



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της Προσθήκης Αιθανόλης και ΕΤΒΕ στην Πτητικότητα Δειγμάτων Βενζίνης



Σπουδαστής:

Μιχαλοπούλου Δήμητρα-Παναγιώτα

Το σύνολο της εργασίας αποτελεί πρωτότυπο έργο, παραχθέν από τον συγγραφέα της, και δεν παραβιάζει δικαιώματα τρίτων καθ' οποιονδήποτε τρόπο.

Εάν η εργασία περιέχει υλικό, το οποίο δεν έχει παραχθεί από τον συγγραφέα, αυτό είναι ευδιάκριτο και αναφέρεται ρητώς εντός του κειμένου της εργασίας ως προϊόν εργασίας τρίτου, σημειώνοντας με παρομοίως σαφή τρόπο τα στοιχεία ταυτοποίησής του.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του τμήματος Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου, ύστερα από ένα πενταετές ταξίδι γνώσης και σημαντικών εμπειριών.

Επιβλέπων της διπλωματικής εργασίας ήταν ο κύριος Καρώνης Δημήτριος, Καθηγητής της Σχολής Χημικών του ΕΜΠ. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κύριο Καρώνη Δημήτριο, διότι οι γνώσεις του και η εμπειρία του, αλλά και η συνεχής καθοδήγηση του ήταν καθοριστικοί παράγοντες για την δημιουργία της παρακάτω εργασίας.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κυρία Κομιώτου Μαρία, μέλος ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για το αμείωτο ενδιαφέρον της από την αρχή μέχρι το τέλος. Η συνεχόμενη καθοδήγηση και η ηθική υποστήριξη με βοήθησαν όλο το χρονικό διάστημα που διήρκησε η διπλωματική εργασία.

Θερμές ευχαριστίες σε όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για τις γνώσεις που μου προσέφεραν και για την άψογη συνεργασία.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020

Περίληψη

Η Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια ενίσχυσης των ανανεώσιμων καυσίμων, τροποποίησε το πρότυπο EN 228, διευρύνοντας την μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα Αιθανόλης από 5% v/v σε 10% v/v. Η προσθήκη της Αιθανόλης στην Βενζίνη επηρεάζει τις ιδιότητες της και αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την τιμή της Τάσης Ατμών. Σε θερμές χώρες, όπως η Ελλάδα, η θερμοκρασία το καλοκαίρι αυξάνεται αρκετά, με αποτέλεσμα η βενζίνη με υψηλή Τάση Ατμών να κρίνεται απαγορευτική για την συγκεκριμένη χρονική περίοδο στην ελληνική αγορά. Συνεπώς, αναγκαία κρίθηκε η ταυτόχρονη προσθήκη ενός δευτέρου οξυγονούχου συστατικού του ΕΤΒΕ, που δρα ως σταθεροποιητής της Τάσης Ατμών του δυαδικού μίγματος Βενζίνης- Αιθανόλης.

Στο θεωρητικό κομμάτι της παρακάτω διπλωματικής εργασίας παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής των επιμέρους συστατικών της βενζίνης, καθώς αναφέρονται οι ιδιότητες και οι προδιαγραφές της. Περιληπτικά αναφέρεται ο τρόπος παραγωγής της Αιθανόλης και του ΕΤΒΕ, οι ιδιότητές τους και ο τρόπος που επηρεάζουν τις ιδιότητες της Βενζίνης.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας παρασκευάστηκαν μίγματα βενζίνης από διυλιστηριακά ρεύματα βάσης του διυλιστηρίου της Motor Oil στους Αγίους Θεοδώρους. Τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή των βενζινών σε διάφορες αναλογίες είναι :

- Reformat (Κλάσμα καταλυτικής αναμόρφωσης βαριάς νάφθας)
- Alkylate (Κλάσμα αλκυλίωσης ολεφίνων)
- Isomate (Κλάσμα ισομερισμού ελαφριάς νάφθας)
- Dimate (Κλάσμα πολυμερισμού προπενίων)
- Fluid Catalytic Cracking (Κλάσμα καταλυτικής πυρόλυσης)

Δημιουργήθηκαν πέντε διαφορετικά δείγματα βενζίνης (a,b,c,d,e) με διαφορετικές αναλογίες από τα παραπάνω διυλιστηριακά ρεύματα βάσης. Οι αναλογίες με τις οποίες παρασκευάστηκαν τα μίγματα είναι :

- Ref 35% - FCC 30% - Isom 25% - Alk 5% - Dim 5% (a)
- Ref 40% - FCC 20% - Isom 30% - Alk 5% - Dim 5% (b)
- Ref 40% - FCC 20% - Isom 30% - Alk 0% - Dim 10% (c)
- Ref 30% - FCC 30% - Isom 30% - Alk 10% - Dim 0% (d)
- Ref 25% - FCC 25% - Isom 35% - Alk 10% - Dim 5% (e)

Σε κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα βενζίνης προστέθηκαν ποσότητες Αιθανόλης και ΕΤΒΕ σε διαφορετικές αναλογίες, με στόχο σε κάθε δείγμα βενζίνης που παράχθηκε η περιεκτικότητα του Οξυγόνου να κυμαίνεται σε υψηλό ποσοστό, εντός του ορίου που ορίζουν οι προδιαγραφές (3,7% w/w), δηλαδή σε ποσοστό 3,4 έως 3,7 % w/w. Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων στα δυο Οξυγονούχα είναι :

- 100% a - 0% EtOH - 0% ETBE
- 90% a - 10% EtOH - 0% ETBE
- 87% a - 7,3% EtOH - 5,7% ETBE
- 84,3% a - 4,7% EtOH - 11% ETBE
- 81,7% a - 2,3% EtOH - 16,1% ETBE
- 79,2% a - 0% EtOH - 20,8% ETBE

Αντίστοιχα μίγματα με τις ίδιες ακριβώς αναλογίες παράχθηκαν για τα δείγματα b,c,d,e.

Όλα τα παραπάνω δείγματα βενζίνης μελετήθηκαν ως προς την Τάση Ατμών τους, την Καμπύλη Απόσταξης και την Αντικροτικότητα τους. Η Τάση Ατμών, η ανάκτηση της Βενζίνης στους 70°C, στους 100°C, στους 150°C όλων των μιγμάτων βενζίνης και σε όλες τις αναλογίες των οξυγονούχων βρέθηκαν εντός των ορίων των προδιαγραφών της καλοκαιρινής Βενζίνης. Ο Αριθμός Οκτανίου των πέντε διαφορετικών Βενζινών αυξήθηκε με την εισαγωγή των Οξυγονούχων Συστατικών.

Η Τάση Ατμών μετρήθηκε μέσω της πρότυπης μεθόδου EN 13016-01. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος αν οι τιμές της βρίσκονται εντός των ορίων των Ευρωπαϊκών Προδιαγραφών. Συγκρίθηκε στη συνέχεια με τα θεωρητικά αποτελέσματα της Τάσης Ατμών του προγράμματος Aspen HYSYS V8.8. Οι πειραματικές και οι θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών αποκλίνουν ελάχιστα. Παρατηρείται ότι η Τάση Ατμών μειώνεται σταδιακά με την μείωση της περιεκτικότητας των δειγμάτων Βενζίνης σε Αιθανόλη και την ταυτόχρονη αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ETBE. Το μίγμα e εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή της Τάσης Ατμών, λόγω της μεγάλης ποσότητας του σε Ισοπαραφίνες με έξι Άτομα Άνθρακα. Το μίγμα d παρουσιάζει την μεγαλύτερη μεταβολή της Τάσης Ατμών, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε Ισοπαραφίνες με έξι Άτομα Άνθρακα και ταυτόχρονα της μικρής ποσότητάς του σε Ολεφίνες.

Η μέτρηση των σημείων της Καμπύλης Απόσταξης πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου ASTM D7344. Η προσθήκη του μίγματος των Οξυγονούχων Αιθανόλη και ETBE επηρεάζει την Καμπύλη Απόσταξης στην μετωπική της περιοχή, λόγω ύπαρξης της Αιθανόλης και στην μεσαία περιοχή της λόγω ύπαρξης του ETBE. Τα πέντε δείγματα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά επιρροής της Καμπύλης Απόσταξης κατά την εισαγωγή του μίγματος Αιθανόλης-ETBE σε διάφορες αναλογίες.

Abstract

Owing to amendment of EN 228, in during of project concerning to enhancement of renewable fuels, gasoline can contain 10% v/v Ethanol. However, the addition of Ethanol increases the Vapor Pressure of Gasoline. The high values of Vapor Pressure provoke problems for the trading of Gasoline in the warm countries, such as Greece. As a result, ETBE is proposed for addition in the mixture of Gasoline-Ethanol, in order to stabilize the Vapor Pressure.

Firstly, the theoretical part reports the production process of individual gasoline components and the characteristics of Gasoline. Shortly, theoretical part contains the way of Ethanol and ETBE production. The properties of these oxygenates and their influence to Gasoline are analyzed.

In during of experimental part, mixtures of Gasoline were prepared from refineries products, originating from Motor Oil Hellas refinery at Agios Theodoros. The ingredients, used in the different proportions, are:

- Reformate
- Alkylate
- Isomerate
- Dimate
- Fluid Catalytic Cracking

The proportion of Gasoline samples, that were composed by above ingredients, are:

- Ref 35% - FCC 30% - Isom 25% - Alk 5% - Dim 5% (a)
- Ref 40% - FCC 20% - Isom 30% - Alk 5% - Dim 5% (b)
- Ref 40% - FCC 20% - Isom 30% - Alk 0% - Dim 10% (c)
- Ref 30% - FCC 30% - Isom 30% - Alk 10% - Dim 0% (d)
- Ref 25% - FCC 25% - Isom 35% - Alk 10% - Dim 5% (e)

Ethanol and ETBE, in the different proportion, were added in the above Gasoline samples. All the prepared mixtures had high amount of Oxygen, within the limit set by the specifications. Consequently, the amount of Oxygen was 0,40 % w/w to 0,70 % w/w in the all mixtures. The proportions of Oxygenates in the each Gasoline mixture are:

- 100% Gasoline Sample - 0% EtOH - 0% ETBE
- 90% Gasoline Sample - 10% EtOH - 0% ETBE
- 87% Gasoline Sample - 7,3% EtOH - 5,7% ETBE
- 84,3% Gasoline Sample - 4,7% EtOH - 11% ETBE
- 81,7% Gasoline Sample - 2,3% EtOH - 16,1% ETBE
- 79,2% Gasoline Sample - 0% EtOH - 20,8% ETBE

Vapor Pressure, the points of curve distillation and octane number were tested to verify that European Petrol Restrictions (EN228) are complied for each Gasoline mixture in the above proportions of Oxygenates. The addition of Ethanol- ETBE increased the octane number of five Gasoline mixtures.

The Reid Vapor pressure was calculated using the standard EN 13016-01 method, and compared with theoretical results of Vapor Pressure from ASPEN HYSYS V8.8, but also with European Constraints for class A gasoline. The experimental and theoretical values deviate slightly. The increasing amount of Ethanol and the simultaneously decreasing of ETBE reduce the Reid Vapor Pressure. The sample e has the highest value of Vapor Pressure, on account of higher concentration of Isoparaffins with five or six carbon atoms. The experimental and theoretical points of Vapor Pressure show that the sample d appears the greatest change of Reid Vapor Pressure. That occurs on the grounds that sample d has high concentration of Isoparaffins with six carbon atoms and small concentration of Olefins.

The points of distillation curve was calculated via the standard ASTM D7344. The beginning and the end of the curve showed little change compared to pure gasoline. Ethanol influences the beginning part of distillation curve and ETBE changes the recovery of gasoline in the higher temperatures. The mixture of Oxygenates, in the different proportions ETBE–Ethanol, influences the five gasoline mixture in the same way.

Περιεχόμενα

Ενότητα 1:Θεωρητικό μέρος.....	1
Κεφάλαιο 1 : Ιστορική Αναδρομή και Παραγωγή Βενζίνης.....	1
Παράγραφος 1.1: Ιστορική Αναδρομή Βενζίνης.....	1
Παράγραφος 1.2: Παραγωγή Βενζίνης.....	2
Παράγραφος 1.3: Διεργασίες Παραγωγής Βενζίνης.....	3
Κεφάλαιο 2: Χαρακτηριστικά και Καύση Βενζινών.....	11
Παράγραφος 2.1: Κατηγορίες και Προδιαγραφές Βενζινών.....	11
Παράγραφος 2.2: Ιδιότητες Βενζίνης.....	13
Παράγραφος 2.3: Λειτουργία Βενζινοκινητήρα.....	22
Κεφάλαιο 3: Οξυγονούχα Συστατικά.....	25
Παράγραφος 3.1: Αιθανόλη.....	26
Παράγραφος 3.2: Αιθυλο-Τριτοταγής Βουτυλαιθέρας (ETBE).....	29
Παράγραφος 3.3: Επίδραση Μίγματος Αιθανόλης και ETBE στην Βενζίνη.....	33
Παράγραφος 3.4: Δυνάμεις μεταξύ των Οξυγονούχων και Υδρογονανθρακικών Μορίων.....	33
Ενότητα 2 : Πειραματική Διαδικασία.....	35
Κεφάλαιο 1: Τρόποι Μέτρησης Πειραματικών Δεδομένων.....	35
Παράγραφος 1.1: Μέτρηση Τάσης Ατμών.....	35
Παράγραφος 1.2 : Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Απόσταξης.....	36
Παράγραφος 1.3: Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση.....	37
Παράγραφος 1.4: Μέτρηση της πυκνότητας.....	38
Κεφάλαιο 2: Σκοπός της Εργασίας.....	39
Κεφάλαιο 3: Παρασκευή Δειγμάτων Βενζίνης.....	40
Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία και Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	41
Υπολογισμός των Συστατικών σε κάθε μίγμα βενζίνης.....	41
Προσδιορισμός της Περιεκτικότητας των Μιγμάτων Βενζίνης σε Αιθανόλη και ETBE.....	48
Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε Οξυγόνο.....	49
Τάση Ατμών.....	49
Χαρακτηριστικά Απόσταξης.....	61
Αντικροτικότητα.....	70
Ενότητα 3:Συμπεράσματα.....	71

Βιβλιογραφία.....	74
Παραρτήματα.....	76

Πίνακες Περιεχομένων

Εικόνες

Εικόνα 1: Αντιδράσεις Ισομερισμού.....	5
Εικόνα 2: Κατηγορίες Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοστερεάς Κλίνης	7
Εικόνα 3: Αντίδραση Διμερισμού του Προπενίου	10
Εικόνα 4: Χημικές Αντιδράσεις κατά τη διάρκεια Αυτανάφλεξης.....	14
Εικόνα 5: Σύγκριση των μεθόδων υπολογισμού της τάσης ατμών της βενζίνης, https://www.osti.gov/servlets/purl/1508515	16
Εικόνα 6: Τυπική Καμπύλη Απόσταξης Βενζίνης	19
Εικόνα 7: Περιγραφή διεργασιών σε κάθε χρόνο ενός τετράχρονου κινητήρα	23
Εικόνα 8: Διάγραμμα P-V της τετράχρονης μηχανής με σπινθήρα.....	24
Εικόνα 9: Διαδικασία Παραγωγής Αιθανόλης.....	27
Εικόνα 10: Αντίδραση Παραγωγής του ETBE.....	31
Εικόνα 11: Κύρια Αντίδραση Παραγωγής ETBE.....	31
Εικόνα 12: Παράπλευρη αντίδραση κατά την διαδικασία Παραγωγής του ETBE.....	31
Εικόνα 13: Παραγωγή του ETBE	32
Εικόνα 14: Συσκευή MINIVAP VPXpert VPXpert της Grabner Instruments.....	35
Εικόνα 15: Συσκευή MINIDIS ADXpert της Grabner Instruments.....	36
Εικόνα 16: Συσκευή GS 1000 Multi-Function Analyzer της Petrospec	37
Εικόνα 17: Συσκευή SVM 3000Stabinger Viscometer της Anton Paar.....	38

Πίνακες

Πίνακας 1: Αντιδράσεις Αναμόρφωσης	4
Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά Καταλυτών Ισομερισμού	6
Πίνακας 3: Διαφορές Θερμικής και Καταλυτικής Πυρόλυσης.....	6
Πίνακας 4 :Αντιδράσεις Καταλυτικής Πυρόλυσης.....	8
Πίνακας 5: Προδιαγραφές Βενζινών στην Ελληνική Αγορά(Προδιαγραφές Βενζινών Εργαστηρίου).....	11
Πίνακας 6: Τυπική Απόκλιση Θεωρητικών Μεθόδων Υπολογισμού Τάσης Ατμών.	18
Πίνακας 7: Προβλήματα μη τυπικών Καμπυλών Απόσταξης.....	20
Πίνακας 8:Υπολογισμός Δείκτη Ατμόφραξης και Οδηγησιμότητας	20
Πίνακας 9:Πλεονεκτήματα Οξυγονούχων ενώσεων έναντι αλκυλίων του μολύβδου και άλλων οργανομεταλλικών ενώσεων.	25
Πίνακας 10: Οξυγονούχα Συστατικά	26
Πίνακας 11:Ιδιότητες Αιθανόλης.....	26

Πίνακας 12: Ιδιότητες ETBE	29
Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά της συσκευής MINIVAP VPXpert VPXpert της Grabner Instruments	36
Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά της συσκευής MINIDIS ADXpert της Grabner Instruments	37
Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά της συσκευής SVM 3000 stabinger Viscometer	38
Πίνακας 16: Ποσοστά ανάμειξης για παραγωγή τελικών δειγμάτων Βενζίνης	39
Πίνακας 17: Διυλιστηριακά Ρεύματα	40
Πίνακας 18: Σύσταση Μιγμάτων Υδρογονανθράκων	40
Πίνακας 19: Συνολική ποσότητα των συστατικών των διυλιστηριακών ρευμάτων.	44
Πίνακας 20: Περιεκτικότητα των μιγμάτων βενζίνης σε ολεφίνες και αρωματικά	44
Πίνακας 21: Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε ολεφίνες	45
Πίνακας 22: Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε αρωματικά	45
Πίνακας 23: Τιμές Πυκνότητας μέσω Μετρήσεων.....	48
Πίνακας 24: Περιεκτικότητα των 5 Μιγμάτων σε Αιθανόλη και ETBE	49
Πίνακας 25: Περιεκτικότητα Οξυγόνου στα δυαδικά μίγματα Αιθανόλη-Βενζίνη και ETBE – Βενζίνη και στα τριαδικά Μίγματα Αιθανόλη-ETBE-Βενζίνη.	49
Πίνακας 26: Τιμές της Τάσης Ατμών για τα δείγματα βενζίνης.	50
Πίνακας 27: Μεταβολή της Τάσης Ατμών των πέντε Μιγμάτων σε διάφορες Αναλογίες Περιεκτικότητας των Οξυγονούχων	60
Πίνακας 28: Θερμοκρασία για Ανάκτηση Βενζίνης 60 % v/v.....	64
Πίνακας 29: Τιμές του E70 για τα πέντε μίγματα σε όλες τις αναλογίες ανάμειξης Αιθανόλης-ETBE-Βενζίνης.....	65
Πίνακας 30: Τιμές του E100.....	68
Πίνακας 31: Τιμές του E150.....	70
Πίνακας 32: Σύσταση του ρεύματος Αναμόρφωσης (Ref).....	76
Πίνακας 33: Σύσταση του ρεύματος Καταλυτικής Πυρόλυσης (FCC)	76
Πίνακας 34: Σύσταση του ρεύματος Ισομερισμού (Isom).....	77
Πίνακας 35: Σύσταση του ρεύματος Αλκυλίωσης (Alk).....	77
Πίνακας 36: Σύσταση του ρεύματος Διμερισμού (Dim).....	77
Πίνακας 37: Σύσταση του Δείγματος Βενζίνης a.....	78
Πίνακας 38: Σύσταση του Δείγματος Βενζίνης b.....	78
Πίνακας 39: Σύσταση του δείγματος Βενζίνης c.....	78
Πίνακας 40: Σύσταση του δείγματος Βενζίνης d.....	79
Πίνακας 41: Σύσταση του Δείγματος Βενζίνης e.....	79
Πίνακας 42: Μετρήσεις Πυκνότητας των Δειγμάτων Βενζίνης	79
Πίνακας 43: Μετρήσεις Τάσης Ατμών των Δειγμάτων Βενζίνης	80
Πίνακας 44: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης a.....	83
Πίνακας 45: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης b.....	84
Πίνακας 46: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης c.....	84
Πίνακας 47: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης d.....	85
Πίνακας 48: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης e.....	86
Πίνακας 49: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης a.....	87
Πίνακας 50: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης b.....	89
Πίνακας 51: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης c.....	91
Πίνακας 52: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης d.....	93

Πίνακας 53: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης e.....	95
Πίνακας 54:Τιμές των Σταθερών όρων της εξίσωσης που συσχετίζει Τάση Ατμών με Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Αιθανόλη παρουσία ETBE	97
Πίνακας 55:Τάση Ατμών υπολογισμένη μέσω του Aspen HYSYS V8.8	97

Εξισώσεις

Εξίσωση 1: Υπολογισμός του Δείκτη Αντικροτικότητας	13
Εξίσωση 2: Υπολογισμός της ποσότητας ολεφινών μέσω γραμμικού κανόνα ανάμειξης.....	44
Εξίσωση 3:Υπολογισμός Ολεφινών στα μίγματα	45
Εξίσωση 4: Τάση Ατμών-Περιεκτικότητα Αιθανόλης.....	51
Εξίσωση 5: Τάση Ατμών - Περιεκτικότητα σε ETBE	53

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1:Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα b	54
Διάγραμμα 2: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα d	55
Διάγραμμα 3: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα e.....	55
Διάγραμμα 4: Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα a παρουσία ETBE	56
Διάγραμμα 5:Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα b παρουσία ETBE	57
Διάγραμμα 6:Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα c παρουσία ETBE	57
Διάγραμμα 7:Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα d παρουσία ETBE	58
Διάγραμμα 8:Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα e παρουσία ETBE	58
Διάγραμμα 9:Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος a σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων.....	61
Διάγραμμα 10: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος b σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων.....	62
Διάγραμμα 11: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος c σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων.....	62
Διάγραμμα 12: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος d σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων.....	63
Διάγραμμα 13: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος e σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων.....	63
Διάγραμμα 14: Καμπύλες E70-Περιεκτικότητα του Μίγματος Βενζίνης σε Αιθανόλη, παρουσία ETBE στο μίγμα.....	67

Διάγραμμα 15:Ε70-Περιεκτικότητα Μίγματος Βενζίνης σε ΕΤΒΕ, παρουσία Αιθανόλης στο μίγμα.....	67
--	----

Γραφήματα

Γράφημα 1: Σύσταση του ρεύματος Reformate.....	41
Γράφημα 2: Σύσταση του ρεύματος FCC.....	41
Γράφημα 3: Σύσταση του ρεύματος Isomate.....	42
Γράφημα 4: Σύσταση του ρεύματος Alkylate.....	42
Γράφημα 5: Σύσταση του ρεύματος Dimate.....	42
Γράφημα 6: Σύσταση Διωλισθηριακών Ρευμάτων.....	43
Γράφημα 7: Σύσταση του Μίγματος a.....	46
Γράφημα 8: Σύσταση του Μίγματος b.....	46
Γράφημα 9: Σύσταση του Μίγματος c.....	47
Γράφημα 10:Σύσταση του Μίγματος d.....	47
Γράφημα 11 :Σύσταση του Μίγματος e.....	47
Γράφημα 12: Σύσταση Δεγμάτων Βενζίνης a,b,c,d,e.....	48
Γράφημα 13:Μεταβολή της Τάσης Ατμών των πέντε Μιγμάτων σε διάφορες Αναλογίες Περιεκτικότητας των Οξυγονούχων.....	60
Γράφημα 14 : Τιμές του Ε70 για όλα τα μίγματα Παρουσία Αιθανόλης και ΕΤΒΕ.....	66
Γράφημα 15: Τιμές του Ε100 για όλα τα μίγματα σε διαφορετικές αναλογίες Αιθανόλης και ΕΤΒΕ.....	69

Ενότητα 1:Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1 : Ιστορική Αναδρομή και Παραγωγή Βενζίνης

Παράγραφος 1.1: Ιστορική Αναδρομή Βενζίνης

Αρχικά η βενζίνη είχε εμφανιστεί ως ένα παραπροϊόν της διυλιστηριακής διεργασίας παραγωγής κηροζίνης. Η πρώτη παραγωγή βενζίνης πραγματοποιήθηκε στη Βοστώνη το 1863 από τον Merrill στην προσπάθειά του να παρασκευάσει κηροζίνη για λάμπες φωτισμού.

Το 1876 ο Otto δημιούργησε τον πρώτο τετράχρονο βενζινοκινητήρα. Το 1882 η έλευση των βενζινοκίνητων αμαξιών δημιούργησε μεγάλη ζήτηση για την βενζίνη, χάρη στην υψηλή θερμογόνο δύναμη που περιέχει. Στην πραγματικότητα μέχρι το 1920, υπήρχαν 9 εκατομμύρια βενζινοκίνητα οχήματα στις Ηνωμένες Πολιτείες για έναν πληθυσμό 106 εκατομμυρίων.

Η περίοδος του Ά Παγκοσμίου Πολέμου ήταν ιδιαίτερα σημαντική για την αναβάθμιση της βενζίνης, διότι απαιτήθηκε προϊόν με υψηλότερη ανतिकροτικότητα για τους κινητήρες των αεροπλάνων. Έτσι, προτιμήθηκε το αργό πετρέλαιο από το Βόρνεο και τις Ολλανδικές Δυτικές Ινδίες, λόγω της μεγάλης σύστασης σε αρωματικές ενώσεις.

Το 1921 η ποιότητα της βενζίνης βελτιώθηκε περαιτέρω με τη χρήση αλκυλοενώσεων του μολύβδου. Τις επόμενες δεκαετίες η έρευνα και η ανάπτυξη των διεργασιών της πυρόλυσης, της αναμόρφωσης, της αλκυλίωσης και του ισομερισμού αύξησαν σε μεγάλο βαθμό της ανतिकροτικότητα των βενζινών. Το 1913 ανακαλύφθηκε η πρώτη διεργασία πυρόλυσης, η θερμική πυρόλυση από τον Burton, ενώ το 1937 ανακαλύφθηκε η καταλυτική πυρόλυση από τον Houdry, μέσω της οποίας μπορούσε να παραχθεί περισσότερη ποσότητα συστατικών βενζίνης.

Κατά την διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, η ανάγκη για παραγωγή βενζίνης με αρκετά υψηλό αριθμό οκτανίου, δηλαδή 100 ήταν μεγάλη για τις ανάγκες κίνησης των αεροσκαφών. Αυτό επιτεύχθηκε μέσω αυξημένης χρήσης μολύβδου, της ανάπτυξης των διεργασιών καταλυτικής πυρόλυσης, αναμόρφωσης και καταλυτικής αποθείωσης.

Η εθνικοποίηση των πετρελαιοπηγών από τις αραβικές χώρες το 1973 και η διακοπή πώλησης του πετρελαίου από το Ιράν το 1979 διαμόρφωσε την τιμή του πετρελαίου και των προϊόντων του, συνεπώς και της βενζίνης.

Περιβαλλοντικά προβλήματα στα τέλη της δεκαετίας του '60, έκριναν απαραίτητη την απομάκρυνση των ενώσεων του μολύβδου στη βενζίνη. Από το 1970, ξεκίνησε η διακίνηση της αμόλυβδης βενζίνης και εντός δύο δεκαετιών εξαλείφθηκε η χρήση της βενζίνης με ενώσεις μολύβδου. Από το 1990 πραγματοποιούνται συνεχόμενες αλλαγές στους κανονισμούς σχετικά με τη σύσταση της βενζίνης, ώστε να περιοριστούν περιβαλλοντικά

προβλήματα. Πλέον η αντικροτικότητα της βενζίνης επιτυγχάνεται μέσω προσθήκης οξυγονούχων ενώσεων, αιθέρα και αλκοόλης.

(R.Gupta & A.Demirbas, 2010)(Λόης et al., 2014)

Παράγραφος 1.2: Παραγωγή Βενζίνης

Η βενζίνη είναι ένα μίγμα οργανικών ενώσεων, το οποίο είναι κατάλληλο ως καύσιμο μηχανών εσωτερικής καύσης. Αυτό παράγεται μέσω διυλιστηριακών εργασιών από αργό πετρέλαιο, το οποίο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων που βρίσκεται σε υπόγεια μέρη στο εσωτερικό της γης. Η χημική σύσταση της βενζίνης εξαρτάται από τη σύσταση του αργού πετρελαίου, η οποία διαφέρει από τόπο σε τόπο, και από τις διυλιστηριακές διεργασίες που διαμορφώνονται και λειτουργούν διαφορετικά.

Η παραγωγή της βενζίνης δημιουργείται μέσω μίας σειράς διυλιστηριακών εργασιών που συμβαίνουν σε συγκεκριμένη σειρά ή παράλληλα. Η αρχική διεργασία είναι η απόσταξη, η οποία χωρίζει το αργό πετρέλαιο σε προϊόντα ανάλογα με το σημείο βρασμού τους. Η διεργασία της πυρόλυσης, που περιλαμβάνει υδρογονοπυρόλυση ή καταλυτική πυρόλυση ή θερμική πυρόλυση, έχει την δυνατότητα να μετατρέψει τα βαριά κλάσματα της απόσταξης σε ελαφρότερα. Η καταλυτική αναμόρφωση είναι μία διεργασία που αυξάνει την αντικροτικότητα της νάφθας, μέσω του σχηματισμού των αρωματικών ενώσεων. Η καταλυτική αναμόρφωση προκαλεί ισομερισμό, αφυδρο-κυκλοποίηση, υδρογονοπυρόλυση και αλκυλίωση. Περαιτέρω διεργασίες αλκυλίωσης, πολυμερισμού και ισομερισμού αποτελούν μέρος της διύλισης και είναι υπεύθυνες για την αύξηση του αριθμού οκτανίου. Για την παραγωγή ενός αποδεκτού καυσίμου βενζίνης είναι υποχρεωτικές οι διαδικασίες πλύσης με καυστικό νάτριο, οξείδωσης μερκαπτανών και αποθείωσης. Τα συστατικά που αποτελούν την βενζίνη έχουν σημείο βρασμού από 50 °C έως 200°C.

Η νάφθα είναι απαραίτητη για την απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα. Το βουτάνιο διαθέτει ικανοποιητικό αριθμό οκτανίου, και χρησιμοποιείται κυρίως το χειμώνα λόγω της υψηλής τάσης ατμών του. Τα προϊόντα της αναμόρφωσης έχουν πολύ καλή αντικροτική ικανότητα, αλλά περιέχουν και σημαντικό αριθμό αρωματικών ενώσεων που είναι τοξικές. Τα προϊόντα της πυρόλυσης έχουν αρκετά σημαντική αντικροτική ικανότητα, αλλά περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό ολεφίνες, που είναι ασταθείς ενώσεις. Τα προϊόντα της αλκυλίωσης και του ισομερισμού αυξάνουν την αντικροτική ικανότητα των βενζινών, ωστόσο η διαθεσιμότητα τους δεν είναι επαρκείς για να καλύψουν τα υπόλοιπα συστατικά των βενζινών που δημιουργούν προβλήματα.

Η τελική μορφή βενζίνης που κυκλοφορεί στην αγορά είναι ένα μίγμα αρωματικών και αλειφατικών οργανικών συστατικών, με αριθμό ανθράκων από τέσσερις μέχρι δώδεκα άνθρακες. Το μέσο μοριακό βάρος του τελικού μίγματος βρίσκεται σε ένα εύρος τιμών 92-95. Οι διαδικασίες ανάμιξης πρέπει να δημιουργούν βενζίνη εντός των προδιαγραφών. Προέρχονται από την ανάμιξη των προϊόντων των διεργασιών που αναφέρονται στην επόμενη παράγραφο.

(Letcher, 2007)

Παράγραφος 1.3: Διεργασίες Παραγωγής Βενζίνης

Αναμόρφωση

Η αναμόρφωση είναι μία διαδικασία, κατά την οποία οι υδρογονάνθρακες της νάφθας που έχουν χαμηλό αριθμό οκτανίων μετασχηματίζονται σε υδρογονάνθρακες κατάλληλους ως συστατικά της βενζίνης με υψηλό αριθμό οκτανίων, χωρίς να επηρεάζεται αρκετά η περιοχή βρασμού του μίγματος και ο αριθμός των ανθράκων των ενώσεων. Ο αριθμός οκτανίων είναι ανάλογος της ικανότητας της βενζίνης να αντιστέκεται στο κτύπημα, κατά τη διάρκεια της καύσης του μίγματος αέρα και βενζίνης στον κύλινδρο, ένα μέρος του κινητήρα. Κατά τη διάρκεια της καύσης πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το καύσιμο θα καεί ομαλά, χωρίς κτύπημα.

Η αναμόρφωση που πραγματοποιείται για την βελτίωση της ποιότητας της βενζίνης ως προς τον αριθμό οκτανίων είναι θερμική ή καταλυτική. Τα ναφθένια, δηλαδή οι κυκλικοί κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, και οι ολεφίνες μετατρέπονται σε αρωματικά, δηλαδή ακόρεστους κυκλικούς υδρογονάνθρακες. Οι κανονικές παραφίνες μέσω της αναμόρφωσης δίνουν τη θέση τους στις διακλαδισμένες παραφίνες ή στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Οι παραπάνω μετατροπές οφείλονται στο γεγονός ότι ο Αριθμός Οκτανίου των αρωματικών είναι μεγαλύτερος από 100, εκτός από το βενζόλιο και ο Αριθμός Οκτανίου των διακλαδισμένων αλκανίων είναι κατά πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με αυτών που έχουν ευθεία ανθρακική αλυσίδα.

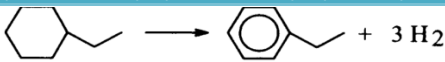
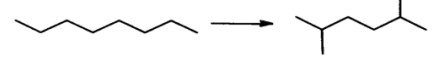
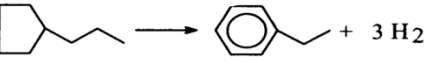
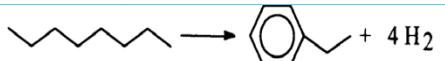
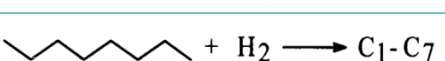
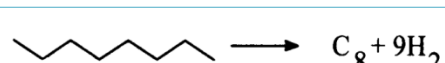
Η θερμική αναμόρφωση αποσυνθέτει τα συστατικά του μίγματος μέσω της θερμότητας. Είναι μία διαδικασία λιγότερο διαδεδομένη και εύχρηστη από την θερμική πυρόλυση. Η θερμοκρασία και η πίεση για την θερμική αναμόρφωση είναι υψηλές. Για ένα μίγμα υδρογονανθράκων θερμοκρασίας περίπου 200°C, η απαιτούμενη θερμοκρασία θερμικής αναμόρφωσης είναι 500-600°C σε πίεση από 25-70 atm. Η μέγιστη απόδοση της θερμικής αναμόρφωσης επιτυγχάνεται για υψηλές θερμοκρασίες. Σε αυτές τις συνθήκες, όμως ο Αριθμός οκτανίου των υδρογονανθράκων στα προϊόντα είναι μικρός.

Το πρόβλημα της ταυτόχρονης υψηλής απόδοσης της θερμικής αναμόρφωσης και του μεγάλου αριθμού οκτανίων των υδρογονανθράκων που περιγράφεται κατά την θερμική αναμόρφωση λύνεται μέσω της καταλυτικής αναμόρφωσης. Επιπλέον, η καταλυτική αναμόρφωση συμφέρει οικονομικά έναντι της θερμικής.

Η καταλυτική αναμόρφωση πραγματοποιείται παρουσία υδρογόνου με τη βοήθεια ευγενών μεταλλικών καταλυτών, όπως η πλατίνα (Pt), που εναποτίθενται σε μία χλωριωμένη πορώδη αλούμινα (Al_2O_3). Η απόδοση του καταλύτη πλατίνας υποβοηθούμενος από αλούμινα βελτιώνεται με την προσθήκη δεύτερου στοιχείου, για παράδειγμα του Κασσίτερου (Sn), εφόσον ενισχύεται η σταθερότητα και η εκλεκτικότητα του καταλύτη. Η τροφοδοσία της καταλυτικής αναμόρφωσης συνήθως έχει περιεκτικότητα 40-70% παραφίνες, 20-50% ναφθένια, 5-20% αρωματικές ενώσεις, 0-2% ολεφίνες και σε πολύ μικρή ποσότητα θείο και άζωτο (ppm). Με την ελάχιστη ποσότητα θείου και αζώτου αποφεύγεται η δηλητηρίαση του καταλύτη.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την καταλυτική αναμόρφωση είναι η αφυδρογόνωση ναφθενίων, ο ισομερισμός κανονικών παραφινών, ο αφυδροϊσομερισμός των ναφθενίων, η αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών, η υδρογονοπυρόλυση και ο σχηματισμός κόκ. Ο σχηματισμός του κόκ μειώνει την ενεργότητα του καταλύτη. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περίπου 500°C και σχετικά χαμηλή πίεση (4-15 bar).

Πίνακας 1: Αντιδράσεις Αναμόρφωσης

Αντιδράσεις Αναμόρφωσης Υδρογονανθράκων		
Αφυδρογόνωση Ναφθενίων		Ενδόθερμη Αντίδραση
Ισομερισμός κ-παραφινών		Εξώθερμη Αντίδραση
Αφυδροϊσομερισμός Ναφθενίων		Ενδόθερμη Αντίδραση
Αφυδρογονοκυκλίωση Παραφινών		Ενδόθερμη Αντίδραση
Υδρογονοπυρόλυση		Εξώθερμη Αντίδραση
Σχηματισμός Κόκ		Εξώθερμη Αντίδραση

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της καταλυτικής πυρόλυσης δημιουργεί προϊόντα με υψηλό αριθμό οκτανίου, αλλά επωφελείται περισσότερο η αντίδραση της πυρόλυσης. Με την πυρόλυση παράγονται μη επιθυμητά προϊόντα. Συνεπώς η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την απόδοση της αναμόρφωσης. Η μείωση της πίεσης προκαλεί την παραγωγή λιγότερου βενζολίου, ενώ ταυτόχρονα βελτιώνει τον αριθμό των αρωματικών. Εν μέρει η μικρή πίεση κατά την αναμόρφωση συμφέρει στην βελτίωση του Αριθμού Οκτανίου, αλλά δεν προστατεύει την ενεργότητα του καταλύτη, η οποία απειλείται από τον σχηματισμό του κόκ. Συνεπώς, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας επιλέγονται συναρτήσει των παραπάνω παραγόντων.

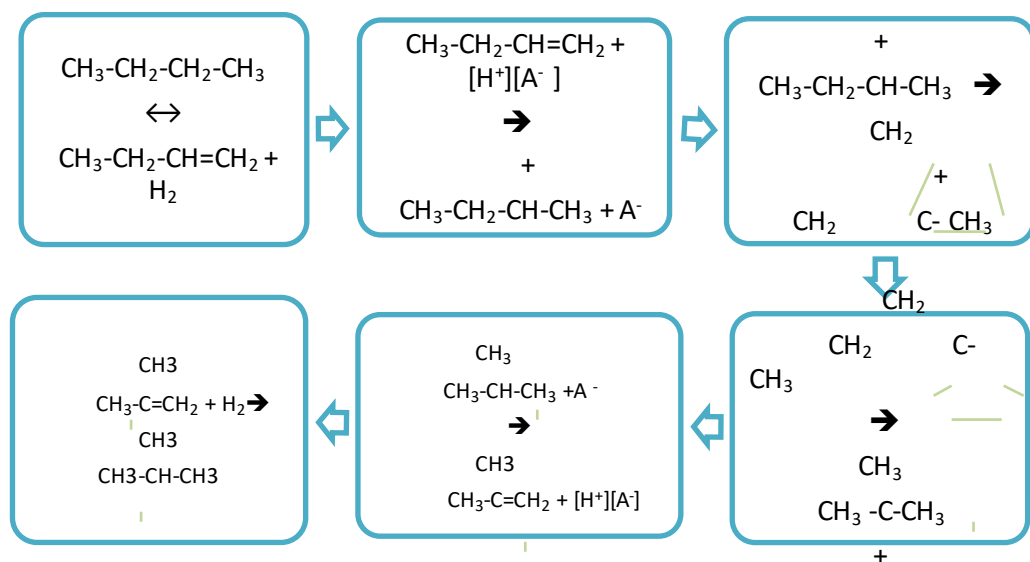
(Baerns, 2003) (Antos & Aitani, 2004)(Speight, 1999)(Speight, 2014)

Ισομερισμός

Ο ισομερισμός είναι μία διεργασία βελτίωσης του αριθμού οκτανίων των συστατικών της βενζίνης, μετατρέποντας τις ευθείες αλυσίδες των παραφινών σε διακλαδισμένες με τον ίδιο αριθμό ανθράκων, δηλαδή σε ισοπαραφίνες. Η τροφοδοσία της διαδικασίας του ισομερισμού είναι η ελαφριά νάφθα που προκύπτει από τον διαχωρισμό των ελαφριών κλασμάτων. Η ελαφριά νάφθα αποτελείται κυρίως από βουτάνιο, πεντάνιο και εξάνιο. Η αναμόρφωση της ελαφριάς νάφθας δεν συνίσταται λόγω δημιουργίας ανεπιθύμητων συστατικών. Πιο συγκεκριμένα το εξάνιο μετατρέπεται σε βενζόλιο, μέσω της αφυδρογονοκυκλίωσης. Αυτή η ένωση έχει μεγάλο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, διότι είναι αρκετά τοξική.

Υπάρχουν δύο είδη ισομερισμού, ο ισομερισμός του βουτανίου (C4) και του πεντανίου/εξανίου (C5/C6). Το προϊόν του πρώτου αποτελεί τροφοδοσία της διεργασίας της αλκυλίωσης. Η τροφοδοσία θα πρέπει να ξηραίνεται και να αποθειώνεται με μικρή ποσότητα υδροχλωρίου πριν την έναρξη του ισομερισμού, ώστε να μειώνονται οι πιθανότητες μόλυνσης του καταλύτη. Για τον ισομερισμό του κανονικού βουτανίου, η τροφοδοσία εισέρχεται στον πρώτο αντιδραστήρα, ο οποίος λειτουργεί σε θερμοκρασιακό εύρος 230-340°F σε πίεση 200-300 psi, και στη συνέχεια στον δεύτερο αντιδραστήρα, ο οποίος λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για να επιτευχθούν συνθήκες ευνοϊκότερες για την παραγωγή συστατικών υψηλότερου βαθμού οκτανίου. Τα προϊόντα διαχωρίζονται στα κανονικά βουτάνιο και σε αυτά που έχουν ισομεριστεί. Κατά τον ισομερισμό των συστατικών με πέντε και με έξι άνθρακες, στον πρώτο αντιδραστήρα υδρογονώνονται το βενζόλιο και οι ολεφίνες και στη συνέχεια οδηγούνται προς τον επόμενο αντιδραστήρα για τον ισομερισμό τους. Τα προϊόντα διαχωρίζονται από το υδρογόνο και αφού οδηγηθούν στον σταθεροποιητή είναι έτοιμα να αναμειχθούν με άλλα συστατικά για να δημιουργήσουν το μίγμα της βενζίνης.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον ισομερισμό των παραφινών είναι οι παρακάτω.



Εικόνα 1: Αντιδράσεις Ισομερισμού

Ο ισομερισμός είναι εξώθερμη αντίδραση διπλής κατεύθυνσης.

n-παραφίνες \leftrightarrow i-παραφίνες

Η μετατροπή των κανονικών παραφινών δεν είναι πλήρης σε ισοπαραφίνες. Ο βαθμός μετατροπής δεν εξαρτάται από την πίεση, αλλά επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Η αντίδραση κατευθύνεται προς την δεξιά μεριά σε χαμηλές τιμές θερμοκρασιών. Ωστόσο, σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος ο ρυθμός αντίδρασης θα μειωθεί. Για αυτό το λόγο κρίνεται

απαραίτητη η συμμετοχή πολύ δραστικού καταλύτη. Ο συνδυασμός πολύ ενεργού καταλύτη και χαμηλών θερμοκρασιών είναι επιθυμητός από οικονομικής πλευράς. Το ποσοστό της μετατροπής βρίσκεται στα επίπεδα 40-60% της αρχικής τροφοδοσίας.

Υπάρχουν δύο είδη καταλυτών ισομερισμού. Ο όξινος χαρακτήρας του καταλύτη βοηθά στο βήμα της πρωτονίωσης της υδρογονανθρακικής ένωσης και στην καταστροφή του δακτυλίου που εμφανίζεται σε ενδιάμεσο βήμα κατά τον ισομερισμό των παραφινών. Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά Καταλυτών Ισομερισμού

Λειτουργία	Pt/AlCl ₃	Pt/Zeolite
Θερμοκρασία (°C)	120-180	250-270
Πίεση (bar)	20-30	15-30
Ταχύτητα Χώρου (h ⁻¹)	1-2	1-2
H ₂ /HC (mol/mol)	0,1-2	2-4
RON Προϊόντος	83-84	78-80

Ο καταλύτης από χλωριούχο αργίλιο είναι πιο ενεργός και αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα, εφόσον λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που συμφέρουν στην μετατροπή των παραφινών σε διακλαδισμένα ισομερή και τα προϊόντα του ισομερισμού παρουσία του έχουν υψηλότερο Αριθμό Οκτανίου.

(Meyers, 1996)(Mohamed et al., 2017) (Gary, James Handwerk, Glenn Kaiser, 2007) (Λόης et al., 2014)

Καταλυτική Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι διεργασία μετατροπής συστατικών μεγάλου αριθμού ανθράκων σε συστατικά με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα και μετατροπής συστατικών με χαμηλό αριθμό οκτανίου σε μόρια με υψηλό. Η πυρόλυση είναι διεργασία διυλιστηρίου που χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τις θερμικές και τις καταλυτικές.

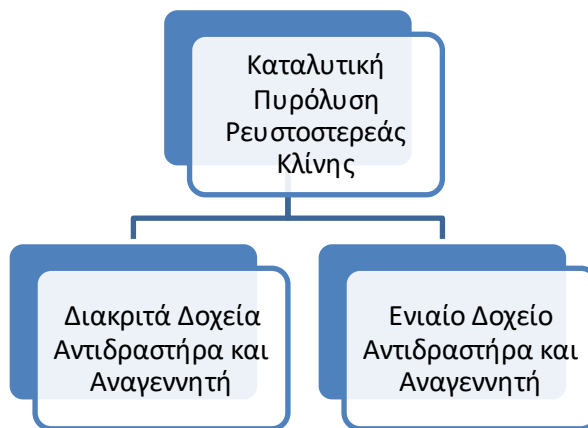
Οι καταλυτικές πυρολυτικές διεργασίες έχουν μεγαλύτερο αριθμό εφαρμογών από τις θερμικές διεργασίες, εφόσον τα προϊόντα αυτών είναι πιο σταθερά και με καλύτερες ιδιότητες. Αναλυτικότερα, στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται τα πλεονεκτήματα της καταλυτικής πυρόλυσης σε σχέση με την θερμική.

Πίνακας 3: Διαφορές Θερμικής και Καταλυτικής Πυρόλυσης

Θερμική Πυρόλυση	Καταλυτική Πυρόλυση	Πλεονέκτημα Καταλυτικής Πυρόλυσης
Υψηλότερη παραγωγή C1 και C2	Υψηλότερη παραγωγή C3 και C4	<ul style="list-style-type: none"> Περισσότερο διακλαδισμένες αλυσίδες Τροφοδοσία για αλκυλίωση και πολυμερισμό
Ρωγμή μέσα στην πλευρική ομάδα	Ρωγμή δίπλα από τον δακτύλιο	<ul style="list-style-type: none"> Σχηματισμός περισσότερων αρωματικών

Ναφθένια διασπώνται με πιο αργό ρυθμό από τις παραφίνες	Ναφθένια διασπώνται με ίδιο ρυθμό με τις παραφίνες	<ul style="list-style-type: none"> • Σχηματισμός περισσότερων διακλαδισμένων αλυσίδων
Υψηλότερη Θερμοκρασία Πυρόλυσης	Χαμηλότερη Θερμοκρασία Πυρόλυσης	<ul style="list-style-type: none"> • Χαμηλότερη παραγωγή Διολεφινών • Μεγαλύτερη σταθερότητα σε οξείδωση των συστατικών βενζίνης
Αργή αλλαγή διπλού δεσμού και μεταφορά ιόντος υδρογόνου κατά την πυρόλυση	Γρηγορότερη αλλαγή διπλού δεσμού και μεταφορά ιόντος υδρογόνου κατά την πυρόλυση	<ul style="list-style-type: none"> • Μικρότερη ποσότητα σχηματισμού αρωματικών από αλειφατικών ενώσεων

Οι διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, είτε ως κινητή κλίνη (TCC) είτε ως ρευστοποιημένη κλίνη (FCC) είτε ως σταθερή κλίνη (HCC). Επικρατεί πλέον μόνο η δεύτερη κατηγορία καταλυτικής πυρόλυσης.



Εικόνα 2: Κατηγορίες Καταλυτικής Πυρόλυσης Ρευστοστερεάς Κλίνης

Η τροφοδοσία της καταλυτικής πυρόλυσης είναι το gasoil ατμοσφαιρικής απόσταξης, το gasoil απόσταξης υπό κενό και απασφαλτωμένα έλαια. Περιέχει παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια, αρωματικά, άζωτο, θείο και μέταλλα. Το άζωτο και τα μέταλλα είναι ουσίες που δηλητηριάζουν τον καταλύτη της πυρόλυσης. Συνεπώς, η τροφοδοσία αναμειγνύεται με υδρογόνο ώστε να μειωθεί το ποσοστό του αζώτου και του θείου, χωρίς να επηρεαστούν η ποσότητα των ολεφινών και ο αριθμός οκτανίου της βενζίνης.

Η αντίδραση της πυρόλυσης είναι ενδόθερμη διεργασία. Ωστόσο, η διεργασία αναγέννησης του καταλύτη είναι εξώθερμη. Το εύρος των θερμοκρασιών του αντιδραστήρα για την καταλυτική πυρόλυση ρευστοστερεάς κλίνης είναι 475-510°C, ενώ το εύρος θερμοκρασιών του αναγεννητή είναι 650-815°C. Αντίστοιχα, το εύρος των πιέσεων για το σύστημα του αντιδραστήρα είναι 55-205kPa, ενώ για το σύστημα του αναγεννητή είναι 15-30kPa.

Η έναρξη της θερμικής πυρόλυσης στηρίζεται στην ύπαρξη ελεύθερων ριζών, που σχηματίζονται κατά την διάσπαση μορίων. Οι ελεύθερες ρίζες είναι εξαιρετικά ενεργά μόρια και μπορούν εύκολα να πάρουν μέρος σε σχάση ή πολυμερισμό. Οι αντιδράσεις που

λαμβάνουν χώρα κατά τη συγκεκριμένη διεργασία είναι αντιδράσεις διάσπασης των μορίων, ισομερισμού και μεταφοράς υδρογόνου.

Πίνακας 4 :Αντιδράσεις Καταλυτικής Πυρόλυσης

Κύριες Αντιδράσεις FCC	
Διάσπαση Μορίων	$R-C^+H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ $\rightarrow CH_3-CH=CH_2 + C^+H_2-CH_2-CH_2R$
Ισομερισμός	$CH_3-CH_2-C^+H-CH_2-CH_2R \rightarrow CH_3-C^+-CH-CH_2R$ $\begin{array}{c} \quad \\ H \quad CH_3 \\ \text{or} \\ C^+H_2-CH-CH_2-CH_2R \\ \\ CH_3 \end{array}$
Μεταφορά Υδρογόνου	$4C_nH_{2n} \rightarrow 3C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n-6}$ $\text{olefins} \rightarrow \text{paraffins} + \text{aromatic}$ $3C_nH_{2n} + C_mH_{2m} \rightarrow 3C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m-6}$ $\text{olefins} + \text{naphthene} \rightarrow \text{paraffins} + \text{aromatic}$

Λαμβάνουν χώρα και δευτερεύουσες αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, πολυμερισμού και δημιουργία κόκ στον αντιδραστήρα.

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στις σύγχρονες μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης είναι ο ζεόλιθος, λόγω υψηλής δραστηριότητας. Συνήθως, ο καταλύτης σε μορφή αιωρήματος κινείται ανάμεσα στον αναγεννητή και στον αντιδραστήρα για να επιτευχθούν υψηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς μάζας και ενέργειας.

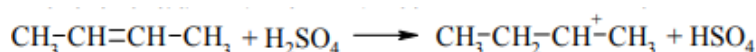
(Λόης et al., 2014)(Sadeghbeigi, 2012)

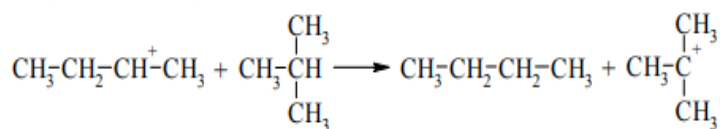
Αλκυλίωση

Η αλκυλίωση είναι μία αντίδραση ολεφινών με ισοβουτάνιο προς σχηματισμό ισοπαραφινών μεγάλου μοριακού βάρους. Κύριες πηγές ολεφινών είναι από διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης και εξανθράκωσης. Το ισοβουτάνιο προέρχεται από μονάδες υδρογονοπυρόλυσης, καταλυτικής πυρόλυσης, καταλυτικής αναμόρφωσης και ισομερισμού του κανονικού βουτανίου. Το ισοβουτάνιο χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη διεργασία, εφόσον είναι ένωση με χαμηλό αριθμό οκτανίου. Η συγκεκριμένη διαδικασία συντελεί στην μείωση της ποσότητας ολεφινών στο τελικό προϊόν βενζίνης, οι οποίες είναι ανεπιθύμητες λόγω αστάθειας και ρύπων στα καυσαέρια, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τον αριθμό οκτανίου των συστατικών της βενζίνης.

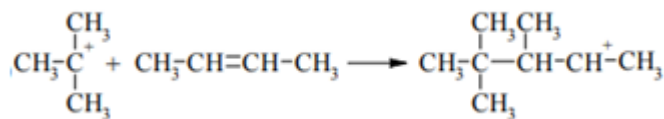
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία της αλκυλίωσης είναι:

- **Σχηματισμός τριτοταγούς βουτυλικού κατιόντος**

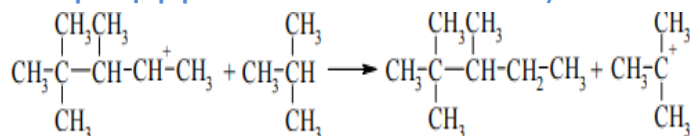




- Αντίδραση τριτογενούς κατιόντος με βουτένιο



- Αντίδραση τριμέθυλο πεντυλικού κατιόντος



Η αλκυλίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την παρουσία καταλυτών. Ωστόσο όταν η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες για να αποφευχθεί η δημιουργία παράπλευρων αντιδράσεων, όπως ο πολυμερισμός των ολεφινών χρησιμοποιούνται ως καταλύτες χλωριούχο αργίλιο, θειικό οξύ ή υδροφθόριο.

Η αντίδραση της αλκυλίωσης παρουσία του χλωριούχου αργιλίου απαιτεί υψηλή θερμοκρασία (50-280°C) και αρκετά μεγάλη πίεση (20-68 atm). Λόγω των οικονομικά ασύμφορων συνθηκών που απαιτεί το χλωριούχο αργίλιο, χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο οι όξινοι καταλύτες. Οι τελευταίοι λειτουργούν σε εύρος θερμοκρασιών από 1 έως 40°C και πιέσεων από 1 έως 10 atm.

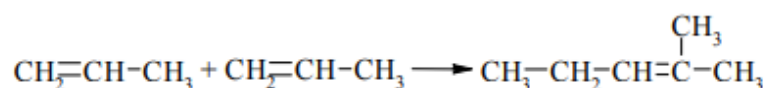
Το θειικό οξύ χρησιμοποιείται για την αλκυλίωση του προπενίου και των βαρύτερων ολεφινών εκτός από το βουτένιο. Η τροφοδοσία που περιέχει αιθένιο αντιδρά με το θειικό οξύ προς σχηματισμό οξίνου θειικού αιθυλίου. Το οξύ σχηματίζει γαλάκτωμα με τα αντιδρώντα και το γαλάκτωμα διατηρείται σε περιβάλλον με 50% οξύ. Η τροφοδοσία που περιέχει βουτένιο προκαλεί λιγότερη κατανάλωση οξέος σε σχέση με τις υπόλοιπες ολεφίνες, με αποτέλεσμα να διατηρείται το γαλάκτωμα του οξέος που σχηματίστηκε μέσω του αιθενίου και των αντιδρώντων. Το πρόβλημα αυτό εντείνεται κυρίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντιδραστήρων, κάτω από 5 °C. Συνεπώς, η χρήση του θειικού οξέος κρίνεται απαγορευτική για την αλκυλίωση του αιθενίου και του βουτενίου. Επιπλέον, η αντίδραση της αλκυλίωσης παρουσία του θειικού οξέος είναι περισσότερο ευαίσθητη στην αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα μειώνεται ο αριθμός οκτανίου από 1 έως και 3 μονάδες ανάλογα με την αποδοτικότητα της ανάμειξης αν μεταβληθεί η θερμοκρασία από τους -4°C στους 13°C. Σε θερμοκρασίες άνω των 21 °C, ο πολυμερισμός των ολεφινών είναι αρκετά σημαντικός, μειώνοντας την απόδοση της αλκυλίωσης. Το υδροφθόριο είναι ο επικρατέστερος καταλύτης, εφόσον δεν υπόκειται στους παραπάνω περιορισμούς, αν και η χρήση του αρκετά το κόστος εξοπλισμού.

(Λόης et al., 2014)(Καρώνης et al., 2011)

Διμερισμός

Το ισοεξένιο που αποτελεί ένα από τα συστατικά ανάμειξης για την παραγωγή της βενζίνης προέρχεται από την διεργασία διμερισμού. Το ισοεξένιο παράγεται από προπένιο, το οποίο υποβάλλεται σε διεργασία πολυμερισμού. Είναι καταλυτική διεργασία και ως καταλύτης χρησιμοποιείται αλκυλο αλουμίνιο. Η τροφοδοσία της συγκεκριμένης διεργασίας απαιτείται να εμφανίζει καθαρότητα 99% σε προπάνιο και προπένιο, λόγω κινδύνου καταστροφής του καταλύτη. Ο διμερισμός συναντάται σε ένα εύρος θερμοκρασιών 200 έως 220°C και πιέσεων 2760 έως 10340 kPa.

Η διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά την διεργασία του διμερισμού του προπενίου είναι:



Εικόνα 3: Αντίδραση Διμερισμού του Προπενίου

(Λόης et al., 2014)(Καρώνης et al., 2011)

Κεφάλαιο 2: Χαρακτηριστικά και Καύση Βενζινών

Παράγραφος 2.1: Κατηγορίες και Προδιαγραφές Βενζινών

Στην ελληνική αγορά διατίθενται διαφορετικά είδη βενζινών. Αυτά είναι η απλή αμόλυβδη βενζίνη (Unleaded 95 RON), η αμόλυβδη βενζίνη (Unleaded 98RON), η αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου (Super Unleaded 100 RON) και η βενζίνη με υποκατάστατο μολύβδου (LRP). Η τελευταία βενζίνη κυκλοφόρησε το 2002, όπου για περιβαλλοντικούς λόγους απαγορεύτηκε η χρήση του μολύβδου, διότι δηλητηρίαζε τους καταλυτικούς μετατροπείς που απαιτήθηκαν για τον περιορισμό των οξειδίων του αζώτου. Η αμόλυβδη βενζίνη πρέπει να ικανοποιεί τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN228:2008. Με βάση την τελευταία αναθεώρηση του προτύπου, EN228:2012 επιτρέπονται δύο κατηγορίες βενζινών. Η πρώτη διαθέτει μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2,7% w/w και η δεύτερη 3,7% w/w.

Στο εμπόριο κυκλοφορούν βενζίνες διαφορετικής κλάσης, ανάλογα με την εποχή για να μεγιστοποιείται η ασφάλεια, λόγω καιρικών συνθηκών. Η βενζίνη που κυκλοφορεί τους καλοκαιρινούς μήνες (1/5 έως 30/9) ανήκει στην Κλάση Α. Η βενζίνη που κυκλοφορεί τους χειμερινούς μήνες (1/11 έως 31/3) ανήκει στην Κλάση C. Τους μεταβατικούς μήνες Απρίλιο και Οκτώβριο κυκλοφορεί η βενζίνη Κλάσης C1.

Οι προδιαγραφές των διαφορετικών ειδών βενζίνης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Προδιαγραφές Βενζινών στην Ελληνική Αγορά (Προδιαγραφές Βενζινών Εργαστηρίου)

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ	95 RON	100 RON	LRP
RON	-	EN ISO 5164	95	100	96
MON	-	EN ISO 5163	85	87,5	85
Θείο,max	mg/ kg	EN ISO 20846, EN ISO 20884	10	10	10
Πυκνότητα (15°C)	kg/m ³	EN ISO 3675, EN ISO 12185	720-775	720-790	720-775
Κινιζαρίνη	mg/l	IP 298	3	0	0
Κάλιο	Ppm	IP 456	0	0	10-20
Χρώμα	-	Οπτικός Έλεγχος	Αχυρο - κίτρινο	Ανοιχτό Πρασίνο - κίτρινο	Πράσινο
Εμφάνιση	-	Οπτικός Έλεγχος	Φωτεινό και Διαυγές		
Οξειδωτική Σταθερότητα,min	Min	EN ISO 7536		360	
Κομμωδή, max	mg/ 100ml	EN ISO 6246		5	
Διάβρωση Χαλκού, max	-	EN ISO 2160		1	
Μόλυβδος,max	mg/l	EN 237		5	
Μαγγάνιο,max	mg/l	EN 16136		2	
Βενζόλιο,max	%v/v	EN 238, EN 12177, EN ISO 22854		1	
Αρωματικά,max	%v/v	EN 15553, EN ISO 22854		35	

Ολεφίνες,max	%v/v	EN 15553, EN ISO 22854	18
Οξυγόνο,max	%w/w	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	2,7 ή 3,7
Μεθανόλη, max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	3
Αιθανόλη,max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	5 ή 10
Ισοπροπυλική Αλκοόλη,max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	10 ή 12
Τριτοταγής Βουτυλική Αλκοόλη,max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	7 ή 15
Ισοβουτυλική Αλκοόλη,max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	10 ή 15
Αιθέρες, max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	15 ή 22
Άλλες Οξυγονούχες,max	%v/v	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854	10 ή 15
Τάση Ατμών ΚΛΑΣΗ Α	kPa	EN 13016-1	45-60
Τάση Ατμών ΚΛΑΣΗ C/C1	kPa	EN 13016-1	50-80
Απόσταξη στους 70 °C, ΚΛΑΣΗ Α	%v/v	EN ISO 3405	20-48 ή 22-50
Απόσταξη στους 70 °C, ΚΛΑΣΗ C/C1	%v/v	EN ISO 3405	22-50 ή 24-52
Απόσταξη στους 100 °C, ΚΛΑΣΗ Α	%v/v	EN ISO 3405	46-71 ή 46-72
Απόσταξη στους 100 °C, ΚΛΑΣΗ C/C1	%v/v	EN ISO 3405	46-71 ή 46-72
Απόσταξη στους 150 °C, min	%v/v, min	EN ISO 3405	75
Τέλος Απόσταξης,max	°C	EN ISO 3405	210
Υπολείμματα,max	%v/v	EN ISO 3405	2
Δείκτης Ατμόφραξης, ΚΛΑΣΗ Α,max		VLI= 10·VP+7·E70	-
Δείκτης Ατμόφραξης, ΚΛΑΣΗ C/C1,max		VLI= 10·VP+7·E70	1050 ή 1064

Παράγραφος 2.2: Ιδιότητες Βενζίνης

Κάθε συστατικό της βενζίνης διαθέτει τις δικές του ιδιότητες. Οι ιδιότητες της βενζίνης είναι επομένως συνάρτηση των ιδιοτήτων των συστατικών της, καθώς και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό.

Αντικροτικότητα Βενζινών

Η αντικροτικότητα των βενζινών είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες. Αυτή καθορίζει την αντοχή της μηχανής, την κατανάλωση των καυσίμων, την ισχύ του κινητήρα, τον θόρυβο και την εκπομπή των καυσαερίων. Το κτύπημα παρατηρείται όταν τα αέρια που δεν έχουν ακόμη αναφλεγεί και βρίσκονται μακριά από το μέτωπο της φλόγας αναφλέγονται. Όταν υπάρχει κτύπημα παρατηρείται έντονη διακύμανση της μέγιστης πίεσης καθώς και χαρακτηριστικός θόρυβος. Αυτές οι διακυμάνσεις στην πίεση διαδίδονται με την ταχύτητα του ήχου στον κύλινδρο και μπορεί να προκαλέσουν φθορές στα έμβολα, στην κεφαλή του κυλίνδρου και στα ελαστικά παρεμβύσματα της κεφαλής.

Διάφορες θεωρητικές, εμπειρικές και πειραματικές μέθοδοι περιγράφουν την ποιότητα αυτανάφλεξης των βενζινών. Η θεωρητική προσέγγιση περιγράφεται μέσω της χημικής κινητικής της διαδικασίας αυτανάφλεξης με τη βοήθεια διαφόρων τύπων μηχανισμών αντίδρασης. Τα εμπειρικά μοντέλα χρησιμοποιούν βασικές εξισώσεις που προέρχονται από πειραματικά δεδομένα για να περιγράψουν την ποιότητα αυτανάφλεξης των καυσίμων κατά την καύση. Η πειραματική προσέγγιση βασίζεται στην σύγκριση της ποιότητας αυτανάφλεξης διαφόρων καυσίμων σε έναν δοκιμαστικό κινητήρα ή έναν θάλαμο σταθερού όγκου.

Οι επίσημες μέθοδοι προσδιορισμού της ποιότητας αυτανάφλεξης της βενζίνης, και συνεπώς της αντικροτικής ικανότητας της είναι η μέτρηση του Αριθμού Οκτανίου με την ερευνητική μέθοδο (RON) και με την μέθοδο κινητήρα (MON). Στο ισοόκτανιο που διαθέτει πάρα πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά δόθηκε η τιμή 100, ενώ στο κανονικό επτάνιο που έχει άσχημη συμπεριφορά η τιμή 0.

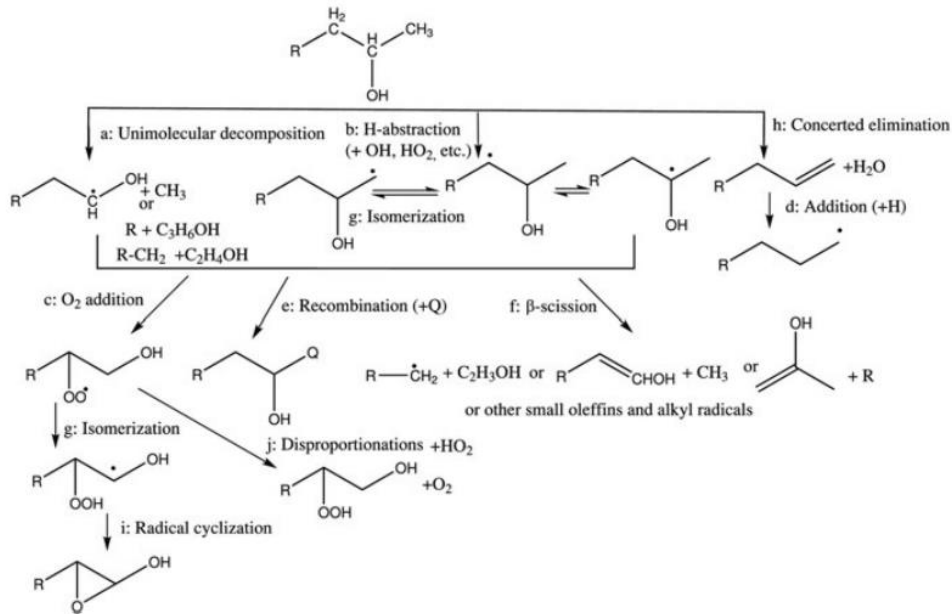
Η μέτρηση του RON, μέσω του Αμερικανικού Οργανισμού Δοκιμών και Υλικών (ASTM), γίνεται σε κινητήρα CFR που λειτουργεί με ταχύτητα 600 rpm, με θερμοκρασία εισαγωγής καυσίμου στους 49°C. Η μέτρηση του MON, μέσω του Αμερικανικού Οργανισμού Δοκιμών και Υλικών, πραγματοποιείται σε κινητήρα CFR που λειτουργεί με ταχύτητα 900 rpm και θερμοκρασία εισαγωγής του καυσίμου στους 149 °C. Μέσω του αριθμού RON και MON υπολογίζεται ο δείκτης αντικροτικότητας (AI).

$$AI = \frac{RON + MON}{2}$$

Εξίσωση 1: Υπολογισμός του Δείκτη Αντικροτικότητας

Στην Ευρώπη, έχει χρησιμοποιηθεί η κατανομή του αριθμού οκτανίου σε κλάσματα του καυσίμου. Μέσω αυτής της μεθόδου μελετάται κατά πόσο το καύσιμο έχει ομοιόμορφη αντικροτική ικανότητα σε όλη του τη μάζα.

Η αυτανάφλεξη συμβαίνει όταν ενέργεια απελευθερώνεται από αλυσιδωτές αντιδράσεις και προκαλεί εκθετική αύξηση της θερμοκρασίας στον κύλινδρο. Η αυτανάφλεξη ξεκινάει από αντιδράσεις ενεργοποίησης, κατά τις οποίες δημιουργούνται ρίζες από σταθερά είδη. Οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνονται κατά την διάρκεια της αυτανάφλεξης μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δέκα κατηγορίες, όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 4: Χημικές Αντιδράσεις κατά τη διάρκεια Αυτανάφλεξης

Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις είναι συνάρτηση της μοριακής δομής του καυσίμου, της πίεσης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης και της αναλογίας όγκου αέρα προς καύσιμο. Η ενέργεια που απελευθερώνεται από τη διάσπαση του δεσμού υδρογόνου με τον άνθρακα εξαρτάται από την θέση του άνθρακα. Η διάσπαση δεσμού άνθρακα-υδρογόνου, όταν ο άνθρακας είναι πρωτοταγής απελευθερώνει περισσότερο ποσό ενέργειας σε σχέση με ένα δευτεροταγές ή τριτοταγές άτομο άνθρακα. Έχει αναπτυχθεί εξίσωση υπολογισμού του αριθμού RON με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα σε συγκεκριμένη μοριακή δομή μέσω πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, χρησιμοποιώντας δεδομένα 58 υδρογονανθράκων.

$$RON_{calc} = (-9,13 \cdot C2 - 46 \cdot Cd) + (-4,13 \cdot Cn - 28 \cdot C2n) + 2,3 \cdot Cb + 107$$

(Maurya, 2017)

C2: Αριθμός δευτεροταγών ατόμων άνθρακα σε ευθεία αλυσίδα.

Cd:

Διαδική Μεταβλητή που η τιμή της είναι 0 αν ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της ευθείας

αλυσίδας είναι λιγότερος από 6. Σε αντίθετη περίπτωση η μεταβλητή παίρνει την τιμή ίση με 1.

Cn: Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στα ναφθένια.

C2n: Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στις παράπλευρες αλυσίδες των ναφθενίων.

Cb: Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στις αρωματικές ενώσεις.

Η αυτανάφλεξη του καυσίμου αυξάνεται, δηλαδή η τιμή του αριθμού RON μειώνεται, με την αύξηση των ατόμων άνθρακα στις ευθείες αλυσίδες, με την αύξηση του μεγέθους των ναφθενικών δακτυλίων και με την αύξηση των παράπλευρων υδρογονανθρακικών αλυσίδων στους ναφθενικούς δακτυλίους. Οι διακλαδισμένες υδρογονανθρακικές ενώσεις προσφέρουν μεγαλύτερο αριθμό RON στο καύσιμο, λόγω χαμηλότερης τάσης για αυτανάφλεξη. Οι ολεφίνες έχουν υψηλότερο αριθμό RON από τις παραφίνες με τον ίδιο αριθμό άνθρακα. Η σειρά κατάταξης της αντικροτικότητας των οργανικών ενώσεων είναι :

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

(Maurya, 2017)(Λόης et al., 2014)

Πτητικότητα Βενζινών

Η πτητικότητα των βενζινών είναι μία ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα για την ποιότητα της βενζίνης. Η βενζίνη αποτελείται από ένα πλήθος συστατικών που εξατμίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα περισσότερο πτητικά συστατικά εξατμίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τα λιγότερα πτητικά.

Η βενζίνη που αποτελείται από περισσότερο πτητικά συστατικά θερμαίνεται ευκολότερα, δημιουργεί λιγότερες αποθέσεις στη μηχανή, αλλά υπάρχει κίνδυνος μεγαλύτερων απωλειών καυσίμου. Η βενζίνη με χαμηλό σημείο βρασμού μπορεί να εξατμιστεί σε αντλίες καυσίμου ή σε σημεία που διαπερνάει το καύσιμο σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Ο ατμός προκαλεί μείωση της ροής του καυσίμου προς τον κινητήρα με αποτέλεσμα την απώλεια της ισχύος, την μη ομαλή λειτουργία του κινητήρα, ακόμα και τον πλήρη τερματισμό του.

Από την άλλη πλευρά η βενζίνη που αποτελείται από συστατικά, όχι και τόσο πτητικά δυσχεραίνει την διαδικασία έναρξης της καύσης και προκαλεί αποθέσεις καυσίμου στον κινητήρα. Τα καυσαέρια εκπομπής αυξάνονται, ενισχύοντας έτσι το περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Τα αποδεκτά όρια πτητικότητας των βενζινών μεταβάλλονται ανάλογα με την εποχή και την τοποθεσία. Για αυτό οι απαιτήσεις σχετικές με την πτητικότητα περιλαμβάνουν ένα φάσμα τιμών. Η υψηλή τάση ατμών των βενζινών βοηθάει στην έναρξη της διαδικασίας της καύσης και συντελεί στην αποδοτική λειτουργία του κινητήρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (σε χειμερινή περίοδο). Ωστόσο σε υψηλή ατμοσφαιρική πίεση η υψηλή τάση ατμών των βενζινών μπορεί να προκαλέσει την εξάτμιση της βενζίνης πριν την καύση, διακόπτοντας την ροή του καυσίμου. Η πτητικότητα των βενζινών μπορεί να αποδοθεί μέσω της τάσης ατμών, της καμπύλης απόσταξης, της αναλογίας ατμών/υγρού και του δείκτη ατμόφραξης.

Τάση Ατμών

Τάση ατμών ενός υγρού σε μία ορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η πίεση των ατμών του, όταν οι ατμοί και το υγρό βρίσκονται σε ισορροπία στη θερμοκρασία αυτή σε ένα κλειστό σύστημα. Η ισορροπία μεταξύ ατμών και υγρού επιτυγχάνεται όταν εξισώνεται η ταχύτητα εξάτμισης του υγρού με την ταχύτητα υγροποίησης του στον ίδιο περιβάλλοντα χώρο. Όταν τα συστατικά συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς, τότε έχουν μικρότερη τάση να αλλάξουν φάση, και συνεπώς και χαμηλή τάση ατμών.

Η τάση ατμών της βενζίνης μπορεί να υπολογιστεί μέσω της μεθόδου Reid Vapour Pressure σύμφωνα με το American Society for Testing Materials (ASTM D-323). Ένα δείγμα βενζίνης τοποθετείται σε θάλαμο, έτσι ώστε η αναλογία ατμών προς υγρό να είναι ίση με 4:1. Η απόλυτη πίεση στους 37,8 °C στο θάλαμο δείγματος αποτελεί την τάση ατμών του δείγματος. Ένα μέρος του υγρού δείγματος βενζίνης, έχει εξατμιστεί για να γεμίσει ο χώρος ατμού του δοχείου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το υγρό να χάσει μερικούς από τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες του και να μεταβληθεί η μοριακή δομή της υγρής βενζίνης. Συνεπώς, η πίεση που προσδιορίζεται με βάση τη μέθοδο κατά Reid θα είναι μικρότερη από την πραγματική τάση ατμών.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται μία σύγκριση μεταξύ των μεθόδων υπολογισμού της τάσης ατμών των βενζινών στους 37,8 °C και σε αναλογία ατμών προς υγρό ίση με 4:1.

ASTM Standard	Year	Test method	Scope and applicability	Vapor pressure range kPa (psi)	Sampling prep requirement	Result output	Sample size (chamber vol.)	Reproducibility /accuracy ‡ kPa (psi)
D323 Proc. A	1920-	Reid method, with prior sample cooling and air saturation	No oxygenates, except MTBE	35–100 (5.08–14.5)	Cooling to 0°C (32°F) and air saturation required	Reid Vapor pressure (RVP)	100 cc	5.2 (0.75)
D323 Proc. B	1920-	Reid method, semi-automatic	No oxygenates, except MTBE	35–100 (5.08–14.5)	Cooling to 0°C (32°F) and air saturation required	Reid Vapor pressure (RVP)	100 cc	4.5 (0.65)
*D4953 Proc. A	1989	Dry Reid method	Oxygenated gasoline	35–100 (5.08–14.5)	Cooling to 0°C (32°F) and air saturation required	Dry Vapor Pressure Equivalent (DVPE)	100 cc	5.52 (0.80)
*D4953 Proc. B	1989	Dry Reid method, semi-automatic	Oxygenated gasoline	35–100 (5.08–14.5)	Cooling to 0°C (32°F) and air saturation required	DVPE	100 cc	2.90–5.38 (0.42–0.78)

ASTM Standard	Year	Test method	Scope and applicability	Vapor pressure range kPa (psi)	Sampling prep requirement	Result output	Sample size (chamber vol.)	Reproducibility /accuracy ‡ kPa (psi)
*D5191	1991	Mini method, automatic, vacuum	Oxygenated gasoline	7–130 (1.02–18.85)	Cooling to 0°C (32°F) and air saturation required	Total chamber pressure – correlated to DVPE	1–10cc	2.87–3.65 (0.42–0.53)†
*D5482	1993	Mini method, automatic, atmospheric	Oxygenated gasoline	7–110 (1.02–15.95)	Cooling to 0°C (32°F) and air saturation required	Total chamber pressure – correlated to DVPE	1–10cc	2.69–4.14 (0.39–0.60)
*D6378	1999	Triple expansions	Oxygenated gasoline	7–150 (1.02–21.76)	No prior cooling or drying necessary	Total vapor pressure: VPx can be correlated to both DVPE and RVPE	5–15 cc	1.63 (0.24)

Εικόνα 5: Σύγκριση των μεθόδων υπολογισμού της τάσης ατμών της βενζίνης, <https://www.osti.gov/servlets/purl/1508515>

Εμπειρικά και θεωρητικά μοντέλα ανάμιξης είναι διαθέσιμα για την πρόβλεψη της τάσης ατμών ενός δείγματος βενζίνης. Μερικά από αυτά είναι :

- Μέθοδος Stewart
- Αλγόριθμος του Vazquesetal
- Μέθοδος αλληλεπίδρασης από τον Morris
- Εμπειρική μέθοδος της Chevron R.S
- Μέθοδος Haskell και Beavon
- Μέθοδος μοριακού υπολογισμού μέσου όρου RVP

Μέθοδος Stewart

Η μέθοδος Stewart είναι μία μέθοδο πρόβλεψης της πραγματικής τάσης ατμών σε μίγμα με μαθηματική προσομοίωση της διαδικασίας που ακολουθείται κατά τη δοκιμή Reid. Η προσέγγιση του Stewart χρησιμοποιεί δεδομένα σύστασης (όπως τη σύσταση της τροφοδοσίας και η πτητικότητα των συστατικών), θερμοδυναμικές σχέσεις και ένα σύνολο παραδοχών (δηλ. αγνοείται η παρουσία αέρα και υδρατμών, η απόλυτη πίεση λαμβάνεται σαν το RVP, τα πτητικά συστατικά υποτίθεται ότι έχουν την πυκνότητα των βουτανίων και τα μη πτητικά συστατικά υποτίθεται ότι έχουν τα θερμικά χαρακτηριστικά διόγκωσης του κανονικού οκτανίου). Στη συνέχεια ακολουθείται η επαναληπτική μέθοδος για την εύρεση της RVP του μίγματος.

Αλγόριθμος Vazquesetal

Ο Vazquesetal παρουσίασε ένα αλγόριθμο για τον υπολογισμό της RVP ανάμιξης, βασιζόμενος στην εργασία του Stewart. Η προσέγγιση αυτή διαφέρει από τη μέθοδο του Stewart στην καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιεί και απαιτεί να είναι γνωστή η μοριακή σύνθεση της τροφοδοσίας. Το σημαντικότερο λοιπόν μειονέκτημα των θεωρητικών προσεγγίσεων είναι ότι απαιτούν πολύπλοκους υπολογισμούς και επαναληπτικές μεθόδους.

Μέθοδος Αλληλεπίδρασης Morris

Η προσέγγιση με αλληλεπίδραση έχει επίσης εφαρμοστεί και στην RVP ανάμιξης από τον Morris. Το μοντέλο αυτό είναι της ίδιας μορφής με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε και για την πρόβλεψη του αριθμού οκτανίου ανάμιξης.

Μέθοδος Chevron R.S.

Μια εύχρηστη εμπειρική μέθοδος αναπτύχθηκε από τη Chevron Research Company, η μέθοδος με δείκτες ανάμιξης, που είναι γραμμική κατ' όγκο και εύκολα συνδυάζεται με τις άλλες συναρτήσεις ανάμιξης της βενζίνης. Σε αυτήν την προσέγγιση, τα RVP

προβλέπονται χρησιμοποιώντας τους δείκτες ανάμιξης τάσης ατμών κατά Reid (RVPI) όπου:

$$RVPI = RVP^{1,25}$$

Στην συνέχεια η τάση ατμών Reid του μίγματος υπολογίζεται από την σχέση:

$$RVP_{Blend} = RVP_{Blend} = \sum v_i (RVPI)_i$$

Όπου, v_i το κλάσμα όγκου του κάθε συστατικού

και RVP_i η τάση ατμών Reid κάθε συστατικού ανάμιξης

Μέθοδος Haskell and Beavon

Η μέθοδος Haskell and Beavon περιλαμβάνει τον ογκομετρικό υπολογισμό του μέσου όρου των RVP των συστατικών εκτός από εκείνους των βουτανίων που αντιμετωπίστηκαν διαφορετικά. Σε αυτή την προσέγγιση τα βουτάνια είναι ορισμένες μεταβλητές «τιμές τάσης ανάμιξης», που υπολογίστηκαν βασιζόμενοι στα RVP των βουτανίων και σε αυτά του αποβουτανιωμένου μίγματος (μίγμα με όλα τα συστατικά εκτός από τα βουτάνια).

Μέθοδος μοριακού υπολογισμού μέσου όρου RVP

Μία άλλη προσέγγιση χρησιμοποιεί το μοριακό υπολογισμό μέσου όρου (όχι ογκομετρικό) των RVP των συστατικών βασισμένη στη σύσταση του μίγματος. Εντούτοις, η μοριακή σύνθεση των βασικών συστατικών τροφοδοσίας μπορεί να μην είναι εύκολα διαθέσιμη.

Πίνακας 6: Τυπική Απόκλιση Θεωρητικών Μεθόδων Υπολογισμού Τάσης Ατμών.

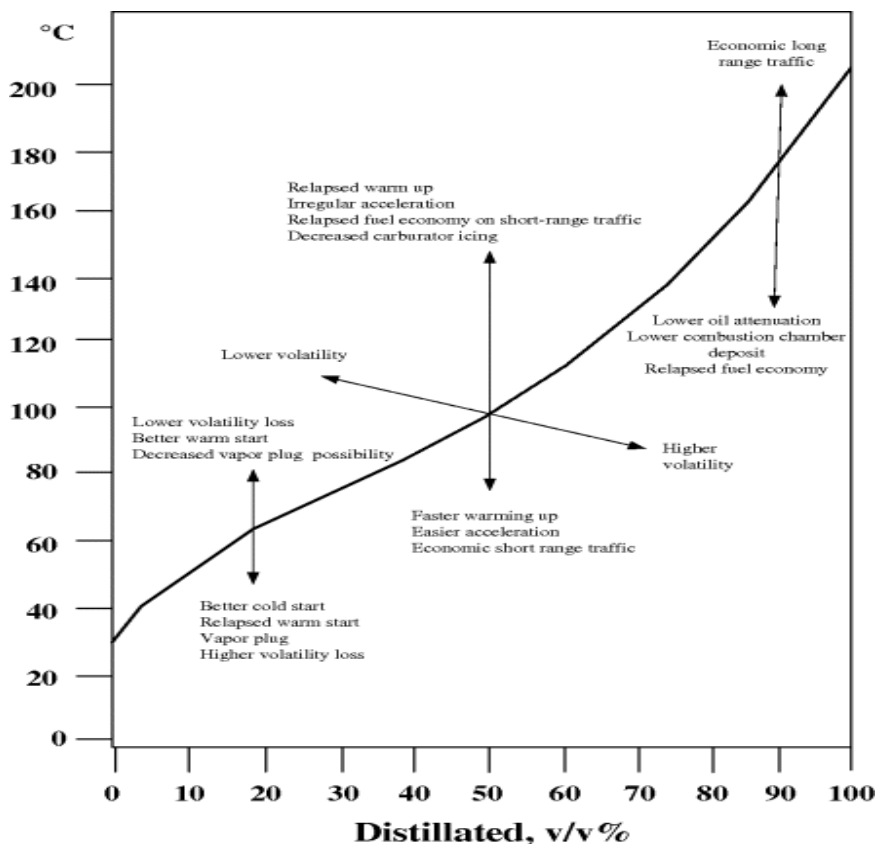
Θεωρητική Μέθοδος	Τυπική Απόκλιση
Stewart	0,76
Ideal Blending	1,30
Haskel and Beavon	1,01
Molar Average	1,17

(Λόης et al., 2014)(Stewart & Arnold, 2009)

Απόσταξη των Βενζινών

Η απόσταξη του αργού πετρελαίου έχει σκοπό την παραγωγή διάφορων πετρελαϊκών προϊόντων. Η βενζίνη αποστάζει σε μία σειρά θερμοκρασιών και όχι σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, εφόσον είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων, πολλοί από τους οποίους έχουν διαφορετικά σημεία βρασμού. Απόσταξη είναι μία διαδικασία διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος βασιζόμενη στα διαφορετικά σημεία βρασμού των συστατικών της τροφοδοσίας. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από την απόσταξη των δειγμάτων βενζίνης σχετίζονται με την προέλευση τους και είναι σημαντικά για την κατηγοριοποίηση των βενζινών και για τον έλεγχο νοθείας κατά την πώλησή τους.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απόσταξη των βενζινών είναι η ASTM D-86. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα. Ένα δείγμα βενζίνης 100ml βράζει σε ατμοσφαιρική πίεση και καταγράφονται οι θερμοκρασίες που αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά καυσίμου. Με βάση τα δεδομένα των θερμοκρασιών και των ποσοστών καυσίμου που έχουν μετατραπεί σε ατμό δημιουργείται ένα διάγραμμα, η καμπύλη απόσταξης. Παρακάτω εμφανίζεται μία τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης .



Εικόνα 6:Τυπική Καμπύλη Απόσταξης Βενζίνης

Οι καμπύλες απόσταξης δεν έχουν πάντα την ίδια μορφή. Για παράδειγμα υπάρχει περίπτωση τα συστατικά κάποιου είδους βενζίνης να αποστάζουν σε ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα η μορφή της καμπύλης απόσταξης να είναι μία πιο

πεπλατυσμένη καμπύλη. Η μη τυπικές καμπύλες απόσταξης της βενζίνης μπορεί να επηρεάσουν την συμπεριφορά της στον θάλαμο καύσης.

Πίνακας 7: Προβλήματα μη τυπικών Καμπυλών Απόσταξης

Είδος Πτητικότητας	Θερμοκρασιακό Εύρος	Υψηλότερη Θερμοκρασία από το όριο	Χαμηλότερη Θερμοκρασία από το όριο
Μετωπική	30-70 °C	<ul style="list-style-type: none"> Δύσκολη Ψυχρή Εκκίνηση 	<ul style="list-style-type: none"> Δύσκολη Θερμή Εκκίνηση Ατμόφραξη Υψηλές Απώλειες, λόγω εξάτμισης
Μέσου Κλάσματος	70-140 °C	<ul style="list-style-type: none"> Προβληματική Θέρμανση Δυσκολίες στην επιτάχυνση Κακή Οικονομία Καυσίμου για μικρές αποστάσεις 	<ul style="list-style-type: none"> Σχηματισμός Πάγου
Ουράς	140-200°C	<ul style="list-style-type: none"> Διάλυση στο Λιπαντικό Σχηματισμός Αποθέσεων 	<ul style="list-style-type: none"> Κακή Οικονομία Καυσίμου για Μεγάλες Αποστάσεις

Μέσα από τα δεδομένα που λαμβάνονται από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται ο δείκτης ατμόφραξης και ο δείκτης οδηγησιμότητας.

Πίνακας 8:Υπολογισμός Δείκτη Ατμόφραξης και Οδηγησιμότητας

	Τύπος	Όρια
Δείκτης Ατμόφραξης	$VLI = 10 \cdot VP + 7 \cdot (E_{70})$	800-1250
Δείκτης Οδηγησιμότητας	$DI = 1,5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90}$ (Εκφρασμένη σε °F)	< 1200-1250

(Λόης et al., 2014)(Plesu & Agachi, 2007) (Bajpai, 2013)(Letcher, 2007)

Άλλες Ιδιότητες Βενζινών

Σύσταση

Η σύσταση των βενζινών αναφέρεται σε συστατικά, των οποίων η περιεκτικότητά τους πρέπει να βρίσκεται κάτω από ένα καθορισμένο όριο, για περιβαλλοντικούς κυρίως λόγους. Η σύσταση των βενζινών στις διάφορες κατηγορίες υδρογονανθράκων γίνεται μέσω της μεθόδου EN 14517. Με βάση τη συγκεκριμένη μέθοδο, τεχνική χρωματογραφίας, μπορεί να δωθεί πλήρης διαχωρισμός της βενζίνης στα συστατικά της.

Η μέθοδος EN ISO 6246/ASTM D-381, μπορεί να προσδιορίσει τον αριθμό των κομμωδών ουσιών, που δημιουργούν προβλήματα αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Η συγκεκριμένη μέθοδος συνιστά την πραγματοποίηση εξάτμισης ενός δείγματος βενζίνης υπό ελεγχόμενες συνθήκες παροχής θερμότητας και στη συνέχεια έκπλυση του υπολείμματος με κανονικό επτάνιο. Οι κομμωδείς ενώσεις παράγονται από την οξείδωση και τον πολυμερισμό των ολεφινικών και των διολεφινικών ενώσεων της βενζίνης.

Περιεκτικότητα σε Θείο

Η περιεκτικότητα της βενζίνης σε θείο έχει ιδιαίτερη σημασία για την ποιότητα της βενζίνης, λόγω αποθέσεων που μπορεί να δημιουργήσει το θείο στον θάλαμο καύσης και για περιβαλλοντικούς λόγους. Η μέγιστη επιτρεπτή περιεκτικότητα θείου της βενζίνης ισούται με 10 mg/kg. Η περιεκτικότητα του θείου προσδιορίζεται μέσω της μεθόδου EN ISO 20846/ASTM D-5453, μέσω της οποίας η υπεριώδης ακτινοβολία ενεργοποιεί το SO₂, που παράγεται από την καύση. Στη συνέχεια, μετριέται η ένταση της ακτινοβολίας κατά την μετάβαση από την ενεργό κατάσταση στη συνήθη. Η περιεκτικότητα της βενζίνης σε θείο μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της μεθόδου EN ISO 20847/ASTM D-4294, κατά την οποία το δείγμα βενζίνης βομβαρδίζεται με ακτίνες X και μετράται η ακτινοβολία μετάπτωσης του ενεργού θείου στη συνήθη κατάσταση.

Περιεκτικότητα σε Νερό

Η ύπαρξη μορίων ελεύθερου νερού στο καύσιμο προκαλεί προβλήματα διάβρωσης, φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας και τάση για σχηματισμό πάγου. Η μέθοδος EN ISO 12937/ASTM D-6304, προσδιορίζει την περιεκτικότητα της βενζίνης σε νερό, μέσω κουλομετρικής τιτλοδότησης.

Σταθερότητα

Η σταθερότητα της βενζίνης στην οξείδωση εξαρτάται από την σύστασή της. Η μέθοδος που ελέγχει την σταθερότητα στην οξείδωση ενός δείγματος είναι η μέθοδος EN ISO 7536/ASTM D-525. Οι υδρογονανθρακικές κατηγορίες παρουσιάζουν αντίσταση στη οξείδωση με βάση την παρακάτω κατάταξη.

Αρωματικές Ενώσεις > Παραφινικές Ενώσεις > Ολεφινικές Ενώσεις > Διολεφινικές Ενώσεις.

Θειούχες, αζωτούχες ενώσεις και μεταλλικά στοιχεία εντείνουν την οξείδωση.

Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα φανερώνει την τάση του καυσίμου για φόρτιση από στατικό ηλεκτρισμό κατά την άντληση του καυσίμου. Η υψηλή αγωγιμότητα μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης σπινθήρα. Προσδιορίζεται μέσω της μεθόδου ISO 6297/ASTM D-2624.

Διαβρωτικότητα

Η διαβρωτικότητα της βενζίνης είναι μία από τις σημαντικές ιδιότητές της, διότι έχει μεγάλο αντίκτυπο στην δημιουργία φθορών στα εξαρτήματα, διευκολύνει την διαδικασία της

οξειδωσης και εντείνει το φαινόμενο της πρόκλησης αποθέσεων στον θάλαμο καύσης. Μετράται μέσω της μεθόδου EN ISO 2160/ ASTM D-130.

Θερμογόνος Δύναμη

Το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας της βενζίνης, ενώ οι υδρατμοί βρίσκονται σε υγρή φάση ονομάζεται ανώτερη θερμογόνος δύναμη. Προσδιορίζεται μέσω της μεθόδου ISO 1928/ ASTM D-240. Υπολογίζεται η κατώτερη θερμογόνος δύναμη, δηλαδή το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας της βενζίνης, ενώ οι υδρατμοί βρίσκονται σε αέρια φάση, μέσω του ποσού της ανώτερης θερμογόνου δύναμης.

Επιφανειακή Τάση

Η επιφανειακή τάση επηρεάζει την ροή της βενζίνης, εφόσον καθορίζει την αναρρόφηση από τον σωλήνα venturi για την υπερνίκηση της επιφανειακής τάσης. Η επιφανειακή τάση μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της μεθόδου ASTM D-3825.

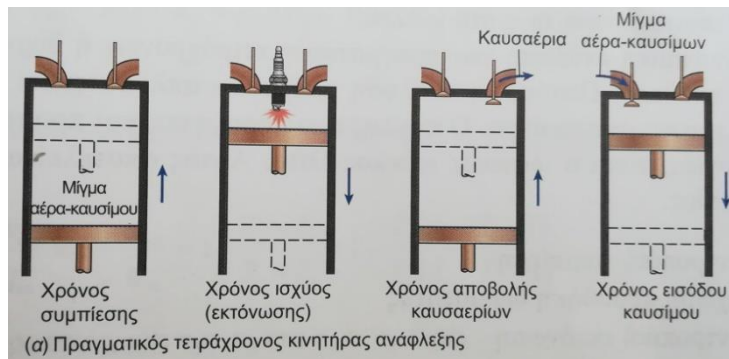
Ιξώδες

Το ιξώδες καθορίζει αν η ροή της βενζίνης είναι τυρβώδης ή όχι. Αν αυξηθεί υπερβολικά, η ροή σταματά να είναι τυρβώδης, δημιουργώντας προβλήματα στη ροή του καυσίμου, με αποτέλεσμα να δημιουργείται φτωχό μίγμα. Η κατάλληλη μέθοδος μέτρησης του ιξώδους της βενζίνης είναι η EN ISO 3104/ ASTM D- 445.

(Λόης et al., 2014)

Παράγραφος 2.3: Λειτουργία Βενζινοκινητήρα

Ο κύκλος Otto είναι ο ιδανικός κύκλος για παλινδρομικές μηχανές ανάφλεξης με σπινθήρα. Έλαβε το όνομά του από τον Nikolaus A. Otto, που κατασκεύασε με επιτυχία το 1876 στη Γερμανία μία τετράχρονη μηχανή, χρησιμοποιώντας τον κύκλο που προτάθηκε το 1862 από τον Γάλλο Beau de Rochas. Στις περισσότερες μηχανές ανάφλεξης με σπινθήρα το έμβολο εκτελεί τέσσερις πλήρεις διαδρομές, δηλαδή δύο μηχανικούς κύκλους, εντός του κυλίνδρου. Ο στροφαλοφόρος άξονας συμπληρώνει δύο περιστροφές για κάθε θερμοδυναμικό κύκλο. Οι μηχανές αυτές ονομάζονται τετράχρονες μηχανές εσωτερικής καύσης. Το παρακάτω σχήμα περιγράφει την διεργασία που πραγματοποιείται σε κάθε χρόνο.



Εικόνα 7: Περιγραφή διεργασιών σε κάθε χρόνο ενός τετράχρονου κινητήρα

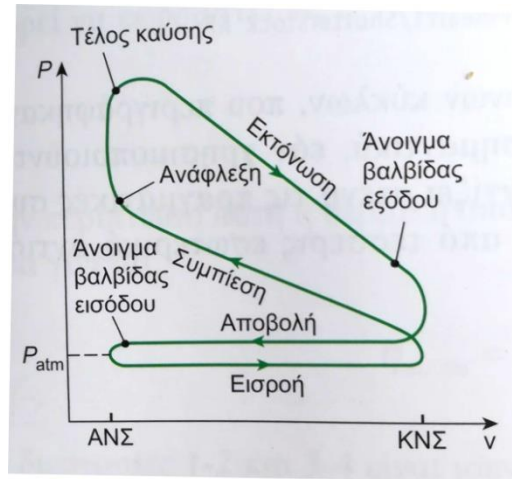
Χρόνος Συμπίεσης : Αμφότερες και οι δύο βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής είναι κλειστές και το έμβολο βρίσκεται στη χαμηλότερη θέση του (ΚΝΣ). Κατά τη διάρκεια της διαδρομής συμπίεσης, το έμβολο κινείται ανοδικά, συμπιέζοντας το μίγμα αέρα-καυσίμου. Λίγο πριν φτάσει το έμβολο στην υψηλότερη θέση του (ΑΝΣ), ο σπινθηριστής παράγει σπινθήρα και το μίγμα αναφλέγεται, αυξάνοντας την πίεση και τη θερμοκρασία του συστήματος.

Χρόνος Εκτόνωσης : Τα υψηλής πίεσης αέρια ωθούν το έμβολο προς τα κάτω και αυτό με τη σειρά του αναγκάζει τον στροφαλοφόρο άξονα να περιστραφεί, παράγοντας ωφέλιμο έργο εξόδου κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης ή της διαδρομής ισχύος. Λίγο πριν το τέλος της εκτόνωσης, ανοίγει η βαλβίδα εξαγωγής και τα καυσαέρια, η πίεση των οποίων είναι υψηλότερη της ατμοσφαιρικής, εξέρχονται του κυλίνδρου μέσω της βαλβίδας εξαγωγής. Με τον τρόπο αυτό, καθώς το έμβολο προσεγγίζει το ΚΝΣ, το μεγαλύτερο μέρος των καυσαερίων έχει ήδη εγκαταλείψει τον κύλινδρο.

Χρόνος Εξαγωγής : Τα εναπομείναντα καυσαέρια βρίσκονται σε χαμηλότερη πίεση στο ΚΝΣ. Τώρα το έμβολο μετακινείται και πάλι προς τα πάνω, αναγκάζοντας τα καυσαέρια να εξέλθουν διαμέσου της βαλβίδας εξαγωγής. Η πίεση μέσα στον κύλινδρο κατά τη διάρκεια της εξαγωγής είναι λίγο μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής.

Χρόνος Εισαγωγής : Το έμβολο μετακινείται προς τα κάτω για δεύτερη φορά, εισάγοντας φρέσκο μίγμα αέρα-καυσίμου διαμέσου της βαλβίδας εισαγωγής. Η πίεση μέσα στον κύλινδρο κατά τη διάρκεια της εισαγωγής είναι λίγο μικρότερη της ατμοσφαιρικής.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα P-V της τετράχρονης μηχανής με σπινθήρα.



Εικόνα 8: Διάγραμμα P-V της τετράχρονης μηχανής με σπινθήρα

(Çengel et al., 2019)(Λόης et al., 2014)

Κεφάλαιο 3: Οξυγονούχα Συστατικά

Τα οξυγονούχα συστατικά της βενζίνης είναι οι αλκοόλες, οι αιθέρες και μίγματα αυτών των δύο ενώσεων. Η σημασία τους είναι μεγάλη στην προσθήκη της βενζίνης, εφόσον αυξάνουν την αντικροτικότητα της, μειώνοντας ταυτόχρονα την εκπομπή οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον.

Η αύξηση αντικροτικότητας και κατά συνέπεια και του Αριθμού Οκτανίου της βενζίνης είναι ένα από τα καίρια ζητήματα βελτίωσης της. Στο παρελθόν τα αλκύλια του μολύβδου και άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη του επιθυμητού Αριθμού Οκτανίου της βενζίνης. Ωστόσο, η χρήση των αλκυλίων του μολύβδου περιορίζεται συνεχώς για περιβαλλοντικούς λόγους. Αν και αποτελούν τον οικονομικότερο τρόπο επίτευξης του Αριθμού Οκτανίου, η απαίτηση για την μείωση τους οφείλεται σε περιβαλλοντικούς λόγους. Η διεθνής απαίτηση μείωσης των οξειδίων του αζώτου, έκανε επιτακτική τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων, οι οποίοι δηλητηριάζονται από βαριά μέταλλα, όπως ο μόλυβδος. Οι άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως ενώσεις του μαγγανίου (Μέθυλο-Κυκοπενταδιένυλο-Τρικαρβονυλιούχο-Μαγγάνιο(MMT)), του σιδήρου (Δικυκλοπενταδιενυλιούχος Σίδηρος (Φερροκένιο)) προκαλούν προβλήματα αποθέσεων στον θάλαμο καύσης και τους σπινθηριστές, τοξικότητα, φθορές και η απόκτησή τους είναι μία διαδικασία οικονομικά ασύμφορη.

Οι αλκοόλες και οι αιθέρες έχουν αποδειχτεί αποτελεσματικές ενώσεις ως προς την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης και χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα, παρά το γεγονός ότι μειώνουν την θερμογόνο δύναμη του καυσίμου. Τα οξυγονούχα συστατικά αλληλεπιδρούν με τα υλικά κατασκευής του συστήματος τροφοδοσίας προκαλώντας φθορές. Ωστόσο, τα πλεονεκτήματα από την χρήση τους έναντι των υπολοίπων ενώσεων που αποσκοπούν στην βελτίωση του Αριθμού Οκτανίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9:Πλεονεκτήματα Οξυγονούχων ενώσεων έναντι αλκυλίων του μολύβδου και άλλων οργανομεταλλικών ενώσεων.

Πλεονεκτήματα Χρήσης Οξυγονούχων Ενώσεων
Μείωση Εκπομπών Μονοξειδίου του Άνθρακα
Μείωση Εκπομπών Άκαυστων Ενώσεων
Μείωση του Όζοντος στην Κατώτερη Ατμόσφαιρα
Δυνατότητα Παραγωγής από Ανανεώσιμες Πρώτες Ύλες

Οι κυριότερες ενώσεις αλκοολών και αιθέρων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Επιπλέον, ως πρόσθετα χρησιμοποιούνται και μίγματα αυτών των ενώσεων.

Πίνακας 10: Οξυγονούχα Συστατικά

Οξυγονούχα Συστατικά	
Αλκοόλες	Αιθέρες
Μεθανόλη (MeOH)	Μέθυλο-Τριτοταγής-Βουτυλαιθέρας(MTBE)
Αιθανόλη (EtOH)	Τριτοταγής-Άμυλο-Μεθυλαιθέρας(TAME)
Ισοπροπανόλη (IPA)	Αίθυλο-Τριτοταγής-Βουτυλαιθέρας(ETBE)
Τριτοταγής Βουτανόλη (TBA)	

(Λόης et al., 2014)(Dalena et al., 2017)

Παράγραφος 3.1: Αιθανόλη

Η αιθανόλη είναι ένα διαυγές, άχρωμο υγρό που εξατμίζεται εύκολα. Έχει βακτηριοκτόνο δράση και χρησιμοποιείται συχνά ως τοπικό απολυμαντικό. Χρησιμοποιείται ευρέως ως διαλύτης και συντηρητικό σε φαρμακευτικά παρασκευάσματα και ως το κύριο συστατικό των αλκοολούχων ποτών. Η αιθανόλη έχει αποδειχθεί χρήσιμη ως πρόδρομη ύλη για την σύνθεση άλλων ουσιών, ως καύσιμο για την παραγωγή θερμότητας και πρόσφατα ως καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο ηλεκτρικής ενέργειας, σε κυψέλες καυσίμου. Η άνυδρη βιοαιθανόλη έχει πρόσθετες εφαρμογές ως πρόγονος για άλλα χημικά προϊόντα, όπως ETBE, PET.

Ιδιότητες Αιθανόλης

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες της αιθανόλης, η μελέτη των οποίων είναι καίρια για την χρήση της ως καύσιμο.

Πίνακας 11:Ιδιότητες Αιθανόλης

Ιδιότητες Αιθανόλης	
Χημικός Τύπος	C ₂ H ₆ O
Μοριακό Βάρος (g/mol)	46,07
Εμφάνιση	Άχρωμο Υγρό, Ευδιάλυτο στο Νερό
Πυκνότητα στους 20°C (g/m ³)	0,789
Σημείο Βρασμού (°C)	78,37
Τάση Ατμών στους 20°C (kPa)	5,95
Ιξώδες στους 20°C (Pa *s)	0,0012
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	13-14
Σημείο Αυτανάφλεξης (°C)	363
Σημείο Τήξης (°C)	-114
Διπολική Ροπή (D)	1,69
Διαλυτότητα στο Νερό στους 20°C (g/l)	Ανάμιξη σε κάθε αναλογία

Η χαμηλή τάση ατμών της αιθανόλης αποτελεί ένα κομβικό σημείο για την μελέτη της επίδρασης της στην τάση ατμών της τελικής μορφής βενζίνης, κατόπιν ανάμιξής βενζίνης με

αιθανόλη. Επιπλέον, αξίζει να παρατηρηθεί η τιμή του σημείου βρασμού της αιθανόλης, εφόσον αυτή επηρεάζει αρκετά την πτητικότητα της βενζίνης.

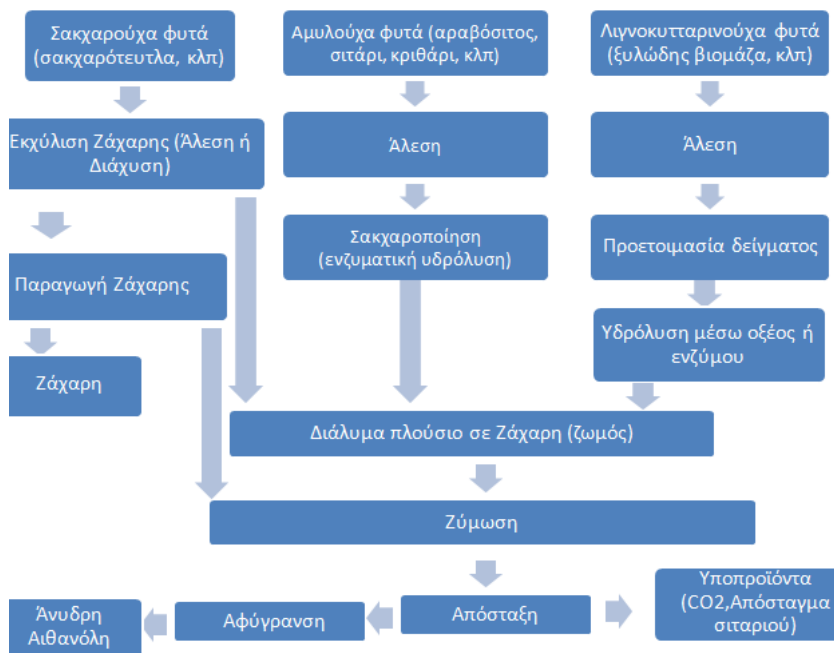
Η αιθανόλη σε σχέση με τα υπόλοιπα οξυγονούχα συστατικά έχει ορισμένα πλεονεκτήματα, που την καθιστούν ως το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πρόσθετο της βενζίνης. Περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό το οξυγόνο, με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερη ποσότητα εισαγωγής στην βενζίνη. Σε σχέση με την μεθανόλη, η αιθανόλη είναι λιγότερο υγροσκοπική, δηλαδή απορροφά λιγότερη ποσότητα νερού, έχει μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη. Ωστόσο, το πιο σημαντικό πλεονέκτημα της αιθανόλης σε σχέση με την μεθανόλη είναι ότι εμφανίζει μικρότερο ποσοστό τοξικότητας.

(Λόης et al., 2014)(Cardona et al., 2010)

Παραγωγή Αιθανόλης

Η Βιοαιθανόλη παράγεται μέσω της διαδικασίας της ζύμωσης, σε αντίθεση με τον τρόπο παραγωγής της αιθανόλης συνθετικά μέσω των πετρελαιοχημικών πηγών.

Η αιθανόλη παράγεται από τη ζύμωση των σακχάρων. Τα απλά σάκχαρα είναι η πρώτη ύλη και ένα ένζυμο, η ζυμάση μετατρέπει τα απλά σάκχαρα σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Η παραγωγή αιθανόλης βασίζεται σε δύο κυρίως διεργασίες, ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη. Περιλαμβάνει τη ζύμωση ενός πλούσιου σε σάκχαρο υποστρώματος ακολουθούμενο από την απόσταξη του ζυμωμένου διαλύματος. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης.



Εικόνα 9: Διαδικασία Παραγωγής Αιθανόλης

(Λόης et al., 2014)(Dalena et al., 2017)

Επίδραση της Αιθανόλης στην Βενζίνη

Τα μίγματα βενζίνης και αιθανόλης αυξάνουν την εκπομπή φορμαλδεΐδης, ακεταλδεΐδης και ακετόνης 5,12 έως 13,8 φορές περισσότερο σε σχέση με το καύσιμο που δεν περιέχει αιθανόλη. Ωστόσο, η περιβαλλοντική καταστροφή λόγω μεγαλύτερης εκπομπής αλδευδών είναι μικρότερη από την περιβαλλοντική επιβάρυνση λόγω εκπομπής πολυκυκλικών αρωματικών, που οφείλεται στην καύση των υδρογονανθράκων.

Η αιθανόλη έχει λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης 2,6 φορές μεγαλύτερη από την βενζίνη, και έτσι η θερμοκρασία πρόσληψης του καυσίμου είναι μικρότερη και αυξάνεται η ογκομετρική απόδοση του κινητήρα. Αυτή η ιδιότητα προκαλεί μείωση της ικανότητας ψύξης του κινητήρα, επειδή οι αλκοόλες απαιτούν περισσότερη θερμότητα για να εξατμιστούν από ότι η βενζίνη, ώστε να δημιουργηθεί η κατάλληλη αναλογία μίγματος αέρα-καύσιμο για την καύση. Έτσι, δυσχεραίνεται η ευκολία εκκίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του αρχικού κλάσματος του καυσίμου σε οξυγονούχο.

Η στοιχειομετρική αναλογία αέρα προς αιθανόλη για την πλήρη καύση του καυσίμου της αιθανόλης είναι μικρότερη σε σχέση με την στοιχειομετρική αναλογία καύσης της βενζίνης χωρίς αιθανόλη. Συνεπώς, απαιτείται λιγότερη ποσότητα αέρα για την πλήρη καύση.

Η προσθήκη της αιθανόλης στα μίγματα βενζίνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του Αριθμού Οκτανίου. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξυγονούχα πρόσθετα η αιθανόλη προσφέρει την μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οκτανίου.

Έχει παρατηρηθεί μείωση των αποθέσεων στην κεφαλή του κυλίνδρου και στις βαλβίδες, μειώνοντας έτσι τις φθορές στον θάλαμο καύσης.

Η καθαρή αιθανόλη έχει τάση ατμών κατά Reid ίση με 15,6 kPa. Η τιμή της είναι αρκετά χαμηλή, αλλά όταν αναμειχθεί με μείγμα βενζίνης προκαλεί αύξηση της τάσης ατμών. Αυτή η μεταβολή στην τάση ατμών του καυσίμου οφείλεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη έχει την τάση σχηματισμού αζεοτρόπων με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης. Αυτή η αύξηση της τάσης ατμών με την προσθήκη της αιθανόλης στην βενζίνη σημαίνει ότι αυξάνεται η συχνότητα εμφάνισης προβλημάτων θερμής οδηγησιμότητας υπό θερμές καιρικές συνθήκες, όπου είναι διαθέσιμη η επαρκής ποσότητα θερμότητας, ώστε να δημιουργηθούν ατμοί στο σύστημα εισαγωγής καυσίμου.

Η καμπύλη απόσταξης μεταβάλλεται με την χρήση αιθανόλης, λόγω σχηματισμού αζεοτρόπου ελαχίστου. Επηρεάζεται κυρίως το τμήμα της μετωπικής πτητικότητας. Ο λόγος ατμών/υγρού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία αυξάνει με την χρήση της αιθανόλης.

Η προσθήκη αιθανόλης στην βενζίνη προκαλεί μη γραμμική αύξηση του όγκου του τελικού μίγματος. Αυτό επιδρά στον υπολογισμό της πυκνότητας, η οποία εμφανίζει τιμή μικρότερη από αυτή που υπολογίζεται μέσω γραμμικής ανάμιξης.

Η αιθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμη με το νερό, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από την βενζίνη αν έλθουν σε επαφή μαζί του. Επέρχεται διαχωρισμός σε δύο στοιβάδες. Η πάνω στοιβάδα περιέχει μόνο βενζίνη και η κάτω το μίγμα νερού και αιθανόλης. Συνεπώς, μειώνεται ο Αριθμός Οκτανίου της βενζίνης, εφόσον απομακρύνεται από αυτή η αιθανόλη και η κάτω στοιβάδα έχει μικρότερη πυκνότητα από τη βενζίνη και εισέρχεται ευκολότερα στη δεξαμενή καυσίμου του οχήματος από το σύστημα διανομής του καυσίμου και μπορεί να τροφοδοτηθεί στον κινητήρα και να προκαλέσει την διακοπή της λειτουργίας του.

(Cardona et al., 2010) (Bajpai, 2013)

Παράγραφος 3.2: Αιθυλο-Τριτοταγής Βουτυλαιθέρας (ETBE)

Ο ETBE ανήκει στην κατηγορία των βιοκαυσίμων. Πρόκειται για ένα διαυγές, άχρωμο ή ελαφρώς κίτρινο υγρό οργανικής βάσης, το οποίο διαθέτει χαρακτηριστική μυρωδιά αιθέρα. Ο ETBE χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1992 στην Γαλλία, στα πλαίσια της κατάργησης πρόσθετων που περιείχαν μόλυβδο. Ο ETBE μπορεί να χρησιμεύσει ως βιώσιμο βιοκαύσιμο λόγω των βιώσιμων πρώτων υλών παραγωγής του. Οι αιθέρες προτιμώνται περισσότερο από τις αλκοόλες για την ανάμιξη με την βενζίνη, λόγω της χαμηλής τάσης ατμών του τελικού καυσίμου και της μη δημιουργίας αζεοτρόπων με την βενζίνη.

(Λόης et al., 2014)

Ιδιότητες ETBE

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ιδιότητες του ETBE, η μελέτη των οποίων είναι αρκετά σημαντική, λόγω της χρήσης του στα καύσιμα.

Πίνακας 12: Ιδιότητες ETBE

<https://www.helpe.gr/userfiles/8a53b155-76e9-4d45-9773-a27000e44a36/etve-perilipsi-gps.pdf>

Ιδιότητες ETBE	
Μοριακός Τύπος	C ₆ H ₁₄ O
Μοριακό Βάρος (g mol ⁻¹)	102,18
Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	39
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	36,2
Φυσική Κατάσταση	Υγρό
Χρώμα	Ανοιχτό Κίτρινο
Οσμή	Χαρακτηριστική

Πυκνότητα στους 15°C (g/cm ³)	0,75
Σημείο Βρασμού (°C)	73,1
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	-19
Κίνδυνος Εκρήξεως	Δεν έχει εκρηκτικές ιδιότητες
Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης (°C)	392
Τάση Ατμών στους 25 °C (kPa)	17
Διαλυτότητα στο Νερό στους 20°C (g/l)	16,4
Κινηματικό Ιξώδες στους 20 °C (mm ² /s)	0,53
Συντελεστής Διανομής Αλκοόλης-Νερού στους 20°C (logKow)	1,48
Θερμοκρασία Έναρξης Απόσταξης κατά ISO 3405 (°C)	71,7
Τελικό Σημείο Απόσταξης κατά ISO3409 (°C)	79,4
Αζεότροπα με Βενζίνη	Όχι

Ο ΕΤΒΕ βοηθάει στην βελτίωση της ποιότητας του αέρα, διότι η παρουσία οξυγόνου στο μόριό του συμβάλλει στην μείωση των εκπομπόμενων ρυπαντών, δηλαδή πτητικών οργανικών ενώσεων και σωματιδίων. Είναι ουσία ελαφρύτερη από το νερό, αλλά μετρίως διαλυτό σε αυτό, ενώ οι ατμοί του είναι βαρύτεροι του αέρα. Με βάση το σημείο βρασμού και ανάφλεξης ταξινομείται στην κατηγορία των εύφλεκτων υγρών.

Τοξικολογικά δεδομένα για τον ΕΤΒΕ δείχνουν χαμηλή οξεία τοξικότητα μέσω του δέρματος, της εισπνοής και του στόματος. Παροδικές επιδράσεις στη λειτουργία του νευρικού συστήματος παρατηρούνται κατόπιν έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η ουσία απορροφάται άμεσα από το στόμα ή μέσω αναπνοής, αλλά η απορρόφηση μέσω του δέρματος εκτιμάται ότι είναι χαμηλή.

Ο ΕΤΒΕ είναι μη αναμίξιμο με το νερό και έτσι δεν διαχωρίζεται από την βενζίνη, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ανάμιξης της βενζίνης με την αιθανόλη.

Η τάση ατμών του μίγματος βενζίνης και ΕΤΒΕ δεν διαφέρει πολύ από την τιμή της τάσης ατμών που έχει η βενζίνη χωρίς χρήση οξυγονούχων. Αυτό το γεγονός αυξάνει αρκετά τη χρήση του ΕΤΒΕ στα διυλιστήρια, εφόσον βελτιώνεται η τιμή του Αριθμού Οκτανίου, χωρίς να επηρεάζεται η τάση ατμών αρκετά.

(Λόης et al., 2014)(de Menezes & Cataluña, 2008)

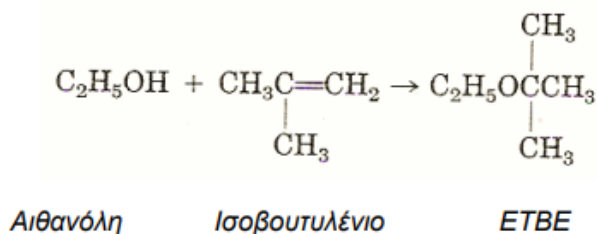
Παραγωγή ΕΤΒΕ

Η παραγωγή του ΕΤΒΕ προκύπτει από την εξώθερμη αντίδραση του ισοβουτυλενίου με την αιθανόλη. Για να αυξηθεί η παραγωγή του ΕΤΒΕ απαιτείται η λειτουργία του συστήματος αντίδρασης να βρίσκεται σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας και να υπάρχει περίσσεια αιθανόλης, ώστε να οδηγηθεί το σύστημα προς τα δεξιά, δηλαδή τα προϊόντα.

Ο ΕΤΒΕ δημιουργείται κατόπιν ανταλλαγής ιόντος και παρουσία όξινου καταλύτη ιονεναλλακτικής ρητίνης υπό συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας και πίεσης. Η διαδικασία

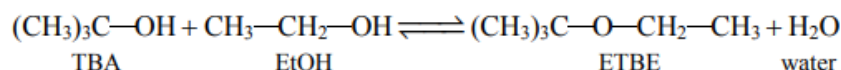
παραγωγής του ETBE, περιλαμβάνει την προετοιμασία του ισοβουτυλενίου, την αντίδραση προς σχηματισμό ETBE, τον καθαρισμό των προϊόντων και την ανάκτηση του ισοβουτυλενίου που δεν αντέδρασε και σχημάτισε αζεότροπο με το ETBE. Μία διαδικασία καταλυτικής απόσταξης συνδυάζει με τον πιο οικονομικό τρόπο τα βήματα της αντίδρασης προς σχηματισμό ETBE και του καθαρισμού των προϊόντων.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αντίδραση της αιθανόλης με το ισοβουτυλένιο.

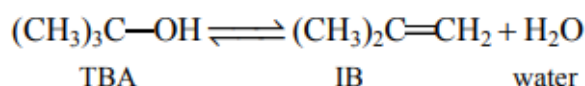


Εικόνα 10: Αντίδραση Παραγωγής του ETBE

Ο ETBE μπορεί να παραχθεί μέσω της αντίδρασης δύο αλκοολών, της τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης και της αιθανόλης. Αυτή η αντίδραση, όμως συνοδεύεται από μία μη αναστρέψιμη αντίδραση μετατροπής της τριτοταγούς βουτυλικής αλκοόλης σε νερό και ισοβουτυλένιο. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η αντίδραση παραγωγής του ETBE.



Εικόνα 11: Κύρια Αντίδραση Παραγωγής ETBE



Εικόνα 12: Παράπλευρη αντίδραση κατά την διαδικασία Παραγωγής του ETBE

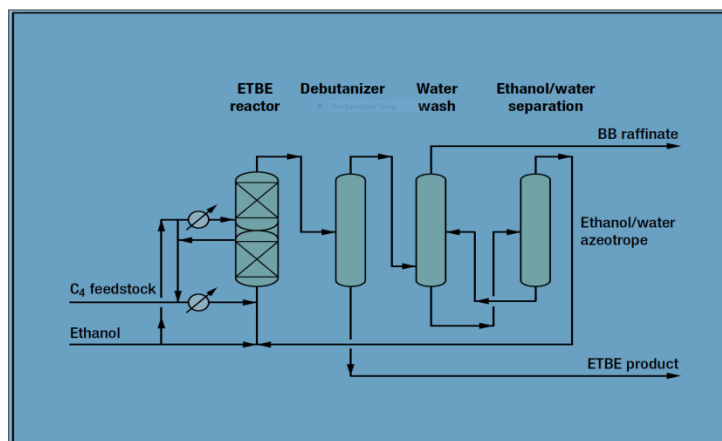
Το κόστος παραγωγής του ETBE είναι αρκετά μεγάλο, διότι κατά την αντίδραση της αιθανόλης με το ισοβουτυλένιο μεγάλο ποσοστό της αιθανόλης σχηματίζει αζεότροπο με το ETBE που σχηματίζεται. Η διαδικασία διαχωρισμού της αιθανόλης από το ETBE είναι μία αρκετά ασύμφορη οικονομικά διαδικασία για ένα διυλιστήριο.

(de Menezes & Cataluña, 2008)(Λόης et al., 2014)

Κόστος του ETBE

Η προθήκη του ETBE είναι αναγκαία στα δυαδικά μίγματα Αιθανόλης -Βενζίνης, εφόσον σταθμίζει την μεγάλη αύξηση της Τάσης Ατμών και αποτρέπει τον διαχωρισμό μεταξύ της Αιθανόλης και της Βενζίνης. Ωστόσο, το κόστος αγοράς του είναι αρκετά υψηλότερο από το κόστος της Αιθανόλης. Οι τιμές της Αιθανόλης και του ETBE για το τέλος του 2019 στην Ανατολική Μεσόγειο είναι 715 US\$/ton και 940 US\$/ton, αντίστοιχα.

Το κόστος παραγωγής του αυξάνει σημαντικά τα έξοδα ενός διυλιστηρίου, εφόσον η μετατροπή της Αιθανόλης σε ETBE πραγματοποιείται μέσω αντίδρασης σε ισόθερμο αντιδραστήρα και διαχωρισμό σε δύο αποστακτικές στήλες.



Εικόνα 13: Παραγωγή του ETBE

Επίδραση του ETBE στην Βενζίνη

Ο αριθμός οκτανίου του ETBE είναι αρκετά μεγάλος, δηλαδή περίπου 119 με βάση την μέθοδο ISO 5164. Η εισαγωγή του στην βενζίνη αναβαθμίζει την ποιότητα της. Η αύξηση που προκαλεί η προσθήκη ETBE ως οξυγονούχο πρόσθετο σε μία βενζίνη εξαρτάται από τη σύσταση του μίγματος βάσης σε μεγάλο βαθμό.

Η επίδραση του ETBE στην καμπύλη απόσταξης εμφανίζεται στην μεσαία περιοχή θερμοκρασιών και πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται μία μείωση των τιμών της θερμοκρασίας.

(Λόης et al., 2014)

Παράγραφος 3.3: Επίδραση Μίγματος Αιθανόλης και ETBE στην Βενζίνη

Ο ETBE και η αιθανόλη σχηματίζουν μεταξύ τους αζεότροπο. Το αζεότροπο εμφανίζει μία συμπεριφορά ανάμεσα σε αυτή που εμφανίζεται όταν προστεθεί η αιθανόλη ή ο ETBE μόνα τους. Επίσης, το αζεότροπο εμφανίζει πλεονεκτήματα έναντι της αιθανόλης στην μεταβολή της τάση ατμών και στην διαλυτότητα με το νερό, αλλά και έναντι της χρήσης μόνο ETBE ως προς την τιμή του Αριθμού Οκτανίου και το οικονομικό όφελος.

Ο ETBE μπορεί να θεωρηθεί ως σταθεροποιητής του μίγματος αιθανόλη-βενζίνη σχετικά με την τάση ατμών του. Η αύξηση της τάσης ατμών της βενζίνης, λόγω εισαγωγής της αιθανόλης, εξισορροπείται με την παρουσία του ETBE, που έχει την ικανότητα να μειώνει ελάχιστα την τάση ατμών της καθαρής βενζίνης. Συνεπώς, το τελικό προϊόν δεν είναι τόσο επικίνδυνο κατά την μεταφορά και αποθήκευση του, όσο στην περίπτωση χρήσης της αιθανόλης ως πρόσθετο.

Η ταυτόχρονη προσθήκη των δύο δεν προκαλεί ιδιαίτερες αλλαγές στην καμπύλη απόσταξης. Έχει παρατηρηθεί ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αζεοτρόπου που εισάγεται στην βενζίνη, μειώνεται σταδιακά η θερμοκρασία εξάτμισης.

Το πρόσθετο της αιθανόλης με τον ETBE όταν εισαχθεί στην βενζίνη, αποτρέπει την διάλυση της αιθανόλης στο νερό, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται ο σχηματισμός των δύο στοιβάδων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση που εισέρχεται στην βενζίνη μόνο αιθανόλη.

Η βενζίνη που ως πρόσθετο περιέχει το αζεότροπο αιθανόλης/ETBE παρουσιάζει μικρότερη εκπομπή οργανικών πτητικών ουσιών, σε σχέση με τη βενζίνη που περιέχει μόνο αιθανόλη. Τα ποσοστά εκπομπής των πτητικών οργανικών ενώσεων είναι περίπου ίσα με αυτά που εκπέμπονται από την καύση της βενζίνης που περιέχει ως πρόσθετο μόνο το ETBE.

Η εισαγωγή μίγματος αιθανόλης και ETBE στην βενζίνη συμφέρει από οικονομική άποψη, διότι αποφεύγεται το κόστος για τον διαχωρισμό αζεοτρόπου Αιθανόλης και ETBE κατά την αντίδραση παραγωγής του ETBE.

(de Menezes et al., 2006)

Παράγραφος 3.4: Δυνάμεις μεταξύ των Οξυγονούχων και Υδρογονανθρακικών Μορίων

Όλα τα ασύμμετρα μόρια μη υδρογονανθρακικών μορίων, όπως οι αλκοόλες και οι κετόνες είναι δίπολα, επειδή τα κέντρα των θετικών και αρνητικών φορτίων, εξαιτίας της ασυμμετρίας τους, δε συμπίπτουν. Τέτοια μόρια ονομάζονται πολικά. Όταν πολικά μόρια τοποθετηθούν κοντά, δηλαδή μόρια αιθανόλης, ETBE ή και των δύο αυτών ουσιών, θα

αναπτυχθούν ελκτικές και απωστικές δυνάμεις, ανάλογα με το σχετικό προσανατολισμό τους. Ο σχετικός αυτός προσανατολισμός επηρεάζεται από δύο αντίθετα φαινόμενα. Από μία πλευρά το ηλεκτρικό πεδίο των μορίων τείνει να τα στοιχίσει δημιουργώντας ισχυρές έλξεις. Από την άλλη πλευρά η κινητική τους ενέργεια τείνει να τα διασκορπίσει τυχαία στο χώρο. Αυτές οι δυνάμεις που αναπτύσσονται καλούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου (Van der Waals).

Όταν ένα μη πολικό μόριο, δηλαδή ένα υδρογονανθρακικό μόριο της βενζίνης, βρίσκεται κοντά σε ένα πολικό μόριο, δηλαδή μόριο της αιθανόλης ή του ΕΤΒΕ, το πολικό μόριο δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί μετατόπιση των ηλεκτρονίων του μη πολικού μορίου και συνεπώς επάγει ένα δίπολο πάνω σε αυτό. Η δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο μορίων είναι πάντα ελκτική. Αυτή η μορφή ελκτικών, φυσικών δυνάμεων ονομάζεται δυνάμεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου (Van der Waals).

Μεταξύ των υδρογονανθρακικών μορίων σχηματίζονται δυνάμεις διασποράς ή αλλιώς δυνάμεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων. Αυτά τα μόρια είναι στιγμιαία δίπολα, των οποίων οι διπολικές ροπές αλλάζουν ταχύτατα ως προς το μέγεθος και τη διεύθυνση και εμφανίζουν μηδενική μέση τιμή για ορισμένη χρονική περίοδο. Έτσι λοιπόν, αυτά τα στιγμιαία δίπολα οδηγούν σε αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων.

Τα μόρια της αιθανόλης περιέχουν ένα άτομο υδροξυλίου. Το οξυγόνο του υδροξυλίου έχει την τάση να αποσπά το ηλεκτρόνιο από το άτομο του υδρογόνου παρά να το μοιράζεται από κοινού με κάποιο δικό του. Έτσι, προκύπτει ένα άτομο οξυγόνου που έχει περισσότερα από τα δικά του ηλεκτρόνια και συνεπώς μπορεί να δράσει ως δότης ηλεκτρονίων ή δέκτης πρωτονίων, και ένα άτομο υδρογόνου, το οποίο έχει λιγότερα ηλεκτρόνια από τα δικά του μπορεί να δράσει ως δότης πρωτονίων ή δέκτης ηλεκτρονίων. Όταν τα μόρια αιθανόλης έρθουν αρκετά κοντά, οι ιδιότητες δέκτη ή δότη ηλεκτρονίων των ατόμων οξυγόνου και υδρογόνου στο υδροξύλιο οδηγούν στο σχηματισμό συμπλόκων δομών (aggregates) και στη δημιουργία του δεσμού υδρογόνου μεταξύ των μορίων. Αυτές οι σύμπλοκες δομές που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο είναι ασθενείς αλλά της ίδιας προέλευσης με τους χημικούς δεσμούς, για το λόγο αυτό και ονομάζονται χημικές δυνάμεις.

Ανάμεσα στα μόρια ηλεκτρονιοδοτών και ηλεκτρονιοδεκτών εμφανίζονται και άλλες ασθενέστερες δυνάμεις. Οι αρωματικές ενώσεις, δρώντας ως ηλεκτρονιοδότες, σχηματίζουν ασθενή σύμπλοκα με πολικούς διαλύτες, όπως το νερό.

(Tassios, 1993)

Ενότητα 2 : Πειραματική Διαδικασία

Κεφάλαιο 1: Τρόποι Μέτρησης Πειραματικών Δεδομένων

Παράγραφος 1.1: Μέτρηση Τάσης Ατμών

Η τάση ατμών των δειγμάτων μετρείται μέσω της συσκευής MINIVAP VPXpert της Grabner Instruments. Η συγκεκριμένη συσκευή μπορεί να μετρήσει αυτόματα την τάση ατμών των δειγμάτων βενζίνης, μέσω της μεθόδου EN 13016-1.



Εικόνα 14: Συσκευή MINIVAP VPXpert της Grabner Instruments

Η συσκευή μπορεί να προσδιορίσει την τάση ατμών των δειγμάτων σε συνθήκες κενού, καταναλώνοντας 10 ml δείγματος, αφού πρώτα επιλεγεί το πρόγραμμα της μεθόδου EN13016-1. Τα 7,5 ml χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του οργάνου, μέσω τριών εκπλύσεων. Το δείγμα βενζίνης αφού παρασκευαστεί αποθηκεύεται σε χώρο με θερμοκρασία -18°C . Όταν αποκτήσει και το δείγμα τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, απομακρύνεται από την κατάψυξη. Το δείγμα της βενζίνης θα πρέπει να καλύπτει το 70% του συνολικού όγκου του δοχείου. Στη συνέχεια, το δοχείο παραμένει ανοιχτό και αναδεύεται, ώστε το δείγμα να μετατραπεί σε κορεσμένο. Το σωληνάκι εισαγωγής του δείγματος της συσκευής τοποθετείται στο δοχείο με κατάλληλο τρόπο, ώστε να βρίσκεται βυθισμένο στο υγρό καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Στην οθόνη εμφανίζονται δύο μετρήσεις, η ASVP (Absolute Saturated Vapour Pressure) και η DVPE (Dried Vapour Pressure Equivalent) για τους $37,8^{\circ}\text{C}$. Η ASVP μετράται από την συσκευή μέσω της διαδικασίας μέτρησης, ενώ η DVPE προσδιορίζεται από τύπο μέσω της ASVP.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του οργάνου.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά της συσκευής MINIVAP VPXpert VPXpert της Grabner Instruments

Επαναληψιμότητα (kPa)	$0,388 \cdot X^{1/3}$ kPa X: Μέσος όρος των Μετρήσεων
Αναπαραγωγιμότητα (kPa)	$0,77 \cdot X^{1/3}$ kPa Μέσος όρος των Μετρήσεων

Παράγραφος 1.2 : Προσδιορισμός Χαρακτηριστικών Απόσταξης

Τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης μετρώνται μέσω της συσκευής MINIDIS ADXpert της Grabner Instruments. Η συγκεκριμένη συσκευή αναλύει τα στοιχεία της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση μέσω της μεθόδου ASTM D7344. Είναι κατάλληλη για να ορίσει τα χαρακτηριστικά της απόσταξης για ένα μεγάλο εύρος πετρελαϊκών προϊόντων.



Εικόνα 15: Συσκευή MINIDIS ADXpert της Grabner Instruments

Πρώτα επιλέγεται το 1 για το πρόγραμμα λειτουργίας του οργάνου, διότι με αυτό μπορούν να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης για τα δείγματα βενζίνης. Απαιτούνται περίπου 21 ml βενζίνης για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων από το μηχάνημα. Τα 15 ml χρησιμοποιούνται για την έκπλυση της συσκευής και περίπου 6 ml για τον προσδιορισμό των σημείων της καμπύλης απόσταξης.

Η κάψουλα που περιέχει τον πυρήνα βρασμού, αφού πρώτα ζυγιστεί στο ζυγό της συσκευής μέτρησης, τοποθετείται στο θάλαμο καύσης. Έπειτα από λίγα λεπτά και ύστερα από ενημέρωση μέσω της οθόνης το σωληνάκι εισαγωγής δείγματος της συσκευής στο δοχείο, με τρόπο τέτοιο ώστε να παραμείνει στο δείγμα καθ'όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

Στην οθόνη εμφανίζονται οι τιμές των απαραίτητων σημείων για τον σχηματισμό της καμπύλης της απόσταξης και το αρχικό και το τελικό σημείο βρασμού του δείγματος της βενζίνης (IBP,FBP).

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά της συσκευής MINIDIS ADXpert της Grabner Instruments

Επαναληψιμότητα (kPa)	2,22 %v/v
Αναπαραγωγιμότητα (kPa)	4,36 %v/v

Παράγραφος 1.3: Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Για να αναλυθεί το δείγμα της βενζίνης ποιοτικά και ποσοτικά χρησιμοποιείται η συσκευή GS 1000 Multi-Function Analyzer της Petrospec. Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στην απορρόφηση του μέσου υπέρυθρου φάσματος ακτινοβολίας από το δείγμα για την εκτίμηση των φυσικών ιδιοτήτων και της περιεκτικότητάς του στις διάφορες ενώσεις .



Εικόνα 16: Συσκευή GS 1000 Multi-Function Analyzer της Petrospec

Το δείγμα βενζίνης λαμβάνεται από την κατάψυξη και τουλάχιστον 5 ml μεταγγίζονται σε δοχείο της συσκευής και βιδώνεται με τον κατάλληλο τρόπο το πώμα, ώστε να είναι αεροστεγώς κλεισμένο. Η μετάγγιση του δείγματος της βενζίνης πρέπει να πραγματοποιηθεί σε απόσταση από τη συσκευή, για να μην επηρεαστεί ο αισθητήρας της συσκευής. Πριν εισαχθεί το δείγμα στο δοχείο, η συσκευή πρέπει να προθερμανθεί για τουλάχιστον 30 λεπτά και στη συνέχεια να πραγματοποιηθεί μία μέτρηση με δείγμα τροφοδοσίας το τολουόλιο, ώστε να καθαριστεί και να βαθμονομηθεί η συσκευή. Η διαδικασία της μέτρησης απαιτεί 3 λεπτά, εκ των οποίων το 1 είναι χρήσιμο για την άντληση του δείγματος και τα άλλα 2 για την μέτρηση των ιδιοτήτων του δείγματος. Έπειτα από ένα μικρό χρονικό διάστημα των 2 λεπτών στην οθόνη της συσκευής εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Η συσκευή αντιπαραβάλλει τα αποτελέσματα των μετρήσεων με αποτελέσματα μετρήσεων που είναι καταχωρημένα στην βιβλιοθήκη της και δίνει μία εκτίμηση της τιμής των μεγεθών.

Στο τέλος της μέτρησης εμφανίζονται οι τιμές του RON, MON, η πυκνότητα, η περιεκτικότητα του δείγματος σε Μεθανόλη, Αιθανόλη, MTBE, DIPE, ETBE, TAME, TBA, Ολικό Οξυγόνο, Ξυλόλιο, Τολουόλιο, Ολεφίνες, Κορεσμένα, Αρωματικά, Βενζόλιο και Μαγγάνιο.

Παράγραφος 1.4: Μέτρηση της πυκνότητας

Η πυκνότητα των δειγμάτων βενζίνης μετράται μέσω της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar. Η συσκευή προσδιορίζει την τιμή της πυκνότητας με βάση την μέθοδο EN ISO 12185. Η μέτρηση της πυκνότητας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού αναλυτή που χρησιμοποιεί έναν ταλαντούμενο σωλήνα σε σχήμα U και ένα σύστημα ηλεκτρονικής διέγερσης και μέτρησης της συχνότητας.



Εικόνα 17: Συσκευή SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar

Η διεξαγωγή της μέτρησης απαιτεί την χρήση 5ml δείγματος βενζίνης με κατάλληλη σύριγγα, κάθετα τοποθετημένη στο σημείο εισαγωγής του δείγματος. Οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκε η μέτρηση είναι από 0-15 °C. Όταν ολοκληρωθεί επιτυχώς η διαδικασία μέτρησης στην οθόνη εμφανίζονται οι τιμές της πυκνότητας, του δυναμικού ιξώδους και του κινηματικού ιξώδους.

Τα χαρακτηριστικά του οργάνου μέτρησης της πυκνότητας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer

Επαναληψιμότητα (kPa)	0,00046 g/ml (στους 15°C)
Αναπαραγωγιμότητα (kPa)	0,00177 g/ml (στους 15°C)

Κεφάλαιο 2: Σκοπός της Εργασίας

Η εισαγωγή των Οξυγονούχων στην Βενζίνη έχει καταστεί αναγκαία για περιβαλλοντικούς λόγους, με στόχο την μείωση της εκπομπής πτητικών οργανικών ενώσεων. Με βάση το πρότυπο EN 228 καθιερώθηκαν καινούργιες περιβαλλοντικές προδιαγραφές για τα καύσιμα του εμπορίου που χρησιμοποιούνται από οχήματα με κινητήρες επιβαλλόμενης ανάφλεξης. Η μέγιστη ποσότητα Αιθανόλης συναντάται σε ποσοστό 10%v/v και των Αιθέρων με 5 ή περισσότερα άτομα άνθρακα ανά μόριο σε ποσοστό 22%. Η αύξηση της τιμής της Τάσης των Ατμών και ο διαχωρισμός της Βενζίνης από το νερό, λόγω της προσθήκης της Αιθανόλης έστρεψαν το ενδιαφέρον της πετρελαϊκής βιομηχανίας προς την προσθήκη του Αίθυλο-τριτοταγούς βουτυλαιθέρα (ETBE). Η εισαγωγή του ETBE στην βενζίνη είναι μία οικονομικά ασύμφορη διεργασία, εφόσον απαιτείται διεργασία μετατροπής της Αιθανόλης σε ETBE. Η μετατροπή αυτή αυξάνει το πάγιο κόστος ενός διυλιστηρίου. Ταυτόχρονα αυξάνεται και το λειτουργικό κόστος του διυλιστηρίου εφόσον η ποσότητα του ETBE που καλύπτει ένα μέρος του απαιτούμενου Οξυγόνου είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την ποσότητα Αιθανόλης που καλύπτει το ίδιο ποσό Οξυγόνου. Έτσι λοιπόν, σημαντικό μέρος της έρευνας είναι αν το μίγμα Αιθανόλη-ETBE μπορεί να επιλύσει τις αστοχίες που εμφανίζονται από την προσθήκη μόνο της αιθανόλης ή μόνο του ETBE.

Η συγκεκριμένη εργασία μελετά μίγματα βενζίνης που περιέχουν ως Οξυγονούχο πρόσθετο, την Αιθανόλη, το ETBE και μίγμα αυτών των δύο σε τρεις διαφορετικές αναλογίες. Πιο συγκεκριμένα, οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε Υδρογονάνθρακες, Αιθανόλη και ETBE είναι οι παρακάτω.

Πίνακας 16: Ποσοστά ανάμειξης για παραγωγή τελικών δειγμάτων Βενζίνης

100% H/C	90% H/C	87% H/C	84,3% H/C	81,7% H/C	79,2% H/C
0% EtOH	10% EtOH	7,3% EtOH	4,7% EtOH	2,3% EtOH	0% EtOH
0% ETBE	0% ETBE	5,7% ETBE	11% ETBE	16 % ETBE	20,8% ETBE

Τα παραπάνω μίγματα μελετήθηκαν σχετικά με την Τάση Ατμών τους, τα χαρακτηριστικά της Καμπύλης της Απόσταξης και την Αντικροτικότητα τους. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να μελετήσει τον τρόπο που επηρεάζει η προσθήκη του μίγματος Αιθανόλη-ETBE τα χαρακτηριστικά της Βενζίνης και αυτές οι μεταβολές που θα προκληθούν να συγκριθούν με τις μεταβολές που προκαλούνται με την εισαγωγή μόνο της Αιθανόλης και μόνο του ETBE στα δείγματα της βενζίνης. Τα πειραματικά δεδομένα της Τάσης Ατμών στη συνέχεια θα συγκριθούν με τις θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών που θα ληφθούν από το ASPEN HYSYS V8.8.

Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στα μίγματα αποτελούνται από συνδυασμό πέντε διαφορετικών διυλιστηριακών ρευμάτων από το διυλιστήριο της Motor Oil. Αυτά τα διυλιστηριακά ρεύματα εμφανίζουν διαφορές ως προς τη σύστασή τους και πιο συγκεκριμένα ως προς την περιεκτικότητά τους σε ολεφίνες, αρωματικά, ναφθένια και

παραφίνες. Συνεπώς, στη συγκεκριμένη εργασία ένα αντικείμενο μελέτης είναι αν η μεταβολή της Πτητικότητας λόγω προσθήκης Αιθανόλης και ΕΤΒΕ διαφοροποιείται ανάλογα με την σύσταση της Βενζίνης σε Ολεφίνες και Αρωματικά. Προσδιορίζεται και μελετάται μόνο η τιμή των αρωματικών και των ολεφινών, διότι οι προδιαγραφές περιέχουν μόνο για αυτά τα δύο συστατικά της βενζίνης την μέγιστη τιμή τους. Η μέγιστη επιτρεπτή τιμή των αρωματικών και των ολεφινών είναι 35%v/v και 18% v/v αντίστοιχα, με βάση την απαίτηση του προτύπου EN 228.

Κεφάλαιο 3: Παρασκευή Δειγμάτων Βενζίνης

Το σύνολο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Τα διυλιστηρικά ρεύματα προήλθαν από το Διυλιστήριο της Motor Oil. Τα διυλιστηρικά ρεύματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω.

Πίνακας 17: Διυλιστηρικά Ρεύματα

Διυλιστηρικά Ρεύματα
Reformate -Κλάσμα Καταλυτικής Αναμόρφωσης Βαριάς Νάφθας (Ref)
Alkylate -Κλάσμα Αλκυλίωσης Ολεφίνων (Alk)
Isomate -Κλάσμα Ισομερισμού Ελαφριάς Νάφθας (Isom)
Fluid Catalytic Cracking -Κλάσμα Καταλυτικής Πυρόλυσης Προϊόντος Πυθμένα (FCC)
Dimate -Κλάσμα Πολυμερισμού Προπενίων (Dim)

Τα συστατικά αυτά φυλάσσονταν συνεχώς σε κλειστά δοχεία σε χαμηλή θερμοκρασία (-18 °C), ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια πτητικών ενώσεων. Εξετάστηκαν πέντε διαφορετικές αναλογίες των παραπάνω συστατικών. Για κάθε αναλογία εξετάστηκαν έξι διαφορετικά μίγματα που είχαν διαφορετική περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες, αιθανόλη και ΕΤΒΕ.

Πίνακας 18: Σύσταση Μιγμάτων Υδρογονανθράκων

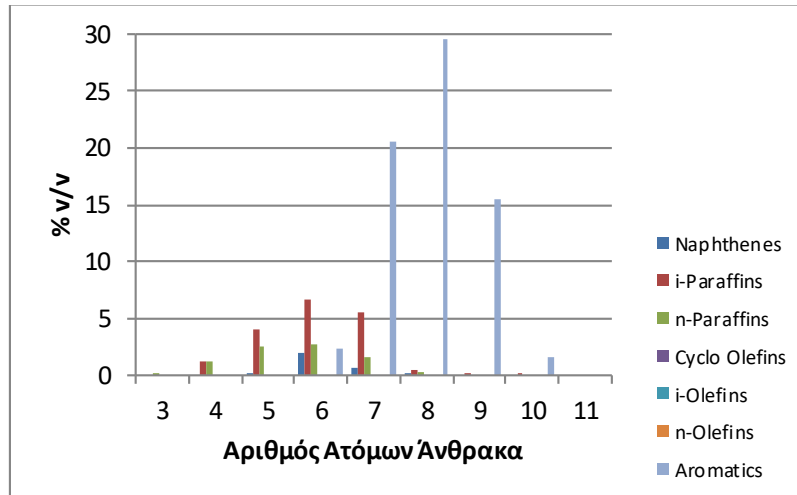
Μίγματα Υδρογονανθράκων					
a	35% REF	30% FCC	25% ISOM	5% ALK	5% DIM
b	40% REF	20% FCC	30% ISOM	5% ALK	5% DIM
c	40% REF	20% FCC	30% ISOM	0% ALK	10% DIM
d	30% REF	30% FCC	30% ISOM	10% ALK	0% DIM
e	25% REF	25% FCC	35% ISOM	10% ALK	5% DIM

Συνεπώς, 30 διαφορετικά δείγματα βενζινών εξετάστηκαν στις κατάλληλες συσκευές για την τάση ατμών τους και τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης. Τα μίγματα αμέσως μετά την παρασκευή τους τοποθετούνταν πάλι σε ψύξη για περίπου δεκαπέντε λεπτά πριν αρχίσουν οι μετρήσεις. Η πρώτη ιδιότητα που πρέπει να ελέγχεται είναι η Τάση Ατμών, καθώς είναι πολύ πιο εύκολο να μεταβληθεί σημαντικά λόγω εξάτμισης ουσιών.

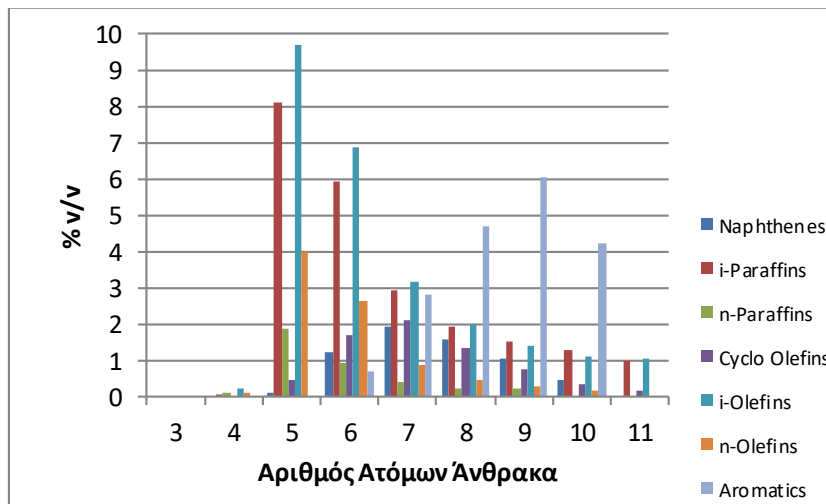
Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Υπολογισμός των Συστατικών σε κάθε μίγμα βενζίνης

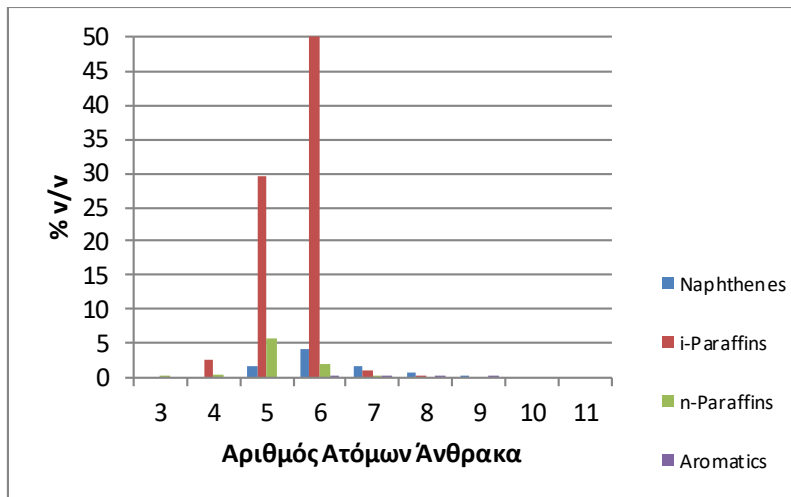
Η σύσταση των πέντε διυλιστηριακών ρευμάτων είναι γνωστή μέσω χρωματογραφικής ανάλυσης. Στο παράρτημα Α παρουσιάζεται αναλυτικά η σύσταση των πέντε διυλιστηριακών ρευμάτων. Με βάση τα συγκεκριμένα δεδομένα δημιουργούνται τα διαγράμματα σύστασης των πέντε ρευμάτων.



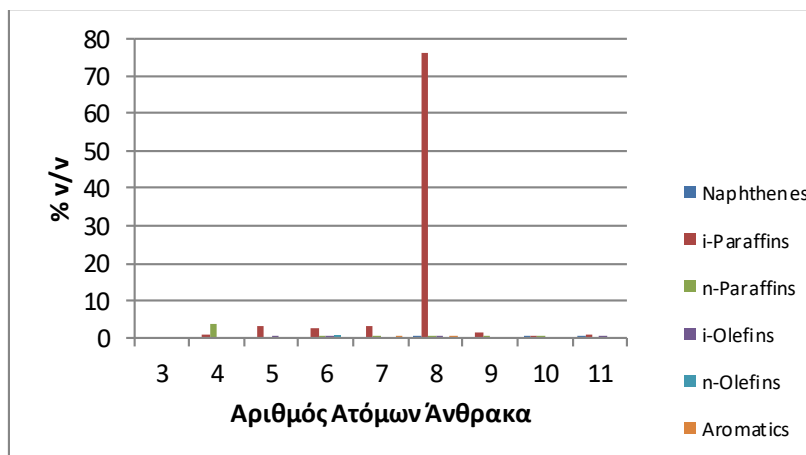
Γράφημα 1: Σύσταση του ρεύματος Reformate



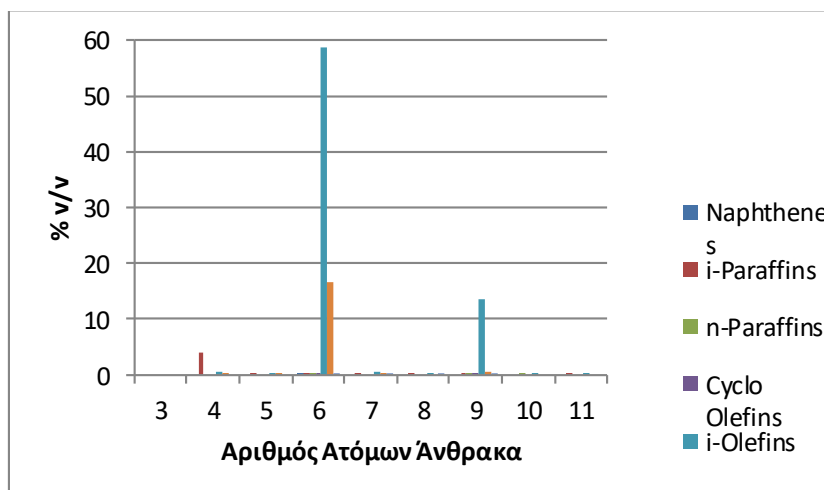
Γράφημα 2: Σύσταση του ρεύματος FCC



Γράφημα 3: Σύσταση του ρεύματος Isomerate



Γράφημα 4: Σύσταση του ρεύματος Alkylate



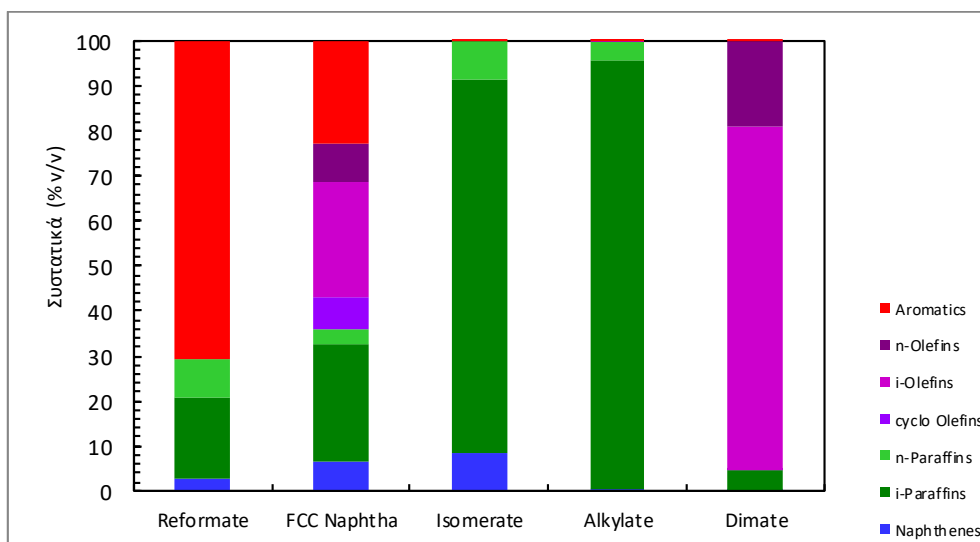
Γράφημα 5: Σύσταση του ρεύματος Dimate

Είναι σημαντικό να σημειωθεί, κατόπιν μελέτης των παραπάνω διαγραμμάτων ότι τα ρεύματα Καταλυτικής Πυρόλυσης (FCC) και Ισομερισμού (Isom) περιέχουν μεγάλη ποσότητα υδρογονανθρακικών μορίων με πέντε και έξι άτομα άνθρακα (C₅-C₆). Ωστόσο, το ρεύμα της Καταλυτικής Πυρόλυσης (FCC) παρουσιάζει πιο διασκορπισμένη κατανομή της σύστασης, εφόσον οι διακλαδισμένες ολεφίνες με πέντε άτομα άνθρακα κατέχουν το 9,7%v/v του ρεύματος, ενώ είναι το συστατικό με το υψηλότερο ποσοστό. Στο ρεύμα του Ισομερισμού οι διακλαδισμένες παραφίνες με έξι άτομα άνθρακα αποτελούν το 50%v/v του ρεύματος.

Το ρεύμα του Διμερισμού (Dim) αποτελείται κυρίως από υδρογονθρακικά μόρια των έξι ατόμων άνθρακα(C₆). Το συγκεκριμένο ρεύμα εμφανίζει μη διασκορπισμένη κατανομή σύστασης στα συστατικά του, εφόσον οι διακλαδισμένες ολεφίνες με έξι άτομα άνθρακα κατέχουν το 58,6% v/v του ρεύματος.

Τα ρεύματα της Αναμόρφωσης (Ref) και της Αλκυλίωσης (Alk) περιέχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό πιο βαριά συστατικά σε σχέση με τα άλλα τρία ρεύματα. Το ρεύμα της Αναμόρφωσης περιέχει κυρίως άνθρακες με επτά έως εννέα άτομα άνθρακα (C₇-C₉) και το ρεύμα της αλκυλίωσης κυρίως ενώσεις με οκτώ άτομα άνθρακα (C₈).

Στη συνέχεια μελετάται η σύσταση των πέντε διυλιστηριακών ρευμάτων ως προς τη συνολική ποσότητα ολεφινών, αρωματικών, παραφινών και ναφθενίων.



Γράφημα 6: Σύσταση Διυλιστηριακών Ρευμάτων

Το κύριο συστατικό του ρεύματος Αναμόρφωσης (Ref) είναι τα αρωματικά, του Ισομερισμού (Isom) και της Αλκυλίωσης (Alk) είναι οι ισοπαραφίνες και του Διμερισμού (Dim) είναι οι διακλαδισμένες ολεφίνες. Το προϊόν της καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) αποτελείται κυρίως από διακλαδισμένες ολεφίνες (25,6% v/v) και ισοπαραφίνες (22,7%v/v) σε παρόμοιο ποσοστό.

Πίνακας 19:Συνολική ποσότητα των συστατικών των διυλιστηριακών ρευμάτων.

Διυλιστηριακά Ρεύματα	Ναφθένια(%v/v)	Παραφίνες(%v/v)	Ολεφίνες(%v/v)	Αρωματικά(%v/v)
REF	2,8	26,5	0,0	70,7
FCC	6,6	29,5	40,9	23,0
ISOM	8,3	91,6	0,0	0,1
ALK	0,1	99,7	0,2	0,0
DIM	0,1	4,4	95,3	0,2

Η ποσότητα των αρωματικών και των ολεφινών για το κάθε ένα από τους πέντε συνδυασμούς των διυλιστηριακών ρευμάτων (δείγματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, a,b,c,d,e) υπολογίζεται μέσω του παραπάνω πίνακα, βάση της περιεκτικότητας των διυλιστηριακών ρευμάτων σε κάθε δείγμα και τον γραμμικό κανόνα ανάμειξης. Για παράδειγμα, η ποσότητα των ολεφινών στο δείγμα a, προσδιορίστηκε με βάση τον τύπο:

$$\begin{aligned}
 \text{Ποσότητα Ολεφινών}_a &= 0,35 \cdot \text{Ποσότητα Ολεφινών}_{REF} + 0,3 \cdot \text{Ποσότητα Ολεφινών}_{FCC} \\
 &+ 0,25 \cdot \text{Ποσότητα Ολεφινών}_{ISOM} + 0,05 \cdot \text{Ποσότητα Ολεφινών}_{ALK} \\
 &+ 0,05 \cdot \text{Ποσότητα Ολεφινών}_{DIM}
 \end{aligned}$$

Εξίσωση 2:Υπολογισμός της ποσότητας ολεφινών μέσω γραμμικού κανόνα ανάμειξης

Συνεπώς, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της ποσότητας ολεφινών και αρωματικών για τα πέντε δείγμα που μελετώνται, τα οποία προκύπτουν με βάση τον παραπάνω τύπο. Υπολογίζεται η ποσότητα των αρωματικών και των ολεφινών, διότι στις προδιαγραφές της βενζίνης με βάση το πρότυπο EN228 ελέγχονται οι τιμές αυτών των δύο συστατικών. Ιδιαίτερη σημασία έχουν αυτά τα δύο συστατικά λόγω της πολιτικής συμπεριφοράς τους.

Πίνακας 20: Περιεκτικότητα των μιγμάτων βενζίνης σε ολεφίνες και αρωματικά

Μίγματα Βενζίνης	Ολεφίνες(%v/v)	Αρωματικά(%v/v)
a	17,1	31,7
b	13,1	32,9
c	17,7	32,9
d	12,3	28,1
e	15,0	23,5

Στη συνέχεια ο υπολογισμός της ποσότητας ολεφινών και αρωματικών στα μίγματα που περιέχουν τα οξυγονούχα υπολογίζεται μέσω της απλής μεθόδου των τριών, εφόσον τα οξυγονούχα δεν περιλαμβάνουν μόρια αρωματικών ή ολεφινικών ενώσεων. Για παράδειγμα στο μίγμα a , στην δεύτερη κατά σειρά αναλογία περιέχει υδρογονάνθρακες κατά 90%v/v

και αιθανόλη σε ποσοστό ίσο με 10%v/v. Στο συγκεκριμένο μίγμα, το ποσοστό των ολεφινών προσδιορίζεται ως :

$$\text{Ποσότητα Ολεφινών}_{\alpha(90\%HC-10\%EtOH)} = 0,9 \cdot \text{Ποσότητα Ολεφινών}_{\alpha(100\%HC)}$$

Εξίσωση 3:Υπολογισμός Ολεφινών στα μίγματα

Με το ίδιο τρόπο υπολογίζεται η περιεκτικότητα και των υπολοίπων μιγμάτων βενζίνης σε ολεφίνες και αρωματικά.

Πίνακας 21: Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε ολεφίνες

Ολεφίνες(%v/v)	100%H/C	90%H/C 10%EtOH	87%H/C 7,3%EtOH 5,7%ETBE	84,3%H/C 4,7%EtOH 11%ETBE	81,7%H/C 2,3%EtOH 16,1%ETBE	79,2%H/C 20,8%ETBE
a	17,1	15,4	14,8	14,4	13,9	13,5
b	13,0	11,7	11,3	10,9	10,6	10,3
c	17,7	15,9	15,4	14,9	14,5	14,0
d	12,3	11,1	10,7	10,4	10,0	9,7
e	15,0	13,5	13,1	12,7	12,3	11,9

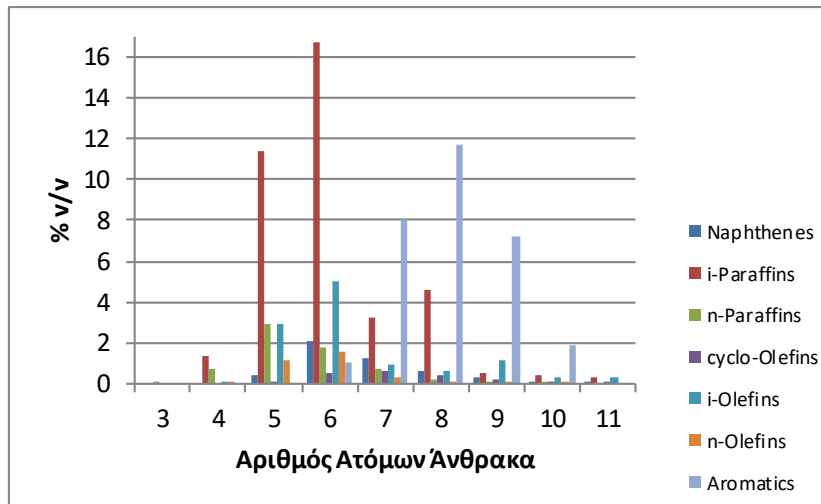
Πίνακας 22:Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε αρωματικά

Αρωματικά (%v/v)	100%H/C	90%H/C 10%EtOH	87%H/C 7,3%EtOH 5,7%ETBE	84,3%H/C 4,7%EtOH 11%ETBE	81,7%H/C 2,3%EtOH 16,1%ETBE	79,2%H/C 20,8%ETBE
A	31,7	28,5	27,5	26,7	25,9	25,1
B	32,9	29,6	28,6	27,7	26,9	26,1
C	32,9	29,6	28,6	27,7	26,9	26,1
D	28,1	25,3	24,5	23,7	23,0	22,3
E	23,5	21,1	20,4	19,8	19,2	18,6

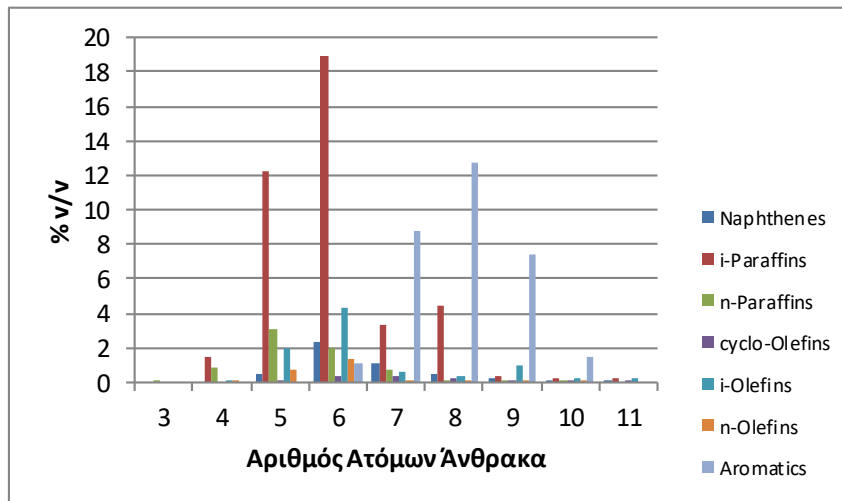
Όλες οι τιμές των ολεφινών και των αρωματικών είναι εντός των προδιαγραφών της βενζίνης με βάση το EN 228. Η μέγιστη ποσότητα των ολεφινών είναι 18% v/v και των αρωματικών 35% v/v.

Η γραμμική μέθοδος ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκε παραπάνω δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα για προκαταρκτικούς υπολογισμούς με σχετικά μικρές αποκλίσεις, παρόλο που έχουν αναπτυχθεί πολλές μη γραμμικές μέθοδοι για την ανάμειξη των διαφορετικών συστατικών.

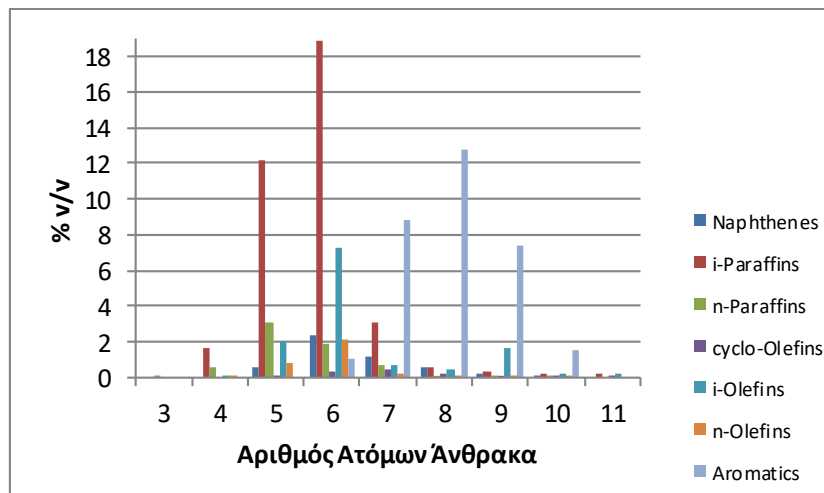
Στη συνέχεια δημιουργούνται διαγράμματα που περιγράφουν αναλυτικά την σύσταση των πέντε δειγμάτων. Τα δεδομένα για τα συγκεκριμένα διαγράμματα λαμβάνονται μέσω υπολογισμών της περιεκτικότητας κάθε συστατικού σε κάθε ένα από τα πέντε μίγματα βενζίνης. Αυτές οι τιμές βρίσκονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.



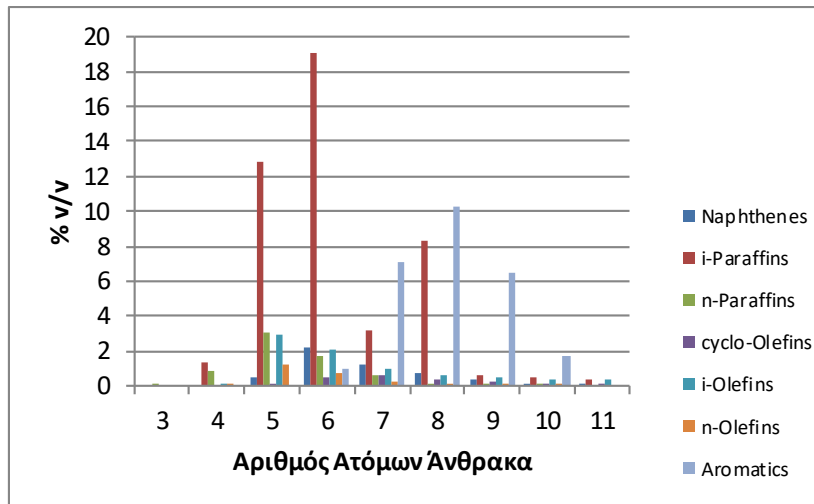
Γράφημα 7: Σύσταση του Μίγματος a



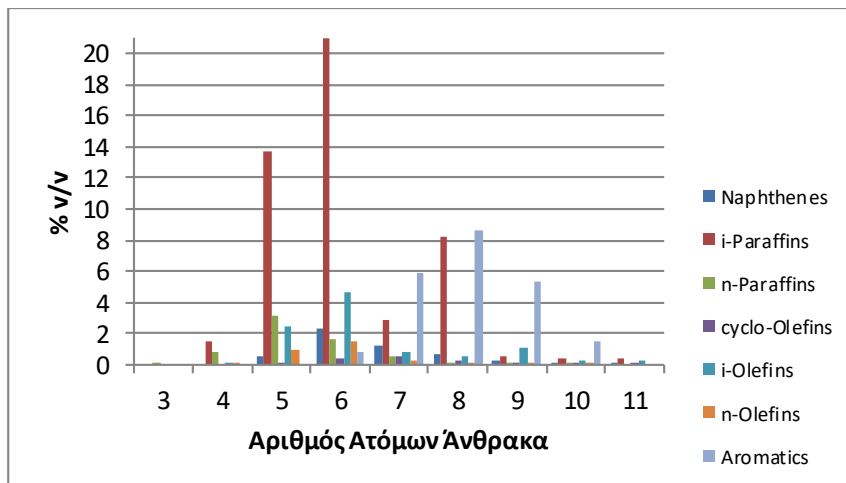
Γράφημα 8: Σύσταση του Μίγματος b



Γράφημα 9: Σύσταση του Μίγματος c



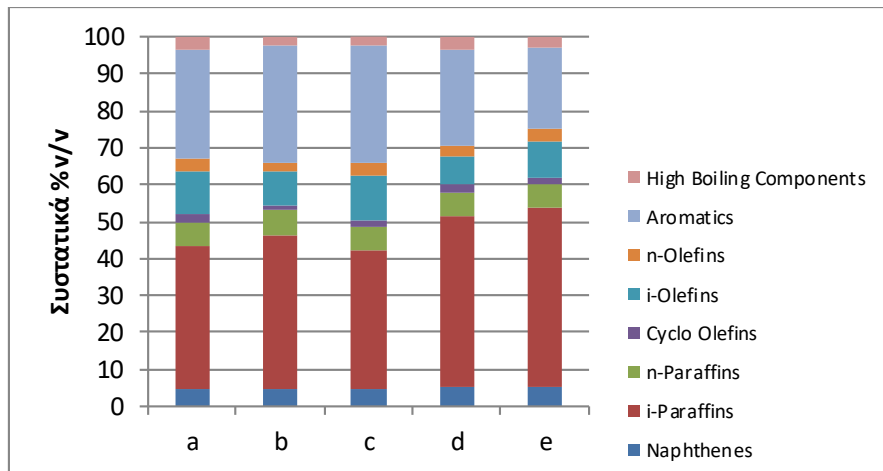
Γράφημα 10: Σύσταση του Μίγματος d



Γράφημα 11 :Σύσταση του Μίγματος e

Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι και τα πέντε δείγματα βενζίνης (a,b,c,d,e) έχουν παρόμοια μορφή σύστασης. Οι διακλαδισμένες παραφίνες με έξι άτομα άνθρακα (C_6) καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό. Επιπλέον και στα πέντε δείγματα οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες με πέντε, επτά, οκτώ και εννέα άτομα άνθρακα (C_5, C_7-C_9) καταλαμβάνουν χαμηλότερα ποσοστά περιεκτικότητας σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες με έξι άτομα άνθρακα (C_6). Αλυσίδες με τέσσερα και δέκα άτομα άνθρακα (C_4, C_{10}) και στα πέντε δείγματα εμφανίζονται σε περιεκτικότητα χαμηλότερη της 2%v/v, ενώ υδρογονανθρακικές αλυσίδες με τρία, έντεκα και περισσότερα άτομα άνθρακα σχεδόν απουσιάζουν (C_3, C_{11}, C_{11+}).

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των μιγμάτων σε σχέση με τη συνολική ποσότητα τους σε ολεφίνες, αρωματικά, παραφίνες και ναφθένια.



Γράφημα 12: Σύσταση Δειγμάτων Βενζίνης a,b,c,d,e

Προσδιορισμός της Περιεκτικότητας των Μιγμάτων Βενζίνης σε Αιθανόλη και ETBE

Μετράται μέσω της κατάλληλης συσκευής η πυκνότητα των 5 μιγμάτων, της αιθανόλης και του ETBE. Οι τιμές της πυκνότητάς τους εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 23: Τιμές Πυκνότητας μέσω Μετρήσεων

Πυκνότητα (g/cm ³)	
EtOH	0,7958
ETBE	0,7479
a	0,7473
b	0,7422
c	0,7439
d	0,7359
e	0,7263

Το μέγιστο επιτρεπτό όριο αιθανόλης σε μίγμα βενζίνης είναι 10% v/v. Υπολογίζεται η ποσότητα της αιθανόλης. Στη συνέχεια προσδιορίζονται η ποσότητα του οξυγόνου του μίγματος που προέρχονται από την αιθανόλη, μέσω της αναλογίας οξυγόνου προς τα συνολικά γραμμάρια Αιθανόλης. Αυτή η ποσότητα οξυγόνου χωρίζεται, έτσι ώστε το 50% του οξυγόνου να προέρχεται από την Αιθανόλη και το άλλο 50% να προέρχεται από το ETBE. Στη συνέχεια, υπολογίζεται ο όγκος της Αιθανόλης που αντιστοιχεί στην πρώτη ποσότητα οξυγόνου και ο όγκος του ETBE που αντιστοιχεί στη δεύτερη ποσότητα οξυγόνου. Πλέον μπορεί να υπολογιστεί η περιεκτικότητα των τελικών μιγμάτων σε υδρογονάνθρακες, αιθανόλη και ETBE.

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται αλλά ο χωρισμός της ποσότητας του οξυγόνου γίνεται έτσι ώστε να προέρχονται τα 75% από τη αιθανόλη και τα άλλα 25% από το ETBE, τα 25% από την αιθανόλη και τα άλλα 75% από το ETBE και τέλος να προέρχεται και το 100% της ποσότητας του οξυγόνου από το ETBE. Συνεπώς, δημιουργούνται 5 διαφορετικές αναλογίες υδρογονανθράκων, Αιθανόλης και ETBE για κάθε μίγμα. Οι τελικές αναλογίες (%v/v) που προκύπτουν είναι οι παρακάτω.

Πίνακας 24: Περιεκτικότητα των 5 Μιγμάτων σε Αιθανόλη και ETBE

Περιεκτικότητα Οξυγονούχων στα Μίγματα Βενζίνης					
100% H/C	90% H/C	87% H/C	84,3% H/C	81,7% H/C	79,2% H/C
0% EtOH	10% EtOH	7,3% EtOH	4,7% EtOH	2,3% EtOH	0% EtOH
0% ETBE	0% ETBE	5,7% ETBE	11% ETBE	16 % ETBE	20,8% ETBE

Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε Οξυγόνο

Λαμβάνεται ως βάση το δείγμα των υδρογονανθράκων που περιέχει την αιθανόλη σε ποσοστό 10%v/v. Το συγκεκριμένο ποσοστό Αιθανόλης είναι η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα Αιθανόλης στην βενζίνη. Η διαφορετική τιμή πυκνότητας των πέντε δειγμάτων βενζίνης, όπως προσδιορίστηκε παραπάνω οδηγεί τα δείγματα e και d σε ελάχιστα μεγαλύτερη τιμή ποσότητας οξυγόνου από την οριακή τιμή (3,7% w/w). Υπολογίζεται η τιμή της περιεκτικότητας του οξυγόνου (%w/w) σε όλα τα μίγματα και σε όλες τις αναλογίες Αιθανόλης και ETBE.

Πίνακας 25: Περιεκτικότητα Οξυγόνου στα δυαδικά μίγματα Αιθανόλη-Βενζίνη και ETBE –Βενζίνη και στα τριαδικά Μίγματα Αιθανόλη-ETBE-Βενζίνη.

Περιεκτικότητα Οξυγόνου (%w/w)	90% H/C 10% EtOH 0% ETBE	87% H/C 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% H/C 4,7% EtOH 11% ETBE	81,7% H/C 2,3% EtOH 16 % ETBE	79,2% H/C 0% EtOH 20,8% ETBE
a	3,68	3,57	3,46	3,36	3,26
b	3,70	3,59	3,48	3,37	3,28
c	3,70	3,58	3,47	3,37	3,27
d	3,73	3,61	3,50	3,40	3,30
e	3,78	3,65	3,54	3,43	3,33

Η σύσταση της Αιθανόλης, του ETBE και των Υδρογονανθράκων προσδιορίζεται στο πρώτο δεκαδικό ψηφίο και έτσι οι αναλογίες των μιγμάτων προς εξέταση είναι ίδιες με στρογγυλοποίηση στο πρώτο δεκαδικό ψηφίο.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι ο ETBE προστίθεται σε σχεδόν διπλάσια ποσότητα σε σχέση με την αιθανόλη για να αποδοθεί περίπου η ίδια ποσότητα οξυγόνου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αναλογία της μάζας του οξυγόνου που περιέχεται στην Αιθανόλη προς την συνολική ποσότητα μάζας της Αιθανόλης είναι 0,348, ενώ για τον ETBE αυτή η αναλογία ανέρχεται στην τιμή των 0,157.

Τάση Ατμών

Έλεγχος των ορίων των προδιαγραφών

Τα τριάντα μίγματα μετρώνται στην συσκευή για την τάση ατμών. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, τα οποία λαμβάνονται από τον Πίνακα Μετρήσεων της Τάσης Ατμών (Παράρτημα Γ).

Πίνακας 26: Τιμές της Τάσης Ατμών για τα δείγματα βενζίνης.

Τάση Ατμών (kPa)	100% H/C 0%EtOH 0%ETBE	90% H/C 10% EtOH 0% ETBE	87% H/C 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% H/C 4,7%EtOH 11% ETBE	81,7% H/C 2,3% EtOH 16 % ETBE	79,2% H/C 0% EtOH 20,8%ETBE
a	49,4	57,5	55,5	53,7	52,0	46,3
b	50,7	58,0	57,7	54,7	53,5	47,5
c	51,8	60,1	58,5	56,0	53,5	47,8
d	50,7	59,2	58,0	56,7	54,0	48,0
e	55,6	63,5	61,4	59,7	57,7	51,9

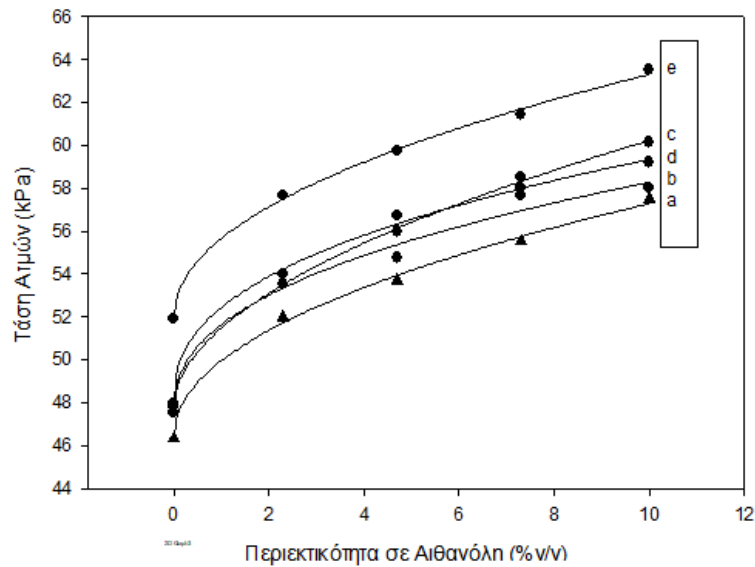
Με βάση τις προδιαγραφές της βενζίνης σχετικά με την Τάση Ατμών παρατηρείται ότι συγκριτικά με τα όρια της καλοκαιρινής βενζίνης (Κλάση A), η οποία έχει όρια 45-60 kPa με βάση το EN 228 , μόνο το μίγμα e ξεπερνάει τα επιτρεπόμενα όρια. Ωστόσο, με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228:2017 η επιτρεπόμενη απόκλιση τάσης ατμών για αμόλυβδη βενζίνη που περιέχει αιθανόλη 10% είναι 7,8% kPa. Το γεγονός ότι όλα τα δείγματα βρίσκονται εντός προδιαγραφών συμβαίνει επειδή τα αρχικά δείγματα, χωρίς την προσθήκη οξυγονούχων είχαν σχετικά χαμηλή Τάση Ατμών.

Παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα ότι η Αιθανόλη επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την Τάση Ατμών σε σχέση με τον ETBE, ακόμα και όταν βρίσκεται σε πολύ χαμηλό ποσοστό (2,3% EtOH). Παρόλο που τα σημεία βρασμού της αιθανόλης και του ETBE είναι σχετικά κοντά (78,37°C και 73,1°C). Η μεγάλη επιρροή της Αιθανόλης στην Τάση Ατμών επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά λόγω των δεσμών που δημιουργούνται ανάμεσα στην Αιθανόλη και τους υδρογονάνθρακες της Βενζίνης. Οι δεσμοί αυτοί προκαλούνται χάρη στην υδροξυλομάδα που υπάρχει στο μόριο της Αιθανόλης. Το οξυγόνο του υδροξυλίου έχει την τάση να αποσπά το ηλεκτρόνιο από το άτομο του υδρογόνου παρά να το μοιράζεται από κοινού με κάποιο δικό του. Έτσι λοιπόν, το οξυγόνο δρα ως δότης ηλεκτρονίων και το υδρογόνο ως δέκτης ηλεκτρονίων. Συνεπώς, τα μόρια της Αιθανόλης μπορούν να δημιουργήσουν ευκολότερα δεσμούς με τα μόρια των υδρογονανθράκων της βενζίνης σε σχέση με τον ETBE που είναι λιγότερο πολικό μόριο. Οι υδρογονάνθρακες που έχουν δημιουργήσει δεσμούς με τα μόρια της αιθανόλης μπορούν να εξατμιστούν ευκολότερα. Η θερμοκρασία εξάτμισης της βενζίνης μειώνεται, άρα αυξάνεται η Τάση Ατμών της.

Συσχέτιση της τιμής της Τάσης Ατμών με την Περιεκτικότητα των Μιγμάτων σε Αιθανόλη και ETBE

Συγκεντρώνοντας τα δεδομένα της Τάσης Ατμών και της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε Αιθανόλη και ETBE δημιουργούνται τα διαγράμματα που συσχετίζουν την Τάση Ατμών με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Αιθανόλη και ETBE.

Οι τιμές της Τάσης Ατμών σε συνδυασμό με τις τιμές της περιεκτικότητας σε αιθανόλη στα μίγματα που περιέχουν και ETBE ακολουθούν συγκεκριμένη μορφή καμπύλης και στις πέντε περιπτώσεις.



Διάγραμμα 6: Συσχέτιση Τάσης Ατμών με την Περιεκτικότητα του μίγματος σε Αιθανόλη παρουσία του ΕΤΒΕ

Το παραπάνω διάγραμμα δημιουργήθηκε στο πρόγραμμα "SigmaPlot".

Η μορφή εξίσωσης που επιβεβαιώνει τα πέντε σημεία με σχετικά καλή ακρίβεια είναι :

$$y = y_0 + a \cdot x^b$$

Εξίσωση 4: Τάση Ατμών-Περιεκτικότητα Αιθανόλης

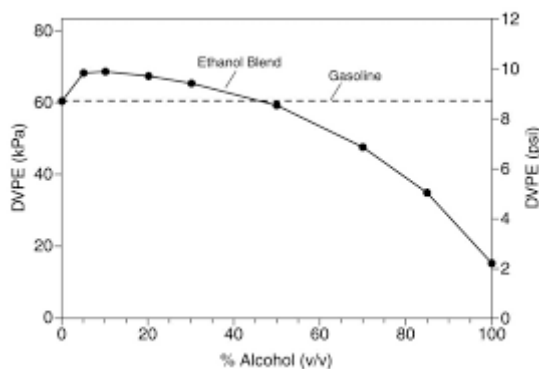
όπου x: Περιεκτικότητα Αιθανόλης (%v/v)

y: Τάση Ατμών (kPa)

a, b, y₀: Σταθεροί Συντελεστές

Οι σταθεροί συντελεστές διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ των πέντε μιγμάτων και οι τιμές τους παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ζ.

Βιβλιογραφικά το διάγραμμα της Τάσης Ατμών σε σχέση με την περιεκτικότητα των μιγμάτων σε Αιθανόλη παρουσιάζεται παρακάτω.

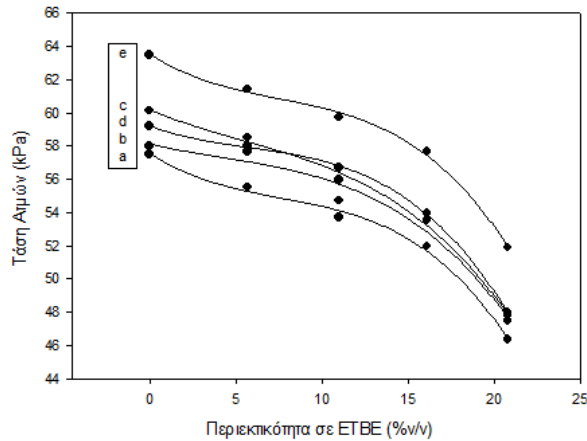


Διάγραμμα 7: Καμπύλη Τάσης Ατμών και Περιεκτικότητας του Μίγματος σε Αιθανόλη

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή της Τάσης Ατμών συναντάται στα μίγματα που περιέχουν 4-10%v/v Αιθανόλη. Όταν η περιεκτικότητα της Αιθανόλης είναι 1-4%v/v, τότε τα μόρια της Αιθανόλης σχηματίζουν αζεότροπο με τα μόρια της Βενζίνης. Σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα Αιθανόλης, μέχρι 4- 10% v/v, η Τάση Ατμών του μίγματος Βενζίνης – Αιθανόλης είναι σχεδόν σταθερή και έχει αποκτήσει την μέγιστη τιμή της, διότι αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων Αιθανόλης. Τα μόρια παραμένουν στην υγρή φάση και δεν σχηματίζουν δεσμούς με τους χαμηλού σημείου ζέσεως υδρογονάνθρακες. Όταν η περιεκτικότητα της Αιθανόλης αυξηθεί περισσότερο από 10%v/v, η Τάση Ατμών μειώνεται, αλλά ξεπερνιέται το όριο των προδιαγραφών βενζίνης σχετικά με την μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα οξυγόνου (3,7%v/v).

Η Τάση Ατμών στο διάγραμμα 7 εμφανίζει μία απότομη αύξηση για περιεκτικότητα Αιθανόλης ίση με 4-5 % v/v. Η διαφορά της μορφής καμπύλης μεταξύ των δύο διαγραμμάτων (6 και 7) της Τάσης Ατμών και Περιεκτικότητας των Μιγμάτων σε Αιθανόλη οφείλεται στο γεγονός ότι τα μίγματα Βενζίνης του διαγράμματος 6 περιέχουν μαζί με την Αιθανόλη και ΕΤΒΕ.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ίδια ακριβώς διαδικασία για να μελετηθεί η εξάρτηση της Τάσης Ατμών των μιγμάτων από την περιεκτικότητά τους σε ΕΤΒΕ, παρουσία Αιθανόλης. Και σε αυτή την περίπτωση η συμπεριφορά της Τάσης Ατμών και στα πέντε μίγματα είναι παρόμοια με μικρές διαφορές. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η κοινή μορφή της καμπύλης που εμφανίζεται ανάμεσα στα μεγέθη της τάσης ατμών (kPa) και της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε ΕΤΒΕ (%v/v).



Διάγραμμα 8: Περιεκτικότητα ETBE και Τάσης Ατμών σε μίγματα βενζίνης που περιέχουν και Αιθανόλη

Το παραπάνω διάγραμμα δημιουργήθηκε στο πρόγραμμα "SigmaPlot". Και στις πέντε περιπτώσεις των μιγμάτων παρατηρείται ότι η καμπύλη έχει μία συγκεκριμένη μορφή που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη μορφή εξίσωσης.

$$y = y_0 + a \cdot x + b \cdot x^2 + c \cdot x^3,$$

Εξίσωση 5: Τάση Ατμών - Περιεκτικότητα σε ETBE

Όπου x : Περιεκτικότητα του μίγματος σε ETBE(%v/v)

y : Τάση Ατμών (kPa)

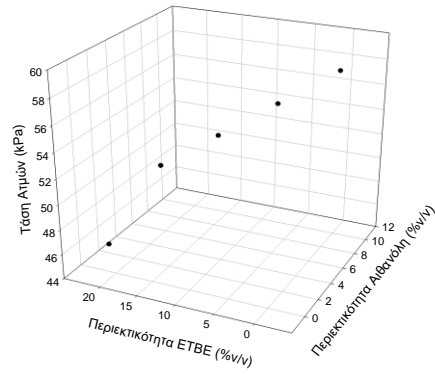
a, b, c, y_0 : Σταθεροί Συντελεστές

Οι τιμές των σταθερών όρων αποκλίνουν ελάχιστα στις πέντε περιπτώσεις και βρίσκονται στο παράρτημα Η.

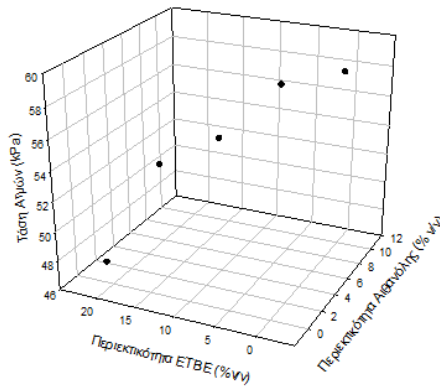
Η προσθήκη του ETBE στην βενζίνη μειώνει την Τάση Ατμών. Ο ETBE είναι σχετικά αδρανής και έτσι σχηματίζονται ελάχιστοι δεσμοί διπόλου -επαγόμενου διπόλου μεταξύ των μορίων του και των μορίων της Βενζίνης. Τα μόρια του ETBE, λόγω χαμηλής σχετικά πολικότητας δεν εμφανίζουν αζεότροπο ελαχίστου με τα μόρια της βενζίνης και άρα δεν επηρεάζεται σημαντικά η Τάση Ατμών της βενζίνης. Η συμπεριφορά του μίγματος Βενζίνης-ETBE είναι σχεδόν ιδανικού μίγματος. Άρα, βιβλιογραφικά έχει αποδειχθεί ότι η συσχέτιση της Τάσης Ατμών με την περιεκτικότητα του ETBE είναι γραμμικής μορφής και η μεταβολή της Τάσης της Ατμών είναι πολύ μικρή κατά την προσθήκη του ETBE. Ωστόσο, στο προηγούμενο διάγραμμα τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται με μορφή καμπύλης και η μεταβολή της Τάσης Ατμών είναι μεγάλη. Αυτό οφείλεται στην παρουσία της Αιθανόλης στα μίγματα.

Συνεπώς, όταν Αιθανόλη και ETBE εισάγονται στην βενζίνη, το τελικό μίγμα έχει διαφοροποιημένη συμπεριφορά από το μίγμα Βενζίνη-Αιθανόλη και από το μίγμα Βενζίνη-ETBE ως προς την Τάση Ατμών.

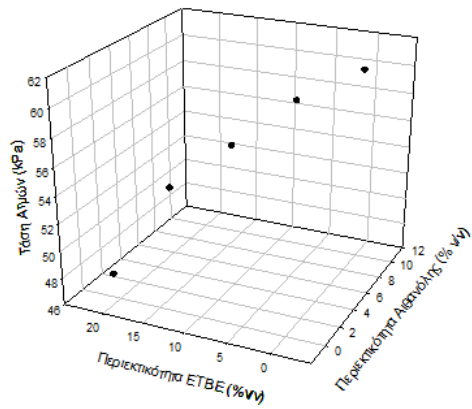
Στα παρακάτω διαγράμματα εμφανίζονται ταυτόχρονα οι περιεκτικότητες της Αιθανόλης και του ΕΤΒΕ σε σχέση με την Τάση Ατμών για κάθε ένα από τα πέντε δείγματα.



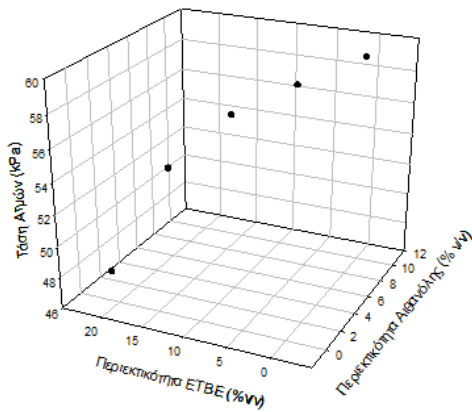
Διάγραμμα 1: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα a



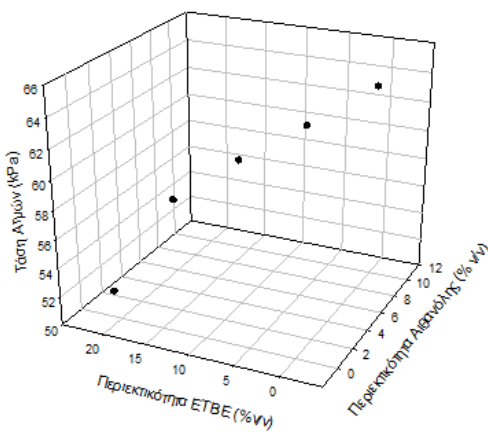
Διάγραμμα 2: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα b



Διάγραμμα 3: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα c



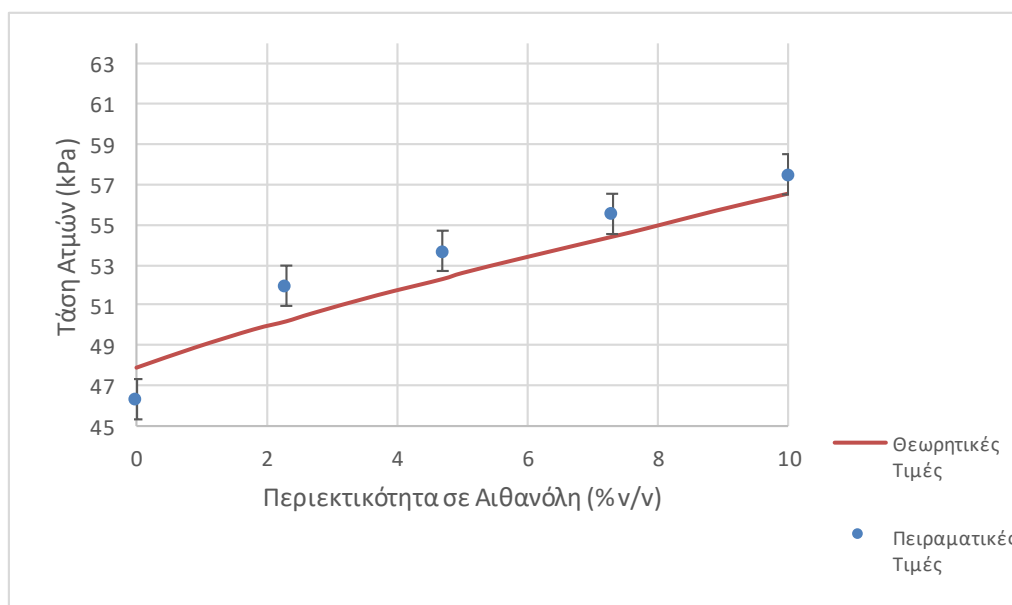
Διάγραμμα 4: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα d



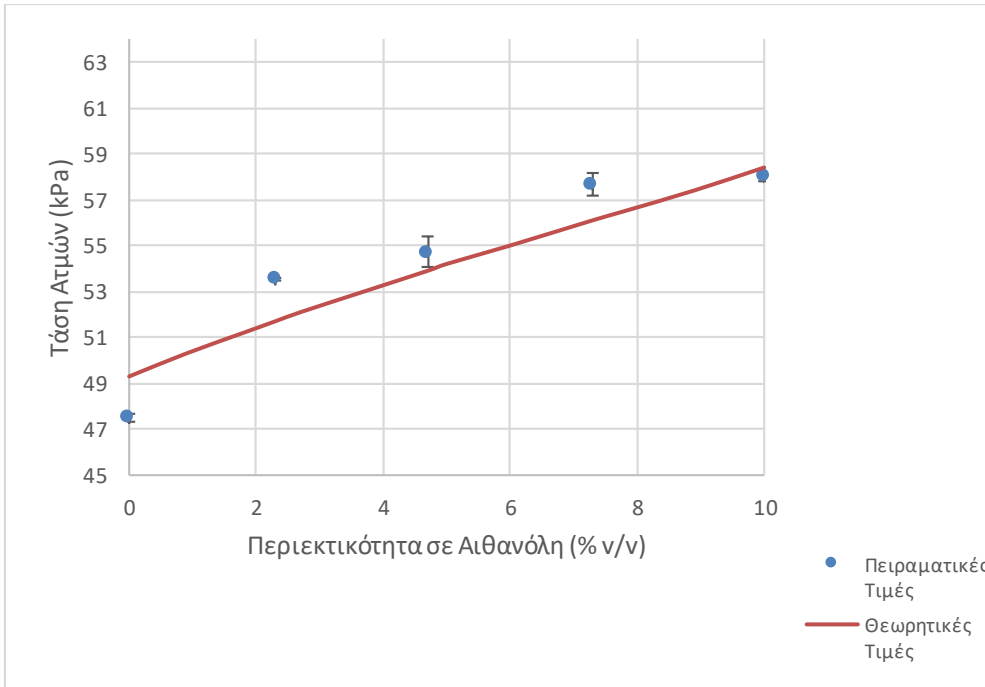
Διάγραμμα 5: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για το μίγμα e

Προσδιορισμός της Τάσης Ατμών μέσω του ASPEN HYSYS V8.8

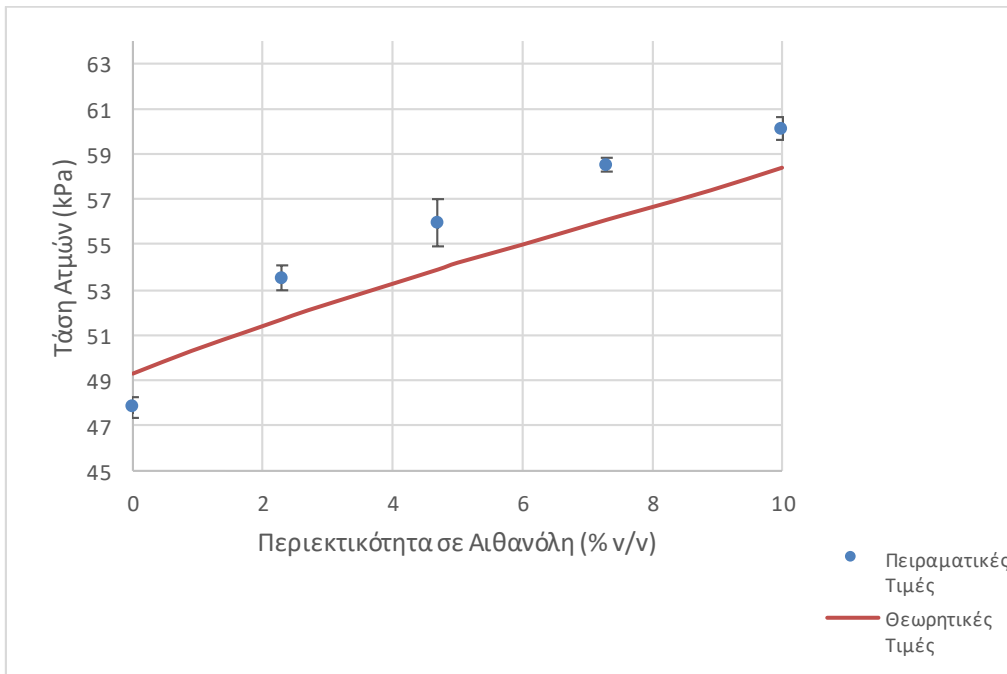
Προσδιορίστηκε η τιμή της Τάσης Ατμών για τα πέντε μίγματα Βενζίνης σε όλες τις αναλογίες των δύο Οξυγονούχων, μέσω του προγράμματος ASPEN HYSYS V8.8. Μετά από δοκιμές των θερμοδυναμικών μοντέλων, κρίνεται κατάλληλο μοντέλο για τον υπολογισμό της Τάσης Ατμών παρουσία Αιθανόλης και ΕΤΒΕ το UNIQUAC. Αυτό το μοντέλο ενεργότητας είναι κατάλληλο για τα μίγματα που περιέχουν πολικά μόρια, όπως η Αιθανόλη και το ΕΤΒΕ, σε χαμηλές πιέσεις. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η πίεση είναι χαμηλή, ίση με 1atm. Η σύσταση των πέντε μιγμάτων βενζίνης καθορίστηκε με βάση την Χρωματογραφική ανάλυση (Παράρτημα Α). Οι τιμές της Τάσης Ατμών μέσω του AspenHYSYS V8.8 για το κάθε μίγμα Βενζίνης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Η. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές της Τάσης Ατμών για κάθε μίγμα Βενζίνης.



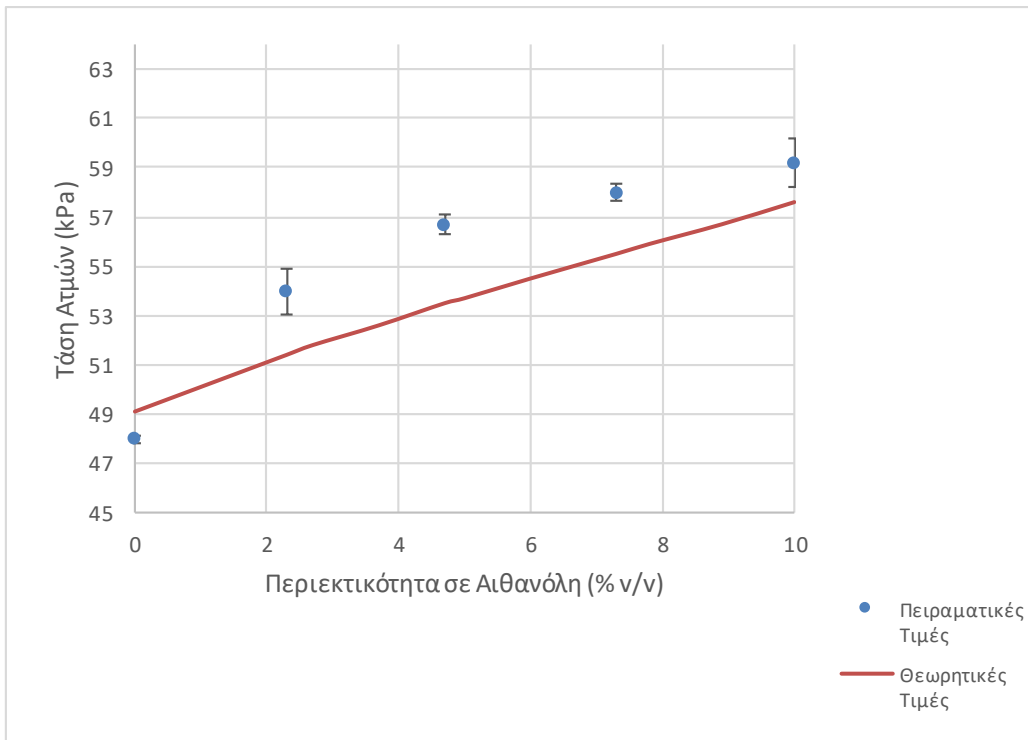
Διάγραμμα 6: Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα α παρουσία ΕΤΒΕ



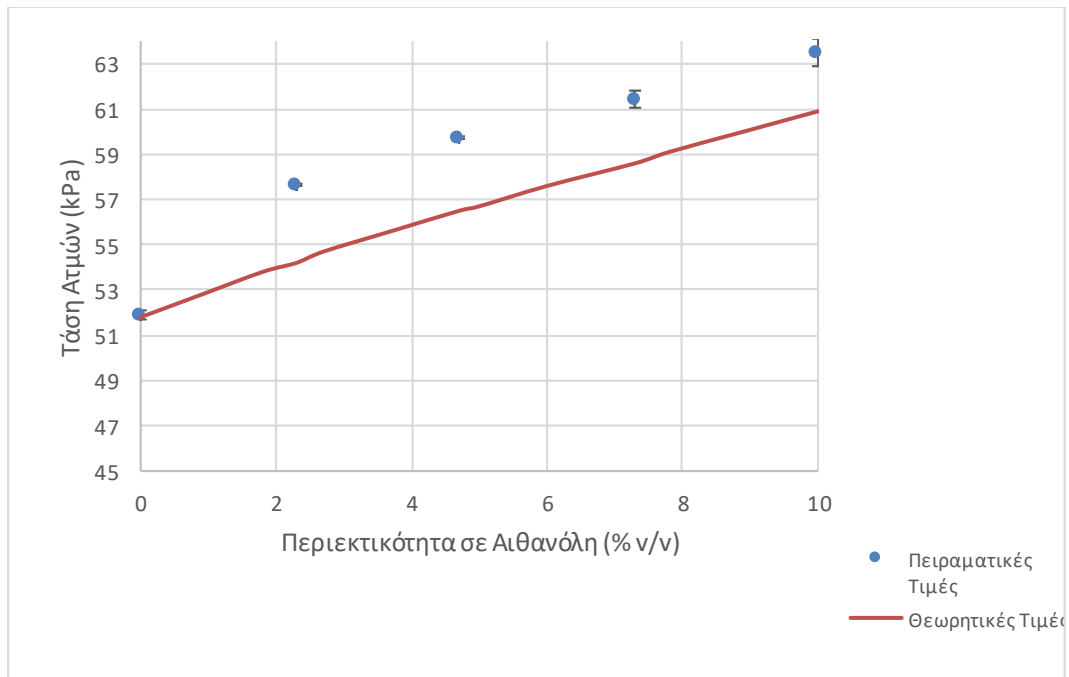
Διάγραμμα 1: Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα b παρουσία ETBE



Διάγραμμα 2: Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα c παρουσία ETBE



Διάγραμμα 3: Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα d παρουσία ETBE

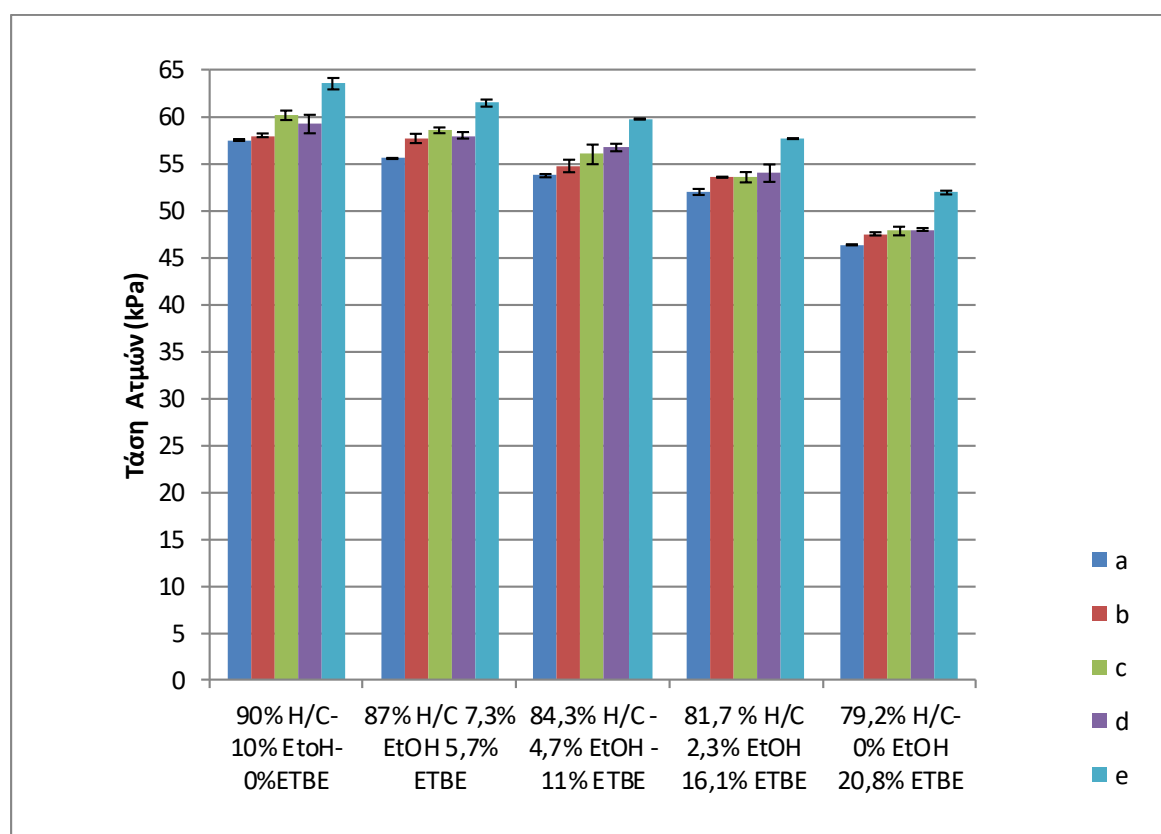


Διάγραμμα 4: Πειραματικές και Θεωρητικές τιμές της Τάσης Ατμών για το μίγμα e παρουσία ETBE

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές της Τάσης Ατμών δεν διαφέρουν αρκετά. Οι θεωρητικές τιμές έχουν χαμηλότερη τιμή από τις πραγματικές, πράγμα που μπορεί να οφείλεται στην επιλεγμένη σύσταση των Βενζινών από το ASPEN HYSYS V8.8. Ωστόσο, μέσω της προσομοίωσης των δειγμάτων στο ASPEN, επιβεβαιώνεται ότι η Τάση Ατμών αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα της Βενζίνης σε Αιθανόλη και ταυτόχρονα μειώνεται η περιεκτικότητα της Βενζίνης σε ΕΤΒΕ. Η μεταβολή της Τάσης Ατμών πραγματοποιείται σταδιακά, χωρίς να εμφανίζεται κάποιο μέγιστο της Τάσης Ατμών για ενδιάμεση περιεκτικότητα της Αιθανόλης.

Συσχέτιση της Τάσης Ατμών με την σύσταση των μιγμάτων

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές της Τάσης Ατμών για κάθε ένα από τα πέντε μίγματα σε κάθε αναλογία



Γράφημα 13: Πειραματικά Δεδομένα Τάσης Ατμών για τα 5 μίγματα βενζίνης

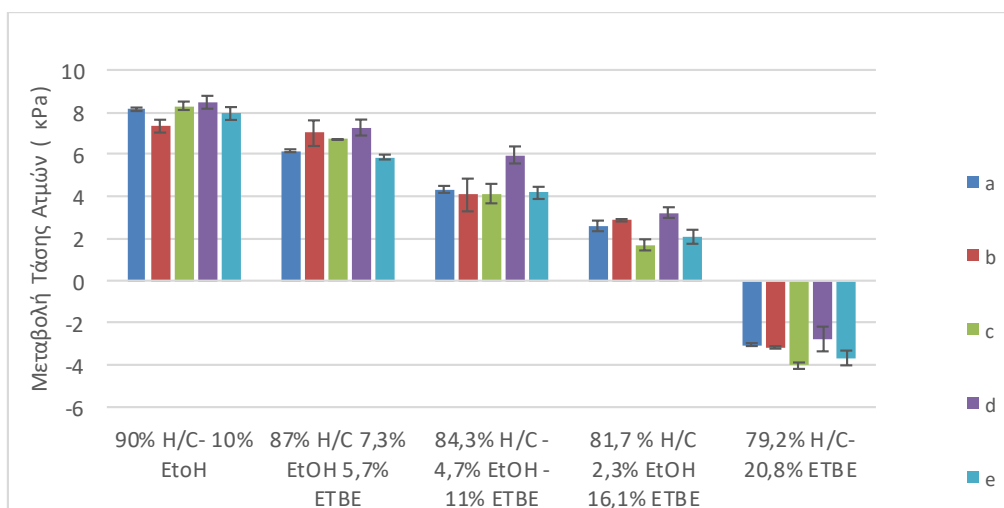
Μέσω του διαγράμματος παρατηρείται ότι το μίγμα e έχει μεγαλύτερη Τάση Ατμών σε σχέση με τα υπόλοιπα μίγματα (a,b,c,d). Αυτό επιβεβαιώνεται και μέσω των αποτελεσμάτων του ASPEN HYSYS V8.8. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο ποσοστό της σύστασης που κατέχουν οι Ισοπαραφίνες με έξι άτομα άνθρακα, σε συνδυασμό με την χαμηλή τιμή περιεκτικότητας των ολεφινών και των αρωματικών στο συγκεκριμένο μίγμα Βενζίνης. Οι Ισοπαραφίνες μπορούν

να μετατραπούν στην αέρια φάση τους σε μικρότερη θερμοκρασία από τις υπόλοιπες ενώσεις. Συνεπώς, η Τάση Ατμών τους είναι μεγάλη. Αυτό το γεγονός ήταν αναμενόμενο εφόσον το μίγμα περιέχει το ρεύμα Ισομερισμού στο μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τα άλλα μίγματα βενζίνης (35% v/v). Τα υπόλοιπα τέσσερα μίγματα έχουν σχεδόν την ίδια τιμή Τάσης Ατμών (49,4-51,8 kPa).

Στον παρακάτω πίνακα και στο επόμενο γράφημα παρουσιάζεται η μεταβολή της Τάσης Ατμών των πέντε δειγμάτων με την προσθήκη των δύο Οξυγονούχων σε διάφορες αναλογίες.

Πίνακας 27: Μεταβολή της Τάσης Ατμών των πέντε Μιγμάτων σε διάφορες Αναλογίες Περιεκτικότητας των Οξυγονούχων

Τάση Ατμών	Μεταβολή της Τάσης Ατμών από το Αρχικό Μίγμα					
	90% H/C- (100%H/C) 10% EtOH	87% H/C 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% H/C - 4,7% EtOH - 11% ETBE	81,7 % H/C 2,3% EtOH 16,1% ETBE	79,2% H/C- 20,8% ETBE	
A	49,37	8,13	6,17	4,33	2,60	-3,03
B	50,67	7,33	7,00	4,07	2,87	-3,17
C	51,83	8,30	6,70	4,13	1,70	-4,03
D	50,73	8,47	7,27	5,97	3,23	-2,77
E	55,57	7,93	5,87	4,17	2,08	-3,67



Γράφημα 14: Μεταβολή της Τάσης Ατμών των πέντε Μιγμάτων σε διάφορες Αναλογίες Περιεκτικότητας των Οξυγονούχων

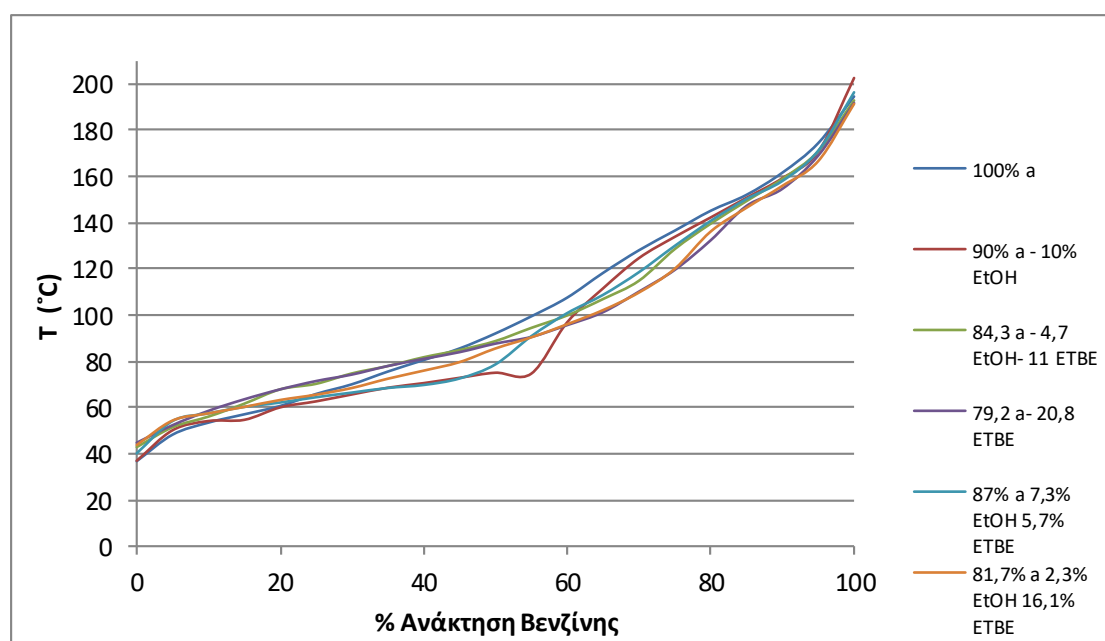
Στη συνέχεια μελετάται η μεταβολή της Τάσης Ατμών σε κάθε μίγμα σε όλες τις αναλογίες προσθήκης Αιθανόλης-ETBE. Τα πέντε δείγματα Βενζίνης εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την μεταβολή της Τάσης Ατμών μετά την προσθήκη των δύο

Οξυγονούχων Συστατικών. Ωστόσο, το μίγμα d παρουσιάζει την μεγαλύτερη μεταβολή στην τιμή της Τάσης Ατμών σε όλα τα μίγματα που περιέχουν Αιθανόλη, ακόμα και με μικρό ποσοστό περιεκτικότητας (2,3% v/v). Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της σύστασής του, αφού περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό τις ισοπαραφίνες, ενώ ταυτόχρονα σε πολύ χαμηλό ποσοστό τα αρωματικά και τις ολεφίνες. Οι περισσότερες από αυτές τις παραφίνες έχουν έξι άτομα άνθρακα, με αποτέλεσμα να διαθέτουν μεγάλο αριθμό διαθέσιμων ηλεκτρονίων προς παραμόρφωση. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο σχηματισμός ισχυρότερων δυνάμεων Van der Waals, αυξάνοντας έτσι την δραστικότητα του μορίου και την τάση για σχηματισμό αζεοτρόπου με τα μόρια της Αιθανόλης. Ο ΕΤΒΕ δεν είναι αρκετά πολικός, έτσι ώστε να εμφανίζει το μίγμα d τη μεγαλύτερη μεταβολή της Τάσης Ατμών σε σχέση με τα άλλα μίγματα λόγω της παρουσίας μεγάλου αριθμού ισοπαραφινών. Ο μικρός αριθμός των Ολεφινών στο μίγμα d ευνοεί αρκετά την μεταβολή της Τάσης Ατμών παρουσία της Αιθανόλης, διότι είναι ιδιαίτερα δραστικές λόγω του πολωμένου διπλού δεσμού. Ενώ η πολύ μεγάλη συγκέντρωση των ολεφινών στα άλλα τέσσερα κλάσματα, οδηγεί στην αλληλεπίδραση κυρίως μεταξύ των όμοιων μορίων των υδρογονανθράκων και σε μικρότερο βαθμό στο σχηματισμό αζεότροπων με τα μόρια της EtOH.

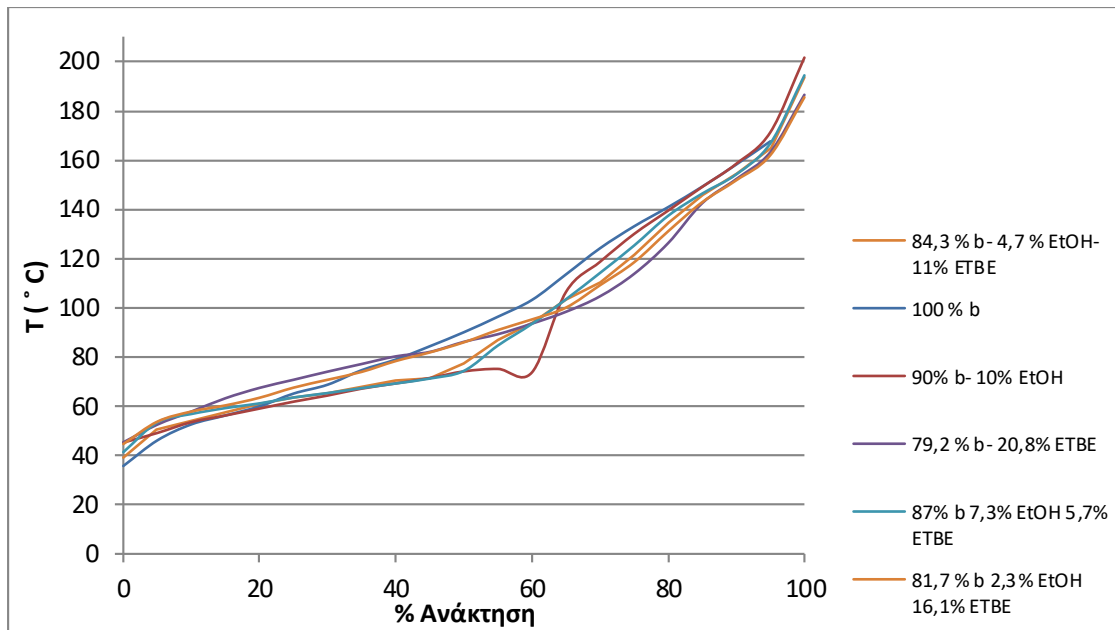
Χαρακτηριστικά Απόσταξης

Καμπύλη Απόσταξης

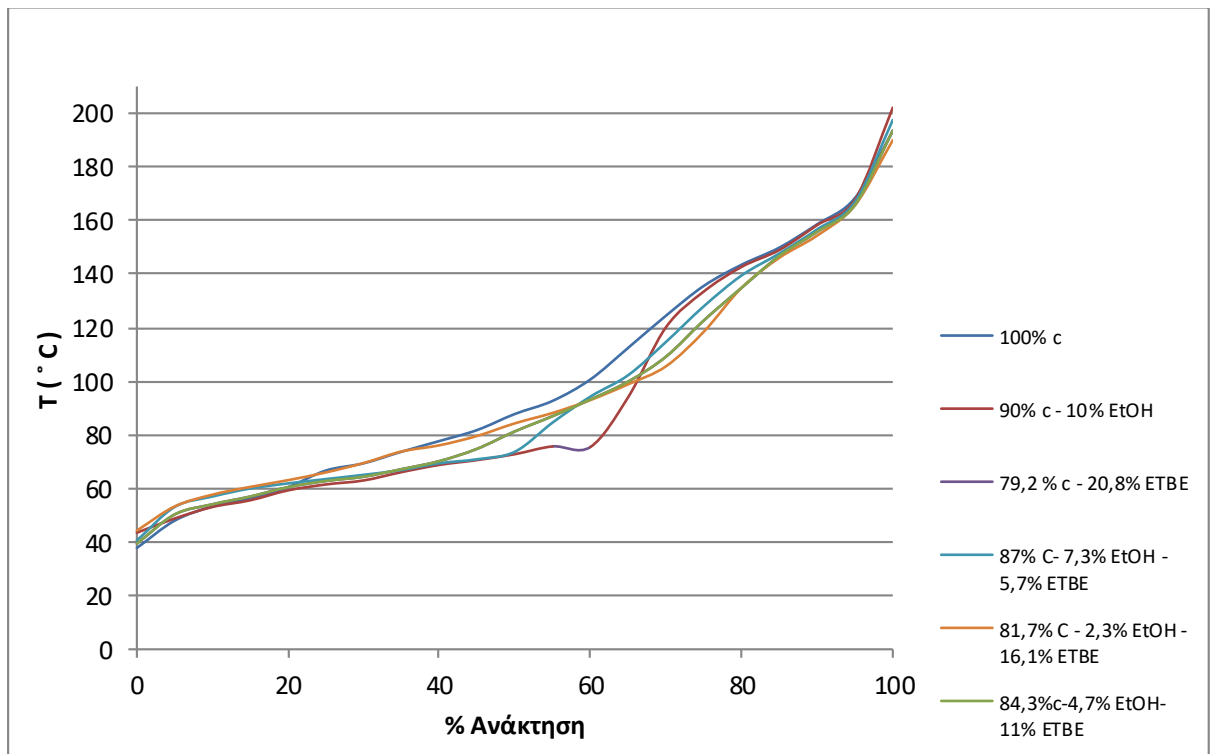
Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από την απόσταξη των μιγμάτων που βρίσκονται στο Παράρτημα Δ δημιουργούνται οι καμπύλες της απόσταξης για καθένα από τα πέντε μίγματα σε όλες τις αναλογίες.



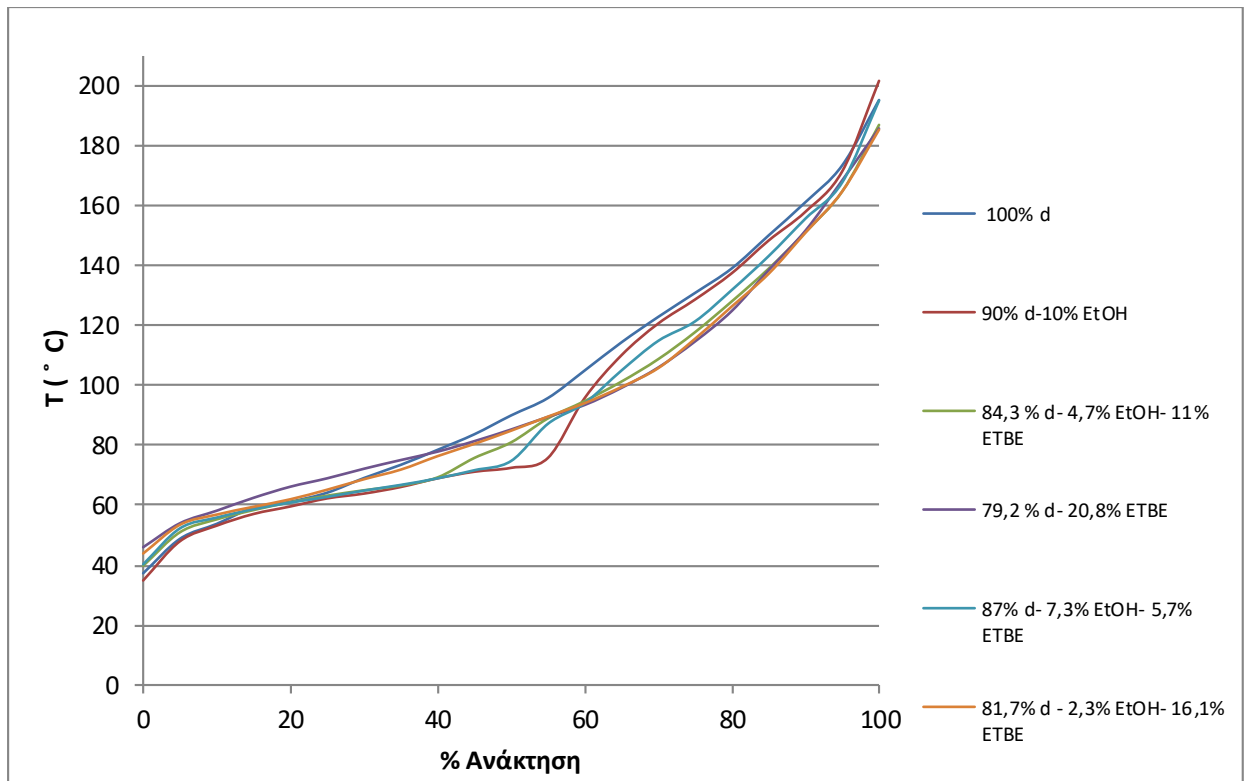
Διάγραμμα 5: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος a σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων



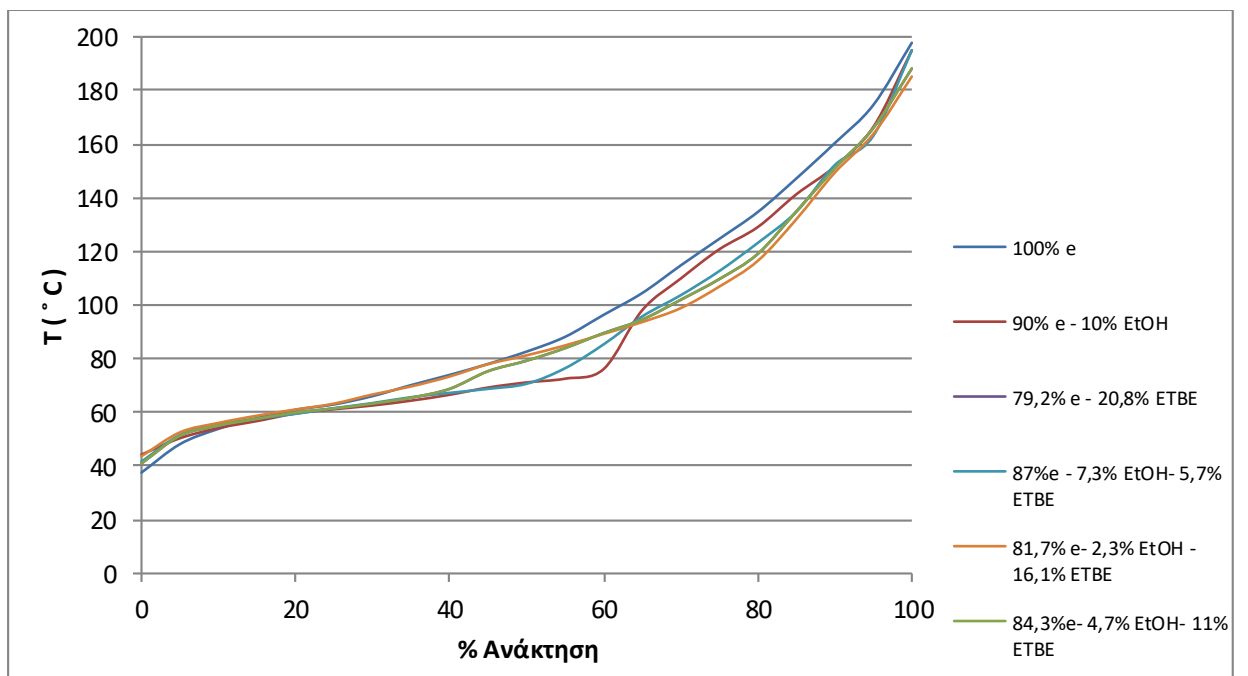
Διάγραμμα 6: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος b σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων



Διάγραμμα 7: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος c σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων



Διάγραμμα 8: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος d σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων



Διάγραμμα 9: Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος e σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης και Οξυγονούχων

Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανές το γεγονός ότι η μορφή της καμπύλης απόσταξης επηρεάζεται με τον ίδιο τρόπο και για τα πέντε μίγματα με την προσθήκη Αιθανόλη, ETBE και μίγματος Αιθανόλη- ETBE. Παρατηρείται ότι στην περίπτωση εισαγωγής

μόνο της Αιθανόλης σχηματίζεται μία απότομη μείωση της θερμοκρασίας για περίπου 60% ανάκτηση της Βενζίνης. Η θερμοκρασία αυτή είναι σχετικά κοντά και για τα πέντε μίγματα. Συνεπώς, η ποσότητα ανάμειξης των διυλιστηριακών ρευμάτων δεν επηρεάζει αρκετά το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 28: Θερμοκρασία για Ανάκτηση Βενζίνης 60 % v/v

Μίγματα	Θερμοκρασία για Ανάκτηση Βενζίνης 60 % v/v
a	74,7
b	73,7
c	75,5
d	75,8
e	76,2

Το σημείο βρασμού της αιθανόλης είναι 78,37°C, που είναι αρκετά κοντά στις θερμοκρασίες του παραπάνω πίνακα. Η Αιθανόλη κατά την διάρκεια της εξάτμισής της παρασύρει και αρκετά μόρια υδρογονανθράκων και έτσι, οι ελαφριοί υδρογονάνθρακες εξατμίζονται πριν από το κανονικό σημείο βρασμού τους και διευκολύνεται παράλληλα και η εξάτμιση των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

Αυτή η απότομη μείωση της θερμοκρασίας εμφανίζεται λόγω σχηματισμού αζεοτρόπου ελάχιστης θερμοκρασίας της Αιθανόλης με τα υδρογονανθρακικά μόρια της Βενζίνης. Αυτό το φαινόμενο αποτρέπει με την εισαγωγή του ETBE, διότι δεν σχηματίζει αζεότροπο με τα συστατικά της βενζίνης. Η προσθήκη του ETBE σε μίγματα που περιέχουν Αιθανόλη και Βενζίνη έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των αζεοτρόπων μεταξύ των μορίων της Αιθανόλης και του ETBE και έτσι η Αιθανόλη δεν δημιουργεί σύμπλοκες δομές με τους υδρογονάνθρακες σε μεγάλο βαθμό και αποτρέπει η εξάτμισή τους σε χαμηλή θερμοκρασία.

Οι Αιθέρες, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι επηρεάζουν την καμπύλη της απόσταξης είτε λίγο προς τα πάνω είτε λίγο προς τα κάτω. Ο Αιθέρας, που μελετάται στη συγκεκριμένη εργασία, ο ETBE μεταβάλλει την καμπύλη απόσταξης στην αρχή προς τα πάνω (μέχρι 80°C) και στη συνέχεια (από περίπου 80°C) προς τα κάτω. Στις αρχικές θερμοκρασίες βρασμού ο ETBE μετατρέπει την βενζίνη σε λιγότερο πτητικό προϊόν, ενώ στη συνέχεια σε περισσότερο πτητική.

Τα αρχικά και τα τελικά σημεία βρασμού της Βενζίνης επηρεάζονται ελάχιστα με την προσθήκη των δύο οξυγονούχων αλλά και με το μίγμα αυτών των δύο οξυγονούχων.

Η Αιθανόλη προκαλεί την θερμοκρασιακή πτώση της καμπύλης απόσταξης σε όλο το εύρος της. Ωστόσο, η μετωπική πτητικότητα επηρεάζεται αρκετά, ενώ η πτητικότητα μεσαίου κλάσματος και ουράς πολύ λιγότερο. Αντίθετα με την Αιθανόλη, ο ETBE δεν επιδρά στην μετωπική πτητικότητα, αλλά επηρεάζει αρκετά την πτητικότητα μεσαίου κλάσματος και λιγότερο την πτητικότητα ουράς. Παρόλο που το σημείο βρασμού του ETBE είναι περίπου 71,3°C, η επίδραση του ETBE παρατηρείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διαδικασία εξάτμισής του συμπαρασύρει ένα μέρος των

υδρογονανθρακικών αλυσίδων που περιέχονται στην Βενζίνη. Το μίγμα αιθανόλη –ΕΤΒΕ εμφανίζει συμπεριφορά ανάμεσα στην συμπεριφορά επίδρασης της Αιθανόλης και του ΕΤΒΕ.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι και τα πέντε δείγματα βενζίνης έχουν ίδιες καμπύλες απόσταξης ποιοτικά και είναι σχετικά κοντινές και ποσοτικά. Συνεπώς, οι διαφορές της σύστασης των διυλιστηριακών ρευμάτων δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό της καμπύλης απόσταξης.

E70

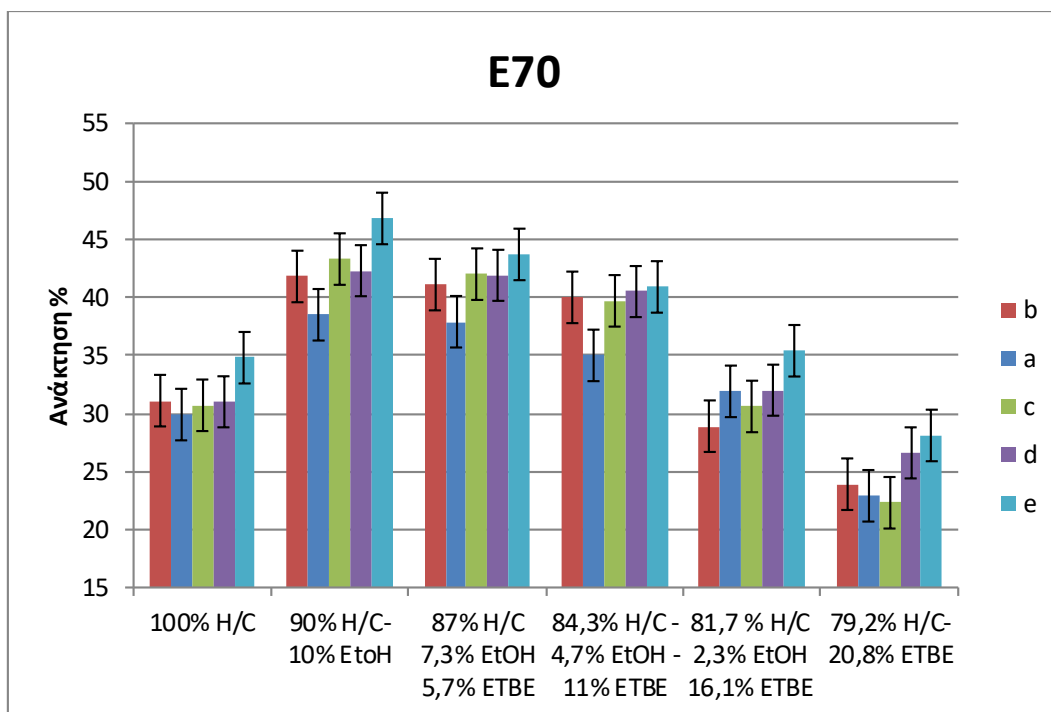
Έλεγχος των τιμών βάση Προδιαγραφών

Ένα σημαντικό σημείο αναφοράς για τα χαρακτηριστικά της απόσταξης αποτελεί το E70. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές του για τα όλα τα δείγματα βενζίνης που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 29: Τιμές του E70 για τα πέντε μίγματα σε όλες τις αναλογίες ανάμειξης Αιθανόλης-ΕΤΒΕ-Βενζίνης

E70 (%v/v)	100% H/C	90% H/C- 10% EtOH	87% H/C 7,3% EtOH 5,7% ΕΤΒΕ	84,3% H/C - 4,7% EtOH - 11% ΕΤΒΕ	81,7 % H/C 2,3% EtOH 16,1% ΕΤΒΕ	79,2% H/C- 20,8% ΕΤΒΕ
a	29,9	38,5	37,9	35,0	31,9	22,9
b	31,1	41,8	41,1	40,0	28,9	23,9
c	30,7	43,3	42,0	39,7	30,6	22,3
d	31,0	42,3	41,9	40,5	32,0	26,6
e	34,8	46,8	43,7	40,9	35,4	28,1

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα σε ραβδόγραμμα για να είναι εύκολη η σύγκριση των τιμών τους.



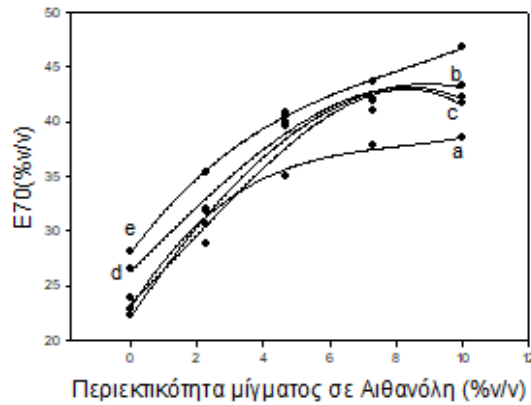
Γράφημα 15 : Τιμές του E70 για όλα τα μίγματα Παρουσία Αιθανόλης και ETBE

Παρατηρώντας τις τιμές για το σημείο E70 για όλα τα μίγματα, γίνεται αντιληπτό ότι όλα τα σημεία είναι εντός προδιαγραφών. Οι τιμές όλων των σημείων είναι εντός του εύρους 22-50 % v/v. Η προδιαγραφή αυτή ανήκει για τις βενζίνες που ανήκουν στην κλάση A, δηλαδή για αυτές που κυκλοφορούν στην αγορά τους θερινούς μήνες. Αξίζει να μελετηθεί η συγκεκριμένη κατηγορία βενζίνης, διότι λόγω των καιρικών συνθηκών της Ελλάδας είναι πιο πιθανό να ξεπεραστούν τα όριά της.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα μίγματα a, b και c είναι πολύ κοντά στην κατώτερη τιμή της προδιαγραφής όταν περιέχουν ως οξυγονούχο μόνο το ETBE. Αυτό επιβεβαιώνεται μέσω της ανάλυσης στα συστατικά τους. Αυτά τα μίγματα περιέχουν σε μεγαλύτερη ποσότητα υδρογονανθρακικές αλυσίδες με επτά έως εννέα άτομα Άνθρακα (C₇-C₉) σε σχέση με τα άλλα δύο μίγματα. Αυτές οι ενώσεις έχουν υψηλότερα σημεία βρασμού και άρα στους 70C θα έχει ανακτηθεί μικρότερη ποσότητα βενζίνης σε σχέση με τα άλλα δύο μίγματα.

Συσχέτιση του E70 με την περιεκτικότητα σε Αιθανόλη και ETBE

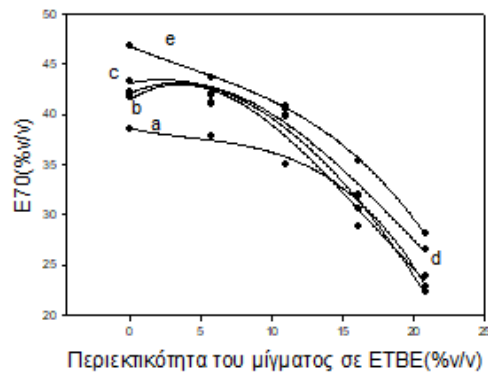
Λαμβάνοντας τα πειραματικά δεδομένα της τιμής του E70 δημιουργείται το διάγραμμα E70-Περιεκτικότητα Μίγματος σε Αιθανόλη σε κάθε μίγμα, παρουσία του ETBE.



Διάγραμμα 10: Καμπύλες E70-Περιεκτικότητα του Μίγματος Βενζίνης σε Αιθανόλη, παρουσία ETBE στο μίγμα

Τα πέντε μίγματα εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά ως προς την μεταβολή του E70 όσο αυξάνεται το ποσοστό της αιθανόλης παρουσία του ETBE.

Στη συνέχεια δημιουργείται το διάγραμμα E70 σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του μίγματος σε ETBE, παρουσία της αιθανόλης.



Διάγραμμα 11: E70-Περιεκτικότητα Μίγματος Βενζίνης σε ETBE, παρουσία Αιθανόλης στο μίγμα

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα όλα τα μίγματα έχουν κοινή συμπεριφορά όσο αυξάνεται ο ETBE στο μίγμα, παρουσία βέβαια και την κατάλληλης ποσότητας της Αιθανόλης. Όσο αυξάνεται η ποσότητα της Αιθανόλης σε δυαδικά μίγματα Βενζίνης-ETBE, αυξάνεται παράλληλα και η ποσότητα της Βενζίνης που έχει μετατραπεί σε ατμό. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό έχει αναλυθεί παραπάνω, μέσω των διαμοριακών δυνάμεων. Η καμπύλη που αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα του ETBE είναι φθίνουσας μορφής, διότι ο ETBE λόγω υψηλότερου σημείου βρασμού εμποδίζει ορισμένα μόρια υδρογονανθράκων που έχουν συνδεθεί μαζί του, με δεσμούς διπόλου - επαγόμενου διπόλου (Van der Waals), να εξατμιστούν. Έτσι, μικρότερο ποσοστό βενζίνης εξατμίζεται. Όπως φαίνεται και από τις τιμές του E70 για τα πέντε μίγματα σε όλες τις περιπτώσεις η Αιθανόλη επηρεάζει περισσότερο την τιμή του σε σχέση με το ETBE, φαινόμενο που ερμηνεύεται και πάλι μέσω των διαμοριακών δυνάμεων της αρκετά πολικής υδροξυλομάδας.

Συσχέτιση του E70 με τη Σύσταση των Μιγμάτων

Το μίγμα e σε όλες τις αναλογίες εμφανίζει λίγο μεγαλύτερη τιμή E70 σε σχέση με τα άλλα τέσσερα μίγματα. Αυτό οφείλεται στην περιεκτικότητα των διυλιστηριακών ρευμάτων που το αποτελούν. Περιέχει σε μεγαλύτερα ποσοστά από τα υπόλοιπα το προϊόν του ισομερισμού και διμερισμού, τα οποία αποτελούνται από ελαφριές ισοπαραφίνες και ολεφίνες με 5-6 άτομα άνθρακα. Αυτά τα μόρια έχουν μικρότερη θερμοκρασία βρασμού σε σχέση με ισοπαραφίνες με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα και ολεφίνες με ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Το μίγμα a έχει την μικρότερη τιμή του E70 σε σχέση με τα υπόλοιπα ρεύματα. Το a περιέχει σε μεγαλύτερη ποσότητα το προϊόν της αναμόρφωσης, το οποίο αποτελείται στην πλειονότητά του από αρωματικές ενώσεις, οι οποίες εξατμίζονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις ισοπαραφίνες και τις ολεφίνες.

E100

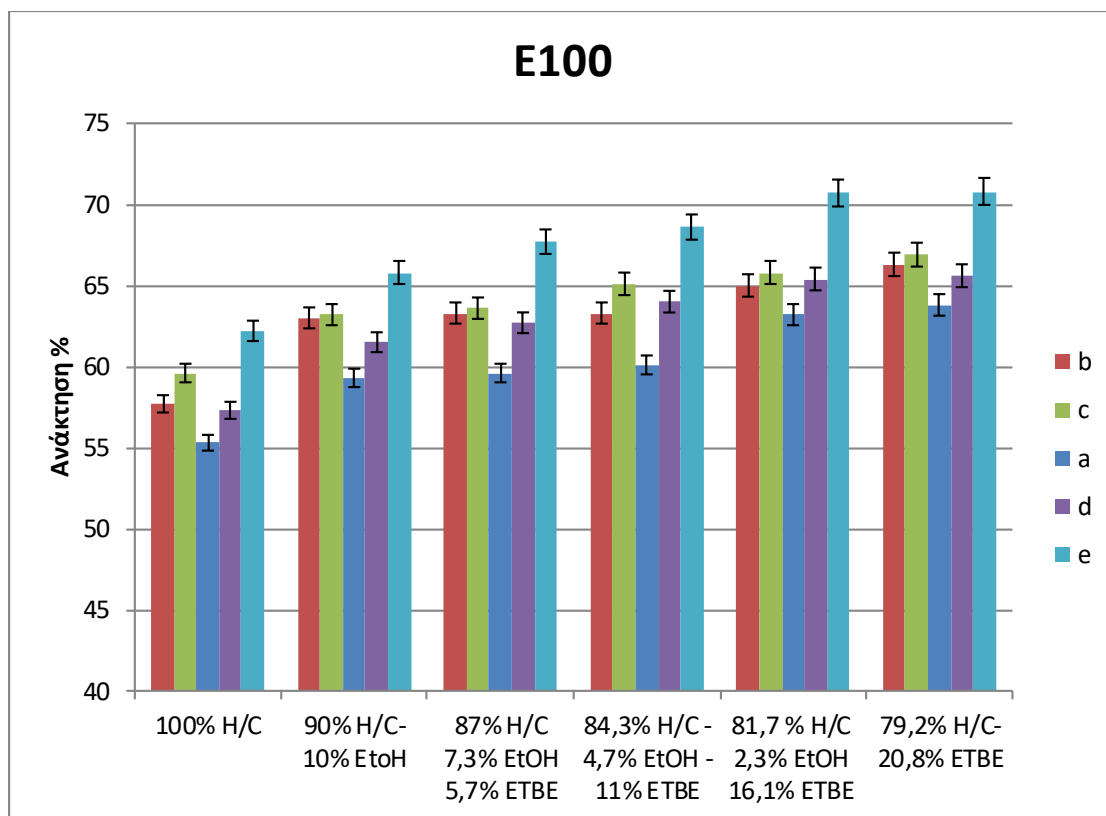
Τα πειραματικά δεδομένα του σημείου E100 καταχωρούνται στον παρακάτω πίνακα, ώστε να μελετηθεί το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό της απόσταξης. Η τιμή του σημείου E100 είναι αρκετά σημαντική για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας των βενζινών. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του.

Πίνακας 30: Τιμές του E100

E100(%v/v)	100% H/C	90% H/C- 10% EtOH	87% H/C 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% H/C - 4,7% EtOH - 11% ETBE	81,7 % H/C 2,3% EtOH 16,1% ETBE	79,2% H/C- 20,8% ETBE
A	55,3	59,3	59,6	60,1	63,2	63,8
B	57,7	63,0	63,3	63,3	65,0	66,3
C	59,6	63,2	63,6	65,1	65,8	66,9
D	57,3	61,5	62,7	64,0	65,4	65,6
E	62,2	65,8	67,7	68,60	70,7	70,8

Όλες οι τιμές του E100 βρίσκονται εντός των ορίων των προδιαγραφών. Με βάση το πρότυπο EN 228 το εύρος των ορίων του E100 για την καλοκαιρινή βενζίνη είναι 46-72 % v/v. Το μίγμα e βρίσκεται σχετικά κοντά στο άνω όριο των προδιαγραφών όταν περιέχει το ETBE σε υψηλή περιεκτικότητα.

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα σε ραβδόγραμμα για να είναι εύκολη η σύγκριση των τιμών τους.



Γράφημα 16: Τιμές του E100 για όλα τα μίγματα σε διαφορετικές αναλογίες Αιθανόλης και ETBE

Παρατηρείται ότι οι μεταβολές του E100 είναι πολύ μικρές και για τα πέντε μίγματα βενζίνης. Φαίνεται πως, η διαφορετική σύσταση των μιγμάτων σε ολεφίνες, αρωματικά, παραφίνες και ναφθένια δεν επηρεάζει αρκετά την μεταβολή του E100 με την προσθήκη των οξυγονούχων στο μίγμα.

Όπως, φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα η τιμή του E100 επηρεάζεται περισσότερο από το ETBE σε σχέση με τη αιθανόλη. Αυτό ήταν αναμενόμενο και από την μορφή της καμπύλης απόσταξης. Το μίγμα ETBE –Αιθανόλης επηρεάζει το σημείο E100 περισσότερο από την Αιθανόλη και λιγότερο από το ETBE.

E150

Τα πειραματικά δεδομένα του σημείου E150 καταχωρούνται στον παρακάτω πίνακα, ώστε να μελετηθεί το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό της απόσταξης. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του.

Πίνακας 31: Τιμές του E150

E150(%v/v)	100% H/C	90% H/C- 10% EtOH	87% H/C 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% H/C - 4,7% EtOH - 11% ETBE	81,7 % H/C 2,3% EtOH 16,1% ETBE	79,2% H/C- 20,8% ETBE
a	83,5	84,5	84,8	85,3	86,1	86,3
b	85,5	85,5	87,4	87,4	89,0	88,9
c	85,1	85,5	86,3	86,8	87,3	87,9
d	85,0	85,8	87,7	89,5	89,6	89,4
e	86,1	89,2	89,4	89,7	90,2	90,0

Οι τιμές του E150 όλων των μιγμάτων σε όλες τις αναλογίες Βενζίνης, Αιθανόλης και ETBE είναι μεγαλύτερες του ελάχιστου ορίου των προδιαγραφών με βάση το πρότυπο EN 228. Η προσθήκη των Οξυγονούχων επηρεάζει την τιμή του ελάχιστα, εφόσον σε αυτή τη θερμοκρασία οι περισσότερες ενώσεις έχουν μετατραπεί σε ατμώδη φάση. Η προσθήκη του ETBE μεταβάλλει περισσότερο την τιμή του E150 σε σχέση με την Αιθανόλη για τους ίδιους λόγους που μεταβάλλει περισσότερο και το σημείο E100. Η τιμή του E150 διαφοροποιείται και ελάχιστα ανάμεσα στα πέντε μίγματα, και άρα η διαφοροποίηση της σύστασης των μιγμάτων δεν κατέχει και σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του E150.

Αντικροτικότητα

Τα πειραματικά δεδομένα του Παραρτήματος Ε, αποδεικνύουν ότι η προσθήκη του μίγματος Αιθανόλης - ETBE στην Βενζίνη αυξάνει τον Αριθμό Οκτανίου της. Αυτό επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά, εφόσον ο Αριθμός Οκτανίου της Αιθανόλης και του ETBE είναι μεγαλύτερος από τον Αριθμό Οκτανίου της Βενζίνης χωρίς Οξυγονούχα. Οι τιμές του RON για τα πέντε δείγματα βενζίνης στις πέντε διαφορετικές αναλογίες Οξυγονούχων κυμαίνονται σε λογικά επίπεδα με Αριθμό Οκτανίου εντός του εύρους 93,4 έως 100,9. Τα πέντε δείγματα Βενζίνης που μελετήθηκαν παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την Αντικροτικότητά τους, χωρίς να ξεχωρίζει κάποιο από αυτά.

Ενότητα 3: Συμπεράσματα

Το πρότυπο EN 228 προβλέπει δύο κατηγορίες βενζινών με διαφορετικές περιεκτικότητες σε Οξυγόνο. Η πρώτη θέτει 3,7 % w/w ως μέγιστη περιεκτικότητα Οξυγόνου, ενώ η δεύτερη κατηγορία βενζινών το 2,7% w/w ως μέγιστη περιεκτικότητα Οξυγόνου. Αποτέλεσμα του πρώτου περιορισμού είναι η παρασκευή δειγμάτων βενζίνης με περιεκτικότητα μέχρι 10% v/v σε Αιθανόλη.

Η Αιθανόλη αν και επιδρά θετικά στην αύξηση του Αριθμού Οκτανίου της Βενζίνης προκαλεί πρόβλημα στην Τάση Ατμών των μιγμάτων Βενζίνης, εφόσον την αυξάνει σημαντικά θέτοντάς την ορισμένες φορές εκτός προδιαγραφών. Επιπλέον, η υγροσκοπική συμπεριφορά της Αιθανόλης δημιουργεί προβλήματα διαχωρισμού των μιγμάτων σε δύο φάσεις. Έτσι λοιπόν, αναπτύχθηκε πολύ γρήγορα η ανάγκη προσθήκης ETBE στα μίγματα Βενζίνης και Αιθανόλης. Ο ETBE δρα ως βελτιωτικό της Τάσης Ατμών του μίγματος Βενζίνης-Αιθανόλης και αποτρέπει το φαινόμενο διαχωρισμού των δύο φάσεων του καυσίμου. Το κόστος αγοράς της Αιθανόλης και του ETBE είναι 715 US\$/ton και 940 US\$/ton, αντίστοιχα. Από ότι φαίνεται από τις προηγούμενες τιμές η διαφορά στο κόστος αγοράς των δύο Οξυγονούχων είναι αρκετά σημαντική. Αν ο ETBE παράγεται στο διυλιστήριο, μέσω της εξώθερμης αντίδρασης του Ισοβουτυλενίου και της Αιθανόλης, το πάγιο και το λειτουργικό κόστος του διυλιστηρίου αυξάνεται σημαντικά. Κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης του μίγματος Αιθανόλη-ETBE κατά την προσθήκη του στην Βενζίνη, εφόσον επηρεάζει τις ιδιότητες των δειγμάτων Βενζίνης και έχει οικονομικό αντίκτυπο στην Βιομηχανία.

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες της Βενζίνης, που είναι η πτητικότητα της. Η πτητικότητα ερευνήθηκε μέσω της Τάσης Ατμών, της Καμπύλης Απόσταξης και των τιμών E70, E100 και E150. Η έρευνα περιορίστηκε στην μελέτη πέντε διαφορετικών δειγμάτων Βενζίνης, όταν αυτά περιέχουν υψηλή ποσότητα Οξυγόνου (0,40 – 0,70 % w/w). Αυτά τα δείγματα Βενζίνης έχουν προκύψει από διαφορετικούς συνδυασμούς των διυλιστηριακών ρευμάτων, και συνεπώς διαφέρουν ως προς την σύστασή τους. Τα πέντε δείγματα βενζίνης, σε όλες τις αναλογίες των Οξυγονούχων ήταν εντός προδιαγραφών.

Η προσθήκη του μίγματος Αιθανόλης-ETBE στην Βενζίνη, προκαλεί την αύξηση της Τάσης Ατμών της, ακόμα και σε μικρό ποσοστό περιεκτικότητας της Αιθανόλης (2,3% v/v) σε όλα τα δείγματα Βενζίνης. Αυτό το φαινόμενο ερμηνεύεται από την μεγάλη πολικότητα που εμφανίζει το μόριο της Αιθανόλης. Δεσμοί διπόλου – επαγόμενου διπόλου (Van der Waals) σχηματίζονται μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων της Αιθανόλης και των υδρογονανθρακικών μορίων της Βενζίνης παρόλο που υπάρχουν τα μόρια του ETBE. Βέβαια, όσο αυξάνεται η ποσότητα του ETBE και μειώνεται η ποσότητα της Αιθανόλης οι δεσμοί διπόλου – επαγόμενου διπόλου (Van der Waals) μεταξύ της Αιθανόλης και των υδρογονανθρακικών μορίων της Βενζίνης μειώνονται, εφόσον η υδροξυλομάδα της Αιθανόλης δημιουργεί πλέον δεσμούς διπόλου – διπόλου (Van der Waals) και δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του ETBE.

Όσο μειώνεται η περιεκτικότητα της Αιθανόλης στο τριαδικό μίγμα ενώ παράλληλα αυξάνεται η περιεκτικότητα του ETBE, μειώνεται η Τάση Ατμών του. Αυτή η μείωση της τιμής

της Τάσης Ατμών στο τριαδικό μίγμα διαφέρει από την μεταβολή της Τάσης Ατμών κατά την μείωση της Αιθανόλης σε μίγματα Αιθανόλης-Βενζίνης. Στην δεύτερη περίπτωση του δυαδικού μίγματος, η Τάση Ατμών εμφανίζει ένα μέγιστο σημείο για περιεκτικότητα Αιθανόλης ίση με 5-6% v/v. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει διότι η συγκέντρωση της Αιθανόλης μετά από αυτό το σημείο έχει αυξηθεί, έτσι ώστε τα μόρια της Αιθανόλης να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεσμούς διπόλου-διπόλου (Van der Waals) μεταξύ τους, και όχι τόσο έντονα δεσμούς διπόλου – επαγόμενου διπόλου (Van der Waals) με τα υδρογονανθρακικά μόρια της Βενζίνης, ώστε να εξατμίζονται πιο εύκολα. Ωστόσο, στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος, στα δείγματα που η Αιθανόλη βρίσκεται σε περιεκτικότητα κοντά στα 5% v/v (4,7% v/v), δεν εμφανίζεται μέγιστη τιμή της Τάσης Ατμών.

Η μεταβολή της Τάσης Ατμών των τριαδικών μιγμάτων κατά την προσθήκη του ETBE, διαφέρει αρκετά σε σχέση με την μεταβολή της Τάσης Ατμών κατά την προσθήκη του ETBE σε δυαδικά μίγματα Βενζίνης-ETBE. Στη δεύτερη περίπτωση, η μεταβολή της Τάσης Ατμών έχει μικρή πτωτική τάση γραμμικής μορφής σε σχέση με την αύξηση της περιεκτικότητας του ETBE. Στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος η αύξηση της συγκέντρωσης του ETBE, δημιουργεί περισσότερους δεσμούς υδρογόνου και διπόλου-διπόλου (Van der Waals) με τα μόρια της Αιθανόλης, αποτρέποντας τον σχηματισμό δεσμών μεταξύ των μορίων της Αιθανόλης και των υδρογονανθρακικών μορίων. Συνεπώς, η αύξηση της ποσότητας του ETBE στα τριαδικά μίγματα επηρεάζει την Τάση Ατμών σε μεγάλο βαθμό.

Οι θεωρητικές τιμές της Τάσης των πέντε δειγμάτων Βενζίνης μέσω του ASPEN HYSYS V8.8 είναι αρκετά κοντινές με τις πειραματικές τιμές της Τάσης Ατμών. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο UNIQUAC, λαμβάνονται ικανοποιητικά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό της Τάσης Ατμών και επιβεβαιώνεται η σταδιακή μείωση της Τάσης Ατμών με την μείωση της Αιθανόλης και την ταυτόχρονη αύξηση του ETBE, ώστε να παραμένει η ποσότητα του Οξυγόνου σε υψηλά επίπεδα.

Ως προς την σύσταση των δειγμάτων βενζίνης, και τα πέντε δείγματα περιέχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό τις ισοπαραφίνες με πέντε και 6 άτομα άνθρακα (C₅, C₆).

Τα δείγματα που περιέχουν σε αρκετά μεγάλο ποσοστό το ρεύμα του Ισομερισμού (Isomerase) (35% v/v), όπως το δείγμα Βενζίνης e, περιέχουν μεγάλη ποσότητα ισοπαραφινών με έξι άτομα Άνθρακα. Οι συγκεκριμένες ενώσεις έχουν μεγάλη τάση για εξάτμιση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η Τάση Ατμών του τελικού δείγματος βενζίνης.

Το διυλιστηριακό ρεύμα του Διμερισμού (Dimate) επηρεάζει αρκετά την σύσταση του τελικού δείγματος βενζίνης σε ολεφίνες, ακόμα και με μικρή ποσότητα προσθήκης. Αυτό είναι αναμενόμενο, λόγω της διαδικασίας του διμερισμού κατά την οποία μόρια προπενίου μετατρέπονται σε μόρια ισοεξενίου. Το ρεύμα της Αλκυλίωσης (Alkylate) επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την σύσταση του τελικού δείγματος Βενζίνης σε Ισοπαραφίνες με έξι άτομα Άνθρακα, ακόμα και σε μικρή ποσότητα εισαγωγής.

Βενζίνες που περιέχουν σε μεγάλη ποσότητα το ρεύμα της Αλκυλίωσης (Alkylate) και σε μικρή ποσότητα το ρεύμα Διμερισμού (Dimate), όπως το δείγμα Βενζίνης d, είναι επιρρεπείς στην αύξηση της Τάσης Ατμών είτε με την εισαγωγή μόνο Αιθανόλης, είτε με τη εισαγωγή μίγματος Αιθανόλης-ETBE. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι Ισοπαραφίνες με μεγάλο

αριθμό ατόμων Άνθρακα, περιέχουν αρκετά μεγάλο αριθμό διαθέσιμων προς παραμόρφωση ηλεκτρονίων, συνεπώς αυξάνεται το ηλεκτρονικό νέφος των μορίων και μπορούν πιο εύκολα να δημιουργήσουν δεσμούς διπόλου - επαγώμενου διπόλου (Van der Waals) με τα αρκετά πολικά μόρια της Αιθανόλης. Η απουσία του ρεύματος του Διμερισμού (Dimate) μειώνει σημαντικά την ποσότητα των ολεφινών. Οι Ολεφίνες, όντας ως ενώσεις πολύ δραστικές λόγω του πολωμένου διπλού δεσμού, δημιουργούν εύκολα δεσμούς με τα μόρια των Οξυγονούχων. Αν αντίθετα οι ολεφίνες βρίσκονται σε μεγάλη συγκέντρωση στο δείγμα της βενζίνης, τότε δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των όμοιων υδρογονανθρακικών μορίων και αποφεύγονται οι δεσμοί αυτών με τα μόρια της Αιθανόλης, με αποτέλεσμα να μην μεταβάλλεται αρκετά η Τάση Ατμών της Βενζίνης με την εισαγωγή της Αιθανόλης ή του μίγματος Αιθανόλη-ΕΤΒΕ.

Η Αιθανόλη μετατρέπει την Βενζίνη ως πιο πτητικό προϊόν και μεταφέρει την καμπύλη απόσταξης προς τα κάτω. Η Αιθανόλη επηρεάζει πιο έντονα την μετωπική πτητικότητα και ελάχιστα την μεσαία και την πτητικότητα ουράς. Αντίθετα, ο ΕΤΒΕ επηρεάζει αρκετά την μεσαία περιοχή της πτητικότητας. Η Καμπύλη Απόσταξης του τριαδικού μίγματος Βενζίνης - Αιθανόλης – ΕΤΒΕ εμφανίζει μία ενδιάμεση συμπεριφορά ανάμεσα στην Καμπύλη Απόσταξης του μίγματος Βενζίνης- Αιθανόλης και στην καμπύλη Απόσταξης του μίγματος Βενζίνης- ΕΤΒΕ. Η Καμπύλη Απόσταξης για δείγματα Βενζίνης που περιέχουν ως Οξυγονούχο συστατικό μόνο την Αιθανόλη εμφανίζει μία απότομη πτώση της θερμοκρασίας για ποσοστό Ανάκτησης της Βενζίνης 60% v/v. Αυτό το φαινόμενο της απότομης πτώσης στην καμπύλη απόσταξης αποτρέπεται με την ταυτόχρονη προσθήκη ΕΤΒΕ, ακόμα και σε μικρή ποσότητα (5,7% v/v).

Βιβλιογραφία

- Antos, G., & Aitani, A. (2004). *Catalytic Naphtha Reforming* (Second). Marcel Dekker.
- Baerns, M. (2003). *Basic Principles in Applied Catalysis* (W. Z. A. Castleman, F. Schafer, J. Toennies (Ed.)). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-98135-2>
- Bajpai, P. (2013). *Advances in Bioethanol*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1584-4_1
- Cardona, C., Sanchez, O., & Gutierrez, L. (2010). *Process Synthesis for Fuel Ethanol Production*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439815984>
- Çengel, Y., Boles, M., & Kanoğlu, M. (2019). *Thermodynamics_ an Engineering Approach. Ninth Edition. 2019* (Ninth). Mc Graw Hill Education.
- Dalena, F., Basile, A., & Rossi, C. (2017). *Bioenergy Systems for the Future*. WP. <https://doi.org/10.1016/c2015-0-05815-4>
- de Menezes, E. W., & Cataluña, R. (2008). Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process. *Fuel Processing Technology*, 89(11), 1148–1152. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.05.006>
- de Menezes, E. W., Cataluña, R., Samios, D., & Silva, R. da. (2006). Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines. *Fuel*, 85(17–18), 2567–2577. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.014>
- Gary, James Handwerk, Glenn Kaiser, M. (2007). Petroleum refining: technology and economics. In *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* (Fifth, Vol. 56, Issue 2). CRC Press. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(95\)80014-x](https://doi.org/10.1016/0923-0467(95)80014-x)
- Letcher, T. M. (2007). Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues. In *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues* (Issue June). Elsevier Science and Technology Books. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52707-3.X5000-9>
- Maurya, R. K. (2017). *Characteristics and control of low temperature combustion engines: Employing gasoline, ethanol and methanol* (F. Kulacki (Ed.)). Springer.
- Meyers, R. A. (1996). *Handbook of Petroleum Processing* (D. Jones (Ed.)). Springer.
- Mohamed, M. F., Shehata, W. M., Abdel Halim, A. A., & Gad, F. K. (2017). Improving gasoline quality produced from MIDOR light naphtha isomerization unit. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 111–124. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.009>
- Plesu, V., & Agachi, P. (2007). *17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Elsevier.
- R. Gupta, & A. Demirbas. (2010). Gasoline, Diesel and Ethano Biofuels from Grasses and Plants. In *Journal of Petrology* (Vol. 246, Issue 1). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Sadeghbeigi, R. (2012). *Fluid Catalytic Cracking Handbook* (Third). Elsevier.

- Speight, J. G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (3rd ed.). Marcel Dekker.
- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (H. Heinemann (Ed.); Fifth). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b16559>
- Stewart, M., & Arnold, K. (2009). *Emulsions and Oil Treating Equipment*. Elsevier.
- Tassios, D. P. (1993). Applied Chemical Engineering Thermodynamics. In *Chemie Ingenieur Technik* (Vol. 710, Issue 17). Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. <https://doi.org/10.1002/cite.330670821>
- Καρώνης, Δ., Λόης, Ε., & Ζαννίκος, Φ. (2011). *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ., & Καρώνης, Δ. (2014). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Παραρτήματα

Παράρτημα Α-Πίνακες Δεδομένων Χρωματογραφικής Ανάλυσης

Πίνακας 32: Σύσταση του ρεύματος Αναμόρφωσης (Ref)

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthenes (%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,1	4,1	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0
6	2,0	6,6	2,8	0,0	0,0	0,0	2,4
7	0,7	5,6	1,6	0,0	0,0	0,0	20,6
8	0,0	0,5	0,3	0,0	0,0	0,0	29,5
9	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	15,5
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11+	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1

Πίνακας 33: Σύσταση του ρεύματος Καταλυτικής Πυρόλυσης (FCC)

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0
5	0,1	8,1	1,9	0,4	9,7	4,0	0,0
6	1,2	5,9	0,9	1,7	6,9	2,6	0,7
7	1,9	2,9	0,4	2,1	3,2	0,9	2,8
8	1,6	2,0	0,2	1,4	2,0	0,4	4,7
9	1,1	1,5	0,2	0,7	1,4	0,3	6,1
10	0,5	1,3	0,0	0,4	1,1	0,2	4,2
11	0,0	1,0	0,0	0,2	1,1	0,0	0,0
11+	0,2	1,5	1,5	0,0	0,0	0,0	4,5

Πίνακας 34: Σύσταση του ρεύματος Ισομερισμού (Isom)

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	2,7	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
5	1,6	29,5	5,8	0,0	0,0	0,0	0,0
6	4,3	50,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
7	1,6	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
8	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 35: Σύσταση του ρεύματος Αλκυλίωσης (Alk)

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,1	3,9	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,0	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	0,0	2,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
7	0,0	3,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
8	0,0	76,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11+	0,0	6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 36: Σύσταση του ρεύματος Διμερισμού (Dim)

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	3,9	0,0	0,0	0,4	0,1	0,0
5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
6	0,0	0,2	0,1	0,0	58,6	16,5	0,0
7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
9	0,0	0,0	0,0	0,1	13,5	0,6	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
11+	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0	0,0

Πίνακας 37: Σύσταση του Δείγματος Βενζίνης α

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,4	0,7	0,0	0,1	0,0	0,0
5	0,5	11,4	2,9	0,1	2,9	1,2	0,0
6	2,1	16,7	1,8	0,5	5,0	1,6	1,1
7	1,2	3,3	0,7	0,6	1,0	0,3	8,1
8	0,7	4,6	0,2	0,4	0,6	0,1	11,8
9	0,3	0,6	0,1	0,2	1,1	0,1	7,2
10	0,1	0,4	0,0	0,1	0,3	0,1	1,8
11	0,0	0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0
11+	0,1	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7

Πίνακας 38: Σύσταση του Δείγματος Βενζίνης b

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,5	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0
5	0,5	12,3	3,1	0,1	2,0	0,8	0,0
6	2,3	19,0	1,9	0,3	4,3	1,3	1,1
7	1,2	3,3	0,7	0,4	0,7	0,2	8,8
8	0,5	4,4	0,2	0,3	0,4	0,1	12,8
9	0,2	0,4	0,0	0,2	1,0	0,1	7,4
10	0,1	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	1,5
11	0,0	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
11+	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3

Πίνακας 39: Σύσταση του δείγματος Βενζίνης c

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,5	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0
5	0,5	12,3	3,1	0,1	2,0	0,8	0,0
6	2,3	19,0	1,9	0,3	4,3	1,3	1,1
7	1,2	3,3	0,7	0,4	0,7	0,2	8,8
8	0,5	4,4	0,2	0,3	0,4	0,1	12,8
9	0,2	0,4	0,0	0,2	1,0	0,1	7,4
10	0,1	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	1,5
11	0,0	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
11+	0,1	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3

Πίνακας 40: Σύσταση του δείγματος Βενζίνης d

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,3	0,9	0,0	0,1	0,0	0,0
5	0,5	12,8	3,0	0,1	2,9	1,2	0,0
6	2,3	19,0	1,7	0,5	2,1	0,8	0,9
7	1,3	3,2	0,6	0,6	0,9	0,3	7,0
8	0,7	8,4	0,2	0,4	0,6	0,1	10,3
9	0,3	0,6	0,1	0,2	0,4	0,1	6,5
10	0,1	0,4	0,0	0,1	0,3	0,1	1,8
11	0,0	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0
11+	0,1	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7

Πίνακας 41: Σύσταση του Δείγματος Βενζίνης e

Αριθμός Ατόμων Άνθρακα	Naphthene s(%v/v)	i- Paraffins (%v/v)	n- Paraffins (%v/v)	cyclo Olefins (%v/v)	i-Olefins (%v/v)	n-Olefins (%v/v)	Aromatics (%v/v)
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	1,5	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0
5	0,6	13,7	3,1	0,1	2,4	1,0	0,0
6	2,3	20,9	1,7	0,4	4,7	1,5	0,8
7	1,2	2,8	0,5	0,5	0,8	0,2	5,9
8	0,6	8,2	0,1	0,3	0,5	0,1	8,6
9	0,3	0,5	0,1	0,2	1,0	0,1	5,4
10	0,1	0,4	0,0	0,1	0,3	0,0	1,5
11	0,0	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0
11+	0,1	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4

**Παράρτημα Β-Πίνακας Μετρήσεων Πυκνότητας μέσω της συσκευής SVM 3000 Stabinger
Viscometer της Anton Paar**

Πίνακας 42: Μετρήσεις Πυκνότητας των Δειγμάτων Βενζίνης

Πυκνότητα(g/cm ³)	ETBE	EtOH	a	b	C	d	e
1 ^η Μέτρηση	0,7479	0,7958	0,7464	0,7417	0,7435	0,7347	0,7258
2 ^η Μέτρηση	0,7480	0,7959	0,7477	0,7432	0,7430	0,7372	0,7275
3 ^η Μέτρηση	0,7479	0,7958	0,7479	0,7417	0,7453	0,7359	0,7256

Παράρτημα Γ- Μετρήσεις της Τάσης Ατμών μέσω της συσκευής MINIVAP VPXpert της Grabner Instruments

Πίνακας 43:Μετρήσεις Τάσης Ατμών των Δειγμάτων Βενζίνης

KPa	FCC			Ref		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	48,8	48,3	48,6	31,4	31,4	31,4
Pgas	4,4	4,4	4,4	3,9	4,2	4,1
Pabs	44,4	43,9	44,2	27,5	27,2	27,3
DVPE	43,3	42,8	43,1	26,5	26,5	26,5
	Dim			Alk		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	57,1	58,1	57,6	42,1	42,4	42,3
Pgas	5,9	5,2	5,6	5,6	8,9	7,3
Pabs	51,2	52,9	52,0	36,5	33,5	35,0
DVPE	51,3	52,3	51,8	36,8	37,1	37,0
	Isom			90%a 10% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	97	96,6	96,8	55,2	55,0	55,0
Pgas	10	10,3	10,2	4,6	4,7	4,8
Pabs	87	86,3	86,6	50,6	50,3	50,2
DVPE	89,8	89,4	89,6	49,5	49,3	49,3
	90% a 10% EtOH 0% ETBE			87% a 7,3% EtOH 5,7% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	63,4	63,6	63,5	61,4	61,6	61,4
Pgas	4,3	4,5	4,5	4,5	4,5	4,6
Pabs	59,1	59,1	59,0	56,9	57,1	56,8
DVPE	57,4	57,6	57,5	55,5	55,6	55,5
	84,3% a 4,7%EtOH 11% ETBE			81,7% a 2,3% EtOH 16% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	59,8	59,8	59,5	57,9	57,4	57,7
Pgas	4,3	4,4	4,5	5,1	5,0	5,1
Pabs	55,5	55,4	55,0	52,8	52,4	52,6
DVPE	53,9	53,9	53,6	52,1	51,6	51,9
	79,2% a 0% EtOH 20,8% ETBE			100% b 0% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	51,9	51,9	52,0	56,4	56,6	56,6
Pgas	5,2	5,1	5,1	4,8	5,0	5,4
Pabs	46,7	46,8	46,9	51,6	51,6	51,2

DVPE	46,3	46,3	46,4	50,6	56,6	50,8
		90% b 10% EtOH 0% ETBE			87% b 7,3% EtOH 5,7% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	64,2	64,0	63,8	64,0	63,9	63,1
Pgas	4,9	4,9	4,9	5,4	4,9	4,9
Pabs	59,3	59,1	58,9	58,6	59,0	58,2
DVPE	58,2	58,0	57,8	58,0	57,9	57,1
		84,3% b 4,7% EtOH 11% ETBE			81,7% b 2,3% EtOH 16% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	61,2	60,8	59,9	59,4	59,4	59,5
Pgas	4,7	4,6	4,5	5,1	5,2	5,2
Pabs	56,5	56,2	55,4	54,3	54,2	54,3
DVPE	55,3	54,9	54,0	53,5	53,5	53,6
		79,2% b 0% EtOH 20,8% ETBE			100% b 0% EtOH 0% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	53,1	53,1	53,4	57,9	57,7	57,3
Pgas	5,2	5,1	5,5	5,2	5,2	5,1
Pabs	47,9	48,0	47,9	52,7	52,5	52,2
DVPE	47,4	47,4	47,7	52,1	51,9	51,5
		90% c 10% EtOH 0% ETBE			87% c 7,3% EtOH 5,7% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	66,7	66,3	65,7	64,9	64,7	64,2
Pgas	5,0	4,9	4,9	5,1	5,1	4,7
Pabs	61,7	61,4	60,8	59,8	59,6	59,5
DVPE	60,6	60,2	59,6	58,8	58,6	58,2
		84,3% c 4,7% EtOH 11% ETBE			81,7% c 2,3% EtOH 16% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	62,9	62,7	62,8	60	58,9	58,2
Pgas	5,1	5,2	5,2	5,0	5,0	4,6
Pabs	57,8	57,5	57,6	55,0	53,9	53,6
DVPE	56,9	56,7	56,8	54,1	53,0	52,4
		79,2% c 0% EtOH 20,8% ETBE			100% d 0% EtOH 0% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	53,9	53,6	53,0	57,0	56,9	55,6
Pgas	5,7	5,6	5,0	5,2	5,1	4,4

Pabs	48,2	48,0	48,0	51,8	51,8	51,2
DVPE	48,2	47,9	47,3	51,2	51,1	49,9
		90% d 10%EtOH 0% ETBE			87% d 7,3% EtOH 5,7% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	66,1	65,6	64,1	64,3	64,2	63,6
Pgas	4,6	4,9	4,1	4,9	4,9	4,7
Pabs	61,5	60,7	60,0	59,4	59,3	58,9
DVPE	60,0	59,5	58,1	58,2	58,2	57,6
		84,3% d 4,7% EtOH 11% ETBE			81,7% d 2,3% EtOH 16% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	63,1	62,7	62,3	60,3	60,5	58,8
Pgas	5,1	4,9	4,6	5,3	5,3	4,6
Pabs	58,0	57,8	57,7	55,0	55,2	54,2
DVPE	57,1	56,7	56,3	54,4	54,6	52,9
		79,2% d 0% EtOH 20,8% ETBE			100% e 0% EtOH 0% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	53,7	53,8	53,5	61,7	61,8	61,1
Pgas	5,3	5,5	5,4	5,8	5,6	5,2
Pabs	48,4	48,3	48,1	55,9	56,2	55,9
DVPE	48,0	48,1	47,8	55,7	55,8	55,2
		90% e 10% EtOH 0% ETBE			87% e 7,3% EtOH 5,7% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	70,2	70,1	69,0	67,9	67,8	67,1
Pgas	4,8	4,8	4,8	5,2	5,3	4,8
Pabs	65,4	65,3	64,2	62,7	62,5	62,3
DVPE	63,9	63,8	62,8	61,7	61,6	61,0
		84,3% e 4,7% EtOH 11% ETBE			81,7% e 2,3% EtOH 16% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
Ptot	65,8	65,9	65,9	63,7	63,6	63,7
Pgas	5,5	5,5	5,5	5,8	5,7	5,8
Pabs	60,3	60,4	60,4	57,9	57,9	57,9
DVPE	59,7	59,8	59,8	57,7	57,6	57,7
		79,2% e 0% EtOH 20,8% ETBE				
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση			
Ptot	57,5	57,9	57,7			

Pgas	5,8	5,5	5,7
Pabs	51,7	52,4	52,1
DVPE	51,7	52,1	51,9

Παράρτημα Δ- Μέτρηση των Σημείων της Καμπύλης Απόσταξης μέσω της συσκευής της συσκευής MINIDISADXpert της Grabner Instruments.

Πίνακας 44: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης α

	100% a	90% a 10% EtOH	87% a 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% a 4,7% EtOH 11% ETBE	81,7 % a 2,3% EtOH 16,1% ETBE	79,2% a 20,8% ETBE
0% rec	36,8	37,0	40,2	42,9	43,8	44,8
5% rec	48,3	50,2	54,2	51,5	54,4	52,4
10% rec	53,5	54,2	57,5	56,1	57,5	58,6
15% rec	57,1	54,7	60,3	61,7	60,3	63,6
20% rec	60,7	60,1	62,2	67,9	63,3	67,9
25% rec	65,9	62,7	64,5	70,3	65,6	71,5
30% rec	70,1	65,7	66,5	74,8	68,5	74,3
35% rec	75,6	68,6	68,5	78,0	72,5	78,0
40% rec	80,6	70,6	69,8	81,8	76,0	81,1
45% rec	85,6	72,9	72,6	84,9	79,7	84,0
50% rec	92,1	75,1	78,7	88,8	85,6	87,7
55% rec	99,5	74,7	90,9	94,5	90,4	90,6
60% rec	107,6	96,9	100,9	99,9	96,1	95,7
65% rec	118,3	111,6	108,8	107,0	102,2	101,3
70% rec	128,1	124,7	118,6	114,9	109,8	110,2
75% rec	136,6	133,9	130,0	128,6	120,1	119,6
80% rec	145,2	142,3	140,8	139,6	136,2	132,4
85% rec	152,1	150,8	150,3	149,4	146,5	147,3
90% rec	161,7	159,3	158,1	159,0	156,0	154,7
95% rec	174,5	170,8	171,2	171,0	166,7	169,1
100% rec	194,7	202,7	196,5	193,0	191,5	191,9
IBP °C	36,8	37,0	40,2	42,9	43,8	44,8
T70 (%)	29,9	38,5	40,4	24,4	31,9	22,9
T 100 (%)	55,3	61,1	59,6	60,1	63,2	63,8
T 150 (%)	83,5	84,5	84,8	85,3	86,8	86,3
T 200 (%)	99,9	99,6	99,8	99,9	100,0	97,6
FBP °C	194,7	202,7	196,5	193,0	191,5	191,9

Πίνακας 45: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης b

	100% b	90% b 10% EtOH	87% b 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% b 4,7% EtOH 11% ETBE	81,7 % b 2,3% EtOH 16,1%ETBE	79,2% b 20,8%ETBE
0% rec	35,7	45,2	41,3	39,1	44,6	45,3
5% rec	46,1	49,1	53,4	50,3	53,7	52,5
10%rec	52,6	53,5	56,8	54,1	57,8	57,8
15% rec	56,2	56,2	59,2	57,1	60,3	63,2
20%rec	59,9	59,0	61,1	60,5	63,4	67,4
25%rec	65,1	61,8	63,5	63,2	67,5	70,7
30%rec	68,7	64,3	65,3	65,4	70,7	74,0
35%rec	74,6	67,1	67,3	67,4	73,9	77,1
40%rec	78,9	69,2	69,2	70,0	78,3	80,2
45%rec	84,3	71,4	71,2	71,4	81,8	82,0
50%rec	90,0	74,1	74,3	77,4	85,9	86,1
55%rec	96,3	75,1	84,6	87,2	90,9	89,2
60%rec	103,1	73,7	93,4	94,1	95,2	93,5
65%rec	113,5	106,4	103,4	103,0	100,0	98,3
70%rec	124,1	118,6	114,1	110,0	109,1	104,6
75%rec	133,0	129,9	125,2	121,2	118,4	113,7
80%rec	140,8	139,4	137,3	134,6	131,0	126,2
85%rec	149,1	149,0	146,3	145,6	142,8	142,4
90%rec	158,1	158,4	154,1	154,8	151,7	152,2
95%rec	167,5	171,2	166,7	164,5	161,9	163,1
100%rec	191,5	201,5	194,3	193,5	185,4	186,4
IBP °C	35,7	45,2	41,3	39,1	44,6	45,3
T70 (%)	31,1	41,8	42,0	40,0	28,9	23,9
T 100 (%)	57,7	64,0	63,3	63,3	65,0	66,3
T 150 (%)	85,5	85,5	87,4	87,4	89,0	88,9
T 200 (%)	100,0	99,8	100,0	99,9	100,0	100,0
FBP °C	191,5	201,5	194,3	193,5	185,4	186,4

Πίνακας 46: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης c

	100% c	90% c 10% EtOH	87% c 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% c 4,7% EtOH 11% ETBE	81,7 % c 2,3% EtOH 16,1%ETBE	79,2% c 20,8%ETBE
0% rec	37,8	43,5	40,6	39,4	44,3	47,0
5% rec	48,0	48,8	53,1	50,3	53,3	53,6
10%rec	53,3	53,1	57,0	54,1	57,7	58,6
15% rec	56,3	55,6	60,0	57,0	60,6	63,8
20%rec	60,5	59,3	61,9	60,5	63,1	68,3
25%rec	66,7	61,5	63,5	62,8	66,0	72,0
30%rec	69,4	63,0	65,1	64,4	69,5	74,2
35%rec	73,7	66,1	66,9	67,2	73,8	77,4
40%rec	77,7	68,8	69,4	70,2	76,1	79,8
45%rec	81,8	70,6	70,9	74,8	79,6	81,7
50%rec	87,8	72,8	73,7	81,3	84,3	85,5
55%rec	92,7	75,7	84,6	87,0	88,2	87,7
60%rec	100,7	75,5	94,3	93,2	93,0	91,7
65%rec	112,5	94,1	102,3	99,9	98,9	97,4

70%rec	124,5	120,2	114,7	109,2	105,6	104,1
75%rec	135,6	133,5	128,0	122,7	118,5	114,6
80%rec	143,5	142,7	139,5	134,9	134,9	132,6
85%rec	149,9	149,0	147,7	146,8	146,1	144,9
90%rec	158,6	158,3	156,7	155,8	154,4	153,8
95%rec	168,4	167,8	167,0	165,8	165,7	164,6
100%rec	193,4	202,1	197,5	193,6	190,0	188,8
IBP °C	37,8	43,5	40,6	39,4	44,3	47,0
T70 (%)	30,7	43,3	42,0	39,7	30,6	22,3
T 100 (%)	59,6	66,1	63,6	65,1	65,8	66,9
T 150 (%)	85,1	85,5	86,3	86,8	87,3	87,9
T 200 (%)	99,7	99,7	99,6	99,9	100,0	100,0
FBP °C	193,4	202,1	197,5	193,6	190,0	188,8

Πίνακας 47: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης d

	100% d	90% d 10% EtOH	87% d 7,3% EtOH 5,7% ETBE	84,3% d 4,7% EtOH 11% ETBE	81,7% d 2,3% EtOH 16,1% ETBE	79,2% d 20,8% ETBE
0% rec	37,3	34,9	40,3	39,8	43,9	46
5% rec	48,8	48	52,3	51	53,5	54
10%rec	53,8	53,2	55,9	55,3	56,9	58,2
15% rec	59,2	57,1	58,7	58,4	59,5	62,5
20%rec	61,2	59,6	60,9	61	62	66,2
25%rec	64,2	62,3	62,8	63,2	65,2	69
30%rec	69,1	63,9	64,9	65	68,7	72,2
35%rec	73,5	66,1	66,8	66,6	71,9	75,1
40%rec	78,5	69	69	69,3	76,4	77,9
45%rec	83,7	71,2	71,7	75,8	80,5	81,4
50%rec	90	72,5	74,8	81	84,9	85,3
55%rec	95,8	75,8	87,2	89	89,6	89,5
60%rec	105	95,8	94,1	94,8	94,1	93,5
65%rec	114,4	110,1	105	101,3	99,5	99,2
70%rec	122,9	120,7	114,9	108,8	105,8	106
75rec	130,9	128,7	121,4	117,8	115,6	114,7
80%rec	139,1	137,5	131,9	128,1	126,4	124,9
85%rec	150,1	148,4	143,2	139	137,3	138,5
90%rec	161,2	158	155,7	151,2	151	151,7
95%rec	173,5	171,5	167,8	164,8	164,8	168,5
100%rec	195,3	201,7	195,1	187	185,4	185,8
IBP °C	37,3	34,9	40,3	39,8	43,9	46
T70 (%)	31	42,3	41,9	40,5	32	26,6
T 100 (%)	57,3	61,5	62,7	64	65,4	65,6
T 150 (%)	85	85,8	87,7	89,5	89,6	89,4
T 200 (%)	100	99,7	99,6	98,6	100	100
FBP °C	195,3	201,7	195,1	187	185,4	185,8

Πίνακας 48: Σημεία Καμπύλης Απόσταξης του δείγματος Βενζίνης e

	100%e	90%e 10% EtOH	87%e 7,3%EtOH 5,7% ETBE	84,3%e 4,7% EtOH 11% ETBE	81,7 % e 2,3% EtOH 16,1%ETBE	79,2%e 20,8%ETBE
0% rec	37,6	44,3	41,7	41,0	43,7	47,1
5% rec	48,2	50,4	51,6	51,3	52,6	54,4
10%rec	53,9	54,2	55,6	55,1	56,1	58,8
15% rec	57,9	56,8	57,7	57,6	58,8	62,3
20%rec	61,0	59,6	59,5	60,0	61,1	65,4
25%rec	63,0	61,2	61,6	61,5	63,3	68,3
30%rec	66,1	62,6	63,5	63,3	66,7	71,0
35%rec	70,2	64,4	65,7	65,5	69,7	74,0
40%rec	74,0	66,6	67,3	68,8	73,4	76,8
45%rec	78,1	69,3	68,8	75,4	78,0	78,7
50%rec	82,7	71,2	70,7	79,3	81,3	81,7
55%rec	88,2	72,6	76,5	84,0	85,0	85,1
60%rec	96,4	76,2	85,4	89,6	89,3	89,1
65%rec	104,5	98,1	95,8	94,6	93,7	93,5
70%rec	114,8	109,9	103,7	102,0	98,9	98,9
75%rec	124,7	120,8	112,7	109,7	106,9	105,7
80%rec	134,7	129,1	123,2	119,1	116,5	115,3
85%rec	147,2	141,3	134,8	134,9	132,0	129,8
90%rec	160,4	151,7	152,2	151,0	149,4	150,1
95%rec	174,6	166,4	163,1	166,0	163,8	165,3
100%rec	197,8	195,0	195,0	188,2	185,2	186,1
IBP °C	37,6	44,3	41,7	41,0	43,7	47,1
T70 (%)	34,8	46,8	48,2	40,9	35,4	28,1
T 100 (%)	62,2	65,8	67,7	68,6	70,7	70,8
T 150 (%)	86,1	89,2	89,4	89,7	90,2	90,0
T 200 (%)	99,8	100,0	99,7	100,0	100,0	100,0
FBP °C	197,8	195,0	195,0	188,2	185,2	186,1

Παράρτημα Ε- Μετρήσεις RON και MON μέσω της συσκευής GS 1000 Multi-Function Analyzer της Petrospec

Πίνακας 49: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης α

	100% α			90% α 10% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	95,6	94,2	94,8	96,9	97,0	96,9
MON	85,8	86,0	85,2	87,2	86,8	87,9
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	9,2	9,2	9,1
ΜΤΒΕ % v/v	1,4	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
ΔΙΠΕ	0,6	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8
ΕΤΒΕ	0,0	0,0	0	0,4	0,4	0,4
ΤΑΜΕ	1,8	1,1	1,0	0,9	0,9	1,0
ΤΒΑ	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	0,64	0,47	0,44	3,89	3,89	3,87
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	8,5	8,0	8,3	7,4	7,5	7,5
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	8,2	7,4	7,9	7,0	7,2	7,0
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	18,5	18	18,7	15,5	15,6	15,6
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	44,8	47,8	46,4	42,5	42,2	42,2
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	32,9	31,2	32,3	29,8	30,0	30,0
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,99	1,01	1,02	0,92	0,92	0,93
		87% α 7,3% EtOH 5,7% ETBE			84,3% α 4,7% EtOH 11% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	99,6	99,8	99,7	98,6	99,1	99,7
MON	87,9	87,8	88,0	88,4	88,3	87,6
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	6,7	6,8	6,7	4,6	4,8	5
ΜΤΒΕ % v/v	1,0	1,0	1,0	0,9	0,7	0,6
ΔΙΠΕ	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6
ΕΤΒΕ	5,3	5,3	5,3	9,4	9,8	10,2

TAME	1,0	0,9	1,0	1,3	1,2	1,1
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,74	3,76	3,74	3,66	3,74	3,83
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	7,2	7,4	7,3	6,7	6,9	7,2
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	8,3	8,4	8,4	6,6	6,7	7,1
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	16,3	16,2	16,2	15,3	15,6	16,1
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	38,7	38,4	38,5	40,7	39,6	38,3
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	30,4	30,8	30,8	27,1	27,6	28,1
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,81	0,81	0,82	0,79	0,78	0,81
		81,7% a 2,3% EtOH 16 % ETBE			79,2% a 0% EtOH 20,8% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	99,5	99,3	99,4	99,5	99,5	99,6
MON	89,5	89,6	89,5	88,6	88,4	88,4
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	1,9	1,9	1,9	0,6	0,3	0,3
ΜΤΒΕ % v/v	1,2	1,2	1,2	0,4	0,4	0,4
ΔΙΠΕ	0,4	0,4	0,4	0,8	0,7	0,7
ΕΤΒΕ	14,2	14,2	14,1	18,8	19,9	20,1
TAME	1,1	1,1	1,1	1,4	1,2	1,3
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,39	3,39	3,38	3,60	3,61	3,66
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	6,7	6,6	6,7	7,1	7,2	7,2
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	7,0	6,9	6,9	5,6	5,6	5,7
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	15,4	15,4	15,2	14,1	13,8	14,0
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	37,0	37,2	37,6	37,2	36,9	36,1
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	28,8	28,6	28,5	26,7	26,7	27,1
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,73	0,72	0,74	0,80	0,81	0,81

Πίνακας 50: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης b

	100% b			90% b 10% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	94,3	93,6	94,5	97	97	96,7
MON	85,6	85,4	87,2	86,6	86,7	87,1
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	0	0	0	9,4	9,6	9,3
MTBE % v/v	0,6	0,8	0,6	0,8	0,8	0,9
DIPE	0,8	0,9	0,8	0,7	0,7	0,8
ETBE	0	0	0	0	0	0
TAME	0,6	0,7	0,6	0,8	0,8	0,8
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	0,33	0,40	0,33	3,85	3,92	3,85
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	8,7	8,6	8,9	8,2	8,1	8,1
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	8,1	7,6	8,9	8,0	8,0	7,7
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	14,6	14,1	14,5	13,7	13,1	13,2
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	50,5	51,7	49,9	43,5	43,5	44,2
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	32,9	31,7	33,5	31,0	31,5	30,8
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	1,04	1,02	1,06	0,92	0,90	0,91
		87% b 7,3% EtOH 5,7% ETBE			84,3% b 4,7% EtOH 11% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	99,6	99,8	99,7	98,7	99,2	99,2
MON	87,9	87,8	88,0	88,4	88,2	88,4
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	6,7	6,8	6,7	4,8	5,0	4,9
MTBE % v/v	1,0	1,0	1,0	0,8	0,7	0,7
DIPE	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
ETBE	5,3	5,3	5,3	9,2	9,4	9,3
TAME	1,0	0,9	1,0	1,2	1,0	1,1
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,74	3,76	3,74	3,67	3,72	3,68
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	7,2	7,4	7,3	7,5	7,3	7,5
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	8,3	8,4	8,4	6,7	6,9	6,7
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	16,3	16,2	16,2	12,2	12,4	12,5
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	38,7	38,4	38,5	42,7	42,1	42,0
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	30,4	30,8	30,8	28,3	28,7	28,9
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,81	0,81	0,82	0,82	0,79	0,83
		81,7% b 2,3% EtOH 16 % ETBE			79,2% b 0% EtOH 20,8% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	99,1	99,7	101,9	99,7	99,4	99,7
MON	89,5	89,6	89,5	88,8	89,0	88,6
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	1,9	1,9	1,9	0,3	0,2	0
MTBE % v/v	1,2	1,2	1,2	0,5	0,7	0
DIPE	0,4	0,4	0,4	0,7	0,8	0,4
ETBE	14,2	14,2	14,1	19,7	19,2	20,3
TAME	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,39	3,39	3,38	3,60	3,54	3,45
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	6,7	6,6	6,7	7,7	7,5	8,1
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	7,0	6,9	6,9	6,3	6,1	6,2
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	15,4	15,4	15,2	12,0	12,0	11,1
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	37,0	37,2	37,6	37,7	38,1	38,8
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	28,8	28,6	28,5	27,9	27,7	28,3
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,73	0,72	0,74	0,84	0,96	0,91

Πίνακας 51: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης c

	100% c			90% c 10% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	94,4	94,4	94,7	96,6	96,6	96,8
MON	86,1	86,0	85,7	87,1	87,0	86,6
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	9,0	9,3	9,6
ΜΤΒΕ % v/v	0,8	0,8	0,7	1,0	0,9	0,8
DIPE	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7
ETBE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TAME	0,6	0,6	0,5	0,7	0,7	0,6
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	0,38	0,38	0,33	3,74	3,83	3,89
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	8,9	9,0	9,2	7,8	7,9	8,0
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	8,3	8,3	8,6	8,4	8,4	8,7
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	18,9	18,9	19,1	17,4	17,4	17,6
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	45,8	45,8	45,3	41,0	40,7	40,1
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	33,1	33,0	33,5	30,1	30,2	30,6
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	1,07	1,04	1,07	0,91	0,92	0,94
		87% c 7,3% EtOH 5,7% ETBE			84,3% c 4,7% EtOH 11% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	97,4	98,3	98,3	100,2	100,2	100,6
MON	88,2	87,5	87,4	89,4	89,4	89,2
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	6,3	6,7	6,8	3,2	3,2	3,2
ΜΤΒΕ % v/v	0,9	0,7	0,8	1,1	1,1	1,0
DIPE	0,9	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5
ETBE	4,6	5,0	4,9	10,9	10,9	11,2
TAME	1,1	0,9	0,9	1,4	1,2	1,2
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,53	3,64	3,68	3,41	3,38	3,40
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	8,1	8,0	7,9	7,1	7,1	7,2
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	7,6	7,6	7,6	6,4	6,4	6,6
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	19,0	19,2	19,5	16,4	16,1	16,3
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	37,1	36,8	37,0	38,0	38,3	37,6
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	29,8	29,8	30,0	28,4	28,6	29,0
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,88	0,88	0,87	0,78	0,77	0,77
		81,7% c 2,3% EtOH 16 % ETBE			79,2% c 0% EtOH 20,8% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	99,7	99,8	99,5	98,1	97,8	98,8
MON	89	88,4	88,5	88,4	88,5	88,1
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	1,9	2,1	2,1	0	0	0
MTBE % v/v	0,8	0,8	0,7	0,5	0,5	0,4
DIPE	0,8	0,7	0,7	0,8	0,8	0,7
ETBE	13,5	13,9	13,9	16,7	16,6	17,2
TAME	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,0
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,27	3,39	3,37	3,03	3,02	3,09
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	7,6	7,7	7,6	7,7	7,6	7,9
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	6,4	6,6	6,5	6,2	6,0	6,4
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	18,3	18,6	18,2	16,3	16,1	16,8
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	36,5	34,9	35,5	37,2	37,8	35,7
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	27,2	28,0	27,7	27,3	27,1	27,9
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,74	0,81	0,80	0,86	0,86	0,86

Πίνακας 52: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης d

	100% d			90% d 10% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	93,9	93,1	93,2	95,2	95,4	95,6
MON	86	84,7	84,8	86,3	85,9	85,6
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	8,1	8,2	8,3
MTBE % v/v	0,7	0,6	0,6	0,8	0,8	0,7
DIPE	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7
ETBE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TAME	0,6	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	0,36	0,35	0,33	3,39	3,40	3,41
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	8,7	7,2	7,2	6,6	6,8	6,9
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	7,9	6,0	6,1	5,9	6,1	6,2
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	14,5	12,5	12,3	11,1	11,8	11,0
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	50,9	57,2	57,4	51,7	51,8	21,3
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	32,4	28,2	28,3	26,7	26,8	27,2
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	1,04	0,93	0,95	0,84	0,84	0,85
		87% d 7,3% EtOH 5,7% ETBE			84,3% d 4,7% EtOH 11% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	98,3	98,2	98,2	99,4	99,2	98,5
MON	87,0	87,0	87,6	87,9	88,0	88,3
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	6,9	6,8	6,8	4,9	4,9	4,1
MTBE % v/v	0,8	0,8	0,8	0,4	0,5	0,8
DIPE	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7
ETBE	4,9	4,8	4,9	9,7	9,6	10,5
TAME	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,3
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,70	3,66	3,68	3,64	3,66	3,63
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	6,7	6,6	6,6	7,7	7,6	6,0
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	5,8	5,8	5,8	7,2	7,0	4,9
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	11	11,2	11,3	12,5	12,4	10,1
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	48,1	48,0	47,8	42,3	42,3	47,6
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	26,8	26,8	26,9	28,7	28,7	24,9
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,77	0,77	0,78	0,82	0,82	0,71
		81,7% d 2,3% EtOH 16 % ETBE			79,2% d 0% EtOH 20,8% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	100,7	100,4	100,7	97,7	98	97,6
MON	88,8	88,9	88,9	88,3	88,1	88,3
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0	0	0	0	0	0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	2,1	1,9	1,9	0,4	0,4	0,3
MTBE % v/v	0,9	1,0	1,0	0,7	0,6	0,7
DIPE	0,5	0,6	0,6	0,8	0,7	0,8
ETBE	15,0	15,1	15,2	17,0	17,4	17,0
TAME	1,1	1,1	1,1	1,3	1,1	1,3
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w46,0	3,55	3,53	3,58	3,28	3,28	3,24
ΞΥΛΟΛΙΟ24,2 % v/v	6,1	6,1	6,1	6,2	6,3	6,2
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	4,8	4,7	4,8	5,0	5,1	5,0
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	10,1	10,0	10,1	9,7	9,5	9,5
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	45,4	45,5	45,0	46,0	45,9	46,2
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	24,9	24,9	25,1	24,2	24,4	24,2
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,69	0,71	0,69	0,75	0,74	0,74

Πίνακας 53: Μετρήσεις RON, MON και Σύστασης του δείγματος Βενζίνης e

	100% e			90% e 10% EtOH 0% ETBE		
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	94,7	92,6	93,0	94,9	94,7	95,0
MON	85,5	85,8	85,2	87,6	86,6	86,2
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	9,7	8,2	8,5
MTBE % v/v	0,6	0,9	0,8	1,2	1,0	0,9
DIPE	0,8	0,9	0,8	1,0	0,8	0,7
ETBE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TAME	0,5	0,8	0,7	0,9	0,8	0,6
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	0,31	0,43	0,38	4,10	3,46	3,51
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	9,1	6,2	6,4	5,7	5,8	5,9
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	8,8	4,9	5,2	4,6	4,9	5,1
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	19,2	16,2	16,5	15,0	15,4	15,4
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	45,2	56,5	56,0	50,6	51,8	51,6
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	33,7	24,6	25,1	21,6	22,0	22,3
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	1,07	0,82	0,83	0,73	0,71	0,72
		87% e 7,3% EtOH 5,7% ETBE			84,3% e 4,7% EtOH 11% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	99,8	100	100	99,4	98,7	98,8
MON	88,9	89,2	88,8	87,9	88,5	87,9
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	6,6	6,7	6,7	5,0	4,7	4,5
MTBE % v/v	1,3	1,2	1,3	0,6	0,7	0,8
DIPE	0,6	0,4	0,5	0,6	0,7	0,6
ETBE	5,2	5,4	5,2	9,6	9,1	10,3
TAME	1,0	0,9	1,0	0,0	0,0	0,0
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w	3,74	3,75	3,77	3,72	3,58	3,68
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	6,8	6,9	7,3	7,6	7,4	5,6
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	6,9	6,8	6,0	7,1	6,6	4,3
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	16,1	15,9	16,2	12,4	12,2	14,4
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	47,1	47,3	47,1	41,9	43,1	46,9
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	22,1	22,2	22,0	28,9	28,4	21,5
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,61	0,61	0,61	0,84	0,84	0,62
		81,7% e 2,3% EtOH 16 % ETBE			79,2% e 0% EtOH 20,8% ETBE	
	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση	1 ^η Μέτρηση	2 ^η Μέτρηση	3 ^η Μέτρηση
RON	100,5	100,7	100,4	97,7	97,3	97,7
MON	89,5	89,6	89,6	88,2	88,5	88,2
ΜΕΘΑΝΟΛΗ % v/v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΑΙΘΑΝΟΛΗ % v/v	2,0	2,0	2,0	0,4	0,3	0,3
MTBE % v/v	1,5	1,4	1,6	0,9	1,0	0,9
DIPE	0,7	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8
ETBE	14,9	15,1	14,8	15,8	15,4	15,9
TAME	1,1	1,0	1,0	1,0	1,2	1,1
TBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ % w/w46,0	3,64	3,62	3,62	3,08	3,03	3,08
ΞΥΛΟΛΙΟ % v/v	6,3	6,0	6,1	5,6	5,5	5,6
ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ % v/v	5,5	5,7	5,8	5,0	4,9	5,1
ΟΛΕΦΙΝΕΣ % v/v	15,0	15,2	14,9	14,1	14,0	14,2
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ % v/v	44,4	44,2	44,6	45,7	46,0	45,3
ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ % v/v	20,4	20,5	20,4	21,3	21,3	21,6
ΒΕΝΖΟΛΙΟ % v/v	0,58	0,57	0,59	0,66	0,65	0,64

Παράρτημα Ζ- Τιμές των Σταθερών Όρων της Εξίσωσης 4

Πίνακας 54: Τιμές των Σταθερών όρων της εξίσωσης που συσχετίζει Τάση Ατμών με Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε Αιθανόλη παρουσία ETBE

	γ ₀	a	b
a	46,0	3,5	0,5
b	47,0	4,1	0,4
c	47,0	3,7	0,5
d	48,0	4,5	0,4
e	52,0	3,7	0,5

Παράρτημα Η- Τιμές των Σταθερών Όρων της Εξίσωσης 5

Πίνακας 30: Τιμές των Σταθερών Συντελεστών της Εξίσωσης 5 εξίσωσης που συσχετίζει Τάση Ατμών με Περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ETBE παρουσία Αιθανόλης.

	γ ₀	A	b	C
a	57,56	-0,66	0,06	-0,003
b	58,14	-0,25	0,02	-0,002
c	58,14	-0,25	0,02	-0,002
d	59,22	-0,38	0,04	-0,002
e	63,54	-0,66	0,06	-0,003

Παράρτημα Θ- Τιμές της Τάσης Ατμών υπολογισμένες μέσω του Aspen HYSYS V8.8

Πίνακας 55: Τάση Ατμών υπολογισμένη μέσω του Aspen HYSYS V8.8

kPa	100% HC	90% HC 10% EtOH	88,8% HC 8,9 EtOH 2,3 ETBE	87,6% HC 7,8% EtOH 4,6% ETBE	87% HC 7,3% EtOH 5,7% ETBE	85,7% HC 6% EtOH 8,3 ETBE	84,6% HC 5% EtOH 10,4 ETBE
a	51,7	56,5	55,7	54,8	54,4	53,4	52,6
b	53,6	58,4	57,4	56,5	56,1	55,0	54,2
c	54,7	59,2	58,2	57,2	56,8	55,6	54,7
d	52,7	57,6	56,7	55,9	55,5	54,5	53,7
e	56,5	60,9	60,0	59,1	58,6	57,6	56,7
	84,3% HC 4,7% EtH 11% ETBE	83,2% HC 3,7% EtOH 13,1% ETBE	82,2% HC 2,7% EtOH 15,1 ETBE	81,7% HC 2,3% EtOH 16,1 ETBE	81,2% HC 1,8% EtOH 17% ETBE	80,2% HC 0,9 EtOH 18,9 ETBE	
a	52,3	51,5	50,6	50,2	49,8	48,9	
b	53,9	53,0	52,1	51,7	51,2	50,3	
c	54,4	53,5	52,6	52,1	51,6	50,7	
d	53,5	52,6	51,8	51,4	50,9	50,0	
e	56,5	55,6	54,7	54,2	53,8	52,8	