ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

Διπλωματική Εργασία

Συγκριτική Αξιολόγηση Αιθανόλης και Αιθυλαιθέρων ως Συστατικά Ανάμιξης της Βενζίνης

Σπουδαστής: Λεονταρίτης Ιωάννης

Επιβλέπων Καθηγητής: Καρώνης Δημήτριος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΙΟΥΝΙΟΣ 2021

ΑΘΗΝΑ

Ευχαριστίες

Με τη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας τελειώνει και ένα ταξίδι γνώσεων που πραγματοποιήθηκε κυρίως, κάτω από δύσκολες συνθήκες. Όμως η επιμονή και υπομονή στο τέλος επιβραβεύονται.

Τίποτα δεν θα ήταν εφικτό, χωρίς την ανιδιοτελή εκτίμηση φίλων και συναδέλφων, τόσο από τη σχολή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, όσο και από το χώρο εργασίας μου των Ελληνικών Πετρελαίων.

Θα ήθελα λοιπόν, να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κ. Δημήτριο Καρώνη τόσο για τις επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε στην εκπόνηση αυτού του έργου όσο και για το υψηλό αίσθημα ανθρωπισμού που τον διακατέχει.

Επίσης, είμαι ευγνώμων για τους συναδέλφους των Ελληνικών Πετρελαίων του τμήματος χημείου των Βιομηχανικών εγκαταστάσεων Ασπροπύργου για την αμέριστη συμπαράστασή τους στην απασχόληση του εργαστηριακού εξοπλισμού με ιδιαίτερη αναφορά και ευχαριστία στον υποδιευθυντή κ. Αλέξη Χατζηγάκη.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το αποδίδω στη σύζυγό μου για τη συμπαράσταση και κατανόηση που έδειξε καθ’ όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Το πλαίσιο εκπόνησης και συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η συγκριτική αξιολόγηση οξυγονούχων ενώσεων και συγκεκριμένα της Αιθανόλης και των τριτοταγών Αιθέρων (ETBE, TAEE) τα οποία χρησιμοποιούνται ως ανανεώσιμα υποκατάστατα της βενζίνης σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία, πρότυπο EN 228.

Με το πρότυπο EN 228, επέρχονται οι εξής μεταβολές στη διάθεση βενζινών του εμπορίου:

i) Αύξηση περιεκτικότητας Αιθανόλης από 5% σε 10% v/v

ii) Διάκριση τους σε δυο κατηγορίες με βάση τη περιεκτικότητας τους σε οξυγόνο (w/w). Συγκεκριμένα, στη πρώτη κατηγορία η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι 2.7% w/w χωρίς τη θέσπιση ανώτατου ορίου των επιμέρους οξυγονούχων συστατικών ενώ στη δεύτερη κατηγορία η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι 3.7% w/w αλλά οι επιμέρους περιεκτικότητές είναι καθορισμένες με στόχο την επίτευξη της μέγιστης προσθήκης Αιθανόλης όπως προαναφέρθηκε 10% v/v

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας παρασκευάστηκαν συνολικά 84 δείγματα με διαφορετικές αναλογίες προσθήκης οξυγονούχων σε δυο καύσιμα βάσης UN92 και UN95 RON, θερινών προδιαγραφών και διαφορετικής περιεκτικότητας αρωματικών - ολεφινικών ενώσεων. Επισημαίνεται, ότι η σύσταση των καυσίμων βάσης είναι όμοια με αυτή που χρησιμοποιείται από το διυλιστήριο Ασπροπύργου των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ) για παρασκευή βενζίνης τελικών προδιαγραφών.

Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν 20 δείγματα με αποκλειστική προσθήκη αιθανόλης από (0-10)% v/v με βήμα 1%, 16 δείγματα με προσθήκη ETBE από (0-20)% v/v με βήμα 2.5%, 16 δείγματα με προσθήκη TAEE από (0-20)% v/v με βήμα 2.5% και τέλος 32 δείγματα με ταυτόχρονη προσθήκη αιθανόλης, ETBE, TAEE σε συγκεκριμένες αναλογίες (όπως αυτές απεικονίζονται στον πίνακα 18). Να σημειωθεί, πως η σύνθεση των δειγμάτων έγινε σε ισόποση αναλογία και στα δυο καύσιμα βάσης.

Βασικό κριτήριο επιλογής των προαναφερθέντων αναλογιών ανάμιξης ήταν:

- Η μελέτη μεταβολής της τάσης ατμών RVP (Reid Vapour Pressure), σύμφωνα με τη μέθοδο EN 13016-1 (ASTM D–323)
- Η μεταβολή στη καμπύλη απόσταξης και συγκεκριμένα το επί τοις εκατό (v/v) ποσοστό ανάκτησης στις θερμοκρασίες 70 ^{o}C, 100 ^{o}C και 150 ^{o}C σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D–86)
- Η επίδραση των αρωματικών – ολεφινικών ενώσεων στη μεταβολή τάσης ατμών και στη καμπύλη απόσταξης με βάση το ποσοστό περιεκτικότητάς τους στα δύο καύσιμα βάσης

Από τις πειραματικές μετρήσεις διαπιστώθηκε πως η αποκλειστική χρήση αιθανόλης στα καύσιμα βάσης επηρεάζει αρνητικά ορισμένες ιδιότητες του μίγματος όπως είναι η πτητικότητα του καυσίμου. Συγκεκριμένα αυξάνει την τάση ατμών του καυσίμου λόγω σχηματισμού αζεότροπου μίγματος και σε μικρή αναλογία προσθήκης παρατηρείται μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης. Ιδιαίτερα επηρεάστηκε η μετωπική πτητικότητα αλλά και η πτητικότητα του μεσαίου κλάσματος σε εύρος τιμών (60-100)^{o}C. Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα ολεφινικών – αρωματικών ενώσεων στο καύσιμο βάσης UN92 RON απέδωσε μεγαλύτερη μεταβολή τόσο στην τάση ατμών όσο και στην καμπύλη απόσταξης σε σχέση με την UN95 RON. Να σημειωθεί πως η προσθήκη αιθανόλης σε υψηλές συγκεντρώσεις (> 9% v/v) θέτει και τα δυο καύσιμα βάσης εκτός του μέγιστου ορίου προδιαγραφής (48% v/v) στην τιμή E70 (ποσοστό όγκου ανάκτησης στη θερμοκρασία των 70 ^{o}C).

Η ιδιότητα της αιθανόλης να σχηματίζει αζεότροπο μίγμα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης αλλά και ένα πλήθος χαρακτηριστικών της που συντελούν στη μη ποιοτική καύση του μίγματος οδήγησαν στη χρήση αιθέρων όπως ETBE και TAEE οι οποίοι δρουν ανασταλτικά.

Η επιλογή μελέτης των αιθέρων ETBE, TAEE εν αντίθεσή των MTBE, TAME προέκυψε από την υποχρέωση τήρησης της Ευρωπαϊκής οδηγίας (Renewable Energy Directive, 2018/2001) περί αύξηση του ποσοστού χρήσης βιοκαυσίμων στη παραγόμενη βενζίνη. Το ETBE παράγεται από την αντίδραση ισοβουτυλενίου με αιθανόλη ενώ το TAEE με αιθεροποίηση των ισοαμυλενίων (2-μέθυλ-2-βουτένιο, 2-μέθυλ-1-βουτένιο) σε αντιδραστήρα απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση (RD - Reactive Distillation). Το όφελος χρήσης της αιθανόλης για τη παρασκευή αιθέρων βασίζεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη είναι εφικτό να παραχθεί μέσω ζύμωσης από βιομάζα.

Με τη χρήση αυτών των δυο αιθέρων, παρατηρήθηκε μείωση της τάσης ατμών στα καύσιμα βάσης. Αυτό οφείλεται στο μη σχηματισμό αζεότροπου μίγματος των αιθέρων με τα υδρογονοανθρακικά μόρια της βενζίνης επιτρέποντας έτσι τη προσθήκη περισσότερων ελαφρών υδρογονανθράκων ή αιθανόλης και αυξάνοντας ταυτόχρονα την ευελιξία των διυλιστηρίων στη σύνθεση βενζίνης εντός προδιαγραφών.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στο δείγμα βάσης UN92RON λόγω αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών – ολεφινικών ενώσεων, έχουμε σχηματισμό αζεότροπου μίγματος με το ETBE και η επίδραση στη μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη ETBE είναι εντονότερη έναντι του καυσίμου UN95RON.

Επιπλέον και σε αντίθεση με την αιθανόλη, η χρήση του ETBE οδήγησε στη βελτίωση των θερμοκρασιών στο μεσαίο εύρος της καμπύλης απόσταξης ιδιότητα που βελτιώνει τη ποιότητα καύσης του μίγματος και σωστής λειτουργίας του κινητήρα.

Με τη χρήση του TAEE παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μείωση στη τάση ατμών στα καύσιμα βάσης απ' ότι με τη χρήση του ETBE λόγω της μικρότερης πτητικότητας του, που οφείλεται στο υψηλότερο σημείο βρασμού του. Ωστόσο με τη χρήση του TAEE, δεν παρατηρήθηκε μεταβολή της τάσης ατμών μεταξύ των δύο καυσίμων βάσης.

Αναφορικά με την επίδραση του TAEE στη καμπύλη απόσταξης δεν παρατηρείται μεταβολή στο μεσαίο εύρος τιμών ή της ουράς, αλλά παρατηρείται σημαντική μείωση στην τιμή E70. Συγκεκριμένα σε περιεκτικότητα TAEE μεγαλύτερη από 17.5% v/v και τα δυο καύσιμα βάσης τίθενται εκτός προδιαγραφής ως προς το κατώτατο όριο αποστάγματος 20% v/v. Συνεπώς, η αποκλειστική χρήση του TAEE δεν ενδείκνυται στη σύνθεση βενζίνης γιατί πέραν του αυξημένου κόστους παραγωγής και της χαμηλής μετωπικής πτητικότητάς του είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αυξημένους ρύπους, μη σωστή λειτουργία του κινητήρα και παραγωγή άκαυστων υδρογονανθράκων σε ψυχρές συνθήκες οδήγησης.

Τέλος, η επιλογή ταυτόχρονης προσθήκης αιθανόλης και αιθέρων ETBE, TAEE στις συγκεκριμένες αναλογίες που διεξήχθη το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας έθεσε εξαρχής και τα δυο καύσιμα βάσης εκτός προδιαγραφής στην τάση ατμών. Ωστόσο, κατά τη σύνθεση καυσίμου με συγκέντρωση αιθανόλης (> 4% v/v) και προσθήκη μικρότερων συγκεντρώσεων αιθέρων (ETBE, TAEE) παρατηρήθηκε μείωση της τάσης ατμών και πιθανώς παρασκευή καυσίμου εντός προδιαγραφής με μειωμένο κόστος παραγωγής.

Η ταυτόχρονη προσθήκη αιθέρων ETBE, TAEE με αιθανόλη στις δεδομένες αναλογίες ανάμιξης δεν μετέβαλαν το μεσαίο εύρος τιμών της καμπύλης απόσταξης αλλά ούτε τη πτητικότητα της ουράς. Παρατηρήθηκε μόνο αύξηση της τιμής E70 και στα δυο καύσιμα βάσης λόγω σχηματισμού αζεότροπου μίγματος. Συγκεκριμένα στο καύσιμο βάσης UN92 RON παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση της μετωπικής πτητικότητας λόγω αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών – ολεφινικών ενώσεων.

Abstract

The elaboration and writing of this dissertation is the comparative evaluation of oxygen compounds and specifically of Ethanol and Tertiary Ethers (ETBE, TAEE) which are used as renewable substitutes to gasoline according to the European directive, standard EN 228. With the standard EN 228, the following changes occur in the marketing of gasoline:

i) Increase of Ethanol content from 5% to 10% v/v

ii) They are divided into two categories based on their oxygen content (w/w). Specifically, in the first category the maximum oxygen content is 2.7% w/w without the establishment of a ceiling of the individual oxygen components while in the second category the maximum oxygen content is 3.7% w/w but the sub-contents are set with the aim of achieving of the maximum addition of Ethanol as mentioned above 10% v/v.

In the experimental part of the work, a total of 84 samples were prepared with different ratios of oxygen content at two fuels UN92 and UN95 RON with summer specifications and different content of aromatic-olefinic compounds. It is pointed out that the composition of these fuels is similar one that is being used by the Aspropyrgos refinery (ELPE) for the produce of gasoline of final specifications.

Specifically, 20 samples were prepared by exclusive addition of ethanol from (0-10)% v/v with step of 1%, 16 samples by addition of ETBE from (0-20)% v/v in step of 2.5%, 16 samples by addition of TAEE from (0-20)% v / v with a step of 2.5% and finally 32 samples with simultaneous addition of ethanol, ETBE, TAEE in specific proportions (as shown in Table 18). Note that the composition of these samples was done in equal proportions on both fuels.

The main selection criteria for the above mixing ratios were:

- The consideration of change of vapour pressure RVP (Reid Vapor Pressure), according to the method EN 13016-1 (ASTM D – 323)
- The change in the distillation curve and specifically the percentage (v/v) recovery rate at temperatures of 70 ^{o}C, 100 ^{o}C and 150 ^{o}C according to the method EN ISO 3405 (ASTM D – 86)
- The effect of aromatic - olefinic compounds on the variation of vapour pressure and the distillation curve based on their percentage content in the two base fuels

Experimental measurements have shown that the exclusive use of ethanol in base fuels adversely affects certain properties of the mixture such as the volatility of the fuel. Specifically, it increases the vapour pressure of the fuel due to the formation of an azeotropic mixture.

Note that the addition of ethanol in high concentrations (> 9% v/v) sets both base fuels outside the maximum specification limit (48% v/v) at the E70 value (recovery volume percentage at 70 ^{o}C).

The property of ethanol to form azeotropic mixtures with the hydrocarbons of gasoline led to the use of ethers such as ETBE and TAEE which act as inhibitors.

The selection to research ethers ETBE, TAEE in contrast to MTBE, TAME arose from the obligation to comply with the European Directive (Renewable Energy Directive, 2018/2001) to increase the percentage use of biofuels in the produced gasoline. The benefit of utilization ethanol to produce ethers is based on fact that ethanol can be manufactured by fermentation from biomass.

With the usage of these two ethers, a vapour pressure reduction was observed at both base fuels due to a non-azeotropic mixture between ethers and hydrocarbon molecules of gasoline. In additional, the using of TAEE, can produce greater reduction at the vapour pressure in both base fuels through its lower volatility, which caused by its higher boiling point.

Therefore, lighter hydrocarbons components or ethanol can be added at the same time to increase the flexibility of the refineries to synthesized gasoline components within specifications limits.

The usage of ETBE in contrast to ethanol, has led to improve the middle temperatures of distillation curve, a property which can improve the air combustion mixture and furthermore the proper engine operation. Regarding, the effect that TAEE caused in the middle range on the distillation curve, we do not observe any significant changes but there is a significant decrease in the value of E70.

Specifically, with greater concentrations of TAEE over 17.5% v/v, both base fuels were found under the lower distillation limit specification 20% v/v. Therefore, the exclusive usage of TAEE, is not applicable for gasoline blends. In additional, the usage of TAEE can increase production costs, and its low volatility can lead to upper emissions exhausts, improper engine operation and production of unburned hydrocarbons in cold driving conditions.

Finally, the choice to produce simultaneous blends of ethanol and ethers at specific proportions put vapour pressure from the beginning out of specification limits. This indicates the formation of a fuel azeotropic blend.

However, during the synthesis of base fuels with ethanol concentration higher of 4% v/v and simultaneous additions of lowers concentrations of ethers (ETBE, TAEE) was observed a reduction of the vapour pressure which can produce in long terms product within specification limits.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες 2
Περίληψη 3
Abstract 6
Ενότητα 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 10
Κεφάλαιο 1 : Βενζίνη 10
1.1 : Εισαγωγή 10
1.2 : Σύσταση και Παραγωγή 10
1.3 : Ιδιότητες Βενζίνης 12
1.3.1 : Αντικροτικότητα 13
1.3.2 : Απόσταξη 16
1.3.3 : Πτητικότητα 17
1.3.4 : Τάση Ατμών 19
1.3.5 : Λόγος Τάσης Ατμών-Υγρού 21
1.3.6 : Υπόλοιπες ιδιότητες 22
1.4 : Προδιαγραφές Βενζίνης 23
Κεφάλαιο 2 : Οξυγονούχα Συστατικά 26
2.1 : Αιθανόλη 27
2.1.1 : Ιδιότητες Αιθανόλης 28
2.1.2 : Παραγωγή Αιθανόλης 28
2.1.3 : Επίδραση Αιθανόλης στη Τάση Ατμών 29
2.1.4 : Επίδραση Αιθανόλης στη Καμπύλη Απόσταξης 30
Κεφάλαιο 3 : ETBE (Αίθυλο-Τριτοταγής-Βουτυλαιθέρας) 31
3.1 : Ιδιότητες ETBE 32
3.2 : Παραγωγή ETBE 33
3.3 : Επίδραση ETBE στη Τάση Ατμών 34
3.4 : Επίδραση ETBE στη Καμπύλη Απόσταξης 35
Κεφάλαιο 4 : TAEE (Αίθυλο-Τριτοταγής-Αμυλαιθέρας) 36
4.1 : Ιδιότητες και Παραγωγή TAEE 36
Ενότητα 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 38

Κεφάλαιο 5 : Εισαγωγή 38
5.1 : Σύσταση Καυσίμων Βάσης 40
5.2 : Σύσταση Αιθανόλης - Αιθέρων 43
5.3 : Παρασκευή Δειγμάτων 43
5.4 : Επίδραση Αιθανόλης στη Τάση Ατμών UN95 / UN92 45
5.5 : Επίδραση Αιθανόλης στη Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92 47
5.6 : Επίδραση ETBE στη Τάση Ατμών UN95 / UN92 52
5.7 : Επίδραση ETBE στη Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92 53
5.8 : Επίδραση TAEE στη Τάση Ατμών UN95 / UN92 55
5.9 : Επίδραση TAEE στην Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92 57
5.10 : Επίδραση EtOH / ETBE / TAEE στην Τάση Ατμών UN95 / UN92 60
5.11 : Επίδραση EtOH / ETBE / TAEE στην Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92 62
Συμπεράσματα 68
Βιβλιογραφία 70
Παραρτήματα 74

Ενότητα 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1 : Βενζίνη

1.1 : Εισαγωγή

Η βενζίνη ανακαλύφθηκε τον 18^{ο} αιώνα ως παραπροϊόν της διύλισης αργού πετρελαίου στην παρασκευή κηροζίνης για λάμπες φωτισμού. Στις αρχές όμως της δεκαετίας του 1890, οι εφευρέτες αυτοκινήτων (όπως ο Nikolaus otto) άρχισαν να συνειδητοποιούν την αξία της βενζίνης ως καύσιμο στους τετράχρονους κινητήρες με σπινθηριστή. Το 1911, για πρώτη φορά η βενζίνη ξεπέρασε σε πωλήσεις το μέχρι πρότινος βασικό καύσιμο χρήσης την κηροζίνη και μέχρι το 1920, υπήρχαν περίπου εννέα εκατομμύρια οχήματα βενζίνης στις Η.Π.Α. Τις επόμενες δεκαετίες η διαδικασία της διύλισης για παραγωγή βενζινών βελτιώθηκε ακόμη περισσότερο με την ανακάλυψη του τετρααιθυλιούχου μολύβδου από τους Charles Kettering και Thomas Midgley, που ανακάλυψαν ότι η προσθήκη του στη βενζίνη αποτρέπει ανεπιθύμητες ενέργειες όπως το κτύπημα του κινητήρα. Ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος ήταν ένα τυπικό συστατικό σχεδόν όλων των βενζινών μέχρι τη δεκαετία του 1970. Ωστόσο η χρήση του απαγορεύτηκε λόγω της τοξικότητάς του και πλέον χρησιμοποιούνται ανανεώσιμα βελτιωτικά υποκατάστατα για την σύνθεση βενζινών υψηλού αριθμού οκτανίου όπως είναι η αλκοόλες και οι αιθέρες. [35]

1.2 : Σύσταση και Παραγωγή

Οι βενζίνες είναι μίγματα αρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων με μέσο μοριακό βάρος από 92 έως 95 που περιέχουν από τέσσερα έως δώδεκα άτομα άνθρακα στο μόριο τους.

Τα μίγματα αυτών των υδρογονανθράκων ταξινομούνται σε τρείς κατηγορίες:

- Παραφινικούς υδρογονάνθρακες (συμπεριλαμβανομένων κυκλοπαραφινών και διακλαδωμένων παραφινών)
- Ολεφινικούς υδρογονάνθρακες
- Ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Η παρασκευή των βενζινών, βασίζεται σε μια σειρά διυλιστηριακών διεργασιών των μονάδων μετατροπής και σε ένα μικρό ποσοστό της μονάδας ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Η μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης αποτελεί την βασική διεργασία ενός διυλιστηρίου με το διαχωρισμό των προϊόντων να γίνεται με βάση το σημείο βρασμού τους.

Από τη μονάδα ατμοσφαιρικής απόσταξης για τη παραγωγή βενζίνης χρησιμοποιείται η νάφθα και το βουτάνιο ενώ από τις μονάδες μετατροπής χρησιμοποιούνται τα προϊόντα των κλασμάτων αναμόρφωσης, πυρόλυσης, ισομερισμού, αλκυλίωσης και πολυμερισμού.

Η νάφθα ατμοσφαιρικής απόσταξης (Straight Run Naphtha) και το βουτάνιο χρησιμοποιούνται κυρίως τη χειμερινή περίοδο λόγω της υψηλής τάσης ατμών τους. Η νάφθα, χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα εν αντιθέσει του βουτανίου και συνεπώς η χρήση της περιορίζεται. Παρόλ' αυτά λαμβάνει μέρος στη παρασκευή των βενζινών μιας και συνεισφέρει στην απαιτούμενη μετωπική πτητικότητα του καυσίμου.

Τη βελτίωση της αντικροτικής ικανότητας των βενζινών, αναλαμβάνουν οι διεργασίες μετατροπής όπως:

- **Η διεργασία καταλυτικής αναμόρφωσης** που χρησιμοποιείται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Όμως τα κλάσματα αναμόρφωσης έχουν και αυξημένη περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων όπως το βενζόλιο, με συνέπεια τη δημιουργία προβλημάτων τοξικότητας αλλά και αυξημένων ρύπων κατά την καύση τους. Η ιδιότητα τους αυτή, περιορίζει το ποσοστό ανάμιξης τους σε μεγάλες περιεκτικότητες στη σύνθεση των βενζινών.
- **Η διεργασία της πυρόλυσης** που εμπλέκει τη καταλυτική πυρόλυση ή υδρογονο-πυρόλυση ή θερμική πυρόλυση με στόχο τη μετατροπή των βαρύτερων ενδιάμεσων προϊόντων της απόσταξης κενού σε ελαφρύτερα προϊόντα αυξημένης αντικροτικής ικανότητας. Το μειονέκτημα τους, είναι η αυξημένη περιεκτικότητα σε ολεφίνες, ενώσεις ασταθείς, με αυξημένη τάση για συμπύκνωση - πολυμερισμό και δημιουργία αδιάλυτων κομμιωδών ενώσεων.
- **Οι διεργασίες αλκυλίωσης, πολυμερισμού και ισομερισμού** που βοηθούν σημαντικά στην αντιμετώπιση των προαναφερθέντων προβλημάτων της σταθερότητας και της ύπαρξης των αρωματικών ενώσεων. Τα προϊόντα αλκυλίωσης και ισομερισμού αποτελούνται από ισοπαραφίνες που παρέχουν καλή αντικροτική ικανότητα και με τη χρήση τους περιορίζεται η περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων στη σύνθεση των βενζινών. Ωστόσο η διαθεσιμότητα τους παραμένει περιορισμένη και συνεπώς δεν μπορούν να αντικαταστήσουν πλήρως τα υπόλοιπα συστατικά ανάμιξης. Η διεργασία του πολυμερισμού εμφανίζει τα ίδια πλεονεκτήματα με την αλκυλίωση και τον ισομερισμό, αλλά η χρήση της περιορίζεται από τη μεγάλη διαφορά RON – MON, ή αλλιώς ευαισθησία βενζίνης.

Συνοψίζοντας, η σύνθεση βενζίνης από προϊόντα ατμοσφαιρικής απόσταξης έχει χαμηλό αριθμό οκτανίου, οπότε η βελτίωση της επέρχεται με θερμική ή καταλυτική αναμόρφωση νάφθας. Με την θερμική αναμόρφωση, ο αριθμός οκτανίου της παραγόμενης βενζίνης είναι της τάξης (65-80) RON, ενώ με την καταλυτική αναμόρφωση είναι (90-95) RON.

Ωστόσο, η χρήση της δεν συνίσταται λόγω αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών ενώσεων (ανώτατο όριο 35% v/v σύμφωνα με το πρότυπο EN 228). [1,2,3]

1.3 : Ιδιότητες Βενζίνης

Οι ιδιότητες της βενζίνης είναι συνάρτηση των επιμέρους συστατικών της αλλά και της περιεκτικότητας αυτών. Η βενζίνη πρέπει να εξατμίζεται εύκολα και η φλόγα να διαδίδεται ολοκληρωτικά στον κύλινδρο. Έναρξη της καύσης πριν από τον σπινθηριστή μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στους κυλίνδρους ενός κινητήρα. Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν κατά την λειτουργία του κινητήρα είναι καταρχάς το «κτύπημα» του κινητήρα (knock), κατά το οποίο τα αέρια στον θάλαμο καύσης συμμετέχουν σε προφλογικές αντιδράσεις προτού η φλόγα της καύσης διαχυθεί σε αυτά, με αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στον θάλαμο. Ακόμη, μπορεί να συμβεί προανάφλεξη (pre-ignition) του μίγματος στο θάλαμο καύσης προπορευόμενη της ανάφλεξης από τον σπινθηριστή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ανεξέλεγκτης φλόγας στον θάλαμο. Τέλος, υπάρχει η περίπτωση διαλείψεων του κινητήρα (misfire) όπου λόγω ελλειπούς μίγματος καυσίμου μειώνεται η απόδοσή του και υπάρχει περίπτωση βλάβης τόσο στον κινητήρα όσο και στον καταλύτη. Επιπλέον, η βενζίνη πρέπει να είναι χημικά σταθερή, να μην εμφανίζει κομμιώδη ή άλλα πολυμερικά κατάλοιπα και να μην περιέχει επιμολυντές ή νερό στο μίγμα καύσης. [2,5,6]

Οι βασικές ιδιότητες των βενζινών είναι: αντικροτικότητα, πτητικότητα, απόσταξη, τάση ατμών, λόγος ατμού – υγρού, πυκνότητα, σύσταση, περιεκτικότητα σε θείο, κομμιώδεις ενώσεις, αριθμός βρωμίου, περιεκτικότητα σε νερό, σταθερότητα στην οξείδωση, αγωγιμότητα, διαβρωτικότητα, θερμογόνος δύναμη, επιφανειακή τάση και ιξώδες.

Από τις ανωτέρω ιδιότητες των βενζινών που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και θα μας απασχολήσουν στη παρούσα μελέτη είναι:

- Αντικροτικότητα
- Απόσταξη
- Τάση Ατμών

1.3.1 : Αντικροτικότητα

Η αντικροτικότητα της βενζίνης εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων και τα χαρακτηριστικά του κινητήρα. Μετριέται με τον αριθμό οκτανίου και εκφράζει τη τάση του καυσίμου στο να μην προκαλεί κτύπημα σε έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης.

Η κλίμακα του αριθμού οκτανίου προτάθηκε το 1926 από τον Graham Edgar και καθιερώθηκε σαν επίσημη μέθοδος το 1929. Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμεθυλο-πεντάνιο) που έχει πολύ καλή αντικροτική συμπεριφορά δόθηκε η τιμή 100, ενώ στο κ-επτάνιο που έχει άσχημη συμπεριφορά η τιμή 0.

Οι υδρογονάνθρακες αυτοί θεωρήθηκαν ιδανικοί γιατί πέραν της αντικροτικής συμπεριφοράς εμφανίζουν και παρόμοιες πτητικές ιδιότητες.

Πίνακας 1: Πτητικές Ιδιότητες Κανονικού Επτανίου – Ισοοκτανίου

	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Πυκνότητα (g/ml)	Θερμότητα ατμοποίησης (MJ/kg σε 25°C)
κανονικό επτάνιο	-90.7	98.4	0.684	0.365
ισοοκτάνιο	-107.45	99.3	0.6919	0.308

Ο αριθμός οκτανίου ενός καυσίμου είναι το επί τοις εκατό κατ' όγκο ποσοστό ισοοκτανίου σε μίγμα του με κ-επτάνιο που παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το υπό δοκιμή καύσιμο όταν δοκιμαστεί στον πρότυπο κινητήρα CFR (Cooperative Fuel Research).

Η λειτουργία του κινητήρα εσωτερικής καύσης βασίζεται στη τροφοδοσία ενός ομοιογενούς μίγματος αέρας-καυσίμου το οποίο σχηματίζεται εντός ή εκτός του θαλάμου καύσης. Η ανάφλεξη του, επιτυγχάνεται με τη χρήση σπινθηριστή ο οποίος είναι απαραίτητος μιας και οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται στον θάλαμο καύσης είναι της τάξης των 600 ^{o}C, θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από την θερμοκρασία αυτανάφλεξης του μίγματος.

Κατά τη καύση όμως παρατηρούνται προβλήματα, όπως είναι το κτύπημα λόγω προανάφλεξης ή λόγω χρονισμού του σπινθηριστή. Το κτύπημα εμφανίζεται όταν τα αέρια που δεν έχουν ακόμη αναφλεγεί και βρίσκονται μακριά από το μέτωπο της φλόγας αναφλέγονται με αποτέλεσμα να υπάρχει έντονος θόρυβος, σημαντική διακύμανση της πίεσης που οδηγούν σε σημαντική φθορά των εμβόλων αλλά και του κυλίνδρου συμπίεσης.

Για την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων ως προς το προσδιορισμό του αριθμού οκτανίου υπάρχουν δυο μέθοδοι περιγραφής, η ερευνητική μέθοδος RON και η μέθοδος κινητήρα MON που πραγματοποιούνται σε ένα πρότυπο κινητήρα CFR.

Η ερευνητική μέθοδος RON σχετίζεται με ήπιες συνθήκες οδήγησης δηλαδή λειτουργία κινητήρα σε χαμηλές στροφές 600 rpm και θερμοκρασία εισαγωγής του καυσίμου στους 49 ^{o}C ενώ η μέθοδος κινητήρα MON δίνει αποτελέσματα σε μεταβατικές συνθήκες οδήγησης δηλαδή υψηλές στροφές κινητήρα 900 rpm και θερμοκρασία εισαγωγής του καυσίμου στους 149 °C.

Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Επί του πρακτέου, επιθυμούμε η τιμή ευαισθησίας, να είναι μικρότερη του 10.

Στην Ευρώπη αναφέρονται χωριστά οι αριθμοί RON και MON, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται ο Δείκτης Αντικροτικότητας. Μέσω του αριθμού RON – MON ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index, AI):

$$AI = (RON+MON)/2$$

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

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

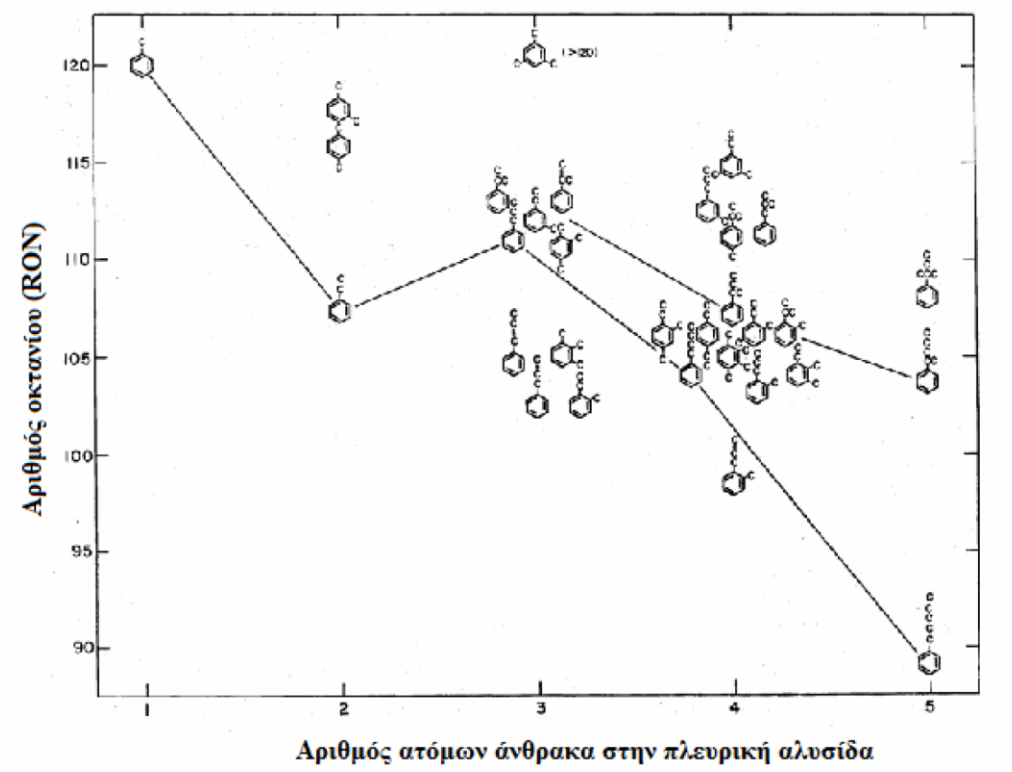
Η επίδραση που έχουν οι οργανικές ενώσεις στην αντικροτικότητα με βάση το μέγεθος του μορίου τους συνοψίζεται στις εξής προτάσεις:

- Στις παραφίνες, η αύξηση του μορίου τους συνοδεύεται με μείωση του αριθμού οκτανίου για τον ίδιο βαθμό διακλάδωσης, ενώ ο αυξανόμενος βαθμός διακλάδωσης σε συντακτικά συμπαγείς παραφίνες οδηγεί σε αύξηση της αντικροτικότητας. Επιπλέον, στις διακλαδώσεις των παραφινικών ενώσεων ο αριθμός οκτανίου αυξάνεται με την παρουσία μεθυλίου αντί άλλου αλκυλίου.

- Στις ολεφίνες, η αύξηση του μεγέθους της κύριας αλυσίδας οδηγεί σε αύξηση του αριθμού οκτανίου. Στις διολεφίνες παρατηρείται πως οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτική ικανότητα από τους διπλούς ή τους μεμονωμένους δεσμούς.

- Στα ναφθένια παρατηρείται όμοια συμπεριφορά με τις παραφίνες. Αύξηση του μεγέθους του δακτυλίου μειώνει την αντικροτικότητα τους. Συγκεκριμένα, η προσθήκη πλευρικής αλυσίδας μειώνει την αντικροτικότητα τόσο περισσότερο όσο μικρότερος είναι και ο βαθμός της διακλάδωσης. Όμως για ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα εμφανίζεται αύξηση του αριθμού οκτανίου.

- Στις αρωματικές ενώσεις, η αύξηση μήκους του υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο μειώνει τον αριθμό οκτανίου ενώ η αύξηση του βαθμού διακλάδωσης του υποκαταστάτη αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Γενικά οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή τάση για κτύπημα. [1,7,8,9]



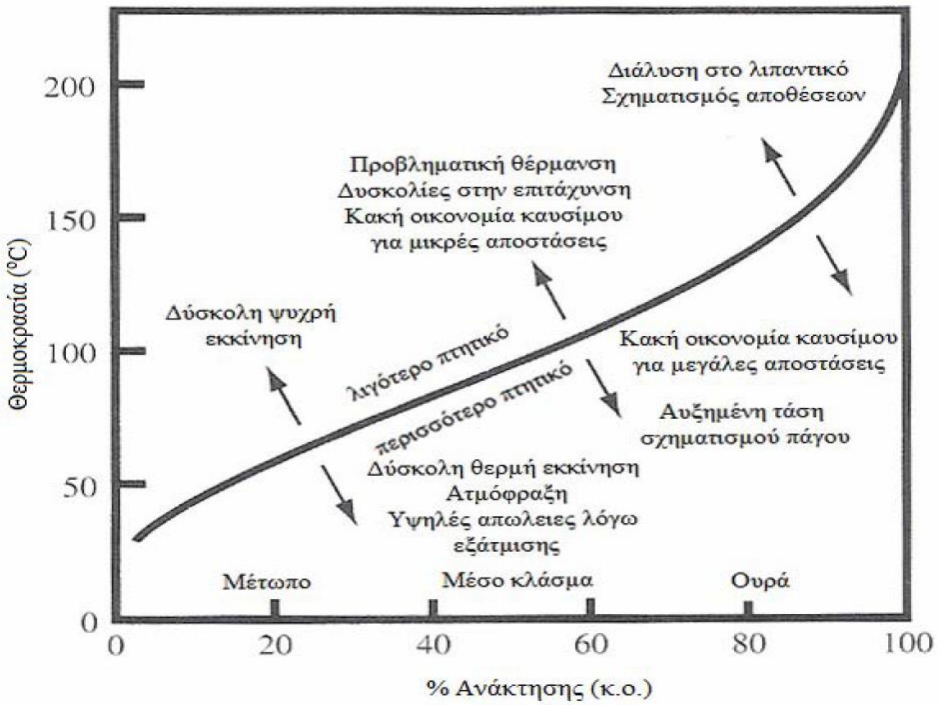
Σχήμα 1 : Μεταβολή της αντικροτικότητας σε σχέση με τον βαθμό διακλάδωσης των αρωματικών ενώσεων

Πίνακας 2: Αριθμοί RON-MON κυριότερων υδρογονανθράκων

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

1.3.2 : Απόσταξη

Με τον όρο απόσταξη, εννοούμε μία διαδικασία διαχωρισμού των συστατικών της βενζίνης βασιζόμενη στα διαφορετικά σημεία βρασμού τους, μέσω της μεθόδου EN ISO 3405 (ASTM D-86). Με τη μέθοδο αυτή, η κλασμάτωση επιτυγχάνεται σε μια θεωρητική βαθμίδα, καθώς 100 ml βενζίνης θερμαίνονται κάτω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Η βενζίνη όμως, αποτελείται από ποικιλία χημικών ειδών (περίπου 400), που εξατμίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συνεπώς, οι καμπύλες απόσταξης βενζινών διαφορετικής σύστασης θα είναι αρκετά διαφορετικές. Σαν γενικός κανόνας ισχύει, πως τα πτητικότερα συστατικά εξατμίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ τα λιγότερο πτητικά σε υψηλότερες. Παρακάτω εμφανίζεται μία τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης.



Σχήμα 2 : Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Από το παραπάνω σχήμα γίνεται αντιληπτό πως η καμπύλη απόσταξης πρέπει να βρίσκεται εντός ορίων, για να μην εμφανίζονται προβλήματα στον κινητήρα. Όμως, η καμπύλη μπορεί να μην είναι ομαλή, δηλαδή μπορεί να αποστάζουν τα συστατικά της βενζίνης σε μία στενή περιοχή ή να εμφανίζει απότομη αύξηση στο μέσο της καμπύλης, καθώς θα υπάρχουν συστατικά με χαμηλή και υψηλή πτητικότητα.

Για αυτό το λόγο ορίζονται από το πρότυπο EN 228 οι δείκτες απόσταξης E70, E100 και E150 που αναφέρονται στις θερμοκρασίες 70 ^{o}C,100 ^{o}C ,150 ^{o}C αντίστοιχα.

1.3.3 : Πτητικότητα

Οι δείκτες απόσταξης E70, E100 και E150 σχετίζονται με τη μετωπική πτητικότητα (front-end volatility), την πτητικότητα του μέσου κλάσματος (mid-range volatility) και την πτητικότητα ουράς (back-end volatility. Η μετωπική πτητικότητα σχετίζεται με την ευκολία εκκίνησης και με τα προβλήματα ατμόφραξης του κινητήρα, καθώς και με προβλήματα ψυχρής εκκίνησης ή υψηλής εκπομπής καυσαερίων. Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος σχετίζεται με το ρυθμό θέρμανσης του κινητήρα και το σχηματισμό πάγου. Τέλος, η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με την εξάτμιση άκαυστων υδρογονανθράκων, περιλαμβάνει συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού και παρουσιάζουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο.

Μερικά από τα συστατικά της ουράς μπορούν να αναμιχθούν με το λιπαντικό του κινητήρα και να προκαλέσουν αλλοίωση του καυσίμου. [1,2]

Πέραν όμως του προτύπου EN 228 η μέθοδος ASTM D-86 θέτει προδιαγραφές ως προς τις θερμοκρασίες T_{10}, T_{50}, T_{90} στις οποίες παρατηρείται ποσοστό εξάτμισης του καυσίμου κατά 10%, 50% και 90% αντίστοιχα, με στόχο το προσδιορισμό της πτητικότητας του. Αυτό αναφέρεται και ως δείκτης οδηγησιμότητας DI (Driveability Index) με μέγιστα όρια 1200 ^{o}F για το χειμώνα και 1250 ^{o}F για το καλοκαίρι.

Στόχος του δείκτη οδηγησιμότητας είναι ο καλός ρυθμός θέρμανσης του κινητήρα και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$DI\ (^{o}C) = 1,5 \cdot T_{10} + 3 \cdot T_{50} + T_{90}$$

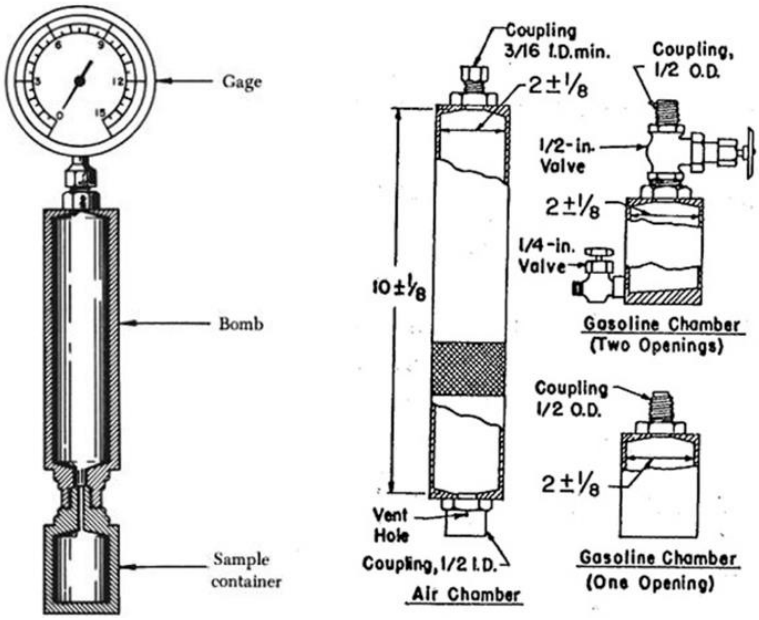
Οι τιμές του δείκτη που σχετίζονται με τη πτητικότητα του καυσίμου επηρεάζουν και την απόδοση του κινητήρα ως κάτωθι:

- Η υψηλή τάση ατμών και η χαμηλή θερμοκρασία σε ποσοστό εξάτμισης 10% του καυσίμου ευνοούν την ευκολία για ψυχρή εκκίνηση του κινητήρα. Στη περίπτωση όμως, θερμών συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα, ευνοείται η δημιουργία πλούσιου αερίου μίγματος και σχηματισμού ατμού τόσο στις δεξαμενές καυσίμου όσο και στους εξαερωτήρες (καρμπυρατέρ).
- Η θερμοκρασία για ποσοστό εξάτμισης 50% του καυσίμου αποτελεί ένδειξη της απόδοσης προθέρμανσης και επιτάχυνσης του κινητήρα σε ψυχρές συνθήκες εκκίνησης. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία εξάτμισης, τόσο καλύτερη είναι η απόδοση του κινητήρα.
- Η θερμοκρασία για ποσοστό εξάτμισης 90% του καυσίμου καθώς και το τελικό σημείο βρασμού FBP (Final Boiling Point) υποδεικνύουν την ποσότητα συστατικών με υψηλό σημείο βρασμού. Συνήθως, μια υψηλή θερμοκρασία εξάτμισης συνδέεται με συστατικά μεγαλύτερης πυκνότητας και αυξημένου αριθμού οκτανίων όποτε συμβάλλει στη βελτίωση οικονομίας του καυσίμου και ανθεκτικότητας στον κρότο. Εάν όμως είναι αρκετά υψηλή η θερμοκρασία εξάτμισης, τότε έχουμε τη δημιουργία φτωχής κατανομής μίγματος στην τροφοδοσία του κινητήρα και ως εκ τούτου την ύπαρξη αποθέσεων. [1,6,10]

1.3.4 : Τάση Ατμών

Τάση ατμών ενός υγρού σώματος σε μία ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η πίεση των ατμών του σώματος, όταν ατμοί και υγρό βρίσκονται σε ισορροπία στη θερμοκρασία αυτή. Η τάση ατμών εξαρτάται από δυο παράγοντες. Τη φύση του υγρού δηλαδή τις διαμοριακές δυνάμεις (συνοχής) και συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερες είναι αυτές τόσο μικρότερη είναι η τάση ατμών και η θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας εξάτμισης και ως εκ τούτου αύξηση της πίεσης των ατμών στην ισορροπία.

Οι βενζίνες όμως ως μίγματα υδρογονανθράκων έχουν διάφορες τάσεις ατμών και σημεία βρασμού. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος υπολογισμού της τάσης ατμών είναι η μέθοδος Reid κατά ASTM D-323 όπου επιτυγχάνεται η μέτρηση της απόλυτης τάσης ατμών στους 37,8 ^{o}C (100 ^{o}F) με τη βοήθεια ενός θαλάμου δείγματος και λόγο αέρα-καυσίμου 4:1. Το δείγμα αφού ψυχθεί, τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα, συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο και η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό. Ανακινείται περιοδικά και μόλις σταθεροποιηθεί η ένδειξη του μανομέτρου η τιμή που λαμβάνεται είναι τάση ατμών κατά Reid (Εικόνα 1).



Εικόνα 1 : Διάταξη συσκευής μέτρησης ατμών κατά Reid

Πέραν όμως της μεθόδου ASTM D-323 η πτητικότητα της βενζίνης ελέγχεται και από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης Committee European Normalization (CEN) μέσω του EN 228 όπου η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1.

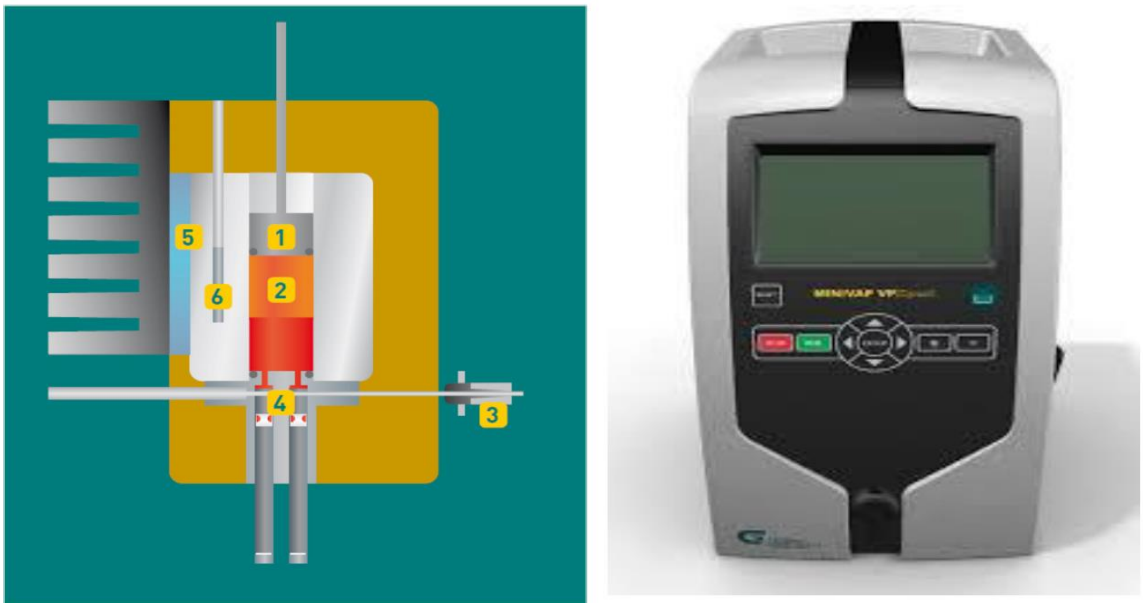
Η παρούσα μέθοδος καλύπτει τον προσδιορισμό της τάσης ατμών με κορεσμό αέρα (Air saturated Vapour Pressure – ASVP) ή αλλιώς ολικής τάσης ατμών, υπό κενό αέρος εμφανιζόμενης, σε πτητικά και χαμηλού ιξώδους προϊόντα πετρελαίου, μίγματα με αιθανόλη μέχρι 85 % v/v και συστατικά τροφοδοσίας που περιέχουν αέρα. Η συνολική αυτή πίεση είναι το άθροισμα της τάσης ατμών του προϊόντος και της μερικής πίεσης του αέρα. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για κορεσμένα με αέρα δείγματα, των οποίων η ισοδύναμη ξηρή τάση ατμών (Dry Vapour Pressure Equivalent – DVPE) είναι μεταξύ 15,5 kPa και 106,0 kPa. Από το αποτέλεσμα της τάσης ατμών με κορεσμό αέρα, μπορεί να υπολογιστεί η ισοδύναμη ξηρή τάση ατμών μέσω της συσχέτισης με την ASTM D-5191 και της εξίσωσης:

$$DVPE = 0.965 \cdot ASVP - 3{,}78 \text{ kPa}$$

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος της άσκησης είναι η MINIVAP VPEXPERT της GRABNER INSTRUMENTS όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Η συσκευή αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Έμβολο μέσω του οποίου γίνεται το ξέπλυμα του θαλάμου μέτρησης και η μετατροπή της πίεσης σε αναλογικό ηλεκτρικό σήμα
2. Θάλαμος μέτρησης
3. Βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος
4. Βαλβίδα εξόδου του δείγματος
5. Θερμοηλεκτρική διάταξη
6. Υψηλής ακρίβειας αισθητήρας (Pt 100 RTD)

Συνοπτικά να αναφέρουμε πως ο θάλαμος μέτρησης έχει συνολικό όγκο 5ml και πριν τη έναρξη διαδικασίας μέτρησης ξεπλένεται με το ίδιο δείγμα τρεις φορές (3*2,5) ml. Εν συνεχεία, εισάγεται 1 ml δείγματος όπου αφού κλείσει η βαλβίδα εξόδου, εκτονώνεται με τη βοήθεια του εμβόλου στα 1,7 ml και καταγράφεται η πρώτη μερική πίεση (με χρόνο ισορροπίας 3 min). Ακολουθεί η δεύτερη εκτόνωση μέχρι τα 2,5 ml, όπου καταγράφεται η δεύτερη μερική πίεση (με χρόνο ισορροπίας 1 min). Η τρίτη εκτόνωση φτάνει τα 5 ml (με χρόνο ισορροπίας 1 min) και καταγράφεται η τρίτη μερική πίεση. Η ολική πίεση (P_{tot}), η μερική πίεση του διαλυμένου αέρα (P_{gas}) και η απόλυτη πίεση (P_{abs})του υγρού υπολογίζονται από τη συσκευή. Ακολούθως κλείνει η βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος. Το έμβολο κινείται στη χαμηλότερη θέση στο θάλαμο μέτρησης, δηλαδή ακριβώς πάνω από τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος, και τέλος ανοίγει η βαλβίδα εξόδου του δείγματος. [1,11,37]



Εικόνα 2 : Συσκευής μέτρησης ατμών Minivab

1.3.5 : Λόγος Τάσης Ατμών-Υγρού

Ο λόγος τάσης ατμών-υγρού χρησιμοποιείται μέσω της μεθόδου ASTM D-2533 και προσδιορίζει τον όγκο της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Η θερμοκρασία κατά την οποία η βενζίνη έχει αναλογία ατμού/υγρού της τάξης του 20 (V/L=20) δηλαδή υφίσταται έως 20 μονάδες όγκου ατμού σε ισορροπία με έναν όγκο υγρού σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αποτελεί τη βέλτιστη ένδειξη για μέτρηση της απόδοσης διακοπής λόγω πλούσιου αερίου μίγματος.

Το φαινόμενο αυτό καλείται ατμόφραξη και παρατηρείται υπό μορφή διακοπών της ανάφλεξης και έλλειψη ισχύος της επιτάχυνσης κυρίως τις θερμές ημέρες του χρόνου.

Η τάση να παρουσιαστεί το φαινόμενο της ατμόφραξης υπολογίζεται από τον Δείκτη Ατμόφραξης (VLI - Vapour Lock Index) μέσω της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης στη τιμή (E70) σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 και της σχέσης [1,2,10,12]:

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

1.3.6 : Υπόλοιπες ιδιότητες

Πυκνότητα

Η πυκνότητα των βενζινών κυμαίνεται μεταξύ 0,720 – 0,790 gr/ml και αναφέρεται στους 15 ^{o}C. Η μέθοδος προσδιορισμού της πυκνότητας είναι η ASTM D–1298 / EN ISO 12185 και η μεταβολή της επηρεάζεται από τα επιμέρους συστατικά της ως εξής [1]:

παραφίνες < ολεφίνες < ναφθένια < αρωματικά

Περιεκτικότητα σε θείο

Το ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε θείο της προς διάθεσης βενζίνης εμπορίου είναι 10 mg/kg και χρήζει ιδιαίτερης σημασίας τόσο για περιβαλλοντικούς λόγους (εκπομπές ρύπων) όσο και στη συμβολή δημιουργίας αποθέσεων στο θάλαμο καύσης ενός κινητήρα. Το θείο εμφανίζεται στη βενζίνη υπό τη μορφή μερκαπτανών και σουλφιδίων και η συνηθέστερη διεργασία απομάκρυνση τους είναι η γλύκανση.

Διάβρωση-Σταθερότητα

Η διάβρωση σχετίζεται με τη περιεκτικότητα του καυσίμου σε θειούχες ενώσεις, οξυγονούχα συστατικά, νερό και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα. Προσδιορίζεται μέσω της μεθόδου χάλκινου ελάσματος ASTM D-130 / EN ISO 2160 και είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες της βενζίνης, όχι μόνο λόγω της φθοράς του εξοπλισμού, αλλά κυρίως επειδή τα μέταλλα που αποσπώνται μπορεί να δράσουν ως καταλύτες αντιδράσεων οξείδωσης και σχηματισμού αποθέσεων.

Τα συστατικά της βενζίνης όμως, προέρχονται και από διεργασίες καταλυτικής πυρόλυσης που περιέχουν ολεφινικές - διολεφινικές ενώσεις και παρουσιάζουν μικρότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις παραφινικές - αρωματικές ενώσεις.

Η σταθερότητα των προαναφερθέντων ενώσεων στην οξείδωση μετράται με τη μέθοδο ASTM D–525 / EN ISO 7536 και αποτυπώνεται με βάση τη παρακάτω κατάταξη:

Αρωματικές > Παραφινικές > Ολεφινικές > Διολεφινικές

Κομμιώδεις Ενώσεις

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό των ολεφινικών - διολεφινικών ενώσεων είναι η τάση τους να παράγουν κομμιώδεις ουσίες λόγω οξείδωσης και πολυμερισμού. Λόγω της μη διαλυτότητας τους στο καύσιμο, έχουν τη τάση να δημιουργούν αποθέσεις στο θάλαμο καύσης και στις βαλβίδες του κινητήρα καθώς και στο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου. Η μέθοδος που προσδιορίζει τις δυνητικές κομμιώδεις ουσίες είναι η ASTM D–873 /EN ISO 6246.

Περιεκτικότητα σε Νερό

Η ύπαρξη ελεύθερων μορίων νερού στο καύσιμο σχετίζεται με την διάβρωση του κινητήρα και μπορεί να προκαλέσει φθορά στο σύστημα τροφοδοσίας, καθώς και σχηματισμό πάγου στη δικλείδα του εξαεριωτή, σε χαμηλές θερμοκρασίες ή αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών ενώσεων. Η μέθοδος προσδιορισμού περιεκτικότητας βενζίνης σε νερό είναι η ASTM D-6304 / EN ISO12937. [1]

1.4 : Προδιαγραφές Βενζίνης

Η ελληνική αγορά διαθέτει τρία είδη βενζινών οι οποίες είναι καθορισμένες από το Ελληνικό κράτος και εναρμονίζονται με τις ευρωπαϊκές οδηγίες του προτύπου EN 228:2014. Διακρίνονται σε δυο κατηγορίες με βάση την περιεκτικότητά τους σε οξυγονούχα και αιθανόλη. Στη πρώτη κατηγορία η μέγιστη περιεκτικότητα σε οξυγόνο είναι 3.7% w/w και 10.0% v/v αιθανόλης ενώ στη δεύτερη, η μέγιστη περιεκτικότητα είναι 2.7% w/w και 5.0% v/v αντίστοιχα και αφορά οχήματα παλαιοτέρου τύπου λόγω της ιδιότητας της αιθανόλης να προκαλεί διάβρωση στα μηχανικά μέρη ενός οχήματος. Οι προς διάθεση βενζίνες εμπορίου μέχρι στιγμής στην Ελληνική αγορά είναι:

- Απλή αμόλυβδη βενζίνη 95RON
- Αμόλυβδη υψηλού αριθμού οκτανίου 100RON

Πέραν όμως της ανωτέρω κατηγοριοποίησης ως προς τον αριθμό οκτανίου οι βενζίνες εμπορίου ταξινομούνται και σε τρείς κλάσεις στην Ελληνική αγορά ως προς την πτητικότητα τους με στόχο τη μεγιστοποίηση της ασφάλειας λόγω μεταβολής των καιρικών συνθηκών.

Αναλυτικότερα η βενζίνη κλάσης A (45 – 60)kPa διατίθεται την θερινή περίοδο (01/05-30/09), η κλάσης C (50-80)kPa τη χειμερινή περίοδο (01/11-31/03) και η κλάσης C1 (50-80) τη μεταβατική περίοδο δηλαδή τους υπόλοιπους μήνες.

Να επισημανθεί, πως σύμφωνα με απαίτηση του Ελληνικού κράτους, η απλή αμόλυβδη βενζίνη 95RON διαχωρίζεται από την αμόλυβδη βενζίνη 100RON όχι μόνο ως προς το αριθμό οκτανίου και τη πυκνότητα αλλά και ως προς τη παρουσία ιχνηθέτη για λόγους νοθείας. [1,4,13]

Πίνακας 3 : Προδιαγραφές βενζινών Ελληνικής Αγοράς

Ιδιότητες	**Όρια**			**Μέθοδοι Δοκιμής**
	UN 95 RON (2.7% w/w οξυγόνο)	**UN 95 RON (3.7% w/w οξυγόνο)**	**UN 100 RON**	
Πυκνότητα στους 15 ^oC, kg/m^3	720-775	720-775	720-790	EN ISO 12185
Αριθμός Οκτανίου RON , min.	95	95	100	EN ISO 5164
Αριθμός Οκτανίου MON , min.	85	85	87	EN ISO 5163
Θείο , mg/kg, max.	10	10	10	EN ISO 20846
Μόλυβδος, gr/lt, max.	0,005	0,005	0,005	EN 237
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3hr στους 50 ^oC)	Κλάση 1	Κλάση 1	Κλάση 1	EN ISO 2160
Εμφάνιση	Καθαρό & διαυγές	Καθαρό & διαυγές	Καθαρό & διαυγές	Οπτική παρατήρηση
Αντοχή στην οξείδωση, Λεπτά, min.	360	360	360	EN ISO 7536
Υπάρχοντα Κομμιώδη, mg/100 ml, max.	5	5	5	EN ISO 6246
Τάση Ατμών (37,8 ^oC) 1/10 - 30/4 , Kpa Κλάση C/C1	50-80	50-80	50-80	EN 13016-1
1/5 - 30/9, Kpa Κλάση A	45-60	45-60	45-60	

Απόσταγμα στους 70 ^{o}C, % v/v 1/10-30/4, C/C1 1/5- 30/09, A	22-50 20-48	24-52 20-50	22-50 20-48	EN ISO 3405
Απόσταγμα στους 100 ^{o}C, % v/v 1/10-30/4, C/C1 1/5- 30/09, A	46-71 46-71	46-72 46-72	46-71 46-71	EN ISO 3405
Απόσταγμα στους 150 ^{o}C , % v/v, min.	75	75	75	EN ISO 3405
Τελικό σημείο απόσταξης, ^{o}C,max.	210	210	210	EN ISO 3405
Υπόλειμμα Απόσταξης, % v/v, max.	2	2	2	EN ISO 3405
Δείκτης ατμόφραξης, max. Κλάση C1	1050	1064	1050	VLI=10*VP+E70
Χρώμα	Φυσικό	Φυσικό	Φυσικό	Οπτικά
Ιχνηθέτης κινιζαρίνη, mg/l	3	3	Χωρίς ιχνηθέτη	IP 298
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο, % m/m, max.	2,7	3,7	2,7	EN ISO 22854
Ολεφίνες,% v/v, max.	18,0	18,0	18,0	EN ISO 22854
Αρωματικές ενώσεις, % v/v, max.	35	35	35	EN ISO 22854
Βενζόλιο, % v/v, max.	1,0	1,0	1,0	EN ISO 22854
Περιεκτικότητα σε Μαγγάνιο, mg / l, max.	2,0	2,0	2,0	EN 16136
Μεθανόλη,% v/v, max.	3	3	3	EN ISO 22854, EN 13132

Αιθανόλη, % v/v, max.	5	10	5	EN ISO 22854, EN 13132
Ισοπροπ. Αλκοόλη, % v/v, max.	Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τις επιμέρους αναλογίες ανάμιξης από τη στιγμή που πληρείται ο περιορισμός για περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2.7% w/w.	12	Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τις επιμέρους αναλογίες ανάμιξης από τη στιγμή που πληρείται ο περιορισμός για περιεκτικότητα σε οξυγόνο 2.7% w/w.	EN ISO 22854, EN 13132
Ισοβουτ. Αλκοόλη, % v/v, max.		15		EN ISO 22854, EN 13132
Τριτ.Βουτ. Αλκοόλη, % v/v, max.		15		EN ISO 22854, EN 13132
Αιθέρες με πέντε ή περισσότερα άτομα άνθρακα ανά μόριο % v/v, max.		22		EN ISO 22854, EN 13132
Άλλες οξυγονούχες, % v/v ενώσεις, max.		15		EN ISO 22854, EN 13132

Κεφάλαιο 2 : Οξυγονούχα Συστατικά

Οι κυριότερες κατηγορίες οξυγονούχων συστατικών που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα των μέχρι πρότινος ενώσεων μολύβδου είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Η αρνητική επίδραση που είχε ο μόλυβδος στην υγεία, η δημιουργία αποθέσεων στον θάλαμο καύσης καθώς και η δηλητηρίαση των καταλυτικών μετατροπέων οδήγησε στην παύση χρήσης αλκυλίων του μολύβδου. Οι αλκοόλες και οι αιθέρες έχουν αποδειχτεί αποτελεσματικές ενώσεις ως προς την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης παρά το γεγονός ότι μειώνουν την θερμογόνο δύναμη του καυσίμου και προκαλούν φθορές στα υλικά κατασκευής του συστήματος τροφοδοσίας. Ενδεικτικά αναφέρονται τα κυριότερα πλεονεκτήματα των οξυγονούχων ενώσεων:

- Μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα
- Μείωση των εκπομπών άκαυστων υδρογονανθράκων
- Μείωση του όζοντος στη κατώτερη ατμόσφαιρα λόγω της αντίδρασης ολεφινών με αλκοόλες προς σχηματισμό αιθέρων
- Δυνατότητα παραγωγής από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Η χρησιμότητα των αιθέρων υπερτερεί έναντι των αλκοολών οι οποίες εμφανίζουν αυξημένη τάση ατμών και είναι περισσότερο υδρόφιλες. Οι κυριότεροι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι: ο μέθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αίθυλο τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τριτοταγής άμυλο μεθυλαιθέρας (TAME) και ο τριτοταγής άμυλο αιθυλαιθέρας (TAEE).

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία (Renewable Energy Directive, 2018/2001) απαιτείται αύξηση του ποσοστού χρήσης βιοκαυσίμων στη παραγόμενη βενζίνη. Το ETBE παράγεται από την αντίδραση ισοβουτυλενίου με αιθανόλη και το TAEE μέσω καταλυτικής αντίδρασης αιθανόλης με 2-μέθυλ-2-βουτένιο. Το όφελος χρήσης της αιθανόλης για τη παρασκευή αιθέρων βασίζεται στο γεγονός πως η αιθανόλη είναι εφικτό να παραχθεί μέσω ζύμωσης από βιομάζα. Ως εκ τούτου, πραγματοποιείται σταδιακή αντικατάσταση του MTBE από ETBE και του TAME από TAEE.

Στον παρακάτω πίνακα 4 εμφανίζονται συνοπτικά οι βασικές ιδιότητες των οξυγονούχων συστατικών [14, 15,18,19]:

Πίνακας 4: Ιδιότητες Οξυγονούχων Συστατικών

Οξυγονούχες ενώσεις	RON	Τάση ατμών (psi)	Σημείο βρασμού (F)	O_2% κ.β
MTBE	110	8,0	131	18,2
TAME	105	2,5	187	15,7
ETBE	112	4,0	161	15,7
TAEE	100	1,0	214	13,8
Ethanol	115	18,0	173	34,8

2.1 : Αιθανόλη

Η αιθανόλη ή βιοαιθανόλη είναι μία άχρωμη αλκοόλη, ανήκει στο δεύτερο μέλος της σειράς των κεκορεσμένων μονοσθενών αλκοολών ($C_vH_{2v+1}OH$) και παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα και αμυλούχα φυτά μέσω ενζυμικής υδρόλυσης της βιομάζας και ζύμωσης των παραγόμενων σακχάρων. Κατά την καύση της απελευθερώνει ελάχιστη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο της βενζίνης προς αύξηση του αριθμού οκτανίου ενώ παράλληλα χαρακτηρίζεται και από υψηλή ενεργειακή απόδοση.

2.1.1 : Ιδιότητες Αιθανόλης

Η αιθυλική αλκοόλη είναι ένα πτητικό, εύφλεκτο, άχρωμο υγρό με τις φυσικοχημικές της ιδιότητες να εξαρτώνται κυρίως από την ύπαρξη της ομάδας υδροξυλίου η οποία προκαλεί πόλωση στο μόριο με αποτέλεσμα την εμφάνιση δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων της.

Ως αποτέλεσμα, των παραπάνω χαρακτηριστικών, παρατηρούνται διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ των αλκοολών χαμηλού μοριακού βάρους από τους υδρογονάνθρακες ίσου μοριακού βάρους.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της αιθανόλης εν αντιθέσει των υπόλοιπων αλκοολών (όπως είναι η μεθανόλη) που την καθιστούν το κυριότερο οξυγονούχο πρόσθετο βενζινών είναι το μικρό ποσοστό τοξικότητας της, η μεγάλη θερμογόνος δύναμη και η ιδιότητα της να είναι λιγότερο υδρόφιλη. Ωστόσο, το σημείο βρασμού και η τάση ατμών της επηρεάζουν σημαντικά τη πτητικότητα των βενζινών και αποτελούν αντικείμενο μελέτης. [1,20,21]

Πίνακας 5 : Ιδιότητες Αιθανόλης

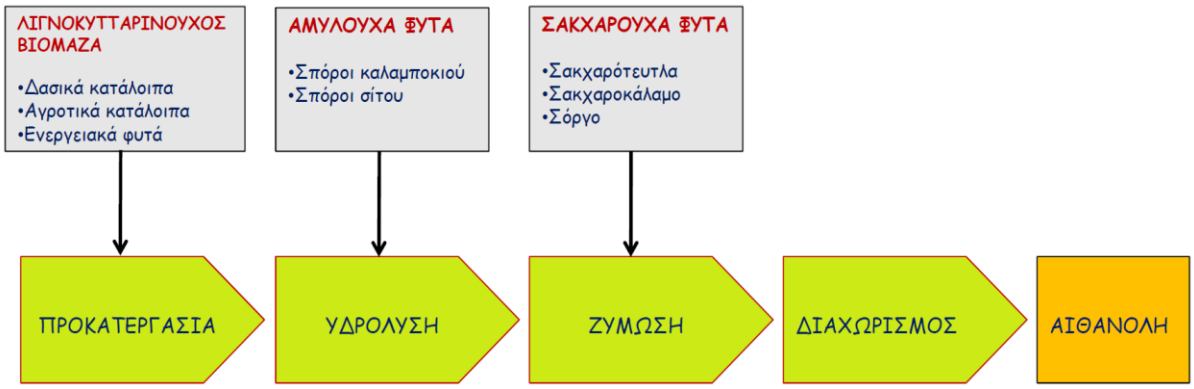
Βασικές Ιδιότητες Αιθανόλης	
Χημικός Τύπος	C_2H_6O
Μοριακό Βάρος (gr/mol)	46.07
Εμφάνιση	Άχρωμο - Ευδιάλυτο Υγρό
Πυκνότητα στους 20°C (gr/m3)	0.789
Σημείο Βρασμού (^{o}C)	78.37
Τάση Ατμών στους 20°C (Kpa)	5.95
Ιξώδες στους 20°C (Pa*s)	0.0012
Σημείο Ανάφλεξης (^{o}C)	13-14
Σημείο Αυτανάφλεξης (^{o}C)	363
Σημείο Τήξης (^{o}C)	1.69

2.1.2 : Παραγωγή Αιθανόλης

Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί είτε συνθετικά μέσω καταλυτικής ενυδάτωσης του αιθυλενίου ή ως προϊόν αλκοολικής ζύμωσης σακχάρων. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή βιοαιθανόλης είναι τα σάκχαρα, το άμυλο και τα κυτταρινούχα υλικά (Εικόνα 3).

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από σάκχαρα ανήκει στη 1^η γενιά βιοκαυσίμων και γίνεται με άμεση ζύμωση των σακχάρων σε αιθανόλη. Κατά τη ζύμωση οι μύκητες μετατρέπουν ενζυμικά τα σάκχαρα γλυκόζη και φρουκτόζη ($C_6H_{12}O_6$) σε άνυδρη αιθανόλη με ταυτόχρονη παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, γαλακτικού οξέος και υδρογόνου.

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από άμυλο ανήκει στη 2η γενιά βιοκαυσίμων και απαιτεί ένα επιπλέον στάδιο, της υδρόλυσης των αμυλούχων πρώτων υλών, ώστε να παραχθούν τα σάκχαρα και εν συνεχεία μέσω της ζύμωσης να παραχθεί η αιθανόλη. Για τη παρασκευή βιοαιθανόλης από κυτταρινούχα υλικά, απαιτείται πρωτίστως να γίνει η απολιγνινοποίηση τους, επεξεργασία τους με ατμό υπό πίεση και υδρόλυση τους παρουσία ανόργανων οξέων. [1,22,23]



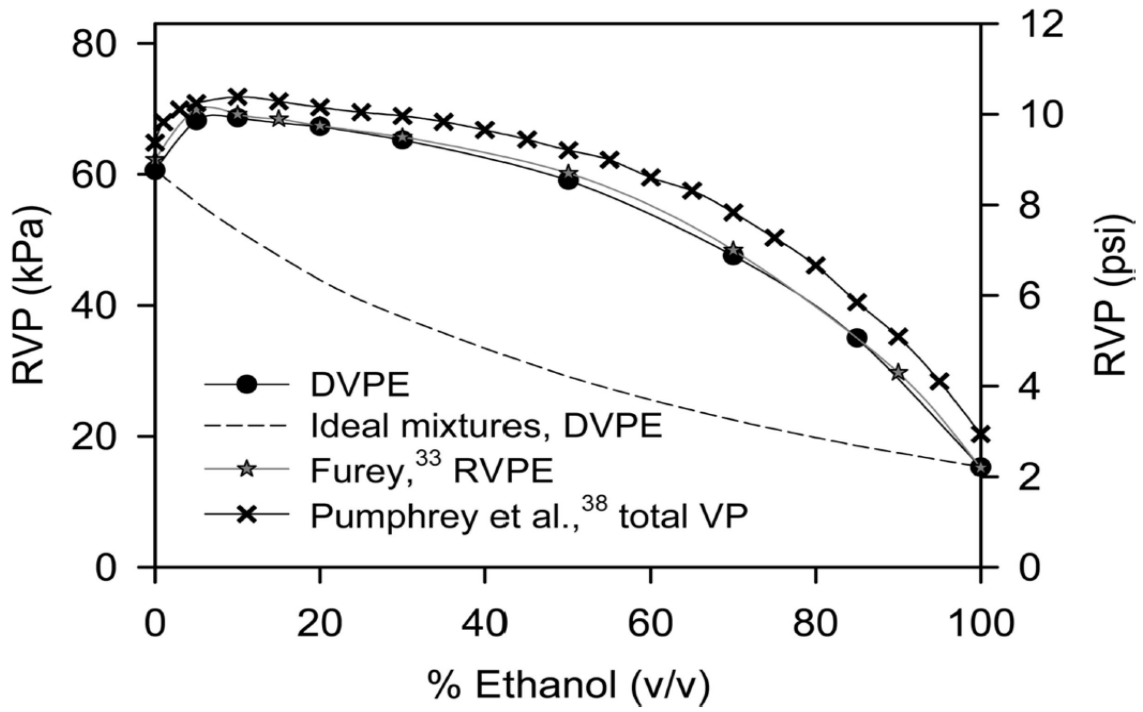
Εικόνα 3 : Διάγραμμα Παραγωγής Βιοαιθανόλης

2.1.3 : Επίδραση Αιθανόλης στη Τάση Ατμών

Η καθαρή αιθανόλη έχει χαμηλή τάση ατμών 15.6Kpa και καλή αναμιξιμότητα με την βενζίνη. Συνεπώς, θα περιμέναμε να μην επηρεάζει αρνητικά την τάση ατμών του μίγματος.

Όμως, η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπα μίγματα με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης οι οποίοι προκαλούν αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος μέχρι ένα σημείο και εν συνεχεία μείωση αυτής. Αυτή η αύξηση της τάσης ατμών σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης εμφανίζει προβλήματα θερμής εκκίνησης υπό θερμές καιρικές συνθήκες και υψηλές απώλειες λόγω εξάτμισης.

Να σημειωθεί, πως η αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης βάσης, δεν είναι απαραίτητα γραμμική και εξαρτάται από τα αζεότροπα των υδρογονανθράκων που σχηματίζονται. Ωστόσο, η προσθήκη αιθανόλης στη βενζίνη προσφέρει τη μεγαλύτερη αύξηση αριθμού οκτανίου συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξυγονούχα. [20,24,25]



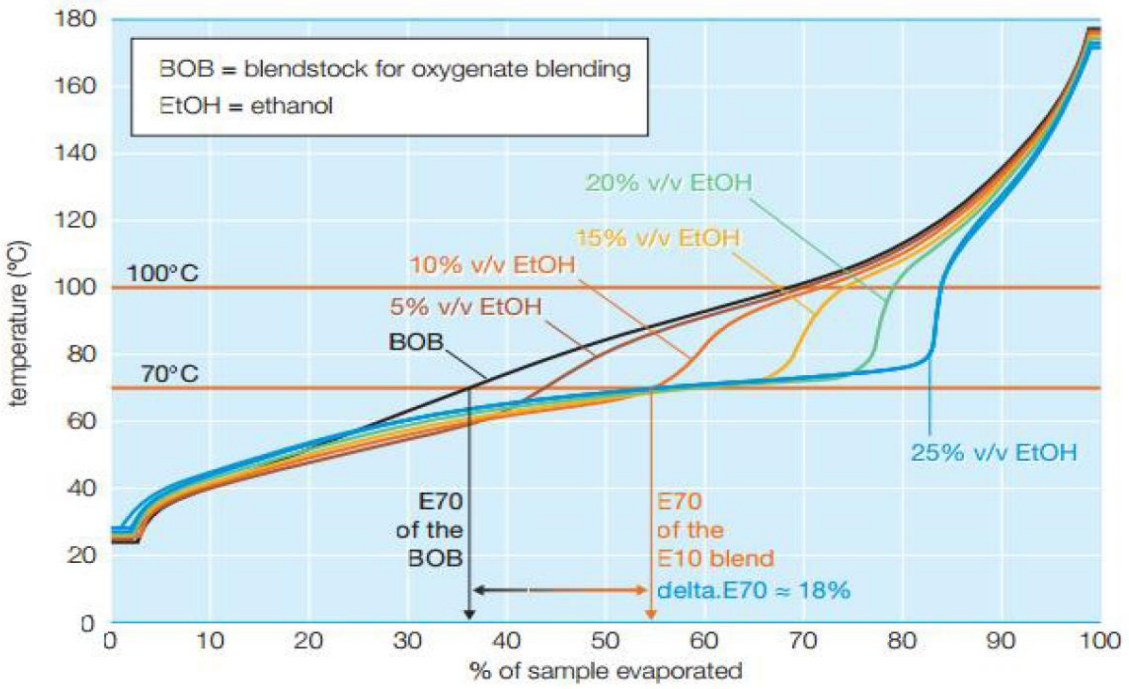
Σχήμα 3 : Παράδειγμα Επίδρασης της αιθανόλης στη Τάση Ατμών

2.1.4 : Επίδραση Αιθανόλης στη Καμπύλη Απόσταξης

Ο σχηματισμός αζεότροπου (ελαχίστου) μίγματος μεταξύ της αιθανόλης και των συστατικών της βενζίνης μεταβάλει την καμπύλη απόσταξης δημιουργώντας πλατώ σε θερμοκρασίες από 70 ^{o}C έως 100 ^{o}C.

Τα αζεότροπα επηρεάζουν τη μετωπική πτητικότητα και για αυτό το λόγο διαπιστώνεται μεγαλύτερη ανάκτηση στους 70 ^{o}C και μικρότερη στους 100 ^{o}C μιας και το μεγαλύτερο ποσοστό τους έχει ήδη αποστάξει. Η αλλαγή όμως, στη καμπύλη απόσταξης σχετίζεται και με αλλαγές στην απόδοση του κινητήρα.

Η αιθανόλη έχει μεγαλύτερη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης απ΄ ότι η βενζίνη και συνεπώς, τα αζεότροπα που σχηματίζονται απαιτούν και μεγαλύτερα ποσά θερμότητας. Αυτό οδηγεί σε δυσκολία εκκίνησης υπό ψυχρές συνθήκες. [26,27]



Σχήμα 4 : Επίδρασης Αιθανόλης στην Καμπύλη Απόσταξης

Κεφάλαιο 3 : ETBE (Αίθυλο-Τριτοταγής-Βουτυλαιθέρας)

Οι αιθέρες είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες οξυγονούχες ενώσεις ως πρόσθετα βενζινών, δεδομένου ότι διαθέτουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για βελτίωση του αριθμού οκτανίων αλλά και της μείωσης εκπομπών αερίων ρύπων μονοξειδίου του άνθρακα.

Ορισμένες χώρες προτιμούν τους αιθέρες έναντι των αλκοολών λόγω των χαρακτηριστικών ανάμειξής τους, όπως η χαμηλή πτητικότητα και η συμβατότητα με τους υδρογονάνθρακες βενζίνης (μη δημιουργία αζεότροπων μιγμάτων). Οι αλκοόλες είναι περισσότερο πολικές ενώσεις από τους αιθέρες και τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, και η ιδιότητα τους αυτή μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό φάσεων παρουσία μικρής ποσότητας νερού στο σύστημα αποθήκευσης και διανομής καυσίμου.

Οι τριτοταγείς αιθέρες προσφέρουν πλεονεκτήματα έναντι της αιθανόλης λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους Reid (RVP), της χαμηλής λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης και της μικρής διαλυτότητας τους στο νερό. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι αιθέρες είναι MTBE και ETBE. Αξίζει να σημειωθεί, ότι το ETBE θεωρείται ημι-ανανεώσιμο προϊόν, δεδομένου ότι η πρώτη ύλη για την παραγωγή του που είναι η αιθανόλη προέρχεται από τη βιομάζα.

3.1 : Ιδιότητες ETBE

Το ETBE είναι μια διαυγής, άχρωμη έως ελαφρώς κίτρινη ένωση οργανικής βάσης, με χαρακτηριστική μυρωδιά αιθέρα. Αποτελείται από 47% v/v αιθανόλη και 53% v/v ισοβουτυλένιο. Δεν παρουσιάζει αζεότροπο μίγμα με την βενζίνη εν αντιθέσει των αλκοολών οπότε και αναμιγνύεται πλήρως βελτιώνοντας τη ποιότητα καύσης.

Επιπλέον, η τάση ατμών του ETBE δεν είναι διαφορετική από τη τάση ατμών του μίγματος βενζίνης – ETBE και συνεπώς δεν παρουσιάζονται προβλήματα ατμόφραξης ή μειωμένης απόδοσης κινητήρα.

Επιπρόσθετα, η χρήση του στα διυλιστήρια συντελεί στην αναβάθμιση προϊόντων όπως η νάφθα καλύπτοντας ευκολότερα τις προδιαγραφές αρωματικών ενώσεων των βενζινών.

Οι κυριότερες ιδιότητες του ETBE παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα και αντλήθηκαν από τα Ελληνικά Πετρέλαια.

Πίνακας 6 : Ιδιότητες ETBE

Ιδιότητες ETBE	
Μοριακός τύπος	$C_6H_{14}0$
Φυσική κατάσταση	Υγρό
Χρώμα	Ανοιχτό κίτρινο
Οσμή	Χαρακτηριστική
Πυκνότητα (g/cm^3), στους 15 ^oC	0,745
Σημείο βρασμού (^oC)	71.7
Τελικό σημείο Βρασμού (^oC)	79.4
Σημείο ανάφλεξης (^oC)	-19
Κίνδυνος εκρήξεως	Δεν έχει εκρηκτικές ιδιότητες
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (^oC)	392
Τάση ατμών (Kpa), στους 25 ^oC	28
Διαλυτότητα στο νερό (gr/l), στους 20 ^oC	16.4
Ιξώδες κινηματικό, (mm^2/s), στους 20 ^oC	0,53
Συντελεστής διανομής οκτανόλης - νερού(logKow), στους 20 ^oC	1,48

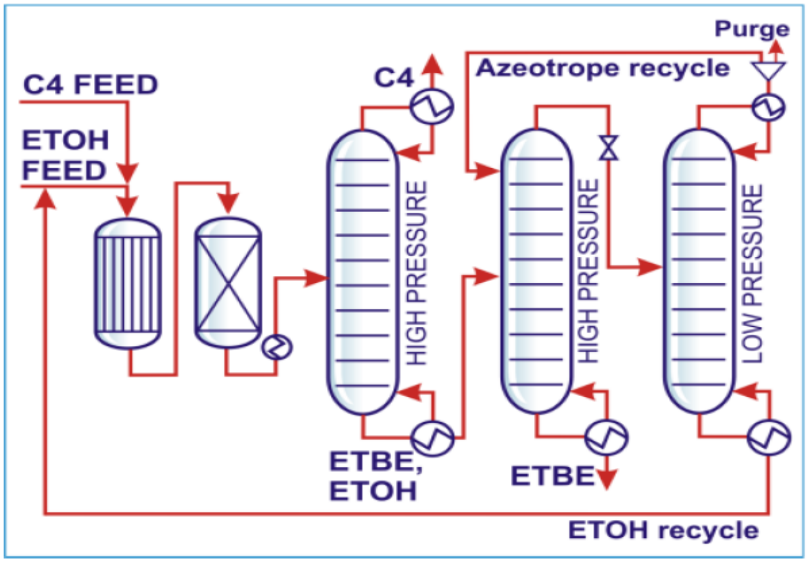
3.2 : Παραγωγή ETBE

Η σύνθεση του ETBE πραγματοποιείται μέσω της εξώθερμης αντίδρασης ισορροπίας αιθανόλης με ισοβουτυλένιο σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και εν συνεχεία σε αντιδραστήρα καταλυτικής απόσταξης παρουσία όξινου καταλύτη ιοντοεναλλακτικής ρητίνης.

Για την αύξηση μετατροπής του ισοβουτυλενίου το οποίο παράγεται από προϊόντα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC), απαιτείται λειτουργία του συστήματος της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες με περίσσεια αιθανόλης και στόχο τη μετατόπισης της ισορροπίας της αντίδρασης προς τα προϊόντα.

Σε βιομηχανική κλίμακα, η συμβατική διαδικασία της σύνθεσης του ETBE αποτελείται βασικά από τα ακόλουθα στάδια: επεξεργασία του ισοβουτυλενίου, αντίδραση, καθαρισμός και ανάκτηση ισοβουτυλενίου που δεν αντέδρασε.

Να σημειωθεί, πως μέχρι και σήμερα είναι σε εξέλιξη μελέτες βελτιστοποίησης παραγωγής του ETBE με στόχο την αύξηση καθαρότητας και μείωσης του κόστους. [28,29,32]



Σχήμα 5 : Διάγραμμα Παραγωγής ETBE

3.3 : Επίδραση ETBE στη Τάση Ατμών

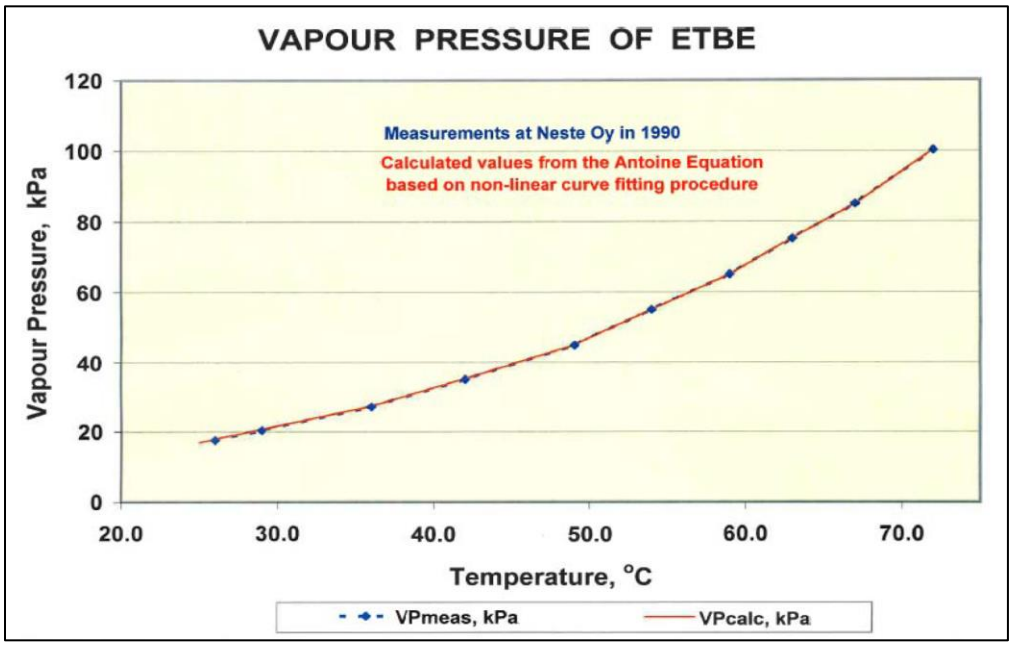
Σε αντίθεση με τις αλκοόλες, το ETBE δεν εμφανίζει αζεότροπα μίγματα. Επομένως αναμιγνύεται στην πραγματική πίεση ατμών του. Αυτή η ιδιότητα καθιστά το ETBE ιδανικό για παράλληλη σύνθεση βενζινών με μίγματα αιθανόλης.

Ως εκ τούτου, βελτιώνεται περαιτέρω η αντικροτική ικανότητα και μετωπική πτητικότητα του καυσίμου η οποία είναι σημαντική για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης σε κινητήρες υψηλών στροφών. Η τάση ατμών ανάμιξης του ETBE είναι 28kPa, πολύ κάτω από την βενζίνη, επιτρέποντας έτσι τη χρήση περισσότερων ελαφρών υδρογονανθράκων, συνήθως βουτανίου κατά τη διάρκεια παρασκευής της.

Η πίεση ατμών του καθαρού ETBE μετρήθηκε από τον Petri Lundqvist το 1990 και από αυτά τα δεδομένα προέκυψε η ακόλουθη εξίσωση Antoine:

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

όπου T (K) είναι η θερμοκρασία σε Kelvin. [30,31]



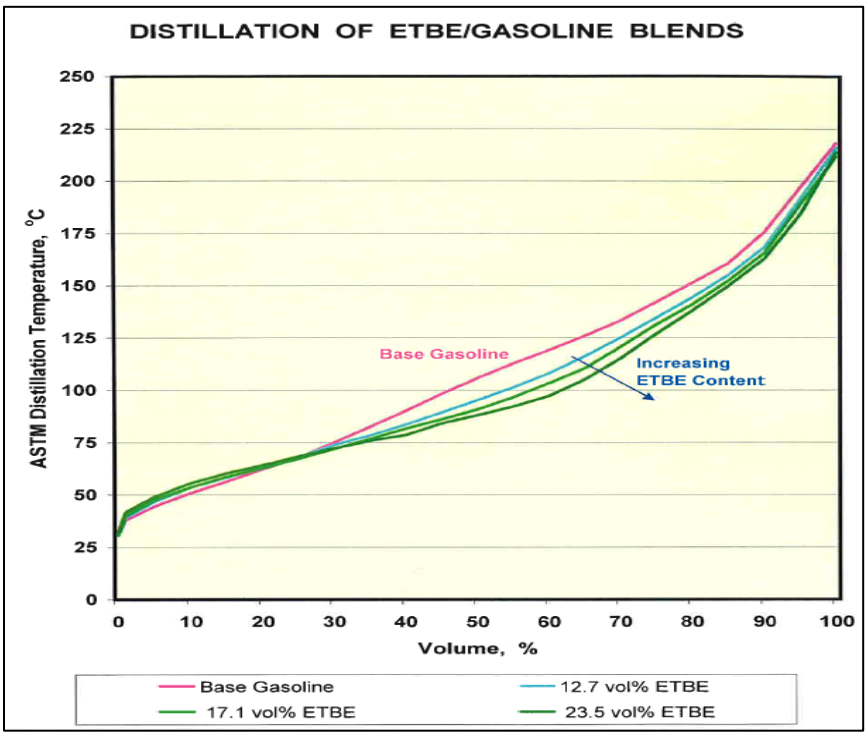
Σχήμα 6 : Επίδραση ETBE στη Τάση Ατμών

3.4 : Επίδραση ETBE στη Καμπύλη Απόσταξης

Ο ETBE αναμιγνύεται με τη βενζίνη, με ομαλό και προβλέψιμο τρόπο, όπως κάθε άλλος υδρογονάνθρακας που βράζει στο ίδιο εύρος θερμοκρασίας.

Εξαιτίας, του ευνοϊκού σημείου βρασμού του (στους 72 °C), το ETBE μειώνει τις θερμοκρασίες μεσαίου εύρους στη καμπύλη απόσταξης της βενζίνης και αυτό παρέχει πρόσθετη ευελιξία στην παραγωγή υψηλής βενζίνης οκτανίου και χαμηλής ποιότητας τάσης ατμών.

Μια σύγκριση των τυπικών αποτελεσμάτων απόσταξης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα 7.



Σχήμα 7 : Επίδραση ETBE στη Καμπύλη Απόσταξης

Παρατηρείται, ότι η προσθήκη ETBE βελτιώνει σημαντικά τις βασικές ιδιότητες της απόσταξης όπως τη θερμοκρασία T50 (ποσοστό ανάκτησης 50% v/v) και E100 (ποσοστό ανάκτησης ή εξάτμισης στους 100 °C). Αυτά προσδιορίζονται από τους κατασκευαστές αυτοκινήτων ως βασικές ιδιότητες για τη βελτίωση αστάθειας του καυσίμου.

Το ETBE και άλλοι αιθέρες είναι τα μόνα διαθέσιμα οξυγονούχα συστατικά ανάμειξης υψηλής αντικροτικότητας που θα μειώσουν τη θερμοκρασία στη καμπύλη απόσταξης και παράλληλα θα διατηρήσουν τη χαμηλή τάση ατμών της βενζίνης.

Ωστόσο, καθώς το σημείο βρασμού του ETBE είναι 72 ^{o}C, το ποσοστό εξάτμισης στους 70 ^{o}C, γνωστό ως E70 αναμένεται να είναι χαμηλό και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα ψυχρής εκκίνησης ενώ το υψηλό E70 μπορεί να προκαλέσει προβλήματα ατμόφραξης. [33,36]

Κεφάλαιο 4 : TAEE (Αίθυλο-Τριτοταγής-Αμυλαιθέρας)

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους τριτοταγείς αιθέρες λόγω της ιδιότητας τους να ενισχύουν την αντικροτική ικανότητα της βενζίνης, να βελτιώνουν την καύση της και κυρίως να μειώνουν την περιεκτικότητα ολεφινών στα προϊόντα καταλυτικής πυρόλυσης. Προς το παρόν οι αιθέρες MTBE, ETBE, TAME και TAEE είναι τα κύρια οξυγονούχα πρόσθετα βενζινών.

Ωστόσο, ο MTBE λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς του έχει κατηγορηθεί για μόλυνση των υπόγειων υδάτων. Σε ορισμένες πολιτείες της Αμερικής έχει ήδη απαγορευθεί η χρήση του και έχει προταθεί γενικότερα η αντικατάστασή του.

Έτσι, το βιομηχανικό ενδιαφέρον εστιάζεται σε άλλους τριτοταγής αιθέρες, όπως ο TAEE και TAME. Ο TAEE υπερτερεί έναντι του TAME καθώς η πρώτη ύλη για τη σύνθεση του (αιθανόλη) μπορεί να παραχθεί με ζύμωση από ανανεώσιμες πηγές. Επιπλέον, ο TAEE λόγω της χαμηλής τιμής τάσης ατμών ανάμιξης του έναντι των ολεφινών τον καθιστούν ως μια πιο ευνοϊκή επιλογή σε σύγκριση με το TAME.

4.1 : Ιδιότητες και Παραγωγή TAEE

Ο TAEE είναι διακλαδισμένος αιθέρας υψηλού μοριακού βάρους, η πυκνότητά του είναι παρόμοια με αυτή του MTBE αλλά το σημείο βρασμού του είναι σχεδόν διπλάσιο από το MTBE.

Πίνακας 7 : Ιδιότητες TAEE

Ιδιότητες TAEE	
Μοριακός τύπος	$C_7H_{16}O$
Μοριακό Βάρος (gr/mol)	116.204
Πυκνότητα (gr/ml)	0.764-0.768
Σημείο βρασμού (^{O}C)	102

Ο TAEE σχηματίζεται από τις αντιδράσεις αιθεροποίησης δύο ισοαμυλενίων (C5 ολεφίνες), του 2-μεθυλο-1-βουτενίου (2M1B) και 2-μεθυλο-2-βουτενίου (2M2B), με αιθανόλη (EtOH) που περιέχονται στο ελαφρύ κλάσμα νάφθας της μονάδας καταλυτικής πυρόλυσης (Fluid Catalytic Cracking, FCC).

Το μειονέκτημα των C5 ολεφινών είναι η δραστικότητα τους με την ατμόσφαιρα και η δημιουργία φωτοχημικού νέφους. Επομένως, η αφαίρεση τους από το κλάσμα της νάφθας του FCC είναι απαραίτητη και μπορεί να επιτευχθεί μέσω της παραγωγής του TAEE. Επειδή η αιθεροποίηση των C5 ολεφινών με αιθανόλη περιορίζεται από την χημική αντίδραση ισορροπίας, η παραγωγή του TAEE δεν πραγματοποιείται μόνο σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης καταλυτικής απόσταξης (CD) αλλά και σε αντιδραστήρα απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση (RD - reactive distillation unit). Οι C5 ολεφίνες και η αιθανόλη που δεν αντέδρασαν λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού τους λαμβάνονται από τη κορυφή της στήλης ενώ ο TAEE με υψηλότερο σημείο βρασμού λαμβάνεται από τον πυθμένα της στήλης RD.

Να σημειωθεί, πως η σύνθεση του TAEE σε στήλη κλασματικής απόσταξης (CD) έχει ερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό πειραματικά ή θεωρητικά, αλλά οι περισσότερες από αυτές τις δημοσιεύσεις θεωρούσαν ένα συνθετικό μίγμα με μερικά μόνο αδρανή συστατικά χαμηλού σημείου βρασμού στην τροφοδοσία της στήλης. Κατά συνέπεια, ήταν δυνατόν να ληφθεί ο TAEE ως καθαρό προϊόν στο κάτω ρεύμα της στήλης CD. Όμως, η παραγωγή του TAEE σε βιομηχανική κλίμακα από το κλάσμα νάφθας του FCC που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για τα ισοαμυλένια περιέχει σχεδόν εκατό συστατικά, μερικά εκ των οποίων έχουν υψηλά σημεία βρασμού. Έτσι, δεν είναι εφικτό να ληφθεί υψηλό ποσοστό καθαρότητας αιθέρα στη στήλη CD.

Επιπλέον, παρατηρούνται πολλές πλευρικές αντιδράσεις που συμβαίνουν ταυτόχρονα, λόγω της ύπαρξης C6 ολεφινών που υπάρχουν στην βενζίνη του FCC.Οι κυριότερες αντιδράσεις παραγωγής του TAEE μέσω της εξώθερμης καταλυτικής αντίδρασης ισορροπίας αιθανόλης με τις τριτοταγείς C5 ολεφίνες, 2-μεθυλο-1-βουτενίου (2M1B) και 2-μεθυλο-2-βουτενίου (2M2B) όπως και ο ισομερισμός μεταξύ 2M1B και 2M2B που είναι μια επιπρόσθετη περιορισμένη αντίδραση χημικής ισορροπίας φαίνονται παρακάτω:

- 2M1B+EtOH↔ TAEE (R.1 equation)
- 2M2B+EtOH↔ TAEE (R.2 -//-)
- 2M1B↔ 2M2B (R.3 -//-)

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η αντίδραση ισομερισμού R.3 είναι ανεπιθύμητη υπό την έννοια ότι η ταχεία αντίδραση R.1 αντικαθίσταται από την αργή αντίδραση R.2 μέσω του ισομερισμού.

Εκτός από τις κύριες αντιδράσεις που δόθηκαν παραπάνω, μπορεί να εμφανιστούν και αρκετές πλευρικές αντιδράσεις. Μερικές από αυτές τις αντιδράσεις, περιλαμβάνουν την αφυδάτωση της αιθανόλης προς διαιθυλαιθέρα και νερό, την ενυδάτωση και των δύο ισοαμυλενίων (2M1B – 2M2B) προς τριτοταγής-αμυλική αλκοόλη (TAA), τον διμερισμό τους και τον σχηματισμό τριτοταγούς-εξυλ-αιθυλαιθέρων (THEE) από C6 ολεφίνες.

Από τις παραπάνω αντιδράσεις, αυτές που εντοπίστηκαν σε σημαντική ποσότητα είναι η παραγωγή διμερών, τριτοταγούς αμυλικής αλκοόλης και THEE. [16,17]

Ενότητα 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5 : Εισαγωγή

Η πειραματική διαδικασία βασίστηκε στην επιλογή δυο δειγμάτων βάσης βενζίνης UN92RON και UN95RON θερινών προδιαγραφών (κλάση Α) με διαφορετικά χαρακτηριστικά σύστασης κυρίως ως προς την περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων. Τα δείγματα βάσης, προήλθαν από το διυλιστήριο των Ελληνικών Πετρελαίων (ΕΛΠΕ) και η σύστασή τους είναι όμοια με αυτή που χρησιμοποιείται απ' τη διυλιστήριο για σύνθεση βενζίνης τελικών προδιαγραφών. Τα επιμέρους ρεύματα ανάμιξης που χρησιμοποιούνται από τα ΕΛΠΕ, για τη παραγωγή των καυσίμων βάσης είναι: Isomerate, Reformate, HCCN FCC, LSR (Light Straight Run Naphtha) και C4.

Ωστόσο, αυτό που μας ενδιέφερε για την σωστή αξιολόγηση της πτητικότητας των καυσίμων βάσης (τάση ατμών και καμπύλης απόσταξης) είναι η ακριβής περιεκτικότητα των επιμέρους συστατικών τους η οποία διαπιστώθηκε μέσω πολυδιάστατης αέριας χρωματογραφίας (MGC – Multidimensional Gas Chromatography) με χρήση της συσκευής Reformulyzer M4 συμβατή με τις μεθόδους EN ISO 22854 (ASTM D6839). Η πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία είναι πολύ χρήσιμη στην ανάλυση πολύπλοκων δειγμάτων όπου η αέρια χρωματογραφία δεν διαθέτει την απαραίτητη διαχωριστική ικανότητα. Ανάλογα με το δείγμα του προϊόντος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η ανάλογη εφαρμογή του λογισμικού για ελαχιστοποίηση του χρόνου αποτελεσμάτων σύμφωνα με το παρακάτω πίνακα 8:

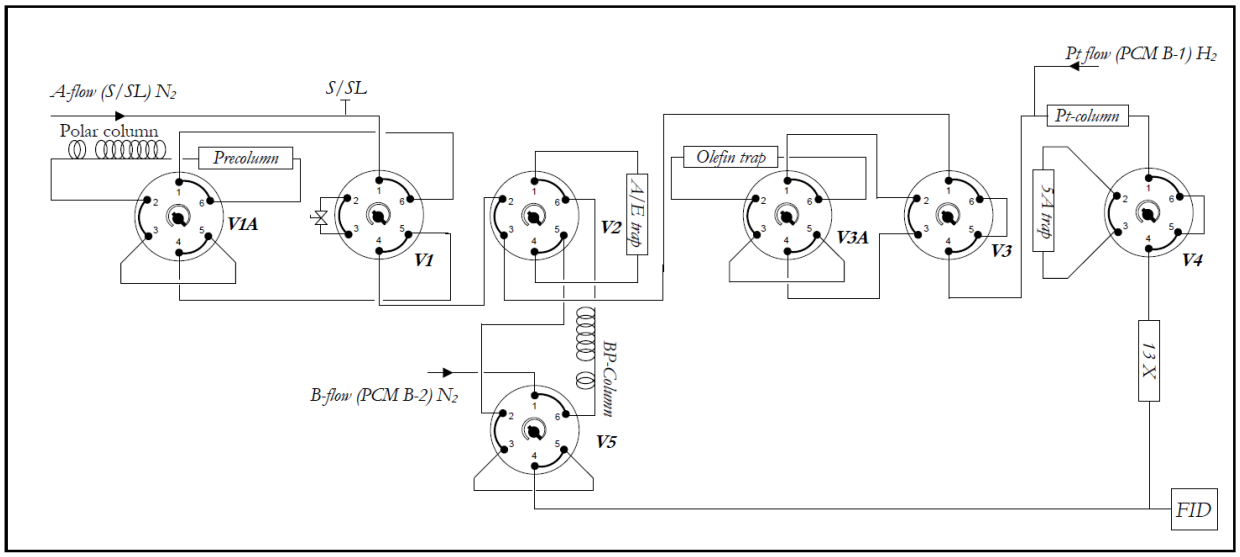
Πίνακας 8 : Λειτουργίες ανάλυσης συσκευής Reformulyzer M4

Typical modes used:	PNA	OPNA	PIPNA	PONA	PIONA	PIANO	OPIONA	GASOLINE	FAST GROUP TYPE	E85
Light Straight Run Naphtha	X		X			X				
Heavy Straight Run Naphtha	X		X			X				
Depentanized Bottom	X		X			X				
Reformate	X		X			X				
FCC Light/Med/Heavy				X	X					
Visbreaker				X	X					
Alkylate / Isomerate			X							
Gasoline Blend							X	X	X	
Gasoline with Oxygenates		X					X	X		
E85, E20										X
Analysis Time	**25**	**30**	**30**	**30**	**55**	**40**	**60**	**39**	**15**	**39**

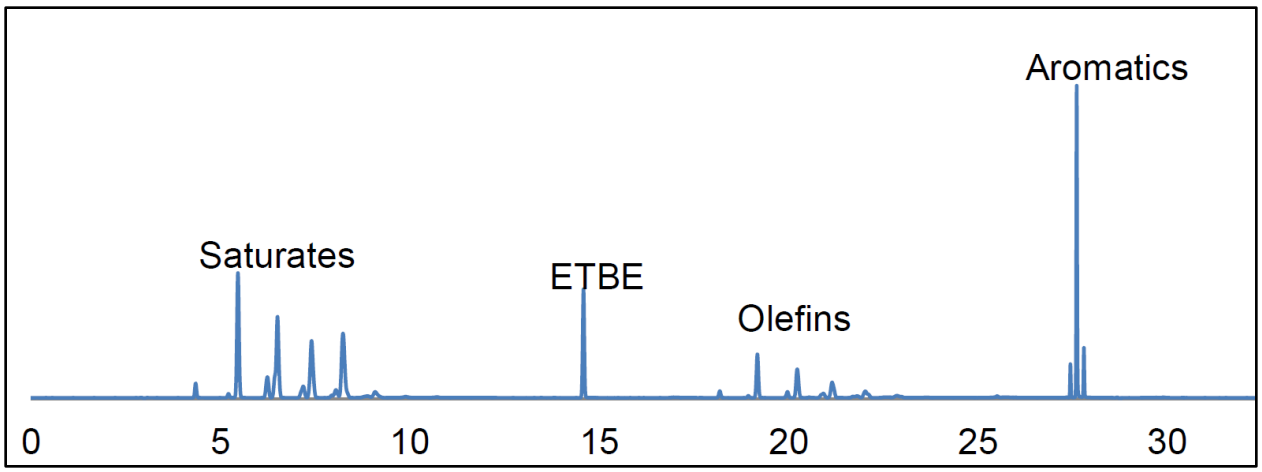
Στο πειραματικό μέρος της άσκησης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα gasoline mode. Ο προσδιορισμός των διαφορετικών τύπων υδρογονανθράκων και των οξυγονούχων συστατικών επιτυγχάνονται με διαχωρισμό και έκλουση σε μια σειρά σχεδιασμένων παγίδων και στηλών όπως εμφανίζεται στο διάγραμμα ροής (Σχήμα 8).

Στη στήλη (polar column) διαχωρίζονται οι παραφίνες και τα ναφθένια με βάση τη πολικότητα τους από τις αρωματικές ενώσεις ενώ οι αλκοόλες παραμένουν στην προ-στήλη. Οι αιθέρες περνούν χωρίς περιορισμούς και δεσμεύονται στην παγίδα αιθέρα / αλκοόλης (A/E trap) για ανάλυση στη στήλη (Boiling Point-Column) ενώ οι ολεφίνες δεσμεύονται στην παγίδα (olefin trap) κατά τη διέλευση των παραφινών – ναφθενίων.

Ο περαιτέρω διαχωρισμός των κορεσμένων ενώσεων επιτυγχάνεται στη στήλη (13X) με αποτέλεσμα την κατανομή αριθμού ατόμων άνθρακα. Οι στήλες και οι παγίδες έχουν ξεχωριστά θερμαντικά στοιχεία και αυτό επιτρέπει τη θέρμανση (ή και τη ψύξη τους ταυτόχρονα), με αποτέλεσμα ο συνολικός χρόνος ανάλυσης να είναι 39 λεπτά. [38,39]



Σχήμα 8 : Διάταξη συσκευής Reformulyzer M4



Σχήμα 9 : Τυπικό Χρωματογράφημα Βενζίνης

5.1 : Σύσταση Καυσίμων Βάσης

Παρασκευάστηκαν 84 δείγματα, εκ των οποίων τα μισά από αυτά αφορούσαν αναλογίες ανάμιξης αιθανόλης, ETBE, TAEE και μίγμα αυτών με καύσιμο βάσης UN92RON και τα υπόλοιπα με καύσιμο βάσης UN95RON. Τα καύσιμα βάσης προήλθαν από το διυλιστήριο του Ασπροπύργου σε συγκεκριμένες αναλογίες ανάμιξης από τις μονάδες παραγωγής αναμόρφωσης, ισομερισμού, ατμοσφαιρικής απόσταξης και καταλυτικής πυρόλυσης (FCC).

Συγκεκριμένα η σύσταση της UN95RON είναι:

- 1% νάφθα U-3200/2200 (αποθειωμένη νάφθα)
- 33% reformate U-3300
- 33.5% νάφθα της U-9200 (αποθειωμένη νάφθα του FCC)
- 1% C4
- 22.5% Isomerate (U-4600)
- 1% LSR
- 8% ETBE (U-4400)

Αντίστοιχα η σύσταση του καυσίμου βάσης UN92RON είναι:

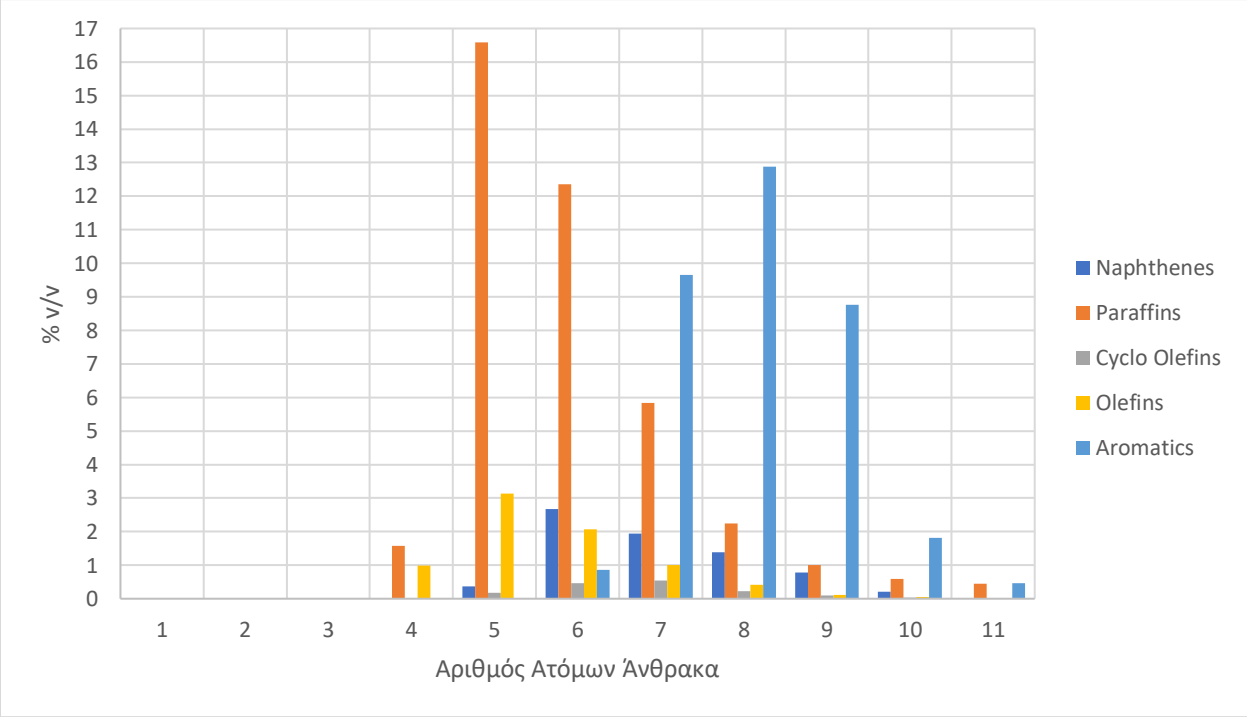
- 7.4% νάφθα U-3200/2200 (αποθειωμένη νάφθα)
- 30% reformate U-3300
- 36% νάφθα της U-9200 (αποθειωμένη νάφθα του FCC)
- 23% Isomerate (U-4600)
- 2% LSR
- 1.6% TAEE (U-4900)

Για την ακριβή σύσταση των καυσίμων βάσης UN92,UN95RON πραγματοποιήθηκε πολυδιάστατη αέρια χρωματογραφία στο χημείο των ΕΛΠΕ με την κάτωθι ανάλυση:

Πίνακας 9 : Σύσταση UN95RON

Normalized volume percent results

C-nr	Naph.	Paraf.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Oxyg.	Total
1						0.03	0.03
2						0.02	0.02
3		0.01					0.01
4		1.58		0.99		0.02	2.59
5	0.37	16.59	0.18	3.13		7.70	27.98
6	2.68	12.35	0.46	2.07	0.86	0.04	18.46
7	1.94	5.84	0.54	1.00	9.65	0.39	19.37
8	1.38	2.25	0.23	0.41	12.88		17.15
9	0.78	1.00	0.09	0.12	8.77		10.77
10	0.21	0.59	0.03	0.05	1.82		2.70
11+		0.45			0.46		0.91
Poly							
Total	**7.38**	**40.66**	**1.53**	**7.77**	**34.46**	**8.21**	**100.00**

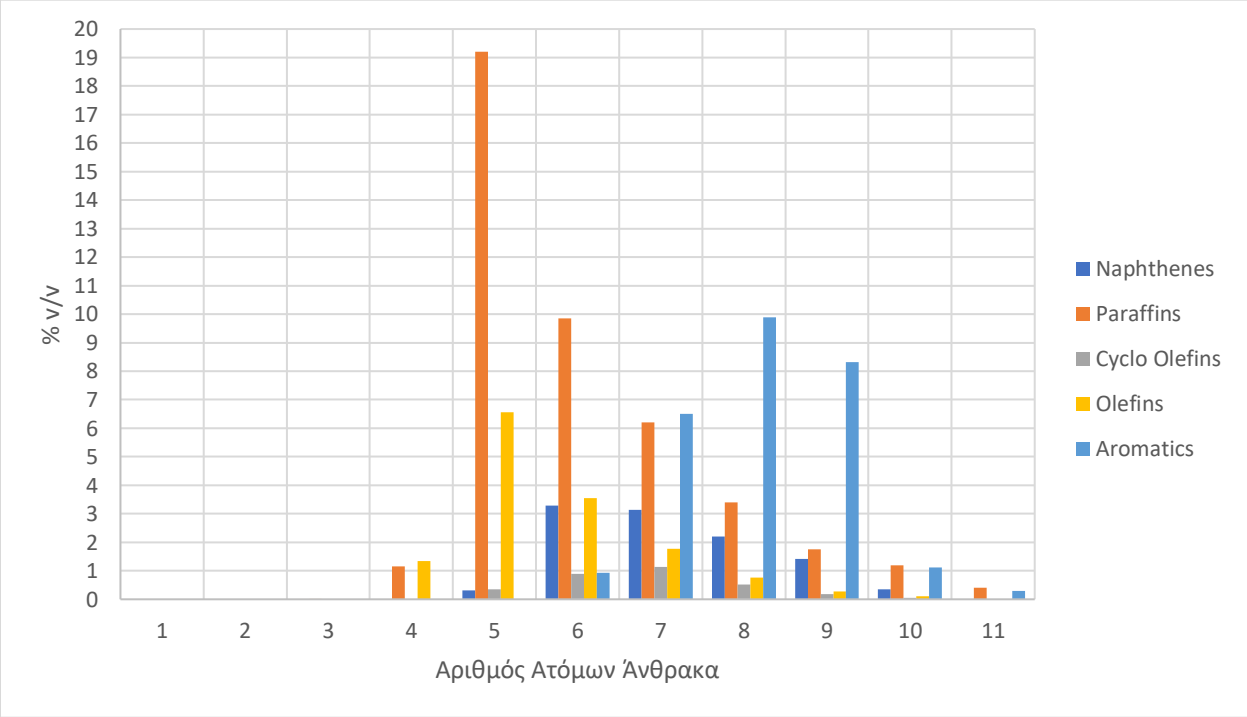


Διάγραμμα 1 : Σύσταση Καυσίμου Βάσης UN95

Πίνακας 10 : Σύσταση UN92RON

Normalized volume percent results

C-nr	Naph.	Paraf.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Oxyg.	Total
1							
2						0.07	0.07
3		0.02					0.02
4		1.15		1.35			2.50
5	0.32	19.21	0.34	6.56		0.37	26.80
6	3.28	9.86	0.90	3.54	0.93	0.08	18.59
7	3.14	6.21	1.14	1.77	6.50	1.00	19.77
8	2.20	3.40	0.51	0.77	9.89		16.77
9	1.42	1.76	0.19	0.28	8.32		11.98
10	0.34	1.20	0.05	0.10	1.11		2.81
11+		0.40			0.30		0.70
Poly							
Total	**10.70**	**43.22**	**3.13**	**14.36**	**27.06**	**1.53**	**100.00**



Διάγραμμα 2 : Σύσταση Καυσίμου Βάσης UN92

Όπως παρατηρείται, η κύρια διαφοροποίηση των δυο καυσίμων βάσης UN92, UN95RON αφορά τη περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων (27% και 34.5%) v/v αντίστοιχα, όρια που καλύπτουν τις προδιαγραφές για σύνθεση τελικής βενζίνης.

Επίσης, οι παραφίνες στο καύσιμο βάσης UN92 είναι αυξημένες (43.2% v/v) έναντι του καυσίμου βάσης UN95 (40.7% v/v) γεγονός που δικαιολογείται από την αυξημένη ποσότητα αποθειωμένης νάφθας των μονάδων U2200/3200.

Επιπρόσθετα το ποσοστό ολεφινών (14.4% v/v) στο καύσιμο βάσης UN92 είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο ποσοστό (7.8% v/v) της UN95 λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας του ρεύματος FCC. Ωστόσο και στα δυο καύσιμα βάσης το ποσοστό ολεφινών είναι εντός του μέγιστου ορίου προδιαγραφής 18% v/v και η μελέτη επίδρασής τους με τη προσθήκη αιθανόλης και αιθέρων θα αναλυθεί διεξοδικά παρακάτω.

5.2 : Σύσταση Αιθανόλης - Αιθέρων

Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των δειγμάτων ήταν αλκοόλη εργαστηρίου με καθαρότητα > 99% v/v/. Ωστόσο, οι αιθέρες ETBE και TAEE που προήλθαν από τις μονάδες παραγωγής των ΕΛΠΕ, U4400 και U4900 αντίστοιχα, δεν είχαν την ίδια υψηλή καθαρότητα με την αιθανόλη. Αναλυτικότερα, ο ETBE είχε ~90% v/v/ με το εναπομείναν ποσοστό να αφορά κυρίως ενώσεις ισοβουτυλενίου και αιθανόλης που δεν αντέδρασαν ενώ στον TAEE πραγματοποιήθηκε περαιτέρω απόσταξη του κλάσματος με υψηλό λόγω αναρροής στο Εργαστήριο Καυσίμων και Λιπαντικών του Ε.Μ.Π λαμβάνοντας αιθέρα καθαρότητας 96% v/v.

5.3 : Παρασκευή Δειγμάτων

Τα καύσιμα βάσης, τα οξυγονούχα πρόσθετα αλλά και τα δείγματα που προέκυψαν από την ανάμιξη τους ήταν σε συνεχή ψύξη (-18 ^{o}C) με στόχο την αποφυγή πτητικών ουσιών. Για τον παραπάνω λόγω, η μεθοδολογία ανάμιξης που πραγματοποιήθηκε ήταν κατ' όγκο, με πιπέτα ακριβείας μεταβλητού όγκου και στόχο τη μείωση του χρόνου παραμονής των δειγμάτων χωρίς πώμα στην ατμόσφαιρα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της τάσης ατμών για διαφύλαξη των πτητικών ουσιών και εν συνεχεία ακολούθησε η απόσταξη του δείγματος.

Να σημειωθεί, ότι η ποσότητα των δειγμάτων ανάμιξης υπολογίστηκε πριν την έναρξη των πειραμάτων ώστε να καλύπτεται η προδιαγραφή που απαιτείται ως προς το μέγιστο ποσοστό πλήρωσης (70-80)% v/v που απαιτείται για κορεσμό του αέρα στο αναλυθέν δείγμα. Συγκεντρωτικά οι αναλογίες ανάμιξης των καυσίμων βάσης και των οξυγονούχων προσθέτων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες 11,12:

Πίνακας 11 : Αναλογίες Συστατικών Ανάμιξης EtOH / ETBE / TAEE – UN92 / UN95

A/A	Προσθήκη EtOH (%)	UN95 or UN92 (ml)	EtOH (ml)
1	0.0	115.000	0.000
2	1.0	113.850	1.150
3	2.0	112.700	2.300
4	3.0	111.550	3.450
5	4.0	110.400	4.600
6	5.0	109.250	5.750
7	6.0	108.100	6.900
8	7.0	106.950	8.050
9	8.0	105.800	9.200
10	9.0	104.650	10.350
11	10.0	103.500	11.500
A/A	**Προσθήκη ETBE or TAEE (%)**	**UN95 or UN92 (ml)**	**ETBE or TAEE (ml)**
1	0.0	115.000	0.000
2	2.5	112.125	2.875
3	5.0	109.250	5.750
4	7.5	106.375	8.625
5	10.0	103.500	11.500
6	12.5	100.625	14.375
7	15.0	97.750	17.250
8	17.5	94.875	20.125
9	20.0	92.000	23.000

Πίνακας 12 : Αναλογίες Συστατικών Ανάμιξης EtOH / ETBE / TAEE – UN92 / UN95

A/A	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	UN95 / UN92 (%)
1	2	0	2	96
2	2	2	0	96
3	2	1	1	96
4	2	2	2	94
5	3	0	2	95
6	3	2	0	95
7	3	1	1	95
8	3	2	2	93
9	4	0	2	94
10	4	2	0	94
11	4	1	1	94
12	4	2	2	92
13	5	0	2	93
14	5	2	0	93
15	5	1	1	93
16	5	2	2	91

5.4 : Επίδραση Αιθανόλης στη Τάση Ατμών UN95 / UN92

Η τάση ατμών πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής Minivap η οποία βασίζεται στη μέθοδο τριπλής εκτόνωσης κατά ASTM D6378 και η οποία αντικατέστησε την ASTM D5191. Οι συνθήκες μέτρησης της συσκευής βασίζονται στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 13016-1 που ορίζει λόγο ατμού/υγρού 4:1, θερμοκρασία εξισορρόπησης ισορροπίας 37.8 ^{o}C και ακρίβεια μεθόδου για δοχείο χωρητικότητας 250ml ως εξής:

- επαναληψιμότητα 0.9 kPa
- αναπαραγωγισιμότητα 1.58 kPa

Η επαναληψιμότητα περιγράφει την εγγύτητα της συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων διαδοχικών μετρήσεων του ίδιου δείγματος που γίνονται με τις ίδιες συνθήκες μέτρησης. Οι συνθήκες επαναληψιμότητας περιλαμβάνουν την διαδικασία μέτρησης, τα όργανα μέτρησης, τον ίδιο παρατηρητή, την ίδια τοποθεσία, και οι επαναλήψεις πρέπει να γίνονται σε στενό χρονικό διάστημα.

Η αναπαραγωγισιμότητα εκφράζει την εγγύτητα της συμφωνίας μεταξύ των αποτελεσμάτων διαδοχικών μετρήσεων του ίδιου δείγματος που γίνονται με διαφορετικές συνθήκες μέτρησης. Όταν γίνεται έλεγχος αναπαραγωγισιμότητας πρέπει να δηλώνονται και οι μεταβολές στις συνθήκες, οι οποίες μπορεί να περιλαμβάνουν την διαδικασία ή την αρχή της μεθόδου μέτρησης, τα όργανα μέτρησης, τον παρατηρητή, την τοποθεσία, το δείγμα αναφοράς, τις συνθήκες χρήσης και το χρόνο.

Για συσκευές που χρησιμοποιούν διαφορετικό όγκο θαλάμου μέτρησης ή διαφορετική θερμοκρασία, τα δεδομένα ακρίβειας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 13.

Πίνακας 13 : Δεδομένα ακρίβειας της μεθόδου για διαφορετικές συνθήκες

Συνθήκες	Επαναληψιμότητα	Αναπαραγωγισιμότητα
1 L δείγματος στους 50,0 °C	$0{,}054X^{2/3}$	$0{,}127X^{2/3}$
50 mL δείγματος στους 37,8 °C	$0{,}195X^{1/3}$	$0{,}533X^{1/3}$

X είναι ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων που συγκρίνονται.

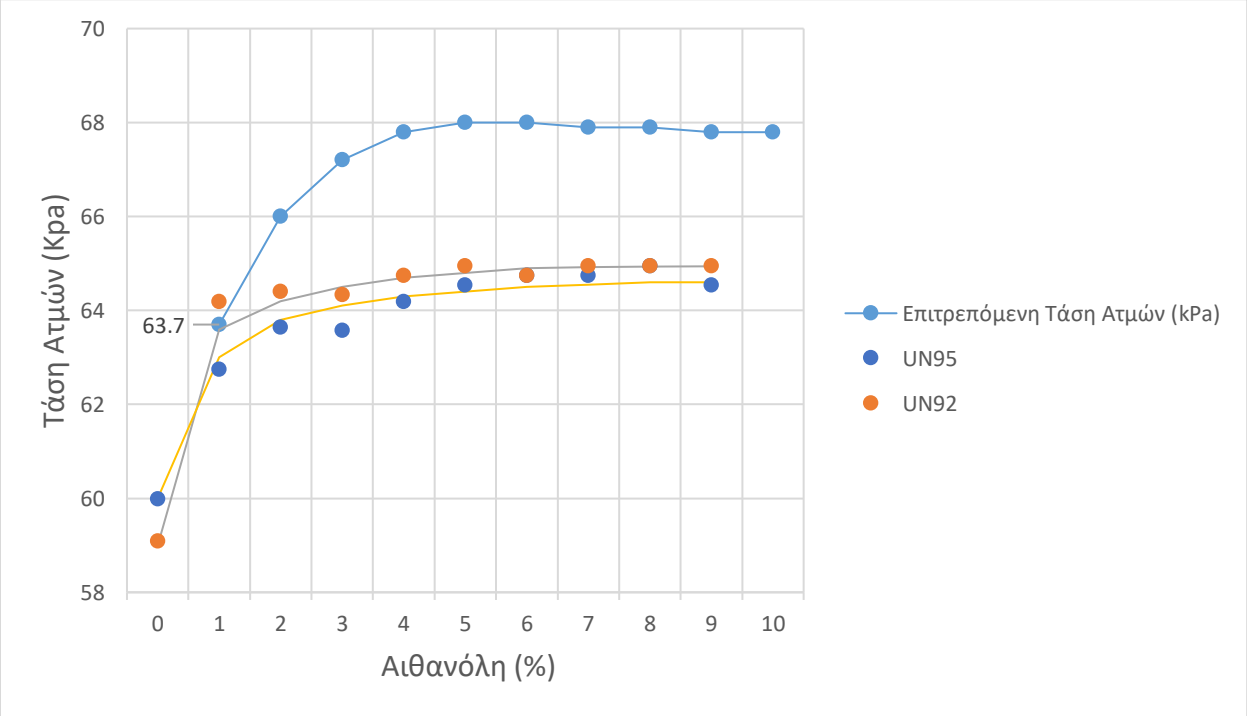
Η συσκευή χρησιμοποιεί περίπου 7.5ml για πλύσιμο του κυκλώματος και εν συνεχεία 2,5ml για μέτρηση της τάσης ατμών. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ετοιμασία του δείγματος όπως: η πλήρωση του δοχείου στο (70-80)% v/v της συνολικής χωρητικότητας του αλλά και στην ανάδευση του δείγματος για κορεσμό του αέρα.

Οι ενδείξεις του οργάνου DVPE (Dried Vapour Pressure Equivallent) και ASVP (Absolute Saturated Vapour Pressure) σύμφωνα με την εταιρεία Ametek Grabner έχουν: ακρίβεια: ±0,5 kPa, επαναληψιμότητα: ±0,3 kPa και αναπαραγωγισιμότητα: ±0,7 kPa.

Τα αποτελέσματα μέτρησης τάσης ατμών της αιθανόλης στα δυο καύσιμα βάσης θερινών προδιαγραφών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 14 : Αποτελέσματα Μέτρησης Τάσης Ατμών EtOH – UN92 / UN95

A/A	Προσθήκη ETOH (%)	Sample UN95	Sample UN92
		Vapour Pressure (Kpa)	Vapour Pressure (Kpa)
1	0	59.98	59.09
2	1	62.74	**64.19**
3	2	63.64	64.40
4	3	63.57	64.33
5	4	64.19	64.74
6	5	64.53	64.95
7	6	64.74	64.74
8	7	64.74	64.95
9	8	64.95	64.95
10	9	64.53	64.95
11	10	64.40	64.74



Διάγραμμα 3 : Μεταβολή Τάσης Ατμών Καυσίμων UN92 / UN95 με Προσθήκη EtOH

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 : 2014, (παράρτημα Δ) η επιτρεπόμενη απόκλιση της τάσης ατμών σε βενζίνη που περιέχει βιοαιθανόλη είναι:

Πίνακας 15 : Συσχέτιση περιεκτικότητας βιοαιθανόλης ως προς ανώτατο όριο τάσης ατμών βενζίνης Κλάση Α, (45-60)kPa

Περιεχόμενο Βιοαιθανόλης (% v/v)	**Επιτρεπόμενη απόκλιση της τάσης ατμών (kPa)**
0	0
1	3.7
2	6.0
3	7.2
4	7.8
5	8.0
6	8.0
7	7.9
8	7.9
9	7.8
10	7.8

Όπως, έχει προαναφερθεί η αιθανόλη έχει χαμηλή τάση ατμών 15.6Kpa. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η προσθήκη αιθανόλης (πίνακας 14) επηρεάζει σημαντικά τη τάση ατμών του δυαδικού μίγματος. Αυτό οφείλεται στην ιδιότητα της αιθανόλης να σχηματίζει αζεότροπα μίγματα με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης.

Ωστόσο, λόγω της αρχικής σύστασης των καυσίμων βάσης και συγκεκριμένα της χαμηλής τάσης ατμών τους η προσθήκη αιθανόλης δεν θέτει τα μίγματα βενζίνης-αιθανόλης εκτός προδιαγραφής.

Εξαίρεση αποτελεί η προσθήκη 1% αιθανόλης στο καύσιμο βάσης UN92. Η μεγαλύτερη μεταβολή της τάσης ατμών με την προσθήκη αιθανόλης παρατηρείται στο καύσιμο βάσης UN92 λόγω υψηλής περιεκτικότητας αρωματικών- ολεφινικών ενώσεων αλλά και ενώσεων με περισσότερα από 7 άτομα άνθρακα. [34]

5.5 : Επίδραση Αιθανόλης στη Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92

Πέραν της τάσης ατμών για την ακριβή έκφραση της πτητικότητας ενός καυσίμου λαμβάνονται υπόψη και τα χαρακτηριστικά της καμπύλης απόσταξης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο χημείο Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ μέσω της αυτόματης συσκευής ISL AD86 5G, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D-86).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στο σύνολο δειγμάτων είναι:

- μετάγγιση παρασκευασμένου δείγματος 100ml στον κλασματήρα της απόσταξης
- τοποθέτηση θερμομέτρου με διαμορφωμένο κατάλληλο πώμα στην οπή του κλασματήρα ώστε ο λοβός του να βρίσκεται στο ύψος του σωλήνα εξόδου των ατμών
- τοποθέτηση του κλασματήρα στη θερμαντική πλάκα σε όρθια θέση περιορίζοντας τη κλίση της
- εισαγωγή του ογκομετρικού κυλίνδρου συλλογής του συμπυκνώματος και τοποθέτηση ειδικού καλύμματος για το περιορισμό απωλειών πτητικών ουσιών
- επιλογή κατάλληλου προγράμματος που καθορίζει διάφορες παραμέτρους λειτουργίας της συσκευής αναλόγως της πτητικότητας του καυσίμου

Στο τέλος της απόσταξης γίνεται μέτρηση του υπολείμματος και υπολογίζονται οι ανακτήσεις, οι απώλειες και οι διορθωμένες θερμοκρασίες στην βαρομετρική πίεση.

Το πρότυπο EN-228 ορίζει συγκεκριμένες προδιαγραφές ως προς το ποσοστό ανάκτησης % v/v του καυσίμου στις τιμές E70, E100, E150 με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες 70 ^{o}C, 100 ^{o}C και 150°C αλλά και ως προς το τελικό σημείου βρασμού (FBP-Final Boiling Point) με μέγιστη θερμοκρασία 210 ^{o}C. Παρόλο που η αιθανόλη έχει υψηλό σημείου βρασμού 78 ^{o}C εν αντιθέσει της βενζίνης 30 ^{o}C έχει την τάση να σχηματίζει αζεότροπα (μη ιδανικά) μίγματα με την βενζίνη. Παρατηρείται πως με την προσθήκη αιθανόλης εμφανίζεται παραμόρφωση (πλατώ) στην καμπύλη απόσταξης και στα δυο καύσιμα βάσης σε θερμοκρασίες από 60 ^{o}C μέχρι περίπου 100°C. Εν συνεχεία, η παραμόρφωση εξασθενεί λόγω εξάτμισης της αιθανόλης.

Επιπλέον, λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών – ολεφινικών ενώσεων στο καύσιμο βάσης UN92, οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της αιθανόλης και των υδρογονανθρακικών μορίων της UN92 είναι ισχυρότερες από αυτές του καυσίμου UN95. Αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις είναι δυνάμεις Van der Waals και οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ της καρβοξυλομάδας της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων της βενζίνης.

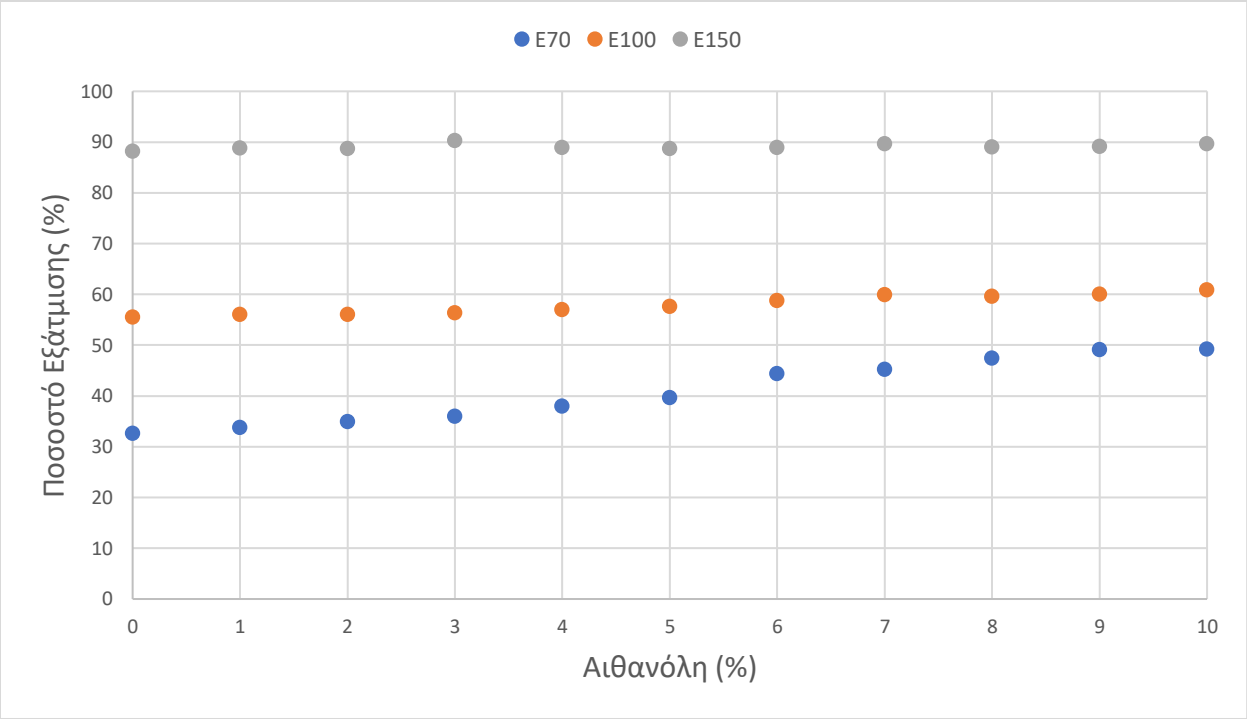
Για το λόγο αυτό η καμπύλη απόσταξης μετατοπίζεται προς το σημείο βρασμού της αιθανόλης και εμφανίζεται μεγαλύτερο πλατώ στο εύρος τιμών των θερμοκρασιών (60-100) ^{o}C στην UN92 από ότι στην UN95.

Να σημειωθεί, ότι για περιεκτικότητα αιθανόλης μεγαλύτερης του 9% και τα δυο καύσιμα βάσης UN92,UN95RON τίθενται εκτός προδιαγραφής στο ποσοστό ανάκτησης E70 (70 ^{o}C) και συγκεκριμένα ως προς το μέγιστο όριο (48% v/v).

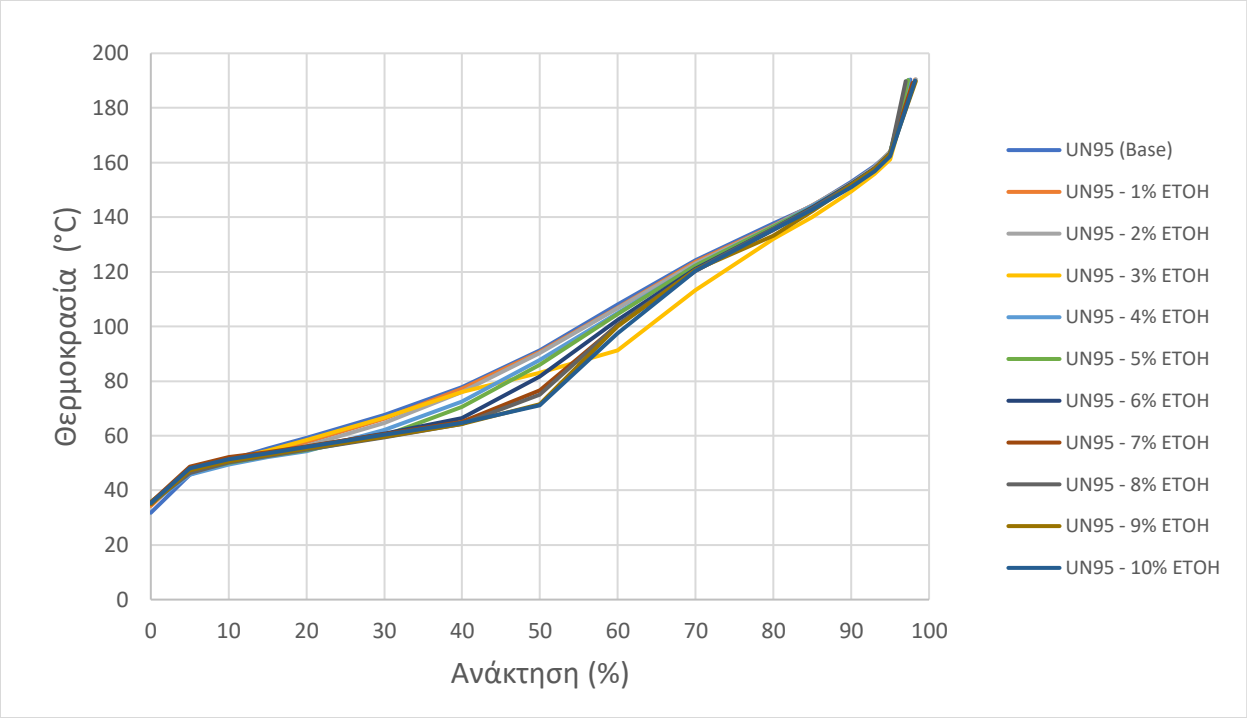
Οι καμπύλες απόσταξης αλλά και τα αποστάγματα Ε70, Ε100, Ε150 των καυσίμων βάσης UN92, UN95 με προσθήκη αιθανόλης παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 16 : Αποστάγματα Ε70, Ε100, Ε150 με Προσθήκη EtOH στην UN95

	Temp. Point (°C)		
Evap. Measured (%)	**70**	**100**	**150**
UN95 (Base)	32.6%	55.5%	88.2%
UN95 + 1.0%ETOH	33.8%	56.0%	88.8%
UN95 + 2.0%ETOH	34.9%	56.0%	88.7%
UN95 + 3.0%ETOH	36.0%	64.2%	90.3%
UN95 + 4.0%ETOH	38.0%	57.0%	88.9%
UN95 + 5.0%ETOH	39.6%	57.6%	88.7%
UN95 + 6.0%ETOH	44.4%	58.8%	88.9%
UN95 + 7.0%ETOH	45.2%	59.9%	89.6%
UN95 + 8.0%ETOH	47.4%	59.6%	89.0%
UN95 + 9.0%ETOH	**49.1%**	60.0%	89.1%
UN95 + 10.0%ETOH	**49.2%**	60.9%	89.6%



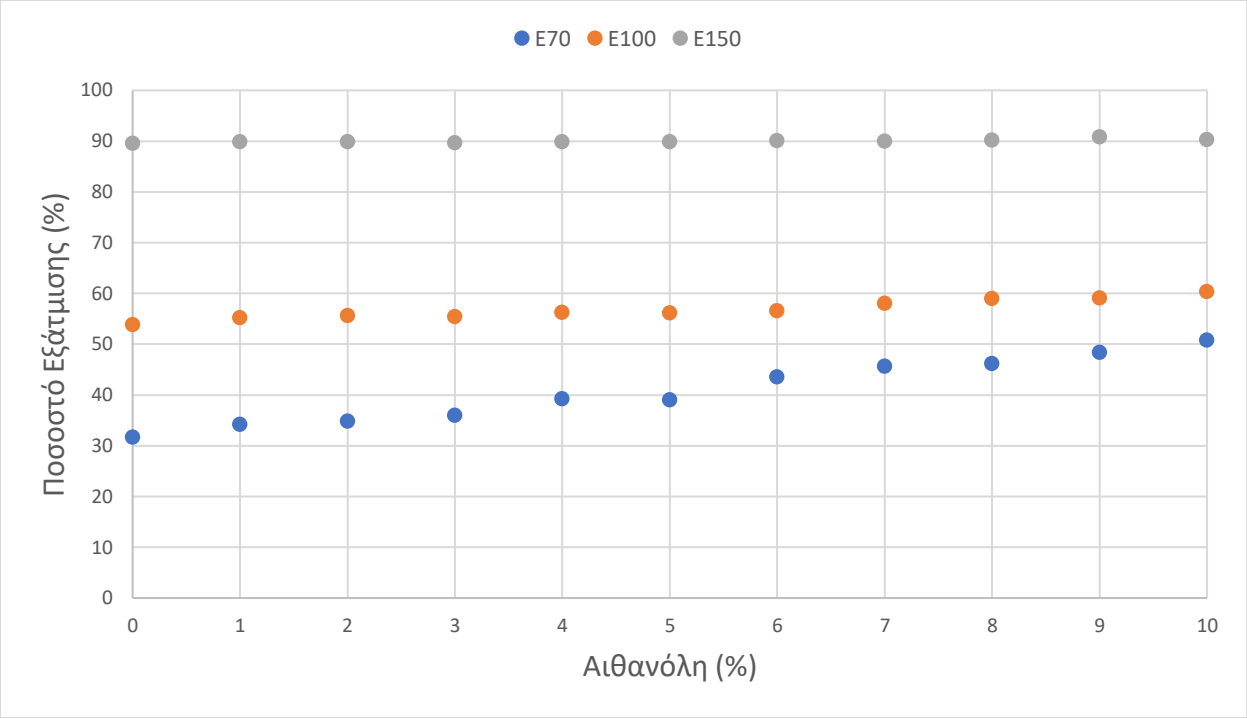
Διάγραμμα 4 : Μεταβολή Ε70,Ε100,Ε150 με Προσθήκη EtOH στην UN95



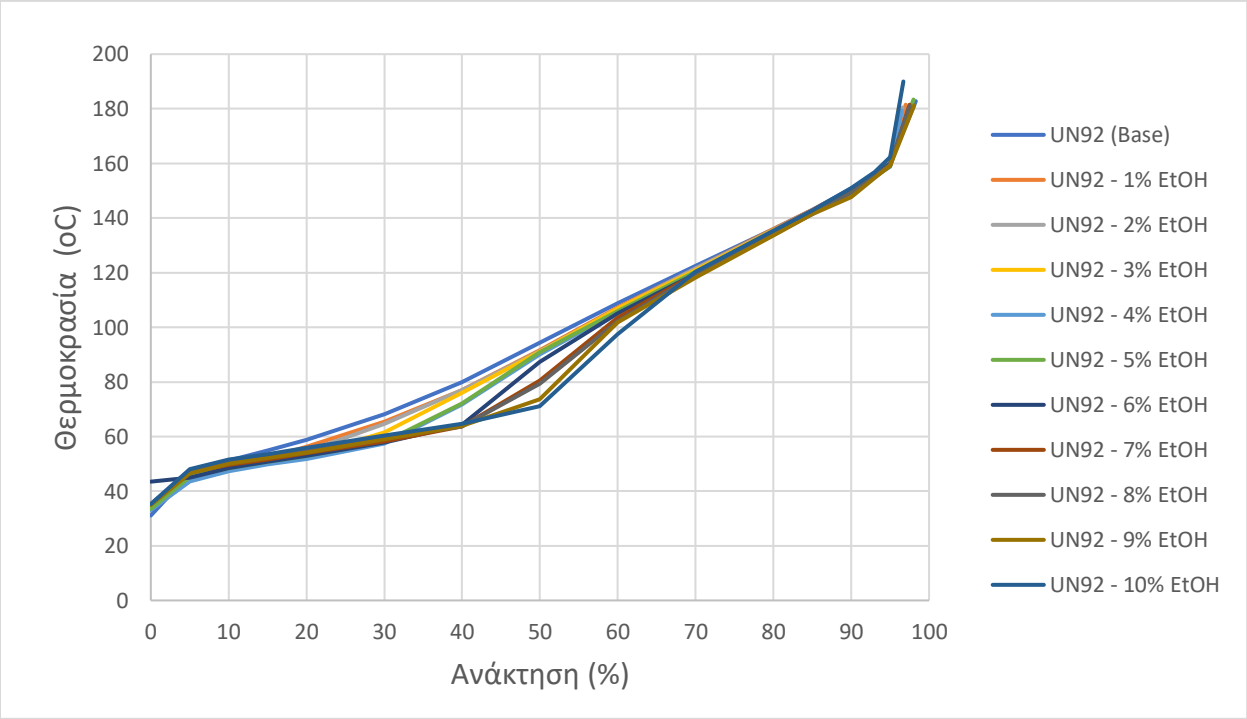
Διάγραμμα 5 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη EtOH στην UN95

Πίνακας 17 : Αποστάγματα E70, E100, E150 με Προσθήκη EtOH στην UN92

	Temp.Point (°C)		
Evap. Measured (%)	**70**	**100**	**150**
UN92 (Base)	31.7%	53.8%	89.5%
UN92 + 1.0%ETOH	34.2%	55.2%	89.8%
UN92 + 2.0%ETOH	34.8%	55.6%	89.8%
UN92 + 3.0%ETOH	36.0%	55.4%	89.6%
UN92 + 4.0%ETOH	39.2%	56.2%	89.9%
UN92 + 5.0%ETOH	39.0%	56.1%	89.8%
UN92 + 6.0%ETOH	43.5%	56.5%	90.1%
UN92 + 7.0%ETOH	45.6%	58.0%	90.0%
UN92 + 8.0%ETOH	46.1%	59.0%	90.2%
UN92 + 9.0%ETOH	**48.4%**	59.1%	90.8%
UN92 + 10.0%ETOH	**50.8%**	60.3%	90.3%



Διάγραμμα 6 : Μεταβολή E70,E100,E150 με Προσθήκη EtOH στην UN92



Διάγραμμα 7 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη EtOH στην UN92

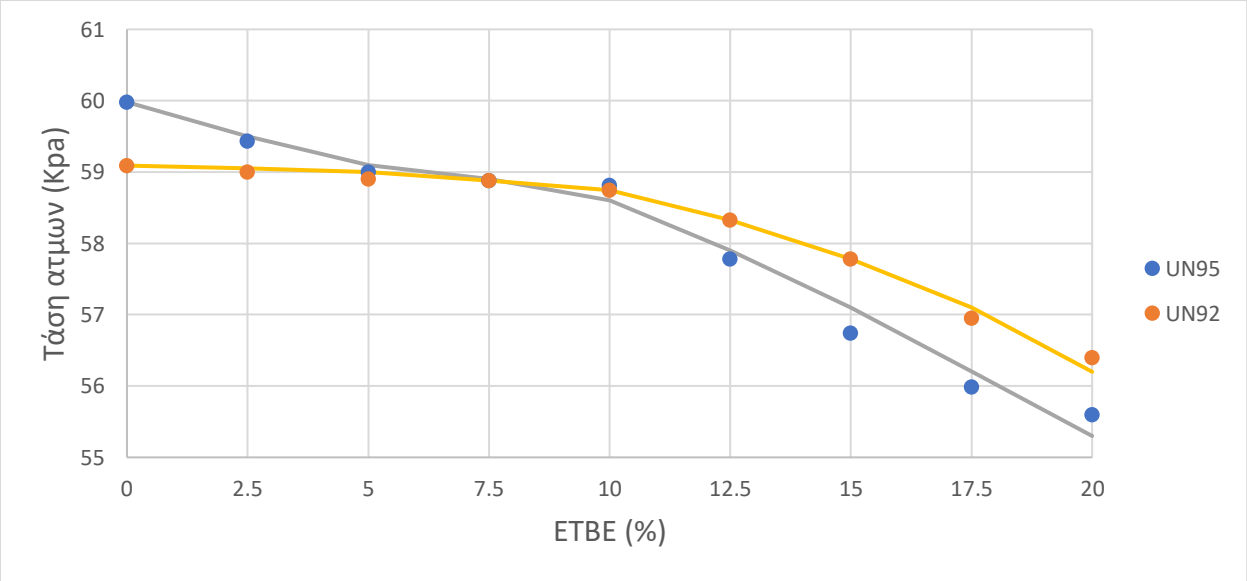
5.6 : Επίδραση ETBE στη Τάση Ατμών UN95 / UN92

Σε αντίθεση με την αιθανόλη το ETBE δεν εμφανίζει αζεότροπα μίγματα επομένως αναμιγνύεται στην πραγματική πίεση ατμών του. Η τάση ατμών ανάμειξης (DVPE) καθαρού ETBE είναι 28kPa, στους 37,8 ^{o}C πολύ κάτω από την τελική βενζίνη, επιτρέποντας έτσι τη χρήση περισσότερων ελαφρών υδρογονανθράκων.

Λόγω της ιδιότητας αυτής, αυξάνεται η ευελιξία των διυλιστηρίων για αύξηση του αριθμού οκτανίου, διατηρώντας παράλληλα την τάση ατμών του καυσίμου εντός προδιαγραφών. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώθηκαν και από τις πειραματικές μετρήσεις και παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα 8.

Πίνακας 18 : Αποτελέσματα Μέτρησης Τάσης Ατμών ETBE – UN92 / UN95

A/A	Προσθήκη ETBE (%)	Sample UN95	Sample UN92
		Vapour Pressure (Kpa)	Vapour Pressure (Kpa)
1	0	59.98	59.09
2	2.5	59.43	59.0
3	5.0	59.00	58.9
4	7.5	58.88	58.9
5	10.0	58.81	58.7
6	12.5	57.8	58.3
7	15.0	56.7	57.8
8	17.5	56.0	57.0
9	20.0	55.60	56.4



Διάγραμμα 8 : Μεταβολή Τάσης Ατμών Καυσίμων UN92 / UN95 με Προσθήκη ETBE

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στο δείγμα βάσης UN95 λόγω αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών ενώσεων (34.5%) v/v η επίδραση στη μεταβολή της τάσης ατμών με προσθήκη ETBE είναι εντονότερη έναντι του καυσίμου UN92 με περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων (27%) v/v.

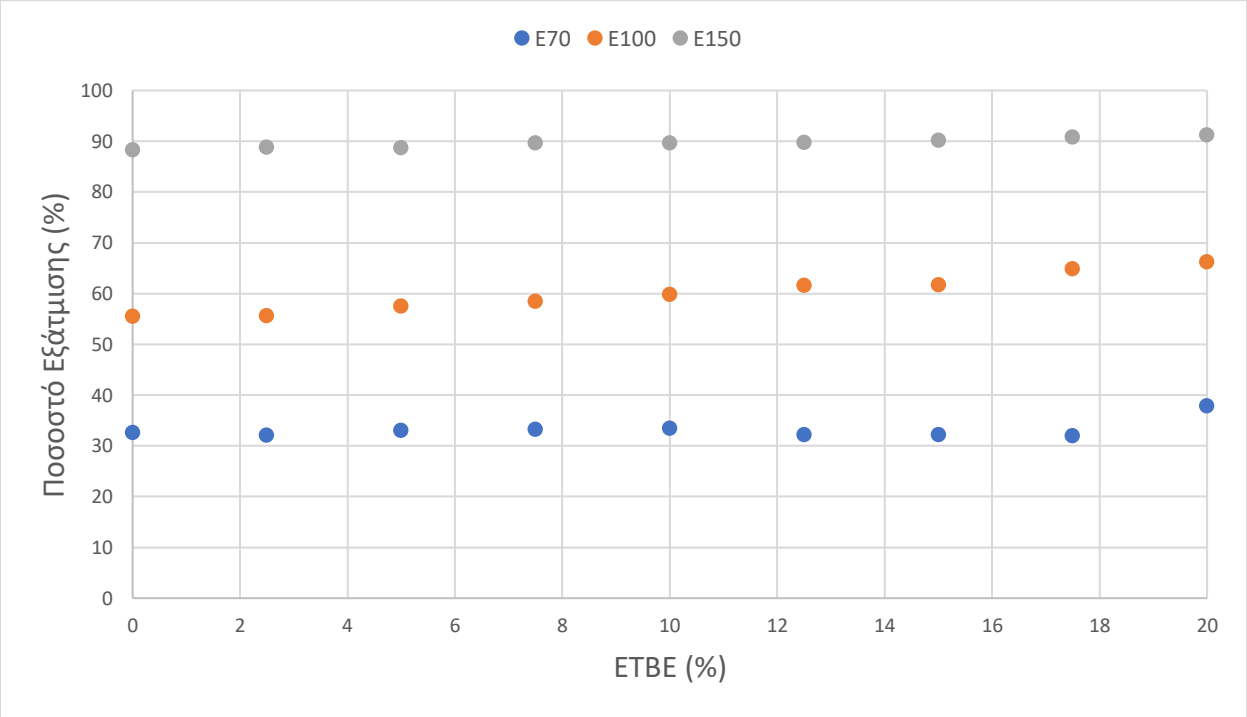
5.7 : Επίδραση ETBE στη Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92

Όπως φαίνεται και από τις ιδιότητες των μιγμάτων ο ETBE αναμιγνύεται πλήρως με τα καύσιμα βάσης και δεν δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων της βενζίνης συνεπώς δεν έχουμε την εμφάνιση αζεότροπου μίγματος.

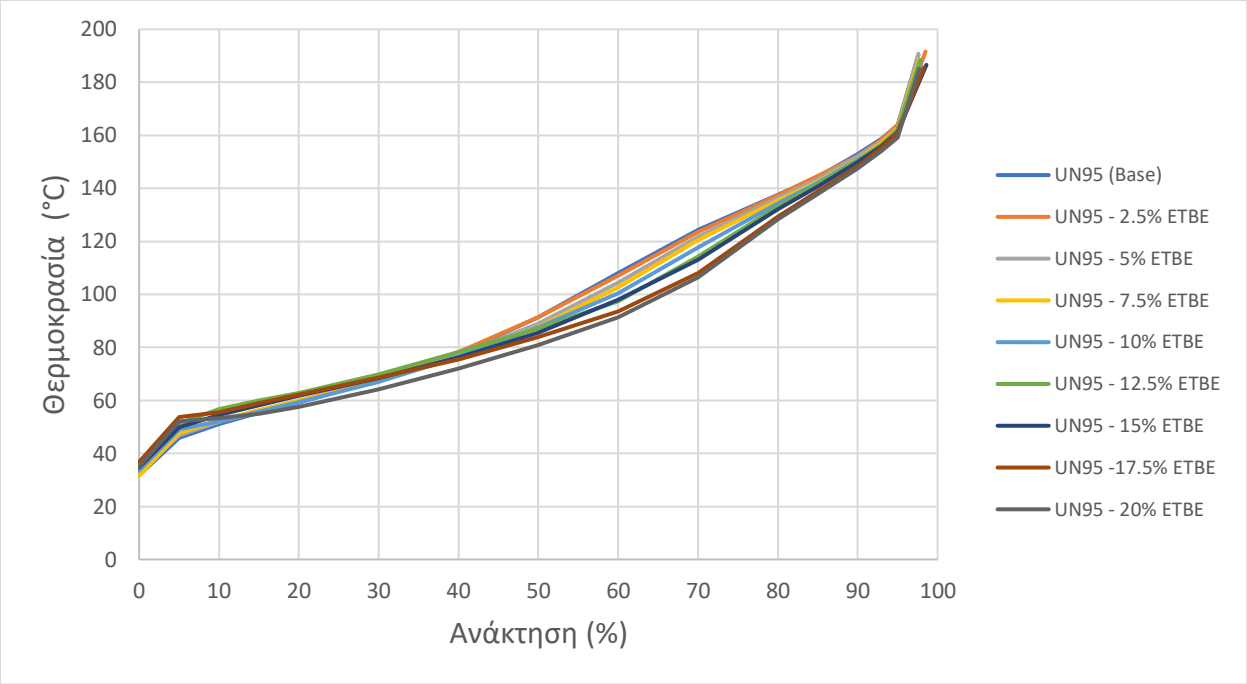
Ο ETBE μειώνει τις θερμοκρασίες μεσαίου εύρους στη καμπύλη απόσταξης της UN92 λόγω του ευνοϊκού σημείου βρασμού του αλλά στην UN95 λόγω των αυξημένων αρωματικών ενώσεων παρατηρείται η τάση δημιουργίας αζεότροπου μίγματος σε υψηλές συγκεντρώσεις > 17.5% ETBE.

Ωστόσο, σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 17.5% παρατηρείται μείωση των θερμοκρασιών και στα δυο καύσιμα βάσης σε όλο το εύρος τιμών της καμπύλης απόσταξης γεγονός που φανερώνει ότι συν αποστάζει με την βενζίνη. Καθώς το σημείο βρασμού του ETBE είναι 73 ^{o}C, το E70 αναμένεται να είναι χαμηλό.

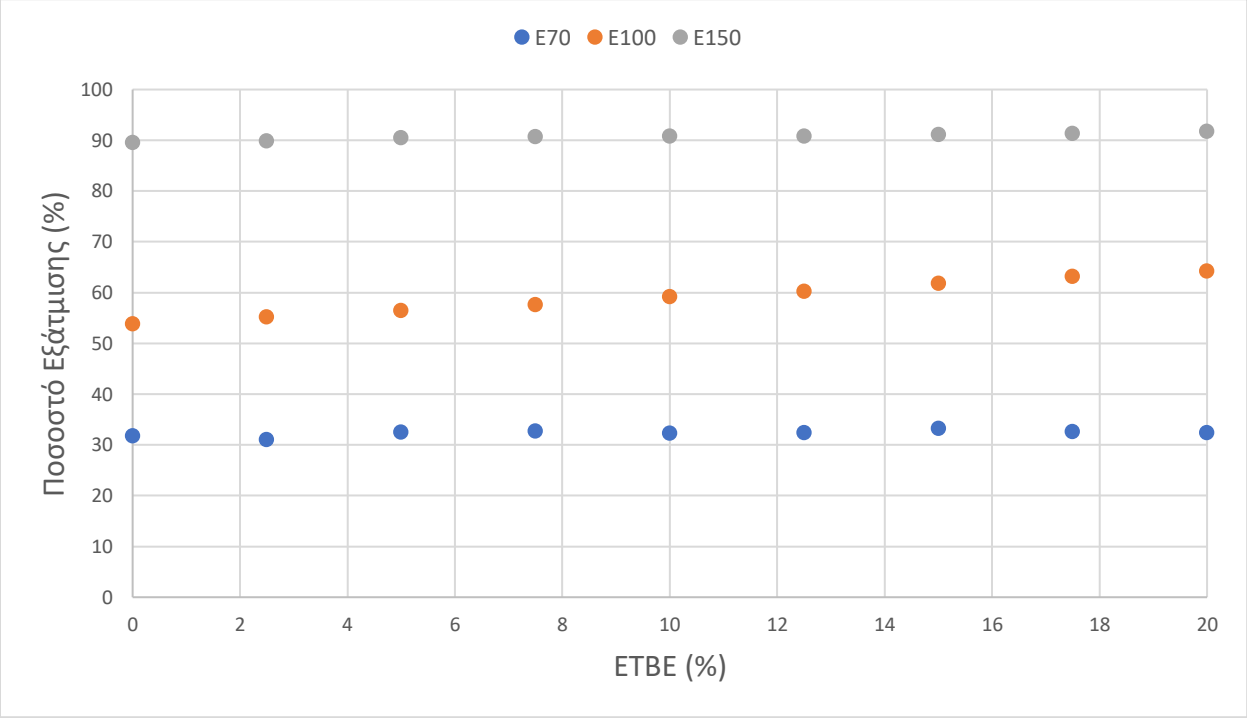
Από τις πειραματικές μετρήσεις φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του ETBE δεν επηρεάζει το ποσοστό ανάκτησης E70 ούτε τη μετωπική πτητικότητα των καυσίμων βάσης.



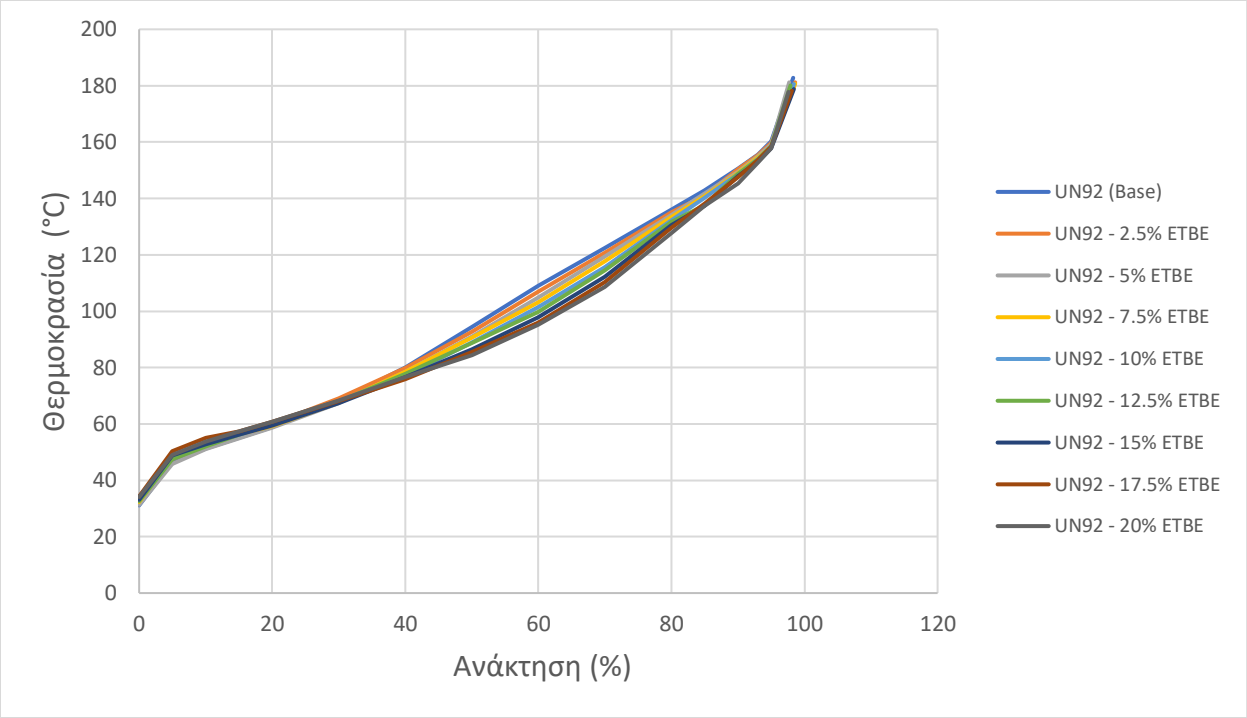
Διάγραμμα 9 : Μεταβολή E70,E100,E150 με Προσθήκη ETBE στην UN95



Διάγραμμα 10 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη ETBE στην UN95



Διάγραμμα 11 : Μεταβολή E70,E100,E150 με Προσθήκη ETBE στην UN92



Διάγραμμα 12 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη ETBE στην UN92

5.8 : Επίδραση TAEE στη Τάση Ατμών UN95 / UN92

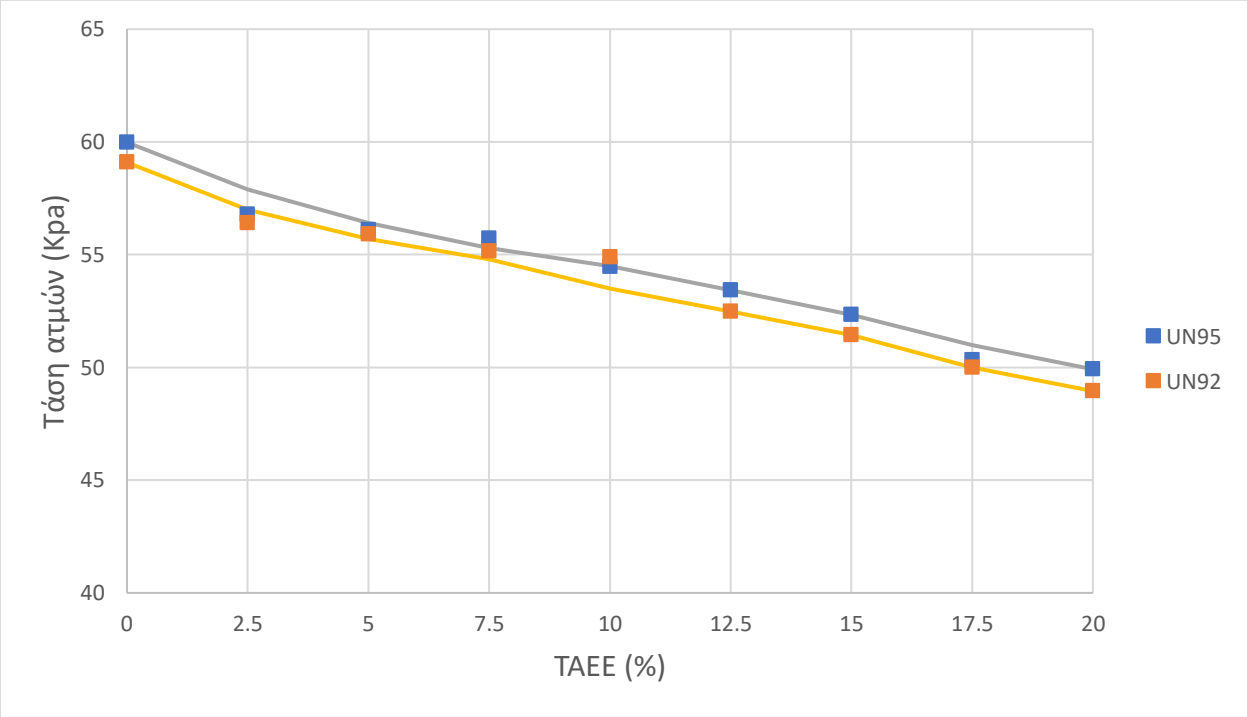
Ο TAEE, όπως και οι υπόλοιποι αιθέρες δεν επιδρά αρνητικά στη τάση ατμών του δυαδικού μίγματος. Εκ του αντιθέτου, λόγω του υψηλού σημείου βρασμού του (102 ^{o}C) βοηθά τόσο στη μετωπική πτητικότητα του μίγματος όσο και στη μείωσης της τάσης ατμών. Δεν σχηματίζει αζεότροπα (μη ιδανικά) μίγματα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης και συνεπώς βελτιώνει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του καυσίμου ως προς την αντικροτική ικανότητα και την ποιότητα καύσης.

Από τις πειραματικές μετρήσεις, παρατηρείται ότι η συνεχής αύξηση προσθήκης TAEE, μειώνει διαρκώς τη τάση ατμών του μίγματος και στα δυο καύσιμα βάσης UN95, UN92 όπως ήταν αναμενόμενο.

Να σημειωθεί πως η μεταβολή της τάσης ατμών δεν επηρεάζεται από την διαφορετική συγκέντρωση αρωματικών ενώσεων στα δυο καύσιμα βάσης, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 9. Αυτή η ιδιότητα του TAEE και γενικότερα των αιθέρων χρησιμεύει κατά τη παραγωγή - σύνθεση της βενζίνης από τα διυλιστήρια.

Πίνακας 19 : Αποτελέσματα Μέτρησης Τάσης Ατμών ΤΑΕΕ – UN92 / UN95

Α/Α	Προσθήκη ΤΑΕΕ (%)	Sample UN95	Sample UN92
		Vapour Pressure (Kpa)	Vapour Pressure (Kpa)
1	0	59.98	59.09
2	2.5	56.79	56.40
3	5.0	56.10	55.92
4	7.5	55.71	55.16
5	10.0	54.47	54.88
6	12.5	53.43	52.47
7	15.0	52.33	51.43
8	17.5	50.33	49.99
9	20.0	49.92	48.95



Διάγραμμα 13 : Μεταβολή Τάσης Ατμών Καυσίμων UN92 / UN95 με Προσθήκη ΤΑΕΕ

5.9 : Επίδραση TAEE στην Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92

Από τις πειραματικές μας μετρήσεις παρατηρείται ότι η σταδιακή αύξηση προσθήκης του TAEE και στα δυο καύσιμα βάσης UN95,UN92 οδηγεί σε μείωση του ποσοστού ανάκτησης E70 και σε υψηλές συγκεντρώσεις, το θέτει εκτός προδιαγραφής ως προς την ελάχιστη τιμή αποστάγματος 20% v/v.

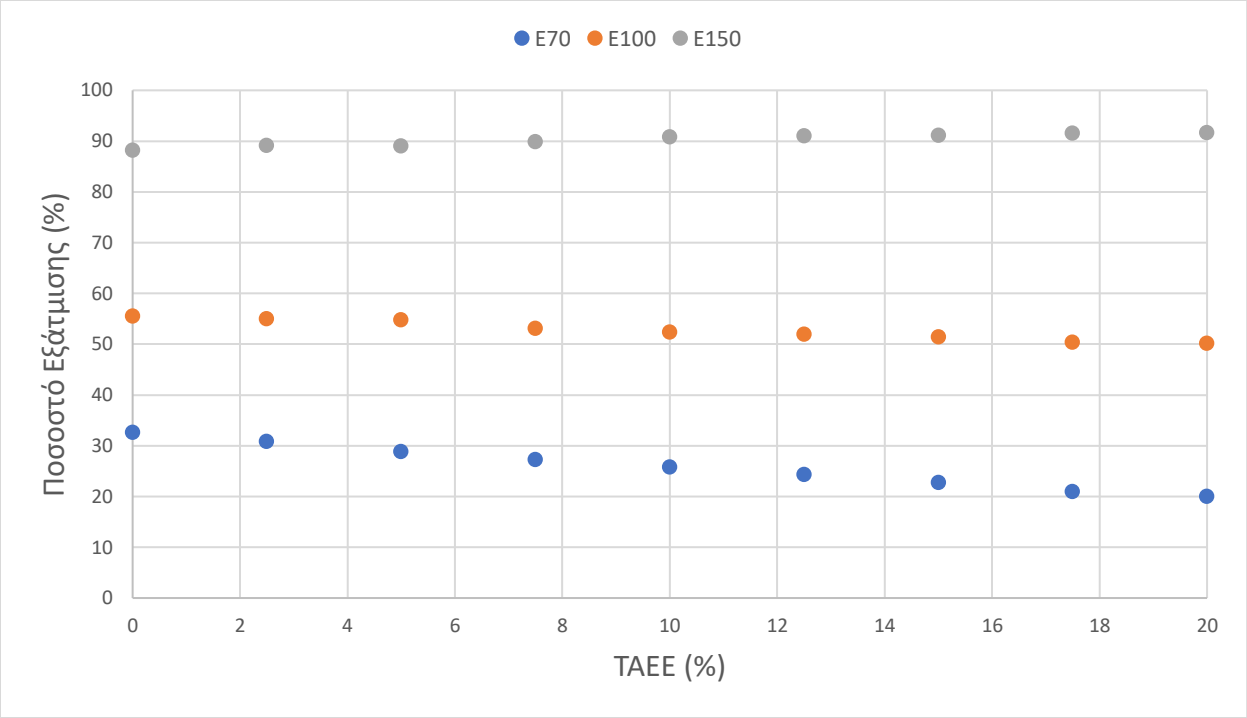
Επιπλέον παρατηρείται ότι μειώνει τόσο τη μετωπική πτητικότητα των καυσίμων βάσης, γεγονός που οφείλεται στο ιδιαίτερα υψηλό σημείο βρασμού του όσο και τις θερμοκρασίες ουράς στην καμπύλη απόσταξης λόγω της πλήρης εξάτμισής του.

Η ιδιότητα αυτή του TAEE, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αυξημένους ρύπους, μη σωστή λειτουργία του κινητήρα και παραγωγή άκαυστων υδρογονανθράκων σε ψυχρές συνθήκες οδήγησης.

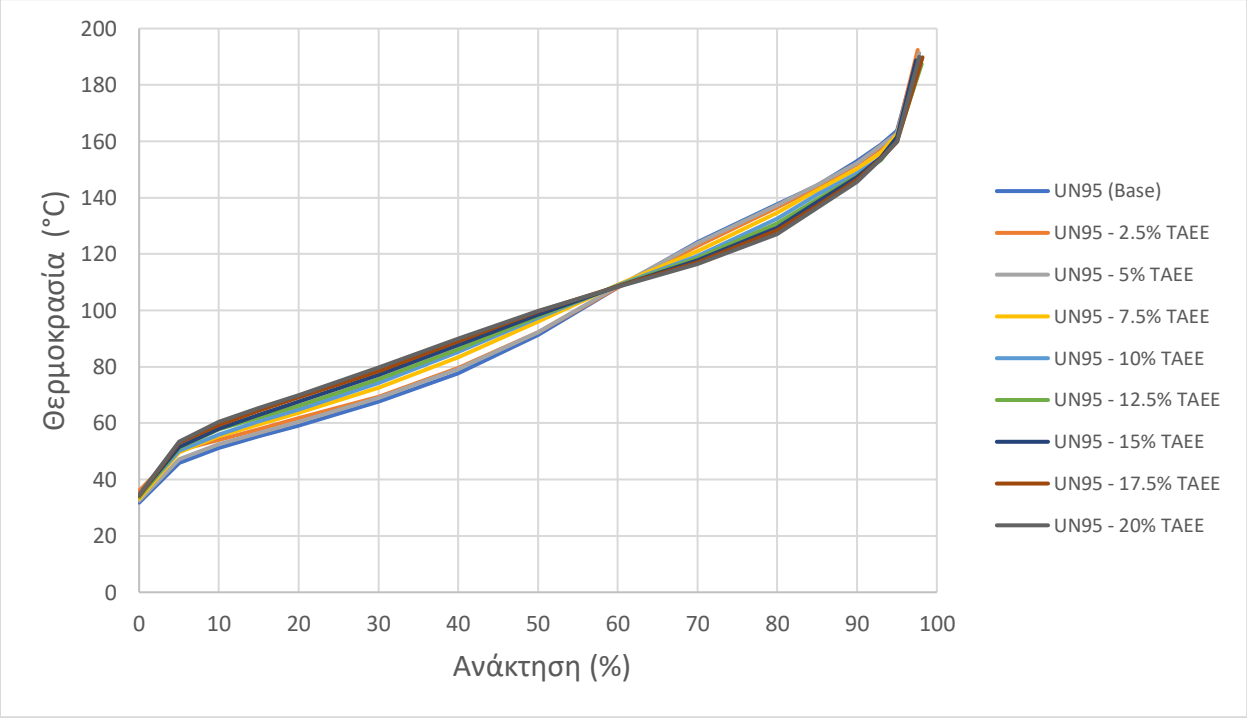
Στο μεσαίο εύρος τιμών της καμπύλης απόσταξης δεν εμφανίζονται μεταβολές γεγονός που δηλώνει ότι συν αποστάζει με την βενζίνη. Συνεπώς, η αποκλειστική και μεμονωμένη χρήση του TAEE, δεν εξυπηρετεί στη δημιουργία καυσίμου εντός προδιαγραφής σε υψηλές αναλογίες ανάμιξης.

Πίνακας 20 : Αποστάγματα E70, E100, E150 με Προσθήκη TAEE στην UN95

Temp.Point (°C)			
Evap. Measured (%)	**70**	**100**	**150**
UN95 (Base)	32.6%	55.5%	88.2%
UN95 + 2.5% TAEE	30.8%	55.0%	89.1%
UN95 + 5.0% TAEE	28.8%	54.8%	89.0%
UN95 + 7.5% TAEE	27.2%	53.1%	89.9%
UN95 + 10.0% TAEE	25.8%	52.3%	90.8%
UN95 + 12.5% TAEE	24.3%	51.9%	91.0%
UN95 + 15.0% TAEE	22.7%	51.4%	91.1%
UN95 + 17.5% TAEE	20.9%	50.3%	91.5%
UN95 + 20.0% TAEE	**20.0%**	50.1%	91.6%



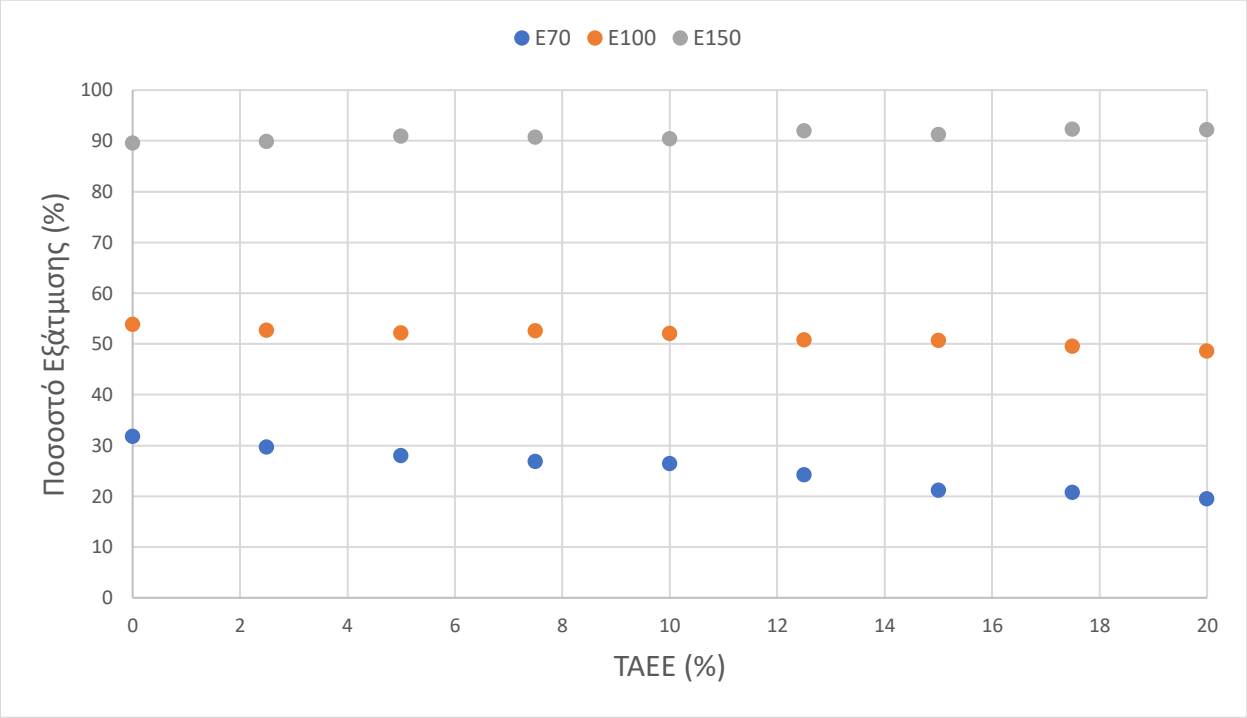
Διάγραμμα 14 : Μεταβολή E70,E100,E150 με Προσθήκη TAEE στην UN95



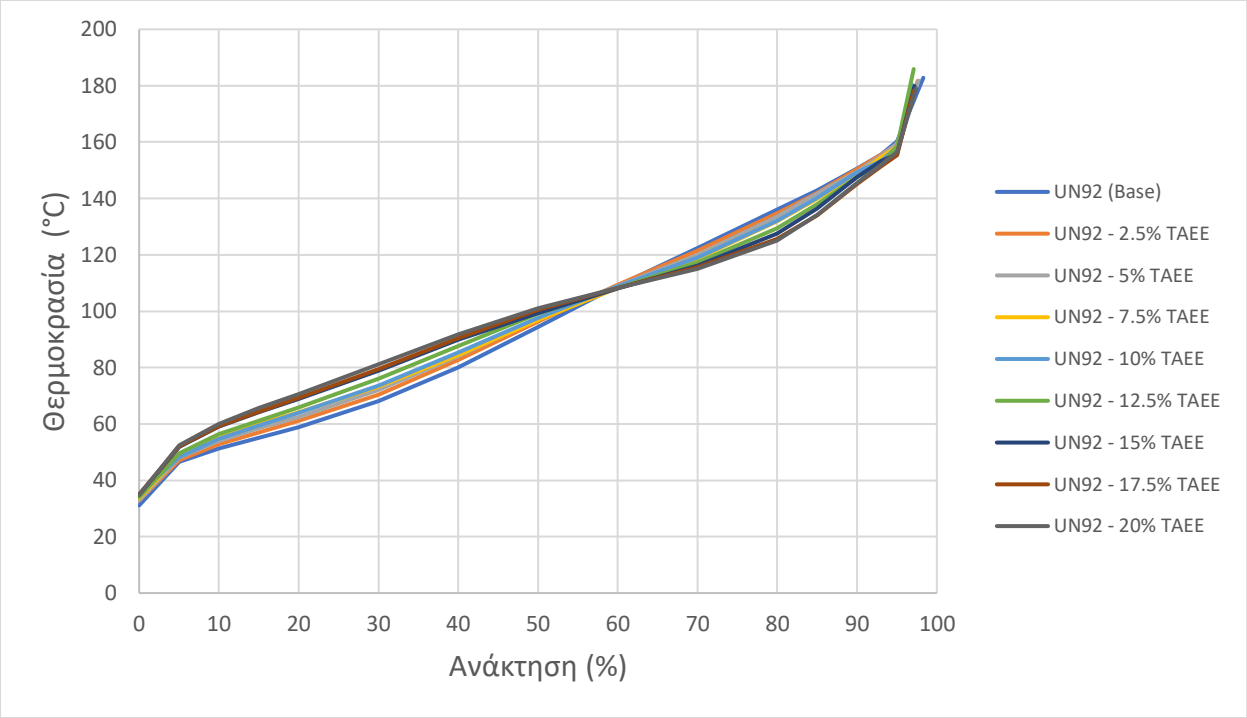
Διάγραμμα 15 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη TAEE στην UN95

Πίνακας 21 : Αποστάγματα E70, E100, E150 με Προσθήκη TAEE στην UN92

Temp.Point (ºC)			
Evap. Measured (%)	**70**	**100**	**150**
UN92 (Base)	31.7%	53.8%	89.5%
UN92 + 2.5% TAEE	29.6%	52.7%	89.8%
UN92 + 5.0% TAEE	28.0%	52.1%	90.9%
UN92 + 7.5% TAEE	26.8%	52.5%	90.7%
UN92 + 10.0% TAEE	26.4%	52.0%	90.4%
UN92 + 12.5% TAEE	24.2%	50.8%	91.9%
UN92 + 15.0% TAEE	21.1%	50.7%	91.2%
UN92 + 17.5% TAEE	**20.7%**	49.5%	92.3%
UN92 + 20.0% TAEE	**19.4%**	48.5%	92.1%



Διάγραμμα 16 : Μεταβολή E70,E100,E150 με Προσθήκη TAEE στην UN92



Διάγραμμα 17 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη TAEE στην UN92

5.10 : Επίδραση EtOH / ETBE / TAEE στην Τάση Ατμών UN95 / UN92

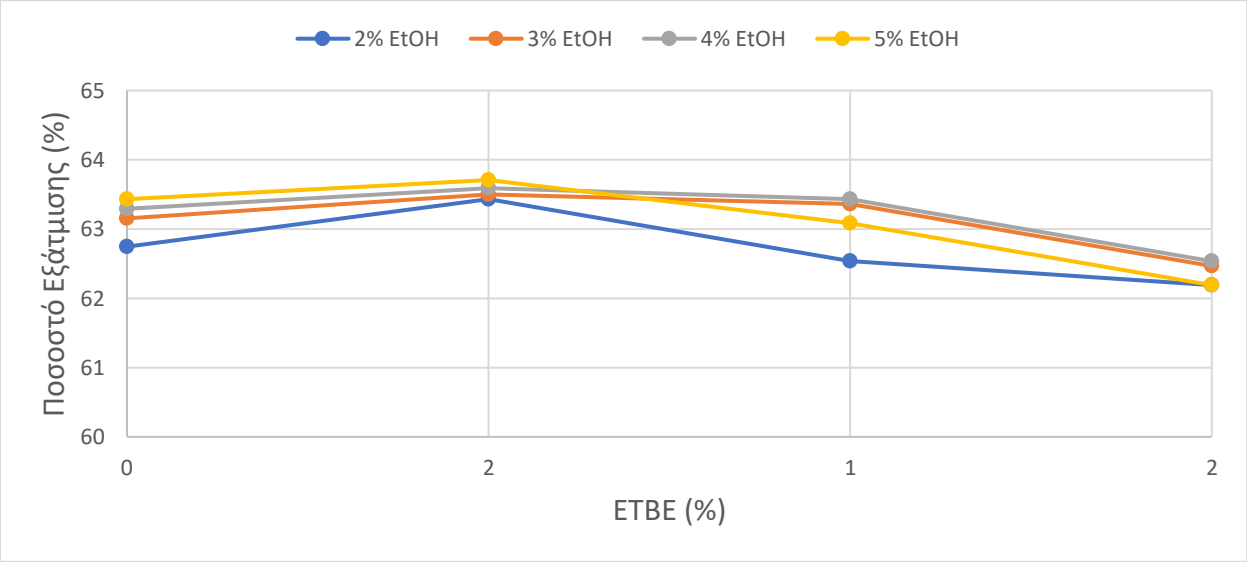
Ολοκληρώνοντας το πειραματικό μέρος της εργασίας παρασκευάστηκαν 32 δείγματα σε συγκεκριμένες αναλογίες ανάμιξης (πίνακας 22) με ταυτόχρονη προσθήκη EtOH, ETBE και TAEE και στόχο την αξιολόγηση επίδρασης της αιθανόλης έναντι των αιθέρων αλλά και τη μεταξύ τους δράση. Συγκεκριμένα και στα δυο καύσιμα βάσης UN95, UN92 παρατηρήθηκαν τα εξής:

1. Διατηρώντας σταθερή αναλογία ανάμιξης TAEE, μηδενική προσθήκη ETBE και σταδιακή αύξηση προσθήκης EtOH είχαμε αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος.
2. Με σταθερή αναλογία ανάμιξης ETBE, μηδενική προσθήκη TAEE και σταδιακή αύξηση προσθήκης EtOH διαπιστώθηκε επίσης, αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος.
3. Τέλος, διατηρώντας σταθερή αναλογία ανάμιξης των αιθέρων ETBE, TAEE και σταδιακή αύξηση προσθήκης EtOH διαπιστώθηκε αύξηση της τάσης ατμών του μίγματος μέχρι ενός σημείου και εν συνεχεία μείωση της. Αυτό παρατηρείται στη τελευταία μέτρηση και των δυο καυσίμων βάσης με αναλογία ανάμιξης 5 % EtOH, 1 % ETBE, 1% TAEE καθώς επίσης και με αναλογία 5 % EtOH με 2 % ETBE και 2% TAEE.

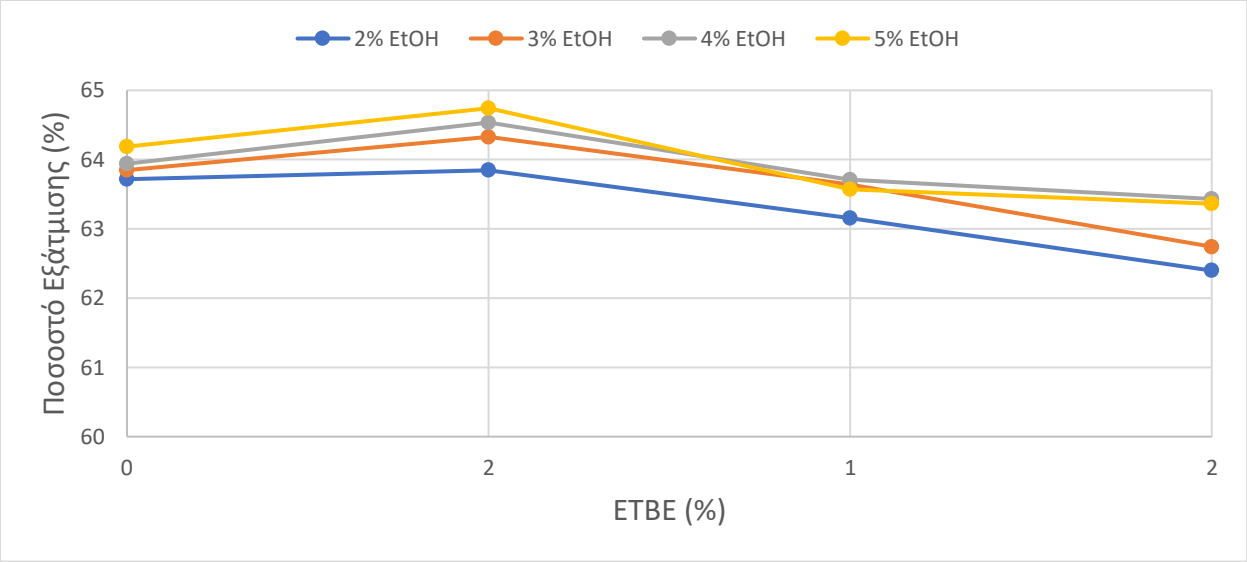
Από τα παραπάνω, συμπεραίνουμε πως η επίδραση της αιθανόλης τόσο με χρήση ETBE όσο και TAEE θέτει τα καύσιμα βάσης εξαρχής εκτός προδιαγραφής στη τάση ατμών, γεγονός που παρατηρήθηκε και στην αποκλειστική χρήση αιθανόλης λόγω σχηματισμού αζεότροπου μίγματος. Όμως καθώς η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται περαιτέρω του 5% v/v παρατηρείται μείωση της τάσης ατμών του μίγματος.

Πίνακας 22 : Αποτελέσματα Μέτρησης Τάσης Ατμών EtOH / ETBE / TAEE – UN92 / UN95

A/A	UN95 or UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	UN95 Vap. Pres. (Kpa)	UN92 Vap. Pres. (Kpa)
1	96	2	0	2	62.74	63.72
2	96	2	2	0	63.43	63.85
3	96	2	1	1	62.54	63.16
4	94	2	2	2	62.19	62.40
5	95	3	0	2	63.16	63.85
6	95	3	2	0	63.50	64.33
7	95	3	1	1	63.36	63.64
8	93	3	2	2	62.47	62.74
9	94	4	0	2	63.29	63.94
10	94	4	2	0	63.59	64.53
11	94	4	1	1	63.43	63.71
12	92	4	2	2	62.54	63.43
13	93	5	0	2	63.43	64.19
14	93	5	2	0	63.71	64.74
15	93	5	1	1	63.09	63.57
16	91	5	2	2	62.19	63.36



Διάγραμμα 18 : Μεταβολή Τάσης Ατμών Καυσίμων UN95 με Προσθήκη EtOH/ETBE/TAEE



Διάγραμμα 19 : Μεταβολή Τάσης Ατμών Καυσίμων UN92 με Προσθήκη EtOH/ETBE/TAEE

5.11 : Επίδραση EtOH / ETBE / TAEE στην Καμπύλη Απόσταξης UN95 / UN92

Παρατηρείται πως η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών ETBE, TAEE, EtOH και στα δύο καύσιμα βάσης επηρεάζει την καμπύλη απόσταξης μετατοπίζοντάς την προς τα κάτω , δημιουργώντας τριαδικά μίγματα καυσίμου περισσότερο πτητικά. Αυτό μπορεί να δημιουργήσει δύσκολη θερμή εκκίνηση του κινητήρα , ατμόφραξη ή υψηλές απώλειες (καυσίμου) λόγω εξάτμισης.

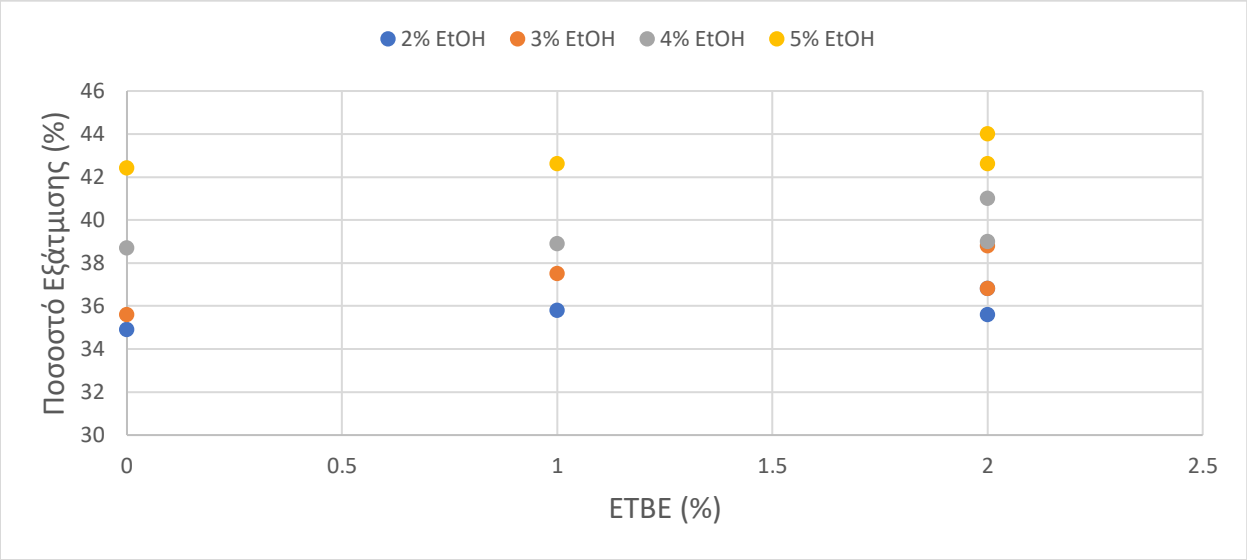
Επιπλέον, η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται στο μέτωπο της καμπύλης απόσταξης E70. Συγκεκριμένα με σταδιακή αύξηση προσθήκης αιθανόλης από 2% έως 5% υπάρχει αύξηση του ποσοστού εξάτμισης στη θερμοκρασία των 70 ^{o}C (δημιουργία πλατώ) το οποίο οφείλεται στο σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος της αιθανόλης με υδρογονάνθρακες βενζίνης.

Ωστόσο, η ταυτόχρονη προσθήκη αιθέρων ETBE, TAEE με αιθανόλη σε οποιαδήποτε από τις παραπάνω αναλογίες ανάμιξης δεν έθεσαν το καύσιμο εκτός προδιαγραφής στα ποσοστά ανάκτησης E70, E100, E150 αλλά ούτε επηρέασαν ιδιαίτερα το μεσαίο εύρος τιμών της καμπύλης απόσταξης.

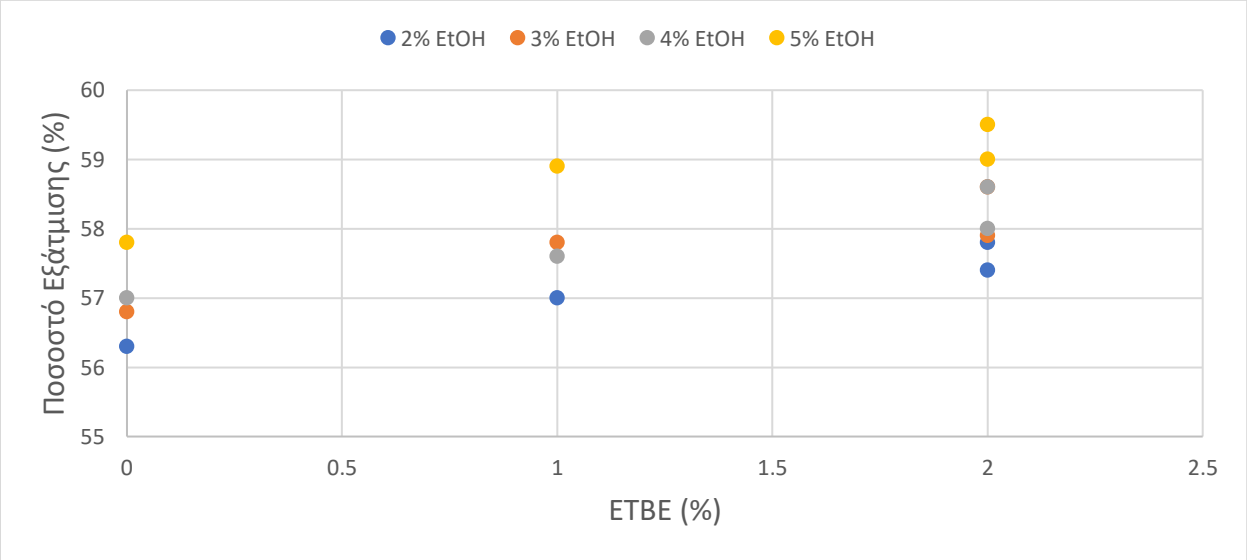
Παρατηρείται πως η μετωπική πτητικότητα των καυσίμων βάσης επηρεάζεται από τη περιεκτικότητα αρωματικών και ολεφινικών ενώσεων.

Η αυξημένη περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων 34.5% v/v στην UN95 εν αντιθέσει της UN92 περιεκτικότητας 27% v/v ευνοεί περαιτέρω το σχηματισμό αζεότροπου μίγματος με αποτέλεσμα αύξηση του ποσοστού εξάτμισης E70 της UN95.

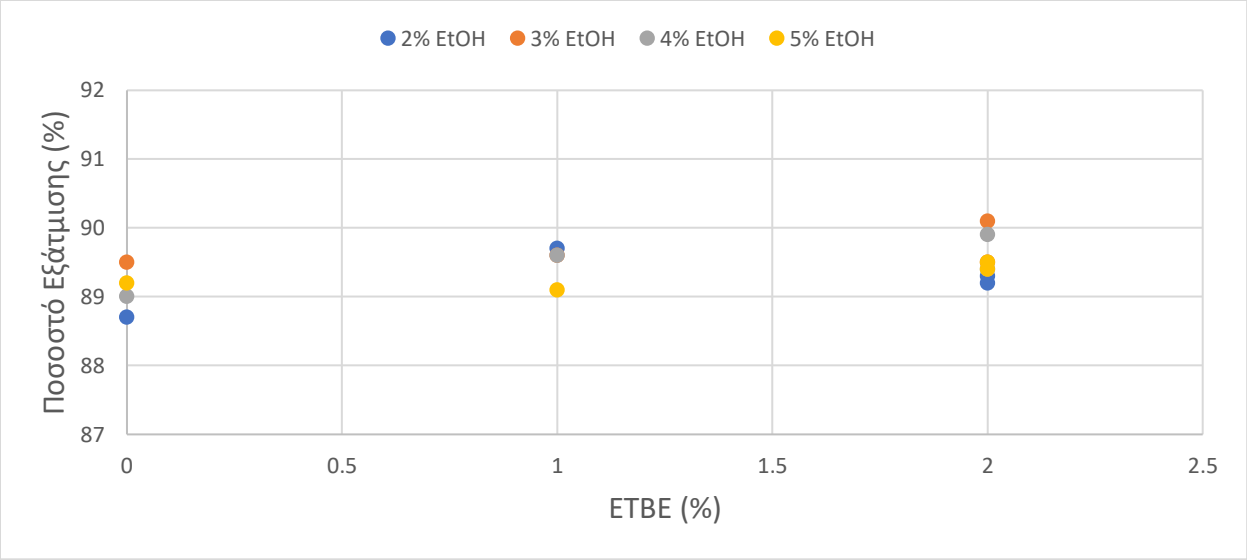
Τέλος, δεν παρατηρείται μεταβολή μεταξύ τους τόσο στο μεσαίο εύρος τιμών θερμοκρασίας όσο και ουράς στην καμπύλης απόσταξης ανεξαρτήτως της αυξημένης περιεκτικότητας ολεφινικών ενώσεων του καύσιμο βάσης UN92.



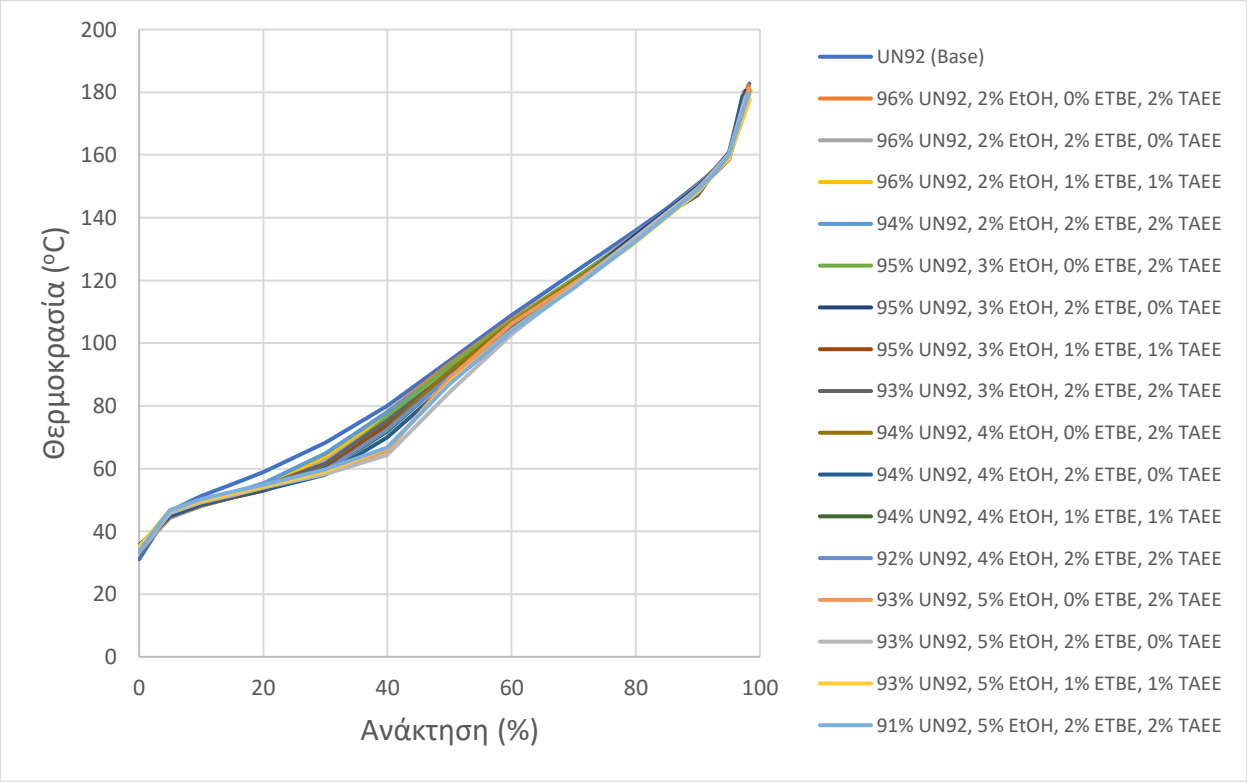
Διάγραμμα 20 : Μεταβολή E70 με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN95



Διάγραμμα 21 : Μεταβολή E100 με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN95



Διάγραμμα 22 : Μεταβολή E150 με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN95



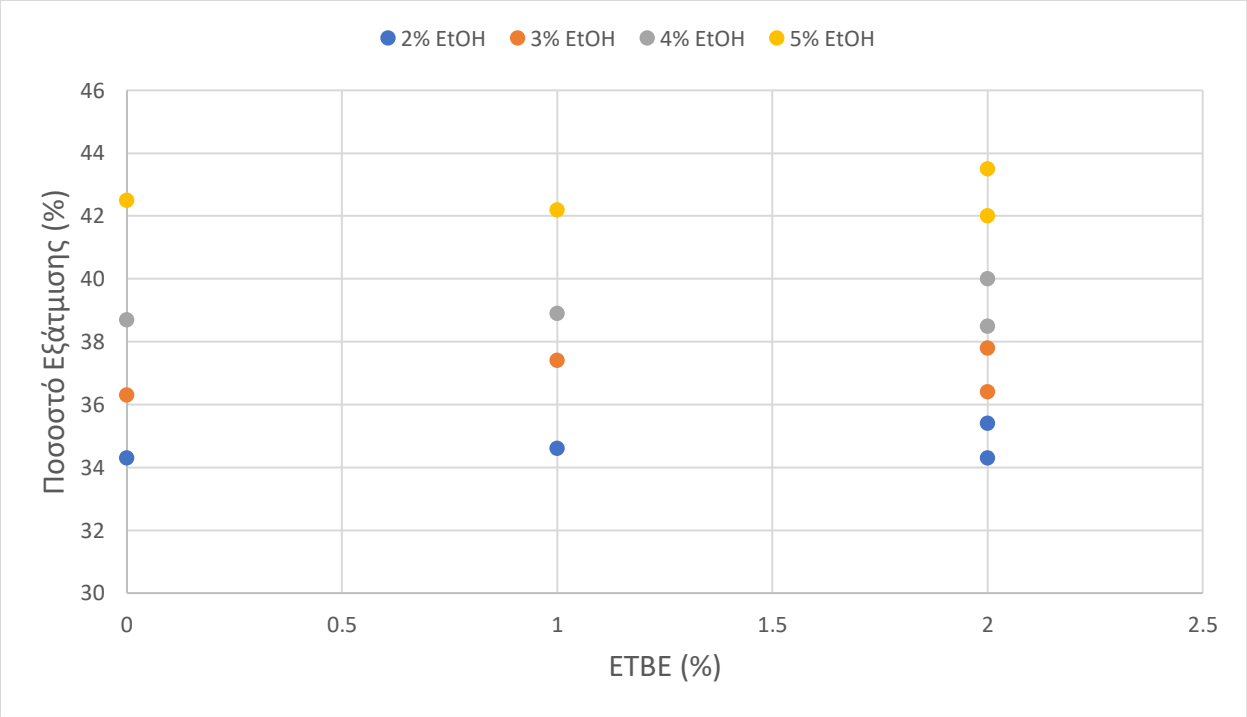
Διάγραμμα 23 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN95

Η προσθήκη αιθανόλης σε ποσοστό 3% v/v μεταβάλει την μετωπική πτητικότητα E70 περισσότερο στο καύσιμο βάσης UN92 έναντι της UN95 στα τριαδικά μίγματα EtOH, ETBE, TAEE. Παρατηρείται ότι η επιπλέον προσθήκη αιθανόλης >3% v/v δεν επιφέρει γραμμικά την ίδια μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης.

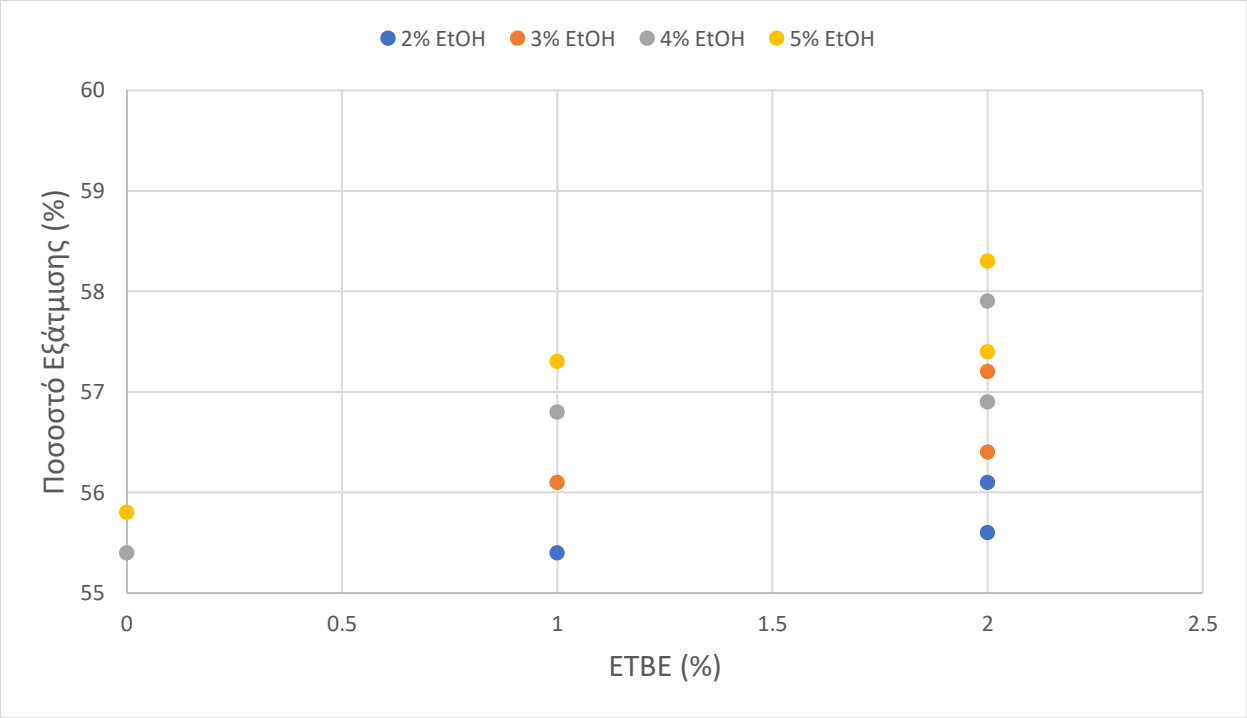
Αναφορικά με την τιμή E100 παρατηρείται ότι η προσθήκη αιθανόλης >3% v/v μεταβάλει το μεσαίο εύρος τιμών της καμπύλης απόσταξης κατ΄ ελάχιστο χωρίς ιδιαίτερες μεταβολές σε σχέση με το αρχικό καύσιμο βάσης , αλλά και εδώ η μεγαλύτερη μεταβολή της τιμής E100 εμφανίζεται στο τριαδικό μίγμα καυσίμου βάσης UN92.

Τέλος η πτητικότητα της ουράς και συγκεκριμένα η τιμή E150 δεν εμφανίζει μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης ως προς τα αρχικά τριαδικά μίγματα καυσίμων βάσης UN92, UN95.

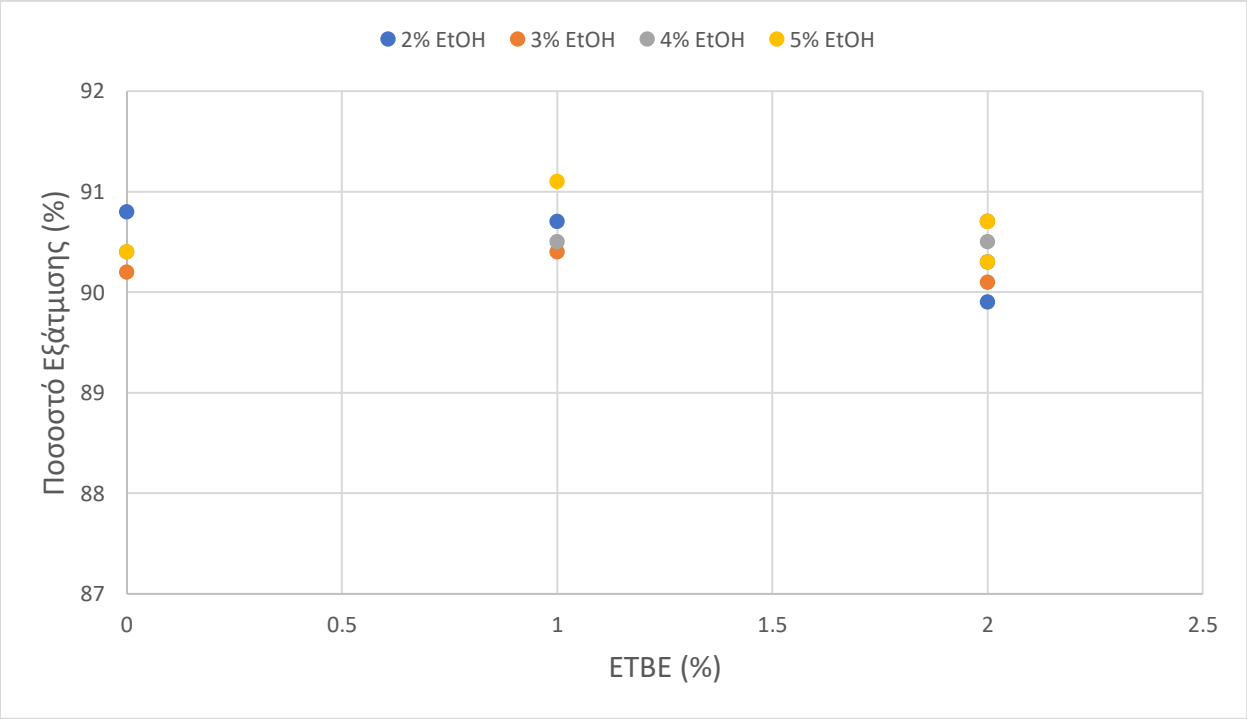
Αξίζει να σημειωθεί πως μεγαλύτερη μεταβολή στην καμπύλη απόσταξης όπως προαναφέρθηκε εμφανίζει η UN92 λόγω αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών – ολεφινικών ενώσεων και σχηματισμού αζεότροπων μιγμάτων με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης.



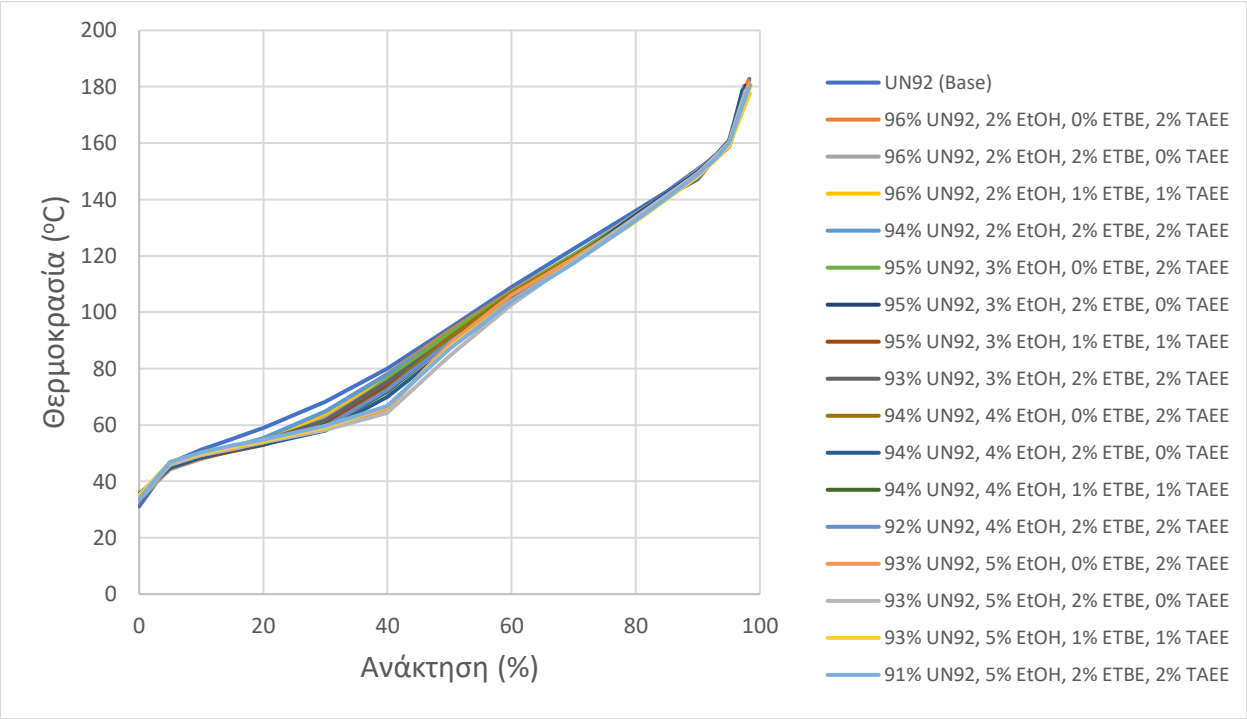
Διάγραμμα 24 : Μεταβολή E70 με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN92



Διάγραμμα 25 : Μεταβολή E100 με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN92



Διάγραμμα 26 : Μεταβολή E150 με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN92



Διάγραμμα 27 : Καμπύλη Απόσταξης με Προσθήκη EtOH / ETBE / TAEE στην UN92

Συμπεράσματα

Στόχος της εργασίας ήταν η μελέτη πτητικότητας κατά τη προσθήκη οξυγονούχων συστατικών EtOH, ETBE, TAEE σε δύο καύσιμα βάσης UN95, UN92 θερινών προδιαγραφών και διαφορετικής περιεκτικότητας αρωματικών ενώσεων 27% και 34.5% v/v αντίστοιχα. Βασική προϋπόθεση ήταν η σύνθεση καυσίμων με τήρηση του προτύπου EN 228.

Αρχικά παρασκευάστηκαν 20 δείγματα με μοναδική προσθήκη αιθανόλης περιεκτικότητας έως 10% με στόχο να καλύπτεται η περιεκτικότητα του τελικού μίγματος σε οξυγόνο 3.7% w/w. Η αιθανόλη πέραν της ιδιότητας της για αύξηση της αντικροτικής ικανότητας επιδρά αρνητικά στη τάση ατμών του μίγματος. Επιπλέον, το γεγονός πως είναι υδρόφιλη, δημιουργεί περαιτέρω προβλήματα, όπως διαχωρισμού του μίγματος σε δυο φάσεις και ανεπαρκούς καύσης στον κινητήρα.

Η πτητικότητα των καυσίμων μελετήθηκε μέσω της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης στις τιμές E70, E100 και E150. Η αύξηση της τάσης ατμών με την ανάμιξη αιθανόλης οφείλεται στο σχηματισμό αζεότροπου (ελαχίστου) μίγματος και αυξάνεται περισσότερο όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα της βενζίνης σε αρωματικούς και ολεφινικούς υδρογονάνθρακες.

Η παραμόρφωση στην καμπύλη απόσταξης παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες από 60 ^{o}C μέχρι περίπου 100°C τόσο στην UN95 όσο και στην UN92 η οποία εξασθενεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, λόγω εξάτμισης της αιθανόλης. Ωστόσο, σε υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης και συγκεκριμένα μεγαλύτερης του 9% και τα δυο καύσιμα βάσης UN92,UN95 τίθενται εκτός προδιαγραφής στη τιμή E70 ως προς το μέγιστο όριο αποστάγματος 48% v/v.

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων της αιθανόλης εφαρμόστηκε η χρήση αιθέρων ETBE και TAEE, οι οποίοι δρουν ως σταθεροποιητές τάσης ατμών σε μίγματα βενζίνης – αιθανόλης. Παρασκευάστηκαν συνολικά 32 δείγματα εκ των οποίων τα 16 αφορούσαν τη χρήση ETBE και τα υπόλοιπα τη χρήση TAEE με μέγιστη περιεκτικότητα 20% v/v. Με τη χρήση αυτών των δυο αιθέρων, παρατηρήθηκε μείωση της τάσης ατμών στα καύσιμα βάσης.

Συγκεκριμένα με τη χρήση του TAEE είχαμε μεγαλύτερη μείωση στη τάση ατμών στα καύσιμα βάσης απ’ ότι με τη χρήση του ETBE. Αυτό οφείλεται στο μη σχηματισμό αζεότροπου μίγματος των αιθέρων με τα υδρογονοανθρακικά μόρια της βενζίνης επιτρέποντας έτσι τη προσθήκη περισσότερων ελαφρών υδρογονανθράκων ή αιθανόλης.

Αναφορικά με τη χρήση του ETBE διαπιστώθηκε βελτίωση των θερμοκρασιών στο μεσαίο εύρος της καμπύλης απόσταξης και συγκριμένα στις τιμές E100, E150 ιδιότητα που βελτιώνει τη ποιότητα καύσης του μίγματος και σωστής λειτουργίας του κινητήρα.

Αντίθετα, με τη σταδιακή αύξηση προσθήκης TAEE στα καύσιμα βάσης παρατηρείται σημαντική μείωση της τιμής E70 που θέτει το καύσιμο στο όριο της προδιαγραφής (20% v/v αποστάγματος) σε περιεκτικότητες 17.5 -20.% v/v.

Συνεπώς, η αποκλειστική χρήση του TAEE δεν ενδείκνυται στη σύνθεση των καυσίμων γιατί πέραν του αυξημένου κόστους παραγωγής και της χαμηλής μετωπικής πτητικότητάς του είναι δυνατόν να οδηγήσει σε αυξημένους ρύπους, μη σωστή λειτουργία του κινητήρα και παραγωγή άκαυστων υδρογονανθράκων σε ψυχρές συνθήκες οδήγησης.

Για την αξιολόγηση ταυτόχρονης προσθήκης EtOH, ETBE και TAEE παρασκευάστηκαν 32 δείγματα σε συγκεκριμένες αναλογίες ανάμιξης εκ των οποίων τα 16 αφορούσαν το καύσιμο βάσης UN95 και τα υπόλοιπα το καύσιμο UN92.

Παρατηρήθηκε ότι, η επίδραση της αιθανόλης τόσο με χρήση ETBE όσο και TAEE θέτει και τα δυο καύσιμα βάσης εξαρχής εκτός προδιαγραφής στη τάση ατμών, γεγονός που παρατηρήθηκε και στην αποκλειστική χρήση αιθανόλης με τα καύσιμα βάσης γεγονός που οφείλεται στο σχηματισμό αζεότροπου μίγματος.

Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί, ότι για τη σύνθεση μίγματος καυσίμου με αυξημένη συγκέντρωση αιθανόλης συνδυαστικά με μικρότερες συγκεντρώσεις αιθέρων (ETBE, TAEE) αναμένεται μείωση της τάσης ατμών και πιθανώς παρασκευή καυσίμου εντός προδιαγραφής με μειωμένο κόστος εφαρμογής.

Επιπρόσθετα, η ταυτόχρονη προσθήκη αιθέρων ETBE, TAEE με αιθανόλη στις δεδομένες αναλογίες ανάμιξης δεν μετέβαλαν το μεσαίο εύρος τιμών της καμπύλης απόσταξης αλλά ούτε τη πτητικότητα της ουράς. Παρατηρήθηκε μόνο αύξηση της τιμής E70 και στα δυο καύσιμα βάσης λόγω σχηματισμού αζεότροπου μίγματος. Συγκεκριμένα στο καύσιμο βάσης UN95 παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση της μετωπικής πτητικότητας λόγω αυξημένης περιεκτικότητας αρωματικών ενώσεων ενώ στο καύσιμο βάσης UN92 λόγω ολεφινικών ενώσεων.

Βιβλιογραφία

1) «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2014, Αθήνα.

2) «Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου», Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, Σ. Στούρνας, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2007, Αθήνα.

3) Trevor Melvyn Letcher, "Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues", Elsevier Science and Technology Books, April 2007, doi.org/10.1016/B978-0-444-52707-3.X5000-9

4) European Standard EN 228:2012 "Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods", October 2012, CEN

5) Eric Mark Huitema, David Schwietert, David Schwietert, Seiichi Nagatsuka, "Gasoline and diesel fuel", Sixth edition, Worldwide Fuel Charter, October 2019

6) Alan G. Lucas, "Modern Petroleum Technology", 6th Edition, Vol. 2, Downstream , Institute of Petroleum by John Wiley & Sons Ltd., 2000

7) Dimitrios Karonis, George Anastopoulos, Evripidis Lois, Stamoulis Stournas, "Impact of Simultaneous ETBE and Ethanol Addition on Motor Gasoline Properties", SAE International Journal of Fuels and Lubricants, April 2009, pp. 1584-1594, doi: 10.4271/2008-01-2503

8) Robert E. Reynolds, "Fuel Specifications and Fuel Property Issues and their potential Impact on the Use of Ethanol as a Transportation Fuel", Downstream Alternatives Inc., December 2002

9) James G. Speight, "Handbook of Petroleum Product Analysis", Wiley – Interscience Publication, 1st edition, October 2002

10) R. Stradling, J. Antunez, A. Bellier, C. Bomholt, N. Elliott, P. Gomez-Acebo, H. Hovius, A. Joedicke, U. Kiiski, M. Santiago, H. Perea Saavedra, W. Mirabella, P. Scott, K. Skaardalsmo, S. McArragher, D.J. Rickeard, P.J. Zemroch, K.D. Rose, L. Kennedy, J. Edwards, P. Stones, "Gasoline volatility and vehicle performance", Concawe Brussels February 2012, report no. 2/12

11) "Vapour Pressure Tester", MINIVAP VPXpert Operation Manual M-V1.11 SW-V1.10

12) J.S. McArragher, T. Aarnink, R. Bazzani, R.F. Becker, J. Graham, J. Hevesi, P.M. Martinez, X. Wauquier, P. Heinze, "Proposal for revision of volatility classes in EN 228 specification in light of EU fuels directive", CONCAWE Brussels , January 1999, report no. 99/51

13) Υπουργική Απόφαση Αριθμ. 316/2010 - ΦΕΚ Β 501/29.2.2012, "Προσαρμογή της ελληνικής νομοθεσίας, στον τομέα της ποιότητας καυσίμων βενζίνης και ντίζελ, προς την οδηγία 2009/30/Ε.Κ. του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου"

14) “Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council - on the promotion of the use of energy from renewable sources”, Official Journal of the European Union, December 2018, L 328/82

15) C.A. González-Rugerio, T. Keller, J. Pilarczyk, W. Sałacki, A. Górak, “TAEE synthesis from isoamylenes and ethanol by catalytic distillation: Pilot plant experiments and model validation”, Fuel Processing Technology, Vol. 102, October 2012, pp. 1-10, doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.012

16) Zhao Lei, Chunhai Yi, Bolun Yang, “Design, optimization, and control of reactive distillation column for the synthesis of tert-amyl ethyl ether”, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 91, Issue 5, May 2013, pp. 819-830, doi.org/10.1016/j.cherd.2012.08.013

17) C.A. González-Rugerio, R. Fuhrmeister, D. Sudhoff, J. Pilarczyk, A. Górak, “Optimal design of catalytic distillation columns: A case study on synthesis of TAEE”, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 92, Issue 3, March 2014, pp. 391-404, doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.030

18) Daniel J. Gaspar, Steven D. Phillips, Evgueni Polikarpov, Karl O. Albrecht, Susanne B. Jones, Anthe George, Alexander Landera, Daniel M. Santosa, Daniel T. Howe, Anna G. Baldwin, J.Timothy Bays, “Measuring and Predicting the Vapor Pressure of Gasoline Containing Oxygenates”, Fuel, Vol. 243, May 2019, pp. 630-644, doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.137

19) Soheil Babazadeh Shayan, Seyed Morteza Seyedpour, Fathollah Ommi : “Effect of Oxygenates Blending with Gasoline to Improve Fuel Properties”, Chinese Journal of Mechanical Engineering, Vol . 25, No. 4, 2012, pp.792-797, doi: 10.3901/CJME.2012.04.792

20) Nicolas Jeuland, X. Montagne , X. Gautrot , “Potentiality of Ethanol as a Fuel for Dedicated Engine”, Oil & Gas Science and Technology – Rev.IFP, Vol .59, No.6 pp.559-570, doi: 10.2516/ogst:2004040

21) CONCAWE Brussels, “Alternative fuels in the automotive market”, October 1995, report no. 2/95

22) Jan Baeyens , Qian Kang ,Lise Appels, Raf Dewil, Yongqin Lv , Tianwei Tanc, «Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol», Progress in Energy and Combustion Science, Vol.47, April 2015, pp. 60-88, doi.org/10.1016/j.pecs.2014.10.003

23) Π.Χριστακόπουλος, Ε.Τόπακας, “Βιοτεχνολογική Παραγωγή Βιοκαυσίμων”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2015, Αθήνα, http://hdl.handle.net/11419/1721

24) Giorgio Martini , U. Manfredi , G. Mellios , V. Mahieu, Bo Richter Larsen , A. Farfaletti, A. Krasenbrink, Gabryella Santi, S. McArragher , N. Thompson , J. Baro , Peter J. Zemroch , J. Rogerson , J. Farenback-Brateman , J. Canovas , I. Dijs , K.D. Rose, R. Bazzani, F. Boggio, A. Celasco, C. Cucchi, G.F. (Barry) Cahill , "Joint EUCAR/JRC/CONCAWE Study on: Effects of Gasoline Vapour Pressure and Ethanol Content on Evaporative Emissions from Modern Cars", European Communities, ISBN: ISBN 978-92-79-05249-1 , June 2007, Edition: EUR 22713 EN

25) Dimitrios Karonis , Despina Chilari , "Influence of Ethanol on Vapor Pressure of Refinery Components and Commercial Type Gasoline Blends", IOSR Journal of Applied Chemistry, e-ISSN: 2278-5736.Vol. 10, Issue 12 Ver. I December 2017, pp. 19-28, doi: 10.9790/5736-1012011928

26) Abdullah Ali Ahmed, Ahmed M.El-Masry, Youssef Barakat, "Azeotrope formation in gasoline–ethanol blends. Part 1 – Impact of non-ionic on E10 distillation curve", Egyptian Journal of Petroleum, Vol. 27, Issue 4, December 2018, pp. 1167-1175, doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.006

27) Irina Nita , Elis Geacai, Sibel Osman, Olga Iulian , "Study of the influence of alcohols addition to gasoline on the distillation curve and vapor pressure", Ovidius University Annals of Chemistry Vol. 30, No.2, pp. 122 - 126, 2019, doi: 10.2478/auoc-2019-0022

28) Kian FeiYee, Abdul RahmanMohamed, Soon HuatTan, "A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.22, June 2013, pp. 604-620, doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.016

29) Luis Miguel Rodríguez-Antón, Fernando Gutiérrez-Martín, Miguel Hernández-Campos, "Physical properties of gasoline-ETBE-isobutanol (in comparison with ethanol) ternary blends and their impact on regulatory compliance", Energy, Vol.185, October 2019, pp. 68-76, doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.050

30) Katsuhiro Okamoto, Muneyuki Hiramatsu, Tomonori Hino, Takuma Otake, Takashi Okamoto, Hiroki Miyamoto, Masakatsu Honma, Norimichi Watanabe, "Evaporation characteristics of ETBE-blended gasoline" , Journal of Hazardous Materials, Vol.287, April 2015, pp. 151-161, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.024

31) Jie Ma, Desen Xiong , Haiyan Li , Yi Ding , Xiangcheng Xia, Yongqi Yang , "Vapor intrusion risk of fuel ether oxygenates methyl tert-butyl ether (MTBE), tert-amyl methyl ether (TAME) and ethyl tert-butyl ether (ETBE): A modeling study", Journal of Hazardous Materials, Vol.332, June 2017, pp 10-18, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.057

32) Eliana Weber de Menezes, Renato Cataluña, "Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process", Fuel Processing Technology, Vol.89, November 2008, pp. 1148-1152, doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.05.006

33) Eliana Weber de Menezes, Renato Cataluña, Dimitrios Samios, Rosângela da Silva, “Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines”, Fuel, Vol.85, Issues 17–18, December 2006, pp. 2567-2577, doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.014

34) Rosângela da Silva, Renato Cataluña, Eliana Weber de. Menezes, Dimitrios Samios, Clarisse M. Sartori Piatnicki, “Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline”, Fuel Vol. 84, Issues 7–8, May 2005, pp. 951-959, doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.008

35) George Constable, Bob Somerville, “A century of Innovation”, National Academy of Sciences on behalf of the National Academy of Engineering,2021

36) European Fuel Oxygenates Association (EFOA), “Technical Product Bulletin ETBE”, Cas No. 637 – 92 – 3, June 2006

37) Πρότυπη μέθοδος EN 13016.1: 2018, Liquid Petroleum Products – Vapor pressure – Part 1: Determination of air saturated vapour pressure (ASVP) and calculated dry vapour pressure equivalent (DVPE)

38) Paclp Reformulyzer M4, “Hydrocarbon Group Type Analysis,” Manual Brochure, 2015

39) Πρότυπη μέθοδος EN ISO 22854: 2014, Liquid Petroleum Products - Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive – motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel - Multidimensional gas chromatography method

Παραρτήματα

Παράρτημα Α

Δεδομένα αποστάξεων UN95 με ETBE

Sample UN95 (Base) Barom. Pressure (Kpa): 101.7				Sample UN95-2.5%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.8			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**	
0	31.8	Residue (ml)	1.0	0	32.2	Residue (ml)	1.0
5	45.8	Loss	1.0%	5	47.3	Loss	0.0%
10	51.1	Recovery	98%	10	52.1	Recovery	99%
15	55.3	Total Recovery	99%	15	56.1	Total Recovery	100%
20	59.2			20	59.8		
30	67.6	**Temp. Specificication Limits**		30	68.0	**Temp. Specificication Limits**	
40	77.7	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	78.2	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	91.3	70	32.6%	50	91.4	70	32.0%
60	108.1	100	55.5%	60	107.0	100	55.6%
70	124.3	150	88.2%	70	123.5	150	88.8%
80	137.7	170	96.6%	80	137.4	170	96.6%
85	144.2	180	97.8%	85	144.7	180	98.0%
90	153.0			90	152.1		
93	158.8			93	158.4		
95	163.7			95	163.9		
98	190.4			99	191.6		

Sample UN95-5.0%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.8				Sample UN95-7.5%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.6			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	32.8	Residue (ml)	1.0	0	31.6	Residue (ml)	1.0
5	46.9	Loss	0.8%	5	47.7	Loss	0.7%
10	52.0	Recovery	98.2%	10	52.6	Recovery	98.3%
15	55.8	Total Recovery	99.2%	15	56.3	Total Recovery	99.3%
20	59.6			20	59.9		
30	67.4	**Temp. Specificication Limits**		30	67.3	**Temp. Specificication Limits**	
40	77.1	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	76.4	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	89.0	70	33.0%	50	87.8	70	33.2%
60	104.4	100	57.4%	60	102.7	100	58.4%
70	121.8	150	88.7%	70	120.5	150	89.6%
80	136.5	170	96.6%	80	135.5	170	96.7%
85	143.4	180	97.9%	85	142.4	180	97.8%
90	152.1			90	151.0		
93	157.6			93	157.1		
95	162.9			95	162.8		
98	190.8			98	188.8		

Sample UN95-10%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.6				Sample UN95-12.5%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	33.6	Residue (ml)	1.0	0	35.4	Residue (ml)	1.0
5	49.1	Loss	0.6%	5	51.4	Loss	0.7%
10	52.2	Recovery	98.4%	10	56.8	Recovery	98.3%
15	55.8	Total Recovery	99.4%	15	60.0	Total Recovery	99.3%
20	59.3			20	62.7		
30	67.0	**Temp. Specificication Limits**		30	69.9	**Temp. Specificication Limits**	
40	76.4	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	78.2	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	87.5	70	33.4%	50	87.2	70	32.1%
60	100.4	100	59.8%	60	97.3	100	61.5%
70	117.7	150	89.6%	70	114.3	150	89.7%
80	134.5	170	96.8%	80	133.3	170	96.9%
85	142.0	180	98.0%	85	141.4	180	98.1%
90	150.8			90	150.6		
93	156.3			93	156.6		
95	162.1			95	162.0		
98	187.7			98	188.4		

Sample UN95-15.0%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.2				Sample UN95-17.5%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.1			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.7	Residue (ml)	0.9	0	36.8	Residue (ml)	1.0
5	50.0	Loss	0.0%	5	53.8	Loss	0.3%
10	54.5	Recovery	99.1%	10	55.6	Recovery	98.7%
15	58.1	Total Recovery	100.0%	15	59.0	Total Recovery	99.7%
20	61.7			20	62.2		
30	68.4	**Temp. Specificication Limits**		30	68.7	**Temp. Specificication Limits**	
40	76.3	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	75.5	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	85.6	70	32.1%	50	83.9	70	31.9%
60	98.0	100	61.6%	60	93.6	100	64.8%
70	113.0	150	90.1%	70	108.0	150	90.8%
80	132.2	170	97.2%	80	129.4	170	97.1%
85	140.6	180	98.3%	85	138.9	180	98.2%
90	149.8			90	148.3		
93	155.9			93	155.3		
95	161.1			95	160.9		
99	186.6			98	185.7		

Sample UN95-20.0%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.5			
Distillation Table			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	35.0	Residue (ml)	1.0
5	52.1	Loss	0.8%
10	53.3	Recovery	98.2%
15	55.0	Total Recovery	99.2%
20	57.6		
30	64.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	72.0	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	80.9	70	37.8%
60	91.4	100	66.2%
70	106.5	150	91.2%
80	128.4	170	97.2%
85	137.8	180	98.3%
90	147.4		
93	154.2		
95	159.2		
98	185.1		

Παράρτημα Β

Δεδομένα αποστάξεων UN95 με ETOH

Sample UN95-1.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.2				Sample UN95-2.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.3	Residue (ml)	1.0	0	35.6	Residue (ml)	1.0
5	47.5	Loss	0.5%	5	46.1	Loss	0.3%
10	50.4	Recovery	98.5%	10	49.8	Recovery	98.7%
15	54.2	Total Recovery	99.5%	15	52.8	Total Recovery	99.7%
20	57.7			20	56.2		
30	66.3	**Temp. Specificication Limits**		30	64.7	**Temp. Specificication Limits**	
40	77.2	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	76.0	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	90.7	70	33.8%	50	90.2	70	34.9%
60	106.8	100	56.0%	60	106.7	100	56.0%
70	123.6	150	88.8%	70	123.0	150	88.7%
80	137.0	170	96.6%	80	136.8	170	96.7%
85	144.3	180	97.8%	85	144.4	180	98.0%
90	152.4			90	152.3		
93	158.2			93	158.5		
95	163.9			95	164.0		
98	190.4			98	190.5		

Sample UN95-3.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.2				Sample UN95-4.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	35.1	Residue (ml)	1.0	0.000	35.1	Residue (ml)	1.0
5	46.6	Loss	1.1%	5.000	45.7	Loss	1.1%
10	51.1	Recovery	97.9%	10.000	49.5	Recovery	97.9%
15	54.6	Total Recovery	98.9%	15.000	52.2	Total Recovery	98.9%
20	58.4			20.000	54.4		
30	66.6	**Temp. Specificication Limits**		30.000	62.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	76.1	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40.000	72.5	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	83.0	70	36.0%	50.000	87.8	70	38.0%
60	91.3	100	56.4%	60.000	104.9	100	57.0%
70	113.3	150	90.3%	70.000	122.2	150	88.9%
80	132.1	170	97.2%	80.000	136.6	170	96.6%
85	140.1	180	98.2%	85.000	144.1	180	97.9%
90	149.4			90.000	152.0		
93	155.8			93.000	157.8		
95	161.2			95.000	163.5		
98	186.6			97.400	190.3		

Sample UN95-5.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.1				Sample UN95-6.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.1			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	35.8	Residue (ml)	1.0	0	35.0	Residue (ml)	1.0
5	46.8	Loss	1.2%	5	48.1	Loss	0.7%
10	50.0	Recovery	97.8%	10	51.7	Recovery	98.3%
15	52.5	Total Recovery	98.8%	15	53.6	Total Recovery	99.3%
20	54.8			20	55.9		
30	59.9	**Temp. Specificication Limits**		30	60.8	**Temp. Specificication Limits**	
40	70.6	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	66.4	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	86.0	70	39.6%	50	81.6	70	44.4%
60	104.6	100	57.6%	60	102.3	100	58.8%
70	122.2	150	88.7%	70	121.1	150	88.9%
80	136.5	170	96.7%	80	135.8	170	96.7%
85	143.5	180	97.9%	85	143.5	180	98.0%
90	152.2			90	152.1		
93	157.8			93	157.8		
95	163.4			95	163.2		
97	190.2			98	187.1		

Sample UN95-7.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.1				Sample UN95-8.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	35.6	Residue (ml)	1.0	0	35.3	Residue (ml)	1.0
5	48.7	Loss	0.5%	5	46.3	Loss	1.4%
10	52.1	Recovery	98.5%	10	50.2	Recovery	97.6%
15	54.0	Total Recovery	99.5%	15	52.6	Total Recovery	98.6%
20	56.1			20	54.9		
30	60.6	**Temp. Specificication Limits**		30	59.4	**Temp. Specificication Limits**	
40	65.1	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	64.3	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	76.6	70	45.2%	50	75.1	70	47.4%
60	100.4	100	59.9%	60	100.7	100	59.6%
70	120.4	150	89.6%	70	120.8	150	89.0%
80	135.3	170	96.8%	80	135.7	170	96.8%
85	143.1	180	98.0%	85	143.2	180	97.9%
90	151.1			90	151.9		
93	157.8			93	157.7		
95	163.2			95	163.2		
98	189.2			97	189.8		

Sample UN95-9.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.3				Sample UN95-10.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.9	Residue (ml)	1.0	0	35.3	Residue (ml)	1.0
5	47.4	Loss	0.2%	5	48.0	Loss	0.4%
10	50.6	Recovery	98.8%	10	51.5	Recovery	98.6%
15	53.0	Total Recovery	99.8%	15	53.6	Total Recovery	99.6%
20	55.4			20	55.8		
30	59.6	**Temp. Specificication Limits**		30	60.3	**Temp. Specificication Limits**	
40	64.3	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	64.7	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	71.5	70	49.1%	50	71.1	70	49.2%
60	100.0	100	60.0%	60	97.4	100	60.9%
70	120.7	150	89.1%	70	120.3	150	89.6%
80	133.2	170	96.6%	80	135.4	170	96.7%
85	142.2	180	97.9%	85	142.8	180	97.9%
90	151.7			90	150.9		
93	157.6			93	156.8		
95	163.1			95	162.4		
98	189.8			98	190.0		

Παράρτημα Γ

Δεδομένα αποστάξεων UN95 με TAEE

Sample UN95-2.5%TAEE

Barom. Pressure (Kpa): 102.2

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp. Evap. (°C)
0	36.0
5	50.4
10	54.0
15	57.9
20	61.8
30	69.3
40	79.5
50	92.3
60	108.1
70	122.9
80	136.5
85	143.8
90	151.8
93	157.7
95	162.7
98	192.4

Distillation Results

Residue (ml)	98.0
Loss	1.0%
Recovery	1%
Total Recovery	99%

Temp. Specificication Limits

Temp.(°C)	Evap. Measured
70	30.8%
100	55.0%
150	89.1%
170	96.8%
180	97.8%

Sample UN95-5.0%TAEE

Barom. Pressure (Kpa): 102.2

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp. Evap. (°C)
0	32.5
5	47.2
10	52.5
15	56.5
20	60.4
30	68.9
40	79.2
50	92.3
60	108.5
70	123.8
80	137.3
85	144.5
90	152.3
93	158.5
95	162.9
98	191.3

Distillation Results

Residue (ml)	1.0
Loss	0.8%
Recovery	98.2%
Total Recovery	99.2%

Temp. Specificication Limits

Temp.(°C)	Evap. Measured
70	28.8%
100	54.8%
150	89.0%
170	96.8%
180	97.7%

Sample UN95-7.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1				Sample UN95-10%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	33.2	Residue (ml)	1.0	0	34.1	Residue (ml)	1.0
5	49.6	Loss	0.7%	5	50.2	Loss	0.5%
10	55.3	Recovery	98.3%	10	56.0	Recovery	98.5%
15	59.6	Total Recovery	99.3%	15	60.6	Total Recovery	99.5%
20	63.7			20	64.9		
30	72.6	**Temp. Specificication Limits**		30	74.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	83.4	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	85.2	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	96.0	70	27.2%	50	97.3	70	25.8%
60	109.0	100	53.1%	60	108.9	100	52.3%
70	121.1	150	89.9%	70	119.4	150	90.8%
80	134.7	170	96.5%	80	132.5	170	96.8%
85	142.6	180	97.6%	85	141.0	180	97.9%
90	150.1			90	148.6		
93	156.1			93	154.1		
95	162.5			95	160.5		
98	188.7			98	187.6		

Sample UN95-12.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 101.1				Sample UN95-15.0%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (ºC)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (ºC)**	**Distillation Results**	
0	33.7	Residue (ml)	1.0	0	34.5	Residue (ml)	1.0
5	51.1	Loss	0.4%	5	51.6	Loss	1.2%
10	57.9	Recovery	98.6%	10	58.0	Recovery	97.8%
15	61.9	Total Recovery	99.6%	15	62.9	Total Recovery	98.8%
20	66.2			20	67.6		
30	75.6	**Temp. Specificication Limits**		30	77.1	**Temp. Specificication Limits**	
40	86.1	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	40	87.8	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**
50	97.9	70	24.3%	50	98.5	70	22.7%
60	108.7	100	51.9%	60	108.5	100	51.4%
70	118.6	150	91.0%	70	117.8	150	91.1%
80	130.9	170	96.9%	80	129.4	170	96.6%
85	139.4	180	98.0%	85	138.5	180	97.6%
90	147.6			90	147.3		
93	153.3			93	154.4		
95	160.7			95	161.5		
98	187.4			97	188.7		

Sample UN95-17.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.2				Sample UN95-20.0%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.2	Residue (ml)	1.0	0	34.6	Residue (ml)	1.0
5	53.0	Loss	0.4%	5	53.4	Loss	0.8%
10	59.3	Recovery	98.6%	10	60.4	Recovery	98.2%
15	64.4	Total Recovery	99.6%	15	65.4	Total Recovery	99.2%
20	69.1			20	70.0		
30	78.4	**Temp. Specificication**		30	79.8	**Temp. Specificication**	
40	89.1	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	40	89.9	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**
50	99.6	70	20.9%	50	99.9	70	20.0%
60	108.6	100	50.3%	60	108.4	100	50.1%
70	117.1	150	91.5%	70	116.4	150	91.6%
80	128.3	170	97.1%	80	127.1	170	97.1%
85	137.1	180	97.9%	85	136.3	180	97.9%
90	146.4			90	145.7		
93	153.9			93	153.7		
95	159.8			95	160.0		
98	189.8			98	190.0		

Παράρτημα Δ

Δεδομένα αποστάξεων UN95 με ETOH,ETBE,TAEE

Sample (1)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (2)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	96	2	0	2		96	2	2	0
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**		
0	35.8	Residue (ml)	1.0		0	34.8	Residue (ml)	1.0	
5	46.4	Loss	1.3%		5	44.7	Loss	1.6%	
10	50.1	Recovery	98%		10	48.7	Recovery	97%	
15	53.3	Total Recovery	99%		15	52.0	Total Recovery	98%	
20	56.8				20	55.2			
30	64.9	**Temp. Specificication Limits**			30	63.1	**Temp. Specificication Limits**		
40	76.2	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**		40	73.9	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	
50	90.2	70	34.9%		50	87.5	70	36.8%	
60	106.1	100	56.3%		60	104.0	100	57.8%	
70	121.5	150	88.7%		70	121.6	150	89.3%	
80	135.9	170	96.7%		80	136.4	170	96.7%	
85	143.3	180	97.7%		85	143.7	180	98.0%	
90	151.5				90	151.7			
93	156.9				93	158.6			
95	162.2				95	163.8			
97.3	192.0				97	190.1			

Sample (3)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	96	2	1	1
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	37.0	Residue (ml)	1.0	
5	45.5	Loss	1.5%	
10	49.5	Recovery	97.5%	
15	52.8	Total Recovery	98.5%	
20	56.1			
30	64.1	**Temp. Specificication Limits**		
40	75.1	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	88.9	70	35.8%	
60	104.9	100	57.0%	
70	121.4	150	89.7%	
80	135.9	170	96.9%	
85	143.4	180	98.0%	
90	150.9			
93	156.4			
95	161.6			
97.1	190.2			

Sample (4)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	2	2	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	36.5	Residue (ml)	1.0	
5	45.9	Loss	1.5%	
10	49.8	Recovery	97.5%	
15	53.1	Total Recovery	98.5%	
20	56.5			
30	64.3	**Temp. Specificication Limits**		
40	75.1	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	88.8	70	35.6%	
60	104.3	100	57.4%	
70	120.2	150	89.2%	
80	135.0	170	96.8%	
85	142.5	180	97.7%	
90	150.3			
93	156.8			
95	161.6			
97	191.0			

Sample (5)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	95	3	0	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	36.7	Residue (ml)	1.0	
5	47.1	Loss	0.6%	
10	50.7	Recovery	98.4%	
15	53.4	Total Recovery	99.4%	
20	56.2			
30	64.1	**Temp. Specificication Limits**		
40	75.6	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	89.1	70	35.6%	
60	105.6	100	56.8%	
70	121.7	150	89.5%	
80	135.9	170	96.8%	
85	143.3	180	97.8%	
90	151.4			
93	158.0			
95	162.4			
97.9	191.7			

Sample (6)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	95	3	2	0
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	36.5	Residue (ml)	1.0	
5	45.6	Loss	1.1%	
10	49.1	Recovery	97.9%	
15	51.7	Total Recovery	98.9%	
20	54.1			
30	60.7	**Temp. Specificication Limits**		
40	71.6	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	85.6	70	38.8%	
60	102.6	100	58.6%	
70	120.7	150	89.5%	
80	135.5	170	97.0%	
85	142.6	180	98.3%	
90	150.8			
93	156.4			
95	161.9			
97.4	185.6			

Sample (7)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	95	3	1	1
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	36.7	Residue (ml)	1.0	
5	46.0	Loss	1.2%	
10	49.8	Recovery	97.8%	
15	52.7	Total Recovery	98.8%	
20	55.3			
30	62.1	**Temp. Specificication Limits**		
40	72.9	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	87.3	70	37.5%	
60	103.9	100	57.8%	
70	121.0	150	89.6%	
80	135.6	170	96.8%	
85	143.4	180	97.8%	
90	150.6			
93	158.2			
95	162.7			
97.2	189.6			

Sample (8)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	3	2	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	37.4	Residue (ml)	1.0	
5	46.6	Loss	1.6%	
10	50.3	Recovery	97.4%	
15	53.0	Total Recovery	98.4%	
20	55.8			
30	63.0	**Temp. Specificication Limits**		
40	73.5	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	87.4	70	36.8%	
60	103.3	100	57.9%	
70	119.7	150	90.1%	
80	134.4	170	96.8%	
85	142.2	180	97.8%	
90	149.9			
93	156.8			
95	161.9			
97	190.3			

Sample (9)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	4	0	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	37.7	Residue (ml)	1.0	
5	46.6	Loss	0.9%	
10	50.1	Recovery	98.1%	
15	52.8	Total Recovery	99.1%	
20	54.9			
30	60.6	**Temp. Specificication Limits**		
40	71.8	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	88.0	70	38.7%	
60	105.4	100	57.0%	
70	121.6	150	89.0%	
80	135.7	170	96.8%	
85	143.3	180	97.9%	
90	150.6			
93	157.9			
95	162.4			
98	190.4			

Sample (10)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	4	2	0
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	36.7	Residue (ml)	1.0	
5	45.5	Loss	1.7%	
10	49.1	Recovery	97.3%	
15	51.7	Total Recovery	98.3%	
20	54.0			
30	59.4	**Temp. Specificication Limits**		
40	68.5	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	84.6	70	41.0%	
60	102.5	100	58.6%	
70	120.9	150	89.4%	
80	135.9	170	96.6%	
85	143.2	180	97.9%	
90	150.8			
93	157.6			
95	163.2			
97	188.8			

Sample (11)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	4	1	1
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	34.5	Residue (ml)	1.0	
5	46.2	Loss	0.6%	
10	49.9	Recovery	98.4%	
15	52.4	Total Recovery	99.4%	
20	54.9			
30	60.5	**Temp. Specificication Limits**		
40	71.6	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	87.1	70	38.9%	
60	104.2	100	57.6%	
70	121.3	150	89.6%	
80	135.7	170	96.8%	
85	143.0	180	97.9%	
90	151.0			
93	158.3			
95	162.8			
98	189.5			

Sample (12)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	92	4	2	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	35.7	Residue (ml)	1.0	
5	46.4	Loss	1.6%	
10	50.1	Recovery	97.4%	
15	52.7	Total Recovery	98.4%	
20	55.1			
30	61.3	**Temp. Specificication Limits**		
40	71.5	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	87.1	70	39.0%	
60	103.4	100	58.0%	
70	119.1	150	89.9%	
80	134.2	170	96.7%	
85	142.2	180	97.7%	
90	150.2			
93	157.0			
95	162.1			
97	192.2			

Sample (13)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	5	0	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	35.9	Residue (ml)	1.0	
5	47.3	Loss	0.1%	
10	50.9	Recovery	98.9%	
15	53.3	Total Recovery	99.9%	
20	55.5			
30	59.9	**Temp. Specificication Limits**		
40	66.9	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	84.5	70	42.4%	
60	104.0	100	57.8%	
70	120.8	150	89.2%	
80	135.2	170	96.9%	
85	143.0	180	98.0%	
90	151.4			
93	157.1			
95	161.9			
98	189.5			

Sample (14)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	5	2	0
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	36.8	Residue (ml)	1.0	
5	47.0	Loss	0.3%	
10	50.3	Recovery	98.7%	
15	52.5	Total Recovery	99.7%	
20	54.7			
30	59.4	**Temp. Specificication Limits**		
40	65.5	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	81.0	70	44.0%	
60	101.0	100	59.5%	
70	119.6	150	89.4%	
80	135.1	170	97.1%	
85	142.6	180	97.9%	
90	151.4			
93	156.2			
95	162.0			
98	186.3			

Sample (15)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	5	1	1

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp.Evap. (ºC)
0	36.8
5	47.8
10	51.3
15	53.7
20	55.5
30	60.1
40	66.8
50	82.7
60	102.0
70	120.1
80	135.0
85	142.8
90	150.9
93	158.1
95	162.5
98	188.9

Distillation Results

Residue (ml)	1.0
Loss	0.7%
Recovery	98.3%
Total Recovery	99.3%

Temp. Specificication Limits

Temp.(ºC)	Evap. Measured
70	42.6%
100	58.9%
150	89.1%
170	96.9%
180	97.8%

Sample (16)	UN95 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	91	5	2	2

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp.Evap. (ºC)
0	37.1
5	48.0
10	51.1
15	53.5
20	55.7
30	60.4
40	67.1
50	83.3
60	101.8
70	118.6
80	134.2
85	141.8
90	150.5
93	155.5
95	161.4
98	189.9

Distillation Results

Residue (ml)	1.0
Loss	0.8%
Recovery	98.2%
Total Recovery	99.2%

Temp. Specificication Limits

Temp.(ºC)	Evap. Measured
70	42.6%
100	59.0%
150	89.5%
170	96.8%
180	97.8%

Παράρτημα Ε

Δεδομένα αποστάξεων UN92 με ETBE

Sample UN92Ron (Base) Barom. Pressure (Kpa): 100.7				Sample UN92Ron-2.5%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 100.8			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**	
0	31.1	Residue (ml)	1.0	0	32.0	Residue (ml)	0.9
5	46.5	Loss	0.2%	5	47.5	Loss	0.0%
10	51.2	Recovery	99%	10	52.3	Recovery	99.1%
15	55.0	Total Recovery	100%	15	56.1	Total Recovery	100%
20	58.9			20	60.0		
30	68.2	**Temp. Specificication Limits**		30	69.0	**Temp. Specificication Limits**	
40	80.0	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	79.9	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	94.4	70	31.7%	50	92.7	70	31.0%
60	108.9	100	53.8%	60	106.9	100	55.1%
70	122.5	150	89.5%	70	120.7	150	89.8%
80	136.0	170	97.5%	80	135.1	170	97.7%
85	142.9	180	98.3%	85	140.9	180	98.5%
90	150.7			90	150.4		
93	155.6			93	155.4		
95	160.2			95	159.7		
98	182.8			99	181.2		

Sample UN92Ron-5.0%ETBE

Barom. Pressure (Kpa): 101.5

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp. Evap. (°C)	Distillation Results	
0	31.3	Residue (ml)	1.0
5	45.7	Loss	0.7%
10	51.0	Recovery	98.3%
15	54.8	Total Recovery	99.3%
20	58.7		
30	67.4	**Temp. Specificication Limits**	
40	78.6	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	91.1	70	32.4%
60	104.8	100	56.4%
70	119.4	150	90.4%
80	134.2	170	97.6%
85	141.8	180	98.4%
90	149.5		
93	155.0		
95	159.1		
98	181.2		

Sample UN92Ron-7.5%ETBE

Barom. Pressure (Kpa): 101.5

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp. Evap (°C)	Distillation Results	
0	32.3	Residue (ml)	0.9
5	48.5	Loss	0.0%
10	52.9	Recovery	99.1%
15	56.4	Total Recovery	100.0%
20	59.3		
30	67.6	**Temp. Specificication Limits**	
40	78.5	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	90.7	70	32.6%
60	103.1	100	57.6%
70	117.6	150	90.6%
80	133.4	170	97.8%
85	140.8	180	98.6%
90	149.1		
93	154.5		
95	158.3		
99	180.7		

Sample UN92Ron-10%ETBE				Sample UN92Ron-12.5%ETBE			
Barom. Pressure (Kpa): 101.5				**Barom. Pressure (Kpa): 101.6**			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.1	Residue (ml)	1.0	0	32.6	Residue (ml)	1.0
5	48.7	Loss	0.2%	5	47.4	Loss	0.6%
10	52.8	Recovery	98.8%	10	52.1	Recovery	98.4%
15	56.2	Total Recovery	99.8%	15	56.2	Total Recovery	99.4%
20	60.0			20	59.9		
30	68.1	**Temp. Specificication Limits**		30	68.0	**Temp. Specificication Limits**	
40	77.1	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	77.8	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	88.9	70	32.2%	50	88.8	70	32.3%
60	101.4	100	59.1%	60	99.8	100	60.2%
70	115.7	150	90.7%	70	114.5	150	90.7%
80	132.3	170	97.8%	80	131.7	170	97.6%
85	140.2	180	98.5%	85	137.5	180	98.5%
90	148.8			90	148.8		
93	154.1			93	153.9		
95	158.5			95	158.6		
98	180.6			98	180.1		

Sample UN92Ron-15.0%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.7				Sample UN92Ron-17.5%ETBE Barom. Pressure (Kpa): 101.6			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	33.1	Residue (ml)	1.0	0	34.3	Residue (ml)	1.0
5	48.8	Loss	0.2%	5	50.4	Loss	0.4%
10	52.7	Recovery	98.8%	10	55.1	Recovery	98.6%
15	56.2	Total Recovery	99.8%	15	57.4	Total Recovery	99.6%
20	59.5			20	60.7		
30	67.3	**Temp. Specificication Limits**		30	68.1	**Temp. Specificication Limits**	
40	76.6	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	75.9	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	86.5	70	33.2%	50	85.5	70	32.5%
60	97.8	100	61.8%	60	96.0	100	63.1%
70	112.2	150	91.1%	70	110.4	150	91.3%
80	130.5	170	97.7%	80	129.6	170	97.8%
85	137.3	180	-	85	138.1	180	-
90	148.0			90	147.6		
93	153.1			93	153.6		
95	157.9			95	158.3		
98	178.8			98	178.2		

Sample UN92Ron-20.0%ETBE			
Barom. Pressure (Kpa): 101.6			
Distillation Table			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.1	Residue (ml)	1.0
5	49.1	Loss	0.9%
10	53.7	Recovery	98.1%
15	57.4	Total Recovery	99.1%
20	60.8		
30	68.3	**Temp. Specificication Limits**	
40	76.6	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	84.3	70	32.3%
60	95.1	100	64.2%
70	108.6	150	91.7%
80	127.8	170	97.9%
85	137.3	180	-
90	145.3		
93	152.7		
95	157.9		
98	177.8		

Παράρτημα ΣΤ

Δεδομένα αποστάξεων UN92 με ETOH

Sample UN92Ron (Base) Barom. Pressure (Kpa): 100.7				Sample UN92Ron-1.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.3			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**	
0	31.1	Residue (ml)	1.0	0	33.6	Residue (ml)	1.0
5	46.5	Loss	0.2%	5	44.9	Loss	1.5%
10	51.2	Recovery	99%	10.00	48.7	Recovery	97.5%
15	55.0	Total Recovery	100%	15.00	52.1	Total Recovery	98.5%
20	58.9			20.00	56.3		
30	68.2	**Temp. Specificication Limits**		30.00	65.4	**Temp. Specificication Limits**	
40	80.0	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40.00	77.0	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	94.4	70	31.7%	50.00	91.6	70	34.2%
60	108.9	100	53.8%	60.00	107.2	100	55.2%
70	122.5	150	89.5%	70.00	121.5	150	89.8%
80	136.0	170	97.5%	80.00	135.9	170	97.4%
85	142.9	180	98.3%	85.00	142.9	180	98.2%
90	150.7			90.00	150.3		
93	155.6			93.00	155.5		
95	160.2			95.00	159.7		
98	182.8			97	181.5		

Sample UN92Ron-2.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.3				Sample UN92Ron-3.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.4			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.0	Residue (ml)	1.0	0	34.2	Residue (ml)	1.0
5	43.7	Loss	1.7%	5	43.7	Loss	2.1%
10	47.7	Recovery	97.3%	10	47.6	Recovery	96.9%
15	50.8	Total Recovery	98.3%	15	50.3	Total Recovery	97.9%
20	54.5			20	52.9		
30	64.6	**Temp. Specificication Limits**		30	61.6	**Temp. Specificication Limits**	
40	76.9	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	76.0	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	91.2	70	34.8%	50	91.1	70	36.0%
60	106.9	100	55.6%	60	106.8	100	55.4%
70	121.4	150	89.8%	70	121.0	150	89.6%
80	135.5	170	97.5%	80	135.5	170	97.5%
85	142.4	180	98.3%	85	141.8	180	-
90	150.4			90	150.7		
93	155.6			93	155.3		
95	159.7			95	160.0		
97	180.5			96	179.8		

Sample UN92Ron-4.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.7				Sample UN92Ron-5.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.7			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (ºC)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (ºC)**	**Distillation Results**	
0	33.1	Residue (ml)	1.0	0	33.5	Residue (ml)	1.0
5	43.5	Loss	2.1%	5	45.4	Loss	0.6%
10	47.3	Recovery	96.9%	10	48.5	Recovery	98.4%
15	49.8	Total Recovery	97.9%	15	50.8	Total Recovery	99.4%
20	51.8			20	52.9		
30	57.5	**Temp. Specificication Limits**		30	58.1	**Temp. Specificication Limits**	
40	71.7	**Temp. (ºC)**	**Evap. Measured**	40	72.0	**Temp. (ºC)**	**Evap. Measured**
50	90.0	70	39.2%	50	90.9	70	39.0%
60	105.7	100	56.2%	60	105.9	100	56.1%
70	120.0	150	89.9%	70	120.4	150	89.8%
80	134.2	170	97.8%	80	134.9	170	97.6%
85	141.5	180	-	85	142.2	180	98.3%
90	150.2			90	150.4		
93	155.1			93	155.3		
95	158.8			95	158.9		
97	179.4			98	183.4		

Sample UN92Ron-6.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.7				Sample UN92Ron-7.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.8			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	43.5	Residue (ml)		0	35.2	Residue (ml)	1.0
5	44.9	Loss		5	46.9	Loss	0.9%
10	48.5	Recovery		10	49.6	Recovery	98.1%
15	50.8	Total Recovery		15	51.6	Total Recovery	99.1%
20	52.9			20	54.0		
30	57.9	**Temp. Specificication Limits**		30	58.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	64.3	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	63.7	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	87.3	70	43.5%	50	80.5	70	45.6%
60	105.1	100	56.5%	60	103.6	100	58.0%
70	119.6	150	90.1%	70	119.5	150	90.0%
80	134.1	170	97.7%	80	134.1	170	97.6%
85	142.0	180	98.5%	85	141.7	180	98.3%
90	149.8			90	149.9		
93	155.8			93	155.0		
95	159.9			95	159.1		
98	180.2			98	181.5		

Sample UN92Ron-8.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.8				Sample UN92Ron-9.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.8			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	35.2	Residue (ml)	1.0	0	35.0	Residue (ml)	1.0
5	47.2	Loss	0.9%	5	46.6	Loss	0.5%
10	50.5	Recovery	98.1%	10	50.1	Recovery	98.5%
15	53.1	Total Recovery	99.1%	15	52.1	Total Recovery	99.5%
20	55.0			20	54.1		
30	59.6	**Temp. Specificication Limits**		30	59.0	**Temp. Specificication Limits**	
40	63.7	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	63.8	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	79.4	70	46.1%	50	73.6	70	48.4%
60	102.2	100	59.0%	60	101.8	100	59.1%
70	119.1	150	90.2%	70	118.2	150	90.8%
80	133.7	170	97.6%	80	133.6	170	97.8%
85	141.7	180	98.4%	85	141.5	180	98.5%
90	149.3			90	147.7		
93	155.4			93	154.7		
95	159.6			95	159.1		
98	181.0			98	181.3		

Sample UN92Ron-10.0%ETOH Barom. Pressure (Kpa): 101.9			
Distillation Table			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.4	Residue (ml)	1.0
5	45.6	Loss	1.7%
10	49.6	Recovery	97.3%
15	52.1	Total Recovery	98.3%
20	54.2		
30	59.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	64.2	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	69.7	70	50.8%
60	99.2	100	60.3%
70	117.7	150	90.3%
80	132.9	170	97.8%
85	140.9	180	-
90	149.4		
93	154.9		
95	159.1		
97	180.0		

Παράρτημα Z

Δεδομένα αποστάξεων UN92 με TAEE

Sample UN92Ron (Base) Barom. Pressure (Kpa): 100.7				Sample UN92Ron-2.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.2			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**	
0	31.1	Residue (ml)	1.0	0	32.8	Residue (ml)	1.0
5	46.5	Loss	0.2%	5	47.1	Loss	1.1%
10	51.2	Recovery	99%	10	52.7	Recovery	97.9%
15	55.0	Total Recovery	100%	15	56.9	Total Recovery	99%
20	58.9			20	61.1		
30	68.2	**Temp. Specificication Limits**		30	70.4	**Temp. Specificication Limits**	
40	80.0	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	82.6	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	94.4	70	31.7%	50	96.4	70	29.6%
60	108.9	100	53.8%	60	109.3	100	52.7%
70	122.5	150	89.5%	70	121.5	150	89.8%
80	136.0	170	97.5%	80	134.7	170	97.8%
85	142.9	180	98.3%	85	142.0	180	98.6%
90	150.7			90	150.4		
93	155.6			93	155.6		
95	160.2			95	159.1		
98	182.8			98	181.7		

Sample UN92Ron-5.0%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.2				Sample UN92Ron-7.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap. (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	32.9	Residue (ml)	1.0	0	33.7	Residue (ml)	1.0
5	48.1	Loss	0.8%	5	48.6	Loss	1.7%
10	53.9	Recovery	98.2%	10	55.1	Recovery	97.3%
15	58.4	Total Recovery	99.2%	15	60.0	Total Recovery	98.3%
20	62.5			20	64.1		
30	72.1	**Temp. Specificication Limits**		30	73.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	84.1	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	84.4	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	97.2	70	28.0%	50	96.9	70	26.8%
60	109.0	100	52.1%	60	108.3	100	52.5%
70	120.0	150	90.9%	70	118.7	150	90.7%
80	133.6	170	97.6%	80	131.9	170	97.9%
85	141.7	180	98.3%	85	139.9	180	-
90	149.4			90	148.4		
93	155.1			93	154.6		
95	159.5			95	158.3		
98	181.8			97	178.9		

Sample UN92Ron-10%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1				Sample UN92Ron-12.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	35.1	Residue (ml)	1.0	0	34.0	Residue (ml)	1.0
5	48.3	Loss	1.7%	5	49.6	Loss	1.6%
10	54.7	Recovery	97.3%	10	56.3	Recovery	97.4%
15	59.5	Total Recovery	98.3%	15	61.2	Total Recovery	98.4%
20	63.9			20	65.9		
30	73.6	**Temp. Specificication Limits**		30	76.1	**Temp. Specificication Limits**	
40	85.4	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**	40	87.6	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	97.7	70	26.4%	50	99.2	70	24.2%
60	108.8	100	52.0%	60	108.3	100	50.8%
70	119.1	150	90.4%	70	117.3	150	91.9%
80	132.0	170	97.7%	80	129.5	170	97.3%
85	140.2	180	98.6%	85	137.9	180	98.3%
90	149.3			90	147.5		
93	153.3			93	152.4		
95	158.1			95	158.3		
97	180.4			97	185.9		

Sample UN92Ron-15.0%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1				Sample UN92Ron-17.5%TAEE Barom. Pressure (Kpa): 102.1			
Distillation Table				**Distillation Table**			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (ºC)**	**Distillation Results**		**Vol. (v/v)**	**Temp. Evap (ºC)**	**Distillation Results**	
0	34.9	Residue (ml)	1.0	0	35.0	Residue (ml)	1.0
5	51.9	Loss	1.4%	5	52.1	Loss	1.5%
10	59.0	Recovery	97.6%	10	59.2	Recovery	97.5%
15	64.2	Total Recovery	98.6%	15	64.4	Total Recovery	98.5%
20	68.9			20	69.3		
30	78.9	**Temp. Specificication Limits**		30	79.5	**Temp. Specificication Limits**	
40	89.8	**Temp. (ºC)**	**Evap. Measured**	40	90.4	**Temp. (ºC)**	**Evap. Measured**
50	99.3	70	21.1%	50	100.5	70	20.7%
60	108.1	100	50.7%	60	108.2	100	49.5%
70	116.1	150	91.2%	70	115.7	150	92.3%
80	127.5	170	97.7%	80	125.6	170	97.9%
85	136.5	180	-	85	134.0	180	-
90	147.5			90	145.1		
93	153.3			93	151.4		
95	155.8			95	155.3		
97	179.9			97	178.2		

Sample UN92Ron-20.0%TAEE
Barom. Pressure (Kpa): 102.1

Distillation Table			
Vol. (v/v)	**Temp. Evap (°C)**	**Distillation Results**	
0	34.8	Residue (ml)	1.0
5	52.5	Loss	1.2%
10	59.9	Recovery	97.8%
15	65.6	Total Recovery	98.8%
20	70.6		
30	81.2	**Temp. Specificication Limits**	
40	91.8	**Temp. (°C)**	**Evap. Measured**
50	101.1	70	19.4%
60	108.2	100	48.5%
70	115.0	150	92.1%
80	125.1	170	97.8%
85	134.2	180	-
90	145.5		
93	152.0		
95	156.5		
97	179.0		

Παράρτημα Η

Δεδομένα αποστάξεων UN92 με ETOH,ETBE,TAEE

Sample (1)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (2)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	96	2	0	2		96	2	2	0
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**		
0	33.4	Residue (ml)	1.0		0	33.8	Residue (ml)	1.0	
5	44.7	Loss	0.5%		5	44.3	Loss	1.2%	
10	48.1	Recovery	98.5%		10	48.0	Recovery	97.8%	
15	50.8	Total Recovery	99.5%		15	50.9	Total Recovery	98.8%	
20	54.4				20	54.0			
30	64.6	**Temp. Specificication Limits**			30	63.1	**Temp. Specificication Limits**		
40	78.1	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**		40	76.2	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	
50	93.4	70	34.3%		50	91.0	70	35.4%	
60	107.5	100	54.6%		60	105.6	100	56.1%	
70	120.4	150	90.8%		70	120.2	150	89.9%	
80	134.1	170	97.7%		80	134.9	170	97.6%	
85	141.6	180	98.3%		85	142.1	180	98.3%	
90	148.8				90	150.3			
93	155.3				93	156.1			
95	160.2				95	161.0			
98.1	182.2				97.4	180.3			

Sample (3)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	96	2	1	1

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp.Evap. (ºC)	Distillation Results	
0	35.2	Residue (ml)	1.0
5	45.7	Loss	0.1%
10	48.8	Recovery	98.9%
15	51.6	Total Recovery	99.9%
20	54.7		
30	63.9	**Temp. Specificication Limits**	
40	77.3	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**
50	91.9	70	34.6%
60	106.4	100	55.4%
70	119.8	150	90.7%
80	134.4	170	97.5%
85	141.9	180	98.6%
90	149.0		
93	155.2		
95	160.2		
98.5	180.7		

Sample (4)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	2	2	2

Distillation Table

Vol. (v/v)	Temp.Evap. (ºC)	Distillation Results		
0	34.3	Residue (ml)	1.0	
5	45.6	Loss	0.3%	
10	49.2	Recovery	98.7%	
15	52.2	Total Recovery	99.7%	
20	55.4			
30	64.8	**Temp. Specificication Limits**		
40	77.9	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	92.3	70	34.3%	
60	106.0	100	55.6%	
70	119.1	150	90.3%	
80	133.7	170	97.7%	
85	141.5	180	98.5%	
90	149.0			
93	155.5			
95	160.5			
98.3	180.5			

Sample (5)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (6)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	95	3	0	2		95	3	2	0
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**		
0	35.2	Residue (ml)	1.0		0	35.0	Residue (ml)	1.0	
5	45.2	Loss	0.6%		5	45.3	Loss	0.9%	
10	48.4	Recovery	98.4%		10	48.8	Recovery	98.1%	
15	50.8	Total Recovery	99.4%		15	51.1	Total Recovery	99.1%	
20	53.1				20	53.4			
30	60.4	**Temp. Specificication Limits**			30	60.1	**Temp. Specificication Limits**		
40	76.4	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**		40	73.3	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	
50	92.9	70	36.3%		50	89.0	70	37.8%	
60	107.1	100	54.8%		60	104.2	100	57.2%	
70	120.4	150	90.2%		70	119.0	150	90.1%	
80	133.9	170	97.6%		80	134.5	170	97.6%	
85	141.4	180	-		85	142.1	180	98.5%	
90	149.7				90	149.9			
93	155.4				93	155.8			
95	159.5				95	160.8			
97.8	179.0				97.7	180.5			

Sample (7)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	95	3	1	1
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	34.9	Residue (ml)	1.0	
5	44.8	Loss	1.4%	
10	48.3	Recovery	97.6%	
15	50.7	Total Recovery	98.6%	
20	53.0			
30	59.8	**Temp. Specificication Limits**		
40	74.4	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	90.9	70	37.4%	
60	105.2	100	56.1%	
70	119.2	150	90.4%	
80	133.3	170	97.8%	
85	141.0	180	-	
90	149.4			
93	154.7			
95	158.8			
97.1	177.4			

Sample (8)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	3	2	2
Distillation Table				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	34.8	Residue (ml)	1.0	
5	45.8	Loss	0.7%	
10	49.5	Recovery	98.3%	
15	52.0	Total Recovery	99.3%	
20	54.3			
30	61.7	**Temp. Specificication Limits**		
40	75.2	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	90.7	70	36.4%	
60	104.9	100	56.4%	
70	118.7	150	90.7%	
80	133.1	170	97.7%	
85	141.2	180	-	
90	147.2			
93	155.3			
95	160.2			
97.8	179.6			

Sample (9)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (10)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	4	0	2		94	4	2	0
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	34.7	Residue (ml)	1.0		0	35.6	Residue (ml)	1.0	
5	45.7	Loss	0.6%		5	45.0	Loss	1.3%	
10	48.8	Recovery	98.4%		10	48.6	Recovery	97.7%	
15	51.0	Total Recovery	99.4%		15	51.0	Total Recovery	98.7%	
20	53.4				20	53.1			
30	58.9	**Temp. Specificication Limits**			30	58.0	**Temp. Specificication Limits**		
40	72.7	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**		40	70.0	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	91.1	70	38.7%		50	87.4	70	40.0%	
60	106.6	100	55.4%		60	103.2	100	57.9%	
70	119.8	150	90.4%		70	118.7	150	90.5%	
80	133.4	170	97.7%		80	133.8	170	97.8%	
85	141.0	180	-		85	141.4	180	-	
90	149.1				90	148.7			
93	154.9				93	155.1			
95	159.0				95	159.7			
97.9	177.3				97.2	178.8			

Sample (11)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (12)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	94	4	1	1		92	4	2	2
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	35.0	Residue (ml)	1.0		0	34.9	Residue (ml)	1.0	
5	46.3	Loss	0.5%		5	46.1	Loss	0.5%	
10	49.2	Recovery	98.5%		10	49.6	Recovery	98.5%	
15	51.4	Total Recovery	99.5%		15	52.0	Total Recovery	99.5%	
20	53.7				20	54.1			
30	59.2	**Temp. Specificication Limits**			30	59.4	**Temp. Specificication Limits**		
40	71.9	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**		40	72.4	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	89.5	70	38.9%		50	89.4	70	38.5%	
60	104.8	100	56.8%		60	104.3	100	56.9%	
70	118.8	150	90.5%		70	118.4	150	90.7%	
80	133.2	170	98.0%		80	132.7	170	97.8%	
85	141.0	180	-		85	140.8	180	-	
90	149.2				90	148.0			
93	154.5				93	154.9			
95	158.8				95	160.0			
98	177.7				98	179.2			

Sample (13)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (14)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	5	0	2		93	5	2	0
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (°C)**	**Distillation Results**		
0	34.9	Residue (ml)	1.0		0	33.7	Residue (ml)	1.0	
5	46.0	Loss	0.5%		5	45.9	Loss	0.6%	
10	49.3	Recovery	98.5%		10	49.4	Recovery	98.4%	
15	51.5	Total Recovery	99.5%		15	51.6	Total Recovery	99.4%	
20	53.9				20	53.9			
30	58.8	**Temp. Specificication Limits**			30	58.3	**Temp. Specificication Limits**		
40	65.7	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**		40	64.3	**Temp.(°C)**	**Evap. Measured**	
50	88.8	70	42.5%		50	84.5	70	43.5%	
60	106.1	100	55.8%		60	102.7	100	58.3%	
70	119.1	150	90.4%		70	118.2	150	90.3%	
80	132.8	170	97.7%		80	133.8	170	97.5%	
85	141.1	180	98.5%		85	141.5	180	-	
90	149.3				90	149.2			
93	154.9				93	155.6			
95	158.5				95	160.5			
98.2	181.1				97.7	178.6			

Sample (15)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)	Sample (16)	UN92 (%)	EtOH (%)	ETBE (%)	TAEE (%)
	93	5	1	1		91	5	2	2
Distillation Table					**Distillation Table**				
Vol. (v/v)	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**			**Vol. (v/v)**	**Temp.Evap. (ºC)**	**Distillation Results**		
0	35.1	Residue (ml)	1.0		0	33.8	Residue (ml)	1.0	
5	46.9	Loss	0.1%		5	46.8	Loss	0.5%	
10	49.8	Recovery	98.9%		10	50.3	Recovery	98.5%	
15	52.1	Total Recovery	99.9%		15	52.7	Total Recovery	99.5%	
20	54.3				20	54.9			
30	59.1	**Temp. Specificication Limits**			30	59.8	**Temp. Specificication Limits**		
40	66.5	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**		40	66.7	**Temp.(ºC)**	**Evap. Measured**	
50	87.5	70	42.2%		50	87.0	70	42.0%	
60	104.0	100	57.3%		60	103.8	100	57.4%	
70	117.7	150	91.1%		70	117.5	150	90.7%	
80	132.2	170	97.8%		80	132.6	170	97.6%	
85	140.2	180	-		85	140.5	180	-	
90	148.2				90	148.8			
93	154.4				93	154.7			
95	159.1				95	160.1			
98.4	177.7				98.2	179.4			