εμφάνισε το κλάσμα Alkylate στα 8,1kPa, που είχε την αμέσως χαμηλότερη τάση ατμών από τα πέντε διυλιστηρικά κλάσματα που μελετήθηκαν ( $RVP_{Alk}=42,6\text{kPa}$ ). Το κλάσμα αυτό είχε μεγάλη περιεκτικότητα σε κορεσμένους C7-C8 παραφινικούς υδρογονάνθρακες ( $SATUR_{Alk}=89,6\%$ , Πίνακας 4). Αν και οι ισο-παραφινικοί υδρογονάνθρακες είναι λιγότερο δραστηριοί λόγω των δεσμών και της μικρότερης επιφάνειάς τους, εντούτοις οι διαμοριακές δυνάμεις αυξάνονται όσο αυξάνονται τα άτομα άνθρακα και η μάζα του μορίου. Αιτία είναι τα περισσότερα διαθέσιμα ηλεκτρόνια (μεγαλύτερο ηλεκτρονιακό νέφος) για παραμόρφωση [11, 12].

Στη συνέχεια ακολούθησε το κλάσμα FCC ( $RVP_{FCC}=47,8\text{kPa}$ ) όπου η μεταβολή του ήταν στα 7,8 kPa. Το κλάσμα αυτό αποτελείται από κορεσμένους, ολεφινικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες ( $SATUR_{FCC}=41,3\%$ ,  $OLEF_{FCC}=36,4\%$ ,  $AROM_{FCC}=19,7\%$ , Πίνακας 4) που είναι οι οποίοι είναι ιδιαίτερα πολωμένοι [11, 12, 28, 34, 42], δεδομένου και του γεγονότος ότι οι υδρογονάνθρακες αυτοί αποτελούνται από 7-8 άτομα άνθρακα.

Την αμέσως μεγαλύτερη μεταβολή παρουσίασε το κλάσμα Isomerate, κατά 6,2 kPa, το οποίο είχε την υψηλότερη τάση ατμών ( $RVP_{Iso}=92,3\text{kPa}$ ). Το κλάσμα αυτό



αποτελείται από ελαφριές (C5-C6) διακλαδισμένες παραφίνες (ισοπαραφίνες) σε υψηλό ποσοστό ( $SATUR_{ISO}=89,2\%$ ) οι οποίες δεν είναι τόσο δραστικές όσο οι αρωματικοί και ολεφινικοί υδρογονάνθρακες, λόγω και του μικρού αριθμού διαθέσιμων ηλεκτρονίων [11, 12]. Αυτό αποτυπώνεται και στο γεγονός ότι, παρόλο που τόσο το κλάσμα Isomerate όσο και το Alkylate περιέχουν κυρίως ισοπαραφίνες, εντούτοις η μεταβολή της τάσης ατμών στο κλάσμα Alkylate, που είχε μεγαλύτερες ισοπαραφίνες (Alkylate: C7-C8, Isomerate:C5-C6), ήταν περίπου κατά 31% μεγαλύτερη του Isomerate.

Τέλος την χαμηλότερη μεταβολή παρουσίασε το κλάσμα Dimate κατά 5kPa, έχοντας την αμέσως υψηλότερη τάση ατμών μετά το κλάσμα Isomerate ( $RVP_{Dim}=60,7kPa$ ). Το κλάσμα αυτό αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ολεφινικούς υδρογονάνθρακες (κυρίως ισοοκτένιο), οι οποίοι αν και δραστικοί [11, 12, 28, 34, 42, 44], λόγω της σχεδόν αποκλειστικής περιεκτικότητάς τους στο κλάσμα, δεν σχημάτισαν επαρκή αζεότροπα με τα μόρια της EtOH, για τη μεταβολή της τάσης ατμών. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στην αλληλεπίδραση κυρίως μεταξύ των όμοιων μορίων των υδρογονανθράκων και σε μικρότερο βαθμό στο σχηματισμό αζεότροπων με τα μόρια της EtOH, με αποτέλεσμα τη μικρότερη μεταβολή της τάσης ατμών. Παράλληλα, πάνω από το 65% των ανακτήσεων του κλάσματος γίνεται στην περιοχή 70-80°C, οπότε ενδέχεται τα μόρια της EtOH και του μεγαλύτερου μέρους των περιεχόμενων ολεφινών του κλάσματος να έχουν μεγάλη συνάφεια.

Συνοψίζοντας, παρατηρείται λοιπόν ότι τα λιγότερο πτητικά κλάσματα (Reformate, FCC, Alkylate) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη μεταβολή στην τάση ατμών. Τα κλάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε σε αρωματικούς, είτε σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, είτε σε διακλαδισμένες παραφίνες, με 7-8 άτομα άνθρακα, που είναι ιδιαίτερα πολωμένοι υδρογονάνθρακες. Επομένως η ύπαρξη τέτοιων υδρογονανθράκων εντείνουν τα φαινόμενα αύξησης της τάσης ατμών. Από την άλλη στα πτητικότερα κλάσματα (Dimate, Isomerate) η τάση ατμών επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό για διαφορετικούς λόγους.

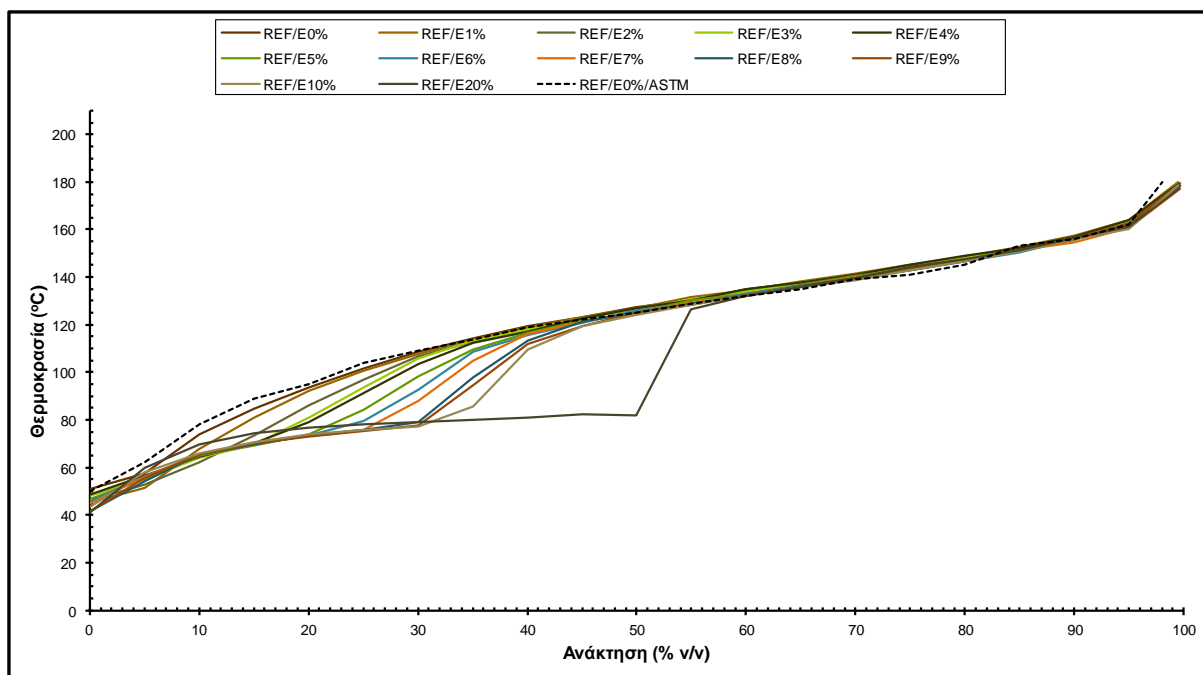
Οι C5-C6 διακλαδισμένες παραφίνες του κλάσματος Isomerate είναι λιγότερο δραστικές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του κλάσματος Alkylate. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στις παραφίνες, αυξάνει τον αριθμό των διαθέσιμων προς παραμόρφωση ηλεκτρονίων. Επακόλουθα εμφανίζονται ισχυρότερες δυνάμεις Van der Waals αυξάνοντας έτσι τη δραστικότητα του μορίου [11, 12]. Το κλάσμα Isomerate, έχει μικρότερου μεγέθους ισοπαραφίνες και επακόλουθα, είναι λιγότερο δραστικές λόγω των λιγότερων διαθέσιμων προς παραμόρφωση ηλεκτρονίων.

Όσον αφορά το κλάσμα Dimate, αν και περιέχει σχεδόν αποκλειστικά ολεφίνες (κυρίως ισοοκτένιο) που είναι ιδιαίτερα δραστικές λόγω του πολωμένου διπλού δεσμού [11, 12, 28, 34, 42, 44], η πολύ μεγάλη συγκέντρωση αυτών στο κλάσμα, οδηγεί στην αλληλεπίδραση κυρίως μεταξύ των όμοιων μορίων των υδρογονανθράκων και σε μικρότερο βαθμό στο σχηματισμό αζεότροπων με τα μόρια της EtOH. Παράλληλα το μεγαλύτερο ποσοστό τους ενδέχεται να εμφανίζει ομοιότητα με την EtOH αφού αποστάζουν σε κοντινή θερμοκρασιακή περιοχή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η τάση ατμών να αυξάνεται λιγότερο από κάθε άλλο εξετασθέν κλάσμα.

### **7.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Η αύξηση της πτητικότητας των συστατικών ανάμιξης εξαιτίας της προσθήκης EtOH, επηρεάζει την καμπύλη απόσταξης μεταβάλλοντας το προφίλ της. Το τμήμα που επηρεάζεται αντιστοιχεί στο κλάσμα E70, εξαιτίας των σχηματιζόμενων αζεότροπων ελαχίστου [26, 32, 34, 38, 41]. Στην περιοχή αυτή, οι ανακτήσεις

αυξάνονται αισθητά με την αύξηση της περιεκτικότητας της EtOH, καθώς κοντά στο σημείο αυτό είναι το σημείο βρασμού της (78,4°C) [32 -34]. Όμοια αύξηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό παρατηρείται και στο κλάσμα E100 [31 - 33].



**Εικόνα 20:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate/ EtOH

Από την προσθήκη EtOH στο κλάσμα Reformate (Εικόνα 20), διαπιστώνονται τα εξής:

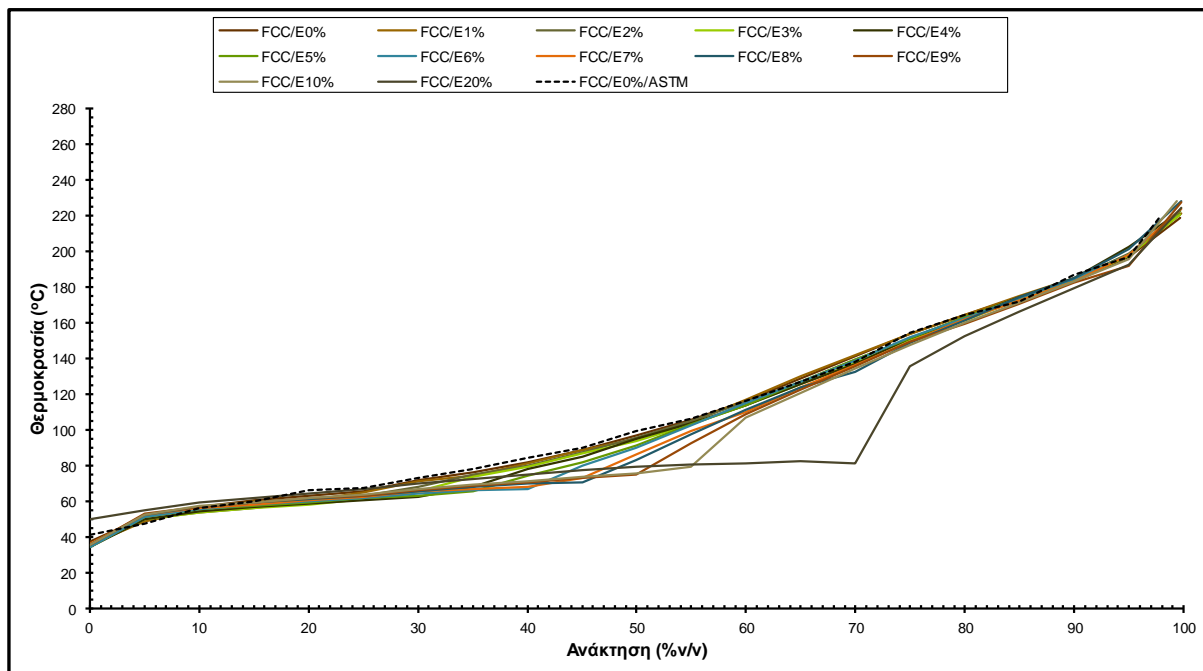
(1) Παρατηρείται μια εμφανής μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (αύξηση της ανάκτησης αποστάγματος στην ίδια θερμοκρασία με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH). Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση, εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 65 με 120°C, όπου οι ανακτήσεις αυξάνονται αισθητά με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH.

Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει, και συνεπώς αυξάνεται η ανακτώμενη ποσότητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κοντά στο κλάσμα E70 (θερμοκρασία 80°C), όπου η ανάκτηση αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση του ποσοστού της EtOH στο δείγμα. Η μέγιστη ανάκτηση είναι για το κλάσμα με EtOH 20%V/V και διαφέρει από την αντίστοιχη χωρίς την προσθήκη οξυγονούχου κατά 28,1%. Όμοια μεταβολή κατά την προσθήκη EtOH, υπάρχει και στο κλάσμα E100 αλλά σε χαμηλότερο βαθμό.

Παρατηρείται δηλαδή ότι στο κλάσμα Reformate, όντως τα σχηματιζόμενα αζεότροπα αύξησαν την πτητικότητα [26, 32, 34, 38, 41]. Τα αζεότροπα απομακρύνθηκαν μετά τους 120°C και επηρέασαν εντονότερα το κλάσμα πλησίον του E70 (θερμοκρασία 80°C), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C) [32 -34]. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει τους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύχθηκαν μεταξύ της EtOH και των των δραστικών υδρογονανθράκων του κλάσματος Reformate [11, 12, 28, 34, 42] που είναι οι C7 και C8 αρωματικοί υδρογονάνθρακες, γεγονός που αναγκάζει τα αζεότροπα να απομακρυνθούν πλήρως μετά τους 120°C.

(2) Η παραμόρφωση της καμπύλης απόσταξης εμφανίζεται στην περιοχή ανακτήσεων από 10-55% V/V.

(3) Μόλις απομακρυνθούν τα αζεότροπα (μετά τους 120°C), η απόσταση συνεχίζει με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, όπου δεν παρατηρείται απόκλιση από την καμπύλη απόσταξης τους διυλιστηριακού κλάσματος.



Εικόνα 21: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC/ EtOH

Από την προσθήκη EtOH στο κλάσμα FCC (Εικόνα 21), διαπιστώνονται τα εξής:

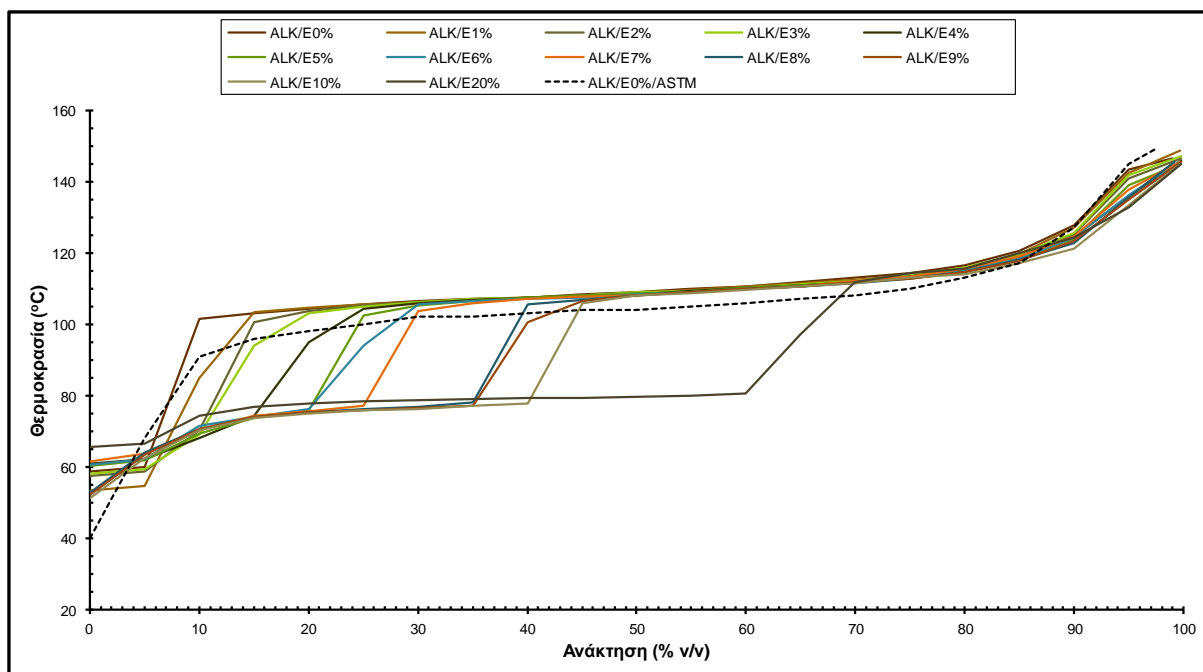
(1) Παρατηρείται εμφανής μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που υποδεικνύει ότι η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 60 με 120°C, όπου οι ανακτήσεις αυξάνονται αισθητά με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH.

Αφού η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει, αυξάνεται συνεπώς και η ανακτώμενη ποσότητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κοντά στο κλάσμα E70 (θερμοκρασία 80°C), όπου η ανάκτηση αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση του ποσοστού της EtOH στο δείγμα. Η μέγιστη ανάκτηση είναι για το κλάσμα με EtOH 20%V/V και διαφέρει από την αντίστοιχη χωρίς την προσθήκη οξυγονούχου κατά 15,88%. Όμοια μεταβολή παρατηρείται και στο κλάσμα E100 αλλά σε χαμηλότερο βαθμό.

Παρατηρείται δηλαδή ότι στο κλάσμα FCC, όντως τα σχηματιζόμενα αζεότροπα αύξησαν την πτητικότητα [26, 32, 34, 38, 41]. Τα αζεότροπα απομακρύνθηκαν μετά τους 120°C και επηρέασαν εντονότερα το κλάσμα πλησίον του E70 (θερμοκρασία 80°C), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C) [32 -34]. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει τους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύχθηκαν μεταξύ της EtOH και των δραστικών υδρογονανθράκων του κλάσματος FCC που είναι κυρίως αρωματικοί και ολεφινικοί [11, 12, 28, 34, 42] με 7-8 άτομα άνθρακα, γεγονός που αναγκάζει τα αζεότροπα να απομακρυνθούν πλήρως στους 120°C.

(2) Η παραμόρφωση της καμπύλης απόσταξης εμφανίζεται στην περιοχή των ανακτήσεων από 20 έως 75 %V/V.

(3) Με την απομάκρυνση των αζεότροπων ελαχίστου (120°C) η απόσταξη συνεχίζει κανονικά με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες όπου και ακολουθεί το προφίλ της καμπύλης απόσταξης του διυλιστηριακού κλάσματος.



Εικόνα 22: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate/ EtOH

Από την προσθήκη EtOH στο κλάσμα Alkylate (Εικόνα 22), διαπιστώνονται τα εξής:

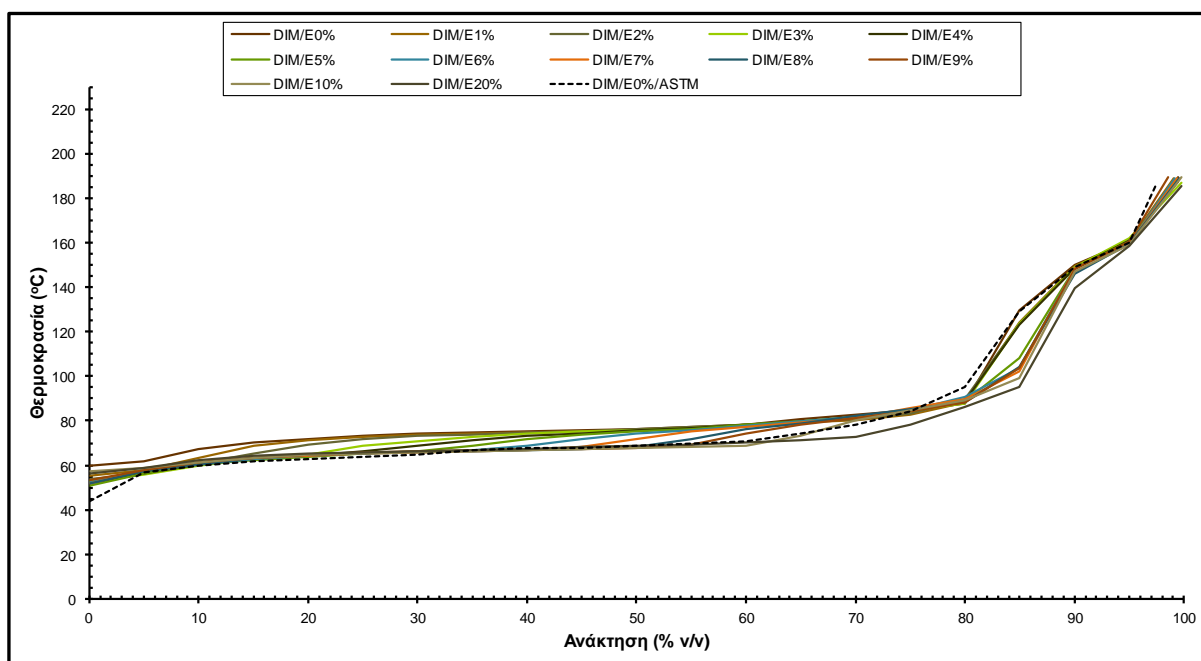
(1) Παρατηρείται μια εμφανής μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που υποδεικνύει ότι η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση εμφανίζεται στην περιοχή 70 με 110°C, όπου οι ανακτήσεις αυξάνονται αισθητά με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH.

Αφού η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει, αυξάνεται συνεπώς και η ανακτώμενη ποσότητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κοντά στο κλάσμα E70 (θερμοκρασία 80°C), όπου η ανάκτηση αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση του ποσοστού της EtOH στο δείγμα. Η μέγιστη ανάκτηση είναι για το κλάσμα με EtOH 20%V/V και διαφέρει από την αντίστοιχη χωρίς την προσθήκη οξυγονούχου κατά 49,25%. Όμοια μεταβολή παρατηρείται και στο κλάσμα E100.

Παρατηρείται δηλαδή ότι στο κλάσμα Alkylate, όντως τα σχηματιζόμενα αζεότροπα αύξησαν την πτητικότητα [26, 32, 34, 38, 41]. Τα αζεότροπα απομακρύνθηκαν μετά τους 110°C και επηρέασαν έντονα τόσο το κλάσμα πλησίον του E70 (θερμοκρασία 80°C), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C) [32 -34], όσο και το κλάσμα E100. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει τους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύχθηκαν μεταξύ της EtOH και των δραστικών υδρογονανθράκων του κλάσματος, που είναι C7-C8 ισοπαραφίνες, γεγονός που αναγκάζει τα αζεότροπα να απομακρυνθούν πλήρως μετά τους 110°C.

(2) Η παραμόρφωση της καμπύλης απόσταξης εμφανίζεται στην περιοχή των ανακτήσεων από 5% έως 70 % V/V.

(3) Όσον αφορά την απόσταξη των βαρύτερων υδρογονανθράκων, πάλι ακολουθεί το προφίλ της καμπύλης απόσταξης του διυλιστηριακού κλάσματος, μετά την απομάκρυνση των αζεότροπων (110°C).



Εικόνα 23: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate/ EtOH

Από την προσθήκη EtOH στο κλάσμα Dimate (Εικόνα 19), διαπιστώνονται τα εξής:

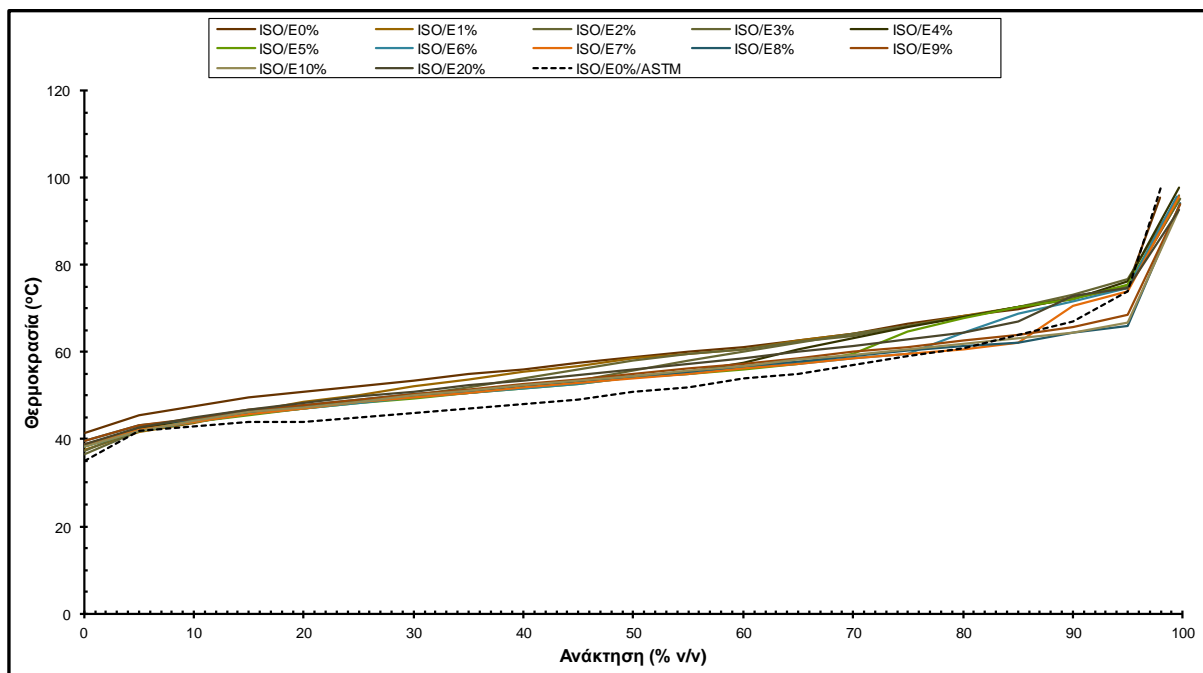
(1) Παρατηρείται μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που υποδεικνύει ότι η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση εμφανίζεται σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή 60 με 80°C, όπου οι ανακτήσεις αυξάνονται αισθητά με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH.

Αφού η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει, αυξάνεται συνεπώς και η ανακτώμενη ποσότητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κοντά στο κλάσμα E70 (θερμοκρασία 80°C), όπου η ανάκτηση αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση του ποσοστού της EtOH στο δείγμα. Η μέγιστη ανάκτηση είναι για το κλάσμα με EtOH 20%V/V και διαφέρει από την αντίστοιχη χωρίς την προσθήκη οξυγονούχου κατά 43,6%.

Παρατηρείται δηλαδή αύξηση της πτητικότητας του κλάσματος και κυρίως πλησίον του κλάσματος E70 (θερμοκρασία 80°C), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C) [32 -34]. Το περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος των έντονων μεταβολών, οφείλεται στη σύσταση του κλάσματος που αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά ( $OLEF_{Dim}=98,2\%$ ) από ολεφίνες (κυρίως ισοοκτένιο), των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 65%) αποστάζει σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C). Οι ολεφίνες ως υδρογονάνθρακες είναι δραστικές γεγονός που αποτυπώνεται στην αύξηση των ανακτήσεων κατά την προσθήκη EtOH (43,6%).

(2) Η παραμόρφωση της καμπύλης απόσταξης εμφανίζεται στην περιοχή των ανακτήσεων από 10 έως 90 %V/V.

(3) Η καμπύλη απόσταξης στο βαρύτερο μέρος ταυτίζεται με την αντίστοιχη του διυλιστηριακού κλάσματος.



**Εικόνα 24:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate/ EtOH

Από την προσθήκη EtOH στο κλάσμα Isomerate (Εικόνα 24), διαπιστώνονται τα εξής:

(1) Παρατηρείται μια μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που υποδεικνύει ότι η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση εμφανίζεται στην περιοχή 50 με 75°C, δεδομένου και του γεγονότος ότι το κλάσμα Isomerate έχει το χαμηλότερο τελικό σημείο βρασμού μεταξύ των κλασμάτων που εξετάστηκαν ( $FBT_{ISO}=95,4^{\circ}C$ ).

Αφού η πτητικότητα του μείγματος αυξάνει, αυξάνεται συνεπώς και η ανακτώμενη ποσότητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κοντά στο κλάσμα E70 (θερμοκρασία 60°C), όπου η ανάκτηση αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση του ποσοστού της EtOH στο δείγμα. Η μέγιστη ανάκτηση είναι για το κλάσμα με EtOH 20%V/V και διαφέρει από την αντίστοιχη χωρίς την προσθήκη οξυγονούχου κατά 10,1%.

Παρατηρείται δηλαδή ότι και στο κλάσμα Isomerate τα σχηματιζόμενα αζεότροπα αύξησαν την πτητικότητα [26, 32, 34, 38, 41]. Τα αζεότροπα απομακρύνθηκαν μετά τους 75°C και επηρέασαν εντονότερα το κλάσμα πλησίον του E70 (θερμοκρασία 60°C). Το κλάσμα Isomerate αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από κορεσμένους υδρογονάνθρακες (ελαφρές C5-C6 ισοπαραφίνες), οι οποίοι όπως έχει ήδη αναφερθεί δεν είναι ιδιαίτερα πολικοί (εν συγκρίσει με τις C7-C8 ισοπαραφίνες του κλάσματος Alkylate) και επακόλουθα δεν εμφανίζουν μεγάλη τάση σχηματισμού αζεότροπων με την EtOH. Επακόλουθα, τα σχηματιζόμενα αζεότροπα απομακρύνθηκαν μετά τους 75°C, δεδομένου ότι είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C).

(2) Η παραμόρφωση της καμπύλης απόσταξης εμφανίζεται στην περιοχή των ανακτήσεων από 20% έως 95 % V/V.

(3) Μόλις απομακρυνθούν τα αζεότροπα, η απόσταξη συνεχίζει με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Η καμπύλη απόσταξης στο βαρύτερο μέρος της ταυτίζεται ουσιαστικά με την αντίστοιχη του διυλιστηριακού κλάσματος.

Συνοπτικά λοιπόν, όπως και στις μετρήσεις της τάσης ατμών, η προσθήκη EtOH επηρεάζει σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος τα λιγότερο πτητικά κλάσματα

(Reformate, FCC και Alkylate), μεταβάλλοντας κυρίως το προφίλ που περιγράφει την περιοχή κοντά στη μετωπική πτητικότητα (θερμοκρασία 80°C) και σε μικρότερο βαθμό τη μέση (κλάσμα 100), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C). Στο κλάσμα Alkylate επηρεάστηκαν το ίδιο έντονα τόσο οι ανακτήσεις κοντά στο κλάσμα E70 όσο και στο κλάσμα E100. Δηλαδή, τα κλάσματα αυτά σχημάτισαν ισχυρά αζεότροπα, στοιχείο που αποτυπώνεται και στο γεγονός ότι τα αζεότροπα αυτά απομακρύνθηκαν μετά τη θερμοκρασία των 100°C. Τα κλάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε σε αρωματικούς, είτε σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, είτε σε C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες, με 7-8 άτομα άνθρακα, που τους προσδίδει δυνατότητα πολοσιμότητας. Επομένως η ύπαρξη τέτοιων υδρογονανθράκων εντείνουν τα φαινόμενα αύξησης της πτητικότητας.

Από την άλλη για το Dimate το φαινόμενο περιορίζεται σε μια στενή θερμοκρασιακή ζώνη (περίπου 20°C) της μετωπικής πτητικότητας, καθώς το κλάσμα αυτό αποτελείται από ολεφίνες (κυρίως ισοοκτένιο), σχεδόν αποκλειστικά (OLEF<sub>Dim</sub>=98,2%) και μάλιστα το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών (65%) αποστάζει κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C). Έτσι επηρεάζεται κυρίως το τμήμα κοντά στο σημείο αυτό είναι το σημείο βρασμού της EtOH. Επιπλέον, δεδομένης της δραστηριότητας των ολεφινικών υδρογονανθράκων παρουσίασε μεγάλη διαφοροποίηση στο ποσοστό ανάκτησης με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας EtOH.

Τέλος, όσον αφορά το κλάσμα Isomerate, οι C5-C6 διακλαδισμένες παραφίνες του Isomerate, είναι λιγότερο δραστικές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες του Alkylate, λόγω του μικρότερου αριθμού ατόμων άνθρακα στο μόριό τους. Έτσι στο κλάσμα αυτό, παρατηρείται μετατόπιση της καμπύλης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (ίδια ανάκτηση αποστάγματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 25°C. Δηλαδή τα κλάσματα με τις μικρότερες μεταβολές της τάσης ατμών, εμφάνισαν αντίστοιχα το χαμηλότερο θερμοκρασιακό εύρος μεταβολής.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, η αποκλειστική χρήση EtOH στα πέντε διυλιστηριακά κλάσματα, παρά τα οφέλη της (100% ανανεώσιμη, ποικίλες μέθοδοι παραγωγής), κρίνεται προβληματική καθώς παρατηρείται αυξημένη πτητικότητα. Το γεγονός αυτό επηρεάζει επακόλουθα και τις εμπορικές βενζίνες (οι οποίες αποτελούνται από τα κλάσματα αυτά), αφού αυξάνεται και η πτητικότητά τους.

Το στοιχείο αυτό αποτελεί έναν πολύ σοβαρό παράγοντα που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη (ιδίως στις Μεσογειακές χώρες) για την αποτελεσματική διαχείριση των βενζινών, τη σωστή λειτουργία του κινητήρα, αλλά και για περιβαλλοντικούς λόγους (συμμετοχή των VOCs στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης). Τα παραπάνω δεδομένα, επιβεβαιώνεται η ανάγκη προσθήκης κάποιου έτερου οξυγονούχου πρόσθετου μαζί με την EtOH, για τον περιορισμό των δυσμενών επιπτώσεων της [26, 28 - 30, 38].

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι ο τρόπος που επηρεάζεται η βενζίνη από την προσθήκη EtOH, διαφέρει από αυτόν που επηρεάζονται τα κλάσματα. Αυτό οφείλεται στην εξάρτηση των ιδιοτήτων της από τη σύστασή της. Ως καύσιμο αποτελείται από πάνω από 200 διαφορετικές ενώσεις και επακόλουθα αναπτύσσεται αριθμός διαφορετικών διαμοριακών δυνάμεων που είναι δύσκολο να προβλεφθεί με ακρίβεια.

## **7.2 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΕΤΒΕ ΣΕ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ**

Σε αυτή τη φάση της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε προσθήκη ΕΤΒΕ στα πέντε συστατικά ανάμειξης και μετρήθηκαν η τάση ατμών και η απόσταξή τους. Όπως έχει αναφερθεί, αν και το ΕΤΒΕ είναι ανανεώσιμο μόνο κατά περίπου

40% και ακριβότερο της EtOH, η προσθήκη του στη βενζίνη έχει θετική επίδραση αφού αυξάνει τον αριθμό οκτανίου και παράλληλα μειώνει την πτητικότητα του μίγματος [26, 28-30, 34 – 38, 42].

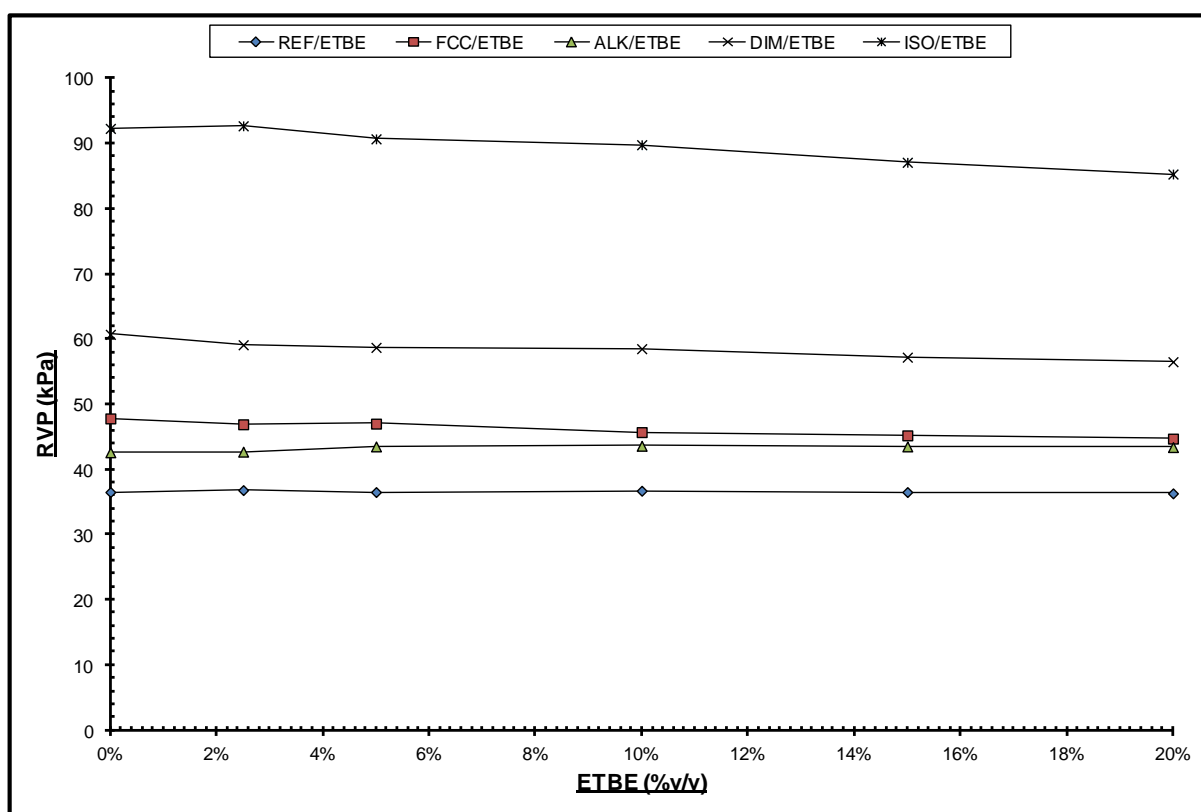
Η προσθήκη ETBE, έγινε σε αναλογίες από 5% - 20% V/V με βήμα 5%. Παράλληλα μετρήθηκε η τάση ατμών για δείγματα με περιεκτικότητα σε ETBE 2,5% V/V.

### 7.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Όπως έχει αναφερθεί, η προσθήκη ETBE ως αποκλειστικού οξυγονούχου προσθέτου, έχει θετική επίδραση στην πτητικότητα των βενζινών, καθώς τη μειώνει. Η πτώση αυτή έχει αναλογικό ρυθμό σε σχέση με το ποσοστό προσθήκης.

Η συμπεριφορά του όταν αναμιγνύεται με τη βενζίνη είναι όμοια με αυτή ενός υδρογονάνθρακα με παραπλήσια πτητικότητα και σημείο βρασμού. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και προκαλεί έτσι τη μείωση της τάσης ατμών [26, 28-30, 34 – 38, 42], ιδίως για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες [26, 38]. Από την άλλη, έχουν παρατηρηθεί τα αντίθετα αποτελέσματα (αύξηση της τάσης ατμών με την προσθήκη ETBE), σε δείγματα με χαμηλή πτητικότητα και με μεγάλη περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες [28].

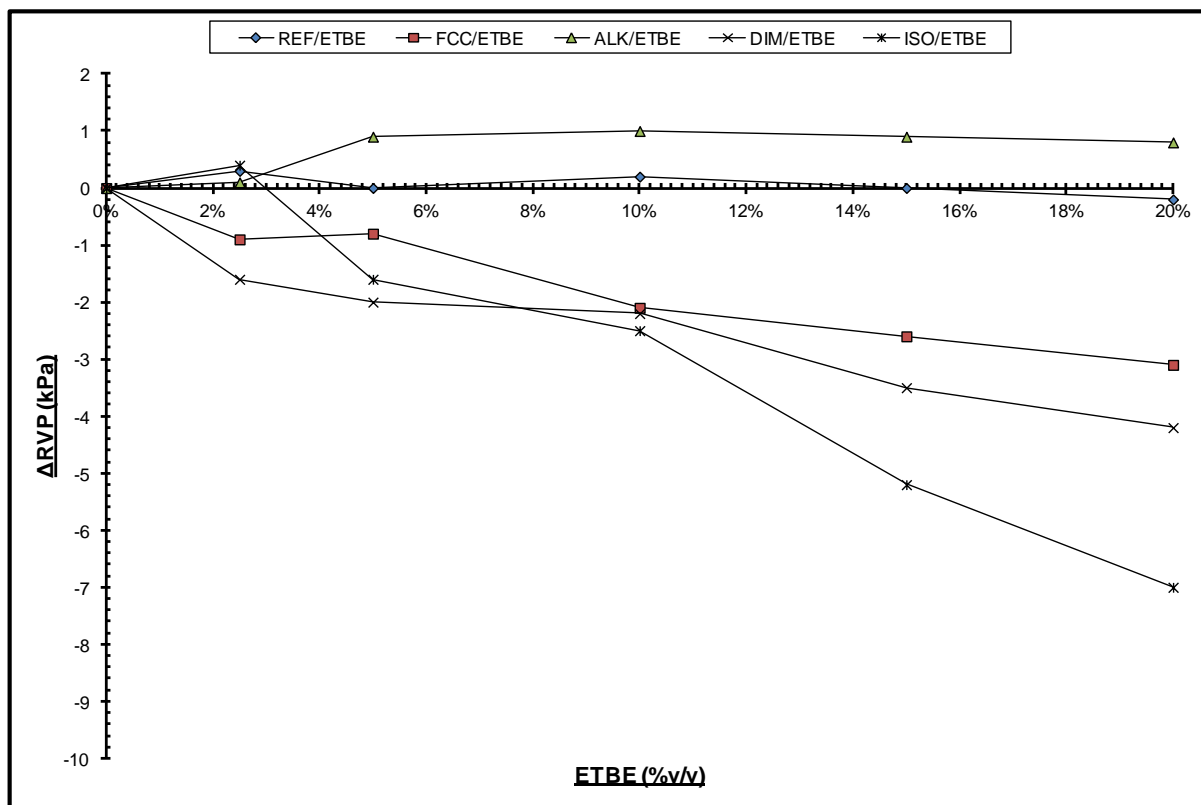
Η τάση ατμών του ETBE που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $RVP_{ETBE} = 31,6\text{kPa}$ .



Εικόνα 25: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης ETBE στα συστατικά ανάμιξης

Στο διάγραμμα της τάσης ατμών (Εικόνα 25), διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη ETBE στα τρία ελαφρύτερα συστατικά ανάμιξης (FCC, Dimate και Isomerate) οδήγησε πράγματι στη μείωση της τιμής της τάσης ατμών. Από την άλλη, η τάση ατμών στο κλάσμα Reformate έμεινε πρακτικά αμετάβλητη, ενώ στο κλάσμα Alkylate παρατηρήθηκε ελαφριά αύξηση.





**Εικόνα 26:** Διάγραμμα μεταβολής της τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ ) λόγω προσθήκης ETBE στα συστατικά ανάμιξης

Από την μελέτη του διαγράμματος της διαφοράς τάσης ατμών,  $\Delta RVP$  (Εικόνα 26), διαπιστώθηκε ότι η μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών που παρατηρήθηκε ήταν 7 kPa, για το κλάσμα Isomerase που είναι το ελαφρύτερο από τα πέντε συστατικά ανάμιξης που μελετήθηκαν. Παράλληλα, η μεταβολή είναι σχεδόν γραμμική με καλή απόκριση ( $R^2 \approx 0,98$ ).

Τα επόμενα δύο κλάσματα με τη χαμηλότερη αρχική τάση ατμών, τα Dimate και FCC, εμφάνισαν μεταβολές της τάσης των 5,2 kPa και 3,1 kPa αντίστοιχα. Στα κλάσματα αυτά, η μεταβολή ήταν και πάλι σχεδόν γραμμική με αρκετά καλές αποκρίσεις ( $R^2_{Dim} \approx 0,92$  και  $R^2_{FCC} \approx 0,95$ ).

Τέλος, τα κλάσματα Reformate και Alkylate εμφάνισαν πολύ μικρότερες διαφοροποιήσεις. Το κλάσμα Reformate έμεινε πρακτικά αμετάβλητο, δεδομένου ότι ήταν το βαρύτερο από τα εξετασθέντα κλάσματα και η τάση ατμών του είχε τιμή κοντά σε αυτή του ETBE ( $RVP_{Ref} = 36,5 \text{ kPa}$ ,  $RVP_{ETBE} = 31,6 \text{ kPa}$ ). Από την άλλη το κλάσμα Alkylate εμφάνισε μεταβολή της τάσης του 1 kPa. Η τάση ατμών του κλάσματος στην περίπτωση αυτή αυξήθηκε ελαφρά δεδομένης της μεγάλης περιεκτικότητας του δείγματος σε ισοπαραφίνες ( $SATUR_{Alk} = 89,6\%$ ) και της χαμηλής τάσης ατμών, όμοια συμπεριφορά δηλαδή με αυτή που παρατηρήθηκε στην εργασία των R. da Silva et al [28]. Παράλληλα, η τυχόν ύπαρξη πολικότερων επιμολυντών στο ETBE (π.χ. EtOH) ενδέχεται να συνετέλεσε στην παρατηρούμενη αύξηση. Το στοιχείο αυτό είναι σημαντικό, λαμβάνοντας υπόψη ότι η τάση ατμών του κλάσματος Alkylate εμφάνισε τη δεύτερη μεγαλύτερη μεταβολή κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH.

Συνοψίζοντας λοιπόν, παρατηρείται ότι η προσθήκη ETBE, εν αντιθέσει με την περίπτωση της προσθήκης EtOH, επηρεάζει περισσότερο τα πτητικότερα συστατικά ανάμιξης (Isomerase, Dimate, FCC) [26, 38], δεδομένου ότι δεν σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης [26, 28-30, 34 – 38, 42]. Ο αδρανής σχετικά

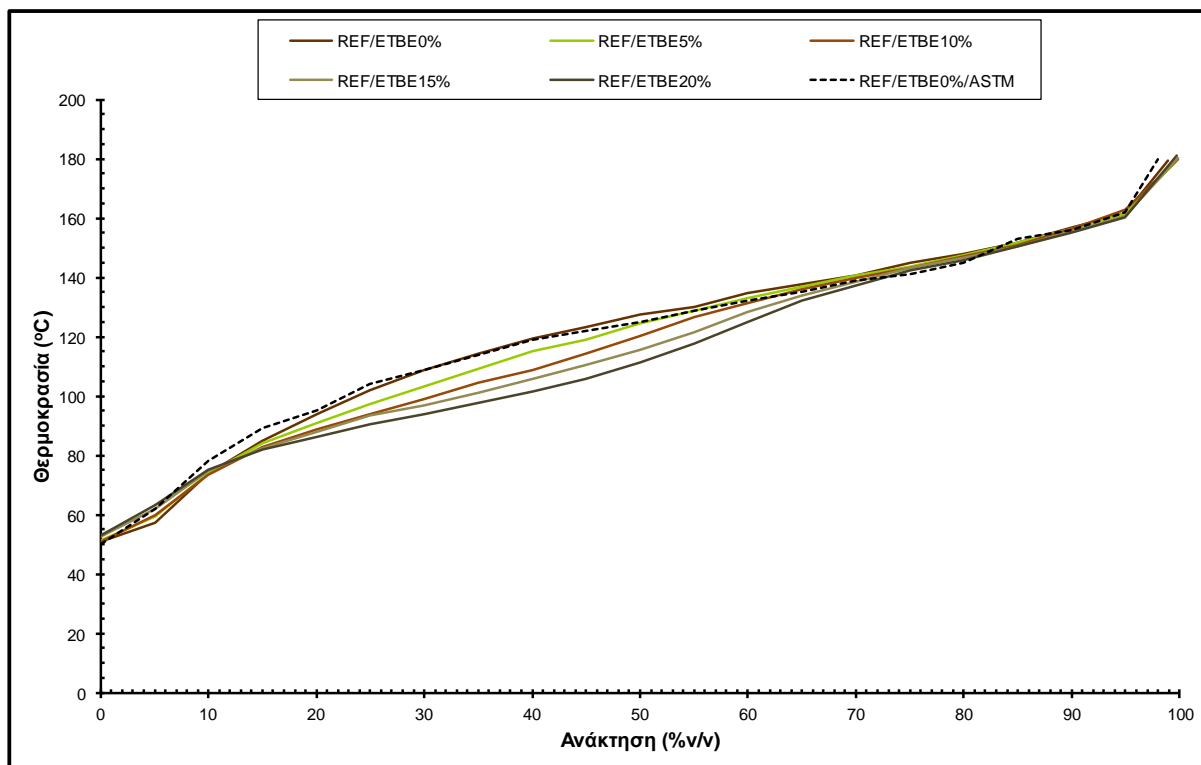
χαρακτήρας του ETBE, καθιστά το πρόσθετο αυτό κατά την προσθήκη του να εμφανίζει συμπεριφορά παραπλήσια με ενός υδρογονάνθρακα με κοντινή τάση ατμών και σημείο βρασμού. Η μεταβολή της τάσης ατμών που παρατηρήθηκε μάλιστα, είναι αναλογική της προσθήκης ETBE, με πολύ καλές αποκρίσεις ( $R^2 > 0,92$ ). Από την άλλη στα λιγότερο πτητικά κλάσματα (Reformate, Alkylate), η τάση ατμών επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό για διαφορετικούς λόγους.

Το κλάσμα Reformate και το ETBE έχουν παραπλήσια τάση ατμών ( $RVP_{Ref}=36,5\text{kPa}$ ,  $RVP_{ETBE}=31,6\text{ kPa}$ ) οπότε η τάση ατμών δεν μεταβάλλεται κατά την προσθήκη ETBE. Από την άλλη στο κλάσμα Alkylate παρατηρείται ελαφριά αύξηση της τάσης ατμών δεδομένης της μεγάλης περιεκτικότητας του δείγματος σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες ( $SATUR_{Alk}=89,6\%$ ) και της χαμηλής τάσης ατμών, συμπεριφορά δηλαδή με αυτή που παρατηρήθηκε στην εργασία των R. da Silva et al. Επιπλέον, η τυχόν ύπαρξη πολικότερων επιμολυντών στο ETBE (π.χ. EtOH) ενδέχεται να συνετέλεσε στην παρατηρούμενη αύξηση. Το στοιχείο αυτό είναι σημαντικό, λαμβάνοντας υπόψη ότι η τάση ατμών του κλάσματος Alkylate εμφάνισε τη δεύτερη μεγαλύτερη μεταβολή κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH.

### **7.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσθήκη μόνο ETBE στη βενζίνη δεν έχει τόσο σημαντική επίδραση στην καμπύλη απόσταξης όσο η EtOH και εμφανίζονται χαμηλότερες μεταβολές. Ο ETBE ως αιθέρας είναι σχετικά αδρανής και δεν σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης [22, 35, 36].

Η συμπεριφορά του ETBE κατά την προσθήκη του, είναι όμοια με ενός υδρογονάνθρακα με όμοια πτητικότητα και σημείο βρασμού. Παράλληλα η απουσία πολωμένου οξυγόνου στον ETBE καθώς το οξυγόνο είναι συνδεδεμένο με τριτοταγές άτομο άνθρακα, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων και διαμοριακών δυνάμεων [30, 37, 43]. Αυτό διευκολύνει την απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο μίγμα [26, 28, 30, 35 - 38] και επηρεάζει κυρίως την περιοχή της μέσης πτητικότητας και το κλάσμα E100. Η μετωπική πτητικότητα και το κλάσμα E70, μειώνεται ελαφρά για μικρές συγκεντρώσεις ETBE. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ETBE παραμένουν ανεπηρέαστες, καθώς το σημείο βρασμού του είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C) [22, 26, 35 - 38].

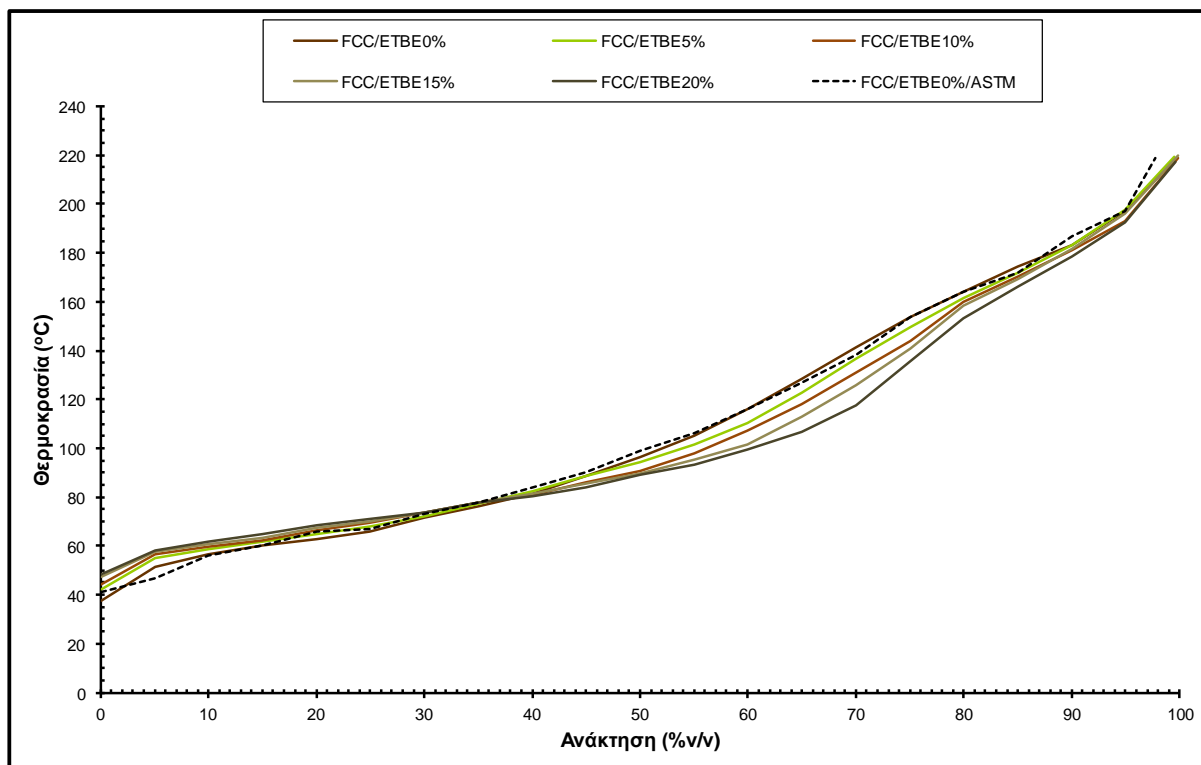


**Εικόνα 27:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate/ ETBE

Η προσθήκη μόνο ETBE στο κλάσμα Reformate δεν επηρέασε το αρχικό τμήμα της καμπύλης, μέχρι περίπου θερμοκρασίες 80°C (Εικόνα 27). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι, το σημείο βρασμού του είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C) [22, 26, 35 - 38].

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C και μέχρι τους 140°C και κυρίως πλησίον στο κλάσμα E100 (θερμοκρασία 120°C) γίνεται εμφανής παραμόρφωση στην καμπύλη απόσταξης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Δηλαδή παρατηρείται αύξηση της μέσης πτητικότητας του δείγματος, διευκολύνοντας την απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο μίγμα [26, 28, 30, 35 - 38].

Η παραμόρφωση της καμπύλης είναι εμφανής για ανακτήσεις από 15% - 65% V/V και η διαφορά ανάκτησης κατά την προσθήκη ETBE δεν ξεπερνά το 16% (για δείγμα με 20% V/V ETBE) και είναι σαφώς μικρότερη από την μέγιστη παρατηρούμενη κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH (28,14%).

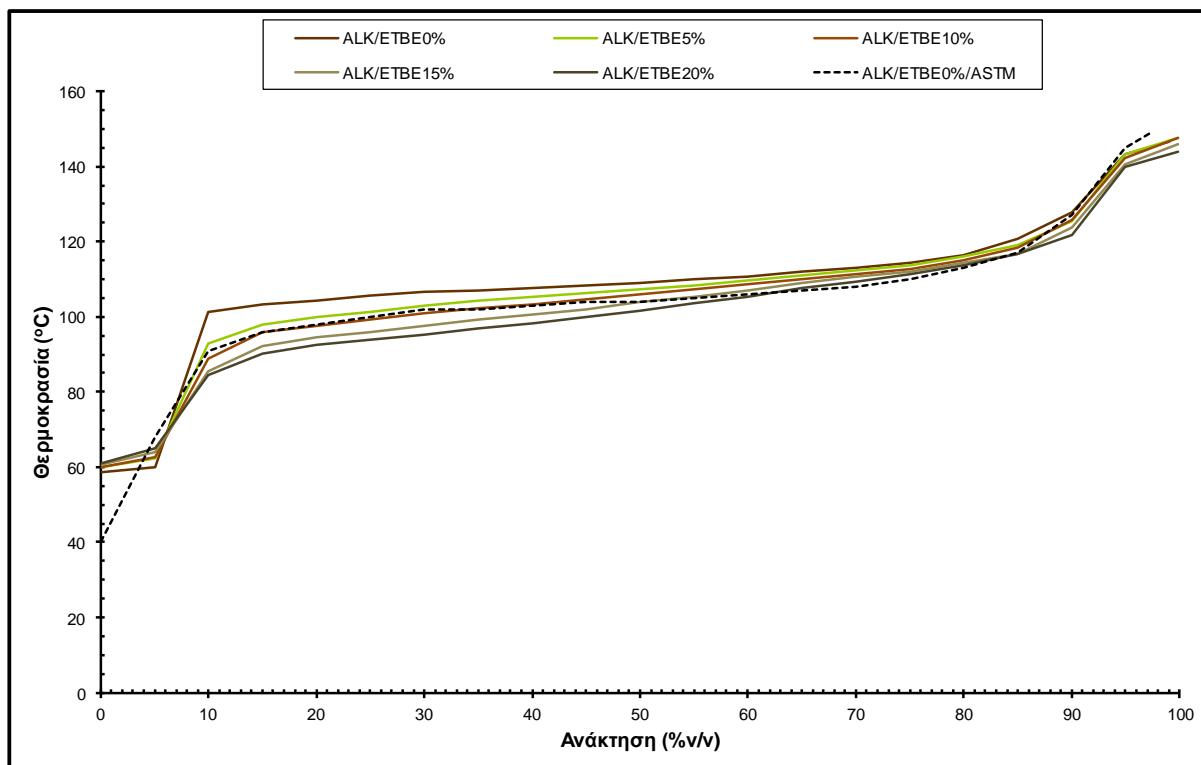


**Εικόνα 28:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC/ ETBE

Η προσθήκη μόνο ETBE δεν επηρέασε αισθητά το αρχικό τμήμα της καμπύλης ούτε στο κλάσμα FCC, μέχρι περίπου τους 80°C (Εικόνα 28) καθώς, το σημείο βρασμού του είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C) [22, 26, 35 - 38].

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C και μέχρι τους 160°C, αρχίζει να γίνεται εμφανής παραμόρφωση στην καμπύλη απόσταξης και κυρίως η περιοχή πλησίον του κλάσματος E100 (θερμοκρασία 120°C). Στο εύρος αυτό, παρατηρείται ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE δηλαδή, διευκολύνεται η απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο μίγμα [26, 28, 30, 35 - 38].

Η παραμόρφωση αυτή στην περίπτωση του FCC περιλαμβάνει ανακτήσεις από 40% - 90% (V/V). Η μέγιστη διαφορά ανάκτησης κατά την προσθήκη ETBE δεν ξεπερνά το 10% (για δείγμα με 20% V/V ETBE) και είναι σαφώς μικρότερη από την μέγιστη παρατηρούμενη κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH (15,88%).

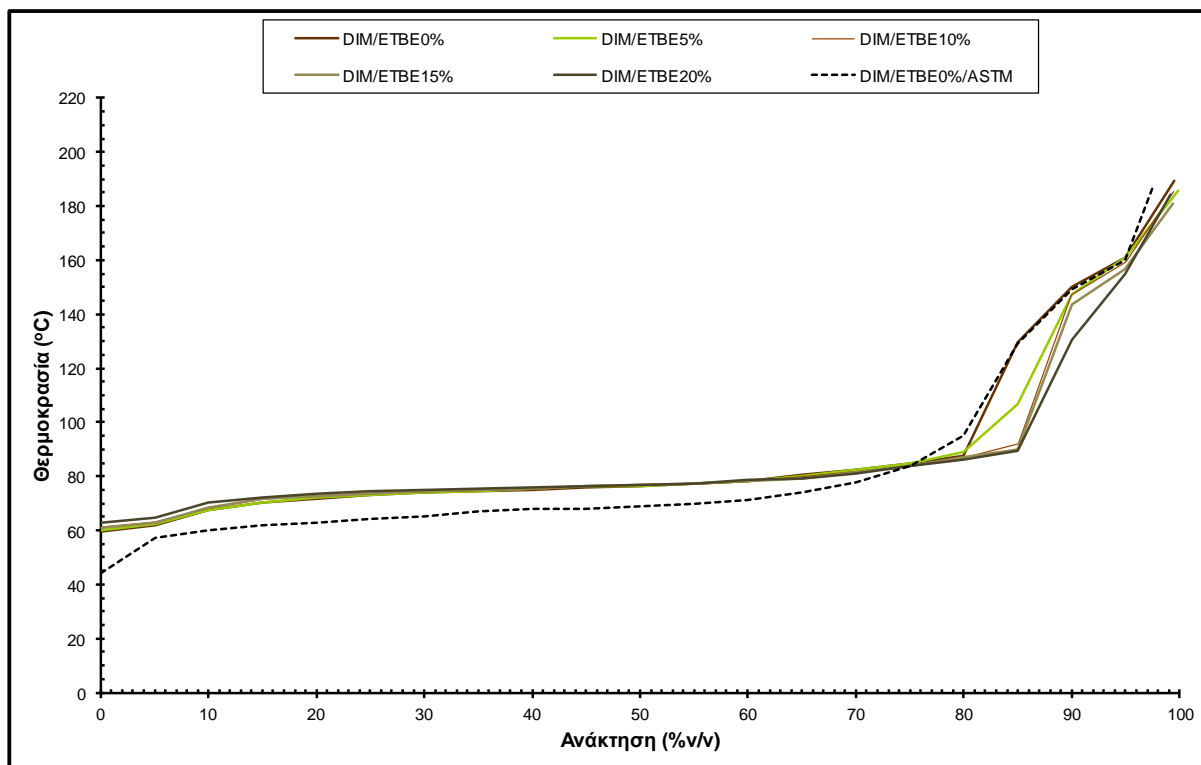


**Εικόνα 29:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate/ ETBE

Όμοια συμπεριφορά στο αρχικό τμήμα της καμπύλης παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του Alkylate, μέχρι περίπου τους 80°C (Εικόνα 29). Η προσθήκη ETBE δεν επηρέασε το αρχικό τμήμα της καμπύλης καθώς, το σημείο βρασμού του είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C) [22, 26, 35 - 38].

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C και μέχρι τους 120°C, το προφίλ της καμπύλης αρχίζει να παραμορφώνεται, κυρίως στην περιοχή της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100). Στο περιοχή αυτή, παρατηρείται ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, δηλαδή όπως και στα κλάσματα Reformate και FCC, η παρουσία του ETBE καθιστά ευκολότερη την απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων που περιέχονται στο μίγμα [26, 28, 30, 35 - 38].

Η παραμόρφωση αυτή στην περίπτωση του Alkylate περιλαμβάνει ανακτήσεις από 10% - 80% (V/V). Η μέγιστη διαφορά ανάκτησης κατά την προσθήκη ETBE είναι 35,5% (για δείγμα με 20% V/V ETBE) και είναι σαφώς μικρότερη από την μέγιστη παρατηρούμενη κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH (15,88%).

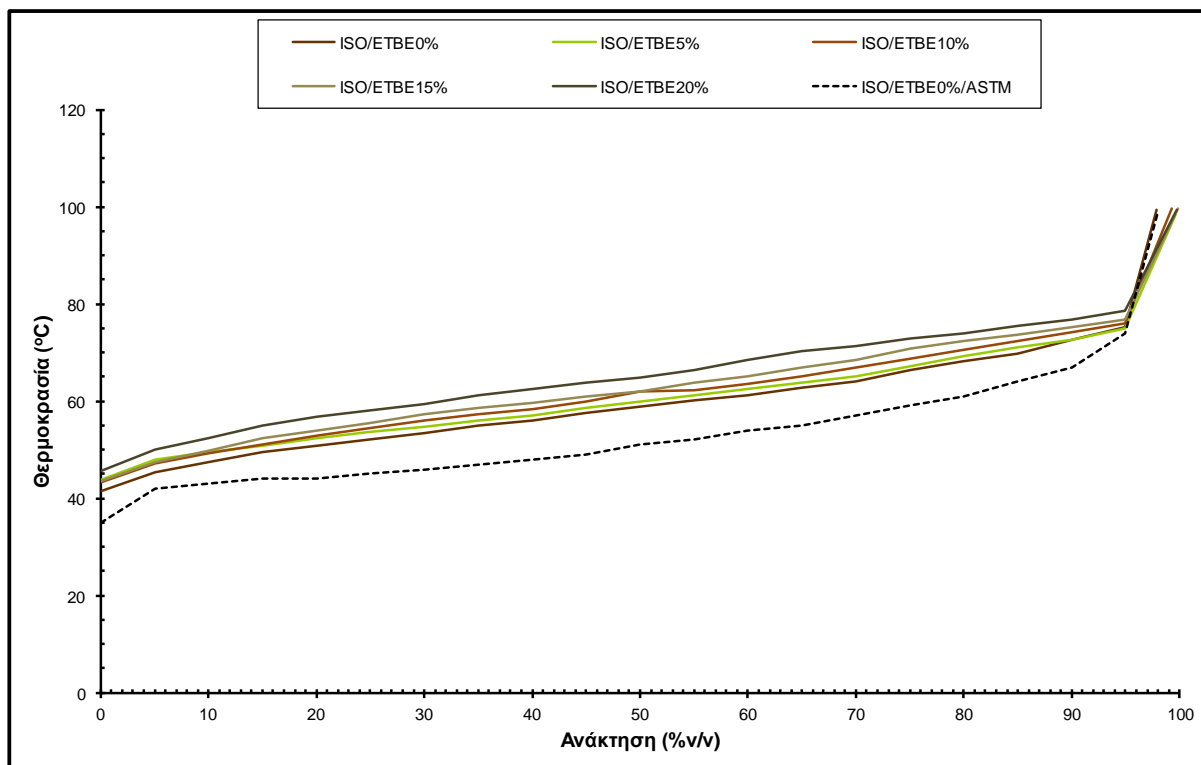


Εικόνα 30: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate/ ETBE

Όμοια συμπεριφορά στο αρχικό τμήμα της καμπύλης παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του Dimate, μέχρι περίπου τους 80°C (Εικόνα 30). Η προσθήκη ETBE δεν επηρέασε το αρχικό τμήμα της καμπύλης καθώς, το σημείο βρασμού του είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C) [22, 26, 35 - 38]. Παράλληλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μεγαλύτερο ποσοστό του κλάματος (65%) αποστάζει κοντά στη θερμοκρασία αυτή.

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C και μέχρι τους 160 °C, παρατηρείται ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Αυξάνεται δηλαδή η μέση πτητικότητα του κλάματος (κλάσμα E100). Η παραμόρφωση αυτή δεν είναι τόσο έντονη όσο στα προηγούμενα κλάσματα, καθώς τα ποσοστά ανάκτησης κατά την προσθήκη ETBE, δεν μεταβάλλονται πέραν του 5% σε σχέση με τη μη προσθήκη ETBE.

Οι μικρές αυτές μεταβολές στην περίπτωση του Dimate περιλαμβάνουν ανακτήσεις από 80% - 90% (V/V). Η μέγιστη διαφορά ανάκτησης κατά την προσθήκη ETBE είναι 5,1% (για δείγμα με 20% V/V ETBE) και είναι σαφώς μικρότερη από την παρατηρούμενη μέγιστη κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH (43,6%).



**Εικόνα 31:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate/ ETBE

Στην περίπτωση του Isomerate που είναι το πιο πτητικό κλάσμα από τα πέντε που μελετήθηκαν ( $RVP_{ISO}=92,3kPa$ ) και έχει FBT κάτω των  $100^{\circ}C$ , η μεταβολή της καμπύλης ήταν διαφορετική σε σχέση με τα υπόλοιπα κλάσματα (Εικόνα 31).

Για το θερμοκρασιακό εύρος  $50^{\circ}C$  μέχρι τους  $70^{\circ}C$ , παρατηρείται ελαφριά αύξηση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, γεγονός που υποδεικνύει την μείωση της πτητικότητας του δείγματος. Μεταβάλλεται δηλαδή η μετωπική πτητικότητα του δείγματος (κλάσμα E70) η οποία στην προκειμένη περίπτωση μειώνεται, δυσχεραίνοντας έτσι την εξάτμιση των πολύ ελαφριών υδρογονανθράκων.

Η προαναφερθείσες μεταβολές, εκτείνονται για ανακτήσεις 10% έως 95% V/V. Η μέγιστη διαφορά ανάκτησης κατά την προσθήκη ETBE είναι 35,5% (για δείγμα με 20% V/V ETBE) και είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μέγιστη κατά την αποκλειστική προσθήκη EtOH (10,1%).

Συνοπτικά λοιπόν, η προσθήκη ETBE δεν επηρέασε το αρχικό τμήμα της καμπύλης και το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70) στα κλάσματα Reformate, FCC, Alkylate και Dimate, καθώς το σημείο βρασμού του πρόσθετου είναι κοντά στη θερμοκρασία των  $70^{\circ}C$  ( $72^{\circ}C$ ) [22, 26, 35 - 38]. Από την άλλη επηρέασε το τμήμα της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100) όπου παρατηρήθηκε ελαφριά μείωση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Δηλαδή για τους μεσαίους και βαρύτερους υδρογονάνθρακες των κλασμάτων αυτών, η προσθήκη ETBE βοήθησε στην ευκολότερη απόστασή τους [26, 28, 30, 35 - 38]. Η μεταβολές αυτές όμως ήταν κατά πολύ μικρότερες από τις μέγιστες που παρατηρούνται στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, δηλαδή λόγω του αδρανούς χαρακτήρα του το ETBE επηρεάζει λιγότερο τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης σε σχέση με την EtOH [26, 34 -36].

Αντιθέτως στο Isomerate, το οποίο αποτελείται από τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες μεταξύ των εξετασθέντων κλασμάτων, παρατηρήθηκε η αντίθετη συμπεριφορά. Η προσθήκη ETBE είχε ως αποτέλεσμα την ελαφριά αύξηση των

θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, στο τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70). Δηλαδή, η προσθήκη ETBE βοήθησε στη μείωση της πτητικότητας στην περιοχή αυτή.

### **7.3 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΑΙΘΑΝΟΛΗ & ETBE)**

Σε αυτή τη φάση της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε από κοινού προσθήκη ETBE και EtOH στα πέντε συστατικά ανάμειξης. Η συνδυαστική χρήση των δύο αυτών προσθέτων έχει θετική επίδραση στην πτητικότητα των βενζινών καθώς βοηθά στο να ανασταλεί εν μέρει η δυσμενής επίπτωση της προσθήκης EtOH.

Λαμβάνοντας υπόψη την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο της EtOH (O:34,7%) έναντι του ETBE (O:15,7%), εξετάστηκαν οι εξής τρεις περιπτώσεις:

(1) Επίδραση 25%, 50%, 75% V/V EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων πρόσθετων (EtOH & ETBE).

(2) Επίδραση 25%, 50%, 75% V/V EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων πρόσθετων (EtOH & ETBE).

(3) Προσθήκη EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE.

#### **7.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ 25%, 50%, 75% (V/V) ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (EtOH & ETBE)**

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία, μελετήθηκαν οι περιπτώσεις προσθήκης 25%, 50% και 75% V/V EtOH έναντι ETBE, με στόχο να επιτυγχάνεται ποσοστό οξυγόνου στο δείγμα 3,7% V/V. Το ποσοστό οξυγόνου στο δείγμα 3,7% V/V, είναι αυτό που ορίζεται από το αναθεωρημένο πρότυπο EN 228.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, προέκυψαν τα παρακάτω δείγματα (Πίνακας 5):

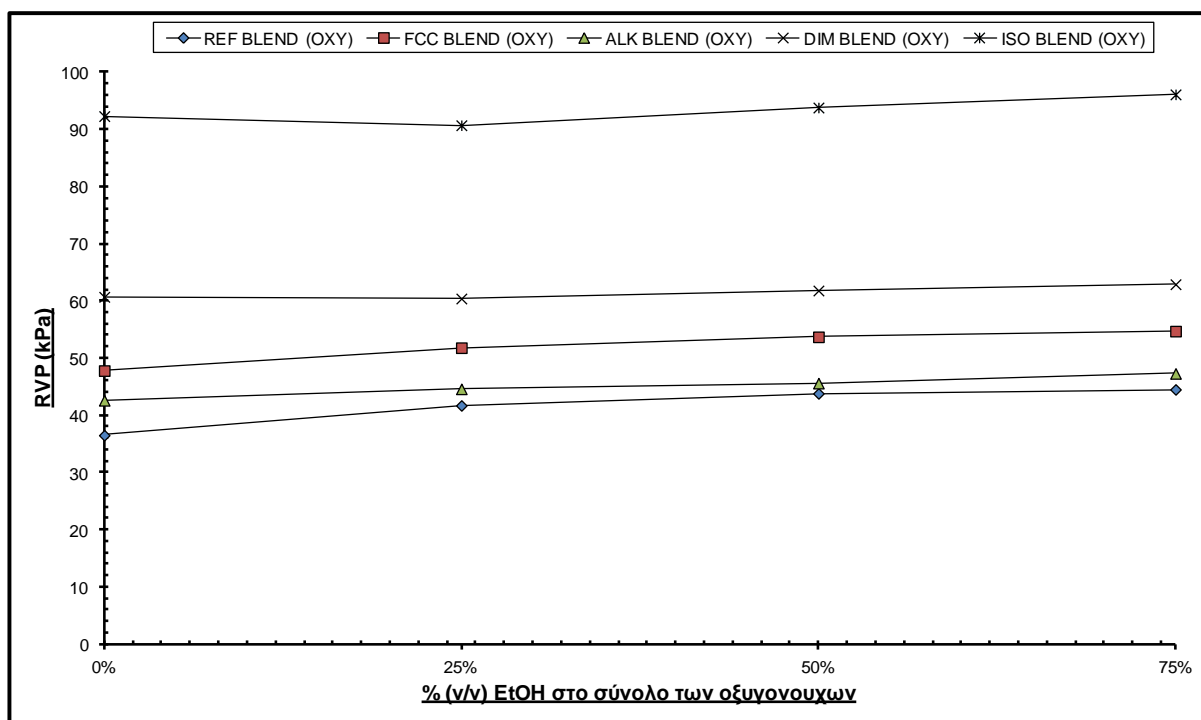
**Πίνακας 5:** Δείγματα για την μελέτη της προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων (EtOH & ETBE)

<b>ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ</b>	<b>EtOH/ETBE (% V/V) στο δείγμα</b>		
	<b>25% / 75%</b>	<b>50% / 50%</b>	<b>75% / 25%</b>
<b>Reformate</b>	4,7% / 14,2%	7,6% / 7,6%	9,5% / 3,2%
<b>FCC</b>	4,4% / 13,2%	7% / 7%	8,8% / 2,9%
<b>Alkylate</b>	4,2% / 12,6%	6,7% / 6,7%	8,3% / 2,8%
<b>Dimate</b>	4,1% / 12,4%	6,6% / 6,6%	8,2% / 2,7%
<b>Isomate</b>	3,9% / 11,8%	6,3% / 6,3%	7,8% / 2,6%

##### **7.3.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Η συνδυαστική χρήση EtOH/ETBE έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές της τάσης ατμών των μιγμάτων να είναι σημαντικά μειωμένες [26, 28 - 30, 38] και να κυμαίνονται μεταξύ αυτών που εμφανίζονται με την αποκλειστική προσθήκη των δύο οξυγονούχων [26]. Στη μεταβολή αυτή συντελεί το γεγονός ότι η προσθήκη ETBE ως συμπληρωματικού της EtOH, βοηθά στον περιορισμό της τάσης ατμών του τελικού μίγματος [26, 28-30, 34 - 38, 42].





**Εικόνα 32:** Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Reformate παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της τάσης ατμών με την παράλληλα αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας EtOH στο δείγμα. Η τάση ατμών όμως στα δείγματα ήταν χαμηλότερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση προσθήκης μόνο EtOH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση του ETBE στο μίγμα, καθώς μειώνει την πτητικότητα του. Έτσι για παράδειγμα στο δείγμα 25%/75% EtOH/ ETBE, το οποίο αντιστοιχεί σε 4,7% / 14,2% V/V EtOH/ETBE επί του συνολικού δείγματος, μετρήθηκε τάση ατμών  $RVP=41,7\text{kPa}$  η οποία είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη για προσθήκη μόνο EtOH ( $RVP_{EtOH4\%}=44,9$  και  $RVP_{EtOH5\%}=45,5$ ).

Παρόμοιες συμπεριφορές παρατηρήθηκαν και στις περιπτώσεις των κλασμάτων FCC και Alkylate.

Από την άλλη στο κλάσμα Dimate η τιμή της τάσης ατμών δεν επηρεάστηκε για προσθήκη 25% V/V EtOH. Παρουσίασε όμως μικρή αύξηση στις υπόλοιπες περιπτώσεις αύξησης της περιεκτικότητας σε EtOH (50% και 75% V/V EtOH). Η τάση ατμών στις δύο αυτές περιπτώσεις ήταν και πάλι χαμηλότερη από τις αντίστοιχες περιπτώσεις προσθήκης μόνο EtOH.

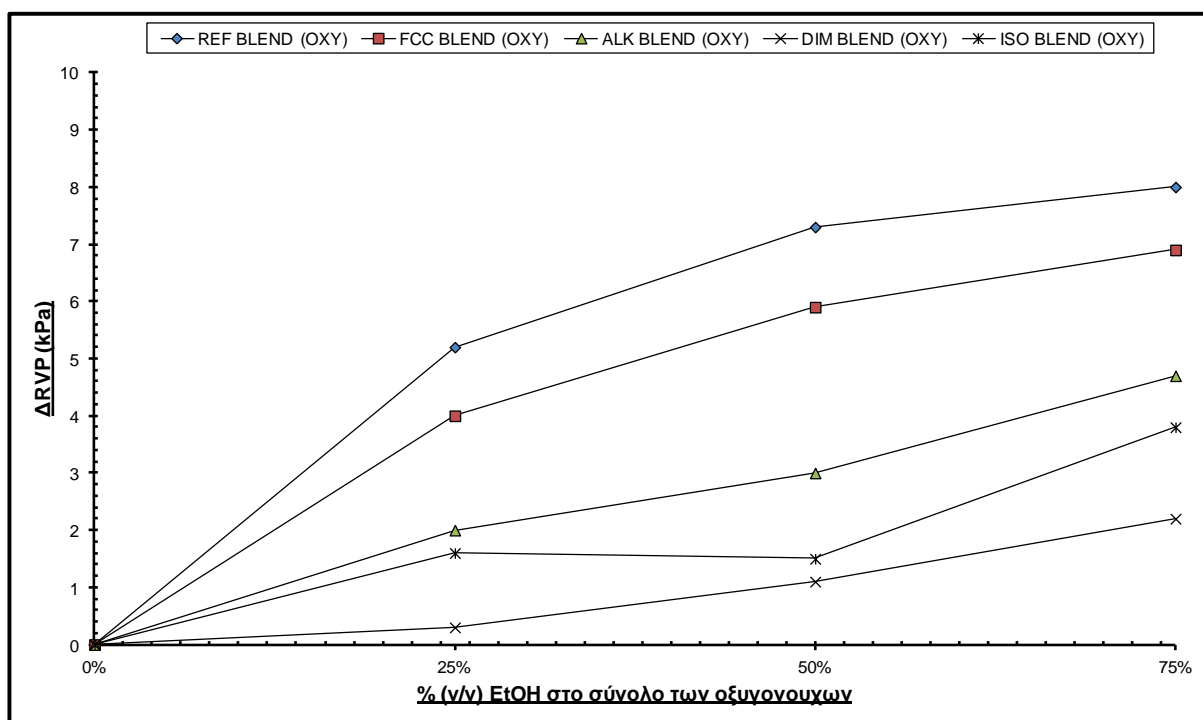
Τέλος, όσον αφορά το κλάσμα Isomerate παρουσίασε αρχικά μείωση της τάση ατμών και στη συνέχεια παρουσίασε σταδιακή αύξηση με την παράλληλα αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH. Και σε αυτό το κλάσμα οι τιμές της τάσης ατμών ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες για προσθήκη μόνο EtOH.

Συγκεντρωτικά τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνονται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 6):

**Πίνακας 6:** Συγκριτικά αποτελέσματα τιμών τάσης ατμών για δείγματα με 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων (EtOH & ETBE)

ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ						
	EtOH (%V/V)	4%	5%	7%	8%	9%	10%
Reformate							

	RVP (kPa)	44,9	45,5	45,1	45,3	45,1	45,2
	EtOH/ETBE (%V/V)	4,7% / 14,2%		7,6% / 7,6%		9,5% / 3,2%	
	RVP (kPa)	41,7		43,8		44,5	
<b>FCC</b>	EtOH (%V/V)	4%	5%	7%	8%	9%	
	RVP (kPa)	55,3	55,6	55,5	55,3	55,4	
	EtOH/ETBE (%V/V)	4,4% / 13,2%		7% / 7%		8,8% / 2,9%	
	RVP (kPa)	51,8		53,7		54,7	
<b>Alkylate</b>	EtOH (%V/V)	4%	5%	6%	7%	8%	9%
	RVP (kPa)	50,3	50,5	50,7	50,6	50,5	50,6
	EtOH/ETBE (%V/V)	4,2% / 12,6%		6,7% / 6,7%		8,3% / 2,8%	
	RVP (kPa)	44,6		45,6		47,3	
<b>Dimate</b>	EtOH (%V/V)	4%	5%	6%	7%	8%	9%
	RVP (kPa)	65,7	65	65,3	65,4	65,5	65,6
	EtOH/ETBE (%V/V)	4,1% / 12,4%		6,6% / 6,6%		8,2% / 2,7%	
	RVP (kPa)	60,4		61,8		62,9	
<b>Isomerate</b>	EtOH (%V/V)	3%	4%	6%	7%	7%	8%
	RVP (kPa)	98,4	98,4	98,2	98,1	98,1	98,4
	EtOH/ETBE (%V/V)	3,9% / 11,8%		6,3% / 6,3%		7,8% / 2,6%	
	RVP (kPa)	90,7		93,8		96,1	



Εικόνα 33: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ ) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή της τάσης ατμών στα ανωτέρω δείγματα παρουσιάζεται και το διάγραμμα της διαφοράς τάσης ατμών,  $\Delta RVP$  (Εικόνα 33).

Η μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών που παρατηρήθηκε ήταν 8 kPa, για το Reformate. Στη συνέχεια ακολούθησαν τα κλάσματα FCC και Alkylate όπου η μέγιστη μεταβολή ήταν 6,9 kPa και 4,7 kPa αντίστοιχα. Τα κλάσματα αυτά είχαν παρουσιάσει αντίστοιχα τις μεγαλύτερες μεταβολές κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του δείγματος σε EtOH, όπως φαίνεται στην §7.1.1.

Την αμέσως μεγαλύτερη μεταβολή παρουσίασε το ελαφρύτερο κλάσμα των όσων μελετήθηκαν, το Isomerate κατά 3,8 kPa, ενώ τη χαμηλότερη μεταβολή παρουσίασε το κλάσμα Dimate κατά 2,2 kPa.

Συνεπώς, όπως και στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH επηρεάζει εντονότερα τα λιγότερο πτητικά κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate. Οι τιμές της τάσης ατμών παρουσιάζουν άνοδο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH. Είναι όμως χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH, λόγω της ανασταλτικής δράσης του ETBE. Τα κλάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε σε αρωματικούς, είτε σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, είτε σε C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες. Επομένως η ύπαρξη τέτοιων υδρογονανθράκων εντείνουν τα φαινόμενα αύξησης της τάσης ατμών. Από την άλλη για τα Dimate και Isomerate το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο.

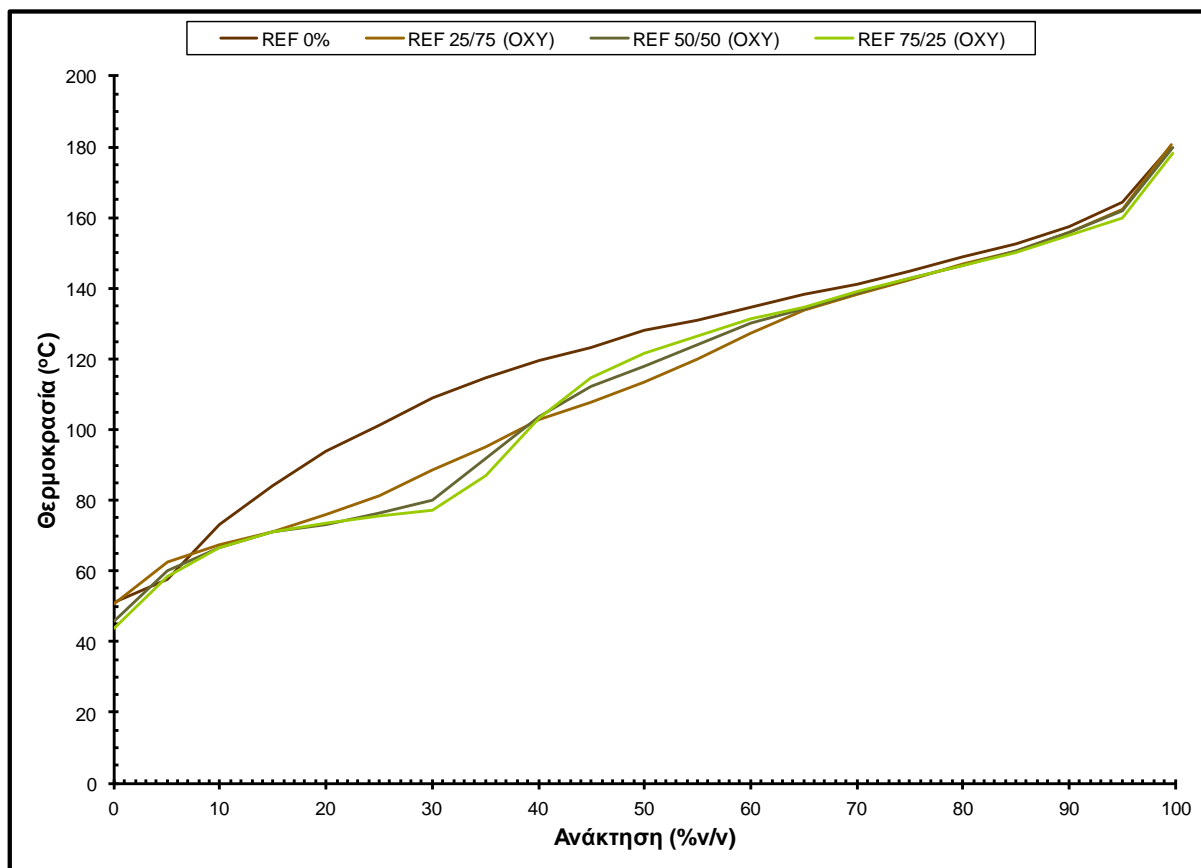
Οι C5-C6 διακλαδισμένες παραφίνες του κλάσματος Isomerate είναι λιγότερο δραστικές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του κλάσματος Alkylate. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στις παραφίνες, αυξάνει τον αριθμό των διαθέσιμων προς παραμόρφωση ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα αυτού είναι το γεγονός να εμφανίζονται ισχυρότερες δυνάμεις Van der Waals αυξάνοντας έτσι τη δραστηριότητα του μορίου [11, 12].

Όσον αφορά το κλάσμα Dimate, αν και περιέχει σχεδόν αποκλειστικά ολεφίνες (κυρίως ισοοκτένιο) που είναι ιδιαίτερα δραστικές λόγω του πολωμένου διπλού δεσμού [11, 12, 28, 34, 42, 44], η πολύ μεγάλη συγκέντρωση αυτών στο κλάσμα, οδηγεί στην αλληλεπίδραση κυρίως μεταξύ των όμοιων μορίων των υδρογονανθράκων και σε μικρότερο βαθμό στο σχηματισμό αζεότροπων με τα μόρια της EtOH. Παράλληλα το μεγαλύτερο ποσοστό τους ενδέχεται να εμφανίζει ομοιότητα με την EtOH αφού αποστάζουν σε κοντινή θερμοκρασιακή περιοχή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η τάση ατμών να αυξάνεται λιγότερο από κάθε άλλο εξετασθέν κλάσμα.

### **7.3.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Όπως και στην περίπτωση της τάσης ατμών έτσι και στην καμπύλη απόσταξης, η ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται στην καμπύλη απόσταξης τα χαρακτηριστικά και των δύο πρόσθετων [26, 28, 38]. Παρατηρείται δηλαδή ταυτόχρονη διαφοροποίηση τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), λόγω επίδρασης της EtOH, όσο και στο κομμάτι της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100) λόγω επίδρασης του ETBE.

Το κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας εμφανίζει αύξηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με την περίπτωση της προσθήκης μόνο EtOH. Στη συνέχεια, αφού απομακρυνθεί όλη η EtOH, απομένουν τα βαρύτερα κλάσματα της βενζίνης, όπου γίνεται εμφανής η επίδραση του ETBE, όπου όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά του στο τελικό μίγμα τόσο βοηθάει να εξατμιστεί ευκολότερα το μέσο προς βαρύ κλάσμα της [26, 38].

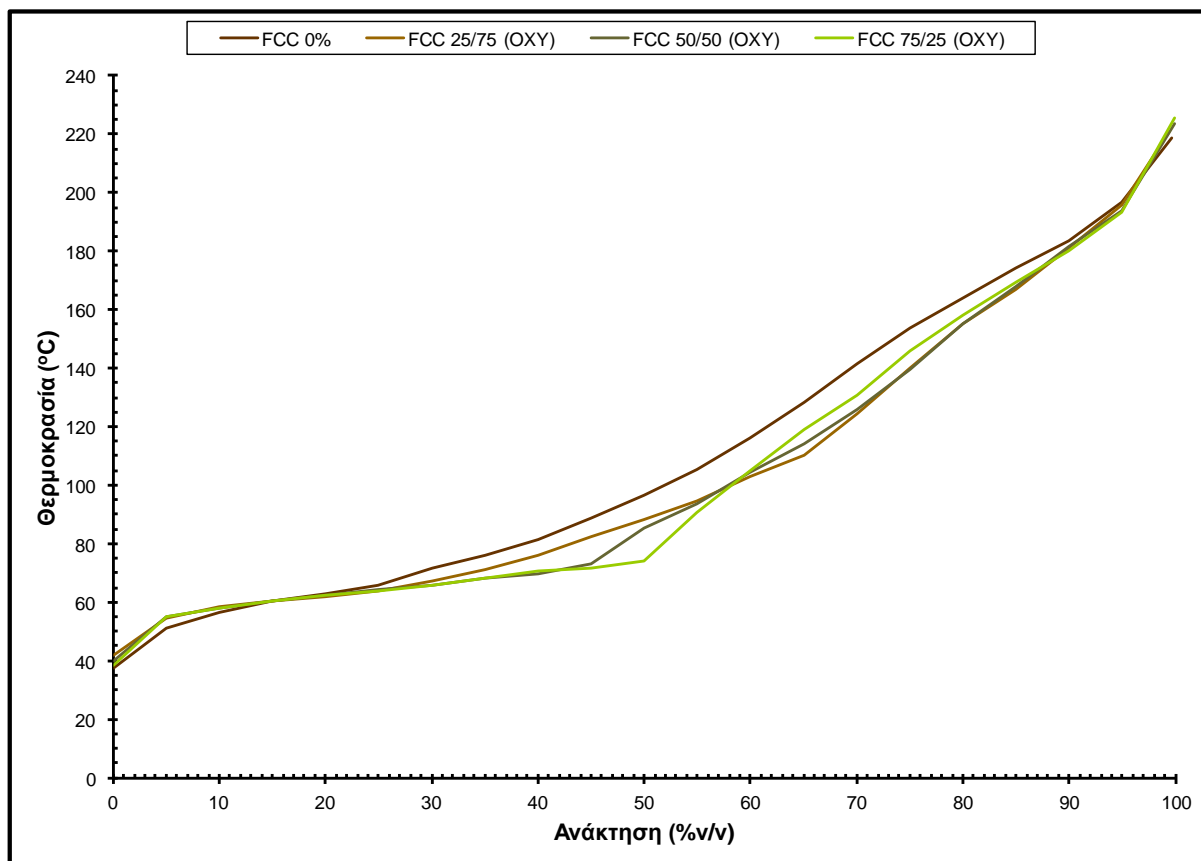


**Εικόνα 34:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Reformate (Εικόνα 34), η προσθήκη μόνο EtOH είχε επηρεάσει κυρίως το τμήμα της καμπύλης από τους 65°C μέχρι τους 120°C (μετωπική και μέση πτητικότητα) και για ανάκτηση 10%-55% V/V, ενώ στην αποκλειστική προσθήκη ETBE, επηρέασε το τμήμα από τους 80°C μέχρι τους 140°C και για ανάκτηση 15%-65% V/V. Εξαιτίας της προσθήκης EtOH και ETBE παρατηρείται μεταβολή στην περιοχή 65°C-140°C και για ανακτήσεις 10%-65% V/V, δηλαδή εμφανίζεται η επίδραση και των δύο πρόσθετων.

Στην περιοχή μέχρι τους 100°C και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, είναι σημαντική η προσθήκη της EtOH αφού η πτητικότητα του κλάσματος αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα.

Από την άλλη, μετά τους 100°C και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η επίδραση του ETBE είναι σημαντικότερη. Στο τμήμα αυτό η πτητικότητα του κλάσματος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Δηλαδή, η προσθήκη ETBE στο κλάσμα Reformate, είχε διπλό αποτέλεσμα. Η αύξησή του βοήθησε να μειωθεί η μετωπική πτητικότητα κάτω των 100°C και παράλληλα αύξησε την πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

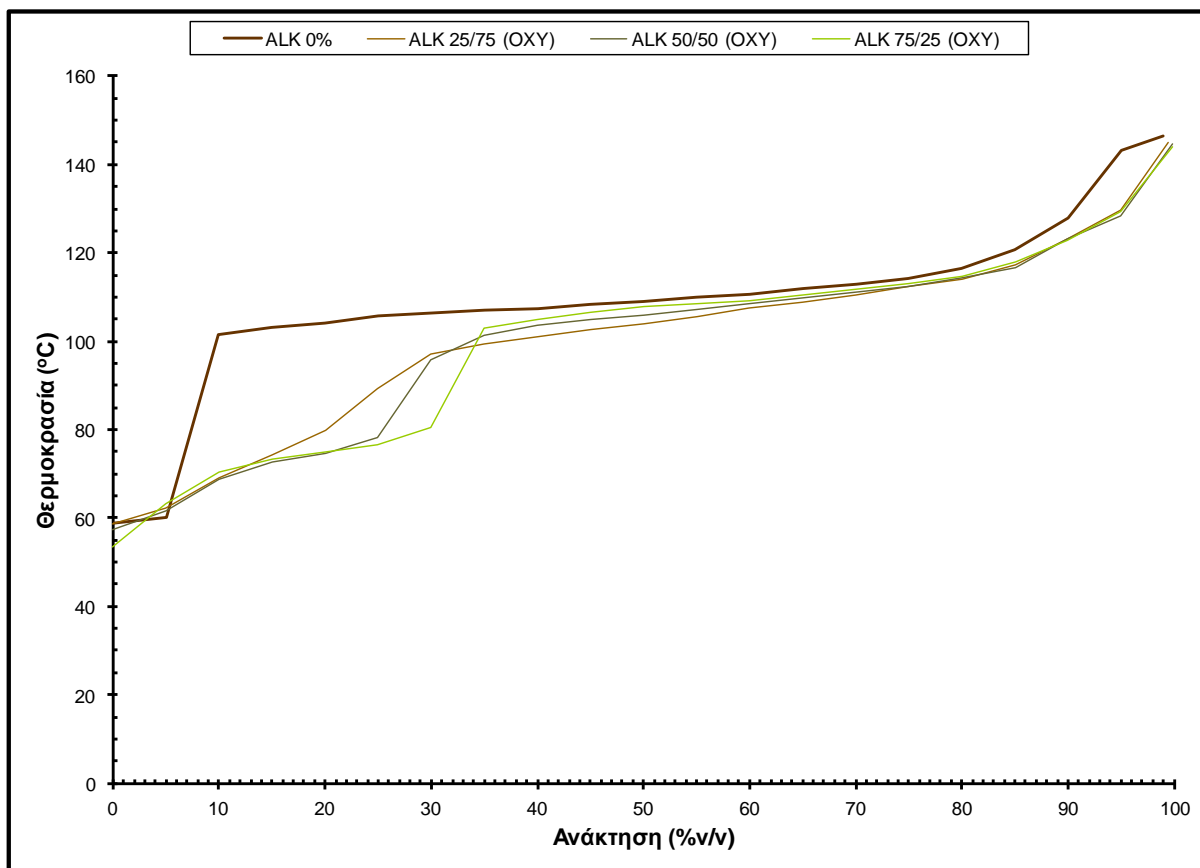


**Εικόνα 35:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Στο κλάσμα FCC (Εικόνα 35) η προσθήκη μόνο EtOH είχε επηρεάσει το τμήμα της καμπύλης από τους 60°C μέχρι τους 120°C (μετωπική και μέση πτητικότητα) και για ανάκτηση 20% - 75% V/V, ενώ στην αποκλειστική προσθήκη ETBE επηρέασε το τμήμα από τους 80°C μέχρι τους 160°C και για ανάκτηση 40% - 90% V/V. Εξαιτίας της προσθήκης EtOH και ETBE παρατηρείται μεταβολή στην περιοχή 60°C-160°C και για ανακτήσεις 20%-90% V/V, δηλαδή εμφανίζεται και πάλι η επίδραση και των δύο πρόσθετων.

Όπως και στην περίπτωση του Reformate, στην περιοχή μέχρι τους 100°C (κλάσμα E70) και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες του κλάσματος, είναι σημαντική η προσθήκη της EtOH αφού η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα.

Από την άλλη, μετά τους 100°C και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η επίδραση του ETBE είναι σημαντικότερη. Στο τμήμα αυτό, αφού η πτητικότητα του κλάσματος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Δηλαδή, μείωσε τη μετωπική πτητικότητα κάτω των 100°C και ταυτόχρονα αύξησε την πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

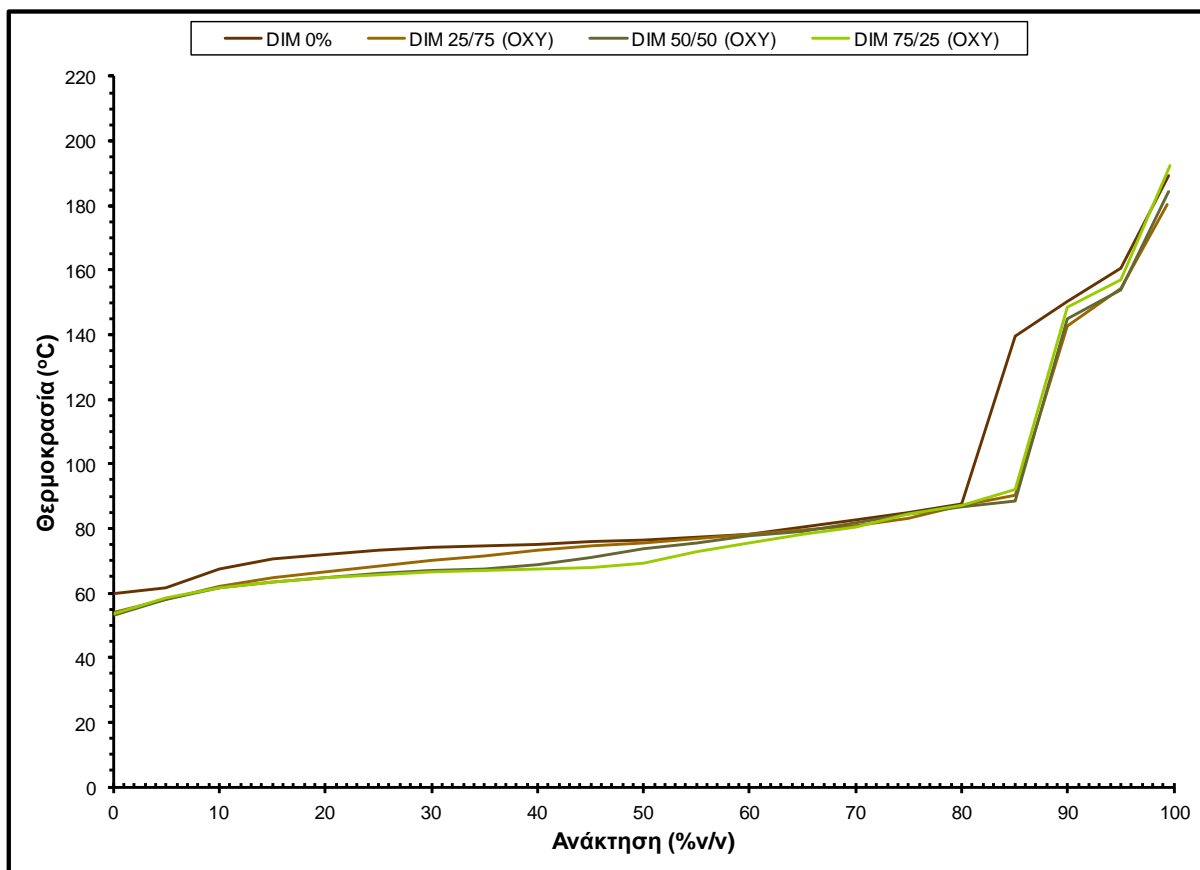


**Εικόνα 36:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Alkylate (Εικόνα 36) η προσθήκη μόνο EtOH είχε επηρεάσει το τμήμα της καμπύλης από τους 70°C μέχρι τους 110°C (μετωπική και μέση πτητικότητα) και για ανάκτηση 5% - 70% V/V, ενώ στην αποκλειστική προσθήκη ETBE επηρέασε το τμήμα από τους 80°C μέχρι τους 120°C και για ανάκτηση 10% - 80% V/V. Εξαιτίας της προσθήκης EtOH και ETBE παρατηρείται μεταβολή στην περιοχή 70°C-110°C, αλλά για μια μικρότερη περιοχή ανακτήσεων 15%-60% V/V. Το στοιχείο αυτό δικαιολογείται, από την έντονη επίδραση του ETBE στο κλάσμα, αφού κατά την προσθήκη του είχε παρατηρηθεί η μεγαλύτερη διαφορά του ποσοστού ανάκτησης από όλα τα άλλα εξετασθέντα κλάσματα (35,5%).

Όπως και στα προηγούμενα δύο κλάσματα (Reformate και FCC), στην περιοχή μέχρι τους 100°C (κλάσμα E70) και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες του κλάσματος, είναι η επίδραση της EtOH είναι πιο σημαντική αφού η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητάς της στο δείγμα. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα.

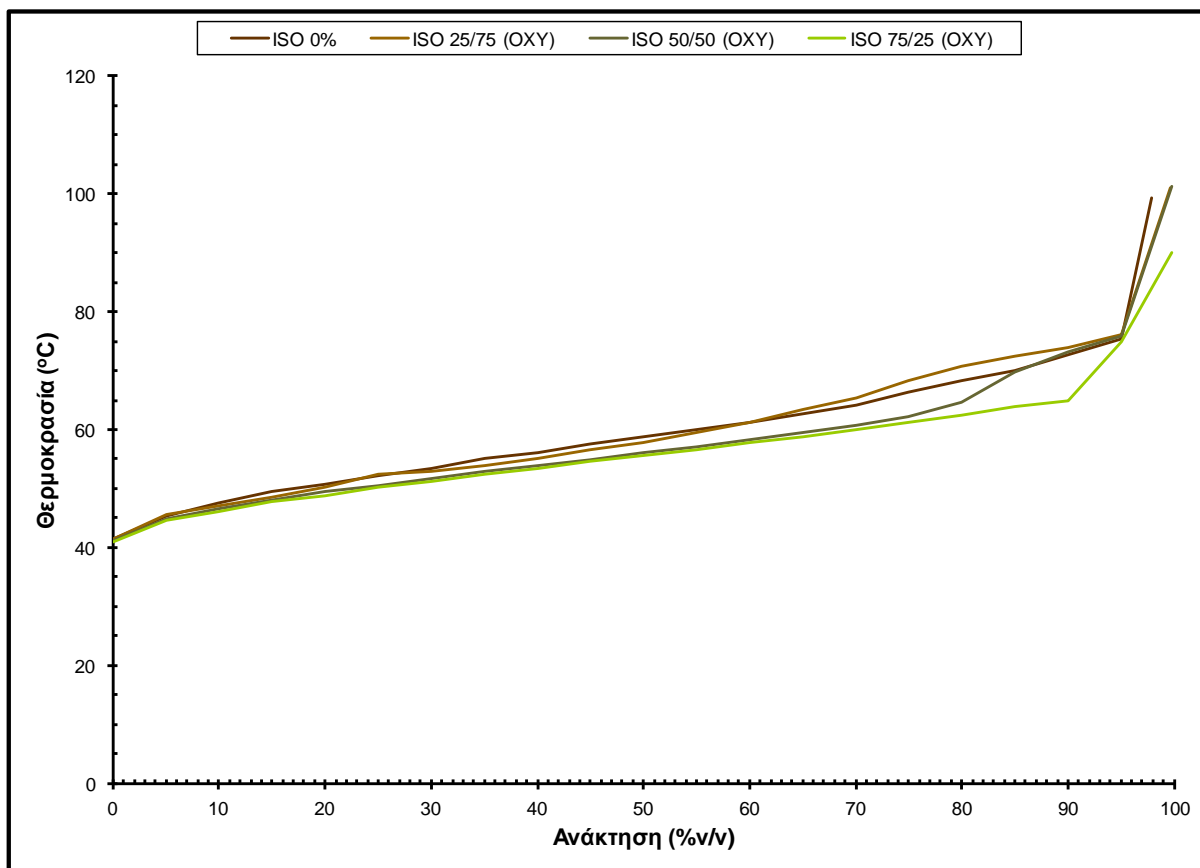
Από την άλλη, μετά τους 100°C (κλάσμα E100) και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η επίδραση του ETBE είναι σημαντικότερη. Στο τμήμα αυτό η πτητικότητα του κλάσματος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Επομένως, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, στα δείγματα με μεγαλύτερες ποσότητες ETBE έναντι EtOH, μειώθηκε η μετωπική πτητικότητα κάτω των 100°C και ταυτόχρονα αυξήθηκε η πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων.



**Εικόνα 37:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Dimate (Εικόνα 37) η προσθήκη μόνο EtOH είχε επηρεάσει κυρίως το τμήμα της καμπύλης από τους 60°C μέχρι τους 80°C και για ανάκτηση 10% - 90% V/V, ενώ στην αποκλειστική προσθήκη ETBE επηρέασε το τμήμα από τους 80°C μέχρι τους 160°C και για ανάκτηση 80% - 90% V/V. Εξαιτίας της προσθήκης EtOH και ETBE παρατηρείται μεταβολή σε πιο περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών από την περιοχή 60°C - 80°C και για μικρότερη περιοχή ανακτήσεων 15% - 60% V/V.

Η μεταβολή αυτή δικαιολογείται από το γεγονός, ότι η προσθήκη ETBE δεν είχε σημαντική επίδραση στο κλάσμα Dimate, επιφέροντας τις χαμηλότερες μεταβολές (5%). Κατόπι τούτου, η προσθήκη ETBE στα δείγματα συνετέλεσε μόνο στο περιορισμό του εύρους των ανακτήσεων, που αφορούν το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70). Στα δείγματα αυτά η προσθήκη ETBE δεν επηρέασε τις θερμοκρασίες ανάκτησης, σε σχέση με την αποκλειστική προσθήκη EtOH.



**Εικόνα 38:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Isomerate (Εικόνα 38), η προσθήκη μόνο EtOH είχε επηρεάσει το τμήμα της καμπύλης από τους 50°C μέχρι τους 75°C και για ανάκτηση 20% - 95% V/V, ενώ στην αποκλειστική προσθήκη ETBE επηρέασε το θερμοκρασιακό εύρος 50°C - 75°C για περιοχή ανάκτησης 10% - 95% V/V. Εξαιτίας της προσθήκης EtOH και ETBE παρατηρείται μεταβολή από 50°C - 70°C και για ανάκτηση 20% - 90% V/V.

Στο τμήμα αυτό, με την αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH, μειώνονται οι θερμοκρασίες ανάκτησης και επομένως αυξάνεται η πτητικότητα του κλάσματος. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα. Όπως διαπιστώθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, η αύξηση του ποσοστού ETBE, συνετέλεσε στη μείωση της πτητικότητας στο τμήμα κάτω των 70°C για το Isomerate και επακόλουθα στην προκειμένη περίπτωση βοήθησε στην αύξηση των θερμοκρασιών ανάκτησης.

Συνοπτικά λοιπόν, για τα κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate, στην από κοινού προσθήκη EtOH και ETBE, παρατηρείται ταυτόχρονη διαφοροποίηση τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), όσο και στο κομμάτι της πάνω από τη μέση πτητικότητα (πάνω από το κλάσμα E100) [26, 28, 38]. Μέχρι τους 100°C και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα. Από την άλλη, μετά τους 100°C και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η πτητικότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE.

Στα κλάσματα Dimate και Isomerate επηρεάζεται μόνο το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70) για διαφορετικούς λόγους. Οι ανακτήσεις στο κλάσμα Dimate, επηρεάζονται ασθενώς από την αποκλειστική προσθήκη ETBE (5%) και ως



εκ τούτου η μεταβολή παρατηρήθηκε μόνο στο τμήμα της μετωπικής πτητικότητας. Από την άλλη, το θερμοκρασιακό εύρος που μεταβάλλεται στο κλάσμα Isomerate, από την προσθήκη είτε EtOH είτε ETBE είναι κάτω των 75°C.

### **7.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ 25%, 50%, 75% (V/V) ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (EtOH & ETBE)**

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία, οι περιπτώσεις προσθήκης EtOH έναντι ETBE, που εξετάστηκαν ήταν τέτοιες ώστε, το 25%, 50% και 75% του οξυγόνου του δείγματος να προέρχεται από την EtOH, με στόχο η συνολική περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο δείγμα να είναι 3,7% V/V. Το ποσοστό οξυγόνου στο δείγμα 3,7% V/V, είναι αυτό που ορίζεται από το αναθεωρημένο πρότυπο EN 228.

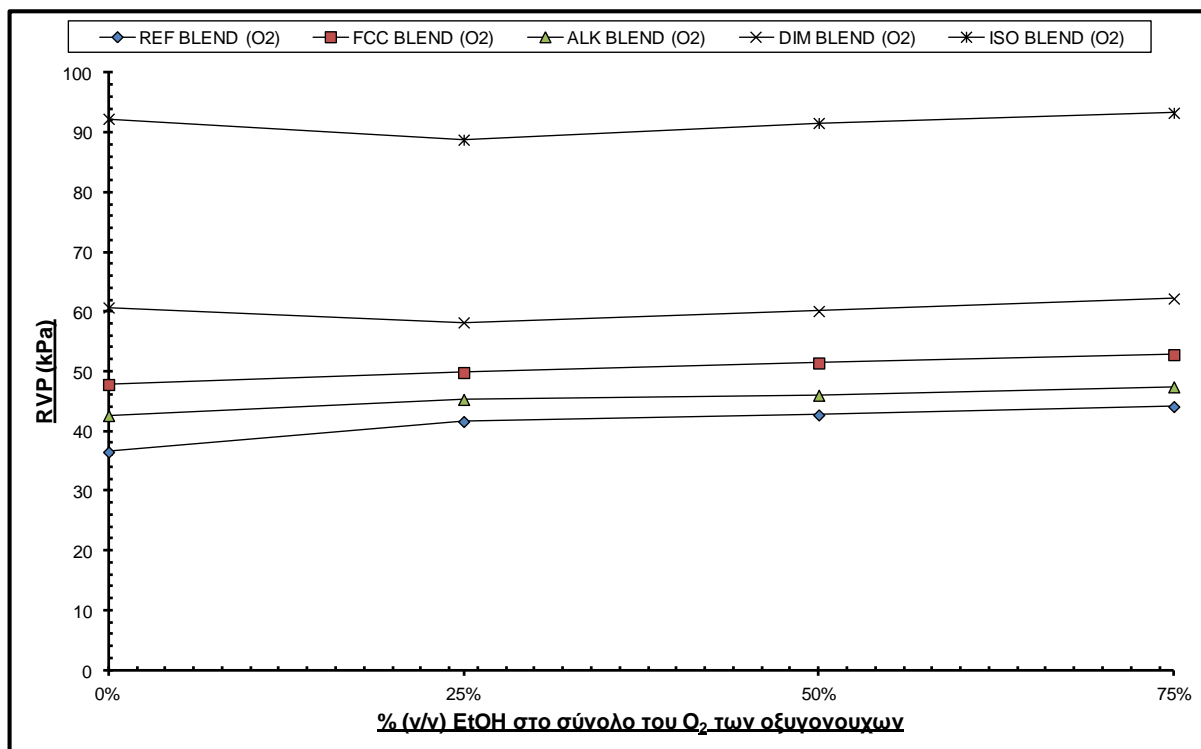
Κατόπιν τούτου προέκυψαν τα παρακάτω δείγματα (Πίνακας 7):

**Πίνακας 7: Δείγματα για την μελέτη της προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων (EtOH & ETBE)**

<b>ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ</b>	<b>EtOH/ETBE (% V/V) στο δείγμα</b>		
<b>Reformate</b>	2,7% / 18,9%	5,4% / 12,6%	8% / 6,6%
<b>FCC</b>	2,5% / 17,7%	5% / 11,8%	7,5% / 6%
<b>Alkylate</b>	2,4% / 16,8%	4,7% / 11,4%	7,1% / 5,7%
<b>Dimate</b>	2,4% / 16,6%	4,7% / 11,1%	7% / 5,6%
<b>Isomerate</b>	2,3% / 15,8%	4,4% / 10,8%	6,7% / 5,3%

#### **7.3.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Όπως και στην περίπτωση της προσθήκης 25%, 50% και 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων, έτσι και σε αυτή την πειραματική διαδικασία αναμένεται οι τιμές της τάσης ατμών να είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες που προκύπτουν από την προσθήκη μόνο EtOH [26, 28 - 30, 38] και να κυμαίνονται μεταξύ αυτών που εμφανίζονται με την αποκλειστική προσθήκη των δύο οξυγονούχων [26]. Στη μεταβολή αυτή συντελεί το γεγονός ότι η προσθήκη ETBE ως συμπληρωματικού της EtOH βοηθά στον περιορισμό της τάσης ατμών του τελικού μίγματος [26, 28-30, 34 - 38, 42].



Εικόνα 39: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του O<sub>2</sub> των οξυγονούχων

Πράγματι, η συμπεριφορά τάσης ατμών και των πέντε κλασμάτων (Εικόνα 39) ήταν όμοια με την προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Στα κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate, παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της τάσης ατμών με την παράλληλα αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας EtOH στο δείγμα. Η τάση ατμών όμως στα δείγματα ήταν χαμηλότερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση προσθήκης μόνο EtOH. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση του ETBE στο μίγμα, καθώς μειώνει την πτητικότητα του. Το κλάσμα Isomerate παρουσίασε αρχικά μείωση της τάσης ατμών και στη συνέχεια παρουσίασε σταδιακή αύξηση με την παράλληλη αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH.

Μοναδική διαφοροποίηση είναι, ότι στο Dimate παρουσιάζεται αρχικά μείωση της τάσης ατμών (από 60,7 kPa σε 58,2 kPa), λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας ETBE στο δείγμα σε σχέση με την προηγούμενη πειραματική διαδικασία (2,4% / 16,6% έναντι 4,1% / 12,4%, EtOH/ETBE% V/V).

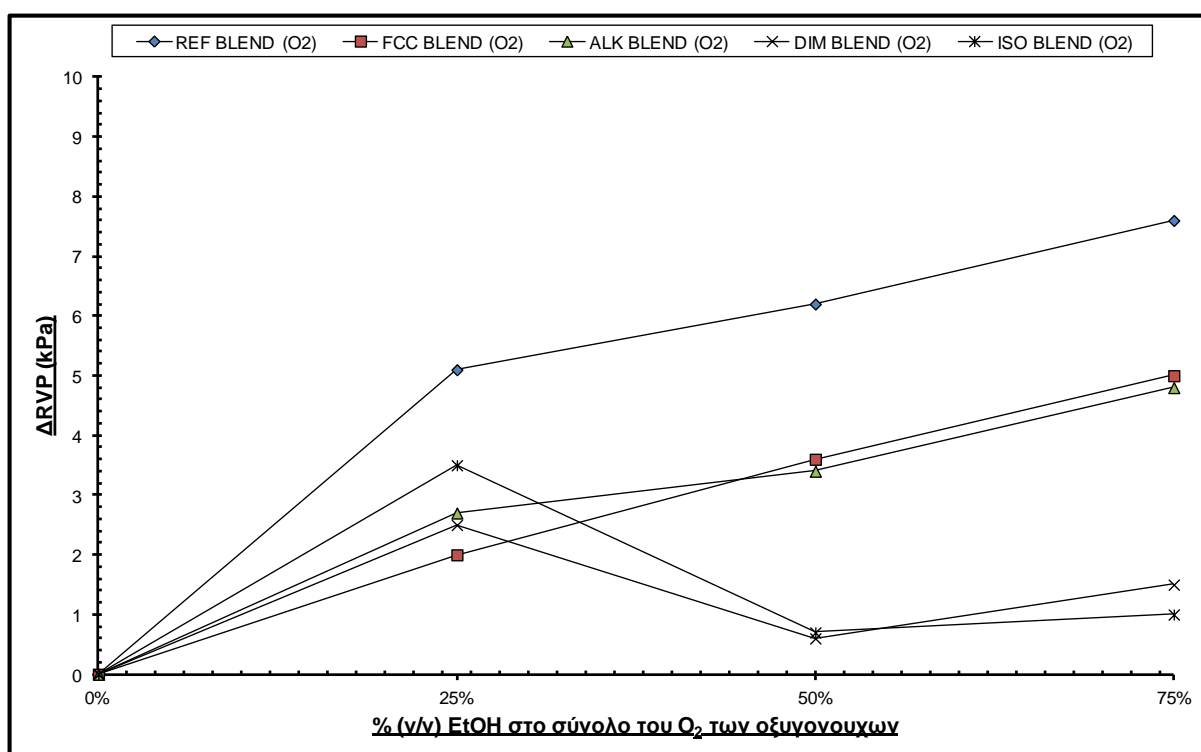
Συγκεντρωτικά τα συγκριτικά αποτελέσματα φαίνονται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 8):

Πίνακας 8: Συγκριτικά αποτελέσματα τιμών τάσης ατμών για δείγματα με 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ	ΣΥΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ						
	EtOH (%V/V)	2%	3%	5%	6%	8%	9%
Reformate	RVP (kPa)	43,3	44,1	45,5	45	45,3	45,1
	EtOH/ETBE (%V/V)	2,7% / 18,9%		5,4% / 12,6%		8% / 6,6%	
	RVP (kPa)	41,6		42,7		44,1	
FCC	EtOH (%V/V)	2%	3%	5%	7%	8%	
	RVP (kPa)	55,2	55,2	55,6	55,5	55,3	

	EtOH/ETBE (%V/V)	2,5% / 17,7%		5% / 11,8%		7,5% / 6%	
	RVP (kPa)	49,8		51,4		52,8	
<b>Alkylate</b>	EtOH (%V/V)	2%	3%	4%	5%	7%	8%
	RVP (kPa)	50,5	50,4	50,3	50,5	50,6	50,5
	EtOH/ETBE (%V/V)	2,4% / 16,8%		4,7% / 11,4%		7,1% / 5,7%	
	RVP (kPa)	45,3		46		47,4	
<b>Dimate</b>	EtOH (%V/V)	2%	3%	4%	5%	7%	
	RVP (kPa)	65	65,5	65,7	65	65,4	
	EtOH/ETBE (%V/V)	2,4% / 16,6%		4,7% / 11,1%		7% / 5,6%	
	RVP (kPa)	58,2		60,1		62,2	
<b>Isomerate</b>	EtOH (%V/V)	2%	3%	4%	5%	6%	7%
	RVP (kPa)	98,3	98,4	98,4	98,5	98,2	98,1
	EtOH/ETBE (%V/V)	2,3% / 15,8%		4,4% / 10,8%		6,7% / 5,3%	
	RVP (kPa)	88,8		91,6		93,3	

Η μεταβολή της τάσης ατμών στα ανωτέρω δείγματα παρουσιάζεται στο διάγραμμα της διαφοράς τάσης ατμών,  $\Delta RVP$  (Εικόνα 40), με τη συμπεριφορά των κλασμάτων να είναι παρόμοια με πριν.



Εικόνα 40: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ ) λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του  $O_2$  των οξυγονούχων

Η μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών που παρατηρήθηκε ήταν 7,6 kPa, για το Reformate. Στη συνέχεια ακολούθησαν τα κλάσματα FCC και Alkylate όπου η μέγιστη μεταβολή ήταν 5 kPa και 4,8 kPa αντίστοιχα.

Την αμέσως μεγαλύτερη μεταβολή παρουσίασε στη διαδικασία αυτή το κλάσμα Isomerate κατά 3,5 kPA, ενώ στο Dimate η μέγιστη μεταβολή ήταν 2,5 kPA.

Επομένως, η συμπεριφορά των κλασμάτων, μπορεί να ερμηνευθεί με τον ίδιο τρόπο, όπως και στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH. Δηλαδή, η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH επηρεάζει εντονότερα τα λιγότερο πτητικά κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate. Τα κλάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε σε αρωματικούς, είτε σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, είτε σε C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες. Επομένως η ύπαρξη τέτοιων υδρογονανθράκων εντείνουν τα φαινόμενα αύξησης της τάσης ατμών.

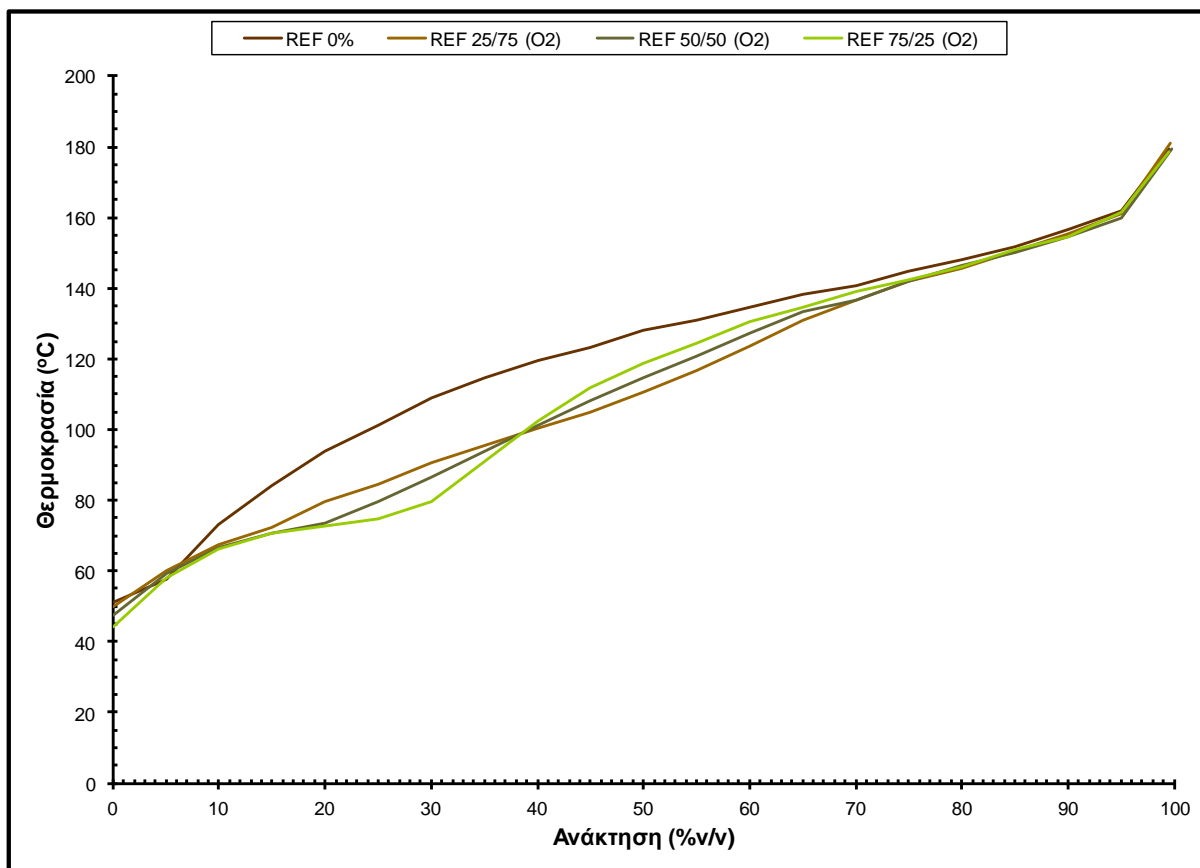
Από την άλλη για τα Dimate και Isomerate το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο. Οι C5-C6 διακλαδισμένες παραφίνες του κλάσματος Isomerate είναι λιγότερο δραστικές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες του κλάσματος Alkylate. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στις παραφίνες, αυξάνει τον αριθμό των διαθέσιμων προς παραμόρφωση ηλεκτρονίων. Επακόλουθα εμφανίζονται ισχυρότερες δυνάμεις Van der Waals αυξάνοντας έτσι τη δραστικότητα του μορίου [11, 12].

Όσον αφορά το κλάσμα Dimate, αν και περιέχει σχεδόν αποκλειστικά ολεφίνες (κυρίως ισοοκτένιο) που είναι ιδιαίτερα δραστικές λόγω του πολωμένου διπλού δεσμού [11, 12, 28, 34, 42, 44], η πολύ μεγάλη συγκέντρωση αυτών στο κλάσμα, οδηγεί στην αλληλεπίδραση κυρίως μεταξύ των όμοιων μορίων των υδρογονανθράκων και σε μικρότερο βαθμό στο σχηματισμό αζεότροπων με τα μόρια της EtOH. Παράλληλα το μεγαλύτερο ποσοστό τους (65%) ενδέχεται να εμφανίζει ομοιότητα με την EtOH αφού αποστάζουν σε κοντινή θερμοκρασιακή περιοχή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η τάση ατμών να αυξάνεται λιγότερο από κάθε άλλο εξετασθέν κλάσμα.

### **7.3.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

Ομοίως με την περίπτωση της τάσης ατμών, έτσι και στην καμπύλη απόσταξης η συμπεριφορά των κλασμάτων ήταν όμοια με αυτή που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της προσθήκης 25%, 50% και 75% EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων.

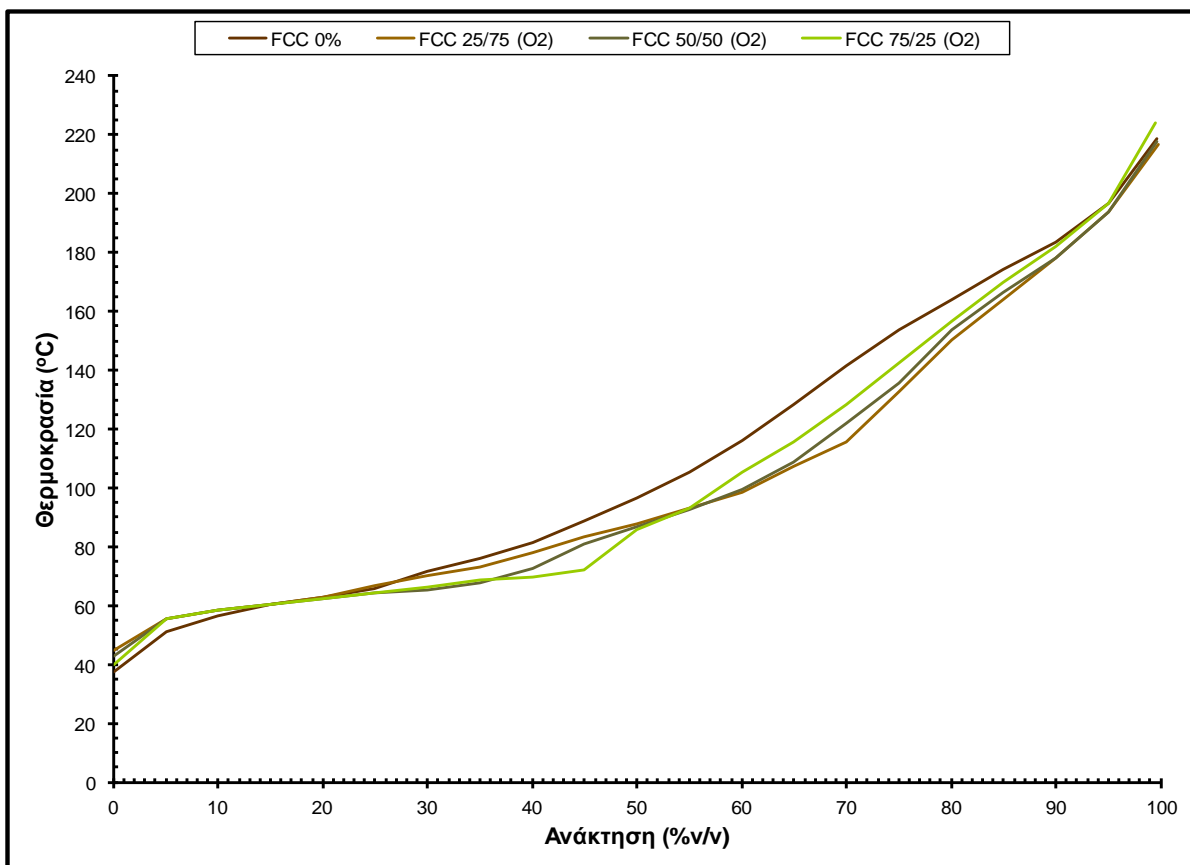
Η από κοινού προσθήκη EtOH και ETBE, είχε ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται στην καμπύλη απόσταξης τα χαρακτηριστικά και των δύο πρόσθετων [26, 28, 38], διαφοροποιώντας τόσο το κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (λόγω επίδρασης της EtOH), όσο και το κομμάτι που αφορά τους μεσαίους και βαρύτερους υδρογονάνθρακες (λόγω επίδρασης του ETBE). Το κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας εμφανίζει αύξηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με την περίπτωση της προσθήκης μόνο EtOH. Στη συνέχεια, γίνεται εμφανής η επίδραση του ETBE, όπου όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά του στο τελικό μίγμα τόσο βοηθάει να εξατμιστεί ευκολότερα το μέσο προς βαρύ κλάσμα της [26, 38].



**Εικόνα 41:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

Όσον αφορά το Reformate (Εικόνα 41), η παρατηρούμενη μεταβολή είναι και πάλι στην περιοχή 65°C-140°C και για ανακτήσεις 10%-65% V/V. Η μόνη διαφοροποίηση είναι το γεγονός ότι η εναλλαγή στην επίδραση των οξυγονούχων πρόσθετων γίνεται χαμηλότερα, ήτοι στους 95°C αντί τους 100°C που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της §7.3.1.2. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα δείγματα υπήρχε μεγαλύτερο ποσοστό ETBE και επακόλουθα αύξησε την πτητικότητα των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων.

Μέχρι τους 95°C, η μετωπική πτητικότητα του κλάσματος αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα. Από την άλλη, μετά τους 95°C και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η μέση πτητικότητα του κλάσματος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Δηλαδή, η προσθήκη ETBE στο κλάσμα Reformate, είχε διπλό αποτέλεσμα. Η αύξησή του βοήθησε να μειωθεί η μετωπική πτητικότητα κάτω των 95°C και παράλληλα αύξησε την πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

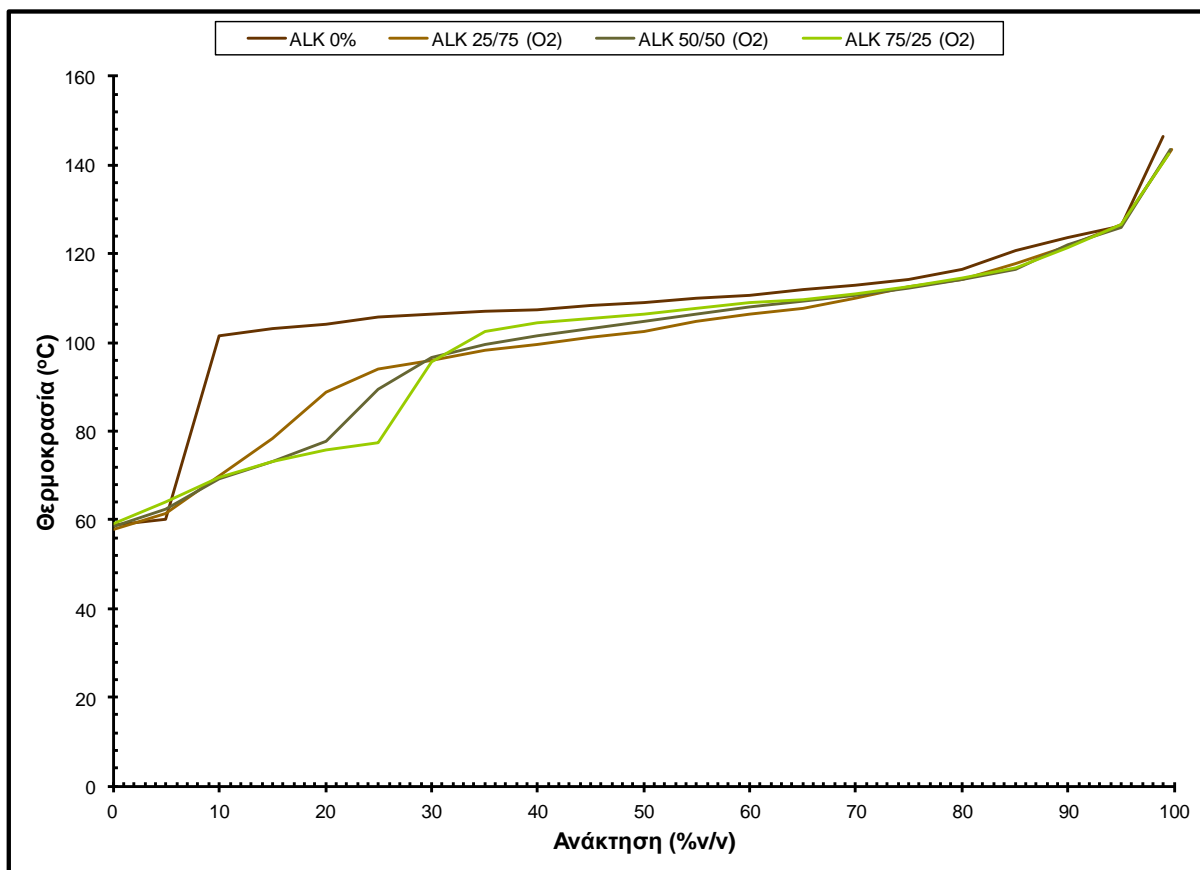


**Εικόνα 42:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

Στο κλάσμα FCC (Εικόνα 42), παρατηρείται μεταβολή ελαφρώς μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση της §7.3.1.2, η οποία είναι 60°C-180°C και για ανακτήσεις 20%-90% V/V (έναντι 60°C-160°C και 20%-90% V/V), λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE. Και στην περίπτωση αυτή η εναλλαγή της επίδρασης EtOH και ETBE δεν εμφανίζεται στους 100°C αλλά στους 95°C.

Στην θερμοκρασιακή περιοχή μέχρι τους 95°C (κλάσμα E70) και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες του κλάσματος, είναι σημαντική η προσθήκη της EtOH αφού η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα.

Από την άλλη, μετά τους 95°C και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η επίδραση του ETBE είναι σημαντικότερη. Στο τμήμα αυτό, αφού η πτητικότητα του κλάσματος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Δηλαδή, μείωσε τη μετωπική πτητικότητα κάτω των 95°C και ταυτόχρονα αύξησε την πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

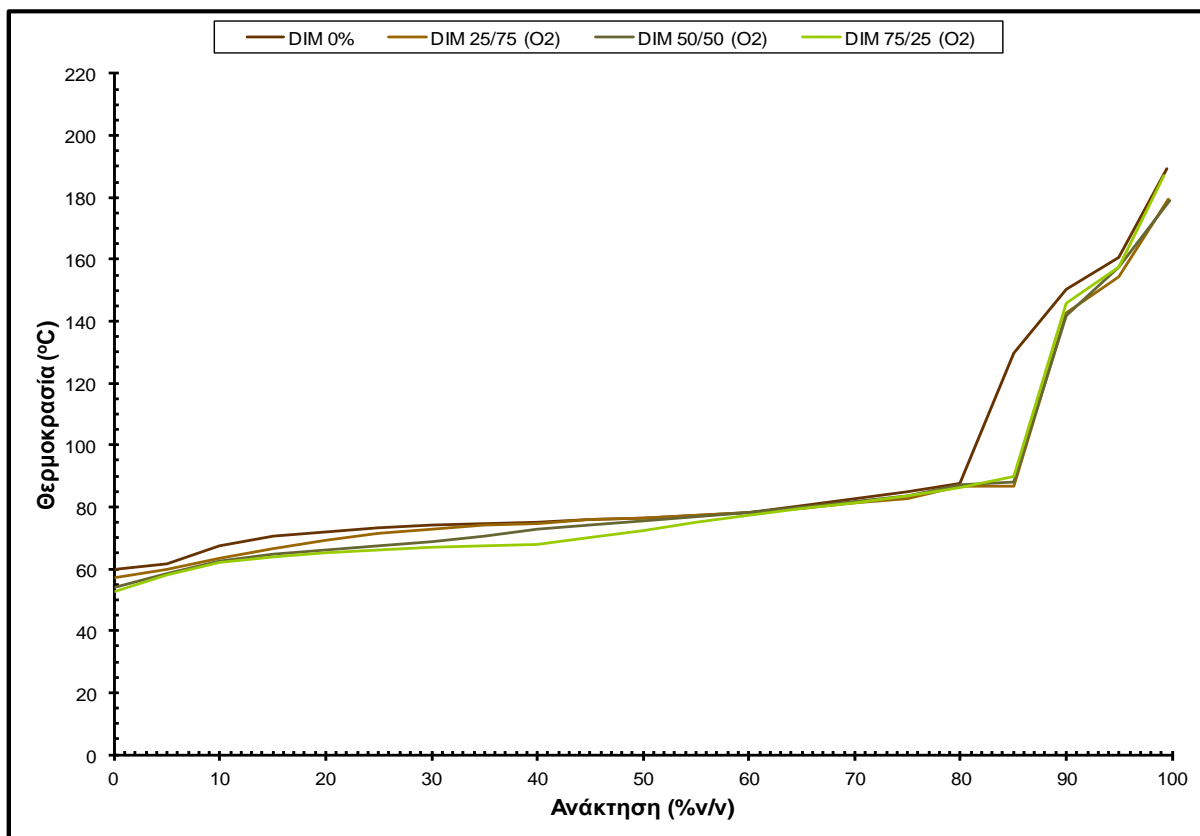


**Εικόνα 43:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Alkylate (Εικόνα 43) παρατηρείται μεταβολή και πάλι στην περιοχή 70°C-110°C, αλλά για περιοχή ανακτήσεων ελαφρώς μεγαλύτερη από 15%-70% V/V, έναντι 15%-60% V/V στην περίπτωση της §7.3.1.2, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE.

Όπως και στα προηγούμενα δύο κλάσματα (Reformate και FCC) μέχρι τους 95°C (κλάσμα E70) και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες του κλάσματος, είναι η επίδραση της EtOH είναι πιο σημαντική αφού η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητάς της στο δείγμα. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα.

Από την άλλη, μετά τους 95°C (κλάσμα E100) και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η επίδραση του ETBE είναι σημαντικότερη. Στο τμήμα αυτό η πτητικότητα του κλάσματος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Επομένως, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, στα δείγματα με μεγαλύτερες ποσότητες ETBE έναντι EtOH, μειώθηκε η μετωπική πτητικότητα κάτω των 95°C και ταυτόχρονα αυξήθηκε η πτητικότητα των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

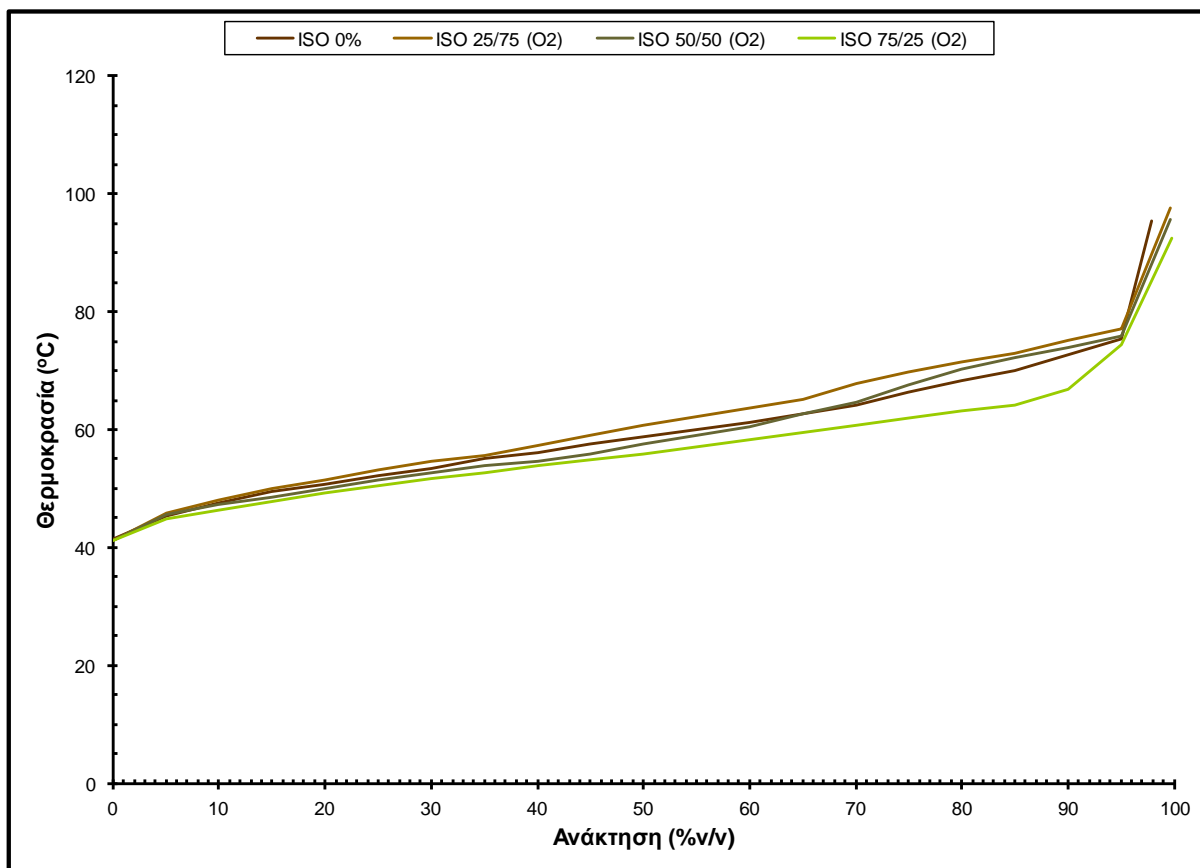


**Εικόνα 44:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

Στο κλάσμα Dimate (Εικόνα 44) η προσθήκη EtOH και ETBE έχει ως αποτέλεσμα μεταβολή σε ίδιο εύρος θερμοκρασιών 60°C - 80°C όπως στην περίπτωση της §7.3.1.2. Μετά τους 75°C (αντί 80°C στην περίπτωση της §7.3.1.2) η πτητικότητα του κλάσματος δεν επηρεάζεται.

Η μεταβολή αυτή δικαιολογείται από το γεγονός, ότι η προσθήκη ETBE δεν είχε σημαντική επίδραση στο κλάσμα Dimate, επιφέροντας τις χαμηλότερες μεταβολές (5%). Κατόπι τούτου, η προσθήκη ETBE στα δείγματα συνετέλεσε μόνο στο περιορισμό του εύρους των ανακλήσεων, που αφορούν το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70). Στα δείγματα αυτά η προσθήκη ETBE δεν επηρέασε τις θερμοκρασίες ανάκτησης, σε σχέση με την αποκλειστική προσθήκη EtOH.





**Εικόνα 45:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate λόγω προσθήκης 25%, 50%, 75% EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

Τέλος, στο κλάσμα Isomerate (Εικόνα 45) εξαιτίας της προσθήκης EtOH και ETBE παρατηρείται μεταβολή από 50°C - 70°C και για περιοχή ανακτήσεων 20% - 90% V/V. Όπως και πριν επηρεάζεται μόνο το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας, η οποία αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα.

Στο τμήμα αυτό, με την αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH, μειώνονται οι θερμοκρασίες ανάκτησης και επομένως αυξάνεται η πτητικότητα του κλάσματος. Οι θερμοκρασίες όμως είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στην αποκλειστική προσθήκη EtOH, δεδομένης της επίδρασης του ETBE στο κλάσμα. Όπως διαπιστώθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, η αύξηση του ποσοστού ETBE, συνετέλεσε στη μείωση της πτητικότητας στο τμήμα κάτω των 70°C για το Isomerate και επακόλουθα στην προκειμένη περίπτωση βοήθησε στην αύξηση των θερμοκρασιών ανάκτησης.

Συνοπτικά λοιπόν, η συμπεριφορά και των πέντε κλασμάτων ήταν όμοια με την προηγούμενη πειραματική διαδικασία (§7.3.1.2). Για τα κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate, στην από κοινού προσθήκη EtOH και ETBE, οδηγεί σε ταυτόχρονη διαφοροποίηση τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), όσο και στο κομμάτι που αφορά τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες (μέση πτητικότητα, κλάσμα E100) [26, 28, 38]. Μόνη διαφοροποίηση αποτελεί το γεγονός ότι η εναλλαγή στην επίδραση των οξυγονούχων πρόσθετων γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE, που αυξάνει περισσότερο την πτητικότητα των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων.

Για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες στα Reformate, Alkylate, FCC, σημειώνεται μεταβολή μέχρι τους 95°C αντί 100°C όπου η πτητικότητα αυξάνεται με την προσθήκη EtOH στο δείγμα.

Από την άλλη στα κλάσματα Dimate και Isomerate επηρεάζεται μόνο το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας, χωρίς να παρουσιάζεται μεταβολή μετά τους 75°C (αντί 80°C στην περίπτωση της §7.3.1.2), για διαφορετικούς λόγους. Το κλάσμα Dimate, επηρεάζεται ασθενώς από την αποκλειστική προσθήκη ETBE (5%) και ως εκ τούτου η μεταβολή παρατηρήθηκε μόνο στο τμήμα της μετωπικής πτητικότητας. Από την άλλη, το εύρος που επηρεάζεται το κλάσμα Isomerate, από την προσθήκη είτε EtOH είτε ETBE είναι κάτω των 75°C.

Με βάση τα ανωτέρω δεδομένα, η προσθήκη ETBE ως συμπληρωματικού οξυγονούχου πρόσθετου της EtOH, στα πέντε διυλιστηριακά κλάσματα, διαπιστώθηκε πάλι ότι ήταν ωφέλιμη. Αιτία αποτελεί το γεγονός, ότι η προσθήκη ETBE βοηθά να περιοριστεί η αυξημένη πτητικότητα που παρατηρείται στην αποκλειστική χρήση EtOH, όπως άλλωστε αναμένονταν [26, 28-30, 34 – 38, 42].

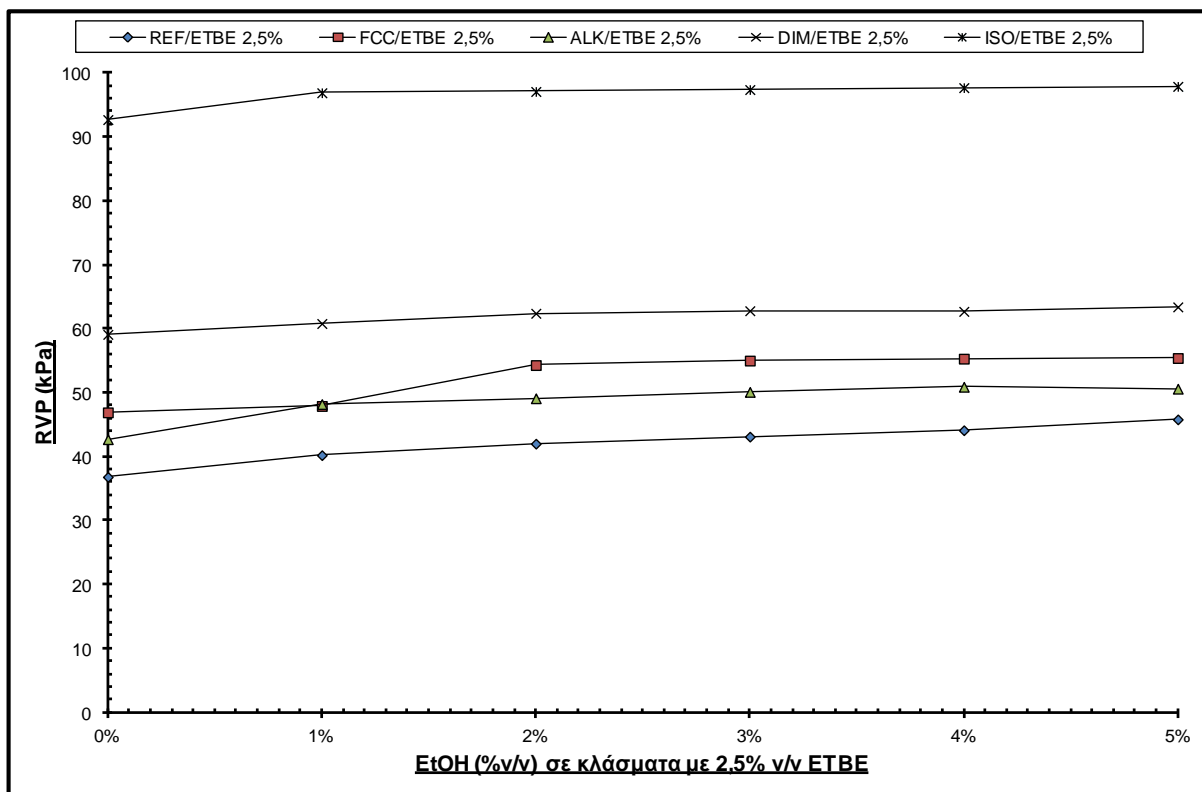
### **7.3.3 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ 2,5% Η' 5% V/V ETBE**

Σε αυτή τη φάση της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε προσθήκη EtOH στα πέντε συστατικά ανάμειξης όπου είχε ήδη προστεθεί ETBE σε μικρό ποσοστό, της τάξης του 2,5% ή 5% V/V.

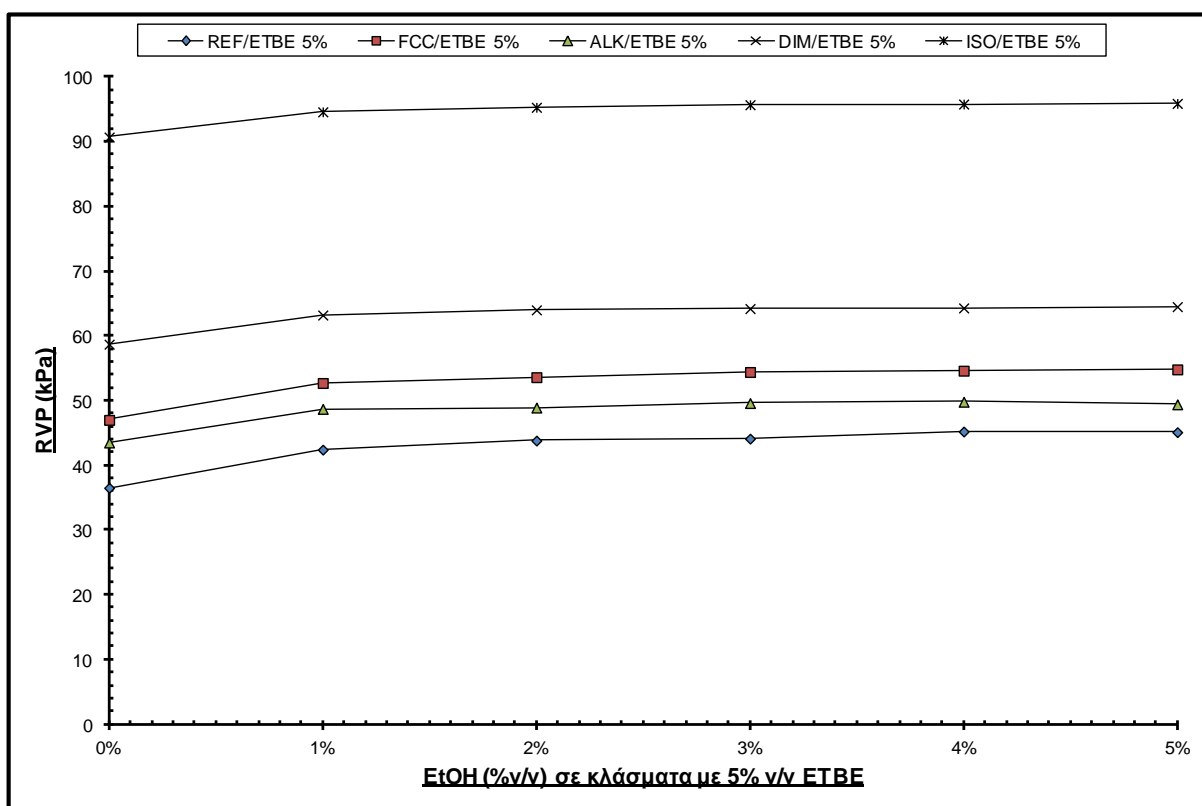
Η προσθήκη EtOH έγινε σε ποσοστό 1%-5% V/V, που είναι το εύρος όπου παρατηρείται σταδιακή αύξηση της τάσης ατμών με την παράλληλη αύξηση της περιεκτικότητας του δείγματος σε EtOH.

#### **7.3.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ**

Η αποκλειστική προσθήκη EtOH σε ποσοστό 1% - 5% V/V στα πέντε συστατικά ανάμειξης, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης ατμών η οποία γινόταν μέγιστη στην περιοχή 4-6% V/V. Παράλληλα, η αποκλειστική προσθήκη ETBE σε ποσοστό 2,5%, επηρέασε μόνο το κλάσμα Dimate ( $\Delta RVP=1,6kPa$ ), ενώ στην περίπτωση προσθήκης ETBE σε ποσοστό 5%, επηρεάστηκαν τα κλάσματα Dimate και Isomerate ( $\Delta RVP= 2kPa$  &  $\Delta RVP=1,6kPa$ ). Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, η μεταβολή ήταν μικρότερη από 1kPa. Δηλαδή η προσθήκη ETBE σε μικρές συγκεντρώσεις, εν αντιθέσει με την EtOH, είχε μικρή επίδραση στην τάση ατμών των δειγμάτων.



Εικόνα 46: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% V/V ETBE



Εικόνα 47: Διάγραμμα τάσης ατμών (RVP) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 5% V/V ETBE

Σε όλα τα κλάσματα, η τάση ατμών αυξήθηκε ή εμφάνισε τάση προς σταθεροποίηση με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH στο δείγμα (Εικόνες

46, 47). Με την προσθήκη ETBE οι τιμές της τάσης ατμών ήταν κατά κύριο λόγο χαμηλότερες από τις αντίστοιχες χωρίς ETBE.

Όσον αφορά το κλάσμα Reformato οι τιμές της τάσης ατμών στην περίπτωση προσθήκης 2,5% ETBE, ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση προσθήκης 5% ETBE. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει ότι η προσθήκη 2,5% ETBE και όχι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα (5% ETBE) στο κλάσμα Reformato, έχει καλύτερα αποτελέσματα στον περιορισμό των δυσμενών επιπτώσεων της EtOH, στις αναλογίες που εξετάστηκαν. Όμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του κλάσματος Dimate. Από την άλλη, το κλάσμα FCC, παρουσίασε τη ίδια συμπεριφορά μόνο για την περίπτωση προσθήκης EtOH 1%V/V, ενώ στη συνέχεια οι τιμές της τάσης ατμών έμειναν πρακτικά αμετάβλητες.

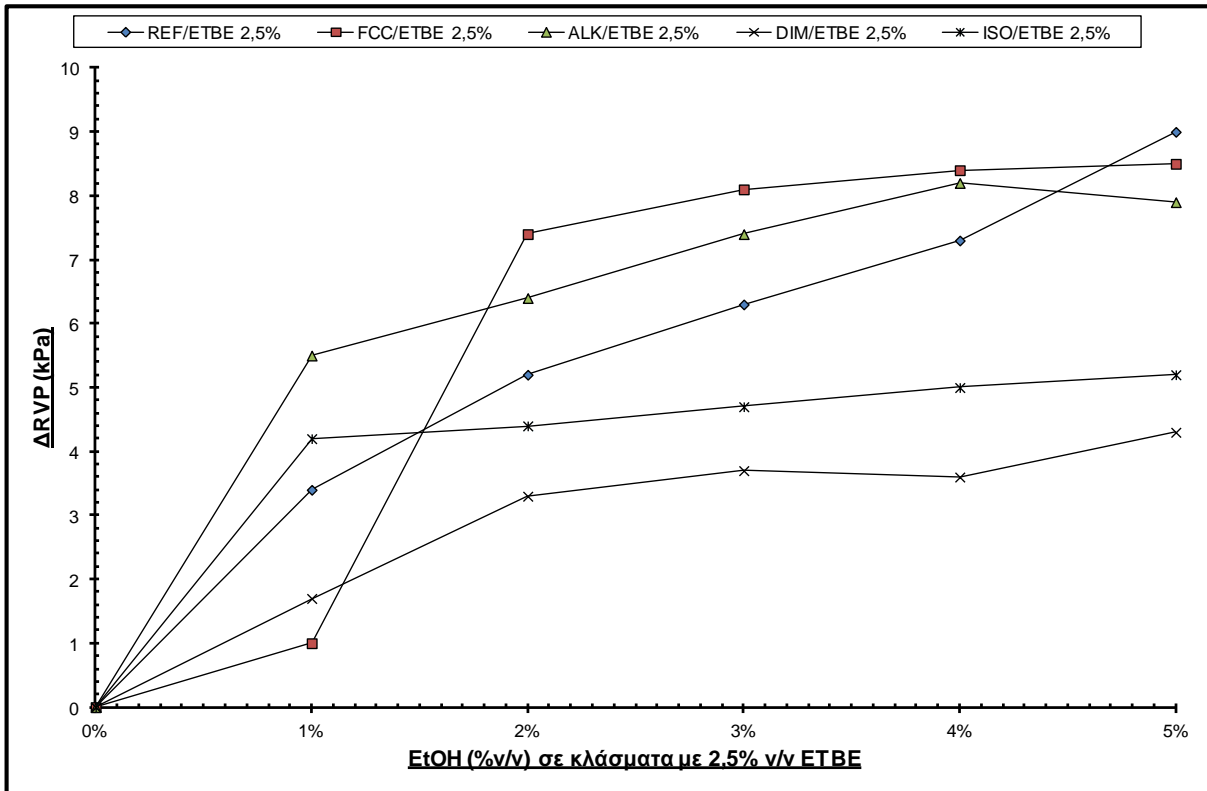
Στο κλάσμα Alkylate, η αύξηση της περιεκτικότητας ETBE στο δείγμα από 2,5% V/V σε 5% V/V, δεν είχε σημαντική επίδραση (μεταβολή μικρότερη του 2,5%), αλλά περιορίσε τις τιμές της τάσης ατμών.

Τέλος, στο κλάσμα Isomerate, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, τόσο από 0% σε 2,5% V/V, όσο και από 2,5% σε 5% V/V, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών της τάσης ατμών. Δηλαδή η αύξηση της προσθήκης ETBE, βοήθησε στον περιορισμό της τάσης ατμών.

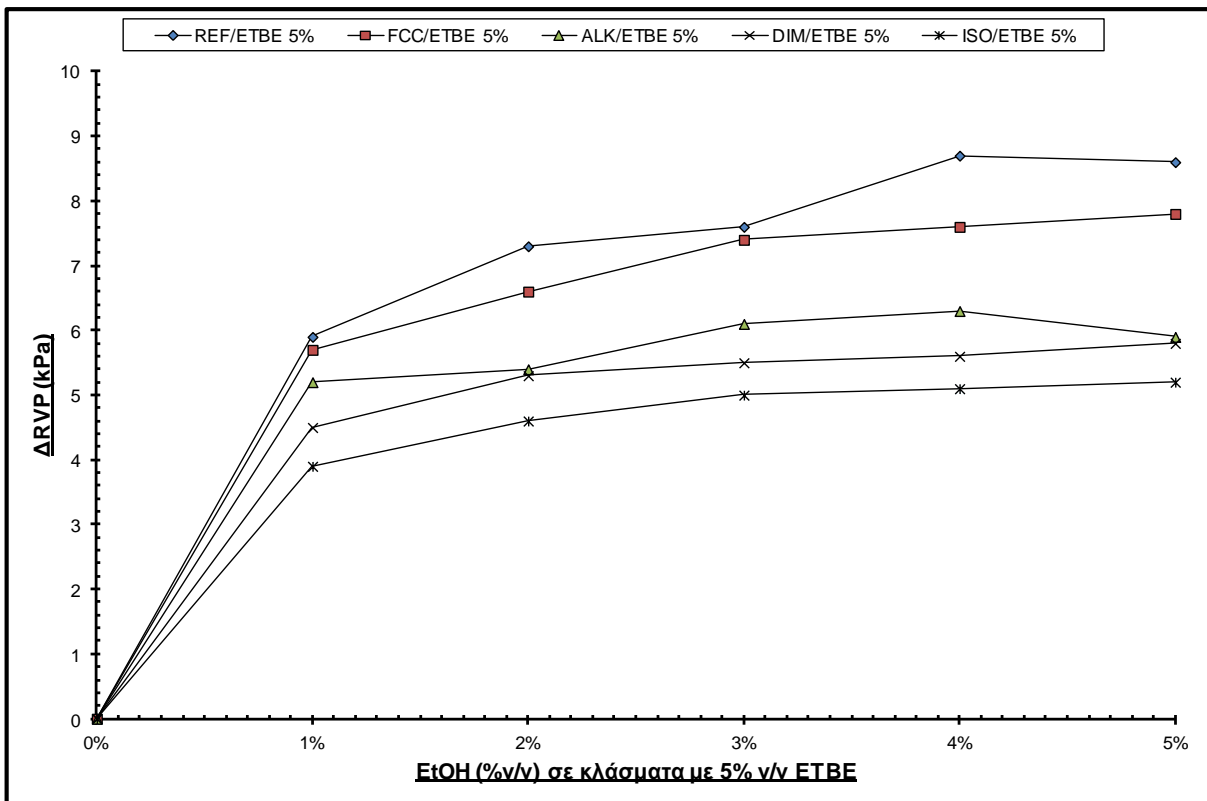
Συγκεντρωτικά τα συγκριτικά αποτελέσματα φαίνονται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 9):

**Πίνακας 9:** Συγκριτικά αποτελέσματα τιμών τάσης ατμών λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% ETBE

ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑΚΟ ΚΛΑΣΜΑ	ETBE (%V/V)	EtOH (%V/V)					
		0%	1%	2%	3%	4%	5%
Reformato	0%	36,5	40,5	43,3	44,1	44,9	45,5
	2,5%	36,8	40,2	42	43,1	44,1	45,8
	5%	36,5	42,4	43,8	44,1	45,2	45,1
FCC	0%	47,8	53,7	55,2	55,2	55,3	55,6
	2,5%	46,9	47,9	54,3	55	55,3	55,4
	5%	47	52,7	53,6	54,4	54,6	54,8
Alkylate	0%	42,6	49,4	50,5	50,4	50,3	50,5
	2,5%	42,7	48,2	49,1	50,1	50,9	50,6
	5%	43,5	48,7	48,9	49,6	49,8	49,4
Dimate	0%	60,7	62,9	65	65,5	65,7	65
	2,5%	59,1	60,8	62,4	62,8	62,7	63,4
	5%	58,7	63,2	64	64,2	64,3	64,5
Isomerate	0%	92,3	97,7	98,3	98,4	98,4	98,5
	2,5%	92,7	96,9	97,1	97,4	97,7	97,9
	5%	90,7	94,6	95,3	95,7	95,8	95,9



Εικόνα 48: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ ) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% V/V ETBE



Εικόνα 49: Διάγραμμα μεταβολής τάσης ατμών ( $\Delta RVP$ ) λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 5% V/V ETBE

Προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή της τάσης ατμών στα ανωτέρω δείγματα παρουσιάζονται και τα διαγράμματα της διαφοράς τάσης ατμών, ΔRVP (Εικόνα 48 και 49).

Η μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών που παρατηρήθηκε ήταν για το κλάσμα Reformate (9kPa για 2,5% V/V ETBE και 8,6 για 5% V/V ETBE). Στη συνέχεια ακολούθησαν τα κλάσματα FCC και Alkylate (8,5kPa και 8,2kPa για 2,5% V/V ETBE, 7,8 kPa και 6,3 kPa για 5% V/V ETBE αντίστοιχα).

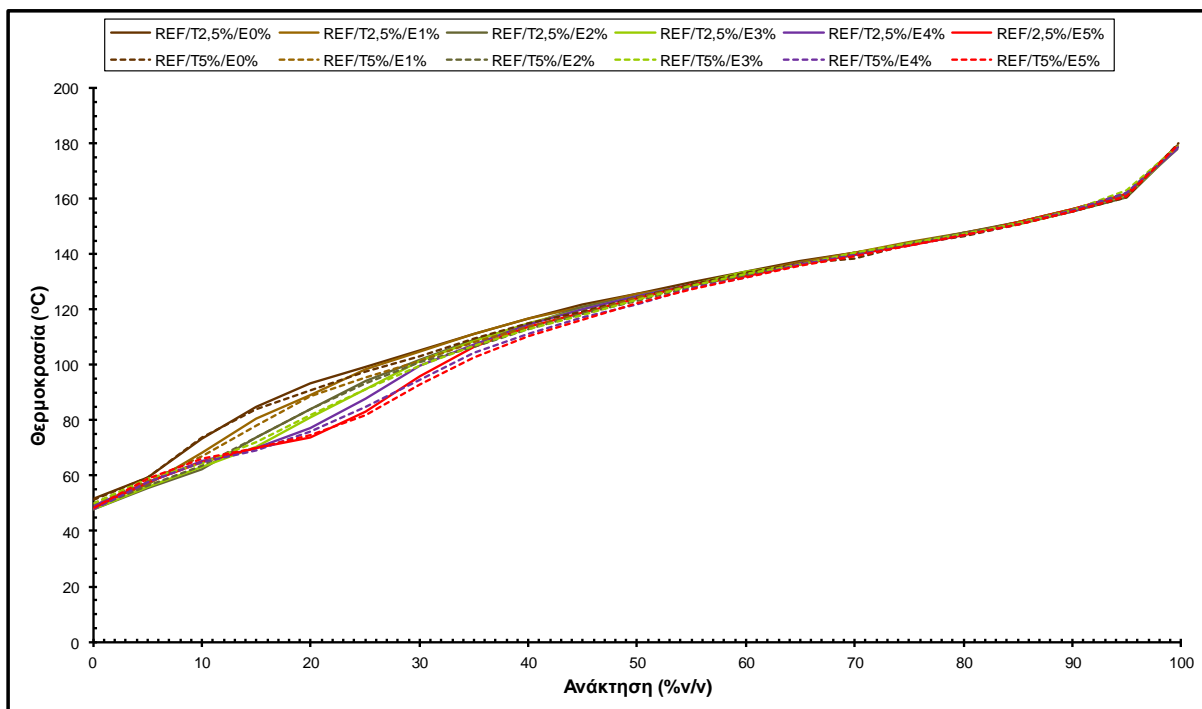
Αναφορικά με το κλάσμα Dimate, παρουσίασε τη μικρότερη μεταβολή στα δείγματα με 2,5% V/V ETBE (4,3kPa) και τη δεύτερη μικρότερη στα δείγματα με 5% V/V ETBE (5,8kPa). Την αντίστροφη συμπεριφορά παρουσίασε το κλάσμα Isomerate με μεταβολή 5,2 kPa και στις δύο περιπτώσεις.

Συνεπώς, όπως και στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH επηρεάζει εντονότερα τα λιγότερο πτητικά κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate. Τα κλάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε σε αρωματικούς, είτε σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, είτε σε C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες. Επομένως η ύπαρξη τέτοιων υδρογονανθράκων εντείνουν τα φαινόμενα αύξησης της τάσης ατμών. Από την άλλη για τα Dimate και Isomerate το φαινόμενο είναι ασθενέστερο.

Όμως σε αυτές τις μικρές συγκεντρώσεις ETBE, η αύξηση του ποσοστού από 2,5% σε 5%, επηρεάζει διαφορετικά το κάθε κλάσμα. Στα κλάσματα Reformate και Dimate οι τιμές της τάσης ατμών στην περίπτωση προσθήκης 2,5% ETBE, είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση προσθήκης 5% ETBE, επομένως για τα κλάσματα αυτά η χαμηλή συγκέντρωση ETBE είναι αποτελεσματικότερη. Από την άλλη, το κλάσμα FCC, παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά μόνο για την περίπτωση προσθήκης EtOH 1%V/V, ενώ στη συνέχεια οι τιμές της τάσης ατμών μένουν πρακτικά αμετάβλητες. Το κλάσμα Alkylate παρουσιάζει την αντίθετη συμπεριφορά, έστω και σε μικρό βαθμό (μεταβολή μικρότερη του 2,5%). Τέλος, στο κλάσμα Isomerate, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, τόσο από 0% σε 2,5% V/V, όσο και από 2,5% σε 5% V/V, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών της τάσης ατμών.

### **7.3.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ**

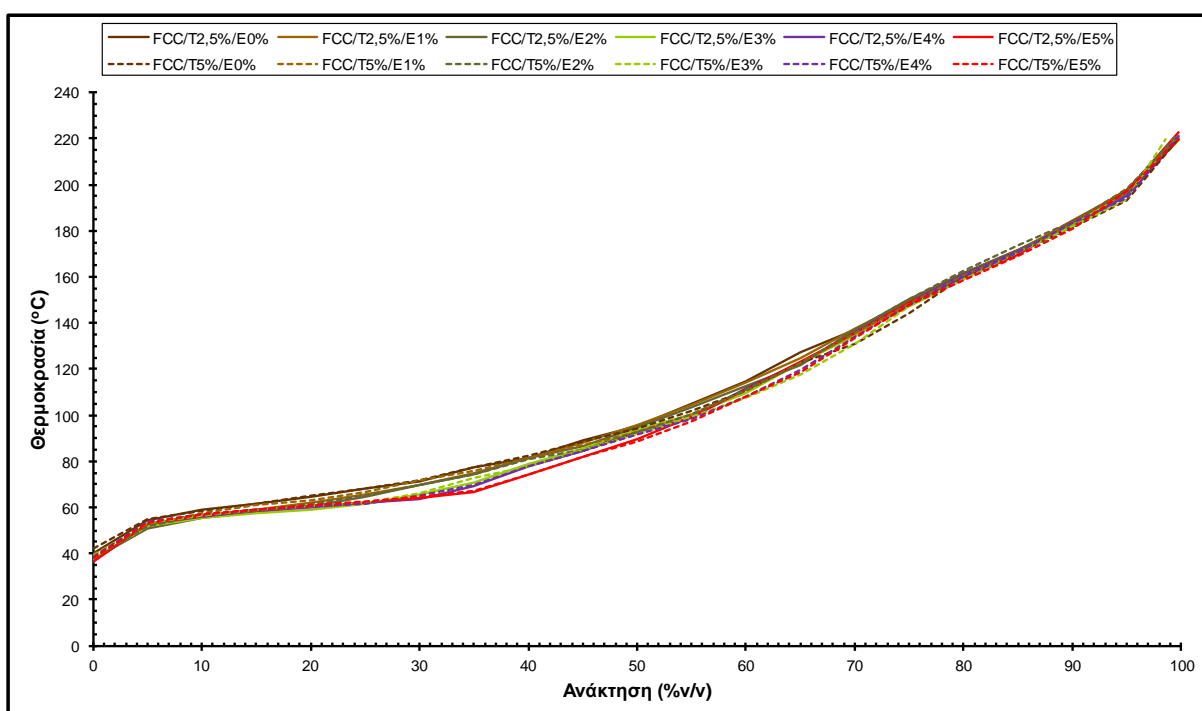
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η από κοινού προσθήκη EtOH και ETBE, έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζονται στην καμπύλη απόσταξης τα χαρακτηριστικά και των δύο πρόσθετων [26, 28, 38]. Παρατηρείται δηλαδή ταυτόχρονη διαφοροποίηση τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), λόγω επίδρασης της EtOH, όσο και στο κομμάτι της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100) λόγω επίδρασης του ETBE. Το κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας εμφανίζει αύξηση, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με την περίπτωση της προσθήκης μόνο EtOH. Στη συνέχεια, αφού απομακρυνθεί όλη η EtOH, απομένουν τα βαρύτερα κλάσματα της βενζίνης, όπου γίνεται εμφανής η επίδραση του ETBE, όπου όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά του στο τελικό μίγμα τόσο βοηθάει να εξατμιστεί ευκολότερα το μέσο προς βαρύ κλάσμα της [26, 38].



**Εικόνα 50:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Reformate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE

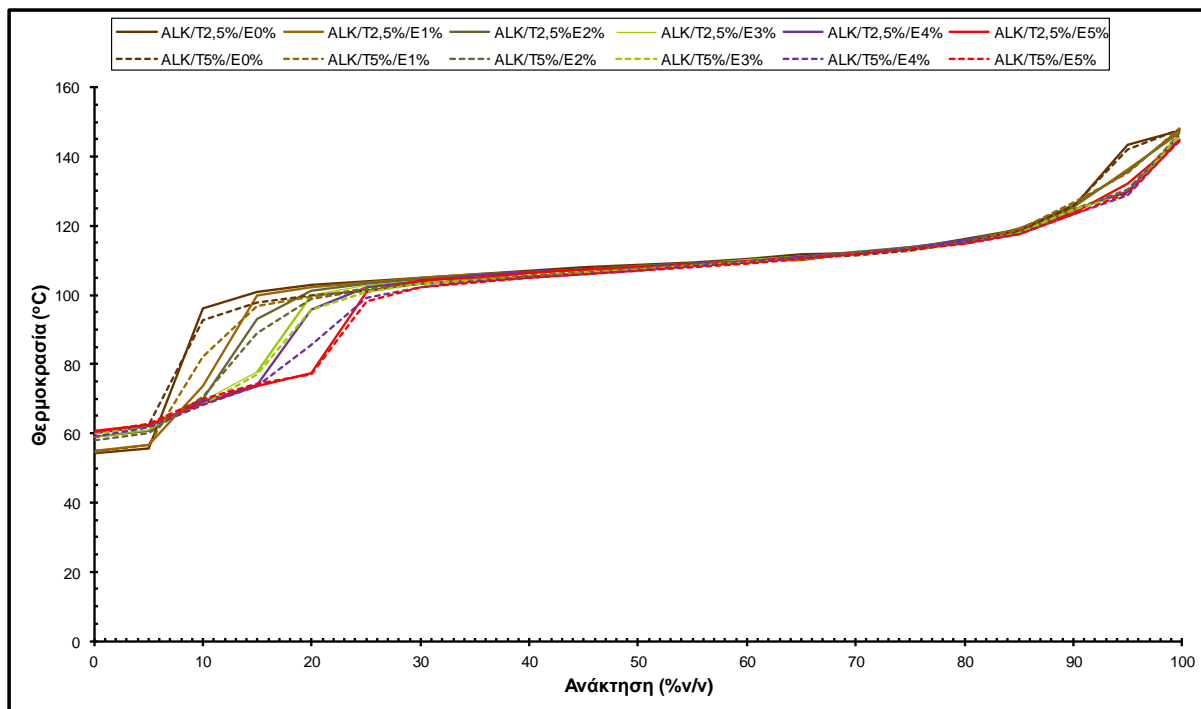
Στο κλάσμα Reformate (Εικόνα 50), παρατηρήθηκε μεταβολή στην περιοχή 70°C-120°C και για ανακτήσεις 10%-45% V/V, σε ίδια δηλαδή περιοχή όπως και στην περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH (70°C - 120°C και ανάκτηση 10%-45% V/V).

Επιπλέον, τα κλάσματα με 5%V/V ETBE εμφάνισαν υψηλότερη πτητικότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα με 2,5% V/V ETBE. Δηλαδή, όπως διαπιστώθηκε και στη μελέτη της τάσης ατμών των αντίστοιχων δειγμάτων, η προσθήκη ETBE 2,5% V/V, μείωσε την πτητικότητα του δείγματος περισσότερο από την προσθήκη 5% V/V.



**Εικόνα 51:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων FCC λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE

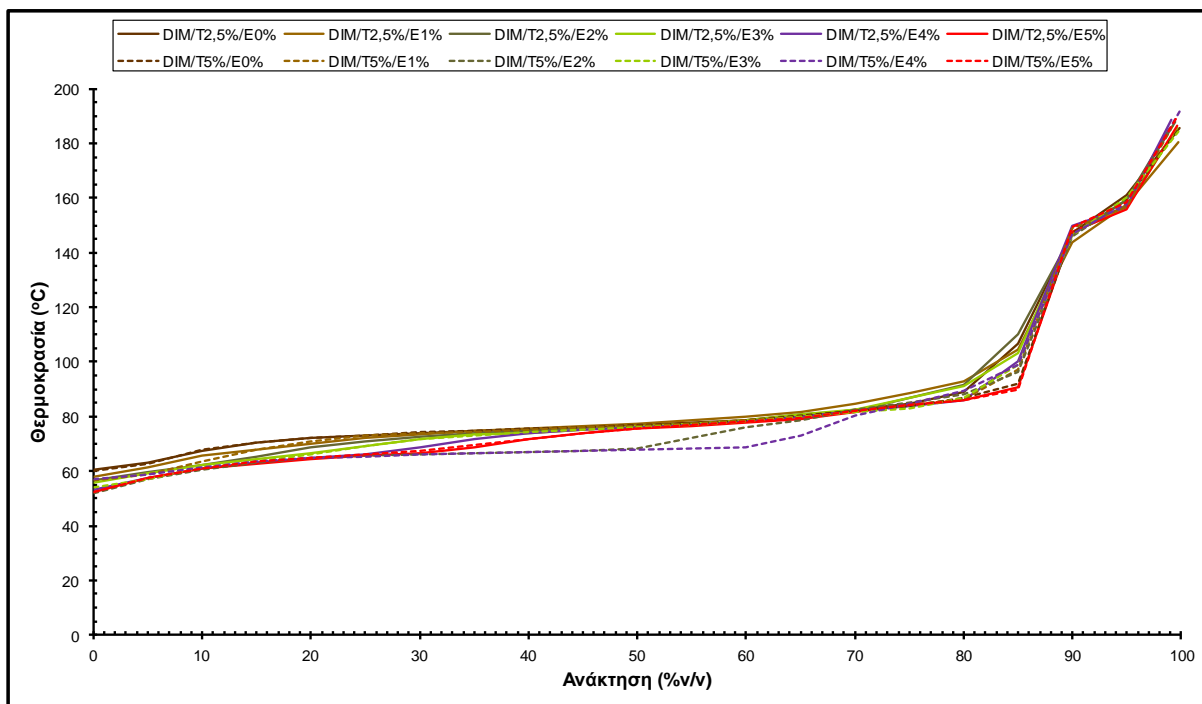
Στο κλάσμα FCC (Εικόνα 51), το εύρος μεταβολής ταυτίστηκε με το αντίστοιχο εύρος στην περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH (60°C - 100°C και ανάκτηση 20% - 60% V/V). Τα δείγματα με 2,5%V/V και 5%V/V ETBE για την ίδια συγκέντρωση EtOH, δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές.



**Εικόνα 52:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Alkylate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE

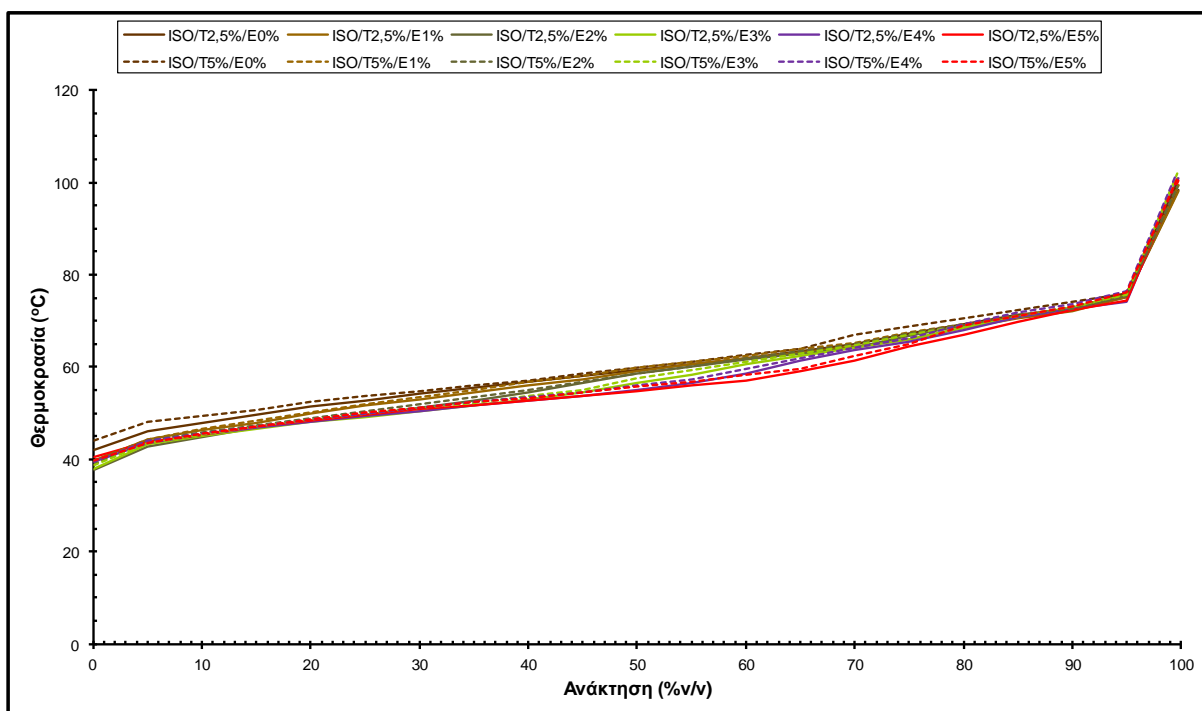
Στο κλάσμα Alkylate (Εικόνα 52), οι μεταβολές ήταν εντονότερες σε σύγκριση με τα άλλα δύο κλάσματα (Reformate, FCC). Παρατηρήθηκε μεταβολή στην περιοχή 65°C-100°C και για ανακτήσεις 5%-25% V/V, δηλαδή πιο περιορισμένη σε σχέση με την περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH (70°C - 110°C και ανάκτηση 5% - 70% V/V), δεδομένης και της σημαντικής επίδρασης του ETBE στην καμπύλη απόσταξης του κλάσματος αυτού. Επιπλέον, τα κλάσματα με 5%V/V ETBE εμφάνισαν υψηλότερη ανάκτηση σε σχέση με τα αντίστοιχα με 2,5% V/V ETBE. Δηλαδή, η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE, από 2,5% V/V σε 5% V/V, αύξησε και το ποσοστό των ανακτήσεων, αυξάνοντας την πτητικότητα.





**Εικόνα 53:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Dimate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE

Στο κλάσμα Dimate (Εικόνα 53) παρατηρήθηκε μεταβολή στην περιοχή 60°C-110°C και για ανακτήσεις 10%-85% V/V, δηλαδή ελαφρώς πιο περιορισμένη σε σχέση με την περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH (60°C - 140°C και ανάκτηση 10% - 75% V/V), λόγω και της επίδρασης του ETBE. Επιπλέον, τα κλάσματα με 5%V/V ETBE εμφάνισαν ελαφρώς υψηλότερη πτητικότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα με 2,5% V/V ETBE. Δηλαδή, όπως διαπιστώθηκε και στη μελέτη της τάσης ατμών των αντίστοιχων δειγμάτων, η προσθήκη ETBE 2,5% V/V, μείωσε την πτητικότητα του δείγματος περισσότερο από την προσθήκη 5% V/V.



**Εικόνα 54:** Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων Isomerate λόγω προσθήκης EtOH σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE

Στο κλάσμα Isomerate (Εικόνα 54), όπως και στην περίπτωση προσθήκης μόνο EtOH, παρατηρήθηκε μεταβολή στην περιοχή 50°C - 70°C (κλάσμα E70) και ανάκτησης 20% - 90% V/V. Τα δείγματα με 2,5% V/V και 5% V/V ETBE για την ίδια συγκέντρωση EtOH, σχεδόν ταυτίζονται.

Συνοπτικά λοιπόν, η αυξανόμενη προσθήκη EtOH επηρεάζει τα κλάσματα σε όμοιο θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και σε εύρος ανακτήσεων, όπως και η περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH. Παράλληλα, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE από 2,5% V/V σε 5% V/V, αυξάνει το ποσοστό ανακτήσεων για τα κλάσματα Reformate, Dimate και Alkylate, ενώ τα κλάσματα FCC και Isomerate παρουσιάζουν μικρότερες μεταβολές και σχεδόν ταυτίζονται.

Κατόπιν όλων των παραπάνω, η χρήση EtOH σε συνδυασμό με ETBE αξιολογείται ως σημαντική στον περιορισμό των δυσμενών επιπτώσεων που προκαλούνται στην αποκλειστική χρήση EtOH. Στην ενότητα αυτή όμως διαπιστώθηκε, για την προσθήκη EtOH από 0-5% V/V, η προσθήκη 2,5% V/V ETBE είναι πιο ωφέλιμη σε σχέση με τη χρήση 5% V/V, αφού περιόρισε περισσότερο την πτητικότητα των δειγμάτων.

## **8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στόχος της εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης EtOH και ETBE στην πτητικότητα των βασικών διυλιστηριακών κλασμάτων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βενζίνης. Η μελέτη αυτή εξυπηρετεί τον απώτερο σκοπό της δημιουργίας εμπορικών βενζινών, οι οποίες και θα περιέχουν ένα ποσοστό ανανεώσιμων συστατικών, βελτιώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα τον καυσίμων κίνησης και παράλληλα θα πληρούν της αυστηρές προδιαγραφές καυσίμων, που είναι αναγκαίες για τους σύγχρονους κινητήρες των οχημάτων.

Πιο συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία ελέγχθηκε η μεταβολή της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης σε τρεις περιπτώσεις: (α) αποκλειστική προσθήκη EtOH, (β) αποκλειστική προσθήκη ETBE και (γ) ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE.

Η αποκλειστική προσθήκη EtOH στα πέντε διυλιστηριακά κλάσματα, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης ατμών, η οποία λαμβάνει τη μέγιστη τιμή στην περιοχή 4-6% V/V EtOH, λόγω των σχηματιζόμενων αζεότροπων ελαχίστου. Στη συνέχεια η τάση ατμών σταθεροποιείται μέχρι και για 10% V/V EtOH, ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες παρατηρείται ελαφριά μείωσή (μεταβολή μικρότερη του 4% σε σχέση με τα δείγματα E10%).

Συμπερασματικά προκύπτει, ότι η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται στα λιγότερο πτητικά κλάσματα (Reformate, FCC, Alkylate). Τα κλάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα είτε σε αρωματικούς, είτε σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, είτε σε C7-C8 διακλαδισμένες παραφίνες, με 7-8 άτομα άνθρακα, οι οποίοι όντας δραστικοί διευκολύνουν τη δημιουργία αζεότροπων με τα πολικά μόρια της EtOH. Από την άλλη στα πτητικότερα κλάσματα (Dimate, Isomerate) η τάση ατμών επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό. Στο Dimate, αν και περιέχει σχεδόν αποκλειστικά ολεφίνες (κυρίως ισοοκτένιο) που είναι ιδιαίτερα δραστικές λόγω του πολωμένου διπλού δεσμού, η πολύ μεγάλη συγκέντρωση αυτών στο κλάσμα, οδηγεί στην αλληλεπίδραση κυρίως μεταξύ των όμοιων μορίων των υδρογονανθράκων και σε μικρότερο βαθμό στο σχηματισμό αζεότροπων με τα μόρια της EtOH. Παράλληλα το μεγαλύτερο ποσοστό τους ενδέχεται να εμφανίζει ομοιότητα με την EtOH αφού

αποστάζουν σε κοντινή θερμοκρασιακή. Από την άλλη, το Isomerate αποτελείται από C5-C6 ισοπαραφίνες οι οποίες λόγω του μικρού τους μεγέθους είναι λιγότερο δραστικοί, ιδίως σε σχέση με μεγαλύτερες ισοπαραφίνες (π.χ. C7-C8 του Alkylate).

Όσον αφορά την καμπύλη απόσταξης, εξαιτίας των σχηματιζόμενων αζεότροπων ελαχίστου, επηρεάζεται το προφίλ που περιγράφει την περιοχή κοντά στη μετωπική πτητικότητα (θερμοκρασία 80°C) και σε μικρότερο βαθμό τη μέση (κλάσμα 100), αφού είναι κοντά στο σημείο βρασμού της EtOH (78,4°C). Το φαινόμενο είναι εντονότερο στα λιγότερο πτητικά κλάσματα (Reformate, Alkylate, FCC), λόγω των δραστικότερων υδρογονανθράκων που περιέχουν. Στο Dimate η μεταβολή παρατηρείται σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή πλησίον του κλάσματος E70, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε ολεφίνες (65%) που αποστάζουν κοντά σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή. Τέλος, το κλάσμα Isomerate όντας το πτητικότερο όλων των όσων εξετάστηκαν και έχοντας το χαμηλότερο τελικό σημείο βρασμού ( $FBT_{iso}=95,4^{\circ}C$ ), επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό.

Στην αποκλειστική προσθήκη ETBE η προσθήκη του, εν αντιθέσει με την περίπτωση της προσθήκης EtOH, επηρεάζει τα πτητικότερα συστατικά ανάμιξης (Isomerate, Dimate, FCC). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και συμπεριφέρεται σαν ένας υδρογονάνθρακας με παραπλήσια τάση ατμών και σημείο βρασμού. Η μεταβολή της τάσης ατμών μάλιστα, είναι ανάλογη της προσθήκης ETBE, με πολύ καλές αποκρίσεις ( $R^2>0,92$ ). Από την άλλη στα λιγότερο πτητικά κλάσματα (Reformate, Alkylate), η τάση ατμών επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό. Το κλάσμα Reformate και ο ETBE έχουν παραπλήσια τάση ατμών ( $RVP_{Ref}=36,5kPa$ ,  $RVP_{ETBE}=31,6 kPa$ ) οπότε αυτή δεν μεταβάλλεται κατά την προσθήκη ETBE. Από την άλλη στο κλάσμα Alkylate παρατηρείται ελαφριά αύξηση της τάσης ατμών δεδομένης της μεγάλης περιεκτικότητας του δείγματος σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες ( $SATUR_{Alk}=89,6\%$ ) και της χαμηλής τάσης ατμών, συμπεριφορά δηλαδή με αυτή που παρατηρήθηκε στην εργασία των R. da Silva et al. Επιπλέον, η τυχόν ύπαρξη πολικότερων επιμολυντών στο ETBE (π.χ. EtOH) ενδέχεται να συνετέλεσε στην παρατηρούμενη αύξηση, δεδομένης της μεγάλης δραστικότητας του κλάσματος.

Όσον αφορά την επίδραση στην καμπύλη απόσταξης, δεν επηρεάζεται το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), στα κλάσματα Reformate, FCC, Alkylate και Dimate, καθώς το σημείο βρασμού του πρόσθετου είναι κοντά στη θερμοκρασία των 70°C (72°C). Επηρεάζεται το τμήμα της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100), καθώς διευκολύνεται η απόσταξη των μεσαίων και βαρύτερων υδρογονανθράκων. Οι μεταβολές αυτές όμως είναι μικρότερες από τις μέγιστες που παρατηρούνται στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, λόγω του αδρανούς χαρακτήρα του ETBE. Αντιθέτως στο Isomerate παρατηρείται αύξηση των θερμοκρασιών απόσταξης με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, στο τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), καθώς το κλάσμα αυτό είναι το πτητικότερο από τα πέντε που μελετήθηκαν και παράλληλα εμφανίζει τη μεγαλύτερη μεταβολή στην τάση ατμών κατά την προσθήκη ETBE.

Τέλος, στην ταυτόχρονη προσθήκη EtOH και ETBE, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις.

Στην πρώτη (25%, 50%, 75% V/V EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων, για 3,7% V/V οξυγόνο στο δείγμα), οι τιμές της τάσης ατμών παρουσιάζουν άνοδο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH. είναι όμως χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση αποκλειστικής προσθήκης EtOH, λόγω της ανασταλτικής δράσης του ETBE.

Όσον αφορά την επίδραση στην καμπύλη απόσταξης, παρατηρείται για τα Reformate, FCC και Alkylate ταυτόχρονη διαφοροποίηση τόσο στο κομμάτι της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70), όσο και στο κομμάτι της πάνω από τη μέση πτητικότητα (πάνω από το κλάσμα E100) της μέσης πτητικότητας (κλάσμα E100). Μέχρι τους 100°C και για τους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, η πτητικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας EtOH στο δείγμα. Από την άλλη, μετά τους 100°C και για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η πτητικότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Στα κλάσματα Dimate και Isomerate επηρεάζεται μόνο το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας (κλάσμα E70) για διαφορετικούς λόγους. Οι ανακτήσεις στο κλάσμα Dimate, επηρεάζονται ασθενώς από την αποκλειστική προσθήκη ETBE (5%), ενώ για το κλάσμα Isomerate το θερμοκρασιακό εύρος που μεταβάλλεται, από την προσθήκη είτε EtOH είτε ETBE είναι κάτω των 75°C.

Στην δεύτερη περίπτωση ταυτόχρονης προσθήκης EtOH και ETBE (δείγματα με 25%, 50%, 75% V/V EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων, για 3,7% V/V οξυγόνο στο δείγμα), η συμπεριφορά και των πέντε κλασμάτων, όσον αφορά την τάση ατμών ήταν όμοια με την προηγούμενη πειραματική διαδικασία. Όσον αφορά δε την καμπύλη απόσταξης, η μόνη διαφοροποίηση είναι το γεγονός ότι η εναλλαγή στην επίδραση των οξυγονούχων πρόσθετων γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ήτοι στους 95°C αντί τους 100°C, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE.

Στην τρίτη περίπτωση ταυτόχρονης προσθήκης EtOH και ETBE, έγινε προσθήκη EtOH σε ποσοστό 1% - 5% V/V σε δείγματα με 2,5% ή 5% V/V ETBE. Σε όλα τα κλάσματα, η τάση ατμών αυξάνεται ή παρουσιάζει τάση προς σταθεροποίηση με την παράλληλη αύξηση της προσθήκης EtOH στο δείγμα, επηρεάζοντας τα λιγότερο πτητικά συστατικά. Οι τιμές όμως της τάσης ατμών είναι κατά κύριο λόγο χαμηλότερες από τις αντίστοιχες χωρίς την προσθήκη EtOH, λόγω της ανασταλτικής δράσης του ETBE.

Όπως και στην περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε EtOH επηρεάζει εντονότερα τα λιγότερο πτητικά κλάσματα Reformate, FCC και Alkylate. Από την άλλη για τα Dimate και Isomerate το φαινόμενο είναι ασθενέστερο.

Όμως σε αυτές τις μικρές συγκεντρώσεις ETBE, η αύξηση του ποσοστού από 2,5% V/V σε 5% V/V, επηρεάζει διαφορετικά το κάθε κλάσμα. Στα κλάσματα Reformate και Dimate οι τιμές της τάσης ατμών στην περίπτωση προσθήκης 2,5% ETBE, είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση προσθήκης 5% ETBE, επομένως για τα κλάσματα αυτά η χαμηλή συγκέντρωση ETBE είναι αποτελεσματικότερη. Από την άλλη, το κλάσμα FCC, παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά μόνο για την περίπτωση προσθήκης EtOH 1%V/V, ενώ στη συνέχεια οι τιμές της τάσης ατμών μένουν πρακτικά αμετάβλητες. Το κλάσμα Alkylate παρουσιάζει την αντίθετη συμπεριφορά, έστω και σε μικρό βαθμό (μεταβολή μικρότερη του 2,5%). Τέλος, στο κλάσμα Isomerate, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE, τόσο από 0% σε 2,5% V/V, όσο και από 2,5% σε 5% V/V, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών της τάσης ατμών.

Όσον αφορά δε την καμπύλη απόσταξης, η αυξανόμενη προσθήκη EtOH επηρεάζει τα κλάσματα σε όμοιο θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και σε εύρος ανακτήσεων, όπως και η περίπτωση της αποκλειστικής προσθήκης EtOH, αφού η χαμηλή περιεκτικότητα του ETBE δεν βοηθά στην απόσταξη των βαρύτερων υδρογονανθράκων. Παράλληλα, η αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE από 2,5% V/V σε 5% V/V, αυξάνει το ποσοστό ανακτήσεων για τα κλάσματα Reformate, Dimate

και Alkylate, ενώ τα κλάσματα FCC και Isomerase παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις. Συνεπώς, για την προσθήκη EtOH από 0-5% V/V, η προσθήκη 2,5% V/V ETBE είναι πιο ωφέλιμη σε σχέση με τη χρήση 5% V/V.

## **9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Καρώνης Δ., Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2014.
2. Καρώνης Δ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., Στούρνας Σ., Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
3. Luis Miguel Rodríguez Antón, Fernando Gutiérrez-Martín, Yolanda Doce, Physical properties of gasoline, isobutanol and ETBE binary blends in comparison with gasoline ethanol blends, *Fuel*, Volume 166, 15 February 2016, Pages 73-78
4. Sylvette Bruneta, Damien Meya, Guy Perota, Christophe Bouchyb, Fabrice Diehlb On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review, *Applied Catalysis A: General*, 278, 2005, 143–172
5. Mohammad Reza Rahimpour, Mitra Jafari, Davood Iranshahi, Progress in catalytic naphtha reforming process: A review, *Applied Energy*, 109, 2013, 79–93
6. Mario Marchionna\_, Marco Di Girolamo, Renata Patrini, Light olefins dimerization to high quality gasoline components, *Catalysis Today*, 65, 2001, 397–403
7. You Li, Ruixia Liu, Guoying Zhao, Zhimao Zhou, Junping Zhang, Chunyan Shi, Xiaomin Liu, Xiangping Zhang, Suojiang Zhang, Simulation and optimization of fixed bed solid acid catalyzed isobutane/2-butene alkylation process, *Fuel*, 216, 2018, 686–696
8. Salman Raza Naqvi, Ayesha Bibi, Muhammad Naqvi, Tayyaba Noor, Abdul-Sattar Nizami, Mohammad Rehan, Muhammad Ayoub, New trends in improving gasoline quality and octane through naphtha isomerization: a short review, *Applied Petrochemical Research*, 8, 2018, 131–139
9. Hartmut Weyda, Ernst Köhler, Modern refining concepts, an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture, *Catalysis Today*, 81, 2003, 51–55
10. E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 2015, 7342
11. Harold H. Schobert, Adlard, Edward R., *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*, 43-52
12. P Vollhardt, Neil E. Schore, *Organic Chemistry, Structure and Function*, 6<sup>th</sup> Edition, Freeman and Company, New York, 2011
13. Bruno M. Antunes, Alírio E. Rodrigues, Zhi Lin, Inês Portugal, Carlos M. Silva, Alkenes oligomerization with resin catalysts, *Fuel Processing Technology*, 138, 2015, 86–99
14. Nur Syaera Hidzir, Ayub Md Som, Zalizawati Abdullah, Ethanol Production via Direct Hydration of Ethylene: A review, *International Conference on Global Sustainability and Chemical Engineering (ICGSE)*, 2014
15. Q. Quintero, C. Cardona, Process Simulation of Fuel Ethanol Production from Lignocellulosics using Aspen Plus, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 2011, 6205-6212.
16. C. Cardona Alzate, O. Sanchez Toro, Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass, *Energy*, 31, 2006, 2447-2459.
17. J. Quintero, J. Moncada, C. Cardona, Techno-economic of bioethanol production from lignocellulosic residues in Colombia: A process Simulation approach, *Bioresource Technology*, 139, 2013, 300-307
18. Radhakumari Muktham, Suresh K. Bhargava, Satyavathi Bankupalli, Andrew S. Ball, A Review on 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> Generation Bioethanol Production-Recent Progress, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, Vol.06 , No.03, 2016

19. Siti Azmah Jambo, Rahmath Abdulla, Siti Hajar Mohd Azhar, Hartinie Marbawi, Jualang Azlan Gansau, Pogaku Ravindra, A review on third generation bioethanol feedstock Renewable and Sustainable Energy Reviews, 65, 2016, 756–769
20. Luis Gagarin Lopez Nina, Catalytic conversion of syngas to ethanol and higher alcohols over Rh and Cu based catalysts , Doctoral Thesis in Chemical Engineering, KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden, 2017
21. Περίληψη ασφαλούς διαχείρισης προϊόντος ΕΛΠΕ, Αιθυλο-Τριποταγής-Βουτυλαιθέρας, 2013
22. EFOA, Technical Product Bulletin, 2006
23. Hart Energy Publishing, Bio-ETBE: The Right Road to High Quality 21st Century Motor Fuels, 2006
24. Pakorn Traiprasertpong, Apichit Svang-Ariyaskul, Process Simulation of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE) Production from Naphtha Cracking Wastes, International Journal of Chemical and Molecular Engineering, Vol:6, No:4, 2012
25. Luís Dominguesa, Carla I.C. Pinheiroa, Nuno M.C. Oliveira, Optimal design of reactive distillation systems: Application to the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE), Computers and Chemical Engineering, 64, 2014, 81–94
26. De Menezes E.W., Addition of an azeotrope ETBE/ ethanol mixture in eurosuper-type gasolines [Article] // Fuel, 2006, 2567-2577.
27. L. Ackermann, Gum formation in cracked gasolines, polymerization of cyclopentadiene, Department of Chemical Technology, Technical University. Budapest, 1968
28. Rosa Angela 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 951–959
29. Karonis D., Anastopoulos G., Impact of Simultaneous ETBE and Ethanol Addition on Motor Gasoline Properties [Conference], SAE, January, 2008.
30. Dalli D., Lois E., Karonis D., Vapor Pressure and Octane Numbers of Ternary Gasoline–Ethanol–ETBE Blends, Journal of Energy Engineering, 140, 2014, 1-5.
31. CONCAWE, Volatility and vehicle driveability performance of ethanol/gasoline blends: a literature review: CONCAWE Fuels and Emissions Management Group, [Conference] // Report no, 8/09, October 2009, Brussels
32. CONCAWE, Understanding the volatility of ethanol/gasoline blends, Vol 20, number 1, spring 2011
33. CONCAWE, Gasoline volatility and vehicle performance, report no 2, 2012
34. D. Chilari, D. Karonis, Influence of Ethanol on Vapor Pressure of Refinery Components and Commercial Type Gasoline Blends, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC, Volume 10, Issue 12, Ver. I, Dec 2017, PP 19-28
35. Robert L. Furey and Kevin L. Perry, Volatility Characteristics of Blends of Gasoline with Ethyl Tertiary-Butyl Ether (ETBE), SAE, 1990
36. G. Wallace, J. Blondy, W. Mirabella, E. Schulte-Körne, J. Viljanen. Ethyl Tertiary Butyl Ether – A Review of the Technical Literature, SAE 2009
37. M. Petre, P. Rosca, R. Dragomir, The Effect of Bio-ethers, Petroleum- Gas University of Ploiesti, Faculty of Petroleum Refining and Petrochemistry, 39, No 5, 2011
38. Rodriquez- Anton L.M., Hernández-Campos M., Sanz-P'erez F., Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE blends [Article] // Fuel, 112, 2013, 178-184.

39. CONCAWE, Evaporative Emissions and Ethanol Blends, 15, Spring 2006, Brussels
40. French R., Malone P., Phase equilibria of ethanol fuel blends, Fluid Phase Equilibria, 228–229, 2005, 27-40
41. Andersen V.F., Andersen J.E., Wallington T.J., Mueller S.A., Nielsen O.J., Distillation Curves for Alcohol - Gasoline Blends [Article] // Energy Fuel, 24, 2010, 2683-2691.
42. Zlata Muzíková, Milan Pospíšil, Gustav Šebor, Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol, Fuel 88, 2009, 1351–1356
43. Petre M.N., The Potential Environmental Benefits of Utilizing Oxy- Compounds as Additives in Gasoline, a Laboratory Based Study, [Report], Romania: 2008.
44. Maryam Hajbabaei, Georgios Karavalakis, J. Wayne Miller, Mark Villela, Karen Huaying Xu, Thomas D. Durbin, Impact of olefin content on criteria and toxic emissions from modern gasoline vehicles, [Article], Fuel, 107, 2013, 671–679
45. MINIDIS ADXpert, operation manual, GRABNER INSTRUMENTS Messtechnik GmbH, A-1220 Vienna / Austria, Dr. Otto Neurath Gasse
46. MINIVAP VPXpert operation manual, GRABNER INSTRUMENTS Messtechnik GmbH, A-1220 Vienna / Austria, Dr. Otto Neurath Gasse
47. GS-1000 plus VOC, Gasoline Analyzer, Operation manual, PAC, 300 Bammel Westfield Road, Houston, Texas 77090,USA
48. SVM 3000 Stabinger Viscometer, Manual, Anton Paar, Str. 20 A-8054 Graz, Austria,Europe



## 10 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### 10.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ «Α»

#### ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΞΕΤΑΣΘΕΝΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Πίνακας 10: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformat με EtOH

REF/EtOH	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E6%	E7%	E8%	E9%	E10%	E20%
RON	100,9	101,1	101,3	101,5	102,0	101,3	101,4	101,9	101,6	101,7	101,7	102,9
MON	90,4	90,2	90,2	91,9	91,2	90,3	90,3	90,6	90,1	89,9	89,9	88,9
(R+M)/2	95,6	95,7	95,8	96,7	96,6	95,8	95,9	96,3	95,8	95,8	95,8	95,9
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
EtOH	0,5	1,1	1,5	2,1	2,7	4,4	5,3	4,8	7,1	8,3	8,2	15,7
MTBE	0,4	0,7	0,7	0,5	0,4	0,8	0,5	0,7	0,5	0,6	0,6	1,5
DIPE	0,9	0,6	0,6	0,3	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
ETBE	2,1	1,7	1,8	1,5	1,7	1,9	2,1	2,1	2,0	1,9	2,0	1,4
TAME	0,6	0,8	1,1	0,8	0,6	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	1,1
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,83	1,23	1,42	1,50	1,53	2,31	2,59	2,46	3,22	3,69	3,67	6,74
XYLEN	18,4	16,3	16,8	16,1	16,6	17,0	17,3	16,5	16,8	16,9	17,0	15,2
TOL	21,2	19,8	20,3	20,1	20,7	20,5	20,8	20,3	20,5	20,7	20,6	18,9
OLEF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SATUR	26,9	25,0	29,7	26,0	25,0	26,9	25,7	25,9	24,9	24,0	24,0	24,0
AROM	68,6	62,1	63,6	63,2	67,0	64,5	65,1	65,1	64,3	63,8	63,8	55,3
BENZ	1,91	1,63	1,64	1,72	1,64	1,70	1,69	1,53	1,65	1,68	1,68	1,60

Πίνακας 11: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC με EtOH

FCC/EtOH	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E6%	E7%	E8%	E9%	E10%	E20%
RON	92,6	92,2	92,5	92,5	93,1	93,5	93,3	93,5	94,0	93,7	93,8	95,2
MON	81,9	81,8	82,5	82,2	81,6	82,4	81,9	81,9	83,0	81,8	82,9	82,0
(R+M)/2	87,3	87,0	87,2	87,3	87,3	88,0	87,6	87,7	88,5	87,8	88,3	88,6
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,3	0,7	1,6	2,4	3,7	4,4	5,5	6,6	7,1	8,1	8,4	14,0
MTBE	0,0	0,2	0,4	0,0	0,0	0,6	0,2	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0
DIPE	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6
ETBE	0,8	0,7	0,6	0,6	0,8	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,3
TAME	0,9	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	0,9	0,9	1,1	0,9	1,0	0,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,56	0,63	1,00	1,21	1,34	2,07	2,36	2,73	3,02	3,28	3,44	5,43
XYLEN	3,8	4,1	4,0	3,9	4,0	4,1	3,9	3,9	3,8	3,9	3,8	4,1
TOL	2,3	2,4	2,4	2,4	2,5	2,8	2,5	2,5	2,6	2,5	2,5	2,7
OLEF	36,4	39,1	39,0	37,9	37,8	36,2	37,3	36,9	39,3	36,3	35,1	33,8
SATUR	41,3	37,2	36,8	37,5	36,3	35,6	35,0	34,8	32,2	33,9	34,8	31,6
AROM	19,7	20,7	20,5	20,2	21,1	21,1	20,2	19,9	19,0	19,8	19,6	19,0
BENZ	0,83	0,89	0,85	0,83	0,80	0,81	0,81	0,81	0,75	0,80	0,80	0,82

Πίνακας 12: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate με EtOH

DIM/EtOH	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E6%	E7%	E8%	E9%	E10%	E20%
RON	97,2	97,5	98,0	98,0	98,5	97,7	98,5	99,9	97,0	99,5	99,6	100,2
MON	89,3	89,6	89,5	89,8	89,7	89,9	89,8	89,0	90,3	89,1	89,3	89,1
(R+M)/2	93,3	93,4	93,7	93,9	94,1	93,8	94,1	94,5	93,6	94,4	94,5	95,6
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,5	1,4	2,3	3,2	4,1	4,7	6,1	7,3	7,6	8,9	9,7	17,4
MTBE	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	1,9	1,7	2,0	1,8	1,8	1,4
DIPE	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,5	0,4	0,2	0,7	0,4	0,5	0,9
ETBE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TAME	9,0	8,5	8,9	8,5	8,3	7,7	7,9	9,0	6,5	8,2	7,9	6,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	2,06	2,29	2,69	2,99	3,27	3,43	3,94	4,48	4,32	4,99	5,25	7,84
XYLEN	0,4	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	1,3
TOL	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4
OLEF	98,2	98,3	98,2	98,2	98,1	98,3	98,3	98,3	98,2	98,2	98,1	97,3
SATUR	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
AROM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZ	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

Πίνακας 13: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate με EtOH

ALK/EtOH	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E6%	E7%	E8%	E9%	E10%	E20%
RON	98,1	97,6	98,1	97,7	97,6	98,4	98,5	99,1	98,0	99,4	100,2	99,5
MON	92,1	92,3	92,7	92,7	92,8	92,8	93,0	93,1	93,0	92,9	93,2	93,4
(R+M)/2	95,0	95,0	95,4	95,3	95,2	95,6	95,8	96,1	95,5	96,2	96,7	96,5
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,0	0,8	2,6	3,4	4,0	4,3	5,9	5,5	6,0	7,2	11,8
MTBE	1,2	0,7	0,8	1,1	1,5	1,4	1,3	1,0	1,9	1,3	0,8	1,5
DIPE	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,7	0,4	0,3	0,8
ETBE	0,3	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TAME	1,2	1,3	1,3	0,0	1,4	1,4	1,4	1,3	1,5	1,3	1,3	1,5
TBA	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,51	0,39	0,70	0,90	1,84	2,03	2,12	2,64	2,73	2,73	3,06	4,98
XYLEN	0,8	0,2	0,0	1,6	0,3	0,3	0,3	0,2	0,6	0,5	0,3	1,0
TOL	1,8	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4
OLEF	1,0	0,6	1,1	1,6	2,0	1,7	1,9	1,5	2,7	2,0	1,5	2,7
SATUR	89,6	93,4	92,8	90,2	87,6	87,3	87,0	87,0	83,1	85,3	86,0	77,8
AROM	6,4	3,7	2,9	2,7	3,6	3,9	3,7	2,9	4,6	3,7	2,9	3,9
BENZ	0,25	0,22	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17	0,14	0,19	0,15	0,12	0,23

Πίνακας 14: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerate με EtOH

ISO/EtOH	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E6%	E7%	E8%	E9%	E10%	E20%
RON	70,0	82,8	81,8	81,7	83,7	83,6	76,7	82,4	82,2	82,9	79,1	86,4
MON	101,3	84,6	84,4	85,3	84,8	85,9	91,0	84,3	84,6	84,5	96,6	84,7
(R+M)/2	85,6	83,7	83,1	83,5	84,2	84,8	83,9	83,3	83,7	83,7	87,8	85,5
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,4	1,5	2,4	3,6	4,3	5,0	6,1	6,7	7,1	8,1	15,7
MTBE	2,8	2,3	2,1	2,1	2,3	2,5	2,8	2,5	2,1	2,0	4,1	3,4
DIPE	1,6	1,5	1,3	1,3	1,4	1,5	1,5	1,8	1,1	1,1	2,5	1,2
ETBE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TAME	0,4	0,7	0,3	0,5	0,7	0,9	0,8	0,7	0,3	0,4	2,4	1,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,81	0,91	1,19	1,55	2,08	2,42	2,32	3,10	3,08	3,22	4,51	6,84
XYLEN	2,1	2,3	2,3	2,3	2,2	2,3	3,1	1,8	2,6	2,4	2,7	3,1
TOL	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3
OLEF	4,6	6,4	4,6	5,1	6,4	5,5	2,6	5,6	3,7	4,1	6,3	5,8
SATUR	89,2	87,7	90,2	88,6	84,9	83,4	88,4	83,0	86,1	85,5	75,4	71,5
AROM	0,0	1,0	0,0	0,0	0,7	2,0	0,0	0,4	0,0	0,0	1,1	0,8
BENZ	0,18	0,22	0,19	0,19	0,17	0,19	0,19	0,13	0,16	0,14	0,20	0,39

Πίνακας 15: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate με ETBE

REF/ETBE	E0%	E5%	E10%	E15%	E20%
RON	100,9	101,6	102,2	102,7	103,7
MON	90,4	90,5	90,6	90,8	91,0
(R+M)/2	95,6	96,0	96,4	96,7	97,4
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
MTBE	0,4	0,6	0,5	0,3	0,0
DIPE	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6
ETBE	2,1	5,2	10,4	14,6	19,9
TAME	0,6	0,8	0,8	0,9	0,9
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,83	1,15	1,96	2,59	3,36
XYLEN	18,4	16,1	17,1	16,5	16,0
TOL	21,2	21,9	20,5	18,8	18,1
OLEF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SATUR	26,9	29,7	24,4	23,2	21,0
AROM	68,6	63,1	63,2	60,4	57,6
BENZ	1,91	1,63	1,73	1,66	1,56

Πίνακας 16: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC με ETBE

FCC/ETBE	E0%	E5%	E10%	E15%	E20%
RON	92,6	92,5	94,4	95,5	96,3
MON	81,9	83,0	82,5	83,8	83,9
(R+M)/2	87,3	87,8	88,4	89,6	90,1
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
MTBE	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
DIPE	0,2	0,5	0,3	0,3	0,3
ETBE	0,8	5,0	9,9	14,6	19,3
TAME	0,9	1,4	1,4	1,5	1,4
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,56	1,15	1,83	2,58	2,97
XYLEN	3,8	4,2	4,2	3,9	4,1
TOL	2,3	2,3	2,2	2,0	2,2
OLEF	36,4	37,9	37,8	35,5	34,9
SATUR	41,3	35,1	30,8	29,0	27,0
AROM	19,7	19,8	19,9	19,1	19,0
BENZ	0,83	0,85	0,83	0,77	0,75

Πίνακας 17: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate με ETBE

DIM/ETBE	E0%	E5%	E10%	E15%	E20%
RON	97,2	98,7	100,3	100,6	101,7
MON	89,3	89,4	90,0	90,5	91,1
(R+M)/2	93,3	94,1	95,1	95,5	96,4
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6
MTBE	1,9	1,7	1,8	1,6	1,6
DIPE	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
ETBE	0,0	4,8	9,4	14,1	17,3
TAME	9,0	9,4	9,3	8,5	8,5
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	2,06	2,81	3,53	4,07	4,60
XYLEN	0,4	0,6	0,6	0,9	0,8
TOL	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2
OLEF	98,2	98,1	98,1	97,8	98
SATUR	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
AROM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZ	0,00	0,04	0,03	0,04	0,02

Πίνακας 18: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate με ETBE

ALK/ETBE	E0%	E5%	E10%	E15%	E20%
RON	98,1	99,3	99,9	101,0	102,4
MON	92,1	93,3	93,3	94,2	94,8
(R+M)/2	95,0	96,3	96,8	97,6	98,6
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MTBE	1,2	1,1	1,3	1,3	1,4
DIPE	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
ETBE	0,3	4,2	8,3	12,3	17,5
TAME	1,2	1,4	1,5	1,4	1,4
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,51	1,15	1,86	2,49	3,34
XYLEN	0,8	0,3	0,4	0,5	0,6
TOL	1,8	1,6	1,6	1,5	1,5
OLEF	1,0	1,3	1,2	1,1	0,9
SATUR	89,6	88,7	84,6	80,7	75,4
AROM	6,4	2,9	2,6	2,7	2,7
BENZ	0,25	0,20	0,19	0,17	0,16

Πίνακας 19: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerate με ETBE

ISO/ETBE	E0%	E5%	E10%	E15%	E20%
RON	70,0	83,7	85,4	87,1	86,1
MON	101,3	85,1	85,7	86,4	86,4
(R+M)/2	85,6	84,4	85,6	86,7	86,2
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MTBE	2,8	2,6	2,8	2,8	3,0
DIPE	1,6	1,5	1,5	1,4	1,5
ETBE	0,0	1,4	5,4	9,0	7,5
TAME	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,81	1,01	1,67	2,24	2,07
XYLEN	2,1	2,4	2,4	2,4	2,4
TOL	1,3	1,5	1,5	1,4	1,4
OLEF	4,6	5,4	5,4	5,4	6,0
SATUR	89,2	88,2	83,9	79,9	80,3
AROM	0,0	0,5	0,5	1,0	1,0
BENZ	0,18	0,24	0,22	0,21	0,23

Πίνακας 20: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

REF / BLEND (OXY)	0%	25/75 (OXY)	50/50 (OXY)	75/25 (OXY)
		4,7% / 14,2%	7,6% / 7,6%	9,5% / 3,2%
RON	100,9	103,7	103,4	102,3
MON	90,4	91,6	90,9	90,3
(R+M)/2	95,6	97,6	97,1	96,3
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,5	4,0	6,8	8,6
MTBE	0,4	0,6	0,6	0,7
DIPE	0,9	0,6	0,5	0,5
ETBE	2,1	13,9	8,3	4,5
TAME	0,6	1,1	1,0	1,0
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,83	4,04	4,16	4,24
XYLEN	18,4	14,7	15,9	16,1
TOL	21,2	16,0	18,6	19,2
OLEF	0,0	0,0	0,0	0,0
SATUR	26,9	24,9	23,7	24,6
AROM	68,6	54,9	59,1	60,1
BENZ	1,91	1,44	1,51	1,56



**Πίνακας 21:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

<b>FCC / BLEND (OXY)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (OXY)</b>	<b>50/50 (OXY)</b>	<b>75/25 (OXY)</b>
		<b>4,4% / 13,2%</b>	<b>7% / 7%</b>	<b>8,8% / 2,9%</b>
<b>RON</b>	92,6	96,2	95,7	94,8
<b>MON</b>	81,9	85,8	83,7	83,7
<b>(R+M)/2</b>	87,3	91,0	89,7	89,3
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,3	3,3	6,2	8,0
<b>MTBE</b>	0,0	0,6	0,3	0,4
<b>DIPE</b>	0,2	0,6	0,4	0,6
<b>ETBE</b>	0,8	11,7	6,8	3,0
<b>TAME</b>	0,9	1,8	1,3	1,1
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	0,56	3,55	3,68	3,77
<b>XYLEN</b>	3,8	3,5	3,7	3,7
<b>TOL</b>	2,3	2,1	2,3	2,4
<b>OLEF</b>	36,4	33,2	35,5	35,3
<b>SATUR</b>	41,3	30,5	30,7	32,0
<b>AROM</b>	19,7	18,3	18,8	19,6
<b>BENZ</b>	0,83	0,66	0,71	0,74

**Πίνακας 22:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

<b>DIM / BLEND (OXY)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (OXY)</b>	<b>50/50 (OXY)</b>	<b>75/25 (OXY)</b>
		<b>4,1% / 12,4%</b>	<b>6,6% / 6,6%</b>	<b>8,2% / 2,7%</b>
<b>RON</b>	97,2	101,7	100,6	100,0
<b>MON</b>	89,3	91,6	91,0	90,2
<b>(R+M)/2</b>	93,3	96,6	95,8	95,1
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,5	4,1	6,4	8,1
<b>MTBE</b>	1,9	1,6	1,8	1,9
<b>DIPE</b>	0,4	0,4	0,4	0,5
<b>ETBE</b>	0,0	11,2	6,3	2,4
<b>TAME</b>	9,0	7,3	7,3	7,6
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	2,06	4,79	4,91	5,01
<b>XYLEN</b>	0,4	0,4	0,5	0,4
<b>TOL</b>	1,4	1,9	1,4	1,3

<b>OLEF</b>	98,2	97,3	98,1	98,3
<b>SATUR</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>AROM</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>BENZ</b>	0,00	0,00	0,00	0,00

**Πίνακας 23:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

<b>ALK / BLEND (OXY)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (OXY)</b>	<b>50/50 (OXY)</b>	<b>75/25 (OXY)</b>
		<b>4,2% / 12,6%</b>	<b>6,7% / 6,7%</b>	<b>8,3% / 2,8%</b>
<b>RON</b>	98,1	102,7	101,5	100,9
<b>MON</b>	92,1	94,7	94,3	93,9
<b>(R+M)/2</b>	95,0	98,7	97,9	97,4
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,0	3,9	6,3	8,1
<b>MTBE</b>	1,2	1,3	1,3	1,2
<b>DIPE</b>	0,3	0,5	0,6	0,5
<b>ETBE</b>	0,3	10,6	5,6	2,3
<b>TAME</b>	1,2	1,4	1,4	1,3
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	0,51	3,65	3,76	3,86
<b>XYLEN</b>	0,8	0,5	0,3	0,3
<b>TOL</b>	1,8	1,4	1,4	1,4
<b>OLEF</b>	1,0	2,3	1,7	1,9
<b>SATUR</b>	89,6	77,3	80,3	81,9
<b>AROM</b>	6,4	2,7	2,8	2,8
<b>BENZ</b>	0,25	0,11	0,09	0,11

**Πίνακας 24:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο των οξυγονούχων

<b>ISO / BLEND (OXY)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (OXY)</b>	<b>50/50 (OXY)</b>	<b>75/25 (OXY)</b>
		<b>3,9% / 11,8%</b>	<b>6,3% / 6,3%</b>	<b>7,8% / 2,6%</b>
<b>RON</b>	70,0	87,2	76,1	80,9
<b>MON</b>	101,3	94,3	98,8	87,8
<b>(R+M)/2</b>	85,6	90,8	87,5	84,3
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,0	2,1	4,5	5,3
<b>MTBE</b>	2,8	1,7	3,9	2,6
<b>DIPE</b>	1,6	0,0	3,5	1,2

<b>ETBE</b>	0,0	10,4	4,0	0,0
<b>TAME</b>	0,4	3,8	3,6	0,6
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	0,81	3,34	4,12	2,72
<b>XYLEN</b>	2,1	2,2	0,0	1,9
<b>TOL</b>	1,3	1,5	1,8	1,5
<b>OLEF</b>	4,6	9,1	3,6	0,0
<b>SATUR</b>	89,2	71,7	76,8	90,3
<b>AROM</b>	0,0	1,2	0,1	0,0
<b>BENZ</b>	0,18	0,18	0,00	0,21

**Πίνακας 25:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

<b>REF / BLEND (O2)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (O2)</b>	<b>50/50 (O2)</b>	<b>75/25 (O2)</b>
		<b>2,7% / 18,9%</b>	<b>5,4% / 12,6%</b>	<b>8% / 6,6%</b>
<b>RON</b>	100,9	104,7	104,4	103,3
<b>MON</b>	90,4	91,3	91,2	90,7
<b>(R+M)/2</b>	95,6	98,0	97,8	97,0
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,5	2,2	4,7	7,2
<b>MTBE</b>	0,4	0,2	0,4	0,4
<b>DIPE</b>	0,9	0,5	0,4	0,4
<b>ETBE</b>	2,1	18,5	13,3	7,8
<b>TAME</b>	0,6	1,0	0,9	1,0
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	0,83	3,99	4,10	4,18
<b>XYLEN</b>	18,4	14,9	15,8	16,0
<b>TOL</b>	21,2	16,7	18,5	19,1
<b>OLEF</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>SATUR</b>	26,9	23,1	22,4	23,3
<b>AROM</b>	68,6	54,5	57,9	59,9
<b>BENZ</b>	1,91	1,43	1,47	1,53

**Πίνακας 26:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

<b>FCC / BLEND (O2)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (O2)</b>	<b>50/50 (O2)</b>	<b>75/25 (O2)</b>
		<b>2,5% / 17,7%</b>	<b>5% / 11,8%</b>	<b>7,5% / 6%</b>
<b>RON</b>	92,6	98,0	96,3	95,9
<b>MON</b>	81,9	85,0	85,1	83,2

<b>(R+M)/2</b>	87,3	91,5	90,7	89,5
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,3	1,9	4,2	7,0
<b>MTBE</b>	0,0	0,0	0,2	0,0
<b>DIPE</b>	0,2	0,3	0,4	0,4
<b>ETBE</b>	0,8	17,1	10,9	6,1
<b>TAME</b>	0,9	1,6	1,5	1,1
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	0,56	3,69	3,60	3,78
<b>XYLEN</b>	3,8	3,6	3,5	3,6
<b>TOL</b>	2,3	2,0	2,1	2,3
<b>OLEF</b>	36,4	34,1	33,5	35,6
<b>SATUR</b>	41,3	27,2	31,7	30,8
<b>AROM</b>	19,7	17,8	17,6	19,0
<b>BENZ</b>	0,83	0,66	0,68	0,73

**Πίνακας 27:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

<b>DIM / BLEND (O2)</b>	<b>0%</b>	<b>25/75 (O2)</b>	<b>50/50 (O2)</b>	<b>75/25 (O2)</b>
		<b>2,4% / 16,6%</b>	<b>4,7% / 11,1%</b>	<b>7% / 5,6%</b>
<b>RON</b>	97,2	102,4	102,7	101,0
<b>MON</b>	89,3	91,6	91,0	90,6
<b>(R+M)/2</b>	93,3	97,0	96,8	95,8
<b>MeOH</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>EtOH</b>	0,5	2,4	4,9	6,9
<b>MTBE</b>	1,9	2,0	1,6	2,1
<b>DIPE</b>	0,4	0,2	0,0	0,4
<b>ETBE</b>	0,0	14,7	10,6	4,9
<b>TAME</b>	9,0	7,6	8,3	7,7
<b>TBA</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>OXY</b>	2,06	4,81	5,10	5,00
<b>XYLEN</b>	0,4	0,8	0,5	0,8
<b>TOL</b>	1,4	1,3	1,2	1,3
<b>OLEF</b>	98,2	97,9	98,3	97,9
<b>SATUR</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>AROM</b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>BENZ</b>	0,00	0,00	0,00	0,00

**Πίνακας 28:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Alkylate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

ALK / BLEND (O2)	0%	25/75 (O2)	50/50 (O2)	75/25 (O2)
		<b>2,4% / 16,8%</b>	<b>4,7% / 11,4%</b>	<b>7,1% / 5,7%</b>
RON	98,1	102,1	102,9	101,7
MON	92,1	94,8	94,8	94,4
(R+M)/2	95,0	98,5	98,9	98,1
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	2,1	4,4	6,7
MTBE	1,2	1,9	1,5	1,3
DIPE	0,3	0,8	0,6	0,6
ETBE	0,3	13,8	9,5	4,9
TAME	1,2	1,4	1,3	1,3
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,51	3,64	3,69	3,78
XYLEN	0,8	0,4	0,5	0,4
TOL	1,8	1,4	1,4	1,4
OLEF	1,0	3,0	1,1	1,7
SATUR	89,6	74,4	78,7	81,3
AROM	6,4	2,6	2,8	2,2
BENZ	0,25	0,12	0,12	0,10

**Πίνακας 29:** Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerate/ EtOH/ ETBE, για την επίδραση 25%, 50%, 75% (V/V) EtOH στο σύνολο του οξυγόνου των οξυγονούχων

ISO / BLEND (O2)	0%	25/75 (O2)	50/50 (O2)	75/25 (O2)
		<b>2,3% / 15,8%</b>	<b>4,4% / 10,8%</b>	<b>6,7% / 5,3%</b>
RON	70,0	89,4	88,5	86,3
MON	101,3	87,4	87,0	85,8
(R+M)/2	85,6	88,4	87,7	86,0
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	1,9	4,0	4,3
MTBE	2,8	2,7	2,7	2,7
DIPE	1,6	1,3	1,4	1,4
ETBE	0,0	11,3	6,7	0,7
TAME	0,4	0,7	0,8	0,9
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,81	3,28	3,37	2,56
XYLEN	2,1	2,2	2,3	2,3
TOL	1,3	1,4	1,4	1,4

<b>OLEF</b>	4,6	4,7	5,5	6,2
<b>SATUR</b>	89,2	76,6	78,0	82,1
<b>AROM</b>	0,0	0,8	0,8	1,8
<b>BENZ</b>	0,18	0,14	0,13	0,17

Πίνακας 30: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Reformate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE

REF/BLEND	ETBE 2,5%						ETBE 5%					
	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%
RON	101,4	101,5	101,8	101,8	102,0	97,7	101,6	102,0	97,0	102,3	99,6	100,2
MON	90,5	90,5	90,7	90,6	90,6	89,9	90,5	90,7	90,3	90,8	89,3	89,1
(R+M)/2	96,0	96,0	96,3	96,2	96,3	93,8	96,0	96,3	93,6	96,6	94,5	95,6
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,5	1,0	1,8	2,7	3,6	4,7	0,0	1,0	7,6	2,7	9,7	17,4
MTBE	0,5	0,7	0,5	0,6	0,5	2,0	0,6	0,7	2,0	0,7	1,8	1,4
DIPE	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5	0,6	0,8	0,7	0,7	0,5	0,9
ETBE	4,5	4,1	4,2	4,1	4,2	0,0	5,2	6,3	0,0	6,3	0,0	0,0
TAME	0,7	0,8	0,9	0,9	0,8	7,7	0,8	0,8	6,5	0,9	7,9	6,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	1,13	1,14	1,69	2,01	2,31	3,43	1,15	1,74	4,32	2,37	5,25	7,84
XYLEN	18,4	17,8	17,8	17,5	17,4	0,4	16,1	17,7	0,5	17,3	0,6	1,3
TOL	21,2	20,9	21,1	20,6	20,7	1,3	21,9	20,5	1,3	20,2	1,3	1,4
OLEF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	152,0	0,0	0,0	139,3	0,0	158,5	146,3
SATUR	25,4	26,4	25,2	25,9	25,2	0,0	29,7	25,7	0,0	24,8	0,0	0,0
AROM	67,9	66,2	66,6	65,1	65,1	0,0	63,1	64,7	0,0	63,9	0,0	0,0
BENZ	1,87	1,81	1,75	1,72	1,72	0,00	1,63	1,75	0,00	1,71	0,00	0,02

Πίνακας 31: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων FCC/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE

FCC/BLEND	ETBE 2,5%						ETBE 5%					
	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%
RON	92,6	93,2	93,4	93,6	93,9	94,3	92,5	93,4	97,0	94,2	94,5	94,9
MON	81,7	82,3	82,9	82,9	82,7	82,3	83,0	82,8	90,3	82,9	83,1	83,0
(R+M)/2	87,2	87,8	88,2	88,2	88,3	88,3	87,8	88,1	93,6	88,5	88,8	89,0
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,7	1,6	2,5	3,6	4,6	0,0	0,7	7,6	2,5	3,5	4,6
MTBE	0,2	0,0	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	2,0	0,3	0,4	0,3
DIPE	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,7	0,4	0,4	0,4
ETBE	2,9	2,8	2,7	2,6	2,6	2,8	5,0	5,0	0,0	5,0	4,9	5,0
TAME	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,4	1,4	6,5	1,3	1,3	1,2
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,77	0,96	1,36	1,70	2,08	2,40	1,15	1,39	4,32	2,04	2,41	2,80
XYLEN	4,2	3,9	3,8	3,7	3,8	3,8	4,2	4,0	0,5	3,8	3,8	3,7
TOL	2,4	2,3	2,3	2,4	2,4	2,4	2,3	2,3	1,3	2,3	2,3	2,3
OLEF	39,8	39,2	38,2	38,2	38,1	37,9	37,9	37,6	139,3	37,6	36,8	36,6
SATUR	34,0	34,7	34,6	34,1	33,3	32,7	35,1	34,6	0,0	33,0	32,8	32,1
AROM	21,3	21,0	20,8	20,4	20,3	20,4	19,8	20,0	0,0	19,9	19,9	19,8
BENZ	0,88	0,84	0,80	0,80	0,79	0,79	0,85	0,83	0,00	0,78	0,77	0,75



Πίνακας 32: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Dimate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE

DIM/BLEND	ETBE 2,5%						ETBE 5%					
	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%
RON	99,0	99,7	99,8	98,9	99,9	100,1	98,7	100,3	97,0	100,4	100,8	101,4
MON	89,0	89,2	89,4	90,1	89,6	89,6	89,4	89,6	90,3	90,3	90,1	90,2
(R+M)/2	94,0	94,4	94,6	94,5	94,8	94,8	94,1	95,0	93,6	95,3	95,5	95,8
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,6	1,4	2,3	3,2	4,2	5,2	0,6	1,4	7,6	3,2	4,2	5,2
MTBE	1,9	1,7	1,7	2,0	1,8	1,9	1,7	1,8	2,0	2,0	1,8	1,8
DIPE	0,0	0,0	0,0	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,7	0,3	0,2	0,2
ETBE	2,6	2,6	2,5	2,2	2,5	2,4	4,8	4,9	0,0	4,4	4,7	4,7
TAME	10,1	10,2	9,8	8,6	9,1	8,8	9,4	9,8	6,5	8,9	8,9	8,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	2,62	2,89	3,14	3,35	3,77	4,10	2,81	3,20	4,32	3,72	4,09	4,42
XYLEN	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,6	0,3	0,5	0,3	0,2	0,4
TOL	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
OLEF	98,3	98,4	98,5	98,4	98,4	98,3	98,1	98,4	98,2	98,4	98,5	98,3
SATUR	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
AROM	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BENZ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Πίνακας 33: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Akylate/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE

ALK/BLEND	ETBE 2,5%						ETBE 5%					
	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%
RON	98,6	98,6	99,7	99,5	99,0	100,5	99,3	97,5	100,6	100,8	100,1	101,6
MON	92,8	93,2	93,3	93,4	93,4	93,5	93,3	93,3	93,8	93,8	93,8	94,1
(R+M)/2	95,7	95,9	96,5	96,5	96,2	97,0	96,3	95,4	97,2	97,4	97,0	97,9
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,7	1,6	2,8	3,6	4,8	0,0	0,7	1,7	2,8	3,7	4,8
MTBE	1,0	1,2	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1	1,6	1,1	1,2	1,5	1,2
DIPE	0,4	0,5	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4	0,5	0,4
ETBE	1,8	1,8	2,0	1,9	2,0	2,0	4,2	3,5	4,1	4,1	3,8	4,1
TAME	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,6	1,5	1,3	1,5	1,3
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,76	1,08	1,38	1,84	2,15	2,56	1,15	1,47	1,78	2,17	2,56	2,91
XYLEN	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1
TOL	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5
OLEF	1,7	1,7	1,2	1,4	1,3	1,3	1,3	2,1	1,0	0,8	1,5	1,1
SATUR	90,3	89,9	89,2	88,1	82,4	85,8	88,7	87,4	87,1	86,5	84,3	84,3
AROM	3,4	2,6	3,2	2,8	2,7	3,3	2,9	2,4	3,1	2,9	3,2	2,8
BENZ	0,21	0,17	0,17	0,14	0,13	0,13	0,20	0,17	0,14	0,14	0,15	0,10

Πίνακας 34: Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Δειγμάτων Isomerase/ EtOH, σε δείγματα με 2,5% ή 5% (V/V) ETBE

ISO/BLEND	ETBE 2,5%						ETBE 5%					
	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%	E0%	E1%	E2%	E3%	E4%	E5%
RON	83,0	83,9	84,2	84,8	102,0	84,2	83,7	99,9	83,2	84,1	86,7	87,2
MON	85,2	85,0	85,2	85,4	90,6	85,2	85,1	89,0	85,4	85,6	85,8	86,1
(R+M)/2	84,1	84,4	84,7	85,1	96,3	84,7	84,4	94,5	84,3	84,8	86,3	86,6
MeOH	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EtOH	0,0	0,5	1,6	2,6	3,6	4,7	0,0	7,3	1,6	2,6	3,6	4,7
MTBE	2,6	2,5	2,5	2,6	0,5	2,3	2,6	1,7	2,3	2,5	2,6	2,6
DIPE	1,6	1,5	1,5	1,5	0,6	1,3	1,5	0,2	1,2	1,3	1,4	1,4
ETBE	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,0	1,4	0,0	1,4	1,4	1,3	1,5
TAME	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,6	0,5	9,0	0,4	0,5	0,8	0,8
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
OXY	0,84	1,00	1,39	1,80	2,31	2,46	1,01	4,48	1,48	1,92	2,36	2,79
XYLEN	2,4	2,2	2,1	2,0	17,4	2,2	2,4	0,4	2,5	2,3	2,2	2,2
TOL	1,5	1,5	1,5	1,5	20,7	1,4	1,5	1,3	1,5	1,5	1,4	1,4
OLEF	6,3	6,2	6,1	6,5	0,0	5,3	5,4	170,3	4,0	4,4	6,1	6,3
SATUR	87,7	87,3	86,6	84,5	25,2	85,8	88,2	0,0	89,1	87,3	83,2	80,3
AROM	1,1	1,2	1,0	1,5	65,1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	1,0	2,5
BENZ	0,25	0,21	0,18	0,17	1,72	0,14	0,24	0,00	0,17	0,16	0,15	0,16