



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών

**Διπλωματική Εργασία:**

Συγκριτική Αξιολόγηση Αιθανόλης και Αιθυλαιθέρων ως  
Συστατικά Ανάμιξης της Βενζίνης

**Σπουδαστής**

Πολιτίδης Νικόλαος

**Επιβλέπων**

Καρώνης Δημήτριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2022**



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Είναι το αποτέλεσμα μίας πενταετούς διαδρομής γεμάτης από γνώσεις και ευχάριστες στιγμές.

Οφείλω αρχικά να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου, καθηγητή Καρόνη Δημήτριο ο οποίος με στήριξε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου και επιδεικνύοντας ειλικρινές ενδιαφέρον μου προσέφερε πολύτιμη και συνεχή καθοδήγηση.

Ευχαριστώ πολύ τις Δρ. Κομιώτου Μαρία και Δρ. Ζαννίκου Υπατία για τις συμβουλές, την υπομονή, την ευχάριστη διάθεση και την υποστήριξή τους. Το Δρ. Αναστόπουλο Γεώργιο και το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου για την επίλυση των όποιων αποριών μου. Τον συμφοιτητή μου Πολυδώρου Άγγελο για την άψογη συνεργασία μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένεια και τους φίλους μου για τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συνδυαστική και συγκριτική επίδραση τριών οξυγονούχων προσθέτων βιολογικής ή ημι-βιολογικής προέλευσης στις ιδιότητες δύο βενζινών βάσης και πιο συγκεκριμένα στην πτητικότητα τους. Τα τρία αυτά πρόσθετα είναι η αλκοόλη βιοαιθανόλη (bio-EtOH) και οι αιθέρες bio-ETBE και bio-TAEE.

Οι βενζίνες βάσης που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από τα διωλιστηριακά κλάσματα Isomate, Dimate, Reformate, FCC Naphtha και Alkylate. Η πρώτη βάση (LRON) έχει αριθμό οκτανίου 93 και η δεύτερη (HRON) 95. Στόχος είναι μετά από την προσθήκη των οξυγονούχων οι αριθμοί οκτανίου τους να αντιστοιχούν σε βενζίνες χαμηλού και υψηλού RON της αγοράς (95 και 98-100 RON αντίστοιχα). Οι δύο αυτές βενζίνες βάσης παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας υπόψη όλες τις προδιαγραφές βενζινών, όπως αυτές ορίζονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228.

Η κύρια διαφορά στη σύστασή τους είναι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα της LRON σε ολεφίνες και η μεγαλύτερη περιεκτικότητα της HRON σε ισοπαραφίνες. Η τάση ατμών τους μετρήθηκε κοντά στο ανώτατο όριο των προδιαγραφών για την καλοκαιρινή περίοδο (60 kPa). Οι καμπύλες απόσταξης τους διαφέρουν κυρίως στην περιοχή του μέσου κλάσματος, όπου η HRON είναι λιγότερο πτητική.

Οι απαιτήσεις αναφορικά με την περιεκτικότητα των βενζινών σε οξυγόνο απαιτούν μέγιστη περιεκτικότητα  $O_2$  3,7% w/w. Αυτή η απαίτηση γίνεται να καλυφθεί από 10% v/v EtOH, ισοδύναμη ποσότητα αιθέρων ή συνδυασμό οξυγονούχων. Η αιθανόλη λόγω των αζεοτρόπων που σχηματίζει με τους υδρογονάνθρακες των βάσεων επιδρά αρνητικά στην πτητικότητα του τελικού μίγματος, αυξάνοντας σημαντικά την τάση ατμών του και δημιουργώντας πλατώ στην καμπύλη απόσταξης. Οι αιθέρες ETBE και TAEE παρασκευάζονται με χρήση αιθανόλης και διωλιστηριακών κλασμάτων, δε σχηματίζουν αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες και έχουν πολύ καλές ιδιότητες ανάμιξης με τη βενζίνη.

Κάθε καύσιμο βάσης αναμίχθηκε αρχικά με καθένα από τα οξυγονούχα πρόσθετα και στη συνέχεια με συνδυασμούς και των τριών. Μέσω των συνδυαστικών μιγμάτων εξετάζονται διάφοροι συνδυασμοί των δύο αιθέρων με αθροιστική περιεκτικότητα 10% v/v για περιεκτικότητες σε αιθανόλη από 1% μέχρι 6%. Η αντίστοιχες περιεκτικότητες σε οξυγόνο κυμαίνονται από 1,8% μέχρι 3,9% w/w. Με αυτό τον τρόπο εξετάζεται η επίδραση των προσθέτων στις δύο βενζίνες βάσης και ταυτόχρονα προσδιορίζονται μίγματα οξυγονούχων που δύναται να χρησιμοποιηθούν στην αγορά.

Η ανάλυση της πτητικότητας των μιγμάτων περιλαμβάνει τη μέτρηση της τάσης ατμών, της καμπύλης απόσταξης και των ποσοστών ανάκτησης εξατμιζόμενου μίγματος στους 70, 100 και 150 °C, που προσδιορίζονται από τις τιμές E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub> αντίστοιχα. Οι ιδιότητες αυτές συγκρίνονται μεταξύ των μιγμάτων καθώς και με τις προδιαγραφές που ορίζει το EN 228 για τις βενζίνες κλάσης A που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα τη θερινή περίοδο (1/Μαΐου-30/Σεπτεμβρίου), κατά την οποία πραγματοποιήθηκε η ανάλυση.

Η προσθήκη αιθανόλης προκάλεσε αύξηση της τάσης ατμών άνω των επιτρεπόμενων ορίων, ενώ ο η προσθήκη αιθέρων τη μείωσε. Στα συνδυαστικά μίγματα, η επίδραση της αιθανόλης μετριάστηκε από τους αιθέρες. Στην περίπτωση της LRON μειώθηκε σε τιμές εντός επαναληψιμότητας της μεθόδου σε σχέση με τις προδιαγραφές, ενώ στην HRON σε τιμές εντός προδιαγραφών για τα πλουσιότερα σε οξυγόνο μίγματα. Η τάση ατμών της HRON εμφάνισε εκτός ορίων μέγιστα στην τάση ατμών για περιεκτικότητες αιθανόλης 3% και 4%v/v. Η μικρή αυτή διαφοροποίηση οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των δύο βάσεων και κατ' επέκταση στις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις τους με την αλκοόλη. Συνυπολογίζοντας το waiver για την τάση ατμών που περιέχεται στο EN 228, σύμφωνα με το οποίο αυξάνονται τα επιτρεπτά όρια τάσης ατμών σε σχέση με την περιεκτικότητα σε EtOH, όλα τα συνδυαστικά μίγματα που εξετάστηκαν είναι εντός προδιαγραφών.

Όσον αφορά τις καμπύλες απόσταξης, τα μίγματα με αιθανόλη παρουσιάζουν πλατώ που οφείλονται στα σχηματιζόμενα αζεότροπα, κατά τα οποία μεγάλες ποσότητες του μίγματος εξατμίζονται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Οι αιθέρες μειώνουν την πτητικότητα πριν το σημείο βρασμού τους (73 °C για τον ETBE, 102 °C για τον TAEΕ), ενώ την αυξάνουν μετά από αυτό. Στα συνδυαστικά μίγματα, η επίδραση των αιθέρων συνέβαλε σε εξισορρόπηση της αύξησης πτητικότητας μέσου κλάσματος που προκαλεί η αιθανόλη. Αυτό οφείλεται τόσο στα σημεία βρασμού τους, όσο και στη δυνατότητά τους να σχηματίζουν οι ίδιοι αζεότροπα με την αιθανόλη, αποτρέποντας έτσι το σχηματισμό τέτοιων δεσμών ανάμεσα στην EtOH και τα συστατικά των βάσεων. Μέσω της συνδυαστικής χρήσης των προσθέτων και με λίγες μόνο εξαιρέσεις, τα υπό εξέταση μίγματα εμφάνισαν τιμές E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub> σύμφωνες με αυτές που ορίζουν οι προδιαγραφές.

Οι διαφορές ανάμεσα στους αιθέρες οφείλονται κυρίως στα διαφορετικά σημεία βρασμού τους. Ο ETBE μειώνει λιγότερο την τάση ατμών και τις πτητικότητες μετώπου και μέσου κλάσματος. Η σύγκρισή τους δεν μπορεί να είναι απόλυτη αλλά μόνο σχετική και η επιλογή ενός έναντι του άλλου πρέπει να στηρίζεται στις προϋπάρχουσες ιδιότητες του μίγματος και στις παραγωγικές δυνατότητες του διωλιστηρίου.

Μέσα από αυτή την εργασία γίνεται εμφανές πως πολλοί συνδυασμοί αιθανόλης και αιθέρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βενζίνες βάσης υψηλής τάσης ατμών με αποτέλεσμα μίγματα που πληρούν τα όρια που τίθενται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, ακόμη και για τη θερινή περίοδο. Προκύπτει επίσης πως οι ETBE και TAEΕ αποτελούν ένα πολύ καλό μέσο αντιστάθμισης των αρνητικών επιδράσεων της αλκοόλης στη βενζίνη, βοηθώντας παράλληλα στη αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο.

## Λέξεις Κλειδιά

Αιθανόλη

ΕΤΒΕ

Αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας

ΤΑΕΕ

Αιθυλο-τριτοταγής-αμυλαιθέρας

Καμπύλη Απόσταξης

Τάση Ατμών

Αζεότροπο Ελάχιστου Σημείου Βρασμού

Πτητικότητα

Μετωπική Πτητικότητα

Πτητικότητα Μέσου Κλάσματος

Πτητικότητα Ουράς

Οξυγονούχα Πρόσθετα Βενζίνης

Περιεκτικότητα Οξυγόνου στη Βενζίνη

Δείκτης Ατμόφραξης

## Abstract

This thesis focuses on the comparative and combined effect of three oxygenated additives of biological or semi-biological origin on the properties of two base gasolines, mainly on their volatility. These three additives are bioethanol (bio-EtOH), bio-ETBE and bio-TAEE.

The two base gasolines were prepared by blending the refinery fractions Isomate, Dimate, Reformate, FCC Naphtha and Alkylate. The first base (LRON) has a RON equal to 93 and the second (HRON) equal to 95. After the addition of the oxygenates, these octane numbers will be equal to those of low and high RON gasolines on the market (95 and 98-100 respectively). The two base gasolines were prepared taking into account all the specifications in accordance to the European standard EN 228.

The main difference of these base gasolines is the higher content of olefins in LRON and the higher content of iso-paraffins in HRON. Their vapor pressures were close to the upper limit of the specifications for the summer period in Greece (60 kPa). Their distillation curves differ mainly on the middle fraction region, where HRON is less volatile.

The maximum oxygen content required by EN 228 is equal to 3,7%w/w. This requirement can be met by 10%v/v EtOH, an equivalent amount of ethers or a combination of oxygenates. Ethanol, due to the azeotropes it forms with the hydrocarbons present in the base gasolines, has a negative effect on their mixture volatility, significantly increasing vapor pressure and forming plateaus in the distillation curve. ETBE and TAEE, which are made with ethanol and refinery fractions, do not form azeotropes with hydrocarbons and have very good blending properties with gasoline.

Firstly, mixtures of each base with each oxygenate are studied. Afterwards, each base is mixed with combinations of all three additives. Various combinations of the two ethers totaling 10% v/v of every mixture are studied alongside ethanol contents ranging from 1 to 6%v/v. The corresponding oxygen contents range from 1,8% to 3,9%w/w. Through this process, the effect of the additives on the two bases is examined, while simultaneously identifying mixtures of oxygenates that can be used on the market.

The volatility analysis of the mixtures includes the measurement of their vapor pressure, distillation curve and evaporated recovery rates at 70 °C, 100 °C and 150 °C ( $E_{70}$ ,  $E_{100}$  and  $E_{150}$  respectively). These properties are compared between the blends and with the specifications set by EN 228 for class A gasoline, which is used in Greece during the summer period (1/May-30/September), during which the analysis was carried out.

The addition of ethanol increased vapor pressure above the permissible limits, while the addition of ethers decreased it. In the mixtures where oxygenate combinations were used, the effect of ethanol was mitigated by the ethers. In the case of LRON, it decreased to within repeatability limits relative to the specifications, while for HRON it decreased to within the specification limits. The HRON mixtures showcased maxima in vapor pressure for ethanol contents of 3% and 4% v/v which were over the specification limits. This slight difference is a result of the different composition the

two bases have and thus their different interactions with ethanol. Taking into account the waiver contained in EN 228, according to which the permissible vapor pressure limits are increased in relation to EtOH content, all the combination blends tested comply with the specifications.

Regarding distillation curves, the mixtures containing ethanol exhibited plateaus due to the formation of azeotropes, during which large quantities of the mixture evaporate at specific temperatures. Ethers reduce volatility prior to their boiling point (73 °C for ETBE and 102 °C for TAEE) and increase it afterwards. In the combined mixtures, ethers helped counteract the increase of mid-fraction volatility caused by ethanol. This effect is a result of their boiling points and their ability to form azeotropes with ethanol themselves, thus preventing the formation of such bonds between EtOH and the base components. Through the combined use of the additives and with a few exceptions, the mixtures under consideration exhibited E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> and E<sub>150</sub> values in accordance with the specifications.

The differences between the ethers are mainly a result of their different boiling points. ETBE has less of an effect on the vapor pressure and the volatilities of the front and middle fraction. Their comparison cannot be absolute but only relative to the pre-existing properties of the blend and the refinery production potential.

Through this work it is evident that many combinations of ethanol and ethers can be used in high vapor pressure base gasolines resulting in blends that meet the limits set by European standard EN 228, even for the summer season. Furthermore, ETBE and TAEE are both very capable of compensating for the negative effects of alcohol in gasoline, while also aiding in increasing the oxygen content of the blends.



## **Key words**

Ethanol

ETBE

Ethyl tert-butyl ether

TAAE

Tert-amyl ethyl ether

Distillation Curve

Vapor Pressure

Minimum-Boiling Azeotrope

Volatility

Front-end Volatility

Middle Range Volatility

Tail-end Volatility

Oxygenated Gasoline Additives

Gasoline Oxygen Content

Vapor Lock Index

## Περιεχόμενα

1.Ιδιότητες Βενζίνης .....	17
1.1 Αριθμός Οκτανίου (RON,MON) .....	17
1.2 Πτητικότητα.....	18
1.2.1 Τάση ατμών .....	19
1.2.2 Καμπύλη απόσταξης.....	19
1.2.3 Δείκτης Ατμόφραξης (VLI) .....	21
1.3 Λοιπές Ιδιότητες Βενζίνης .....	21
1.3.1 Πυκνότητα .....	21
1.3.2 Σύσταση .....	22
1.3.3 Περιεκτικότητα σε θείο.....	22
1.3.4 Περιεκτικότητα σε νερό.....	22
1.3.5 Θερμογόνος δύναμη.....	22
1.4 Προδιαγραφές βενζίνης .....	22
2. Υδρογονάνθρακες της βενζίνης .....	24
2.1 Παραφίνες.....	24
2.2 Ολεφίνες.....	24
2.3 Αρωματικά .....	25
2.4 Ναφθένια.....	26
3. Κλάσματα βενζίνης.....	27
3.1 FCC Naphtha .....	27
3.2 Reformate.....	28
3.3 Alkylate.....	30
3.4 Dimate.....	31
3.5 Isomate.....	32
4. Πρόσθετα .....	34
4.1 Αιθανόλη.....	34
4.1.1 Χαρακτηριστικά αιθανόλης .....	34
4.1.2 Παραγωγή αιθανόλης μέσω ξηρής άλεσης.....	35
4.1.3 Ανάμιξη αιθανόλης με βενζίνη .....	37
4.2 Χρήση MTBE και αντικατάστασή του από ETBE.....	38
4.3 ETBE.....	39
4.3.1 Παραγωγή ETBE .....	40
4.3.2 Ανάμιξη ETBE με βενζίνη.....	41
4.4 Χρήση TAME και αντικατάστασή του από TAEE .....	42

4.4.1	Ιδιότητες TAME .....	42
4.4.2	Παραγωγή TAME .....	43
4.4.3	Ιδιότητες TAEΕ .....	43
4.4.4	Παραγωγή TAEΕ .....	44
5.	Επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων στην τάση ατμών και στην καμπύλη απόσταξης .....	46
5.1	Αζεοτροπικό μίγμα .....	46
5.2	Επίδραση Αιθανόλης .....	48
5.2.1	Στην καμπύλη απόσταξης .....	48
5.2.2	Στην τάση ατμών .....	49
5.3	Επίδραση ETBE .....	49
5.3.1	Στην τάση ατμών .....	49
5.3.2	Στην καμπύλη απόσταξης .....	50
5.4	Επίδραση αζεοτρόπου αιθανόλης-ETBE .....	51
5.4.1	Στην καμπύλη απόσταξης .....	51
5.4.2	Επίδραση στην τάση ατμών .....	52
5.5	Επίδραση TAEΕ .....	52
6.	Μέθοδοι πειραματικής διαδικασίας .....	53
6.1	Προσδιορισμός τάσης ατμών .....	53
6.2	Προσδιορισμός καμπύλης απόσταξης .....	54
6.3	Προσδιορισμός πυκνότητας .....	56
7.	Παρασκευή βάσεων και επιλογή μιγμάτων βάσεων οξυγονούχων .....	58
7.1	Δωλιστηριακά Κλάσματα .....	58
7.2	Βενζίνες Βάσης .....	60
7.2.1	Παρασκευή Βενζινών Βάσης .....	60
7.2.2	Ιδιότητες Βενζινών Βάσης .....	61
7.3.	Οξυγονούχα Πρόσθετα .....	62
7.3.1	Καθαρισμός TAEΕ .....	62
7.3.2	Περιεκτικότητα προσθέτων σε οξυγόνο .....	63
7.4	Επιλογή Μιγμάτων Βενζίνης Βάσης-Οξυγονούχων .....	64
8.	Επίδραση οξυγονούχων στην τάση ατμών .....	67
8.1	Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην τάση ατμών .....	67
8.1.1	Επίδραση στην LRON .....	67
8.1.2	Επίδραση στην HRON .....	68
8.2	Επίδραση συνδυασμού οξυγονούχων στην τάση ατμών .....	69

8.2.1 Επίδραση στην LRON .....	69
8.2.2 Επίδραση στην HRON.....	72
8.3 Σύγκριση των δύο βάσεων ως προς τη μεταβολή της τάσης ατμών τους .....	76
9. Επίδραση οξυγονούχων στην καμπύλη απόσταξης.....	76
9.1 Καμπύλες απόσταξης δυαδικών μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχου προσθέτου .....	76
9.1.1 Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-αιθανόλης.....	77
9.1.2 Καμπύλες απόσταξης μίγματος LRON-ETBE .....	77
9.1.3 Καμπύλες απόσταξης μίγματος LRON-TAEE .....	79
9.1.4 Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-αιθανόλης .....	80
9.1.5 Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-ETBE.....	80
9.1.6 Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-TAEE .....	82
9.2 Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων .....	82
9.2.1 Καμπύλες απόσταξης για LRON βάση.....	82
9.2.2 Καμπύλες απόσταξης για HRON βάση .....	87
9.2.3 Σύγκριση προσθήκης αιθέρων πλούσια σε αιθανόλης μίγματα βάσης-αιθανόλης .....	92
9.3 Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με συνδυασμό οξυγονούχων .....	95
9.3.1 Επίδραση αιθανόλης σε συνδυαστικά μίγματα.....	95
9.3.2 Επίδραση αιθέρων στα συνδυαστικά μίγματα .....	97
10. Επίδραση οξυγονούχων στις προδιαγραφές E <sub>70</sub> , E <sub>100</sub> και E <sub>150</sub> .....	100
10.1 Επίδραση μεμονωμένων οξυγονούχων.....	100
10.1.1 Στην LRON.....	100
10.1.2 Στην HRON .....	103
10.2 Επίδραση συνδυασμού οξυγονούχων .....	105
10.2.1 LRON.....	105
10.2.2 Στην HRON .....	109
11. Επίδραση οξυγονούχων στο δείκτη ατμόφραξης .....	113
11.1 Δυαδικών μιγμάτων .....	113
11.2 Μιγμάτων με συνδυασμό οξυγονούχων .....	115
Συμπεράσματα .....	117
Βιβλιογραφία .....	121
Παραρτήματα.....	124
Παράρτημα Α: Συστάσεις κλασμάτων .....	124
Παράρτημα Β: Οξυγονούχα μίγματα HRON .....	126

Παράρτημα Γ: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με συνδυασμό οξυγονούχων .....	127
Επίδραση προσθήκης αιθανόλης σε μίγματα βάσεων με αιθέρες .....	127
Επίδραση μεταβολής αναλογίας αιθέρων σε μίγματα βάσεων και οξυγονούχων .....	133

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Μόριο οκτανίου και κ-επτανίου .....	17
Εικόνα 2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης .....	20
Εικόνα 3: Απεικόνιση της ατμόφραξης στον κινητήρα .....	21
Εικόνα 4: Παραδείγματα ολεφίνων .....	25
Εικόνα 5: Βενζόλιο .....	25
Εικόνα 6: Τυπική μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης .....	27
Εικόνα 7: Τυπική μονάδα αναμόρφωσης .....	29
Εικόνα 8: Τυπική μονάδα αλκυλίωσης με καταλύτη υδροχλωρικό οξύ.....	30
Εικόνα 9: Αντιδράσεις Αλκυλίωσης.....	31
Εικόνα 10: Αντίδραση ολιγομερισμού προπυλενίου προς ισοεξένιο .....	31
Εικόνα 11: Προϊόντα Dimerization .....	31
Εικόνα 12: Τυπική μονάδα παραγωγής Dimate .....	32
Εικόνα 13: Τυπική διεργασία ισομερισμού .....	33
Εικόνα 14: Τυπικός κύκλος ζωής αιθανόλης.....	36
Εικόνα 15: Περιβαλλοντικά προβλήματα χρήσης αιθανόλης .....	38
Εικόνα 16: Διεργασία παραγωγής ETBE .....	41
Εικόνα 17: Αντιδράσεις παραγωγής TAME.....	43
Εικόνα 18: Αντιδράσεις παραγωγής TAEΕ .....	44
Εικόνα 19: Διεργασία παραγωγής TAEΕ .....	45
Εικόνα 20: Παράπλευρη παραγωγή THEE κατά την παραγωγή TAEΕ.....	45
Εικόνα 21: Παράπλευρες αντιδράσεις διμερισμού ολεφινών κατά την παραγωγή TAEΕ .....	45
Εικόνα 22: Αζεότροπο μεγίστου .....	46
Εικόνα 23: Αζεότροπο ελαχίστου .....	47
Εικόνα 24: Αζεότροπο ελάχιστου σημείου βρασμού .....	47
Εικόνα 25: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης και μίγματος βενζίνης-αιθανόλης.....	48
Εικόνα 26: Εξάρτηση τάσης ατμών-συγκέντρωσης αιθανόλης σε μίγμα βενζίνης βάσης-αιθανόλης.....	49
Εικόνα 27: Τάση ατμών σε σχέση με τη σύσταση δυαδικών μιγμάτων αιθανόλης-βενζίνης βάσης και ETBE-βενζίνης βάσης.....	50
Εικόνα 28: Καμπύλες απόσταξης για διαφορετικές αναλογίες βενζίνης βάσης-ETBE .....	51
Εικόνα 29: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων βενζίνης βάσης με αζεότροπα ETBE-EtOH .....	51
Εικόνα 30: Επίδραση της προσθήκης αζεοτροπικού μίγματος ETBE-EtOH στην τάση ατμών βενζίνης βάσης.....	52
Εικόνα 31: MINIVAP VPXpert.....	53
Εικόνα 32: Κατηγορίες δειγμάτων της μεθόδου ASTM D7344.....	54

Εικόνα 33: MINIDIS ADXpert.....	55
Εικόνα 34: Εσωτερικό συσκευής κατάλληλης για την ASTM D7344.....	56
Εικόνα 35: SVM 3000 Stabinger Viscometer.....	57
Εικόνα 36: Διάταξη καθαρισμού TAEΕ μέσω απόσταξης.....	63

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1:Κλάσεις πτητικότητας σύμφωνα με το EN 228 .....	18
Πίνακας 2: Προδιαγραφές βενζινών της ελληνικής αγοράς.....	23
Πίνακας 3: Κυριότερες μετατροπές ισομερισμού.....	32
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αιθανόλης .....	34
Πίνακας 5: Ιδιότητες ETBE .....	39
Πίνακας 6: Ιδιότητες MTBE .....	39
Πίνακας 7: Ιδιότητες TAME.....	42
Πίνακας 8: Τάσεις ατμών C5 ολεφινών στη νάφθα καταλυτική πυρόλυσης .....	42
Πίνακας 9: Ιδιότητες TAEΕ.....	43
Πίνακας 10: Τάση ατμών κλασμάτων .....	58
Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά Απόσταξης Κλασμάτων .....	59
Πίνακας 12: Λοιπές Ιδιότητες Κλασμάτων .....	59
Πίνακας 13: Σύσταση βενζινών βάσης.....	60
Πίνακας 14: Σύσταση βενζίνης βάσης LRON.....	61
Πίνακας 15: Σύσταση βενζίνης βάσης HRON .....	61
Πίνακας 16: Τάση ατμών βάσεων .....	62
Πίνακας 17: Υπολογισμός περιεκτικότητας προσθέτων και οξυγόνο.....	64
Πίνακας 18: Δυαδικά Μίγματα LRON-Οξυγονούχων .....	65
Πίνακας 19: Μίγματα LRON Συνδυασμού Οξυγονούχων.....	65
Πίνακας 20: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης .....	70
Πίνακας 21: Σύγκριση μέσης τιμής τάσης ατμών μιγμάτων LRON-αιθανόλης για παρουσία και απουσία αιθέρων .....	71
Πίνακας 22: Τάση ατμών μιγμάτων LRON-EtOH-Ενός αιθέρα.....	72
Πίνακας 23: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης .....	73
Πίνακας 24: Σύγκριση μέσης τιμής τάσης ατμών μιγμάτων HRON-αιθανόλης για παρουσία και απουσία αιθέρων .....	74
Πίνακας 25: Τάση ατμών μιγμάτων HRON-EtOH-Ενός αιθέρα .....	75
Πίνακας 26: Waiver τάσης ατμών σε σχέση με περιεκτικότητα αιθανόλης.....	76
Πίνακας 27: Τιμές E <sub>x</sub> της βενζίνης βάσης LRON και αντίστοιχες προδιαγραφές ....	100
Πίνακας 28: Τιμές E <sub>x</sub> της βενζίνης βάσης HRON και αντίστοιχες προδιαγραφές....	103
Πίνακας 29: Μέσες τιμές E70 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα LRON-αιθέρων- EtOH .....	105
Πίνακας 30:Τιμές E70 για μίγματα LRON-αιθανόλης με έναν αιθέρα.....	106
Πίνακας 31: Μέσες τιμές E70 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων- EtOH .....	109
Πίνακας 32: Μέσες τιμές E100 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων- EtOH .....	111
Πίνακας 33:Τιμές E100 για μίγματα HRON-αιθανόλης με έναν αιθέρα .....	112
Πίνακας 34: Αναλογίες αιθέρων που εξετάστηκαν σε συνδυασμό με αιθανόλη .....	117
Πίνακας 35: Σύσταση κλάσματος Isomerase .....	124
Πίνακας 36: Σύσταση κλάσματος Alkylate .....	124

Πίνακας 37: Σύσταση κλάσματος Reformate .....	124
Πίνακας 38: Σύσταση κλάσματος FCC Naphtha.....	125
Πίνακας 39: Σύσταση κλάσματος Dimate .....	125
Πίνακας 40: Δυαδικά μίγματα HRON-οξυγονούχων .....	126
Πίνακας 41: Μίγματα HRON-Συνδυασμού Οξυγονούχων .....	126

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Καμπύλες απόσταξης των κλασμάτων της βενζίνης βάσης .....	58
Διάγραμμα 2: Καμπύλες απόσταξης των βενζινών βάσης .....	62
Διάγραμμα 3: Τάση ατμών μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχου .....	67
Διάγραμμα 4: Τάση ατμών μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχου .....	68
Διάγραμμα 5: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης.....	70
Διάγραμμα 6: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης.....	74
Διάγραμμα 7: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-EtOH.....	77
Διάγραμμα 8: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-ETBE .....	78
Διάγραμμα 9: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-TAEE .....	79
Διάγραμμα 10: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-EtOH .....	80
Διάγραμμα 11: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-ETBE.....	81
Διάγραμμα 12: Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-TAEE .....	82
Διάγραμμα 13: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-ενός αιθέρα .....	83
Διάγραμμα 14: Καμπύλες απόσταξης μίγματος LRON-ενός αιθέρα .....	84
Διάγραμμα 15: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 89/10/1%v/v .....	84
Διάγραμμα 16: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 88/10/2%v/v .....	85
Διάγραμμα 17: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 87/10/3%v/v .....	85
Διάγραμμα 18: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 86/10/4%v/v .....	86
Διάγραμμα 19: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 85/10/5%v/v .....	86
Διάγραμμα 20: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 84/10/6%v/v .....	87
Διάγραμμα 21: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-ενός αιθέρα.....	88
Διάγραμμα 22: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-ενός αιθέρα.....	89
Διάγραμμα 23: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 89/10/1%v/v .....	89
Διάγραμμα 24: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 88/10/2%v/v .....	90
Διάγραμμα 25: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 87/10/3%v/v .....	90
Διάγραμμα 26: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 86/10/4%v/v .....	91
Διάγραμμα 27: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 85/10/5%v/v .....	91

Διάγραμμα 28: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 84/10/6%v/v .....	92
Διάγραμμα 29: Συγκριτική επίδραση αιθέρων σε μίγματα βάσεων με 5% αιθανόλη.	93
Διάγραμμα 30: Συγκριτική επίδραση αιθέρων σε μίγματα βάσεων με 6% αιθανόλη.	94
Διάγραμμα 31: Συγκριτική επίδραση αιθέρων σε μίγματα βάσεων .....	94
Διάγραμμα 32: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 10% TAEΕ στο μίγμα.....	95
Διάγραμμα 33: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 10% TAEΕ στο μίγμα.....	96
Διάγραμμα 34: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 1% EtOH.....	98
Διάγραμμα 35: : Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα HRON και 1% EtOH.....	99
Διάγραμμα 36: Μέσες τιμές E70 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα LRON-αιθέρων-EtOH .....	106
Διάγραμμα 37: Τιμές E70 για μίγματα LRON-αιθανόλης με έναν αιθέρα .....	107
Διάγραμμα 38: Μέσες τιμές E70 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων-EtOH .....	110
Διάγραμμα 39: Μέσες τιμές E100 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων-EtOH .....	112
Διάγραμμα 40: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 10% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	127
Διάγραμμα 41: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 2% ETBE και 8% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	128
Διάγραμμα 42: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 4% ETBE και 6% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	128
Διάγραμμα 43: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 6% ETBE και 4% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	129
Διάγραμμα 44: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 8% ETBE και 2% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	129
Διάγραμμα 45: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 10% ETBE στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	130
Διάγραμμα 46: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 10% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	130
Διάγραμμα 47: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 2% ETBE και 8% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	131
Διάγραμμα 48: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 4% ETBE και 6% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	131
Διάγραμμα 49: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 6% ETBE και 4% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	132
Διάγραμμα 50: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 8% ETBE και 2% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	132
Διάγραμμα 51: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 10% ETBE στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης .....	133
Διάγραμμα 52: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 2% EtOH.....	133



Διάγραμμα 53: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 3% EtOH.....	134
Διάγραμμα 54: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 4% EtOH.....	134
Διάγραμμα 55: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 5% EtOH.....	135
Διάγραμμα 56: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 6% EtOH.....	135
Διάγραμμα 57: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα HRON και 2% EtOH.....	136
Διάγραμμα 58: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα HRON και 3% EtOH.....	136
Διάγραμμα 59: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα HRON και 4% EtOH.....	137
Διάγραμμα 60: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα HRON και 5% EtOH.....	137
Διάγραμμα 61: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα HRON και 6% EtOH.....	138

## Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1: Μεταβολή τάσης ατμών με αύξηση περιεκτικότητας αιθανόλης σε μίγματα LRON-αιθέρων .....	69
Γράφημα 2: Μεταβολή τάσης ατμών με μεταβολή αναλογίας αιθέρων σε μίγματα LRON-αιθανόλης.....	71
Γράφημα 3: Μεταβολή τάσης ατμών με αύξηση περιεκτικότητας αιθανόλης σε μίγματα HRON-αιθέρων.....	73
Γράφημα 4: Μεταβολή τάσης ατμών με μεταβολή αναλογίας αιθέρων σε μίγματα HRON-αιθανόλης .....	75
Γράφημα 5: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E70 της LRON .....	100
Γράφημα 6: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E100 της LRON .....	101
Γράφημα 7: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E150 της LRON .....	101
Γράφημα 8: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E70 της HRON .....	103
Γράφημα 9: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E100 της HRON .....	104
Γράφημα 10: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E150 της HRON .....	104
Γράφημα 11: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E70 της LRON .....	105
Γράφημα 12: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E100 της LRON .....	107

Γράφημα 13: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E150 της LRON	108
Γράφημα 14: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E70 της HRON	109
Γράφημα 15: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E100 της HRON	111
Γράφημα 16: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E150 της HRON	113
Γράφημα 17: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στο VLI της LRON	114
Γράφημα 18: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στο VLI της HRON	114
Γράφημα 19: Επίδραση συνδυαστικής προσθήκης οξυγονούχων στο VLI της LRON	115
Γράφημα 20: Επίδραση συνδυαστικής προσθήκης οξυγονούχων στο VLI της HRON	115

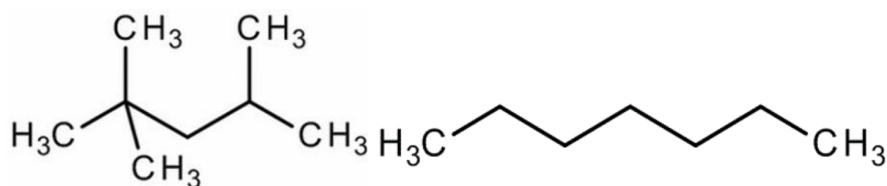
# 1.Ιδιότητες Βενζίνης

## 1.1 Αριθμός Οκτανίου (RON,MON)

Ο αριθμός οκτανίου αποτελεί μία από τις σημαντικότερες, αν όχι τη σημαντικότερη ιδιότητα της βενζίνης. Είναι το μέτρο της αντικροτικότητας του καυσίμου κατά τη χρήση του σε βενζινοκινητήρα, της ικανότητάς του δηλαδή να μην εκρήγνυται κατά την καύση του σε μηχανή εσωτερικής καύσης. Ο αριθμός οκτανίου προσδιορίζεται με δύο μεθόδους και η ονομασία του είναι RON (Research Octane Number) και MON (Motor Octane Number), ανάλογα με ποια χρησιμοποιείται. Η πρώτη αποτελεί καλύτερη ένδειξη για συνθήκες ήπιας οδήγησης, ενώ η δεύτερη για μεταβατικές συνθήκες. Γενικά ισχύει ότι όσο μεγαλύτερος ο αριθμός οκτανίου, τόσο καλύτερη η αντικροτικότητα.

Η διαφορά των δύο αυτών αριθμών οκτανίου ονομάζεται ευαισθησία και είναι χρήσιμη για την πρόβλεψη της αντικροτικότητας της βενζίνης σε μεταβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα. Το μισό του αθροίσματος των RON και MON ονομάζεται Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index,  $AI=(RON+MON)/2$ ) και χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ ως μέρος των προδιαγραφών, έναντι των επιμέρους RON και MON που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη.

Ο RON μετριέται σε πρότυπο κινητήρα CFR και προσδιορίζεται μέσω σύγκρισης της συμπεριφοράς του εξεταζόμενου μίγματος με ένα μίγμα ισοοκτανίου και κανονικού επτανίου, τα οποία έχουν RON 100 και 0 αντίστοιχα. Για παράδειγμα μία βενζίνη 93 RON θα έχει συμπεριφορά όμοια με ένα μίγμα 93% ισοοκτάνιο και 7% κανονικό επτάνιο. Το ισοοκτάνιο (2,2,4-τριμέθυλοπεντάνιο) αποτελεί μία διακλαδισμένη παραφίνη και υδρογονάνθρακες με παρόμοιο με αυτό μορφή αναμένεται να έχουν υψηλό αριθμό οκτανίου. Το κανονικό επτάνιο είναι μία ευθεία παραφίνη και υδρογονάνθρακες που έχουν παρόμοια με αυτό μορφή εμφανίζουν πολύ χαμηλό RON.



Εικόνα 1: Μόριο οκτανίου και κ-επτανίου

Σημειώνεται πως ορισμένες ενώσεις έχουν RON μεγαλύτερο του 100. Αυτές είναι κυρίως αρωματικοί υδρογονάνθρακες ή πρόσθετα που αναμιγνύονται με τη βενζίνη βάσης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της. Για τη μέτρηση του αριθμού οκτανίου αυτών των ουσιών γίνεται σύγκριση της συμπεριφοράς τους με μίγματα ισοοκτανίου και τετρααιθυλιούχου μολύβδου.

Κατά κύριο λόγο στην αγορά υπάρχουν δύο κατηγορίες βενζίνης: 100 και 95 RON.

Για την καλύτερη κατανόηση της σημασίας του αριθμού οκτανίου είναι απαραίτητη η αναφορά στο χτύπημα που μπορεί να εμφανιστεί στον κινητήρα:

Το χτύπημα του κινητήρα είναι ένα ανώμαλο φαινόμενο καύσης, εξαρτώμενο από πολύπλοκες φυσικές και χημικές διεργασίες που συνδέονται με το σχεδιασμό του κινητήρα και τις συνθήκες λειτουργίας.

Στην κανονική καύση, μετά την ανάφλεξη, το μίγμα αέρα/καυσίμου σε κάθε κύλινδρο του κινητήρα παράγει ομαλή και ομοιογενή καύση. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν το μέτωπο της φλόγας σαρώνει το θάλαμο καύσης, το άκαυστο μέρος του καυσίμου υφίσταται αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της συμπίεσης, με αποτέλεσμα το μίγμα «εκρήγνυται» με την απότομη αύξηση της πίεσης.

Το έμβολο, αντί να δέχεται ομοιόμορφη πίεση, υφίσταται ένα ισχυρό στιγμιαίο χτύπημα, στο οποίο δεν ανταποκρίνεται καθώς συνδέεται με έναν κεντρικό άξονα, ο οποίος, με τη σειρά του, συνδέεται με άλλα έμβολα σε διάφορες φάσεις του κύκλου του κινητήρα. Η ξαφνική απελευθέρωση της ενέργειας πυροδότησης στην περιοχή του υπολειπόμενου αερίου προκαλεί διακυμάνσεις πίεσης υψηλής συχνότητας μέσω του θαλάμου καύσης, οι οποίες γίνονται αντιληπτές από το αντί ως έντονος μεταλλικός θόρυβος που ονομάζεται "έκρηξη" ή "χτύπημα".

Η ενέργεια από το καύσιμο που θα μπορούσε να μετατραπεί σε χρήσιμο έργο διαχέεται με τη μορφή κυμάτων πίεσης και αυξάνεται μεταφέροντας θερμότητα στα εξωτερικά μέρη του κινητήρα και στο σύστημα ψύξης. Εκτός από την παραγωγή μεταλλικού ήχου και τη σπατάλη ενέργειας, το παρατεταμένο κτύπημα υπερθερμαίνει τις βαλβίδες, τα μπουζί και τα έμβολα, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής του κινητήρα.

(da Silva, 2005). (Ε.Λόης, 2014)

## 1.2 Πτητικότητα

Η πτητικότητα είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες της βενζίνης, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη δράση της. Δεν προσδιορίζεται μέσω μίας μόνο μέτρησης, αλλά εκφράζεται από το σύνολο των ακόλουθων: καμπύλη απόσταξης, τάση ατμών και δείκτης ατμόφραξης.

Σύμφωνα με το EN 228 η βενζίνη χωρίζεται σε 6 κλάσεις πτητικότητας, οι οποίες έχουν διαφορετικές τάσεις ατμών και E<sub>70</sub>, ενώ επίσης ορίζονται τα E<sub>100</sub>, E<sub>150</sub>, τελικό σημείο βρασμού και υπόλειμμα απόσταξης. Οι τιμές E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub> αντιστοιχούν στο ποσοστό καυσίμου που ανακτήθηκε από την απόσταξη στους 70,100 και 150 °C.

Πίνακας 1:Κλάσεις πτητικότητας σύμφωνα με το EN 228

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

Στην Ελλάδα η βενζίνη ανήκει στην κλάση C για τη χειμερινή περίοδο (1/Οκτωβρίου-30/Απριλίου) και στην κλάση A για την καλοκαιρινή περίοδο (1/Μαΐου-30/Σεπτεμβρίου).

Ακολουθεί αναφορά στις παραμέτρους της πτητικότητας που σχετίζονται με τις προδιαγραφές, δηλαδή την τάση ατμών και την καμπύλη απόσταξης. (Κομιώτου, 2021)

### 1.2.1 Τάση ατμών

Η τάση ατμών ενός υγρού είναι η πίεση που ασκούν οι υδρατμοί του στην επιφάνεια του υγρού όταν ατμοί και υγρό βρίσκονται σε ισορροπία σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η πίεση αυτή ασκείται από ένα στρώμα ατμών στην επιφάνεια του υγρού, άρα μεγαλύτερη τάση ατμών συνεπάγεται παχύτερο στρώμα και πιο πτητικό υγρό. ((Petre), 2012)

Εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αύξηση της οποίας οδηγεί σε αύξηση της τάσης ατμών και από τη δύναμη των διαμοριακών δυνάμεων. Ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις καθιστούν λιγότερο πτητικό το υγρό, μειώνοντας την τάση ατμών του. ((Petre), 2012)

Είναι ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά απόδοσης της βενζίνης. Από αυτήν εξαρτάται η εκκίνηση του κινητήρα σε χαμηλή θερμοκρασία, η ικανότητα έγχυσης, ο ρυθμός προθέρμανσης, η πιθανότητα ατμόφραξης και η φθορά της ομάδας κυλίνδρων-εμβόλων. Σημαντική είναι επίσης η επιρροή της στην ποσότητα καυσίμου που εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά και χρήση του. (M.A.Ershov, 2006)

Προβλήματα στη δράση του καυσίμου μπορεί να προκληθούν τόσο από χαμηλές, όσο κι από υψηλές τάσεις ατμών. Η τάση ατμών πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να εξασφαλίζει ομαλή εκκίνηση της μηχανής αλλά όχι τόσο ώστε να συμβάλλει στην εμφάνιση ατμόφραξης ή έντονων απωλειών καυσίμου. ((Petre), 2012)

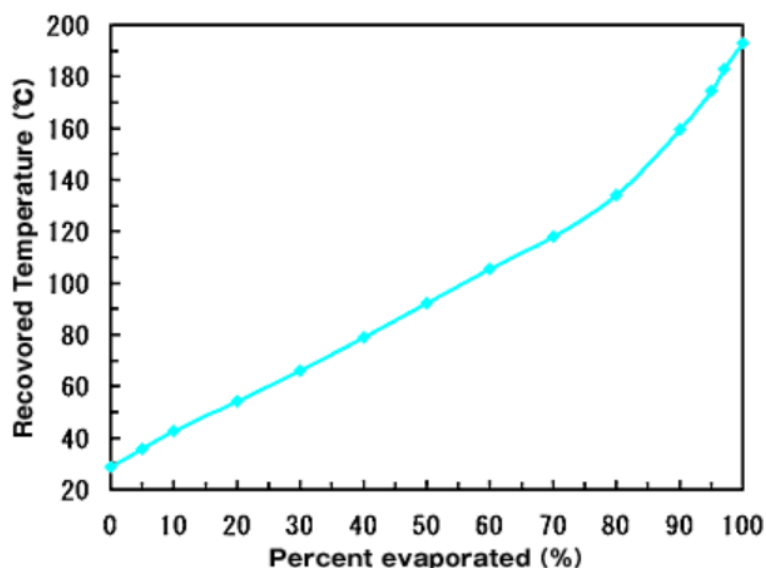
Η τάση ατμών της βενζίνης πρέπει να βρίσκεται εντός των προδιαγραφών που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση ή ο αντίστοιχος οργανισμός για την κάθε χώρα. Οι προδιαγραφές αυτές στην περίπτωση της Ελλάδας αλλάζουν ανάλογα με την εποχή και προσδιορίζουν ένα εύρος στο οποίο πρέπει να ανήκει η τιμή της. Αυτή η διαφοροποίηση οφείλεται στις μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές ανάμεσα στις εποχές του χρόνου. Κατά τη θερινή περίοδο, η βενζίνη απαιτείται να έχει μειωμένη πτητικότητα με στόχο τη πρόληψη ατμόφραξης, τη βελτίωση της θερμής οδηγισιμότητας και τη μείωση της εξάτμισης, η οποία συμβάλλει στην αύξηση της απώλειας καυσίμου και των εκπομπών υδρογονανθράκων. ). Το EN 228 συμπεριλαμβάνει ένα waiver, το οποίο επιτρέπει μεγαλύτερες τιμές τάσης ατμών αυξανόμενης της περιεκτικότητας της βενζίνης σε αιθανόλη. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας το waiver αυτό παρατίθεται στον Πίνακα 26. (Κομιώτου, 2021)

### 1.2.2 Καμπύλη απόσταξης

Η βενζίνη αποτελεί μίγμα πολλών συστατικών με διαφορετικά σημεία βρασμού, τα οποία ενίοτε αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Συνεπώς δεν μπορεί να προσδιοριστεί ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού της βενζίνης, αλλά είναι δυνατή η κατάστρωση μίας καμπύλης απόσταξης, η οποία δείχνει τι ποσοστό του καυσίμου εξατμίζεται σε κάθε θερμοκρασία.

Το EN 228 ορίζει τις ακόλουθες προδιαγραφές για τη βενζίνη όσον αφορά την απόσταξη: E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub>, FBP (τελικό σημείο ζέσεως του καυσίμου), υπόλειμμα απόσταξης.

Μία τυπική καμπύλη απόσταξης έχει την εξής μορφή:



Εικόνα 2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης

Η καμπύλη αυτή χωρίζεται σε 3 μέρη: τη μετωπική πτητικότητα, την πτητικότητα μέσου κλάσματος και την πτητικότητα ουράς, καθένα εκ των οποίων επηρεάζει διαφορετικά τη συμπεριφορά του καυσίμου.

Μετωπική πτητικότητα: αναφέρεται στα συστατικά της βενζίνης που εξατμίζονται πρώτα κι έχουν σημείο βρασμού μέχρι 70 °C. Αυξημένη μετωπική πτητικότητα διευκολύνει την ψυχρή εκκίνηση, ενώ δημιουργεί προβλήματα στη θερμή εκκίνηση, αυξάνει τις απώλειες καυσίμου και ενδέχεται να προκαλέσει ατμόφραξη.

Πτητικότητα μέσου κλάσματος: αναφέρεται στο μεγαλύτερο μέρος του καυσίμου και ελέγχεται από τις προδιαγραφές μέσω των E<sub>70</sub> και E<sub>100</sub>. Αύξηση της πτητικότητας αυτής βελτιώνει την απόδοση του κινητήρα κατά τη διάρκεια θέρμανσής του, μειώνοντας παράλληλα τον απαιτούμενο χρόνο για τη θέρμανση αυτή. Κατά συνέπεια η οικονομία καυσίμου γίνεται καλύτερη για μικρές αποστάσεις, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων λαμβάνει χώρα στο χρονικό διάστημα θέρμανσης κινητήρα, ενώ συνήθως είναι χειρότερη για μεγαλύτερες. Ένα πιθανό πρόβλημα της αυξημένης πτητικότητας μέσου κλάσματος είναι η μεγαλύτερη τάση σχηματισμού πάγου στο καρμπυρατέρ. Αυτό μπορεί να συμβεί επειδή η ψύξη του αυξάνεται όσο μεγαλώνει το ποσοστό εξάτμισης.

Πτητικότητα ουράς: Αναφέρεται στα συστατικά με τα υψηλότερα σημεία βρασμού και ελέγχεται από τις προδιαγραφές E<sub>150</sub>, FBP και Υπόλειμμα Απόσταξης. Η αύξησή της έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη οικονομία καυσίμου σε μεγαλύτερες αποστάσεις, λιγότερες αποθέσεις στον κινητήρα, μικρότερη επιμόλυνση του λιπαντικού λαδιού και περιορισμένες εκπομπές VOCs. (Daniel J. Gaspar, 2019)

(James, 2016) ( Ε.Λόης, 2014)

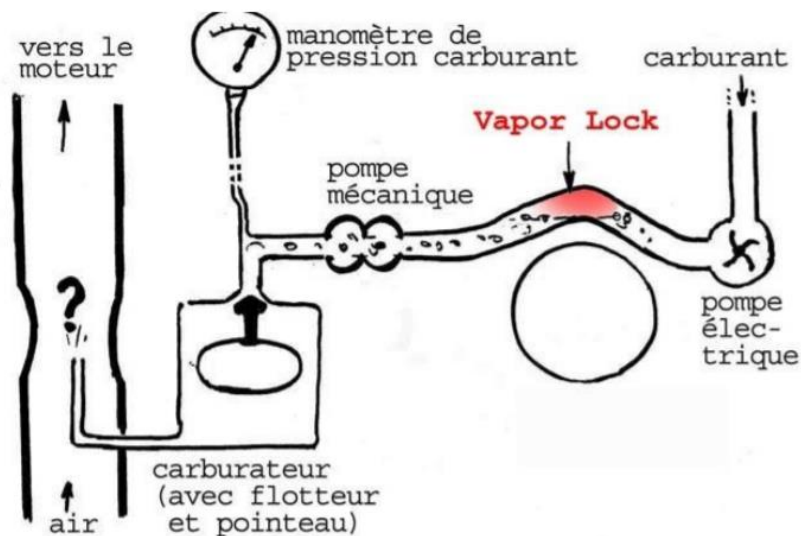
### 1.2.3 Δείκτης Ατμόφραξης (VLI)

Ο δείκτης ατμόφραξης (VLI) προσδιορίζει την ευκολία εμφάνισης ατμόφραξης κατά τη χρήση της βενζίνης και υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$VLI=10 \cdot (\text{Τάση Ατμών}) + 7 \cdot E_{70}.$$

Αποτελεί μέρος των προδιαγραφών για ορισμένες κλάσεις βενζίνης. (Luis Miguel Rodríguez-Antón F. G.-M., 2016)

Η ατμόφραξη είναι το φαινόμενο όπου το καύσιμο εξατμίζεται προτού εισέλθει στο θάλαμο καύσης, έχοντας θερμανθεί από υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή εξαρτημάτων. Το αποτέλεσμα είναι οι δημιουργούμενοι ατμοί να εμποδίζουν εν μέρει ή ολοκληρωτικά την τροφοδοσία καυσίμου. Το πρόβλημα αυτό ήταν συχνότερο σε παλιότερα οχήματα κι έχει μειωθεί σημαντικά με αλλαγές στη μηχανή και αυστηρότερες προδιαγραφές. Ατμόφραξη είναι δυνατό να παρατηρηθεί και στην αντλία μεταφοράς καυσίμου στο όχημα, με αποτέλεσμα σπηλαίωση και απώλεια υγρού.



Εικόνα 3: Απεικόνιση της ατμόφραξης στον κινητήρα

(Κομιώτου, 2021)

### 1.3 Λοιπές Ιδιότητες Βενζίνης

Πέραν της αντικροτικότητας και της πητικότητας, ένα πλήθος επιπλέον ιδιοτήτων είναι σημαντικό για τη σωστή λειτουργία του καυσίμου. Οι κυριότερες εξ αυτών παρουσιάζονται παρακάτω.

#### 1.3.1 Πυκνότητα

Το σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα με καύσιμο λειτουργεί σε ογκομετρική βάση, επομένως η πυκνότητα επηρεάζει την ποσότητα του καυσίμου που εισέρχεται κάθε φορά στο θάλαμο καύσης, καθώς η καύση γίνεται σε βάση μάζας. Οι βενζίνες έχουν συνήθως πυκνότητα ανάμεσα σε 0,72 και 0,78 g/mL. Η πυκνότητα εξαρτάται από τον



τύπο των συστατικών που περιέχονται στη βενζίνη. Οι κυριότεροι υδρογονάνθρακες των μιγμάτων βενζίνης παρατίθενται κατά σειρά αύξουσας πυκνότητας:

Παραφίνες < ολεφίνες < ναφθένια < αρωματικά.

### 1.3.2 Σύσταση

Η συμπεριφορά της βενζίνης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σύστασή της. Αναφορά σε αυτή την επιρροή γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση στο κεφάλαιο 2. Στο σημείο αυτό αναφέρονται τα όρια των προδιαγραφών για τους συνηθέστερους υδρογονάνθρακες των βενζινών.

Περιεκτικότητα σε αρωματικά: Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, το μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε αρωματικά είναι 35% v/v. Οι βασικοί λόγοι για την ύπαρξη αυτού του ορίου είναι περιβαλλοντικοί, καθώς οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζουν αιθανάλη κατά την καύση τους. Ένας ακόμη λόγος είναι η παρουσία βενζολίου, το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό και σχετίζεται με την εμφάνιση λευχαιμίας. Η περιεκτικότητα σε βενζόλιο περιορίζεται σε 1% v/v.

Περιεκτικότητα σε ολεφίνες: Οι ολεφίνες είναι ιδιαίτερα δραστικές και λόγω αυτού συμβάλλουν στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης, ενώ επίσης έχουν μεγάλη τάση οξειδωσης και πολυμερισμού με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας της βενζίνης και το σχηματισμό ανεπιθύμητων κομμιωδών ουσιών.

### 1.3.3 Περιεκτικότητα σε θείο

Το μέγιστο επιτρεπτό όριο σε θείο είναι τα 10 mg/kg, συνεπώς πολλά κλάσματα της βενζίνης υπόκεινται σε αποθείωση πριν τη χρήση τους στο τελικό μίγμα. Η παρουσία αυτής της ουσίας δεν είναι επιθυμητή κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους, αλλά και για πρακτικούς όπως οι αποθέσεις που σχηματίζονται στο θάλαμο καύσης.

### 1.3.4 Περιεκτικότητα σε νερό

Η παρουσία νερού στη βενζίνη δεν είναι επιθυμητή διότι μπορεί να οδηγήσει σε διαβρώσεις και φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας, καθώς και σε προβλήματα σχηματισμού πάγκου στη δικλείδα του εξαεριοτή σε χαμηλές θερμοκρασίες. Είναι επίσης πιθανός ο διαχωρισμός της αιθανόλης από τη βενζίνη σε περίπτωση που αυτή χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο, παρουσία νερού στη βενζίνη βάσης.

### 1.3.5 Θερμογόνος δύναμη

Αποτελεί το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την καύση της μονάδας μάζας του καυσίμου και είναι σημαντική για το βαθμό απόδοσης και την οικονομία καυσίμου. Χωρίζεται σε ανώτερη και κατώτερη θερμογόνο δύναμη, ανάλογα με το αν οι υδρατμοί είναι σε υγρή ή αέρια κατάσταση αντίστοιχα. Κατά τη χρήση της βενζίνης οι υδρατμοί των καυσαερίων βρίσκονται σε αέρια κατάσταση.

(Ε.Λόης, 2014)

## 1.4 Προδιαγραφές βενζίνης

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι προδιαγραφές βενζινών χαμηλού και υψηλού RON, εκτός από τις σχετικές με την πτητικότητα προδιαγραφές που ήδη αναφέρθηκαν:



Πίνακας 2: Προδιαγραφές βενζινών της ελληνικής αγοράς

	<b>95 RON</b>	<b>100 RON</b>
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	720-775	790 max
Θείο (mg/kg) max	10	
Μόλυβδος (mg/l)	5	
RON, min	95	100
MON, min	85	87,5
Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος (3h στους 50 °C)	1	
Υπάρχοντα Κομμιώδη (g/mL) max	5	
Οξειδωτική Σταθερότητα	360	
Βενζόλιο (%v/v) max	1	
Αρωματικά (%v/v) max	35	
Ολεφίνες (%v/v) max	18	
Κινιζαρίνη (mg/L)	3	-
Οξυγόνο (%w/w)	3,7	3,7

## 2. Υδρογονάνθρακες της βενζίνης

Η βενζίνη αποτελείται κατά το μεγαλύτερο μέρος της από ένα μίγμα υδρογονανθράκων, τα οποία απαρτίζουν σχεδόν εξ' ολοκλήρου τη βενζίνη βάσης. Οι κυριότεροι εξ αυτών ανήκουν στις ακόλουθες κατηγορίες κατά σειρά φθίνουσας περιεκτικότητας στη βενζίνη: Παραφίνες, Αρωματικά, Ολεφίνες, Ναφθένια.

Καθεμία από τις παραπάνω ομάδες έχει ξεχωριστές ιδιότητες ενώ το κάθε κλάσμα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της βενζίνης έχει διαφορετική περιεκτικότητα σε αυτές. Είναι επομένως σημαντική η γνώση των ιδιοτήτων τους για την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς του παραγόμενου καυσίμου.

### 2.1 Παραφίνες:

Οι παραφίνες ή αλκάνια αποτελούν κορεσμένους άκυκλους υδρογονάνθρακες με μοριακό τύπο  $C_nH_{2n+2}$ . Εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία όσον αφορά τον αριθμό ατόμων άνθρακα και την περιπλοκότητα της δομής τους, αλλά στη βενζίνη απαντώνται μόνο παραφίνες με 4 έως 12 άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις κανονικές παραφίνες και τις ισοπαραφίνες.

Οι κανονικές παραφίνες (κ-παραφίνες ή κ-αλκάνια) είναι μόρια ευθείας αλυσίδας χωρίς διακλαδώσεις. Κάθε κ-παραφίνη διαφέρει από την προηγούμενη κατά ένα  $-CH_2-$ . Έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες μεταβάλλονται σταδιακά με την προσθήκη ατόμων άνθρακα.

Οι ισοπαραφίνες (ή ισοαλκάνια) είναι μόρια με διακλαδισμένη αλυσίδα, τα οποία εμφανίζουν ισομερή, ενώσεις δηλαδή με ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετικούς δεσμούς. Ο αριθμός των ισομερών μίας παραφίνης αυξάνεται γεωμετρικά με την αύξηση των ατόμων άνθρακα.

Τα αλκάνια έχουν υψηλή θερμογόνο δύναμη, απόρροια της μεγάλης τους περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Προσθέτοντας άτομα άνθρακα στην αλυσίδα, παρατηρείται αύξηση του μοριακού τους βάρους, των σημείων τήξης και βρασμού και της τάσης τους για αυτανάφλεξη.

Η τάση για αυτανάφλεξη είναι πολύ μεγαλύτερη στις κανονικές παραφίνες, γεγονός που τις καθιστά ακατάλληλες για χρήση σε βενζίνη. Αντιθέτως οι ισοπαραφίνες εμφανίζουν μικρή τάση αυτανάφλεξης, άρα καλή αντικροτική συμπεριφορά και κατ' επέκταση μεγάλο αριθμό οκτανίου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς και το ισοοκτάνιο αποτελεί μία ισοπαραφίνη, με πολλές μάλιστα διακλαδώσεις. Έχει διαπιστωθεί ότι ο RON αυξάνεται όσο μικρότερη και πιο διακλαδισμένη είναι η αλυσίδα του υδρογονάνθρακα.

(Sarikos, 2020) (Mohamed A. Fahim, 2010)

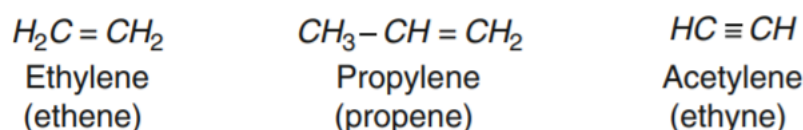
### 2.2 Ολεφίνες

Οι ολεφίνες (ή αλκένια) είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα στο μόριό τους. Οι ολεφίνες δεν υπάρχουν στο αργό πετρέλαιο αλλά δημιουργούνται κατά τις διεργασίες μετατροπής. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις

μονοολεφίνες, οι οποίες έχουν ένα διπλό δεσμό και γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_n$  και τις διολεφίνες, που έχουν δύο διπλούς δεσμούς και γενικό μοριακό τύπο  $C_nH_{n-2}$ .

Τα αλκένια έχουν μικρότερη θερμογόνο δύναμη από τα αλκάνια λόγω της μειωμένης τους περιεκτικότητας σε υδρογόνο, ενώ για τον ίδιο λόγο έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα. Επιπλέον εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση οξειδωσης, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει φραγμούς στα συστήματα του οχήματος έπειτα από αντίδραση με οξυγόνο.

Τα χαρακτηριστικά που κάνουν τα αλκένια επιθυμητά για την παραγωγή βενζίνης είναι η καλή τους αντικροτική ικανότητα, η οποία ενισχύεται από τη μεγαλύτερη αντοχή του διπλού δεσμού σε σχέση με έναν απλό και η ευκολία αντίδρασής τους με μόρια όπως το υδρογόνο, τα αλογόνα, τα υδραλογόνα και το νερό. Η τελευταία ιδιότητα τα καθιστά εξαιρετικά ως τροφοδοσία σε διεργασίες όπως η υδρογόνωση, ο πολυμερισμός και η αλκυλίωση, οι οποίες παράγουν κλάσματα υψηλής ποιότητας. Οι κυριότερες ολεφίνες που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το ακετυλένιο.

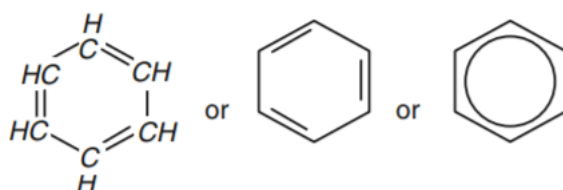


Εικόνα 4: Παραδείγματα ολεφίνων

(Sarikos, 2020)

### 2.3 Αρωματικά

Τα αρωματικά είναι ακόρεστες κυκλικές ουσίες με έναν τουλάχιστον δακτύλιο βενζολίου. Το βενζόλιο έχει 3 διπλούς δεσμούς και η ιδιαίτερη κατανομή ηλεκτρονίων σε αυτό το καθιστά πολύ σταθερό.



Εικόνα 5: Βενζόλιο

Το αργό πετρέλαιο περιέχει διαφορετικούς τύπους αρωματικών σε κάθε κλάσμα του. Τα βαρύτερα κλάσματα περιέχουν αρωματικά με πολλούς δακτυλίους στο μόριό τους, τα οποία είναι κατά βάση ανεπιθύμητα καθώς προκαλούν επικαθίσεις στους καταλύτες, ενώ επίσης δημιουργούν κωκ. Στα ελαφρύτερα κλάσματα απαντώνται μονοαρωματικά, μόρια δηλαδή με ένα μόνο βενζόλιο και έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες, κυρίως αλκύλια ή υδρογονάνθρακες.

Παρά την ύπαρξη διπλών δεσμών στο μόριό τους, τα αρωματικά δεν αντιδρούν με ουσίες με την ίδια ευκολία με τα αλκένια, είναι δηλαδή σταθερότερα των υπόλοιπων υδρογονανθράκων. Η κυκλική διάταξη και οι διπλοί δεσμοί τους προσφέρουν μεγάλη αντικροτική ικανότητα.

Η ύπαρξη ορίου στη χρήση αρωματικών (ιδίως του βενζολίου) οφείλεται στο ότι είναι καρκινογόνα, εύκολα διαλυτά και διαβρωτικά για το σύστημα καυσίμου.

(Sarikos, 2020)

#### **2.4 Ναφθένια**

Τα ναφθένια (ή κυκλοαλκάνια) αποτελούν κορεσμένους υδρογονάνθρακες με τουλάχιστον ένα δακτύλιο στο μόριό τους. Ο γενικός μοριακός τύπος τους είναι  $C_nH_{2n}$ . Παρά τον ίδιο μοριακό τύπο με τα αλκένια, έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και σημείο βρασμού. Τα πιο συνήθη ναφθένια στο αργό πετρέλαιο έχουν 5 ή 6 άτομα άνθρακα κι έχουν συνήθως αλκύλια ως υποκαταστάτες. Στα βαρύτερα κλάσματα του πετρελαίου υπάρχουν και ναφθένια με περισσότερους των ενός δακτυλίων.

Η αντικροτική τους συμπεριφορά είναι ικανοποιητική, άρα μπορούν να αποτελέσουν συστατικά βενζίνης, ενώ η θερμογόνος δύναμή τους είναι μικρότερη των αλκενίων αλλά μεγαλύτερη των αρωματικών.

(Sarikos, 2020)

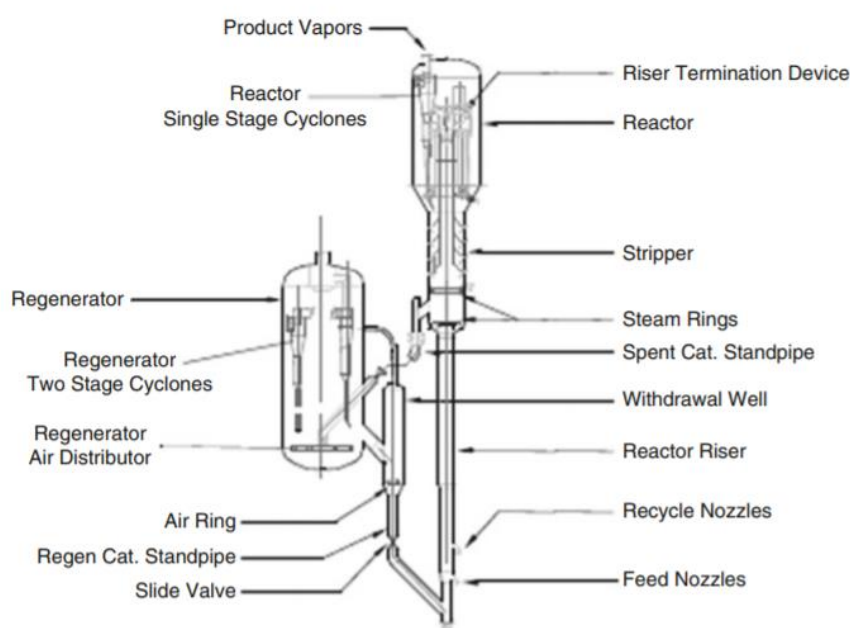
### 3. Κλάσματα βενζίνης

Η βενζίνη αποτελεί ένα μίγμα διαφόρων κλασμάτων που προκύπτουν από τη διύλιση του αργού πετρελαίου. Ακολουθεί περιγραφή της διαδικασίας παραγωγής των κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

#### 3.1 FCC Naphtha

Η νάφθα του FCC παράγεται μέσω του Fluid-Catalytic Cracking (καταλυτική πυρόλυση). Η διαδικασία αυτή αποτελεί μία από τις σημαντικότερες στην επεξεργασία του πετρελαίου κι έχει ως βασικό στόχο τη μετατροπή βαρέων συστατικών που προκύπτουν από την ατμοσφαιρική απόσταξη και την απόσταξη υπό κενό (vacuum και ατμοσφαιρικό gasoil) σε αέρια, cycle oil και νάφθα κατάλληλη για την παραγωγή βενζίνης

Μία τυπική σύγχρονη μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης έχει την εξής μορφή:



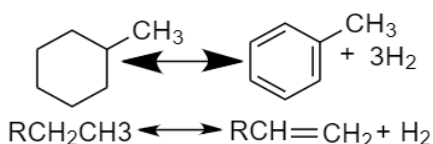
Εικόνα 6: Τυπική μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης

Στα διυλιστήρια πετρελαίου η μονάδες αυτές πραγματοποιούν κατά κύριο λόγο τις εξής αντιδράσεις:

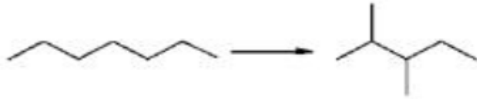
- Σχάση μορίου παραφίνης προς μίγμα παραφινών κι ολεφινών.



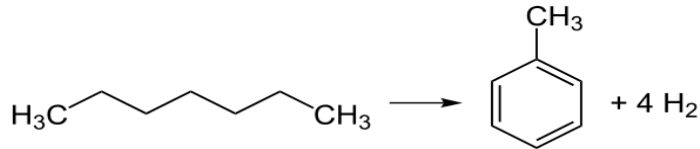
- Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων προς παραγωγή ολεφινών κι αρωματικών αντίστοιχα.



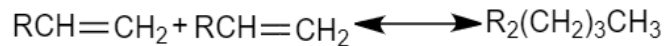
- Ισομερισμός παραφινών προς ισοπαραφίνες.



- Αφυδρογοναλκυλίωση παραφινών προς αρωματικά.



- Πολυμερισμός ολεφινών.
- Αφυδρογόνωση ολεφινών προς διολεφίνες.



Για την πραγματοποίηση των επιθυμητών αντιδράσεων και τον περιορισμό ανεπιθύμητων παράπλευρων απαιτείται σωστή επιλογή καταλύτη. Από το 1960 κι έπειτα ο πιο συνήθης καταλύτης για αυτές τις διεργασίες είναι ένας ζεόλιθος που αποτελεί κρυσταλλική ένωση πυριτίου-αλουμινίου απουσία νατρίου.

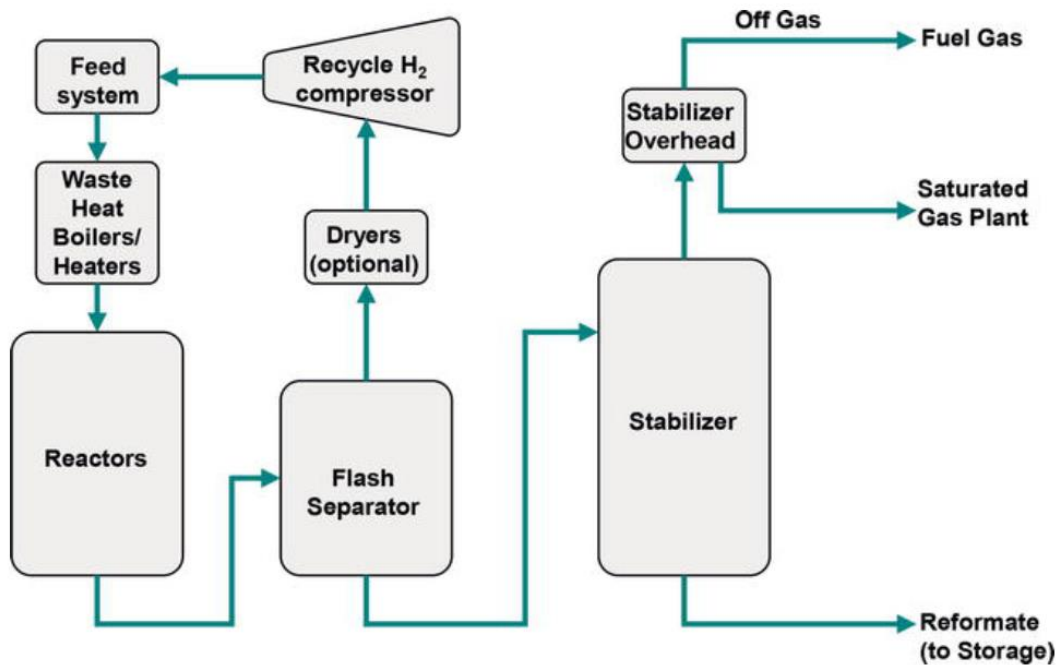
Το αποτέλεσμα είναι ένα τελικό προϊόν νάφθας που αποτελείται κυρίως από ισοπαραφίνες, ολεφίνες και αρωματικά σε ίσες περίπου αναλογίες. Η σχετικά χαμηλή αναλογία σε αρωματικά, κοντά στο 20%, έχει ως αποτέλεσμα μέτριους αριθμούς οκτανίου για το κλάσμα FCC, ενώ επίσης παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο η οποία οφείλεται στη φύση της τροφοδοσίας και καθιστά αναγκαία την αποθείωση του κλάσματος.

(Jones, Treese, & Pujado, 2015)( Ε.Λόης, 2014)

### 3.2 Reformate

Η αναμόρφωση αποτελεί μία διεργασία επεξεργασίας της βαριάς νάφθας που προέρχεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη. Στόχος της είναι η μετατροπή παραφινών σε ναφθένια κι αρωματικά μέσω κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης, συνήθως με τη χρήση καταλύτη. Το προϊόν που παράγεται από τη διεργασία αυτή ονομάζεται Reformate.

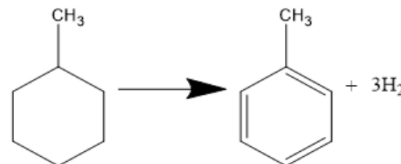
Μία τυπική μονάδα αναμόρφωσης έχει την εξής δομή:



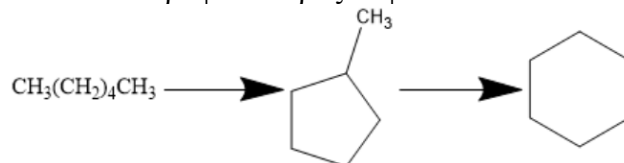
Εικόνα 7: Τυπική μονάδα αναμόρφωσης

Οι κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε μία τέτοια μονάδα είναι:

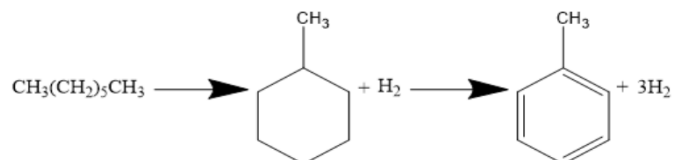
- Αφυδρογόνωση ναφθενίων προς αρωματικά και υδρογόνο.



- Ισομερισμός κανονικών παραφινών προς ναφθένια.



- Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών προς αρωματικά με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου



- Υδρογονοπυρόλυση παραφινών προς μικρότερες παραφίνες.



Οι αντιδράσεις αυτές παράγουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου που είναι χρήσιμες στο διυλιστήριο, ενώ παράλληλα αυξάνουν σημαντικά την περιεκτικότητα του μίγματος σε αρωματικά, με αποτέλεσμα το τελικό κλάσμα να αποτελείται κατά 2/3 από αρωματικά. Το Reformate αποτελεί βασικό συστατικό στην παραγωγή βενζίνης, ιδίως μεγάλου RON. Η μεγαλύτερη των προδιαγραφών περιεκτικότητα σε αρωματικά

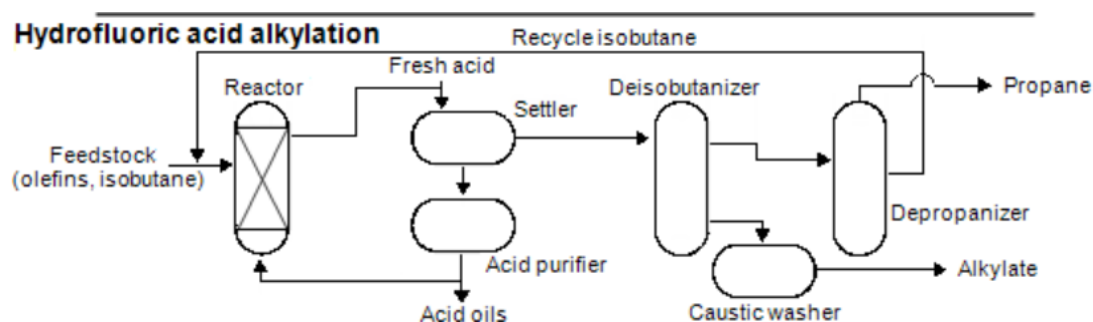
αντισταθμίζεται κατά την ανάμιξη κλασμάτων για την παρασκευή της βενζίνης βάσης και δεν αποτελεί πρόβλημα.

( (Ε.Λόης, 2014)

### 3.3 Alkylate

Το κλάσμα αυτό παράγεται μέσω της αλκυλίωσης, μίας καταλυτικής διεργασίας που επεξεργάζεται ισοβουτάνιο και μικρού μεγέθους ολεφίνες σε έντονα όξινες συνθήκες παρουσία καταλύτη για παραγωγή μεγαλύτερων διακλαδισμένων παραφινών.

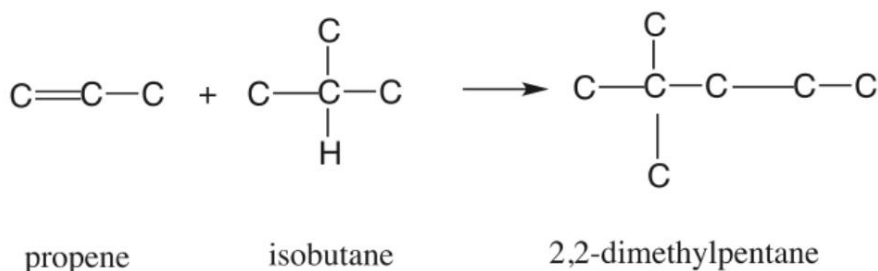
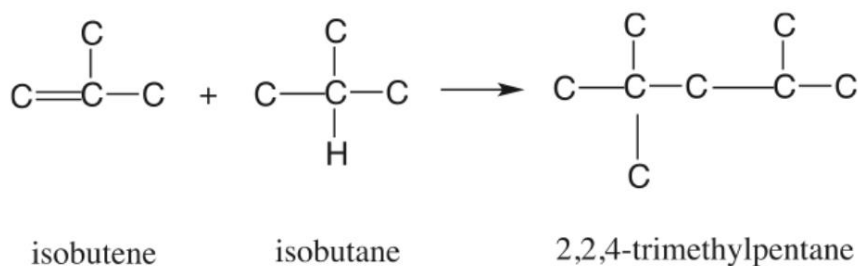
Ένα παράδειγμα μονάδας αλκυλίωσης με καταλύτη υδροχλωρικό οξύ (η εναλλακτική είναι η χρήση θεικού οξέος, στην περίπτωση του οποίου η διάταξη διαφέρει ελαφρώς) είναι το εξής:



Εικόνα 8: Τυπική μονάδα αλκυλίωσης με καταλύτη υδροχλωρικό οξύ

Σημειώνεται πως έχουν εκφραστεί ανησυχίες για τις επιπτώσεις των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στα alkylation units, καθώς το υδροχλωρικό οξύ είναι ιδιαίτερα τοξικό κι επικίνδυνο σε περίπτωση που το διυλιστήριο βρίσκεται σε κατοικημένη περιοχή, ενώ το θειικό οξύ είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και παράγει μεγάλες ποσότητες όξινης λάσπης που πρέπει να απορριφθεί κατάλληλα.

Κατά τη διεργασία αυτή ισοβουτάνιο αντιδρά με ολεφίνες προς παραγωγή ισοπαραφινών.





Εικόνα 9: Αντιδράσεις Αλκυλίωσης

Το αποτέλεσμα είναι ένα κλάσμα αποτελούμενο σχεδόν εξ ολοκλήρου από ισοπαραφίνες, σε μεγάλο μέρος τους ισοοκτάνια, το οποίο κατά συνέπεια έχει αρκετά μεγάλο RON. Παρά τα ιδιαίτερα επιθυμητά χαρακτηριστικά του, η παραγωγή Alkylate είναι περιορισμένη.

(U.S. Energy Information Administration, 2013)

### 3.4 Dimate

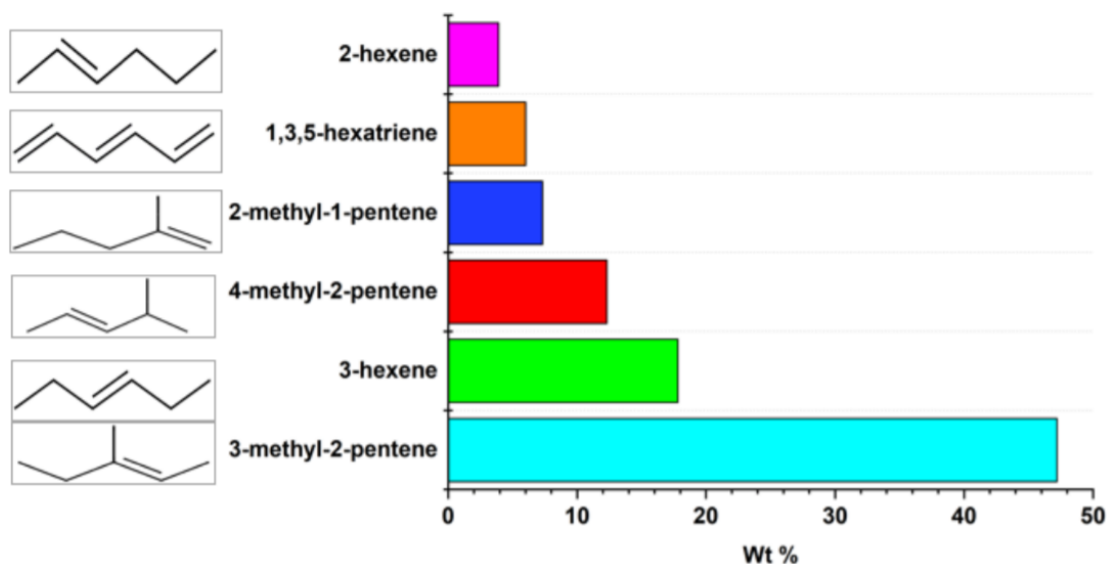
Το Dimate είναι ένα κλάσμα που παράγεται από την επεξεργασία ελαφρών ολεφίνων προς παραγωγή διακλαδισμένων και υψηλότερου αριθμού οκτανίου προϊόντων. Οι ολεφίνες που χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία ανήκουν στο εύρος C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ενώ το προϊόν είναι κυρίως ισοεξάνιο. Η σειρά ευκολίας ολιγομερισμού των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται είναι: ισοβουτένιο > μεθυλοβουτένιο > κ-βουτάνιο=προπένιο > κ-πεντένιο. Συνεπώς είναι επιθυμητό η τροφοδοσία να αποτελείται κυρίως από ισοβουτένια.

Η βασική αντίδραση παραγωγής Dimate είναι ο ολιγομερισμός προπυλενίου προς ισοεξένιο:



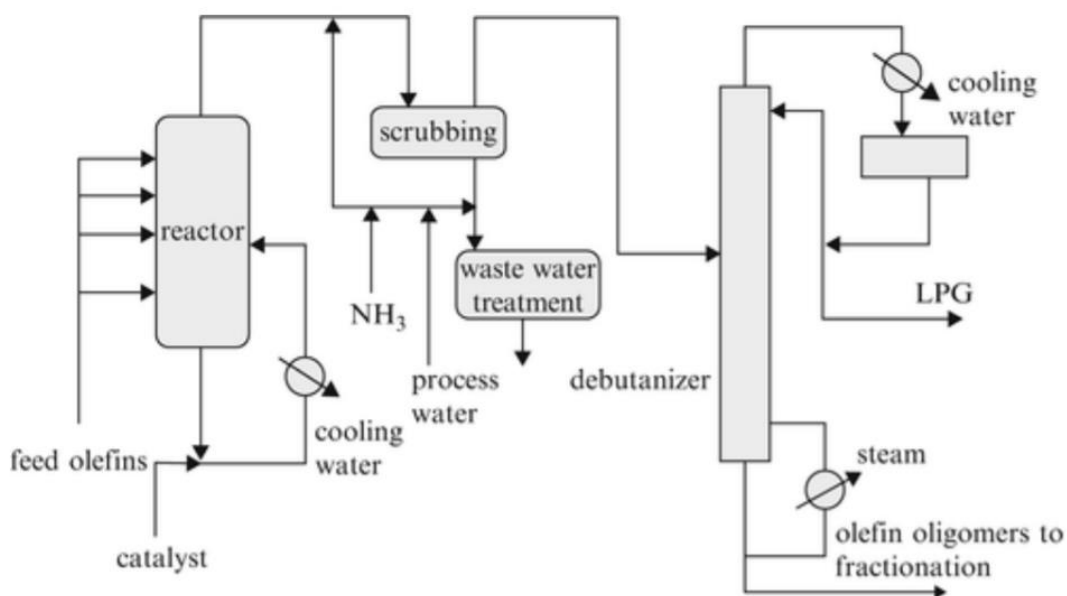
Εικόνα 10: Αντίδραση ολιγομερισμού προπυλενίου προς ισοεξένιο

Λόγω της φύσης της αντίδρασης παρατηρείται παράπλευρη παραγωγή πολυμερών με 9 και 12 άτομα άνθρακα, τα οποία δίνουν στην καμπύλη απόσταξης του κλάσματος χαρακτηριστική μορφή, η οποία μοιάζει με σκαλοπάτια. Τα προϊόντα του dimerization έχουν περίπου την ακόλουθη αναλογία:



Εικόνα 11: Προϊόντα Dimerization

Μία τυπική διεργασία παραγωγής Dimate έχει την εξής μορφή:



Εικόνα 12: Τυπική μονάδα παραγωγής Dimate

Η διεργασία αυτή ονομάζεται Dimersol και ο ολιγομερισμός λαμβάνει χώρα σε υγρή κατάσταση σε φυσιολογικές θερμοκρασίες εντός ενός διαλύματος που περιέχει καταλύτη. Η τροφοδοσία είναι μίγμα προπανίου και προπενίου, ενώ το μέρος αυτής που δεν αντιδρά ψύχεται κι ανακυκλώνεται.

Το Dimate αποτελεί σύνηθες κλάσμα της βενζίνης στο εμπόριο λόγω των εξής χαρακτηριστικών του: υψηλός αριθμός οκτανίου, χαμηλή περιεκτικότητα σε βενζόλιο και θείο και χαμηλή θερμοκρασία βρασμού και πτητικότητα.

Αποτελείται κατά πολύ μεγάλο ποσοστό από ολεφίνες (περίπου 90-95%), με το υπόλοιπο Dimate να αποτελείται από ισοπαραφίνες. Η απουσία αρωματικών βοηθάει στην αντιστάθμιση μεγάλων ποσοτήτων τους σε άλλα κλάσματα όπως το Reformate.

(Mikhail A. Ershov, 2020)

### 3.5 Isomerate

Το Isomerate αποτελεί προϊόν της διαδικασίας ισομερισμού. Η ελαφριά νάφθα που προέρχεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη είναι αδύνατον να αναμορφωθεί. Ο ισομερισμός είναι η διεργασία αναβάθμισης αυτού του κλάσματος, με στόχο τη μετατροπή παραφινών ευθείας αλυσίδας σε διακλαδισμένες.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι διακλαδισμένοι υδρογονάνθρακες έχουν σημαντικά μεγαλύτερο RON. Κατά τον ισομερισμό συμβαίνουν κατά βάση οι ακόλουθες μετατροπές:

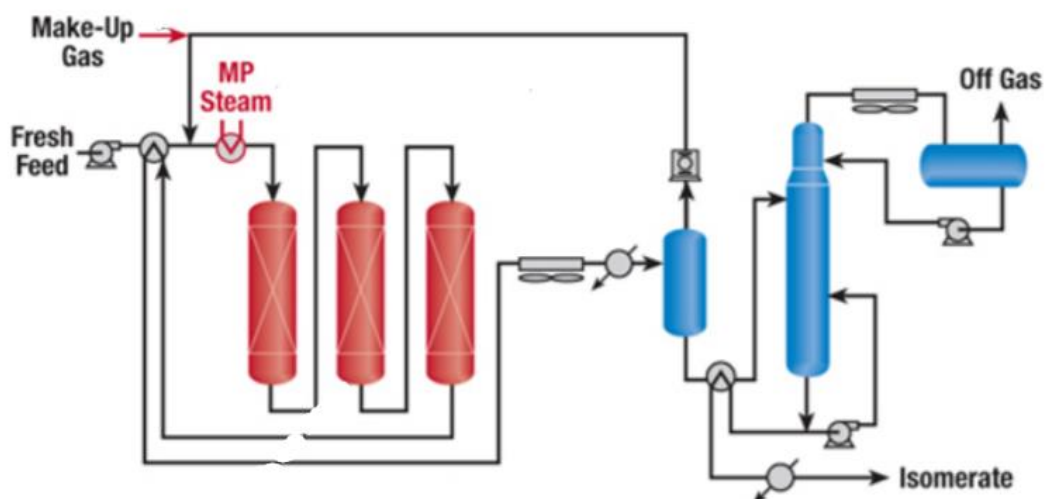
Πίνακας 3: Κυριότερες μετατροπές ισομερισμού

Αντιδρώντα	RON		Προϊόντα	RON
Κ-πεντάνιο	61,8	→	Ισοπεντάνιο	93,5
Κ-εξάνιο	24,8		2-μεθυλεπτάνιο	73,4
Κ-επτάνιο	0		3-μεθυλοεξάνιο	52
			2,3-διμεθυλοπεντάνιο	91,1

			2,2,3- τριμέθυλοβουτάνιο	>100
--	--	--	-----------------------------	------

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα το τελικό προϊόν δεν αναμένεται να έχει πολύ μεγάλο αριθμό οκτανίου. Η διεργασία αυτή όμως έχει αξία για το διυλιστήριο, καθώς βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες ανεπιθύμητων συστατικών, καθιστώντας τα ικανά για αξιοποίηση στην παρασκευή βενζίνης.

Μία τυπική αναπαράσταση της διεργασίας ισομερισμού παρατίθεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 13: Τυπική διεργασία ισομερισμού

Για την επίτευξη των επιθυμητών αντιδράσεων γίνεται χρήση καταλύτη, με τους συνηθέστερους να είναι χλωριούχο αργίλιο ενεργοποιημένο με άνυδρο υδροχλώριο σε φορέα αλούμινα ή ζεόλιθοι. Η χρήση ζεόλιθων απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά η αναγέννηση του καταλύτη είναι ευκολότερη.

Το τελικό προϊόν αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από ισοπαραφίνες (περίπου 90%), με το υπόλοιπο 10% να είναι κανονικές παραφίνες και ναφθένια. Αποτέλεσμα της σύστασης αυτής είναι ένα κλάσμα με σχετικά χαμηλό RON (ανάμεσα σε 85 και 90) και εξαιρετικά υψηλή τάση ατμών. Ο χαμηλός αριθμός οκτανίου δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα, καθώς το Isomerase χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες στην τελική ανάμιξη.

(Hidalgo, 2014)

## 4. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα καυσίμου είναι χημικές ουσίες που προστίθενται στη βενζίνη καθώς μειώνουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου μέσω της διασφάλισης πλήρους καύσης, αποτρέπουν το φραγμό των ακροφυσίων που προκύπτει από πήξη του καυσίμου και προστατεύουν τα εξαρτήματα της μηχανής από διάβρωση. Επιπλέον συμβάλλουν στον καθαρισμό εξαρτημάτων του κινητήρα όπως το καρμπυρατέρ, η βαλβίδα εισαγωγής και το μπεκ καυσίμου. Χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: υβριδικά μίγματα ενώσεων, οξυγονούχα, αντιοξειδωτικά, βελτιωτικά ανतिकροτικότητας, χρώματα βενζίνης και καθαριστές μολύβδου.

Το πιο διαδεδομένο πρόσθετο βενζίνης για τη βελτίωση της ανतिकροτικότητάς της ήταν μέχρι την ψήφιση του Clean Air Act στις ΗΠΑ το 1970 ο τετρααιθυλιούχος μολύβδος. Διαπιστώθηκε όμως πως είχε αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, στο περιβάλλον και σε εξαρτήματα του κινητήρα. Ως αντικαταστάτες άρχισαν να εξετάζονται τα οξυγονούχα πρόσθετα, δηλαδή οι αλκοόλες κι οι αιθέρες. (Yee, 2013)

Στην παρούσα εργασία θα μελετηθούν τα οξυγονούχα πρόσθετα. Αυτά βελτιώνουν την ποιότητα της καύσης και τον αριθμό οκτανίου, μειώνοντας ταυτόχρονα τις επιβλαβείς για το περιβάλλον και τον άνθρωπο εκπομπές. Ως τώρα, τα οξυγονούχα πρόσθετα που έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, ο MTBE κι ο ETBE. Αυτή τη στιγμή τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είναι η αιθανόλη κι ο ETBE, ενώ αιθέρες όπως ο TAEΕ βρίσκονται υπό εξέταση.

Η χρήση οξυγονούχων προσθέτων είναι πλέον επιβεβλημένη σε πολλές χώρες συμπεριλαμβανομένης της Ελλάδας. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 η βενζίνη πρέπει να περιέχει μέγιστο 3,7% w/w O<sub>2</sub>.

### 4.1 Αιθανόλη

#### 4.1.1 Χαρακτηριστικά αιθανόλης

Η αιθανόλη είναι μία οργανική ένωση με μοριακό τύπο CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Αποτελεί μία εύφλεκτη, υδρόφιλη, άχρωμη και πτητική ουσία με χαρακτηριστική οσμή. Έχει πολλές χρήσεις, ως κύριο συστατικό σε αντισηπτικά, αλκοολούχα ποτά, ως πρόσθετο σε καύσιμα και ως καύσιμο.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες της αιθανόλης που σχετίζονται με τη χρήση της ως καύσιμο ή πρόσθετο είναι οι εξής:

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά αιθανόλης

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) στους 15 °C	0,794
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	27
RON	108-109
MON	95
RON ανάμιξης	120-135
MON ανάμιξης	100-106
Τάση ατμών (kPa)	17,2
Σημείο βρασμού (°C)	78
Σημείο τήξης (°C)	-114

(IEA-Advanced Motor Fuels)

Η αιθανόλη έχει πολύ μεγάλο RON, άρα και εξαιρετική αντικροτικότητα αν και παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία. Λόγω αυτού χρησιμοποιείται ως καύσιμο στη Βραζιλία, χώρα που την παράγει σε μεγάλες ποσότητες.

Η προοπτική της χρήσης της ως καύσιμο κι όχι μόνο ως πρόσθετο παρουσιάζει 2 βασικά προβλήματα. Πρώτον, η μεγάλη της περιεκτικότητα σε οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή θερμογόνο δύναμη και δεύτερον δρα διαβρωτικά σε πολλά εξαρτήματα του οχήματος, κυρίως μεταλλικά κι ελαστομερή.

Το πρώτο πρόβλημα αντιμετωπίζεται αυξάνοντας τη σχέση συμπίεσης του κινητήρα, κάτι το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί λόγω της εξαιρετικής αντικροτικής ικανότητας της αιθανόλης. Το δεύτερο αντιμετωπίζεται με την κατάλληλη προσαρμογή των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αυτοκινήτου, όπως με επιτυχία έχει γίνει στη Βραζιλία. Και οι δύο αυτές λύσεις απαιτούν ειδική προσαρμογή του κινητήρα του οχήματος και δεν είναι οικονομικά συμφέρουσες για χώρες που δεν έχουν τεράστια παραγωγή αιθανόλης.

Η αιθανόλη μπορεί να παρασκευαστεί με αρκετές μεθόδους, ενώ η δυνατότητα παρασκευής της από ανανεώσιμες πηγές την καθιστά ιδιαίτερα δελεαστική. Οι δύο βασικοί παραγωγοί αιθανόλης παγκοσμίως είναι οι ΗΠΑ (876 χιλιάδες βαρέλια/μέρα) και η Βραζιλία (403 χιλιάδες βαρέλια/μέρα), ενώ όλες οι υπόλοιπες χώρες παράγουν σημαντικά μικρότερες ποσότητες. Η διαφορά ανάμεσα στους δύο πρωτοπόρους εντοπίζεται στην πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται. Προτιμάται η επεξεργασία αραβόσιτου στις ΗΠΑ και ζαχαροκάλαμου στη Βραζιλία για την παραγωγή της αλκοόλης. Δυνατή είναι κι η βιομηχανική παραγωγή της μέσω ενυδάτωσης του αιθυλενίου.

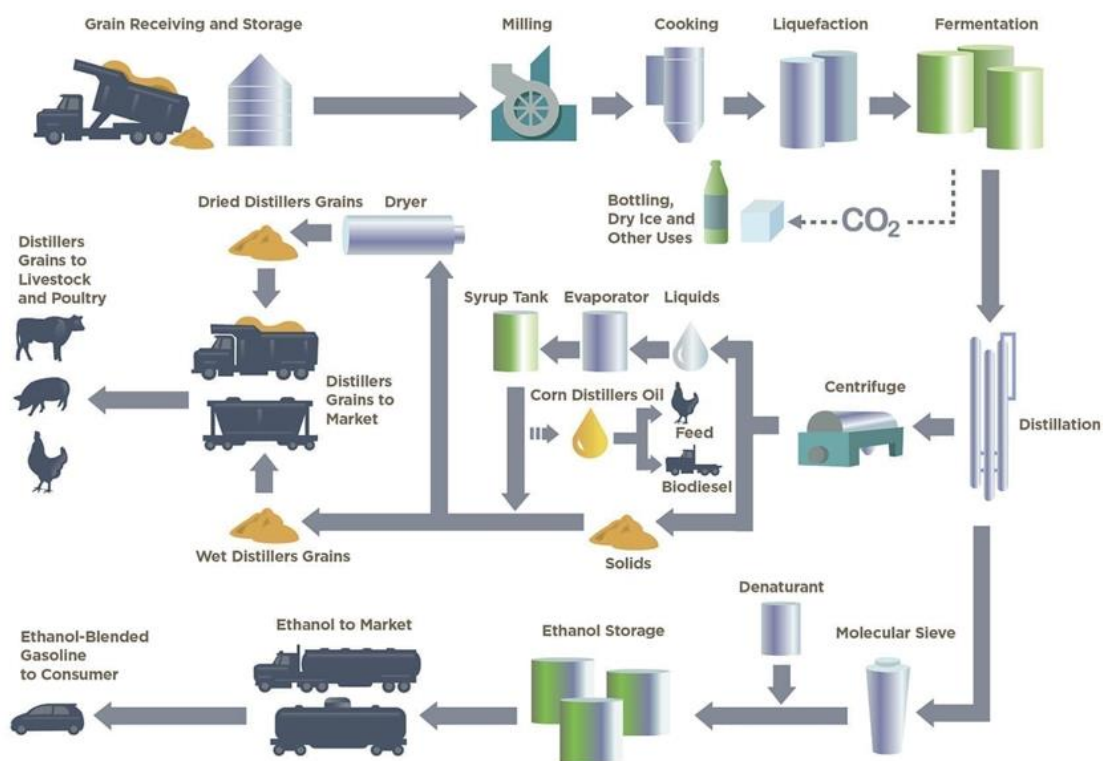
(Ethanol Fuel Production by Country)

Περιγράφεται η μέθοδος ξηρής άλεσης αραβοσίτου, καθώς αυτή είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη παγκοσμίως.

#### 4.1.2 Παραγωγή αιθανόλης μέσω ξηρής άλεσης

Η πλήρης διαδικασία παραγωγής και αξιοποίησης αιθανόλης ξηρής άλεσης απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:

## DRY MILL ETHANOL PROCESS



Εικόνα 14: Τυπικός κύκλος ζωής αιθανόλης

Το κομμάτι της παραγωγής της αιθανόλης χωρίζεται σε 4 κύρια στάδια:

### 1) Διαχείριση κι άλεση:

Πραγματοποιείται έλεγχος ποιότητας του αραβοσίτου ο οποίος στη συνέχεια καθαρίζεται κι αλέθεται με τη χρήση συνήθως μύλου σπύρας. Ο σκοπός της άλεσης είναι η αύξηση της επιφάνειας του αραβοσίτου, ώστε να διευκολυνθεί η μετέπειτα υγροποίηση.

### 2) Υγροποίηση και σακχαροποίηση:

Το άμυλο του αραβοσίτου διαλύεται σε μικρότερες μονάδες γλυκόζης μέσω της υδρόλυσης, η οποία χωρίζεται σε όξινη και ενζυμική, ανάλογα με το αν γίνεται χρήση οξέος ή ενζύμου για την επίτευξή της. Η σακχαροποίηση που έπεται διαχωρίζει το διάλυμα δεξτρίνης που προκύπτει από την υγροποίηση σε μικρότερες γλυκο-μονάδες, κατάλληλες για ζύμωση.

### 3) Ζύμωση:

Η γλυκόζη μετατρέπεται σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα μέσω της χρήσης κατάλληλων ζυμομυκήτων σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Το CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ή συλλέγεται προς πώληση, ενώ η παραγόμενη από ζύμωση αιθανόλη καλείται «μπύρα» κι έχει περιεκτικότητα σε αιθανόλη 12-18%.

#### 4) Διαχωρισμός με απόσταξη:

Η αιθανόλη (Σημείο Βρασμού: 78 °C) διαχωρίζεται από το νερό (ΣΒ: 100 °C) μέσω απόσταξης. Αυτό είναι δυνατό μέχρι τη δημιουργία ενός μίγματος με 95,6% αιθανόλη, όπου το μίγμα εμφανίζει αζεότροπο, καθιστώντας αδύνατο τον περαιτέρω διαχωρισμό των συστατικών με απόσταξη.

Για τη χρήση της σε καύσιμα κρίνεται ως αναγκαίος ο επιπλέον διαχωρισμός της. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως μοριακά κόσκινα.

Στο τέλος η αιθανόλη μετουσιώνεται, συνήθως με την προσθήκη μικρής ποσότητας βενζίνης σε αυτή, ώστε να καταστεί αδύνατη η πώλησή της για χρήση σε αλκοολούχα ποτά.

(Ζουμπουλίδης, 2014)

#### 4.1.3 Ανάμιξη αιθανόλης με βενζίνη

Για την αξιολόγηση της αιθανόλης ως πρόσθετο στη βενζίνη υπάρχουν δύο βασικές παράμετροι που πρέπει να εξεταστούν. Πρώτον, πώς η ανάμιξη αυτή επηρεάζει το τελικό μίγμα, κυρίως όσον αφορά την αντικροτικότητα, την πτητικότητα και τις εκπομπές και δεύτερον πως επηρεάζει γενικά το περιβάλλον.

Επιρροή αιθανόλης σε μίγμα με βενζίνη:

Αντικροτικότητα: Όπως ήδη αναφέρθηκε η αιθανόλη έχει μεγάλο RON, το οποίο είναι ακόμα μεγαλύτερο όταν χρησιμοποιείται ως συστατικό ανάμιξης. Συνεπώς αποτελεί ένα ιδιαίτερα ελκυστικό πρόσθετο, παρά τη μεγάλη ευαισθησία που εμφανίζει.

Εκπομπές: Η χρήση αιθανόλης στη βενζίνη μειώνει τις συνολικές εκπομπές υδρογονανθράκων, CO<sub>2</sub>, CO και NO<sub>x</sub>, αυξάνοντας όμως σημαντικά τις εκπομπές ακεταλδεϋδης. Λιγότερο σημαντικές μεταβολές έχουν παρατηρηθεί στις εκπομπές βενζολίου, προπενάλης, μεθυλενίου και μεθανόλης, οι οποίες αυξάνονται, και τολουολίου, ξυλολίου, οι οποίες μειώνονται. (Niven, 2005) (Seungdo Kim, 2008)

Αλληλεπίδραση με νερό: Η αιθανόλη αυξάνει σημαντικά τη διαλυτότητα του νερού στη βενζίνη και είναι πολύ υδρόφιλη. Παρότι η αύξηση αυτή της διαλυτότητας είναι ορισμένες φορές επιθυμητή, καθώς μειώνει για παράδειγμα την πιθανότητα εμφάνισης πάγου στο σύστημα καυσίμου, μεγάλη αύξησή της οδηγεί σε διαχωρισμό της αιθανόλης από την υπόλοιπη βενζίνη σε χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνοντας έτσι σημαντικά ιδιότητες του καυσίμου όπως ο αριθμός οκτανίου. Η απαίτηση χρήσης πρακτικά άνυδρης αλκοόλης σε συνδυασμό με την μεγάλη υδροφιλικότητά της που μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα καθιστά αναγκαία τη σωστή αποθήκευσή της. (Zlata Muz'íková \*, 2009)

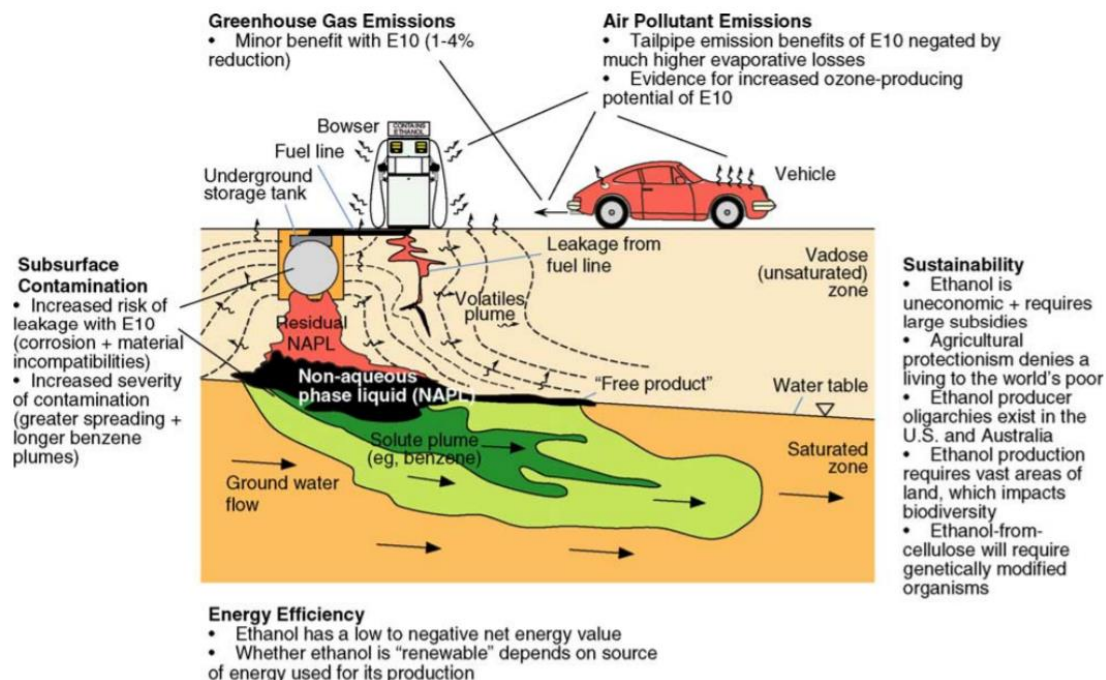
Επιρροή στο περιβάλλον: Η αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επιρροής που έχει η μαζική παραγωγή αιθανόλης για χρήση ως καύσιμο ή πρόσθετο καυσίμου είναι εξαιρετικά περίπλοκη. Λόγω της πολύ μεγαλύτερης παραγωγής της στις ΗΠΑ, οι



μελέτες πάνω σε αυτό το κομμάτι αναφέρονται κυρίως σε αυτές, χωρίς να λαμβάνουν υπόψη το περιβαλλοντικό κόστος της μεταφοράς της σε άλλες χώρες.

Πέραν των θετικών συνεπειών της χρήσης της στις εκπομπές καυσαερίων των οχημάτων, παρατηρείται μία μικρή αλλά υπαρκτή μείωση των αερίων του θερμοκηπίου (1-5%) στο συνολικό ισοζύγιο παραγωγής και χρήσης της αιθανόλης.

Τα πιθανά προβλήματα χρήσης αιθανόλης συνοψίζονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 15: Περιβαλλοντικά προβλήματα χρήσης αιθανόλης

Καθίσταται προφανές ότι η διαβρωτική ικανότητα της αιθανόλης ενέχει κίνδυνο επιμόλυνσης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων στους χώρους αποθήκευσής της. Για το λόγο αυτό πρέπει να φυλάσσεται κατάλληλα και για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Ακόμη όμως και με την εφαρμογή αυτών των μέτρων, το ρίσκο είναι υπαρκτό.

Συνολικά η αιθανόλη προκαλεί μία ελαφριά βελτίωση στην περιβαλλοντική επιρροή του καυσίμου. Ανησυχία όμως προκαλεί το γεγονός πως η παραγωγή της δεν είναι κερδοφόρα και οι παραγωγοί χρειάζονται συνεχή και σημαντική χρηματοδότηση, ενώ απαιτούνται επίσης τεράστιες εκτάσεις γης. (Niven, 2005)

#### 4.2 Χρήση MTBE και αντικατάστασή του από ETBE

Σε πολλές χώρες γίνεται χρήση αιθέρων σε συνδυασμό με EtOH ή αντί της αιθανόλης ως πρόσθετα. Ο λόγος για αυτή την επιλογή είναι η χαμηλότερη τάση ατμών των αιθέρων κατά την ανάμιξή τους με τη βενζίνη, καθώς και το ότι δε διαχωρίζονται από τη βενζίνη παρουσία νερού, κάτι που παρατηρείται για υψηλές συγκεντρώσεις νερού παρουσία αιθανόλης.

Ο πρώτος αιθέρας που χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως πρόσθετο στη βενζίνη ήταν ο MTBE (μέθυλο-τριτοταγής βουτυλεθέρας). Ο αιθέρας αυτός φάνηκε αρχικά να αποτελεί έναν εξαιρετικό αντικαταστάτη του μολύβδου, προσφέροντας υψηλό αριθμό



οκτανίων και μειώνοντας τις εκπομπές ανεπιθύμητων ουσιών όπως CO, NO<sub>x</sub>, HC, PM και πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs).

Η σχεδόν ιδανική δράση του MTBE άρχισε να αμφισβητείται όταν διαπιστώθηκε πως συχνά διέρρεε από τους χώρους αποθήκευσής του και κατέληγε στο σύστημα ύδρευσης πόλεων. Καθώς βιοδιασπάται δύσκολα, είναι υδρόφιλος και δεν απορροφάται από το έδαφος, σε περίπτωση που βρεθεί στο σύστημα ύδρευσης διαδίδεται σε αυτό ταχύτερα και μακρύτερα από κάθε άλλο συστατικό της βενζίνης.

Ο MTBE είναι επίσης επικίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία. Η έκθεση σε επαρκή ποσότητα του αιθέρα (συγκέντρωση μεγαλύτερη των 30 μg/L) μπορεί να προκαλέσει πονοκέφαλο, ναυτία, ζαλάδα και αναπνευστικές δυσκολίες, ενώ σε περίπτωση που βρεθεί στο νερό του δίνει μία δυσάρεστη γεύση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλεί φλεγμονές στο αναπνευστικό σύστημα και επιδεινώνει το άσθμα. Επιπλέον, αύξηση της συγκέντρωσής του στη βενζίνη αυξάνει τις εκπομπές της τοξικής, αλλεργιογόνου και καρκινογόνου φορμαλδεΐδης. Έχει επίσης αποδειχθεί πως είναι καρκινογόνος στα ζώα, άγνωστο όμως παραμένει εάν είναι και στον άνθρωπο.

Η πρώτη εναλλακτική που εξετάστηκε για την αντικατάσταση του MTBE ως προσθέτου ήταν ο ETBE.

(Yee, 2013)

### 4.3 ETBE

Ο ETBE ( αιθυλο-βουτυλαιθέρας) είναι μία διαυγής, ελαφρώς κίτρινη οργανική ένωση με χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Έχει μικρό μοριακό βάρος κι είναι πολύ εύφλεκτος. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο στη βενζίνη, καθώς τα χαρακτηριστικά του είναι ιδιαίτερα ωφέλιμα σε αυτή. Ο αιθέρας αυτός θεωρείται ημι-ανανεώσιμος, καθώς για την παραγωγή του χρησιμοποιείται κατά το ήμισυ η ανανεώσιμη αιθανόλη. (Technical Product Bulletin, ETBE, 2006)

Τα βασικά χαρακτηριστικά του όσον αφορά τη χρήση του ως προϊόν ανάμιξης στη βενζίνη είναι:

Πίνακας 5: Ιδιότητες ETBE

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) στους 15 °C	0,746
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	36,2
RON ανάμιξης	110-115
MON ανάμιξης	85-96
Τάση ατμών (kPa)	30,2
Τάση ατμών ανάμιξης (kPa)	28
Σημείο βρασμού (°C)	71,7
Σημείο τήξης (°C)	-94

Συγκριτικά, οι αντίστοιχες ιδιότητες του MTBE είναι:

Πίνακας 6: Ιδιότητες MTBE

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) στους 15 °C	0,746
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	35,1
RON ανάμιξης	115-123

ΜΟΝ ανάμιξης	98-105
Τάση ατμών (kPa)	55,2
Τάση ατμών ανάμιξης (kPa)	55
Σημείο βρασμού (°C)	55,2
Σημείο τήξης (°C)	-109

Όπως φαίνεται, οι δύο αιθέρες δεν έχουν σημαντική διαφορά στους αριθμούς οκτανίου ανάμιξης, εμφανίζουν όμως αποκλίσεις στα σημεία βρασμού και στην τάση ατμών τους, με τις αποκλίσεις αυτές να ευνοούν τον ΕΤΒΕ, γεγονός που τον καθιστά έναν πολύ καλό αντικαταστάτη.

Ο ΕΤΒΕ, όπως και οι υπόλοιποι αιθέρες που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα είναι πολύ λιγότερο πολικοί από την αιθανόλη, αποτρέπεται συνεπώς η εμφάνιση αζεοτρόπου οξυγονούχου-βενζίνης αλλά και η πιθανότητα διαχωρισμού σε περίπτωση ύπαρξης νερού που συμβαίνει με την αιθανόλη.

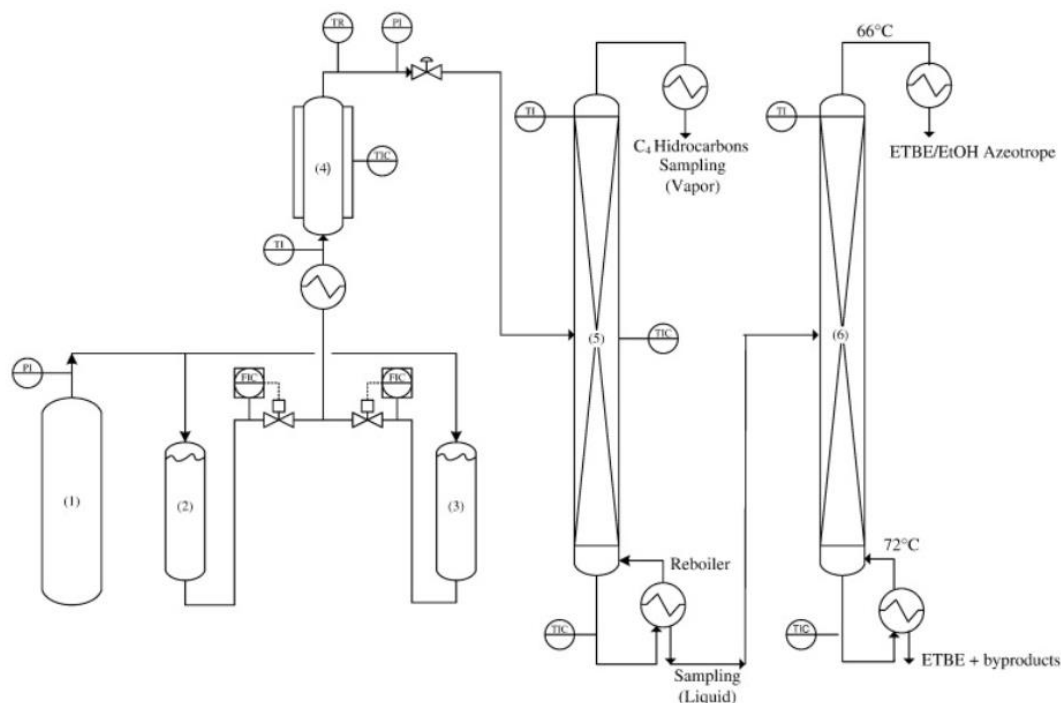
#### 4.3.1 Παραγωγή ΕΤΒΕ

Ο ΕΤΒΕ παράγεται μέσω της αντίδρασης ισοβουτυλενίου με αιθανόλη, σε αναλογία 53 προς 47%. Πιο συγκεκριμένα εισέρχεται στη διάταξη ρεύμα βουτενίου που περιέχει ισοβουτυλένιο και πραγματοποιείται αντίδραση με αιθανόλη με χρήση καταλύτη ιοντοεναλλαγής ρητίνης. Σε βιομηχανική κλίμακα, η συμβατική διαδικασία σύνθεσης ΕΤΒΕ αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: προ επεξεργασία της ροής τροφοδοσίας υδρογονανθράκων, αντίδραση, καθαρισμός και ανάκτηση προϊόντων που δεν έχουν αντιδράσει.

Κατά την παραγωγή του ΕΤΒΕ σχηματίζεται ένα αζεότροπο μεταξύ του ΕΤΒΕ και της αιθανόλης που δεν αντέδρασε. Απαιτείται ειδική διαδικασία για τη λήψη καθαρού ΕΤΒΕ, η οποία περιλαμβάνει την εισαγωγή νερού στο αζεότροπο και το μετέπειτα διαχωρισμό του μίγματος. Η διαδικασία αυτή αυξάνει σημαντικά το κόστος, γεγονός που έχει οδηγήσει στην εξέταση της χρήσης του αζεοτρόπου ως πρόσθετο, με αρκετά ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

(Eliana Weber de Menezes R. C., 2008)

Η διεργασία παραγωγής ΕΤΒΕ περιγράφεται από το ακόλουθο σχεδιάγραμμα:



Εικόνα 16: Διεργασία παραγωγής ETBE

*Υπόμνημα:* (1) περιέχει άζωτο, (2),(3) περιέχουν αντιδραστήρια, (4) αδιαβατικός αντιδραστήρας στερεάς κλίνης (5) στήλη διαχωρισμού

Το μεγάλο κόστος της παραγωγής ETBE μετριάζεται από το γεγονός πως με λίγες τροποποιήσεις οι μονάδες παραγωγής MTBE που προϋπήρχαν μπορούν να το παράξουν. (Yee, 2013)

#### 4.3.2 Ανάμιξη ETBE με βενζίνη

Αντικροτικότητα: Λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίου του, ο ETBE έχει εξαιρετική αντικροτική ικανότητα. Εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία, μικρότερη όμως από αυτή της αιθανόλης.

Εκπομπές: Όσον αφορά την επιρροή του στις εκπομπές του οχήματος, ο ETBE διατηρεί τα θετικά του MTBE, μειώνοντας περαιτέρω την εκπομπή NO<sub>x</sub>, CO, φορμαλδεΰδης και γενικά αερίων του θερμοκηπίου.

Σε σχέση με την αιθανόλη, δε συμβάλλει στο φωτοχημικό νέφος και παράγει σημαντικά μικρότερες ποσότητες βενζολίου, τολουολίου και ξυλολίου.

Ο ETBE, λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής του, χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με την αιθανόλη στη βενζίνη. Το αποτέλεσμα είναι να μετριάζει την επιρροή της αιθανόλης στην τάση ατμών και την καμπύλη απόσταξης, βελτιώνοντας παράλληλα την αντικροτικότητα. Επιπλέον καθώς δεν είναι υδρόφιλος, δε σχηματίζει αζεότροπο με το καύσιμο και μειώνει τον κίνδυνο διαχωρισμού σε περίπτωση ύπαρξης νερού. Τέλος, η χαμηλή τάση ατμών του επιτρέπει την περαιτέρω προσθήκη αιθανόλης, καθώς και τη χρήση κλασμάτων βενζίνης με υψηλότερη τάση ατμών. (Yee, 2013)

## 4.4. Χρήση TAME και αντικατάστασή του από TAEΕ

### 4.4.1 Ιδιότητες TAME

Η χρήση των MTBE/ETBE στη βενζίνη έδειξε πως οι αιθέρες μπορούν να αποτελέσουν πολύτιμα πρόσθετα. Η επόμενη κίνηση πολλών διυλιστηρίων ήταν να συνδυάσουν την παραγωγή αιθέρων με την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών από τα κλάσματα του πετρελαίου. Η επιθυμία αυτή οδήγησε στην παραγωγή και χρήση του TAME (τριτοταγής-αιθυλο-μεθυλαιθέρας), ο οποίος έχει πολύ καλή αντικροτικότητα και τάση ατμών. Οι ιδιότητες του TAME παρουσιάζονται συνοπτικά στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 7: Ιδιότητες TAME

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) στους 15 °C	0,770
Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	36,5
RON ανάμιξης	111-116
MON ανάμιξης	98-103
Τάση ατμών (kPa)	10,3
Τάση ατμών ανάμιξης (kPa)	17
Σημείο βρασμού (°C)	86
Σημείο τήξης (°C)	-18

Ένα ακόμη στοιχείο που συνέβαλε στη διάδοση του TAME είναι η διαδικασία παραγωγής του, πιο συγκεκριμένα το γεγονός πως για να παρασκευαστεί γίνεται χρήση ισοαμυλενίων. Τα ισοαμυλένια είναι ολεφίνες με 5 άτομα άνθρακα, δύο εκ των οποίων, το 2-μέθυλο-βουτένιο-1 και το 2 μέθυλο-βουτένιο-2 (2MB1 και 2MB2 αντίστοιχα) αντιδρούν με μεθανόλη προς παραγωγή του αιθέρα.

Οι ολεφίνες αυτές εντοπίζονται στη νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC Naphtha) και επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες του κλάσματος. Αυτό συμβαίνει γιατί έχουν πολύ υψηλή τάση ατμών, ενώ η υδρογόνωση τους δεν επαρκεί καθώς το παραγόμενο προϊόν έχει πολύ χαμηλό RON και υψηλή τάση ατμών. Επιπλέον, είναι πολύ δραστικές στην ατμόσφαιρα και συμβάλλουν στο φωτοχημικό νέφος.

Οι τάσεις ατμών των C<sub>5</sub> ολεφίνων είναι οι εξής:

Πίνακας 8: Τάσεις ατμών C<sub>5</sub> ολεφινών στη νάφθα καταλυτική πυρόλυσης

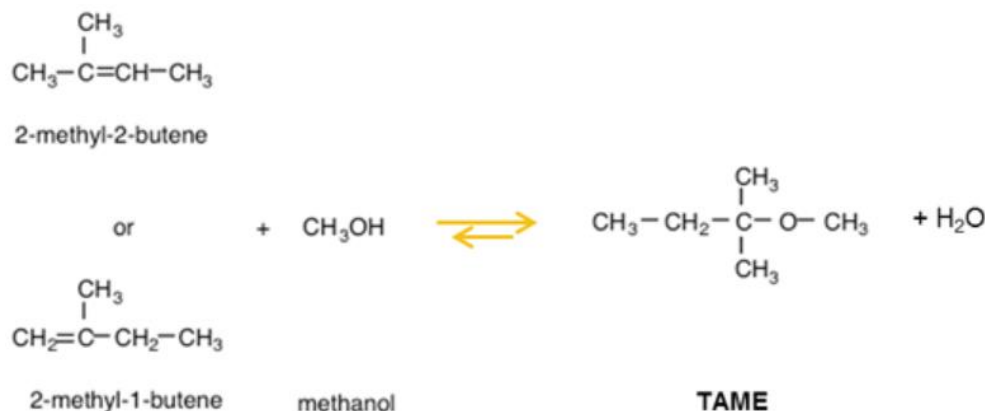
Ολεφίνη	Τάση Ατμών (kPa)
Πεντένιο-1	132,3
Πεντένιο-2 (cis)	104,3
Πεντένιο-2 (trans)	106,4
2-Μέθυλο-Βουτένιο-1	127
3-Μέθυλο-Βουτένιο-1	182,1
2-Μέθυλο-Βουτένιο-2	98,7

Οι 2MB1 και 2MB2 χρησιμοποιούνται για την παραγωγή TAME, ενώ οι υπόλοιπες δύναται να μετατραπούν σε δραστικά ισοαμυλένια μέσω ισομερισμού.

#### 4.4.2 Παραγωγή TAME

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μία εξαιρετικά σημαντική για το διυλιστήριο διεργασία και δεν είναι εύκολη ούτε επιθυμητή η αντικατάστασή της, συνεπώς η μετατροπή ορισμένων ανεπιθύμητων προϊόντων της είναι μία συμφέρουσα και πρακτική λύση.

Οι κύριες αντιδράσεις της διεργασίας είναι:



Εικόνα 17: Αντιδράσεις παραγωγής TAME

Συνολικά ο TAME έχει εξαιρετικά χαρακτηριστικά ως πρόσθετο. Υπάρχουν όμως δύο βασικά προβλήματα. Πρώτον, όμοια με τον MTBE, ο TAME είναι ιδιαίτερα υδρόφιλος και δύσκολα βιοδιασπώμενος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διαρροές του στο νερό και το χρώμα να διαδίδονται σε μεγάλες εκτάσεις και να μην εξαφανίζονται εύκολα από αυτές. Δεύτερον, για την παραγωγή του απαιτούνται μεγάλες ποσότητες μεθανόλης η οποία είναι τοξική και έχει αντικατασταθεί από την αιθανόλη σε πολλά διυλιστήρια, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει επαρκής διαθεσιμότητα της ουσίας. (HuttunenA, 1997)

Όπως η μεθανόλη αντικαταστάθηκε απ' την αιθανόλη και ο MTBE από τον ETBE, έτσι και με την περίπτωση του TAME μία υποσχόμενη ένωση για την αντικατάστασή του ως πρόσθετο είναι ο TAEΕ, ο οποίος παράγεται με την ίδια σχεδόν διαδικασία αλλά αντί για μεθανόλη γίνεται χρήση αιθανόλης. Η ομοιότητα στην παρασκευή τους σημαίνει πως τα διυλιστήρια που ως τώρα παρήγαγαν TAME χρειάζεται να κάνουν μικρές μόνο προσαρμογές στην παραγωγική διαδικασία. Καθώς ο TAEΕ παράγεται από την ανανεώσιμη αιθανόλη, μπορεί να χαρακτηριστεί ημιανανεώσιμος (όμοια με τον ETBE).

(Team, 2014)

#### 4.4.3 Ιδιότητες TAEΕ

Ο TAEΕ (αίθυλο-τριτοταγής αμυλαιθέρας) έχει ιδιότητες παρόμοιες με τον TAME, είναι ένας αιθέρας με μεγάλο αριθμό οκτανίου και χαμηλή τάση ατμών. Οι ιδιότητές του συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 9: Ιδιότητες TAEΕ

Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> ) στους 15 °C	0,764
RON ανάμιξης	105-112
MON ανάμιξης	95-98

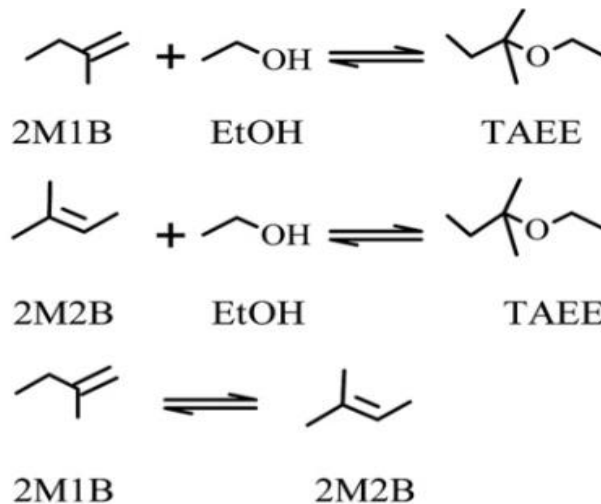
Τάση ατμών (kPa)	10,3
Τάση ατμών ανάμιξης (kPa)	7
Σημείο βρασμού (°C)	102
Σημείο τήξης (°C)	5

Η θερμογόνος δύναμη του ΤΑΕΕ δεν είναι γνωστή, όμως λόγω της σχεδόν πανομοιότυπης αναλογίας Άνθρακα/Υδρογόνου/Οξυγόνου με τον ΤΑΜΕ, μπορεί να γίνει η υπόθεση πως έχει θερμογόνο δύναμη πολύ κοντά στα 36,5 MJ/kg.

(Fuel Ethers for Gasoline)

#### 4.4.4 Παραγωγή ΤΑΕΕ

Ο ΤΑΕΕ είναι δυνατόν να παραχθεί μέσω καταλυτικής απόσταξης, μία διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και για την παραγωγή άλλων αιθέρων. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αυτή είναι οι εξής:



Εικόνα 18: Αντιδράσεις παραγωγής ΤΑΕΕ

Για την παραγωγή του ΤΑΕΕ χρησιμοποιείται σε βιομηχανικό επίπεδο ως τροφοδοσία FCC Naphtha, η οποία εκτός από τα ισοαμλένια περιέχει σχεδόν 100 ενώσεις, με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η παραγωγή αιθέρα υψηλής καθαρότητας και η αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων.

Η τροφοδοσία, αποτελούμενη από το κλάσμα FCC και αιθανόλη εισέρχεται αρχικά στον αντιδραστήρα στερεής κλίνης. Η συνολική διεργασία παρατίθεται στο ακόλουθο σχεδιάγραμμα:

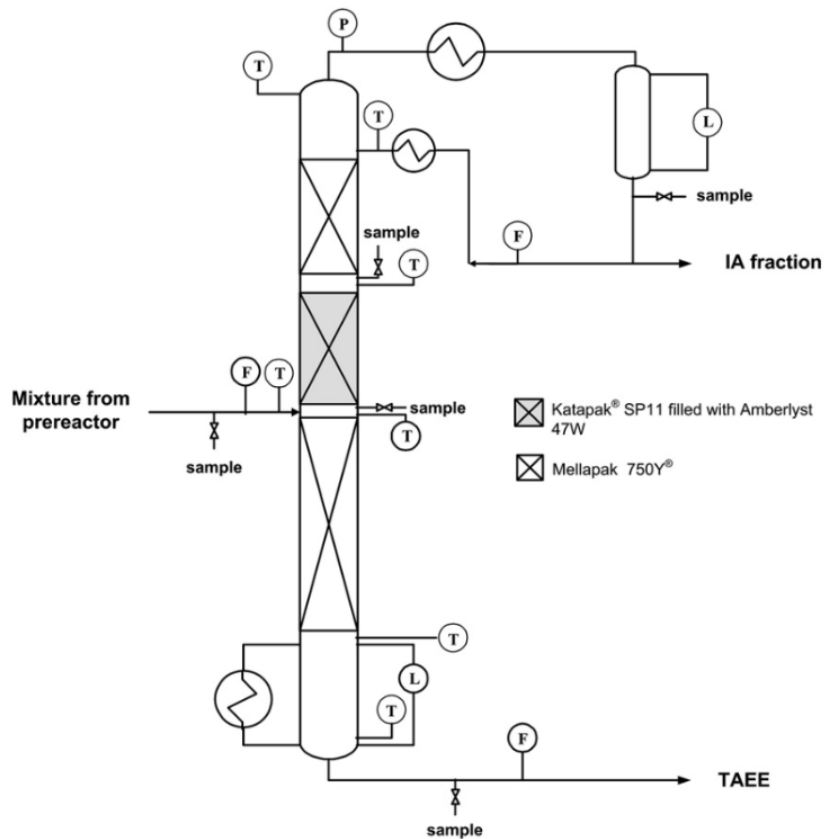
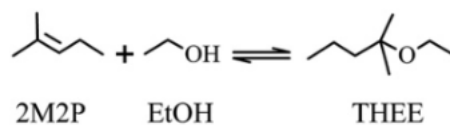


Fig. 1. Experimental setup for TAE synthesis from EtOH and FCC gasoline. F (flow), P (pressure), T (temperature), L (liquid tank level).

Εικόνα 19: Διεργασία παραγωγής TAE

Όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι αδύνατη η αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων. Οι ολεφίνες με 6 άτομα άνθρακα αντιδρούν με την αιθανόλη προς παραγωγή 3 ισομερών του THEE (τριτοταγής εξυλ-αιθυλαιθέρας).



Εικόνα 20: Παράπλευρη παραγωγή THEE κατά την παραγωγή TAE

Επιπλέον, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις διμερισμού των ολεφινών, οι οποίες είναι οι ακόλουθες:



Εικόνα 21: Παράπλευρες αντιδράσεις διμερισμού ολεφινών κατά την παραγωγή TAE

Τόσο ο THEE, όσο και τα παραγόμενα τετραμεθυλοεξάνια δεν επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες του τελικού μίγματος σχετικά με τη χρήση του ως προσθέτου στη βενζίνη. Συνεπώς δεν απαιτείται από το διυλιστήριο περαιτέρω επεξεργασία του υπολείμματος για τη λήψη TAE μεγαλύτερης καθαρότητας. (González-Rugerio, 2012)

## 5. Επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων στην τάση ατμών και στην καμπύλη απόσταξης

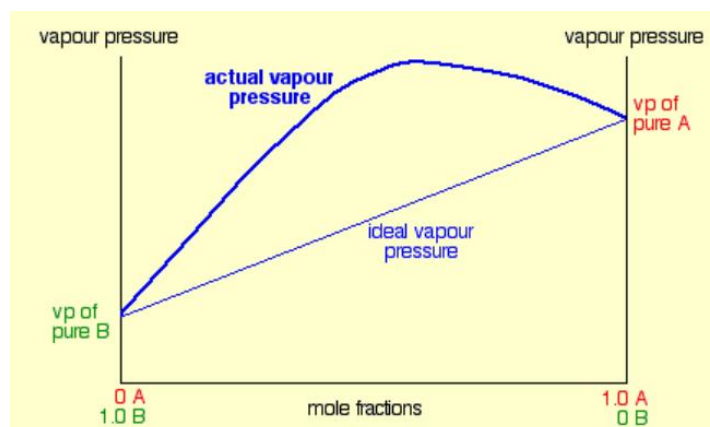
Πέραν του αριθμού οκτανίου, τα οξυγονούχα πρόσθετα επηρεάζουν και την πτητικότητα του καυσίμου, ειδικότερα την τάση ατμών και την καμπύλη απόσταξης. Οι αλκοόλες εμφανίζουν παρόμοια δράση σε αυτό τον τομέα μεταξύ τους, το ίδιο κι οι αιθέρες. Η διαφορά ανάμεσα σε αλκοόλες κι αιθέρες βασίζεται στα αζεοτροπικά μίγματα που δημιουργούν οι πρώτες με τα συστατικά της βενζίνης.

### 5.1 Αζεοτροπικό μίγμα

Ένα αζεοτροπικό μίγμα εμφανίζει αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, όπως αυτή περιγράφεται από το νόμο του Raoult. Σύμφωνα με το Raoult, σε ένα ιδανικό μίγμα δύο συστατικών ισχύει ότι  $P_{ideal} = x_1 P_1^s + x_2 P_2^s$ , όπου  $P^s$ : τάση ατμών του καθαρού συστατικού.

Σε πραγματικά μίγματα εισάγεται στην εξίσωση κι ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma$ , με αποτέλεσμα να λαμβάνει τη μορφή:  $P_{real} = x_1 \gamma_1 P_1^s + x_2 \gamma_2 P_2^s$ . Ανάλογα με την τιμή των  $\gamma$  η πραγματική πίεση μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της σε ιδανικό διάλυμα, οπότε λέμε πως υπάρχουν θετικές αποκλίσεις από το N.Raoult ή μικρότερη, οπότε υπάρχουν αρνητικές αποκλίσεις.

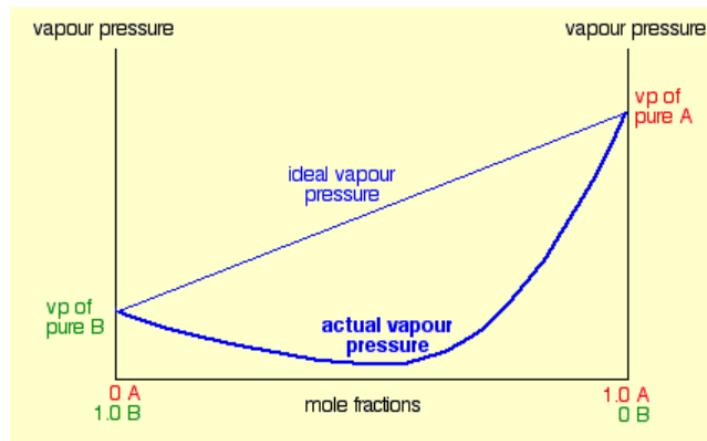
Στην περίπτωση των αζεοτροπικών μιγμάτων, η απόκλιση είναι τόσο μεγάλη που εμφανίζεται ακρότατο στις καμπύλες τάσης ατμών-σύστασης του μίγματος. Το ακρότατο αυτό είναι μέγιστο για θετικές και ελάχιστο για αρνητικές αποκλίσεις. Στο ακρότατο σχηματίζεται το λεγόμενο αζεότροπο, όπου η σύσταση του υγρού είναι ίδια με την σύσταση των ατμών του μίγματος.



Εικόνα 22: Αζεότροπο μεγίστου

Η αυξημένη αυτή τάση ατμών σε σχέση με την αναμενόμενη βάσει του N.Raoult οφείλεται στις μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών μορίων, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα να διευκολύνεται η εξάτμιση τους.



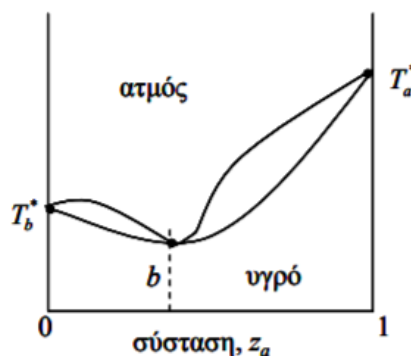


Εικόνα 23: Αζεότροπο ελαχίστου

Η μειωμένη τάση ατμών του μίγματος σε σχέση με αυτή του αντίστοιχου ιδανικού οφείλεται στις ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις των μορίων διαφορετικού είδους, με αποτέλεσμα να μειώνεται η τάση διαφυγής τους.

Εκτός από την επιρροή του στην τάση ατμών, ο σχηματισμός αζεοτροπικών μιγμάτων επηρεάζει επίσης τη θερμοκρασία εξάτμισης των συστατικών. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας θα μας απασχολήσουν μόνο τα αζεότροπα μεγίστου, δηλαδή αυτά που εξατμίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τα σημεία βρασμού των συστατικών τους. Τέτοιου είδους είναι τα αζεότροπα που σχηματίζονται μεταξύ της αιθανόλης και των υδρογονανθράκων που υπάρχουν στη βενζίνη.

Για τα αζεοτροπικά αυτά μίγματα η μεγάλη τάση ατμών συνεπάγεται μειωμένο σημείο βρασμού.



Εικόνα 24: Αζεότροπο ελάχιστου σημείου βρασμού

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα στην απόσταξη αζεοτροπικού μίγματος συμβαίνει το εξής: θέρμανση μίγματος πλούσιου στο συστατικό β (αριστερά του σημείου b) οδηγεί σε εξάτμιση ενός μέρους του μίγματος και απομένει υγρό μεγαλύτερης περιεκτικότητας στο α. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία, το υγρό αποκτά κάποια στιγμή τη σύσταση του σημείου b, το οποίο είναι το αζεότροπο. Στο σημείο αυτό, περαιτέρω εξάτμιση του υγρού δεν προκαλεί μεταβολή της σύστασης, το σημείο βρασμού γίνεται κοινό για τα δύο συστατικά ενώ επίσης καθίσταται αδύνατος ο διαχωρισμός τους μέσω θέρμανσης.

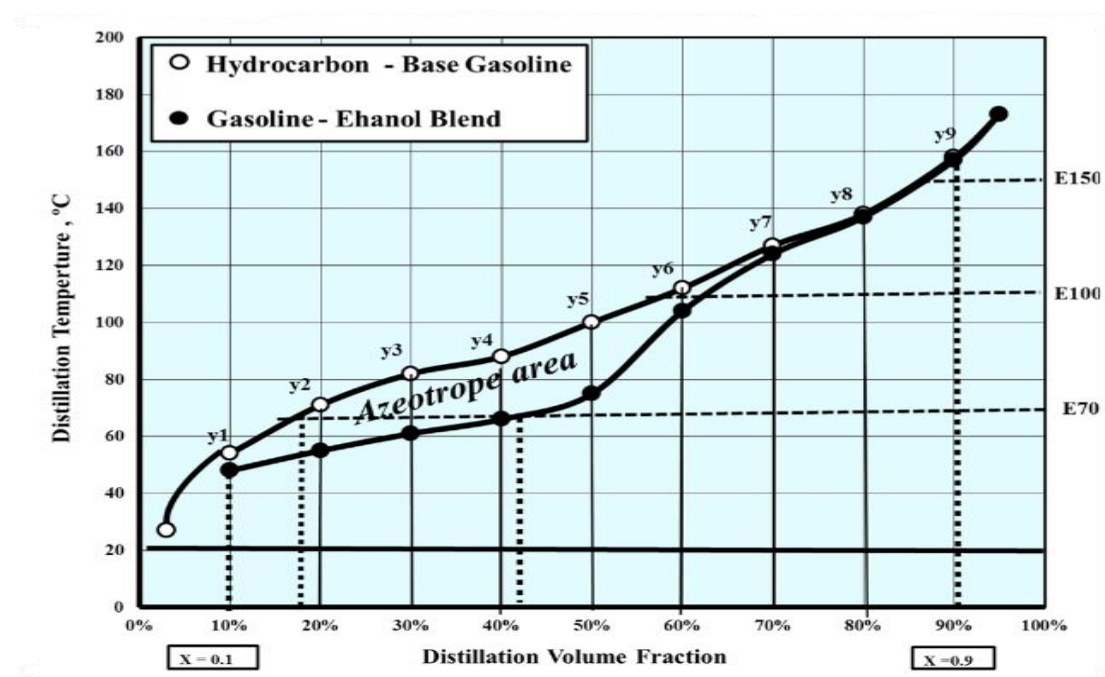
Στην περίπτωση της βενζίνης, τα αζεότροπα που σχηματίζονται μεταξύ αλκοόλης-υδρογονανθράκων έχουν ως αποτέλεσμα εξάτμιση μεγάλου μέρους του μίγματος σε σταθερή θερμοκρασία λόγω του κοινού σημείου βρασμού που αποκτούν τα συστατικά.

(Clark, 2014)

## 5.2 Επίδραση Αιθανόλης

### 5.2.1 Στην καμπύλη απόσταξης

Η αιθανόλη ως καθαρή ουσία έχει σημείο βρασμού 78,36 °C. Θα ήταν συνεπώς αναμενόμενο κατά την ανάμιξή της με τη βενζίνη η καμπύλη απόσταξης να εμφανίζει μειωμένη πτητικότητα πριν και αυξημένη μετά το σημείο αυτό. Στην πραγματικότητα όμως, εξαιτίας του αζεοτρόπου που σχηματίζεται η αιθανόλη δημιουργείται μία «κοιλιά» στην καμπύλη στο θερμοκρασιακό εύρος που βράζει το μίγμα (45-70 °C), η οποία φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα όπου συγκρίνεται ένα δείγμα βενζίνης με ένα μίγμα 90% βενζίνης- 10% αιθανόλης κατ' όγκο.

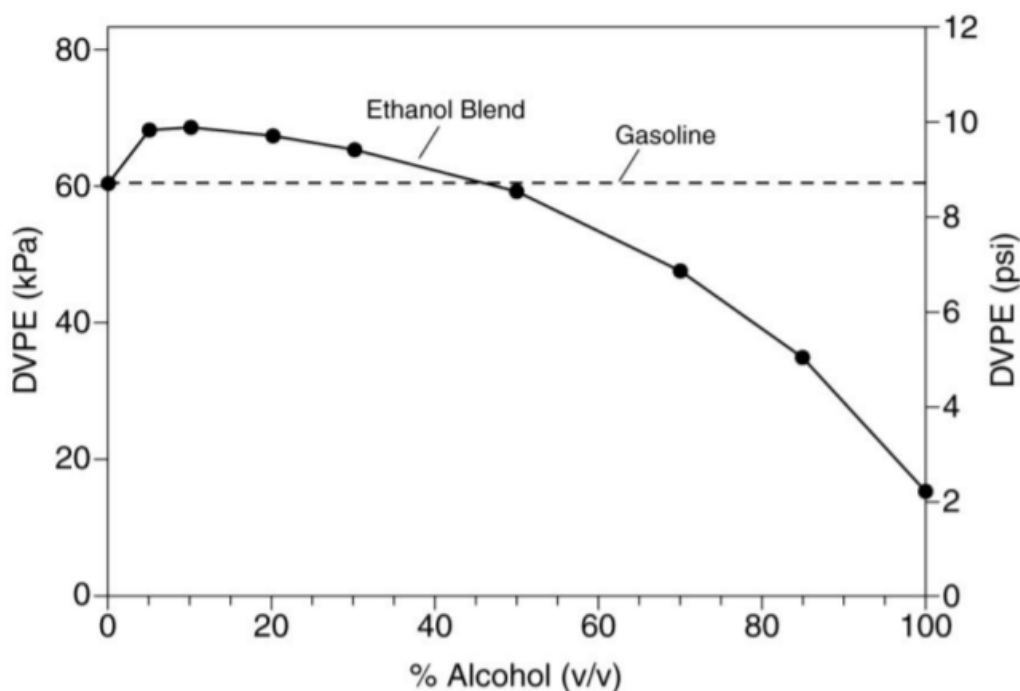


Εικόνα 25: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης και μίγματος βενζίνης-αιθανόλης

Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην πολικότητα της αιθανόλης και οδηγεί στο σχηματισμό μοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της και των υδρογονανθράκων της βενζίνης. Το αποτέλεσμα είναι χαμηλότερες θερμοκρασίες βρασμού σε σχέση με τις επιμέρους θερμοκρασίες του κάθε συστατικού. Σε περίπτωση που υπήρχε καθαρό αζεοτροπικό μίγμα, η μοριακή σύσταση της υγρής φάσης θα ήταν ίση με αυτή της αέριας. Λαμβάνοντας υπόψη την περιπλοκότητα των μιγμάτων βενζίνης, αυτό το φαινόμενο παρατηρείται καθώς η αιθανόλη είναι παρούσα στο μίγμα που βράζει. Σε αυτό το χρονικό διάστημα, η σύσταση της υγρής φάσης αλλάζει σταδιακά και οι καμπύλες απόσταξης εμφανίζουν τοπικά πλατώ, η έκταση των οποίων μεγαλώνει για μεγαλύτερες περιεκτικότητες στην αιθανόλη. Για το λόγο αυτό, τα μίγματα βενζίνης που περιέχουν αλκοόλες θεωρούνται near-azeotropic. (Bahareh Abdollahpoor, 2018)

### 5.2.2 Στην τάση ατμών

Η τάση ατμών του μίγματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του κάθε συστατικού ξεχωριστά, ως αποτέλεσμα της αζεοτροπικής συμπεριφοράς του. Η τάση ατμών δεν αυξάνεται γραμμικά με την προσθήκη περαιτέρω αιθανόλης αλλά εμφανίζει μέγιστο σε χαμηλή σχετικά συγκέντρωση της αλκοόλης στο μίγμα.



Εικόνα 26: Εξάρτηση τάσης ατμών-συγκέντρωσης αιθανόλης σε μίγμα βενζίνης βάσης-αιθανόλης

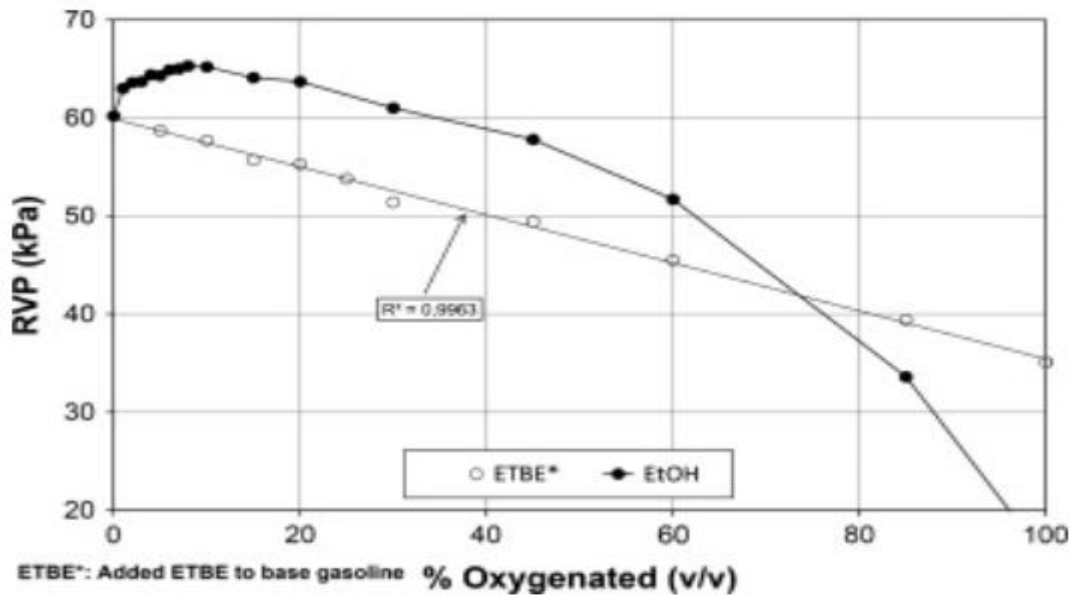
Η αύξηση αυτή της τάσης ατμών οφείλεται σε δύο παράγοντες. Πρώτον στο σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-βενζίνης που εμφανίζουν οι αλκοόλες μικρής αλυσίδας και δεύτερον στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζει η αιθανόλη με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, διαταράσσοντας έτσι τους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των πολικών μορίων της αλκοόλης.

Η αύξηση της τάσης ατμών φαίνεται να εξαρτάται επίσης από τη βενζίνη βάσης. Μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται για μικρότερη τάση ατμών της βάσης και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

## 5.3 Επίδραση ETBE

### 5.3.1 Στην τάση ατμών

Ο ETBE έχει τάση ατμών 30,2 kPa και το μίγμα ETBE-βενζίνης εμφανίζει σχεδόν ιδανική συμπεριφορά κατά τον προσδιορισμό της τάσης ατμών, με αποτέλεσμα η προσθήκη του αιθέρα να τη μειώνει σχεδόν γραμμικά. Στο ακόλουθο διάγραμμα είναι εμφανής η διαφορά της επίδρασης της αιθανόλης σε σχέση με τον αιθέρα.



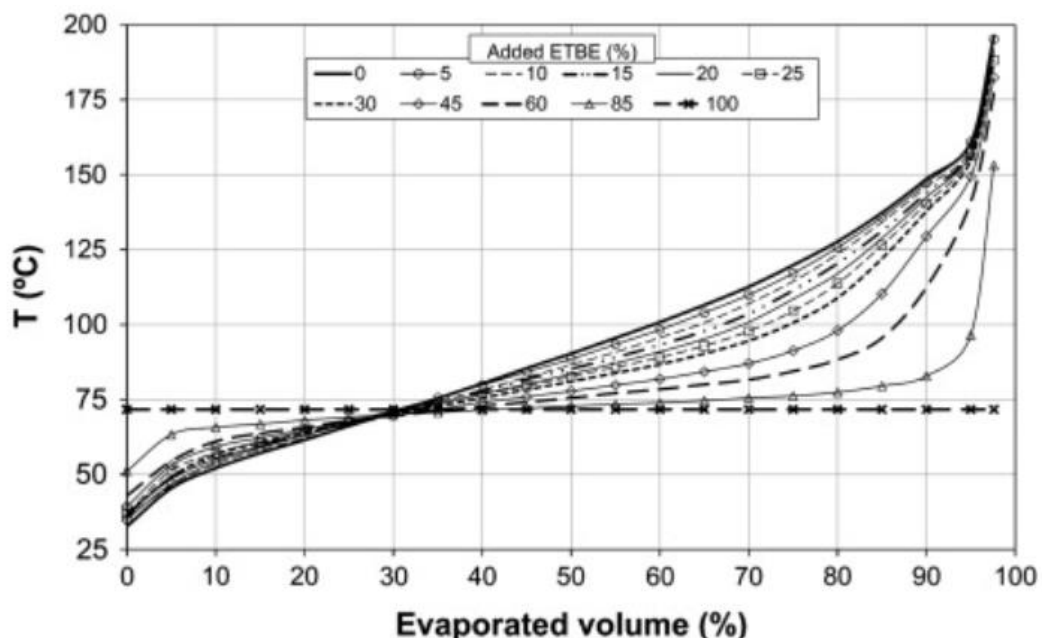
Εικόνα 27: Τάση ατμών σε σχέση με τη σύσταση δυαδικών μιγμάτων αιθανόλης-βενζίνης βάσης και ETBE-βενζίνης βάσης

(Abdullah Ali Ahmed, 2018)

### 5.3.2 Στην καμπύλη απόσταξης

Ο ETBE έχει σημείο βρασμού 73 °C και δε σχηματίζει αζεότροπο με τη βενζίνη. Με σχετικά μεγάλη ακρίβεια η επίδρασή του στην καμπύλη απόσταξης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:  $T_{\nu}^{Mix} = \frac{T_{\nu}^G \nu_G (\%) + T_{\nu}^{ETBE} \nu_{ETBE} (\%)}{100}$ , όπου  $T_{\nu}^{Mix}$ ,  $T_{\nu}^G$ ,  $T_{\nu}^{ETBE}$  τα σημεία βρασμού του μίγματος, της βενζίνης και του ETBE αντίστοιχα, ενώ  $\nu_G$ ,  $\nu_{ETBE}$  οι περιεκτικότητες κατ' όγκο της βενζίνης και του ETBE στο μίγμα.

Το αποτέλεσμα της προσθήκης ETBE όσον αφορά την καμπύλη απόσταξης είναι μειωμένη μετωπική αλλά αυξημένη πτητικότητα μέσου κλάσματος κι ουράς. Η καμπύλη αναμένεται να επηρεαστεί κατ' αυτό τον τρόπο:



Εικόνα 28: Καμπύλες απόσταξης για διαφορετικές αναλογίες βενζίνης βάσης-ETBE

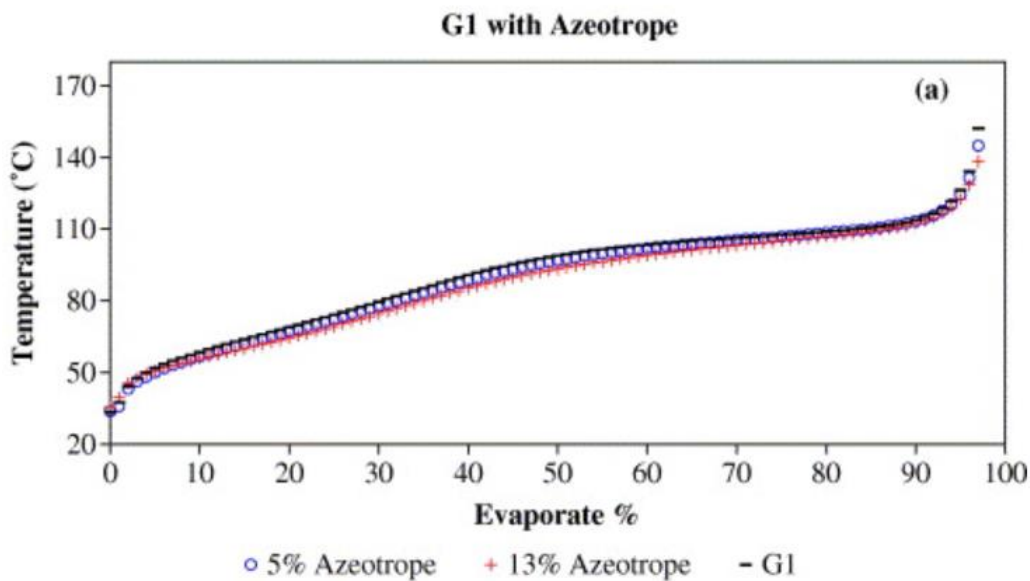
(Abdullah Ali Ahmed, 2018)

#### 5.4 Επίδραση αζεοτρόπου αιθανόλης-ETBE

Όπως αναφέρθηκε και στο κομμάτι της παραγωγής του ETBE, ο αιθέρας σχηματίζει αζεότροπο με την αιθανόλη σε συγκεκριμένες αναλογίες. Προφανώς η επιρροή της προσθήκης του αζεοτρόπου αυτού στη βενζίνη αναμένεται να έχει θετική επιρροή στην αντικροτικότητα της, ενώ η χρήση του ως έχει συμβάλλει στη μείωση του κόστους παραγωγής ETBE. Έχει συνεπώς ενδιαφέρον η εξέταση της επιρροής του αζεοτρόπου αυτού.

##### 5.4.1 Στην καμπύλη απόσταξης

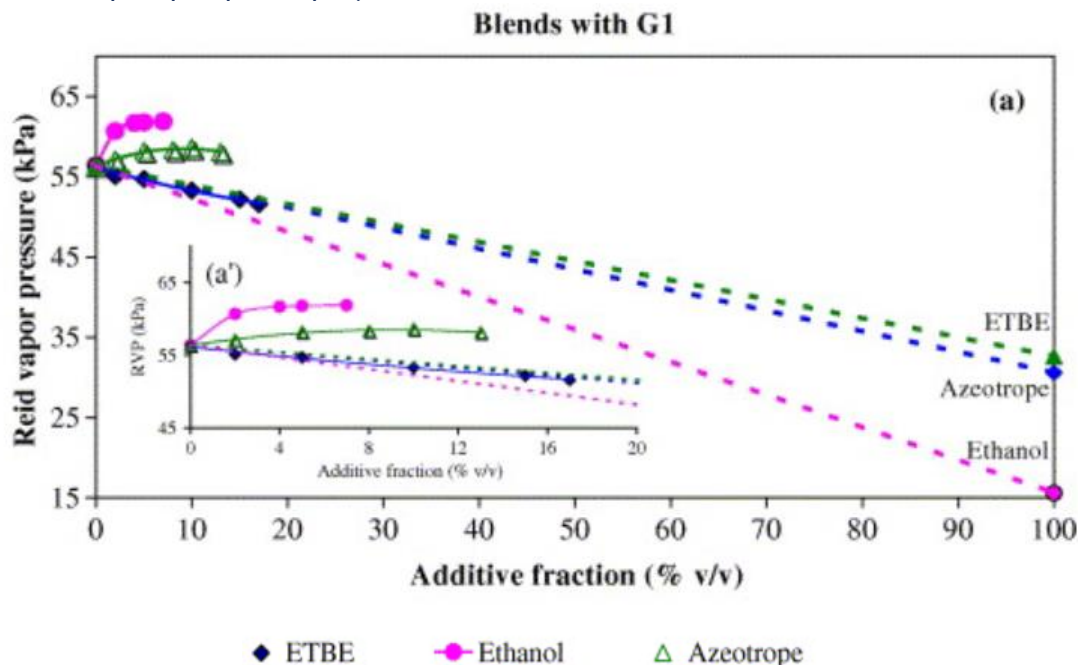
Η επιρροή προσθήκης αυτού του αζεοτρόπου σε βενζίνη βάσης απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Εικόνα 29: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων βενζίνης βάσης με αζεότροπα ETBE-EtOH

Η καμπύλες που έχουν τα μίγματα βενζίνης βάσης (G1)-αζεοτρόπου είναι πολύ παρόμοιες με αυτή της καθαρής G1.

#### 5.4.2 Επίδραση στην τάση ατμών



Εικόνα 30: Επίδραση της προσθήκης αζεοτροπικού μίγματος ETBE-EtOH στην τάση ατμών βενζίνης βάσης

Σε σύγκριση με την επίδραση της αιθανόλης και του ETBE φαίνεται πως η επίδραση του αζεοτρόπου στην τάση ατμών του μίγματος βρίσκεται ενδιάμεσα της επίδρασης που έχει η προσθήκη αιθανόλης και ETBE. Αυξάνεται δηλαδή η τάση ατμών σε σχέση με τη βενζίνη βάσης, αλλά λιγότερο από ότι με την προσθήκη μόνο αιθανόλης.

Ακόμη και στην περίπτωση που δε γίνει προσθήκη αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-ETBE σε βενζίνη βάσης, αυτό αναμένεται να δημιουργηθεί με την επιμέρους προσθήκη των συστατικών του. Η προσθήκη δηλαδή του αιθέρα σε μίγμα βενζίνης βάσης-αιθανόλης μπορεί να περιορίσει την ποσότητα αζεοτρόπων υδρογονανθράκων-EtOH, με αποτέλεσμα να μειωθεί η επίδραση της αλκοόλης στην πτητικότητα του μίγματος. (Eliana Weber de Menezes R. C., 2006)

#### 5.5 Επίδραση TAEΕ

Ο TAEΕ είναι ένας αιθέρας του οποίου η χρήση είναι πρόσφατη με αποτέλεσμα να μην έχει μελετηθεί σε ίδια έκταση με τα υπόλοιπα οξυγονούχα συστατικά. Παραμένει όμως ένας αιθέρας, παρόμοιος μάλιστα με τον ETBE και τον TAME. Κατά συνέπεια αναμένεται γραμμική σχεδόν μείωση της τάσης ατμών ανάλογα με την ποσότητά του που προστίθεται, μείωση μεγαλύτερη από αυτή που προκαλεί η προσθήκη ETBE καθώς ο TAEΕ έχει μικρότερη τάση ατμών, περίπου 6,6 kPa.

Καθώς δε σχηματίζει αζεότροπο με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης, η επιρροή που αναμένεται να έχει στην καμπύλη απόσταξης είναι όμοια με αυτή του ETBE αλλά μετατοπισμένη προς τα δεξιά καθώς το σημείο βρασμού του είναι μεγαλύτερο. Γνωρίζοντας ότι το σημείο βρασμού του είναι στους 102 °C, η πιο πιθανή επιρροή στην καμπύλη είναι μειωμένη πτητικότητα του μίγματος πριν το σημείο αυτό και αυξημένη μετά.

## 6. Μέθοδοι πειραματικής διαδικασίας

### 6.1 Προσδιορισμός τάσης ατμών

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η EN 13016-1. Η διαδικασία προετοιμασίας του προς εξέταση δείγματος είναι η εξής:

Η μέτρηση της τάσης ατμών πρέπει να είναι η πρώτη μέτρηση στην οποία υποβάλλεται το δείγμα. Μετά την παρασκευή του, ψύχεται μέχρι να φτάσει θερμοκρασία ανάμεσα στους 0 °C και 1 °C. Αφαιρείται το δοχείο που περιέχει το δείγμα από την κατάψυξη και αφαιρείται η υγρασία στην επιφάνειά του μέσω απορροφητικού χαρτιού. Ελέγχεται εάν το δείγμα καλύπτει το 70 με 80% της κατ'όγκο χωρητικότητας του δοχείου.

Για να εξασφαλιστεί πως το δείγμα είναι κορεσμένο σε αέρα, αφαιρείται ξανά το δοχείο από την κατάψυξη, σκουπίζεται η υγρασία με χαρτί και στη συνέχεια ανοίγει στιγμιαία το δοχείο. Κλείνει ξανά το πόμα του δοχείου και ανακινείται. Τοποθετείται ξανά στην κατάψυξη και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία μόλις φτάσει ξανά σε θερμοκρασία ανάμεσα σε 0 °C και 1 °C.

Η μέτρηση της τάσης ατμών γίνεται μέσω της συσκευής MINIVAP VPXpert της Grabner Instruments, η οποία απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 31: MINIVAP VPXpert

Η διαδικασία λειτουργίας της συσκευής είναι η εξής:

Δημιουργείται κενό στο θάλαμο μέτρησης της συσκευής μέσω εκτόνωσης του εμβόλου με ενσωματωμένο μορφοτροπέα πίεσης. Ελέγχεται η θερμοκρασία στο θάλαμο μέσω θερμοηλεκτρικής διάταξης υψηλής απόδοσης με υψηλής ακρίβειας αισθητήρα (Pt 100 RTD Sensor). Ξεπλένεται ο θάλαμος μέτρησης (συνολικού όγκου 5mL) με το ίδιο δείγμα τρεις φορές. Εισάγεται 1mL δείγματος στο θάλαμο μέτρησης με τη βοήθεια της βαλβίδας εισαγωγής και κλείνει η βαλβίδα εξόδου του δείγματος.



Πραγματοποιούνται τρεις εκτονώσεις. Η πρώτη με τη βοήθεια του εμβόλου στα 1,7mL και καταγραφή της πρώτης μερικής πίεσης με χρόνο ισορροπίας 3 λεπτά. Η δεύτερη μέχρι τα 2,5mL και καταγραφή της δεύτερης μερικής πίεσης με χρόνο ισορροπίας 1 λεπτό και η Τρίτη μέχρι τα 5mL με καταγραφή της τρίτης μερικής πίεσης και χρόνο ισορροπίας 1 λεπτό.

Υπολογίζεται η ολική πίεση, η μερική πίεση του διαλυμένου αέρα και η απόλυτη πίεση του υγρού. Κλείνει η βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος και κινείται το έμβολο στη χαμηλότερη θέση ακριβώς πάνω από τη βαλβίδα. Ανοίγει η βαλβίδα εξόδου του δείγματος και εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής η τιμή DVPE (Dried Vapor Pressure Equivalent) του δείγματος σε kPa.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ισούται με  $0,388 \cdot X^{1/3}$  kPa (όπου X ο μέσος όρος των μετρήσεων). Αυτό σημαίνει πως δύο μετρήσεις που λήφθηκαν από τον ίδιο χειριστή με την ίδια συσκευή και σταθερές συνθήκες εργασίας κατά την παρασκευή του ίδιου δείγματος θα έχουν τιμές εκτός επαναληψιμότητας για μία στις είκοσι περιπτώσεις.

Η αναπαραγωγιμότητα με  $0,77 \cdot X^{1/3}$  kPa (όπου X ο μέσος όρος των μετρήσεων). Αυτό σημαίνει πως δύο ξεχωριστές και ανεξάρτητες μετρήσεις από διαφορετικούς χειριστές σε διαφορετικά εργαστήρια που εξετάζουν το ίδιο δείγμα θα έχουν τιμές εκτός αναπαραγωγιμότητας για μία στις είκοσι περιπτώσεις.

## 6.2 Προσδιορισμός καμπύλης απόσταξης

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η ASTM D7344, μία μέθοδος ανάλυσης των στοιχείων απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση.

Με βάση τη σύσταση, την τάση ατμών και τις αναμενόμενες τιμές αρχικού και τελικού σημείου βρασμού το δείγμα κατηγοριοποιείται σε μία από τις 4 κατηγορίες που παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:

	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
<b>Sample characteristics</b>				
<b>Distillate type</b>				
<b>Vapor pressure at:</b>				
37.8°C, kPa	≥65.5	<65.5	<65.5	<65.5
100°F, psi	≥9.5	<9.5	<9.5	<9.5
<b>(Test Methods D323, D4953, D5190, D5191, D5482, IP 69, or IP 394)</b>				
<b>Distillation:</b>				
IBP	°C		≤100	>100
	°F		≤212	>212
EP	°C	≤250	≤250	>250
	°F	≤482	≤482	>482

Εικόνα 32: Κατηγορίες δειγμάτων της μεθόδου ASTM D7344

Ένα μέρος του δείγματος αποστάζεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες ανάλογα με την κατηγορία που ανήκει. Για τα πρώτα τρία groups χρησιμοποιούνται 6 mL και για το τέταρτο 5,5 mL. Η απόσταξη πραγματοποιείται σε αυτοματοποιημένη συσκευή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνθήκες που προσομοιάζουν κλασματική απόσταξη



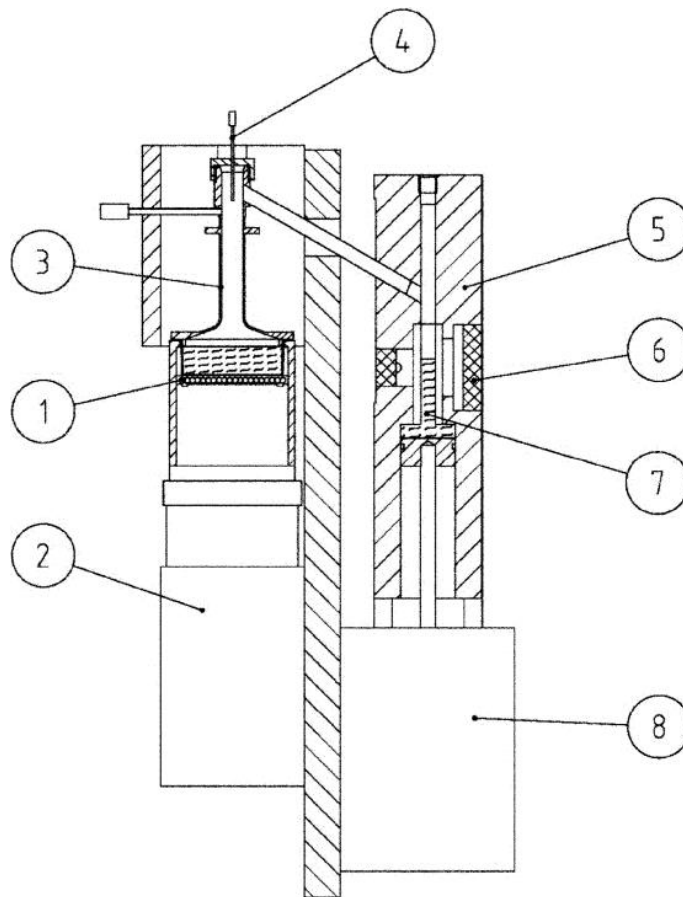
μίας πλάκας. Η διαδικασία αυτή έγινε μέσω της συσκευής MINIDIS ADXpert της Grabner Instruments η οποία απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 33: MINIDIS ADXpert

Για τη μέτρηση απαιτούνται περίπου 21 mL δείγματος. Τα 15 από αυτά χρησιμοποιούνται για την έκπλυση της συσκευής και τα υπόλοιπα 6 για τον προσδιορισμό της καμπύλης απόσταξης. Στη συνέχεια ένας πυρήνας βρασμού εισάγεται σε μία κάψουλα η οποία αφού ζυγιστεί στον ενσωματωμένο ζυγό της συσκευής τοποθετείται στο θάλαμο καύσης. Το εικονιζόμενο σωληνάκι εισέρχεται μέσα στο δείγμα και μέσω αυτού εισάγεται η απαιτούμενη ποσότητά του στη συσκευή.

Το δείγμα που υπόκειται στη διαδικασία απόσταξης εισάγεται στην κάψουλα που βρίσκεται στο θάλαμο καύσης και θερμαίνεται μέσω του θερμοστοιχείου που βρίσκεται στη βάση του. Στην κορυφή του θαλάμου αυτού υπάρχει θερμοηλεκτρικός αισθητήρας που μετράει τη θερμοκρασία των ατμών. Ο όγκος ανάκτησης υπολογίζεται μέσω συστήματος οπτικής ανίχνευσης και ενός μεταβλητού θαλάμου συμπύκνωσης. Το εσωτερικό μίας συσκευής κατάλληλης για τη μέθοδο ASTM D7344 έχει την εξής μορφή:



- 1 Electric heater
- 2 Motor driven sample cup lift
- 3 Distillation column
- 4 Vapor temperature sensor
- 5 Condenser
- 6 Meniscus detection system
- 7 Receiver chamber
- 8 Stepper motor

Εικόνα 34: Εσωτερικό συσκευής κατάλληλης για την ASTM D7344

Μετά το πέρας της διαδικασίας, οι θερμοκρασίες διορθώνονται για βαρομετρική πίεση, χρησιμοποιώντας την ένδειξη πίεσης ενός ενσωματωμένου μετατροπέα πίεσης.

### 6.3 Προσδιορισμός πυκνότητας

Η μέτρηση της πυκνότητας των βάσεων έγινε μέσω της συσκευής SVM 3000 Stabinger Viscometer της Anton Paar με βάση τη μέθοδο EN ISO 12185. Η συσκευή απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 35: SVM 3000 Stabinger Viscometer

Η μέτρηση απαιτεί 5 mL δείγματος που με κατάλληλη σύριγγα εισέρχεται στο σημείο εισαγωγής του δείγματος και πραγματοποιείται στους 0-15 °C. Μετά το πέρας της διαδικασίας εμφανίζονται οι τιμές πυκνότητας, δυναμικού και κινηματικού ιξώδους.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου ισούται με 0,00046 g/mL στους 15 °C και η αναπαραγωγιμότητά της με 0,00177 g/mL στους 15 °C.

## 7. Παρασκευή βάσεων και επιλογή μιγμάτων βάσεων οξυγονούχων

### 7.1 Διυλιστηριακά Κλάσματα

Για την παρασκευή των βενζινών βάσης γίνεται ανάμιξη 5 διυλιστηριακών κλασμάτων, προερχόμενων από το διυλιστήριο της Motor Oil. Τα κλάσματα αυτά είναι FCC Naphtha, Reformate, Isomerase, Dimate και Alkylate.

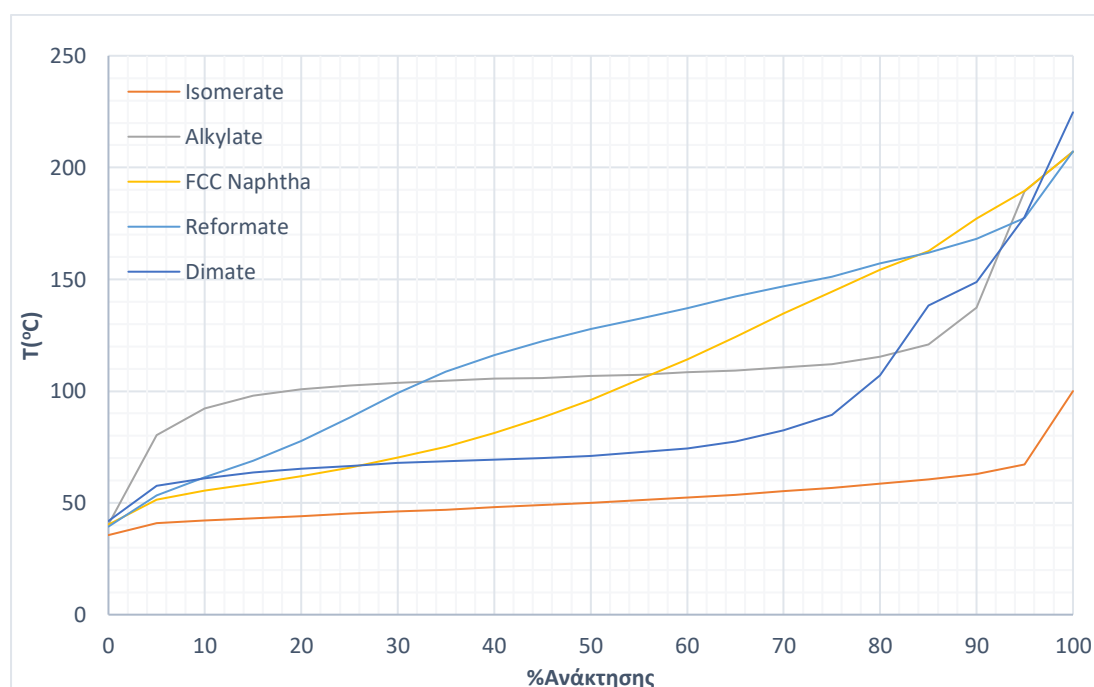
Αρχικά γίνεται μέτρηση της τάσης ατμών των κλασμάτων:

Πίνακας 10: Τάση ατμών κλασμάτων

DVPE (kPa)	
FCC	51,7
Reformate	50
Isomerase	92,6
Dimate	54,9
Alkylate	37,3

Τα κλάσματα FCC, Reformate και Dimate έχουν τάσεις ατμών κοντά στις επιθυμητές τιμές για το τελικό μίγμα, ενώ το Alkylate έχει χαμηλή τάση ατμών. Το Isomerase έχει ιδιαίτερα υψηλή τάση ατμών, άρα η προσθήκη του στις βενζίνες βάσης πρέπει να γίνει με προσοχή.

Ακολουθεί προσδιορισμός της καμπύλης απόσταξης τους:



Διάγραμμα 1: Καμπύλες απόσταξης των κλασμάτων της βενζίνης βάσης

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις για τα κλάσματα που χρησιμοποιήθηκαν όσον αφορά τη συμπεριφορά τους κατά την απόσταξη:

- FCC Naphtha: Ομαλή καμπύλη απόσταξης με ελαφρώς μεγαλύτερη μετωπική πτητικότητα σε σχέση με μέσου κλάσματος και ουράς.
- Reformate: Ομαλή καμπύλη απόσταξης με ελαφρώς μεγαλύτερη πτητικότητα μέσου κλάσματος.
- Isomerate: Πολύ ψηλή μετωπική και μέσου κλάσματος πτητικότητα, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο λόγω της εξαιρετικά μεγάλης τιμής τάσης ατμών του κλάσματος.
- Dimate: Πολύ ψηλή πτητικότητα μέσου κλάσματος και πολύ μικρή πτητικότητα ουράς.
- Alkylate: Πολύ ψηλή πτητικότητα μέσου κλάσματος και πολύ χαμηλή μετωπική πτητικότητα, αναμενόμενο από τη μικρή τιμή της τάσης ατμών του.

Είναι προφανές πως οι καμπύλες απόσταξης των Reformate, FCC Naphtha τα καθιστούν εξαιρετικά συστατικά ανάμιξης. Η ομαλές καμπύλες απόσταξης τους οφείλονται στο μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων με διαφορετικά σημεία βρασμού που βρίσκονται στα κλάσματα αυτά.

Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των κλασμάτων αυτών κατά την απόσταξή τους παρατίθεται ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά Απόσταξης Κλασμάτων

	<b>Isomerate</b>	<b>Alkylate</b>	<b>FCC</b>	<b>Reformate</b>	<b>Dimate</b>
IBP	31,9	39,8	41,3	39,6	38,7
E <sub>70</sub>	54,6	4	47,9	30,7	16,7
E <sub>100</sub>	97,9	20,9	79,6	52,6	31,4
E <sub>150</sub>	-	92,7	91,6	78,1	75,2
FBP	83,9	206,3	224,7	205,9	206,1

Η αρχική εκτίμηση από τη μελέτη των καμπύλων απόσταξης επιβεβαιώνεται από τις τιμές E<sub>70</sub> και E<sub>100</sub> των κλασμάτων. Τα Alkylate, Dimate έχουν πολύ χαμηλή πτητικότητα, ενώ το Isomerate πολύ μεγάλη.

Υπάρχουν κι άλλες ιδιότητες των κλασμάτων που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την παρασκευή βενζινών βάσης, οι οποίες παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 12: Λοιπές Ιδιότητες Κλασμάτων

	<b>Reformate</b>	<b>Isomerate</b>	<b>Alkylate</b>	<b>FCC</b>	<b>Dimate</b>
RON	99,6	87,5	95,4	92	95,1
MON	88,5	85,6	93	80,4	80,9
Αρωματικά (v/v%)	60,58	0,02	0,32	22,24	0,16
Βενζόλιο (v/v%)	1,93	0	0,04	0,71	0,01
Θείο (ppm)	0	1	1	25	0
Πυκνότητα (g/mL)	0,7914	0,6539	0,7121	0,7479	0,7046

## 7.2 Βενζίνες Βάσης

### 7.2.1 Παρασκευή Βενζινών Βάσης

Στόχος είναι δύο τελικές βενζίνες που θα έχουν τουλάχιστον RON 95 κι 98 αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει πως πρέπει οι βενζίνες βάσης να έχουν RON κοντά σε αυτούς τους αριθμούς, οι οποίοι θα φτάσουν τις επιθυμητές τιμές έπειτα από την προσθήκη οξυγονούχων. Επιπροσθέτως πρέπει οι υπόλοιπες ιδιότητες να είναι εντός προδιαγραφών.

Παρατηρείται πως το Reformate έχει πολύ καλές ιδιότητες αλλά μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικά και κυρίως βενζόλιο. Το Isomerate έχει χαμηλό αριθμό οκτανίου και παράλληλα πολύ μεγάλη πτητικότητα άρα είναι επιθυμητή η μεγαλύτερη δυνατή χρήση του ώστε να διαπιστωθεί πόσα παρόμοια συστατικά γίνεται να χρησιμοποιήσει το διωλιστήριο. Το Alkylate παρά τις πολύ καλές του ιδιότητες δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ιδιαίτερα μεγάλες ποσότητες καθώς η παραγωγή του στην αγορά είναι περιορισμένη. Το FCC έχει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά και παρασκευάζεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες, ενώ τέλος το Dimate παράγεται σε μικρές ποσότητες από τα διωλιστήρια.

Συνεπώς, για την τελική σύσταση των βενζινών βάσης λαμβάνονται υπόψη τόσο οι ιδιότητες των επιμέρους κλασμάτων σε σχέση με τις προδιαγραφές, όσο και η δυνατότητα χρήσης αυτών των κλασμάτων από τα διωλιστήρια. Η επιρροή των οξυγονούχων προσθέτων εξαρτάται από τη σύσταση της βάσης, συνεπώς είναι απαραίτητο αυτή να είναι όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστική.

Ο υπολογισμός των γραμμικών ιδιοτήτων γίνεται μέσω σταθμισμένου μέσου όρου. Υπολογίζονται δηλαδή ως εξής:

$$\text{Τιμή Ιδιότητας} = \sum (\% \text{v/v Κλάσματος} \cdot \text{Τιμή Ιδιότητας Κλάσματος})$$

Οι RON, MON, τάση ατμών είναι μη γραμμικές ιδιότητες και υπολογίζονται μέσω των συντελεστών ανάμιξης. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Αντιστοιχίζεται κάθε τιμή στον αντίστοιχο συντελεστή ανάμιξης, υπολογίζεται ο συντελεστής ανάμιξης της ιδιότητας για το μίγμα όπως οι ιδιότητες των γραμμικών ιδιοτήτων και ο συντελεστής που προκύπτει αντιστοιχίζεται στην τιμή της ιδιότητας. Αυτή είναι η τιμή της ιδιότητας για το μίγμα.

Έπειτα από δοκιμή και σφάλμα οι τελικές συστάσεις των δύο βάσεων που προέκυψαν είναι οι εξής:

Πίνακας 13: Σύσταση βενζινών βάσης

Κλάσμα	LRON	HRON
FCC	30	10
Reformate	40	45
Isomerate	20	25
Dimate	5	5
Alkylate	5	15

### 7.2.2 Ιδιότητες Βενζινών Βάσης

Από εδώ και πέρα η βενζίνη βάσης χαμηλού αριθμού οκτανίου θα αναφέρεται ως LRON και η αντίστοιχη υψηλού αριθμού οκτανίου ως HRON.

Οι διαφορές στη σύσταση είναι ότι η βενζίνη βάσης χαμηλού RON έχει πολύ μεγαλύτερη κατ' όγκο περιεκτικότητα σε FCC, ελαφρώς μικρότερη σε Reformate κι Isomerate και αρκετά μικρότερη σε Alkylate. Τα δύο μίγματα έχουν ίση περιεκτικότητα σε Dimate.

Ο αριθμός οκτανίου της LRON υπολογίστηκε μέσω των συντελεστών ανάμιξης στα 94 RON και της HRON στα 95,3. Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά τους προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων.

Μέσω χρωματογραφίας προσδιορίστηκε η σύσταση των κλασμάτων σε υδρογονάνθρακες. Με βάση τη v/v% περιεκτικότητα του κάθε κλάσματος στην εκάστοτε βενζίνη βάσης, καθώς και τη σύσταση του κλάσματος αυτού προσδιορίζεται η σύσταση των βενζινών βάσης.

Πίνακας 14: Σύσταση βενζίνης βάσης LRON

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0	1,1	1,1	0	0,3	0
5	0,4	15,7	2,2	0,1	3,9	0
6	1,4	14,9	1,0	0,4	6,0	1,0
7	1,0	4,6	0,9	0,3	1,1	6,4
8	0,7	5,4	0,2	0,2	0,6	9,7
9	0,4	0,7	0,1	0,1	1,1	10,7
10	0,2	0,4	0,2	0,1	0,2	2,5
11	0	0,1	0,3	0,1	0,1	0
12	0	1,2	0	0	0,2	0,6
Poly	0,2	0	0	0	0	0
Συνολικό v/v%	4,2	44,0	6,1	1,2	13,5	30,9

Πίνακας 15: Σύσταση βενζίνης βάσης HRON

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0	1,3	1,5	0	0,1	0
5	0,4	16,1	2,2	0,0	1,4	0
6	1,2	16,4	1,0	0,1	4,6	0,9
7	0,5	4,5	1,0	0,1	0,5	6,5
8	0,3	12,7	0,2	0,1	0,3	9,6
9	0,2	0,4	0,1	0,1	0,8	10,2
10	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	1,8
11	0	0,2	0,1	0,0	0,0	0
12	0	1,2	0	0	0,2	0,5

Poly	0,1	0	0	0	0	0
Συνολικό v/v%	2,8	53,0	6,2	0,4	8,0	29,5

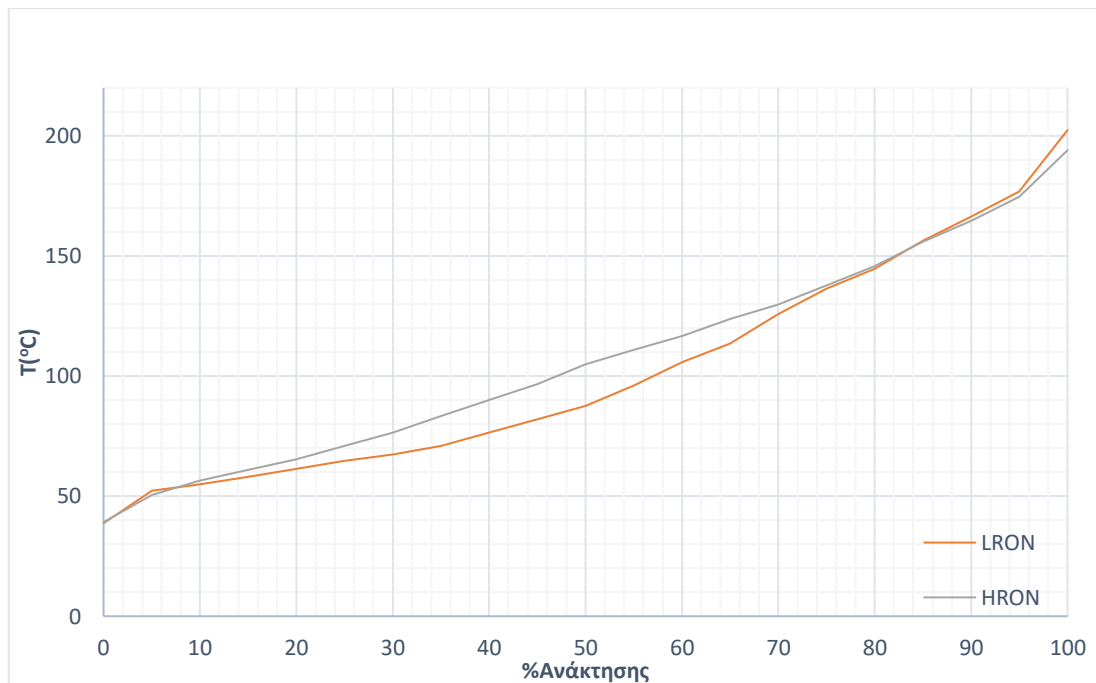
Οι δύο βενζίνες βάσης έχουν περίπου ίδια σύσταση όσον αφορά το μέγεθος των περιεχόμενων μορίων. Η βασική διαφορά τους εντοπίζεται στις περιεκτικότητες ισοπαραφίνων και ολεφινών. Η βενζίνη βάσης υψηλού αριθμού οκτανίου έχει μεγαλύτερη ποσότητα ισοπαραφίνων και μικρότερη ολεφινών σε σχέση με την LRON. Στη διαφορά αυτή οφείλεται ο διαφορετικός RON των δύο μιγμάτων, καθώς και όπως θα αποδειχθεί αργότερα η διαφορετική επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων.

Οι τάσεις ατμών τους μετρήθηκαν:

Πίνακας 16: Τάση ατμών βάσεων

Βάση	DVPE (kPa)
LRON	59,3
HRON	59

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών βάσης που παρασκευάστηκαν έχουν την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 2: Καμπύλες απόσταξης των βενζινών βάσης

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι η βενζίνη βάσης χαμηλού RON είναι πτητικότερη, ειδικά στο κομμάτι της μέσης πτητικότητας.

### 7.3. Οξυγονούχα Πρόσθετα

#### 7.3.1 Καθαρισμός ΤΑΕΕ

Ο ΤΑΕΕ που χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια έχει πολύ χαμηλή καθαρότητα. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα καθώς τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος είναι επίσης επιθυμητά κατά την παρασκευή βενζίνης. Για την καλύτερη μελέτη της επίδρασής του όμως απαιτείται ΤΑΕΕ υψηλής καθαρότητας.



Το μίγμα που παραλήφθηκε από το διυλιστήριο των ΕΛΠΕ στον Ασπρόπυργο εκτός από τον αιθέρα περιέχει και υδρογονάνθρακες με 5 άτομα άνθρακα στο μόριό τους οι οποίοι δεν αντέδρασαν, καθώς και αιθέρες όπως THEE που είναι προϊόντα παράπλευρων αντιδράσεων. Καθώς δε δημιουργούνται αζεότροπα ανάμεσα στον ΤΑΕΕ και τους υδρογονάνθρακες, είναι δυνατός ο καθαρισμός μέσω κλασματικής απόσταξης. Η αποστακτική στήλη που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στην παρακάτω εικόνα. Με χρήση υψηλού λόγου αναρροής και στήλη που προσομοιάζει τη λειτουργία κλασματικής στήλης εξασφαλίζεται μεγάλη καθαρότητα του αποστάγματος.



Εικόνα 36: Διάταξη καθαρισμού ΤΑΕΕ μέσω απόσταξης

Οι προς απομάκρυνση υδρογονάνθρακες έχουν χαμηλότερο σημείο βρασμού από τον ΤΑΕΕ. Η απόσταξη σταματάει συνεπώς στους 102 °C και συλλέγεται ο αιθέρας από τη σφαιρική φιάλη.

### 7.3.2 Περιεκτικότητα προσθέτων σε οξυγόνο

Η βιοαιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την Tarimsal Kimya Teknolojuleri A.S. (TARKIM), Τουρκία, έχει καθαρότητα 99,9% (fuel grade) και είναι εντός των προδιαγραφών που ορίζονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 15376. Ο bio-ETBE προέρχεται από την Ecofuel SpA, Ιταλία και έχει καθαρότητα 95%, με το υπόλοιπο 5% να είναι βιο-αιθανόλη. Ο bio-TΑΕΕ προέρχεται από το διυλιστήριο Ασπροπύργου και έπειτα από τον καθαρισμό του η καθαρότητά του μετρήθηκε χρωματογραφικά στο διυλιστήριο Ασπροπύργου στο 95%, με το υπόλοιπο 5% να είναι τριτοταγείς εξυλ αιθέρες (THEE).

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα των παραπάνω μιγμάτων σε οξυγόνο, καθώς και η πυκνότητά τους. Από εδώ και στο εξής η βιο-αιθανόλη θα αναφέρεται ως αιθανόλη ή EtOH, το μίγμα bio-ETBE/βιο-αιθανόλης ως ETBE και το μίγμα bio-TΑΕΕ/bio-THEE

ως ΤΑΕΕ. Η πραγματική περιεκτικότητα και πυκνότητα των προσθέτων υπολογίστηκε στον ακόλουθο πίνακα:

**Πίνακας 17: Υπολογισμός περιεκτικότητας προσθέτων και οξυγόνο**

	<b>Ethanol</b>	<b>ETBE</b>	<b>TΑΕΕ</b>	<b>THEE</b>
ρ(kg/L) καθαρής ουσίας	0,795	0,745	0,765	0,766
O <sub>2</sub> (w/w%) καθαρής ουσίας	35%	15,7%	13,8%	0,122
Σύσταση	99,9% EtOH	95% ETBE+5% EtOH	95% ΤΑΕΕ+5% ΤΗΕΕ	
ρ(kg/L) μίγματος	0,795	0,748	0,765	
O <sub>2</sub> (w/w%) μίγματος	35%	16,7%	13,7%	

#### 7.4 Επιλογή Μιγμάτων Βενζίνης Βάσης-Οξυγονούχων

Για τη μελέτη της συνδυαστικής επίδρασης των τριών οξυγονούχων προσθέτων επιλέχθηκε η παρασκευή μιγμάτων με περιεκτικότητα σε οξυγόνο μέχρι και 3,9% και τάση ατμών που θεωρητικά βρίσκεται κοντά στο ανώτατο όριο των 60 kPa και για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης του κάθε προσθέτου έγινε αρχικά παρασκευή μιγμάτων αποτελούμενων από βενζίνη βάσης κι ενός εκ των προσθέτων σε διαφορετικές αναλογίες.

Μίγματα που παρασκευάζονται με ανάμιξη αλκοόλης και αιθέρα με βενζίνη βάσης δεν είναι ιδανικά καθώς οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ όμοιων μορίων διαφέρουν από τις αντίστοιχες ανόμοιων μορίων. Το αποτέλεσμα είναι ο όγκος του μίγματος να διαφέρει από το άθροισμα των όγκων των επιμέρους συστατικών. Αυτή η διαφορά ονομάζεται πλεονάζον όγκος. Όταν αιθανόλη αναμιγνύεται με βενζίνη οι διαμοριακές δυνάμεις μειώνονται επειδή η αιθανόλη είναι πολική ένωση. Οι αιθέρες είναι επίσης πολικοί αν και σε μικρότερο βαθμό. Σε περίπτωση που ο πλεονάζον όγκος είναι θετικός, η πυκνότητα του μίγματος είναι μικρότερη της ιδανικής κι αντιστρόφως. (Luis Miguel Rodríguez-Antón F. G.-M.-A., 2015)

Σε αντίστοιχες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί διαπιστώθηκε πως η διαφορά ανάμεσα στην ιδανική και την πραγματική πυκνότητα των μιγμάτων ήταν πάντα μικρότερη από 0,5%. Κατά συνέπεια μπορεί να γίνει η υπόθεση πως η πυκνότητα του εκάστοτε μίγματος αποτελεί σταθμισμένο μέσο όρο της πυκνότητας των επιμέρους συστατικών του (Luis Miguel Rodríguez-Antón F. G.-M.-A., 2015)

Με βάση αυτή την παραδοχή, είναι δυνατός ο υπολογισμός της περιεκτικότητας κάθε μίγματος σε οξυγόνο σύμφωνα με τον τύπο:  $:(\sum(\% \frac{v}{v})_i * \rho_i * (\%O_{2i}))/\rho_{mix}$ .

Τα μίγματα παρασκευάστηκαν ογκομετρικά, με στόχο τον περιορισμό των απωλειών λόγω εξάτμισης.

Οι βενζίνες βάσης αποτελούν μίγματα πολλών συστατικών. Χάριν ευκολίας όμως, από εδώ και στο εξής τα μίγματα βάσης-ενός οξυγονούχου θα αναφέρονται ως δυαδικά, τα μίγματα βάσης-δύο οξυγονούχων ως τριαδικά και τα μίγματα βάσης-τριών οξυγονούχων ως συνδυαστικά.

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης του κάθε οξυγονούχου στις βενζίνες βάσης έγινε προσθήκη αιθανόλης μέχρι 10%v/v με βήμα 2% και προσθήκη αιθέρων μέχρι 20% v/v με βήμα 5%. Η περιεκτικότητα των μιγμάτων αυτών σε οξυγόνο παρατίθεται στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 18: Δυαδικά Μίγματα LRON-Οξυγονούχων

<b>Βάση %v/v</b>	<b>EtOH %v/v</b>	<b>ETBE %v/v</b>	<b>TAEΕ %v/v</b>	<b>Πυκνότητα (g/mL)</b>	<b>O<sub>2</sub> %w/w</b>
90%	10%	0	0	0,7439	3,74%
92%	8%	0	0	0,7427	3,00%
94%	6%	0	0	0,7416	2,25%
96%	4%	0	0	0,7405	1,50%
98%	2%	0	0	0,7393	0,75%
80%	0	20%	0	0,7401	3,38%
85%	0	15%	0	0,7396	2,54%
90%	0	10%	0	0,7392	1,69%
95%	0	5%	0	0,7387	0,85%
80%	0	0	20%	0,7436	2,82%
85%	0	0	15%	0,7422	2,12%
90%	0	0	10%	0,7409	1,42%
95%	0	0	5%	0,7395	0,71%

Στη συνέχεια προσδιορίζονται τα μίγματα με συνδυασμό προσθέτων που πρόκειται να παρασκευαστούν. Μέσω αυτών των μιγμάτων στόχος είναι η μελέτη της επιρροής του καθενός εκ των προσθέτων σε συνδυασμό με τα υπόλοιπα, για ένα εύρος περιεκτικότητας σε οξυγόνο μέχρι 3,9% w/w. Επιλέχθηκε η μελέτη μιγμάτων από 1 μέχρι 6% v/v σε αιθανόλη. Για κάθε αναλογία βενζίνης βάσης-αιθανόλης έγινε προσθήκη συνολικού 10% v/v αιθέρων, αυξομειώνοντας τον καθένα κατά 2% σε κάθε μίγμα. Τα μίγματα που επιλέχθηκαν να παρασκευαστούν και η περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 19: Μίγματα LRON Συνδυασμού Οξυγονούχων

<b>Βάση %v/v</b>	<b>EtOH %v/v</b>	<b>ETBE %v/v</b>	<b>TAEΕ %v/v</b>	<b>Πυκνότητα (g/mL)</b>	<b>O<sub>2</sub> %w/w</b>
84%	6%	0%	10%	0,7443	3,66%
84%	6%	2%	8%	0,7439	3,71%
84%	6%	4%	6%	0,7436	3,76%
84%	6%	6%	4%	0,7432	3,82%
84%	6%	8%	2%	0,7429	3,88%
84%	6%	10%	0%	0,7425	3,93%
85%	5%	0%	10%	0,7437	3,28%
85%	5%	2%	8%	0,7433	3,34%
85%	5%	4%	6%	0,7429	3,39%
85%	5%	6%	4%	0,7425	3,45%
85%	5%	8%	2%	0,7421	3,50%

85%	5%	10%	0%	0,7417	3,56%
86%	4%	0%	10%	0,7432	2,91%
86%	4%	2%	8%	0,7428	2,97%
86%	4%	4%	6%	0,7424	3,02%
86%	4%	6%	4%	0,7420	3,08%
86%	4%	8%	2%	0,7416	3,13%
86%	4%	10%	0%	0,7412	3,19%
87%	3%	0%	10%	0,7426	2,54%
87%	3%	2%	8%	0,7422	2,59%
87%	3%	4%	6%	0,7418	2,65%
87%	3%	6%	4%	0,7414	2,70%
87%	3%	8%	2%	0,7410	2,76%
87%	3%	10%	0%	0,7406	2,81%
88%	2%	0%	10%	0,7420	2,16%
88%	2%	2%	8%	0,7416	2,22%
88%	2%	4%	6%	0,7412	2,27%
88%	2%	6%	4%	0,7408	2,33%
88%	2%	8%	2%	0,7404	2,39%
88%	2%	10%	0%	0,7400	2,44%
89%	1%	0%	10%	0,7414	1,79%
89%	1%	2%	8%	0,7410	1,85%
89%	1%	4%	6%	0,7406	1,90%
89%	1%	6%	4%	0,7402	1,96%
89%	1%	8%	2%	0,7398	2,01%
89%	1%	10%	0%	0,7394	2,07%

Ο παραπάνω πίνακας αναφέρεται στη βενζίνης βάσης LRON. Η HRON έχει ελαφρώς διαφορετική πυκνότητα και οι αντίστοιχες περιεκτικότητες των μιγμάτων της σε οξυγόνο παρατίθενται στο παράρτημα.

Παρατηρείται πως τα πλουσιότερα σε αιθανόλη μίγματα είναι πιο κοντά στις νέες προδιαγραφές για την περιεκτικότητα της βενζίνης σε οξυγόνο. Η μελέτη των υπόλοιπων μιγμάτων έχει ως κύριο στόχο τον προσδιορισμό της συνδυαστικής επίδρασης των οξυγονούχων.

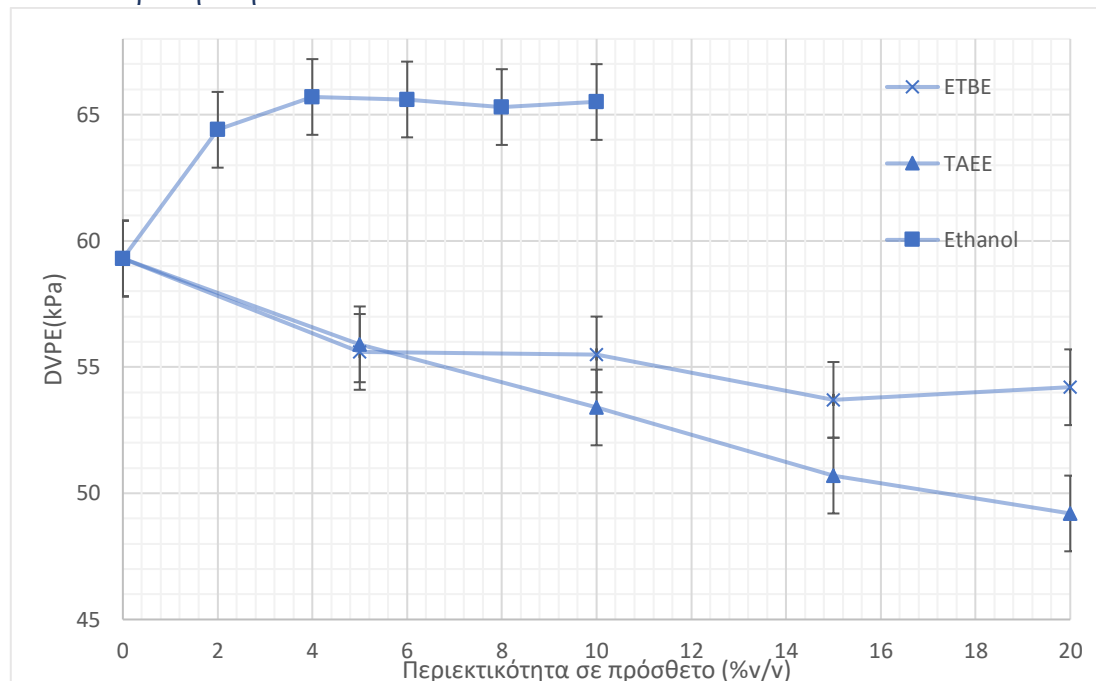
Από εδώ και στο εξής όλες οι αναλογίες συστατικών που αναφέρονται θα είναι κατ' όγκο (v/v) εκτός αν επισημαίνεται το αντίθετο.

## 8. Επίδραση οξυγονούχων στην τάση ατμών

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση οξυγονούχων, είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμούς, στην τάση ατμών των δύο βενζινών βάσεων. Σημειώνεται πως η επαναληψιμότητα της μεθόδου για το εύρος τιμών DVPE που μετρήθηκε κυμαίνεται από 1,48 μέχρι 1,56 κι απεικονίζεται στα διαγράμματα μέσω των error bars.

### 8.1 Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην τάση ατμών

#### 8.1.1 Επίδραση στην LRON



Διάγραμμα 3: Τάση ατμών μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχου

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η τάση ατμών δυαδικών μιγμάτων βενζίνης βάσης LRON-οξυγονούχων προσθέτων. Για τους αιθέρες η περιεκτικότητα φτάνει μέχρι 20% με βήμα 5% ενώ για την αιθανόλη η περιεκτικότητα φτάνει μέχρι 10% με βήμα 2%.

#### Αιθανόλη

Αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε αιθανόλη δε συνεπάγεται γραμμική αύξηση της τάσης ατμών του, αλλά εμφανίζεται ένα μέγιστο για περιεκτικότητα 4%. Με εξαίρεση όμως την τιμή της τάσης ατμών για 2% EtOH, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις υπόλοιπες. Δεν επηρεάζεται δηλαδή ιδιαίτερα η LRON αυξάνοντας την ποσότητα της αιθανόλης που εισέρχεται σε αυτή.

Συγκρίνοντας όμως με την DVPE της βενζίνης βάσης που ισούται με 59,3 kPa, είναι προφανές πως η ύπαρξη της αιθανόλης στο μίγμα προκαλεί σημαντική αύξηση στην πτητικότητα του.

Τα φαινόμενα αυτά οφείλονται στα αζεότροπα που σχηματίζει η αλκοόλη με τους υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στη βενζίνη βάσης.

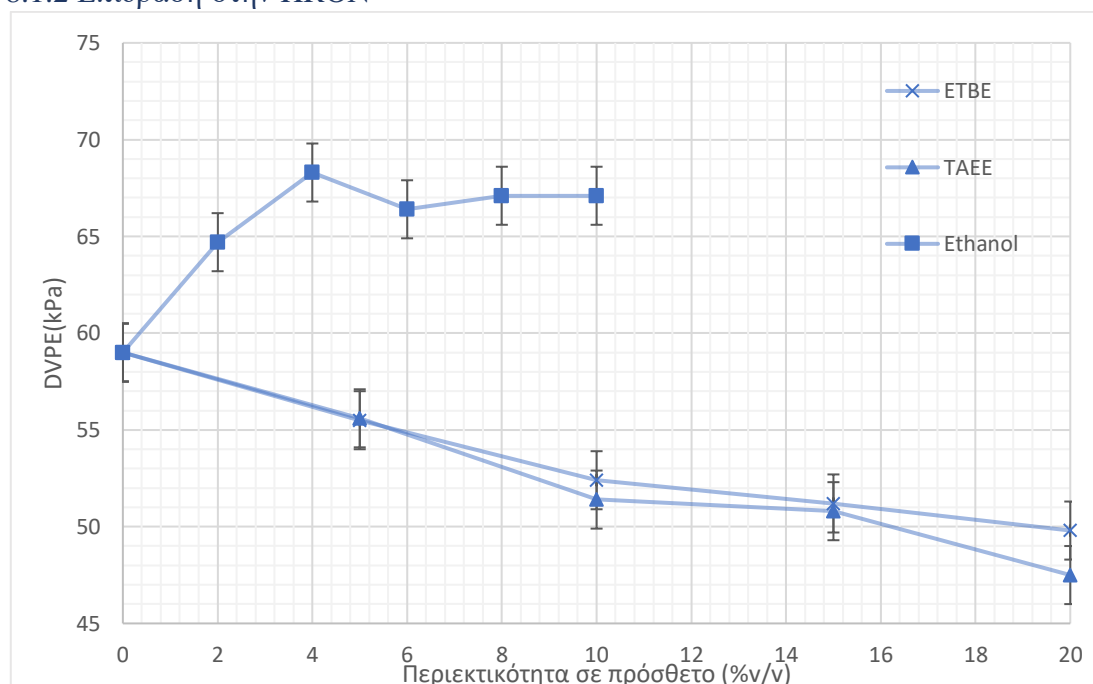
#### TAEΕ

Ο ΤΑΕΕ είναι ένας αιθέρας με χαμηλή τιμή τάσης ατμών σε σχέση με τη βενζίνη βάσης (6,6 kPa). Συνεπώς προσθήκη του στην LRON προκαλεί μείωσή της. Η DVPE αγγίζει αρκετά χαμηλά επίπεδα για μεγάλη συγκέντρωση ΤΑΕΕ στο προϊόν. Αυτή η επίδραση είναι επιθυμητή, καθώς δίνει τη δυνατότητα στο διωλιστήριο να χρησιμοποιήσει πτητικότερα κλάσματα για την παρασκευή της βενζίνης βάσης, ενώ επίσης διευκολύνει τη χρήση αιθανόλης όπως θα φανεί και στις μετέπειτα αναλύσεις.

### ΕΤΒΕ

Ο ΕΤΒΕ έχει τάση ατμών ανάμιξης μικρότερη από τη βενζίνη βάσης. Αυτό προκαλεί μείωση της τάσης ατμών με προσθήκη αυτού, όχι όμως όσο μεγάλη είναι η μείωση που προκύπτει από την προσθήκη του λιγότερου πτητικού ΤΑΕΕ.

#### 8.1.2 Επίδραση στην HRON



Διάγραμμα 4: Τάση ατμών μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχου

### Αιθανόλη

Όπως και στην περίπτωση της βενζίνης βάσης χαμηλού RON, αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε αιθανόλη δε συνεπάγεται γραμμική αύξηση της τάσης ατμών του, αλλά εμφανίζεται ένα μέγιστο για περιεκτικότητα 4% στην αλκοόλη. Σε αντίθεση όμως με την LRON, το μέγιστο αυτό είναι ξεκάθαρα μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες τιμές DVPE. Για τις περιεκτικότητες 6%, 8% και 10% EtOH δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά, ενώ για περιεκτικότητα 2% η τάση ατμών είναι συγκριτικά μικρή.

Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με την αρχική τάση ατμών της βενζίνης βάσης HRON, η οποία ήταν 59 kPa διαπιστώνεται πως η επίδραση της αιθανόλης σε αυτή τη βάση ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα που έχει η HRON σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι σχηματίζουν αζεότροπα με την αιθανόλη.

## ETBE

Παρατηρείται μία μείωση της τάσης ατμών με προσθήκη ETBE στη βενζίνη βάσης. Σε αντίθεση με την LRON, η μείωση αυτή είναι πιο εμφανής για συγκεντρώσεις του αιθέρα από 5 μέχρι 10%.

## TAEΕ

Προσθήκη TAEΕ στην HRON προκαλεί μείωση της τάσης ατμών της. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η μείωση της DVPE είναι μεγάλη από 5 μέχρι 10% TAEΕ, τιμές που ανήκουν στο εύρος που θα μελετηθεί και στα συνδυαστικά μίγματα. Η μείωση της DVPE είναι μεγαλύτερη από ότι για τον ETBE

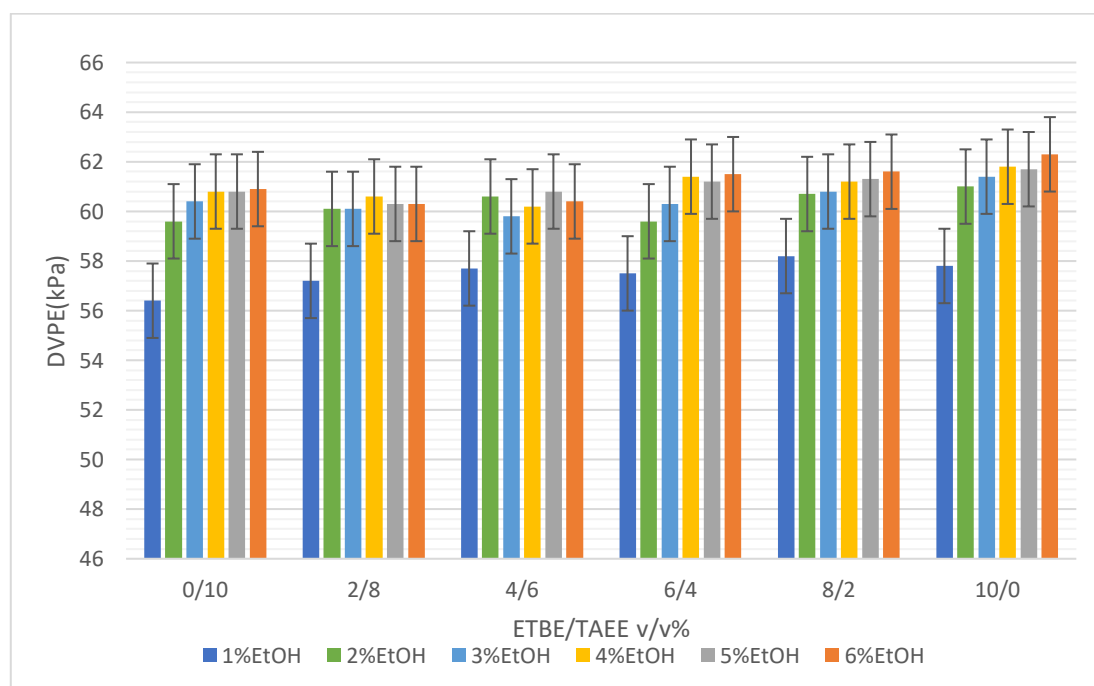
### **8.2 Επίδραση συνδυασμού οξυγονούχων στην τάση ατμών**

Ακολουθεί μελέτη της επίδρασης συνδυαστική χρήσης των 3 υπό μελέτη οξυγονούχων προσθέτων στην τάση ατμών της κάθε βάσης. Για την καλύτερη κατανόηση της επιρροής καθενός εξ αυτών μελετάται πρώτα η σχέση της τάσης ατμών με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη μιγμάτων βάσης-αιθέρων. Στη συνέχεια για μίγματα βάσης και δεδομένης ποσότητας αιθανόλης μεταβάλλεται η αναλογία αιθέρων.

#### 8.2.1 Επίδραση στην LRON

##### Επίδραση της αύξησης περιεκτικότητας αιθανόλης

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές DVPE που μετρήθηκαν για συνδυαστικά μίγματα LRON και των τριών οξυγονούχων προσθέτων σε διαφορετικές αναλογίες.



Γράφημα 1: Μεταβολή τάσης ατμών με αύξηση περιεκτικότητας αιθανόλης σε μίγματα LRON-αιθέρων

Όσον αφορά τη σχέση της τάσης ατμών των μιγμάτων με την περιεκτικότητα αυτών σε αιθανόλη φαίνεται πως αύξηση της ποσότητάς της προκαλεί μεγάλη αύξηση της τάσης ατμών για χαμηλά ποσοστά v/v% EtOH, δηλαδή για 1% αιθανόλη. Για τις

υπόλοιπες συγκεντρώσεις της, δηλαδή για 2 μέχρι 6% δεν εντοπίστηκε κάποια σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές DVPE. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς και οι τάσεις ατμών των μιγμάτων LRON-EtOH δεν είχαν μεγάλες διαφορές σε αυτές τις συγκεντρώσεις αιθανόλης.

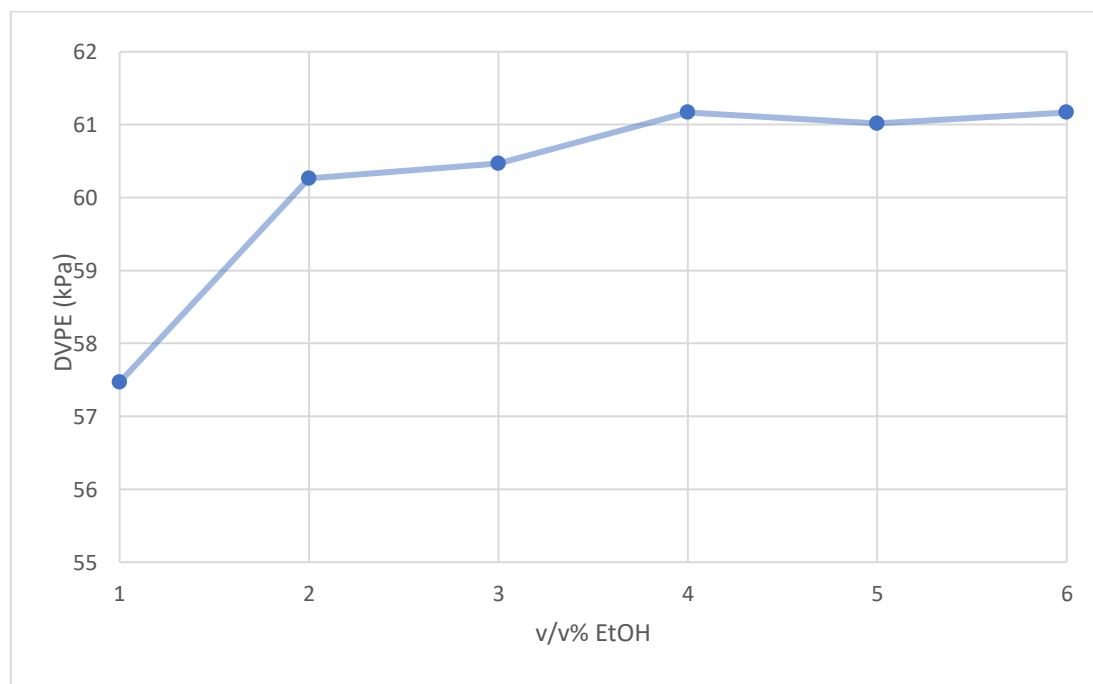
Συγκρίνοντας τις τάσεις ατμών των μιγμάτων με αυτές του μίγματος LRON-EtOH, παρατηρείται πως οι πρώτες είναι σαφώς μικρότερες. Αυτό οφείλεται στην επιρροή των αιθέρων, οι οποίοι είτε σχηματίζουν αζεότροπο με την αλκοόλη, όπως αποδεδειγμένα συμβαίνει με τον ETBE και πιθανότατα συμβαίνει με τον TAEΕ, είτε απλώς μειώνουν την τάση ατμών του μίγματος λόγω της χαμηλότερης τιμής τάσης ατμών ανάμιξής τους σε σχέση με αυτό.

Για να γίνει πιο κατανοητή η επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών, υπολογίζεται η μέση τιμή DVPE για κάθε ποσοστό αιθανόλης στα μίγματα:

Πίνακας 20: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης

Μέση τιμή DVPE (kPa)	
1% EtOH	57,5
2% EtOH	60,3
3% EtOH	60,5
4% EtOH	61,2
5% EtOH	61,0
6% EtOH	61,2

Κατασκευάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα:



Διάγραμμα 5: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης

Η αύξηση της μέσης τάσης ατμών των μιγμάτων είναι κατά μέσο όρο 2,8 kPa για αύξηση περιεκτικότητας σε αιθανόλη από 1% σε 2%. Για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις



της αλκοόλης στα μίγματα, δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά. Σημειώνεται πως κατά μέσο όρο, ποσότητα αιθανόλης από 2% μέχρι 6% σε συνδυασμό με 10% αιθέρες έχει DVPE μεγαλύτερο από τα 60 kPa που ορίζουν οι προδιαγραφές.

#### Επίδραση της μεταβολής αναλογίας αιθέρων

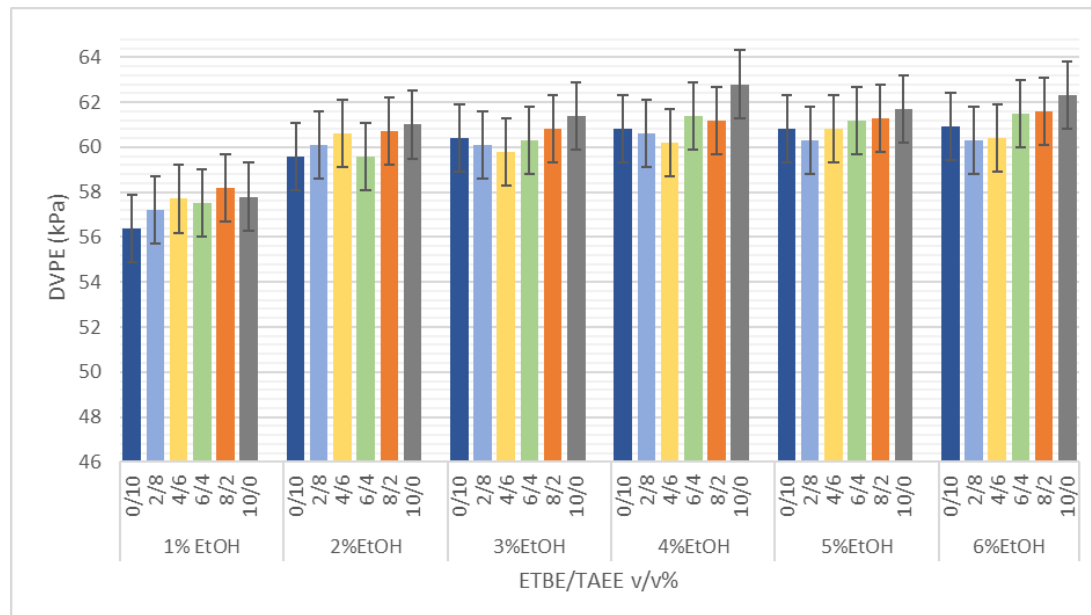
Η επιρροή των αιθέρων γίνεται εμφανέστερη συγκρίνοντας τις μέσες τιμές DVPE για κάθε % αιθανόλης με τις αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν στα μίγματα LRON-EtOH:

Πίνακας 21: Σύγκριση μέσης τιμής τάσης ατμών μιγμάτων LRON-αιθανόλης για παρουσία και απουσία αιθέρων

<b>%v/v EtOH</b>	<b>Μέσες τιμές DVPE μιγμάτων LRON-EtOH-Αιθέρων</b>	<b>DVPE μιγμάτων LRON-EtOH</b>
2%EtOH	60,3	64,4
4% EtOH	61,2	65,7
6% EtOH	61,2	65,6

Η προσθήκη αιθέρων μειώνει σημαντικά την τάση ατμών, αυξάνοντας παράλληλα την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, με αποτέλεσμα τιμές πιο κοντά στις προδιαγραφές και στις δύο περιπτώσεις.

Για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης που έχει η μεταβολή της αναλογίας ETBE/TAEΕ κατασκευάζεται το ακόλουθο γράφημα:



Γράφημα 2: Μεταβολή τάσης ατμών με μεταβολή αναλογίας αιθέρων σε μίγματα LRON-αιθανόλης

Αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE και μείωση της σε TAEΕ οδηγεί σε μία ελαφριά αύξηση της τάσης ατμών. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι ο TAEΕ είναι λιγότερο πτητικός αιθέρας κατά την ανάμιξή του με τη βενζίνης βάσης. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία τόσο με τις θεωρητικές τιμές τάσης ατμών

ανάμιξής του, όσο και με τα διαγράμματα τάσης ατμών των δυαδικών μιγμάτων βενζίνης βάσης-αιθέρα.

Αυτή η αύξηση της τάσης ατμών με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE είναι σταθερή ανεξαρτήτως περιεκτικότητας αιθανόλης στο μίγμα. Σημειώνεται βέβαια πως η επίδρασή της μεταβολής της αναλογίας αιθέρων είναι μικρή. Για αυξομείωση του κάθε αιθέρα κατά 2% δεν εμφανίζεται σημαντική απόκλιση, ιδίως αν συνυπολογιστεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης του κάθε αιθέρα σε συνδυαστικά μίγματα LRON-EtOH συγκεντρώνονται οι τάσεις ατμών μιγμάτων LRON-EtOH με έναν εκ των αιθέρων στον ακόλουθο πίνακα:

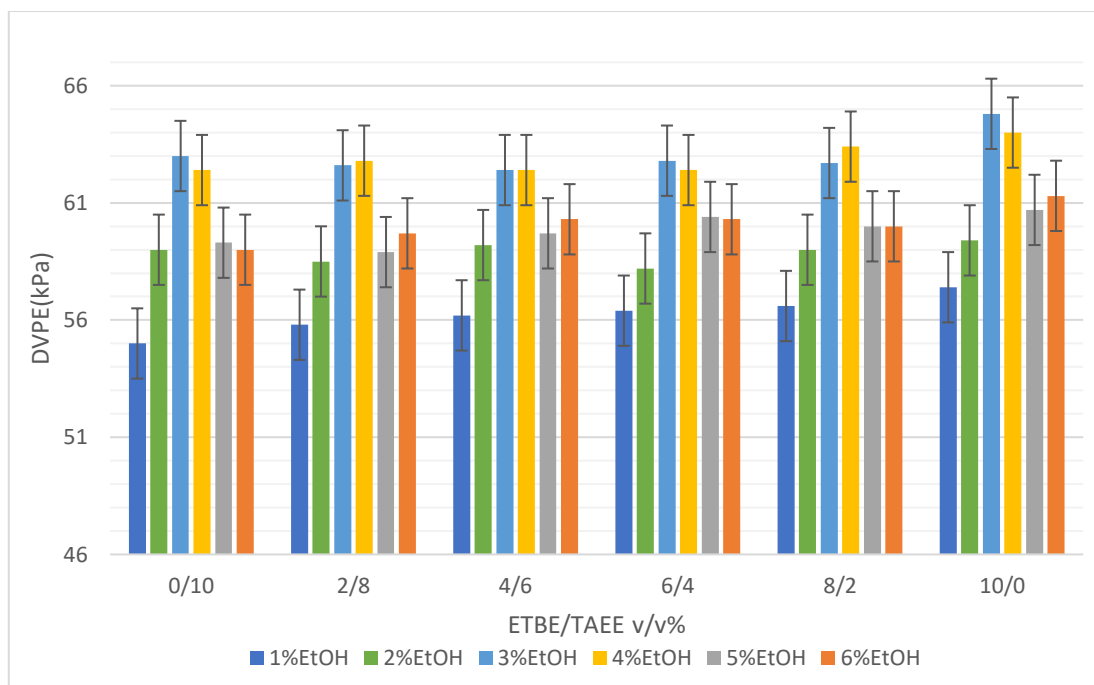
Πίνακας 22: Τάση ατμών μιγμάτων LRON-EtOH-Ενός αιθέρα

<b>DVPE</b>		
1%EtOH	10% ETBE	57,8
	10% TAEE	56,4
2%EtOH	10% ETBE	61
	10% TAEE	59,6
3%EtOH	10% ETBE	61,4
	10% TAEE	60,4
4%EtOH	10% ETBE	62,8
	10% TAEE	60,8
5%EtOH	10% ETBE	61,7
	10% TAEE	60,8
6%EtOH	10% ETBE	62,3
	10% TAEE	60,9

Παρατηρείται πως τα δείγματα με 10% ETBE αντί για 10% TAEE έχουν κατά μέσο όρο 1,4 kPa μεγαλύτερη τάση ατμών, ενώ η αύξηση κυμαίνεται από 0,9 μέχρι 2 kPa. Για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης που εξετάστηκαν, ακόμη και τα πλούσια σε TAEE μίγματα εμφάνισαν DVPE>60 kPa, τα περισσότερα όμως από αυτά έχουν τιμές εντός επαναληψιμότητας της μεθόδου σε σχέση με τις προδιαγραφές.

### 8.2.2 Επίδραση στην HRON

#### Επίδραση της αύξησης περιεκτικότητας αιθανόλης



Γράφημα 3: Μεταβολή τάσης ατμών με αύξηση περιεκτικότητας αιθανόλης σε μίγματα HRON-αιθέρων

Προσθέτοντας αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων προκαλείται αρχικά αύξηση της τάσης ατμών για κάθε ζεύγος τιμών των αιθέρων. Σε κάποια τιμή της αιθανόλης εμφανίζεται μέγιστο, μετά από το οποίο η DVPE μικραίνει. Η τιμή αυτή είναι είτε 3, είτε 4% EtOH, κάτι που συμφωνεί με τις τάσεις ατμών που μετρήθηκαν για μίγματα HRON-EtOH. Είναι επίσης εμφανές ότι για πολύ μικρές ποσότητες αιθανόλης στο μίγμα η DVPE είναι σαφώς μικρότερη.

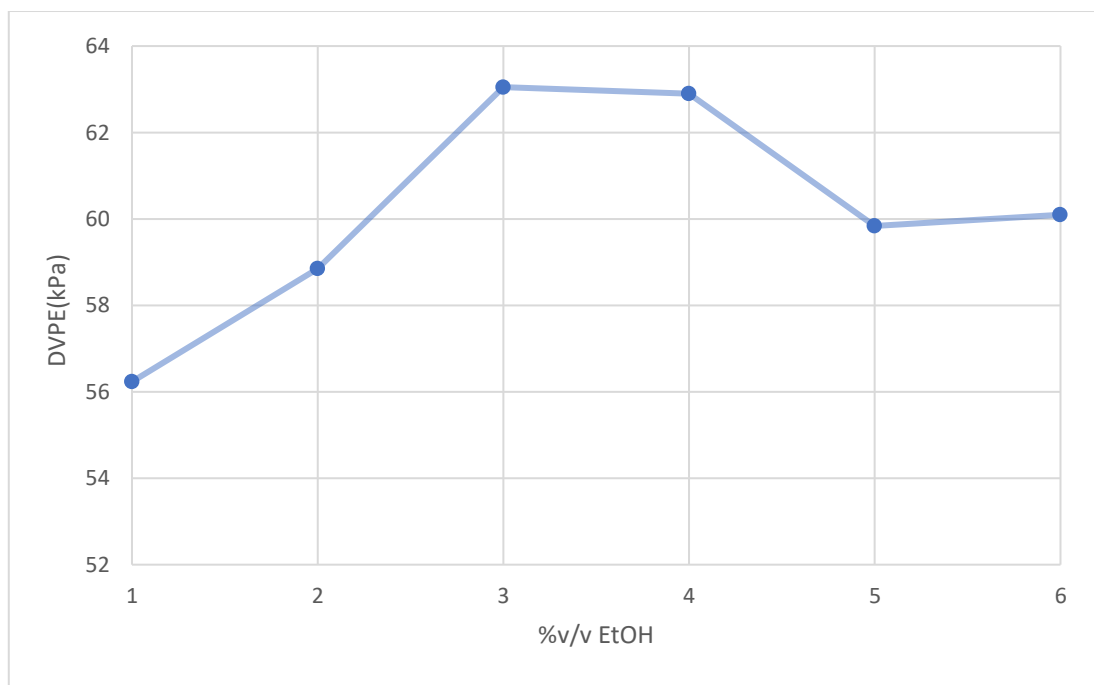
Η τάση ατμών επιστρέφει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα για περιεκτικότητες αιθανόλης 5 και 6%. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι περιεκτικότητες αυτές έχουν και τη μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου, άρα αυτό το αποτέλεσμα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό.

Για να γίνει καλύτερα κατανοητή η επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών, υπολογίζεται η μέση τιμή DVPE για κάθε ποσοστό αιθανόλης στα μίγματα:

Πίνακας 23: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης

Μέση τιμή DVPE (kPa)	
1% EtOH	56,2
2% EtOH	58,9
3% EtOH	63,1
4% EtOH	62,9
5% EtOH	59,8
6% EtOH	60,1

Καταστρώνεται το αντίστοιχο διάγραμμα:



Διάγραμμα 6: Μέση τάση ατμών για κάθε περιεκτικότητα αιθανόλης

Επιβεβαιώνεται πως υπάρχει ένα μέγιστο στις τιμές τάσης ατμών για 3% και 4% περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Παρατηρείται επίσης ότι οι τιμές για 5% και 6% EtOH είναι πολύ κοντά στο όριο των προδιαγραφών κατά μέσο όρο, ενώ τα μίγματα με 3% και 4% αιθανόλη το ξεπερνούν.

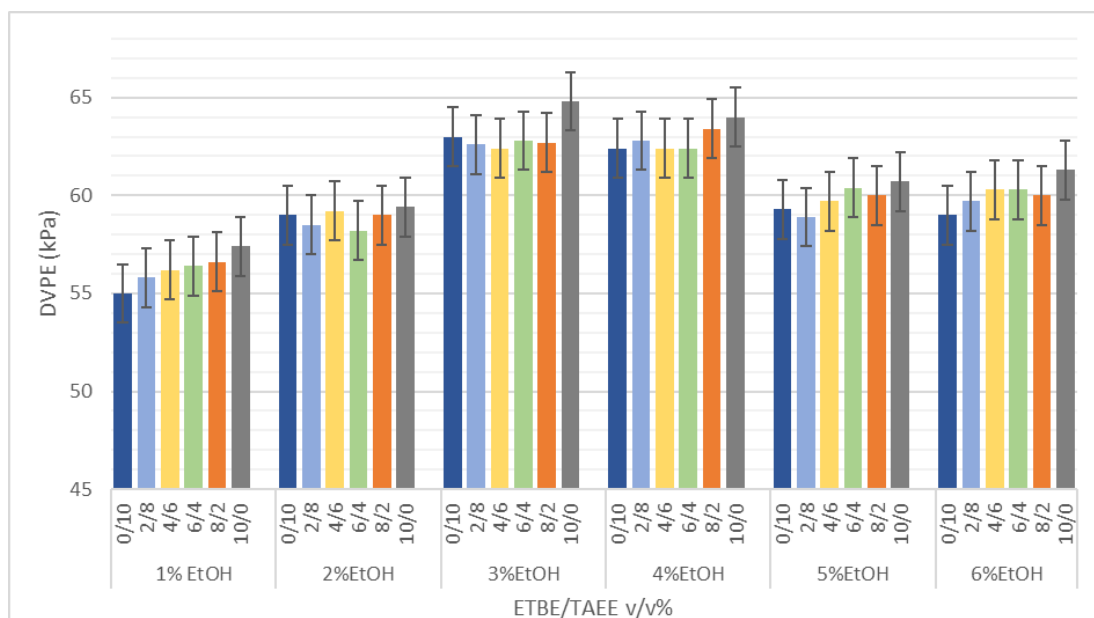
#### Επίδραση της μεταβολής αναλογίας αιθέρων

Όπως και στην περίπτωση της LRON, μέσω της σύγκρισης των μέσων τιμών DVPE για 2%, 4% και 6% αιθανόλης στα μίγματα με αιθέρες με τις αντίστοιχες τιμές μιγμάτων HRON-EtOH γίνεται ξεκάθαρη η θετική επίδραση της προσθήκης ETBE και TAEΕ στην τάση ατμών.

Πίνακας 24: Σύγκριση μέσης τιμής τάσης ατμών μιγμάτων HRON-αιθανόλης για παρουσία και απουσία αιθέρων

<b>%v/v EtOH</b>	<b>Μέσες τιμές DVPE μιγμάτων LRON-EtOH-Αιθέρων</b>	<b>DVPE μιγμάτων LRON-EtOH</b>
2% EtOH	58,9	64,7
4% EtOH	62,9	68,3
6% EtOH	60,1	66,4

Για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης της αναλογίας αιθέρων κατασκευάζεται το ακόλουθο γράφημα:



Γράφημα 4: Μεταβολή τάσης ατμών με μεταβολή αναλογίας αιθέρων σε μίγματα HRON-αιθανόλης

Μεταβάλλοντας την αναλογία των αιθέρων στο μίγμα με μείωση της περιεκτικότητας σε TAEΕ και αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE η τάση ατμών αυξάνεται. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δυαδικών μιγμάτων, ο TAEΕ μειώνει περισσότερο την DVPE σε σχέση με τον ETBE.

Συγκεντρώνονται οι τάσεις ατμών μιγμάτων HRON-EtOH-ενός αιθέρα στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 25: Τάση ατμών μιγμάτων HRON-EtOH-Ενός αιθέρα

DVPE		
1% EtOH	10% ETBE	57,4
	10% TAEΕ	55
2% EtOH	10% ETBE	59,4
	10% TAEΕ	59
3% EtOH	10% ETBE	64,8
	10% TAEΕ	63
4% EtOH	10% ETBE	64
	10% TAEΕ	62,4
5% EtOH	10% ETBE	60,7
	10% TAEΕ	59,3
6% EtOH	10% ETBE	61,3
	10% TAEΕ	59

Τα μίγματα με 10% ETBE αντί για 10% TAEΕ έχουν κατά μέσο όρο 1,7 kPa μεγαλύτερη τάση ατμών, ενώ η αύξηση κυμαίνεται από 0,4 μέχρι 2,4 kPa. Τα πλούσια σε TAEΕ μίγματα έχουν τάση ατμών μικρότερη από 60 kPa για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης που εξετάστηκαν. Σε σχέση με την LRON βάση η επίδραση των αιθέρων είναι ελαφρώς πιο εμφανής.

### 8.3 Σύγκριση των δύο βάσεων ως προς τη μεταβολή της τάσης ατμών τους

Στην HRON η επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών είναι πιο εμφανής από ότι στην LRON. Η αύξηση της DVPE κατά τη μεταβολή από 1 σε 2% αιθανόλη είναι σαφώς μεγαλύτερη, ενώ το ίδιο ισχύει και για την αύξηση από 2% σε 3%. Ενώ στην LRON οι τιμές DVPE για 2,3,4,5 και 6% EtOH είναι παρεμφερείς, στην HRON υπάρχει μέγιστο για 3 ή 4% το οποίο ακολουθείται από μείωση της τάσης ατμών. Αυτές οι παρατηρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως λόγω της σύστασής της η βενζίνης βάσης HRON εμφανίζει μεγαλύτερη αστάθεια στην τάση ατμών της με την προσθήκη αιθανόλης.

Όσον αφορά την επίδραση των αιθέρων, φαίνεται παρόμοια και στις δύο περιπτώσεις. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ΤΑΕΕ σε σχέση με ΕΤΒΕ προκαλεί ελαφριά αύξηση της DVPE.

Τα μίγματα που είχαν τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα ήταν αυτά της HRON με μεγάλη περιεκτικότητα σε αιθανόλη και ΕΤΒΕ, ενώ ο συνδυασμός των δύο αιθέρων εμφάνισε επίσης πολύ καλές μετρήσεις. Το γεγονός πως μίγματα με 5 και 6% βιο-αιθανόλη έχουν τάσεις ατμών χαμηλότερες από 60 kPa και περιεκτικότητες σε O<sub>2</sub> κοντά στο επιθυμητό 3,7%w/w προσφέρει μεγάλη ευελιξία στο διυλιστήριο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσει πτητικότερα κλάσματα κατά την ανάμιξη. Η μικρές διαφορές στην επίδραση των δύο αιθέρων ανεξαρτήτως των μεταξύ τους αναλογιών δίνει τη δυνατότητα στα διυλιστήρια να επιλέξουν την πιο συμφέρουσα επιλογή. Απαιτείται φυσικά και μελέτη της καμπύλης απόσταξης για μία πιο πλήρη εκτίμηση.

Συνυπολογίζοντας το παρακάτω waiver, το οποίο περιλαμβάνεται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 και επιτρέπει μεγαλύτερο όριο στην τάση ατμών αυξανόμενης της περιεκτικότητας της βενζίνης σε αιθανόλης, διαπιστώνεται πως όλα τα μίγματα που μελετήθηκαν έχουν τάσεις ατμών εντός προδιαγραφών.

Πίνακας 26: Waiver τάσης ατμών σε σχέση με περιεκτικότητα αιθανόλης

%v/v Βιοαιθανόλη	Επιτρεπόμενη απόκλιση της τάσης ατμών
0	0
1	3,65
2	5,95
3	7,2
4	7,8
5	8
6	8

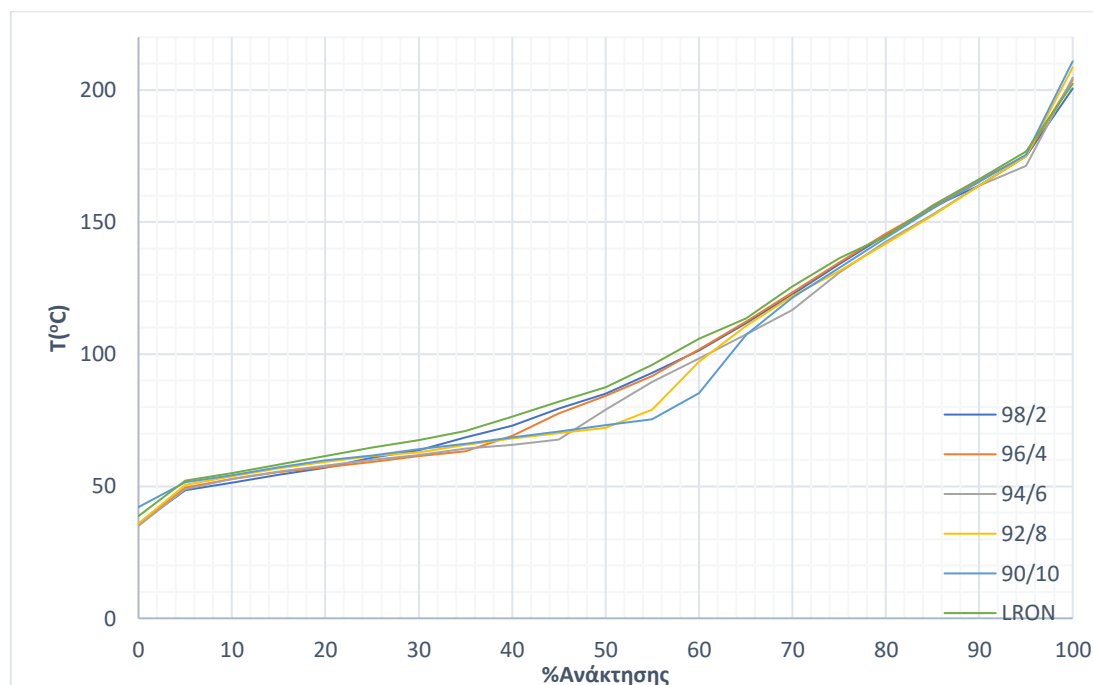
## 9. Επίδραση οξυγονούχων στην καμπύλη απόσταξης

### 9.1 Καμπύλες απόσταξης δυαδικών μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχου προσθέτου

Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των μιγμάτων βενζίνης βάσης-αιθανόλης-αιθέρων απαιτείται αρχικά μία εξέταση της επίδρασης του καθενός εκ των προσθέτων ξεχωριστά στις καμπύλες απόσταξης της βενζίνης.

### 9.1.1 Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-αιθανόλης

Αρχικά παρουσιάζεται η επίδραση της αιθανόλης. Όπως ήδη αναφέρθηκε στη θεωρία, η αιθανόλη σχηματίζει μίγμα με αζεοτροπική συμπεριφορά με τους υδρογονάνθρακες που υπάρχουν στη βενζίνη βάσης. Αναμένεται συνεπώς να σχηματιστούν «πλατώ» στις καμπύλες απόσταξης του δυαδικού αυτού μίγματος, καθώς η εξάτμισή του αζεοτροπικού μίγματος θα γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία ή σε ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από το ακόλουθο διάγραμμα:

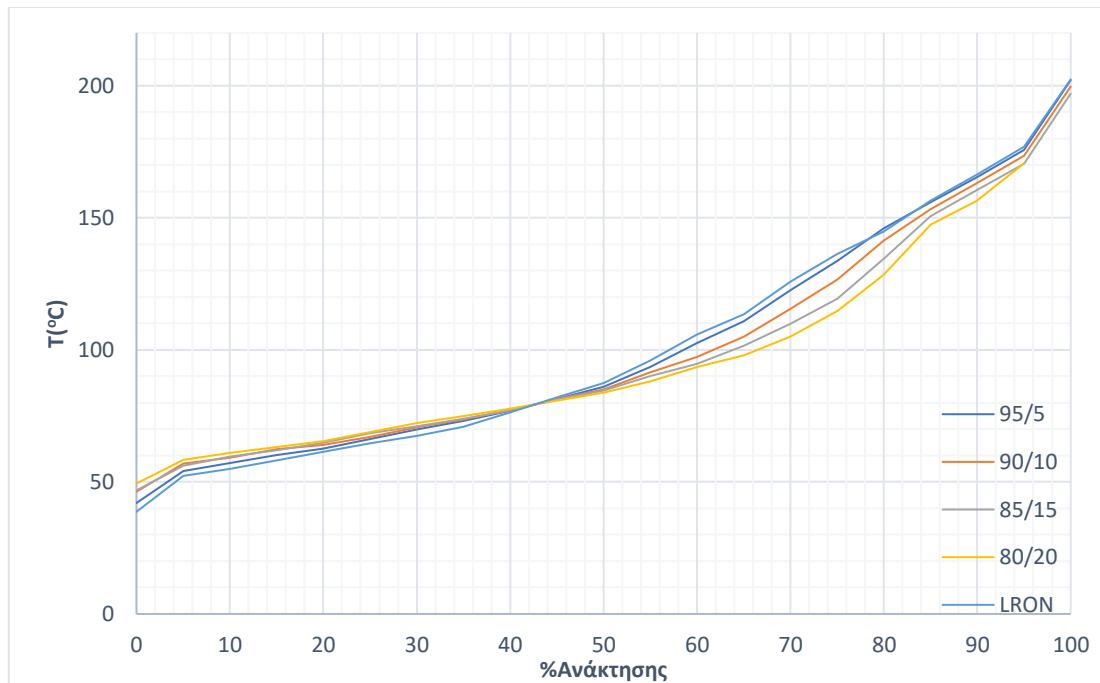


Διάγραμμα 7: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-EtOH

Όπως φαίνεται, κυρίως μέσα από τη σύγκριση με δείγμα βενζίνης βάσης, το πλατώ αυτό εμφανίζεται για κάθε ποσότητα αιθανόλης που εξετάστηκε. Αυξανόμενης όμως συγκέντρωσης EtOH το πλατώ μεγαλώνει, μετατοπίζοντας ουσιαστικά την καμπύλη απόσταξης προς τα δεξιά. Ειδικά για περιεκτικότητες σε αιθανόλη από 6 μέχρι 10% οι αποκλίσεις από την καμπύλη της LRON είναι μεγάλες.

Η συμπεριφορά αυτή των πλούσιων σε αιθανόλη μιγμάτων είναι ενδεχομένως ανεπιθύμητη, καθώς μεγάλο μέρος του καυσίμου εξατμίζεται σε μικρό θερμοκρασιακό εύρος, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη λειτουργία του κινητήρα.

### 9.1.2 Καμπύλες απόσταξης μίγματος LRON-ETBE



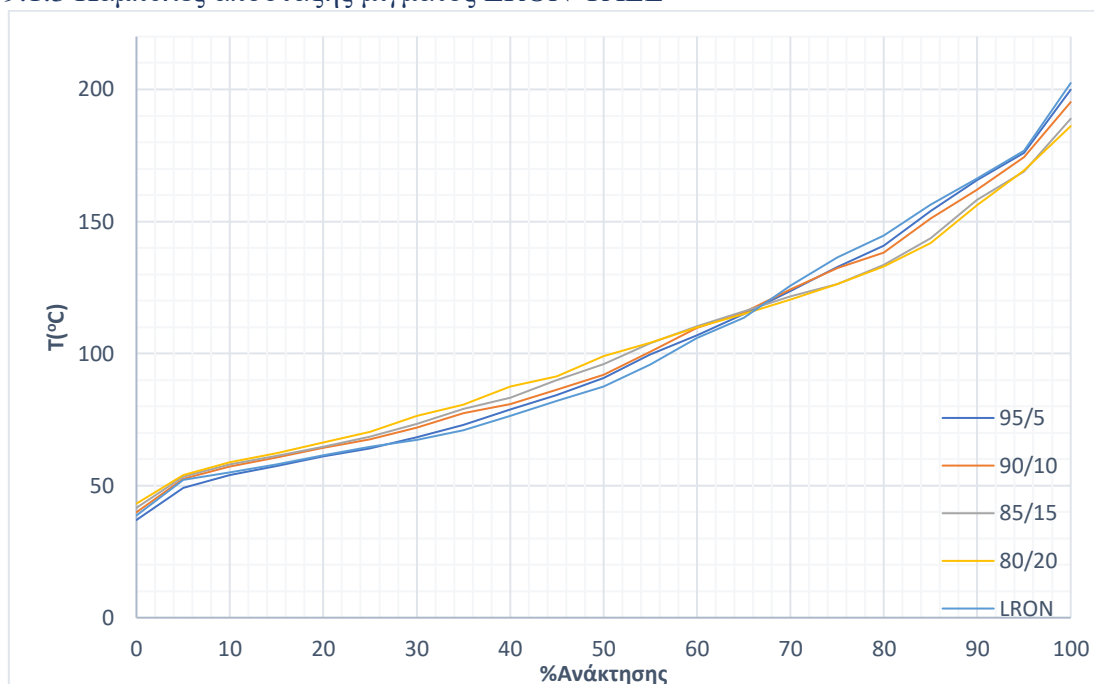
Διάγραμμα 8: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-ETBE

Η προσθήκη του αιθέρα ETBE στη βενζίνη βάσης χαμηλού RON έχει δύο βασικά αποτελέσματα. Πρώτον μειώνεται η μετωπική πτητικότητα της βενζίνης, μείωση που μεγαλώνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του αιθέρα και παρατηρείται για το θερμοκρασιακό εύρος 0-70 °C. Δεύτερον εμφανίζεται μία σημαντική αύξηση της πτητικότητας μέσου κλάσματος, η οποία ξεκινάει από θερμοκρασία περίπου 75 °C.

Η επίδραση αυτή είναι αναμενόμενη λόγω του σημείου βρασμού του αιθέρα (73 °C). Καθώς αυτός δε σχηματίζει αζεότροπο με συστατικά της βενζίνης βάσης, όλη η ποσότητά του θα εξατμιστεί σε αυτό το σημείο, γεγονός που δικαιολογεί τη μορφή που λαμβάνει η καμπύλη απόσταξης.



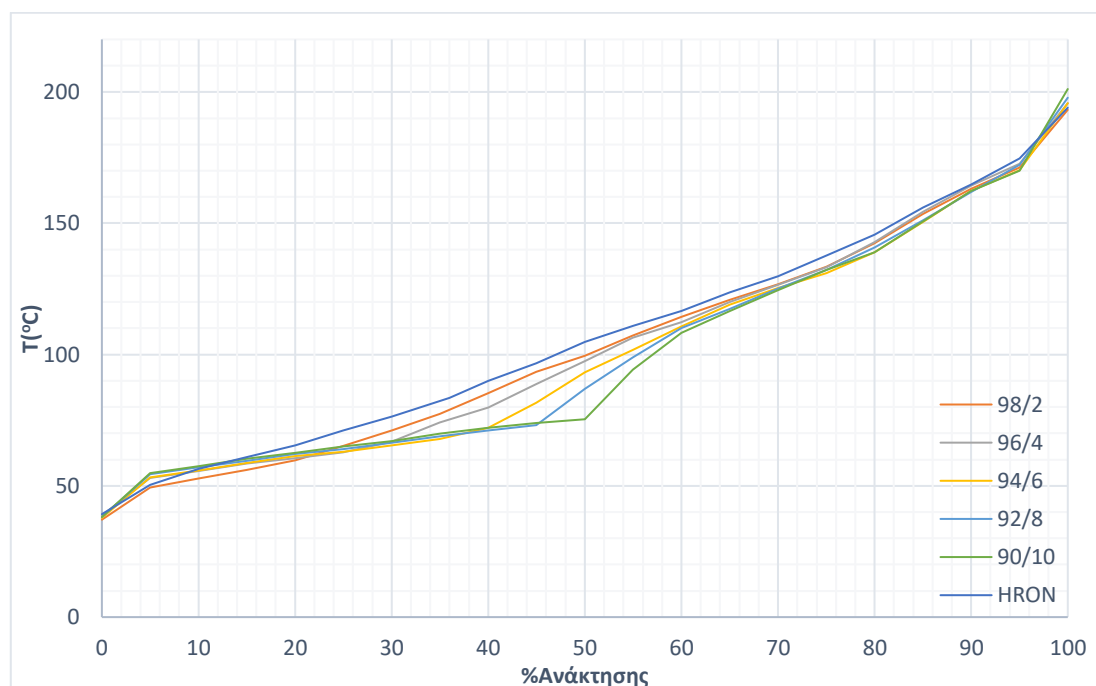
### 9.1.3 Καμπύλες απόσταξης μίγματος LRON-TAEE



Διάγραμμα 9: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-TAEE

Όπως και στην περίπτωση των δυαδικών μιγμάτων LRON-ETBE, έτσι και στα μίγματα LRON-TAEE η προσθήκη του αιθέρα επηρεάζει με δύο τρόπους την καμπύλη απόσταξης. Η πτητικότητα μειώνεται πριν το σημείο βρασμού του (102 °C), και αυξάνεται μετά από αυτό. Το αποτέλεσμα είναι ελαφρώς μικρότερη μετωπική και μέσου κλάσματος πτητικότητα και μεγαλύτερη πτητικότητα ουράς. Και οι δύο αυτές αποκλίσεις από την καμπύλη απόσταξης της βενζίνης βάσης γίνονται πιο έντονες όσο μεγαλώνει η περιεκτικότητα σε TAEE.

#### 9.1.4 Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-αιθανόλης



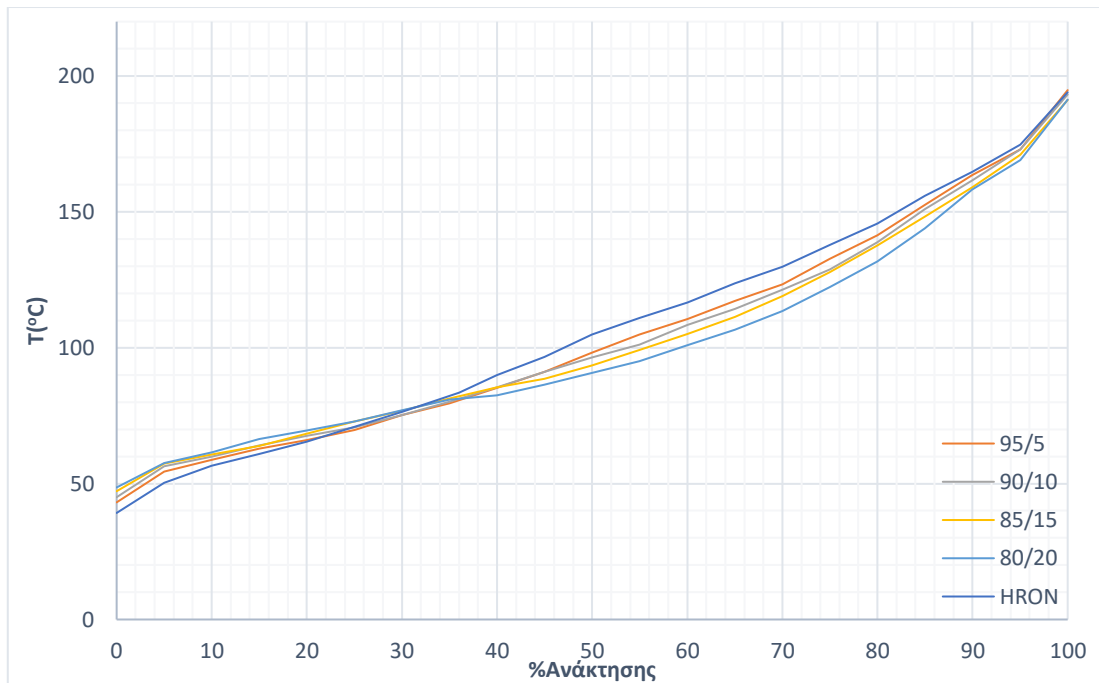
Διάγραμμα 10: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-EtOH

Η προσθήκη αιθανόλης και για την HRON βάση συνεπάγεται τη δημιουργία ενός πλατώ οφειλόμενου στο αζεοτροπικό μίγμα που σχηματίζει η βάση με την αιθανόλη. Το πλατώ αυτό εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος 70-75 °C, γεγονός που επιβεβαιώνει την εξάρτησή του από την αζεοτροπική συμπεριφορά του μίγματος, καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες βράζει.

Η επίδραση της αιθανόλης είναι ιδιαίτερα εμφανής για 6%,8% και 10% EtOH στο προϊόν, αλλά είναι υπαρκτή και για μικρότερες περιεκτικότητες σε αυτή.

Αξιοσημείωτη είναι η ελαφρώς μεγαλύτερη επίδραση της αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης βενζίνης βάσης υψηλού RON. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η HRON έχει χαμηλότερη πτητικότητα μέσου κλάσματος. Το αζεοτροπικό μίγμα βράζει όμως σε ίδιες θερμοκρασίες ανεξαρτήτως των αρχικών θερμοκρασιών εξάτμισης των βάσεων. Το αποτέλεσμα είναι μία μεγαλύτερη απόκλιση, η οποία όμως δεν υποδηλώνει απαραίτητα δυσλειτουργία του καυσίμου, ιδίως για χαμηλές περιεκτικότητες EtOH.

#### 9.1.5 Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-ETBE

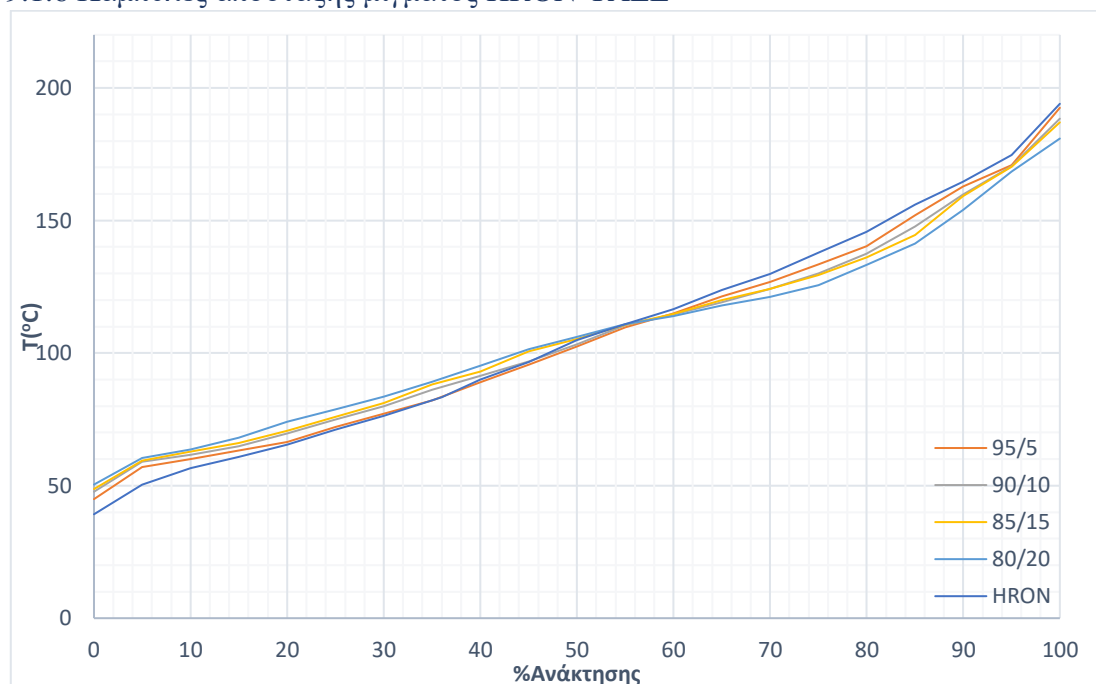


Διάγραμμα 11: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-ETBE

Όπως αναφέρθηκε και στην ανάλυση των δυαδικών μιγμάτων LRON-ETBE, η βενζίνη βάσης δε σχηματίζει αζεοτροπικά μίγματα με τον αιθέρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα δυαδικά μίγματα να έχουν χαμηλότερη μετωπική πτητικότητα από τη βάση και μεγαλύτερη πτητικότητα μέσου κλάσματος. Το εύρος θερμοκρασιών όπου συμβαίνει αυτή η μεταβολή βρίσκεται τριγύρω από το σημείο βρασμού του αιθέρα.

Η αύξηση δηλαδή της περιεκτικότητας του μίγματος σε ETBE αυξάνει την πτητικότητα μετά το σημείο βρασμού του, ενώ τη μειώνει πριν από αυτό. Είναι εμφανές από τις καμπύλες απόσταξης πως η βενζίνη βάσης έχει υψηλότερη μετωπική πτητικότητα από τα οξυγονούχα μίγματα, αλλά μικρότερη πτητικότητα μέσου κλάσματος και ουράς. Η διαφορά αυτή αυξάνεται με την προσθήκη επιπλέον αιθέρα.

### 9.1.6 Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-TAEE



Διάγραμμα 12: Καμπύλες απόσταξης μίγματος HRON-TAEE

Και στην περίπτωση του TAEE η επιρροή του αιθέρα στη βενζίνη βάσης υψηλού RON είναι ίδια με αυτή στην LRON. Πριν το σημείο βρασμού του παρατηρείται μικρότερη πτητικότητα και μετά από αυτό μεγαλύτερη. Και οι δύο διαφοροποιήσεις μεγαλώνουν με αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε αιθέρα.

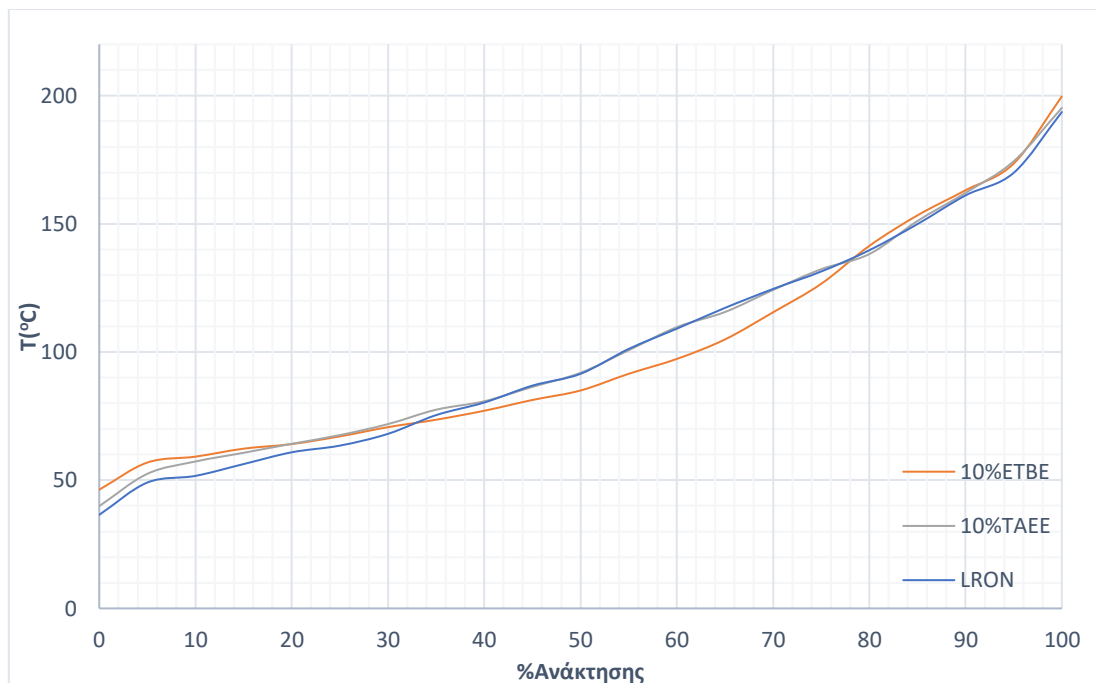
Συνολικά η επίδραση των επιμέρους συστατικών στις δύο βενζίνες βάσης είναι παρεμφερής αλλά πιο εμφανής στην περίπτωση της HRON, γεγονός που οφείλεται στη χαμηλότερη πτητικότητα μέσου κλάσματός της.

## 9.2 Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων

### 9.2.1 Καμπύλες απόσταξης για LRON βάση

Η μέγιστη ποσότητα αιθέρα που χρησιμοποιήθηκε είναι 10%. Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης του καθενός εκ των αιθέρων σε μίγματα βάσης-αιθανόλης μελετώνται αρχικά οι καμπύλες απόσταξης μιγμάτων βάσης-αιθανόλης με περιεκτικότητα 10% στον εκάστοτε αιθέρα.

Αρχικά καταστρώνεται ένα συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης των ETBE και TAEE στην LRON απουσία αιθανόλης.

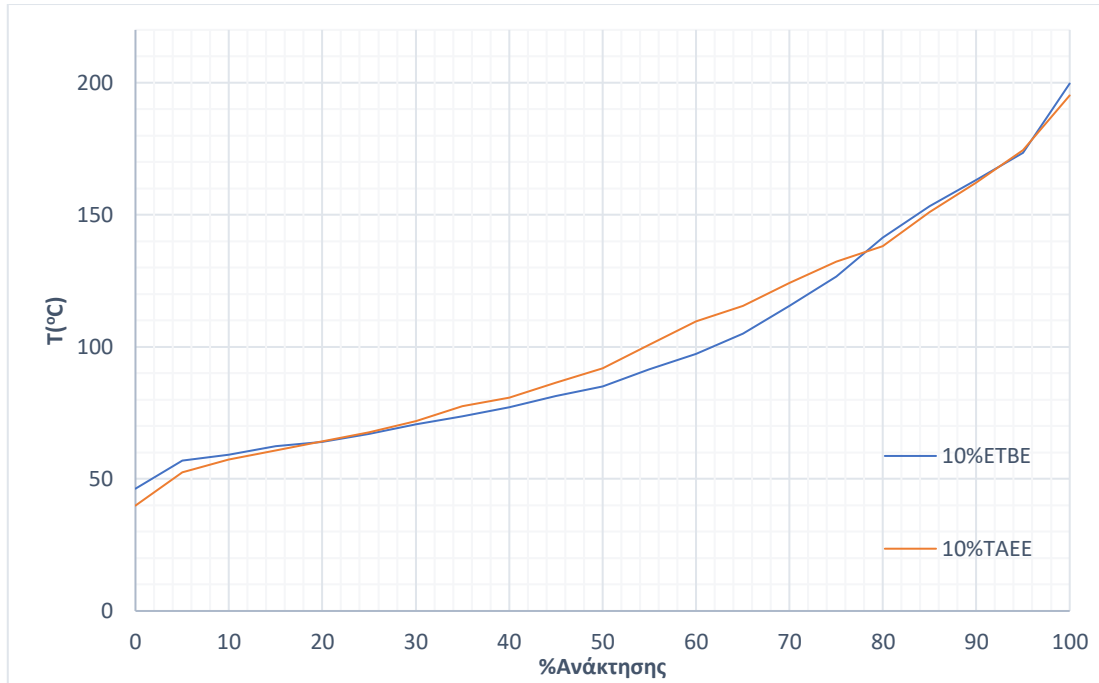


Διάγραμμα 13: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων LRON-ενός αιθέρα

Ο ETBE αυξάνει σημαντικά την πτητικότητα μέσου κλάσματος της βενζίνης βάσης όταν βρίσκεται σε συγκέντρωση 10% στο μίγμα, μειώνοντας παράλληλα ελαφρώς τη μετωπική πτητικότητα. Η επίδραση του TAEΕ είναι πιο μικρή, αυξάνοντας ελάχιστα τη μετωπική πτητικότητα, χωρίς να επιδρά καθόλου στην πτητικότητα μέσου κλάσματος.

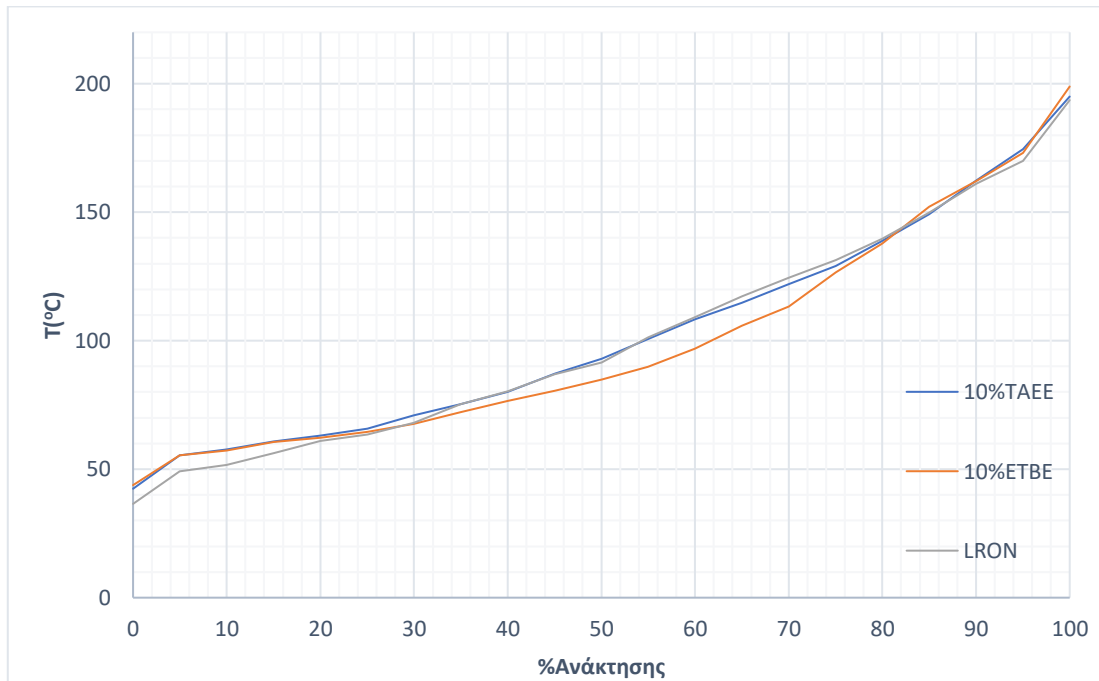
Καθώς όμως οι αιθέρες δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως μοναδικό πρόσθετο στη βενζίνη, κρίνεται αναγκαία η μελέτη τους σε συνδυασμό με την προσθήκη αιθανόλης. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η επίδραση προσθήκης αιθανόλης με βήμα 1%v/v σε μίγμα βενζίνης βάσης/αιθέρα αναλογίας 90/10.

Ποιοτικά όλες οι καμπύλες απόσταξης, ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας του τριαδικού μίγματος σε αιθανόλη έχουν την ίδια μορφή, η οποία είναι ίδια με αυτή των δυαδικών μιγμάτων βενζίνης βάσης/αιθέρα.

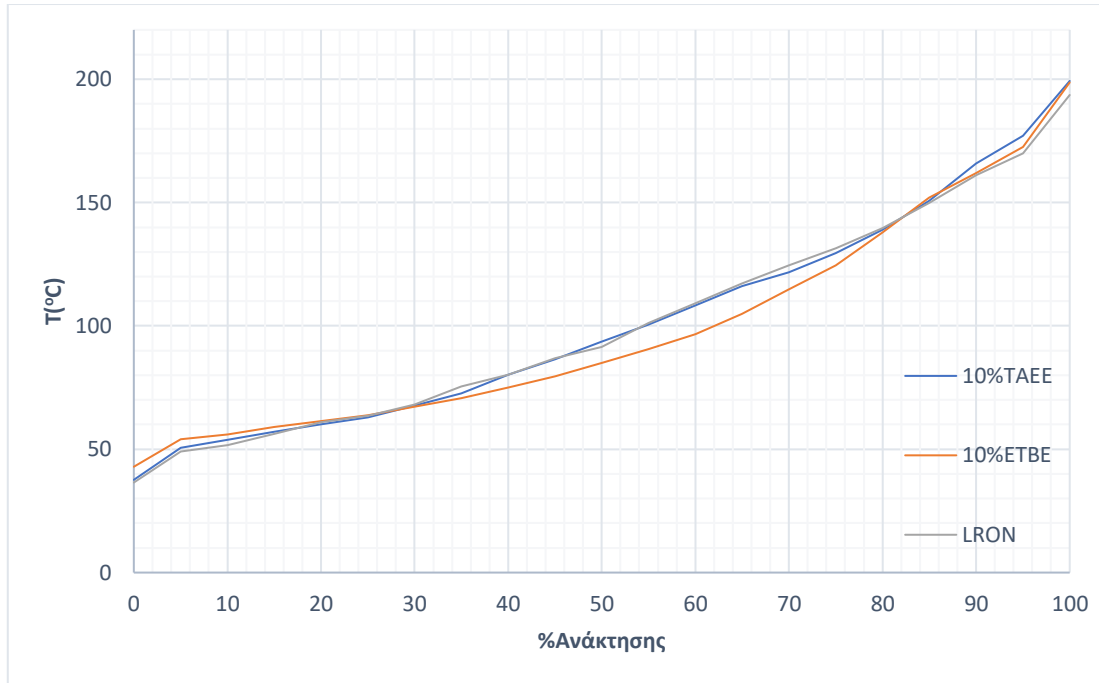


Διάγραμμα 14: Καμπύλες απόσταξης μίγματος LRON-ενός αιθέρα

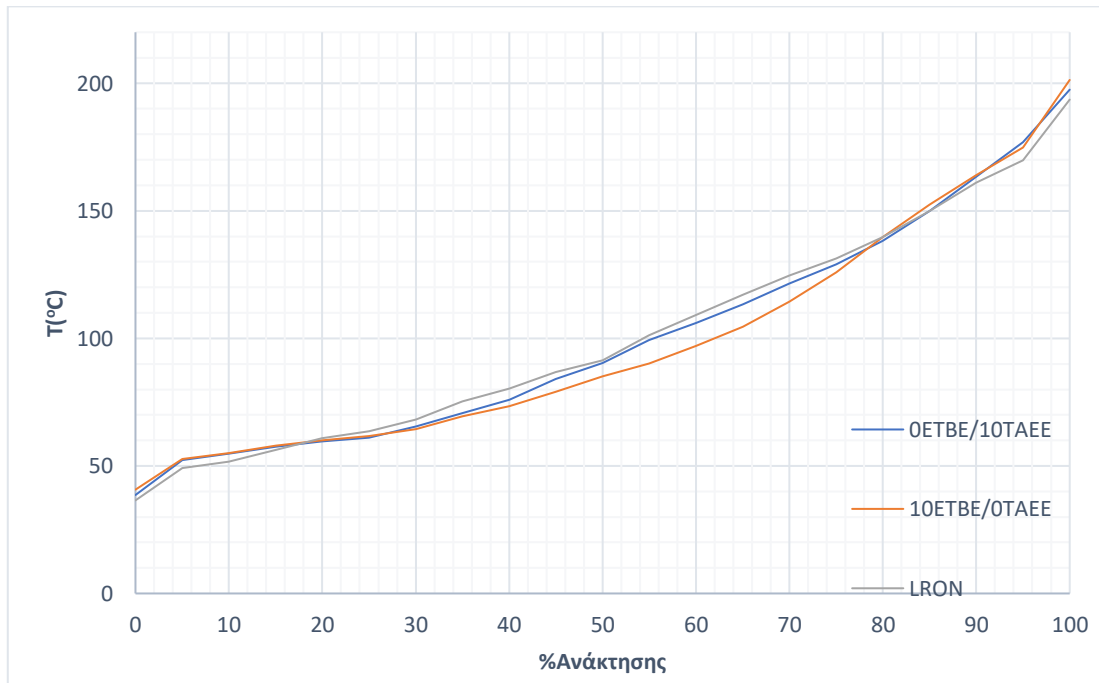
Οι διαφορές που προκαλεί η προσθήκη EtOH είναι εμφανείς όταν γίνει σύγκριση των καμπυλών απόσταξης με αυτή της βενζίνης βάσης.



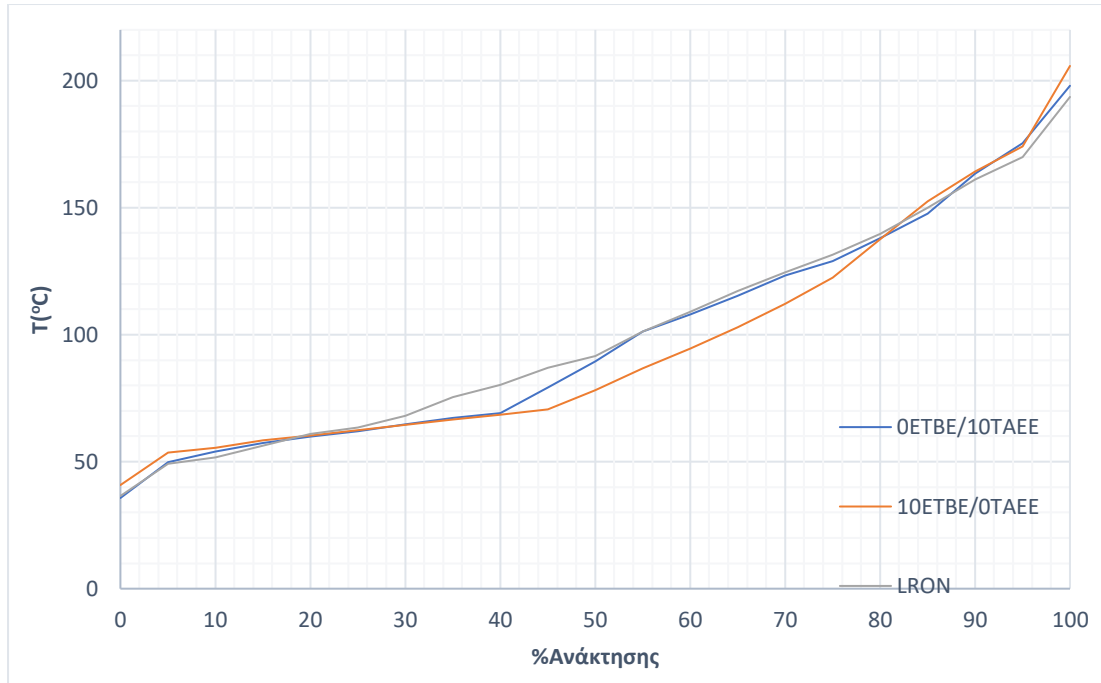
Διάγραμμα 15: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 89/10/1% v/v



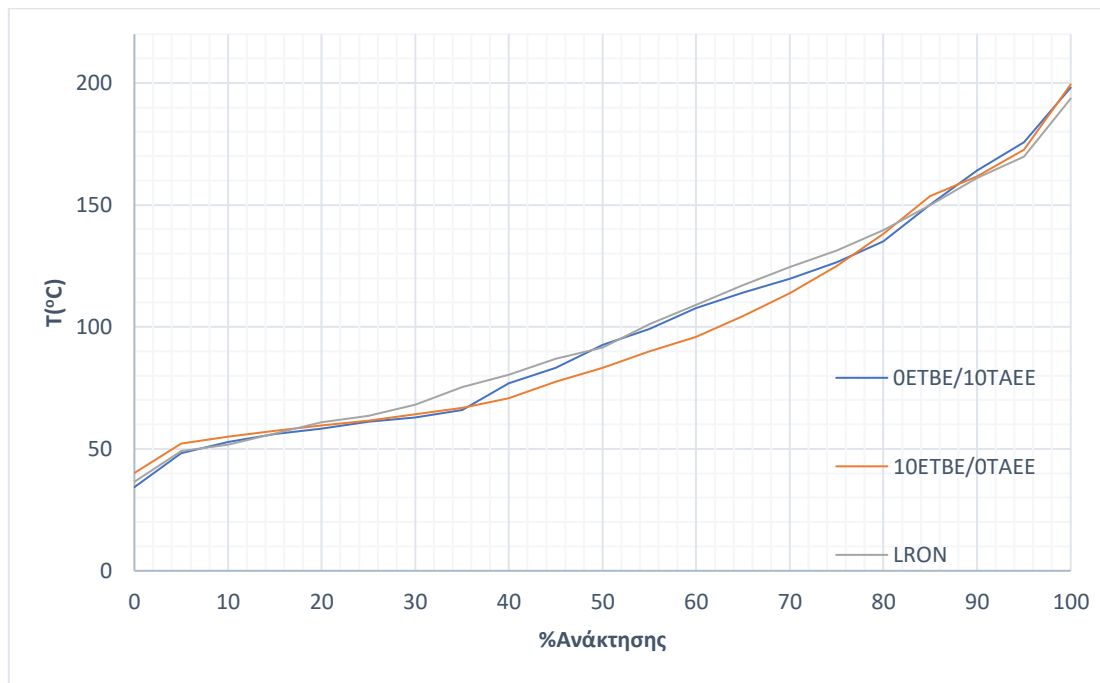
Διάγραμμα 16: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 88/10/2% v/v



Διάγραμμα 17: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 87/10/3% v/v

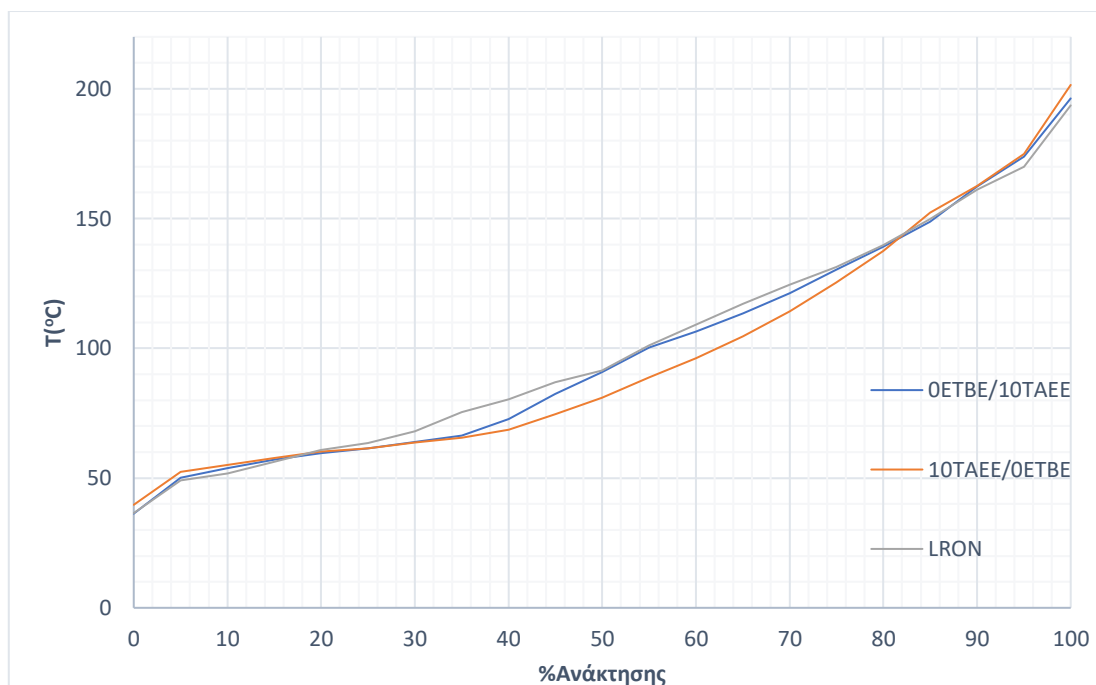


Διάγραμμα 18: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-ΕtOH σε αναλογία 86/10/4% v/v



Διάγραμμα 19: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-ΕtOH σε αναλογία 85/10/5% v/v





Διάγραμμα 20: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 84/10/6% v/v

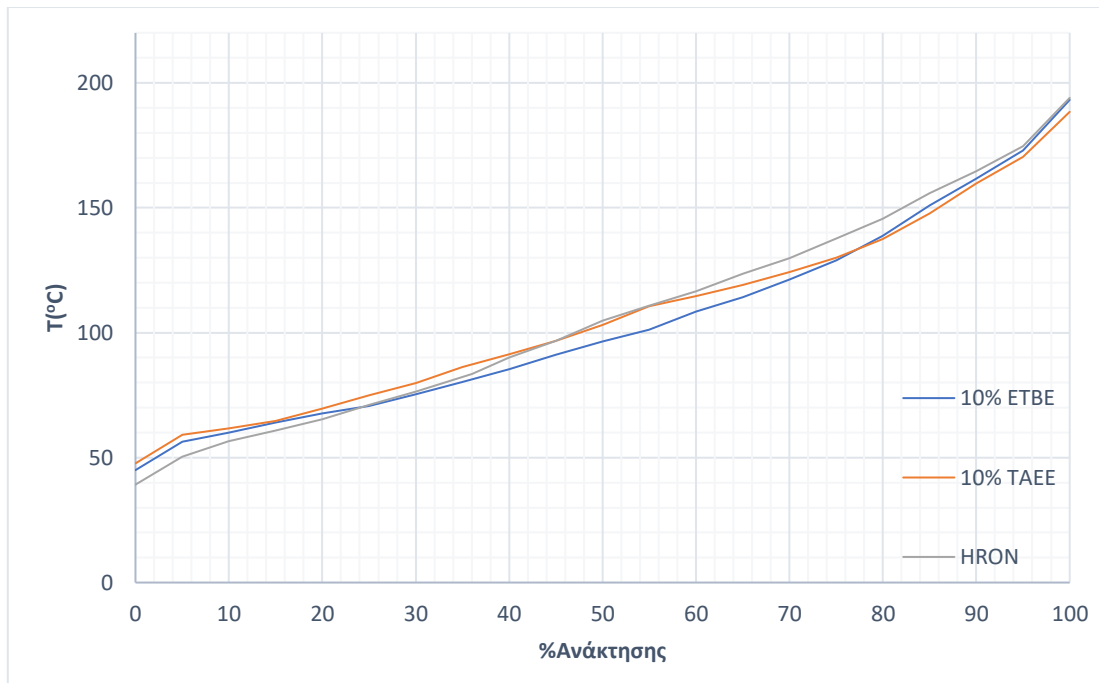
Για μικρές ποσότητες αιθανόλης στο τριαδικό μίγμα, δηλαδή για 1,2 και 3% EtOH οι καμπύλες απόσταξης έχουν ίδια συμπεριφορά με αυτές των δυαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα. Τα μίγματα δηλαδή με 10% TAEE έχουν όμοια καμπύλη απόσταξης με αυτή της LRON.

Αυξάνοντας την ποσότητα της αιθανόλης παρατηρούνται ορισμένες διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα, η πτητικότητα αυξάνεται εμφανώς στην περιοχή του μέσου κλάσματος ανάμεσα στα ποσοστά ανάκτησης 30 και 50%.

Όπως είναι γνωστό, ο ETBE σχηματίζει αζεότροπο με την αιθανόλη. Είναι πιθανό πως για μικρές συγκεντρώσεις αιθανόλης όλη η ποσότητά της σχηματίζει αζεότροπο με το ETBE κι όχι με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης βάσης, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται πρακτικά καθόλου η καμπύλη απόσταξης. Για μεγαλύτερες όμως ποσότητες της αλκοόλης σχηματίζεται κι αζεότροπο αιθανόλης-υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα αύξηση της πτητικότητας στην περιοχή του μέσου κλάσματος που αναφέρθηκε.

### 9.2.2 Καμπύλες απόσταξης για HRON βάση

Αρχικά γίνεται μία σύγκριση των καμπυλών απόσταξης της βενζίνης βάσης με τα δυαδικά μίγματα περιεκτικότητας 10% σε αιθέρα.



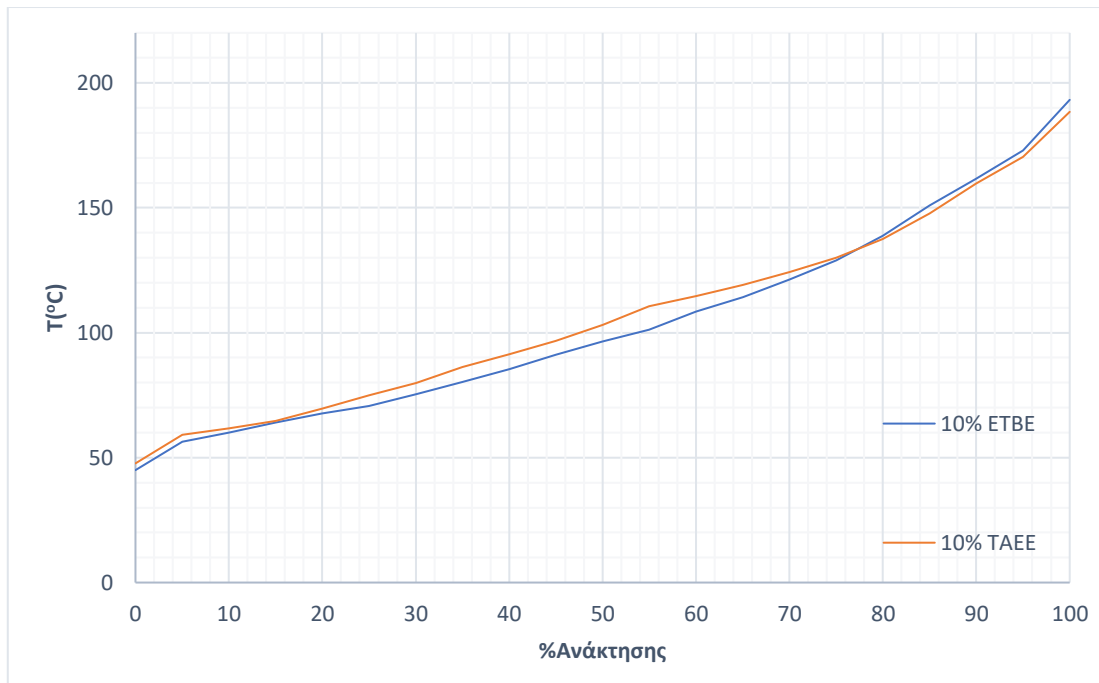
Διάγραμμα 21: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-ενός αιθέρα

Παρατηρείται ότι η βενζίνη βάσης έχει μεγαλύτερη μετωπική πτητικότητα από τα μίγματα, πτητικότητα ίδια με του μίγματος με 10% TAEΕ στην αρχή της περιοχής μέσου κλάσματος, ενώ είναι λιγότερο πτητική από τα δυαδικά μίγματα στο τέλος του μέσου κλάσματος και στην περιοχή της ουράς.

Όπως έχει ήδη ειπωθεί, οι αιθέρες δε σχηματίζουν αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βάσης. Κατά συνέπεια είναι λογικό η καμπύλη απόσταξης να είναι ψηλότερα πριν το σημείο βρασμού του αιθέρα και χαμηλότερα μετά από αυτό, καθώς μεγάλη ποσότητα του μίγματος εξατμίζεται στο σημείο εκείνο. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι κάθε μίγμα HRON-αιθέρα γίνεται πτητικότερο της HRON μετά από το σημείο βρασμού του αιθέρα.

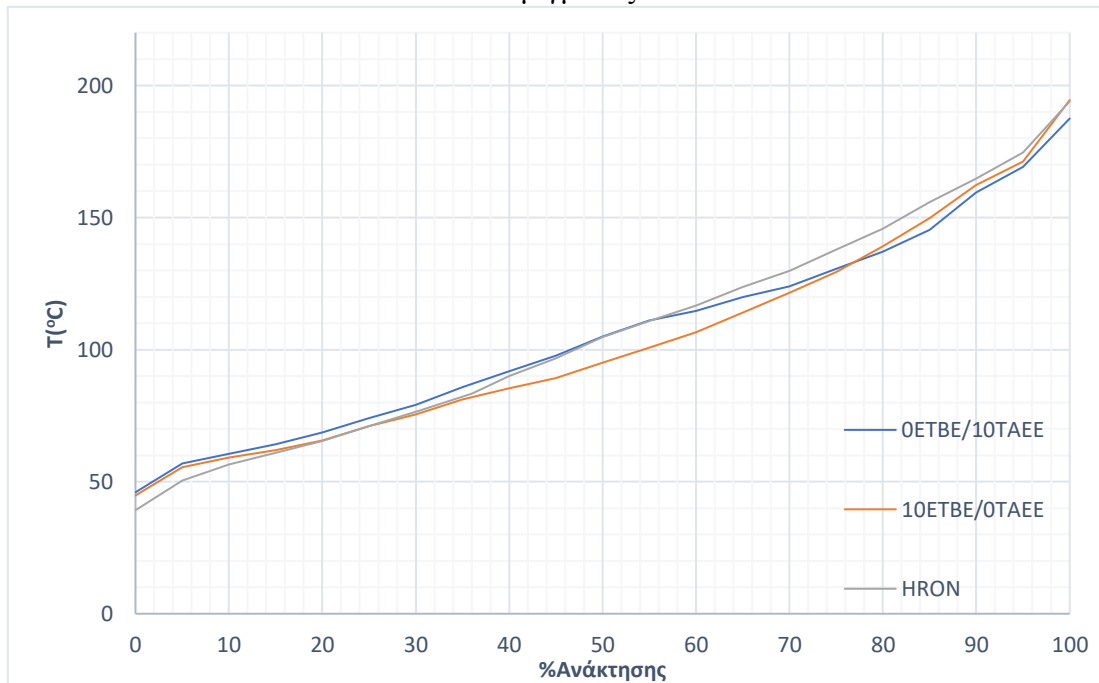
Στη συνέχεια πραγματοποιείται προσθήκη αιθανόλης με βήμα 1%v/v στα δυαδικά μίγματα.

Οι καμπύλες απόσταξης των τριαδικών μιγμάτων HRON-ETBE-EtOH και HRON-TAEΕ-EtOH έχουν την ίδια περίπου μορφή ποιοτικά ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας σε αιθανόλη. Η μορφή αυτή είναι όμοια με των δυαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα:

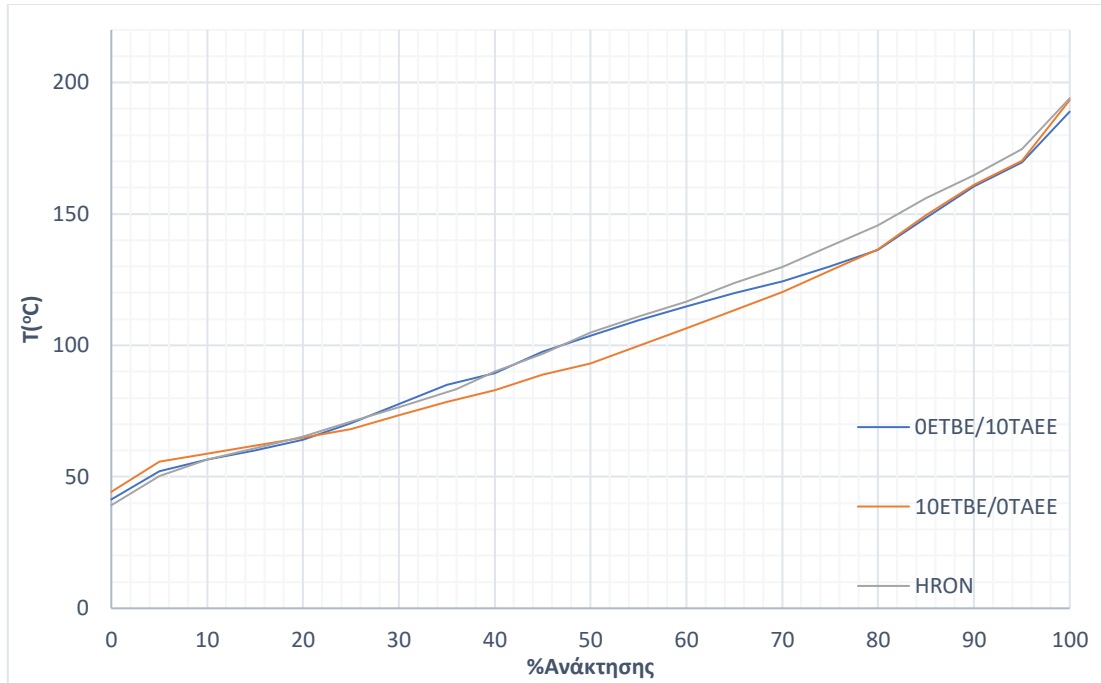


Διάγραμμα 22: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων HRON-ενός αιθέρα

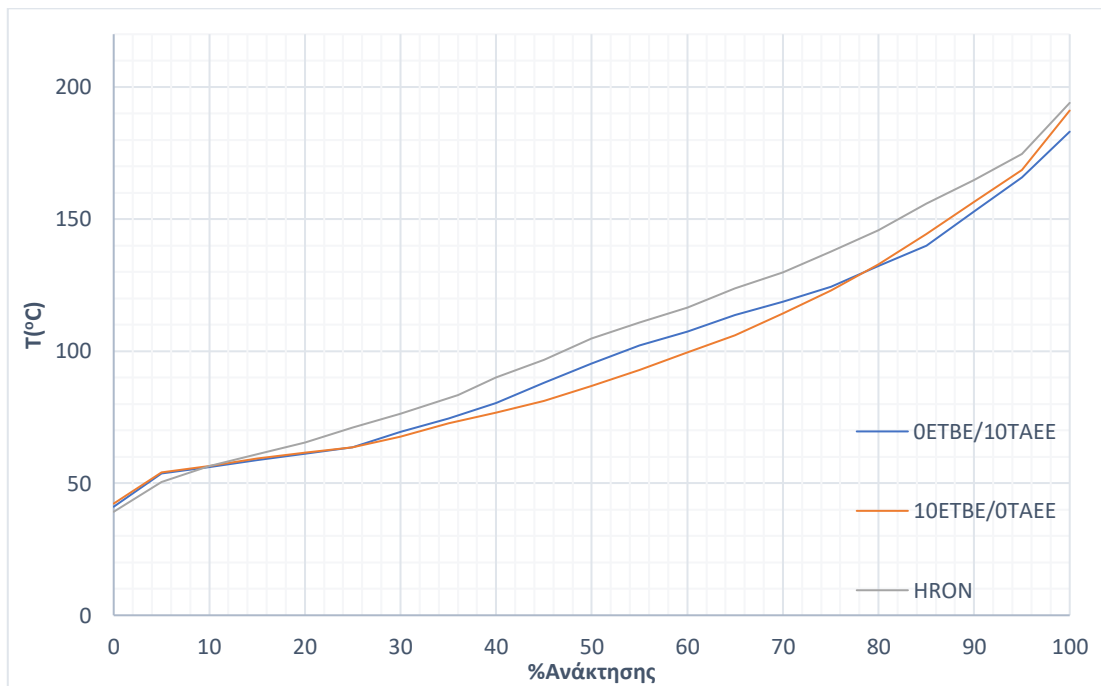
Όπως και στην περίπτωση της LRON, γίνεται σύγκριση των καμπυλών απόσταξης με αυτή της HRON ώστε να γίνει εμφανής η επίδραση της αιθανόλης στην πτητικότητα του μίγματος.



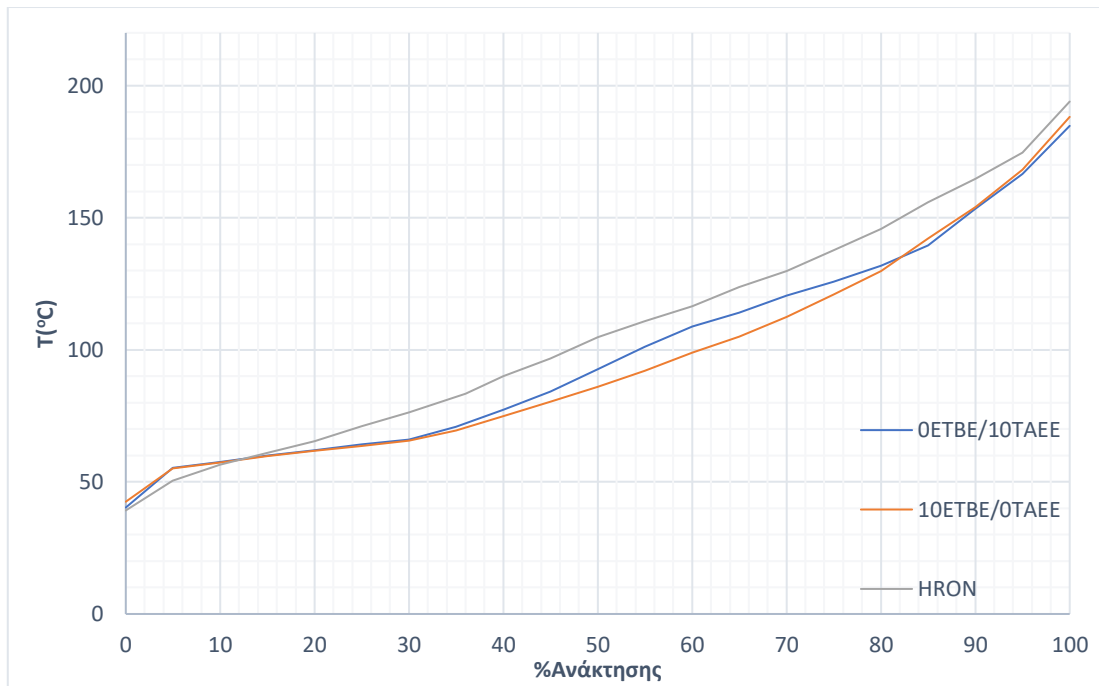
Διάγραμμα 23: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων HRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 89/10/1% v/v



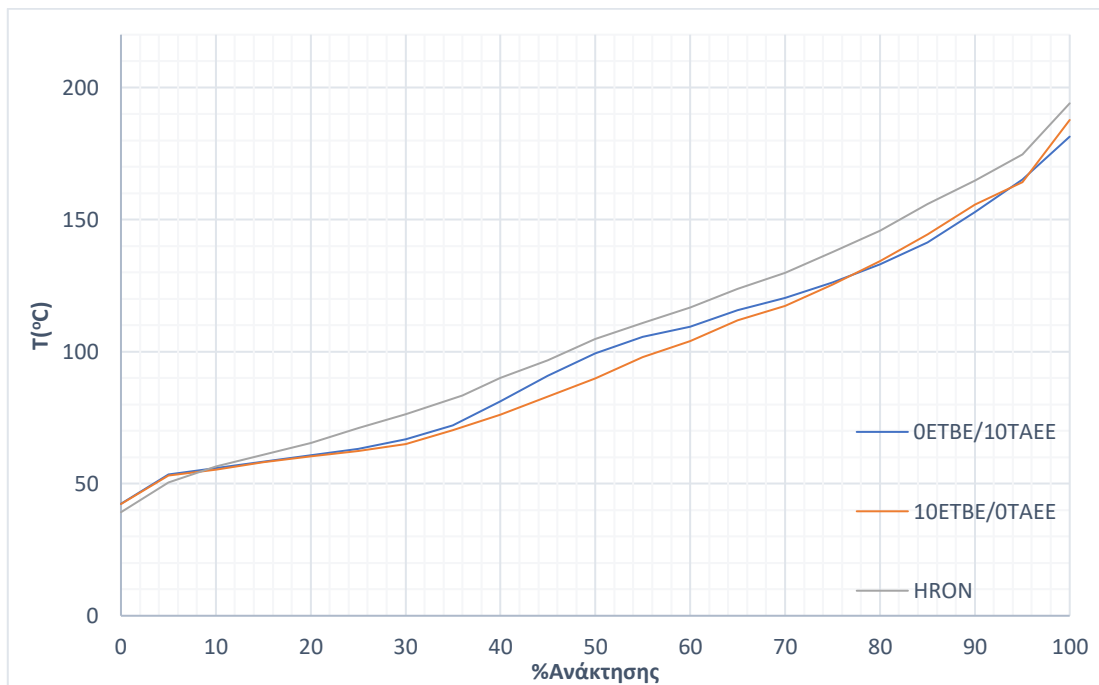
Διάγραμμα 24: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων ΗΡΟΝ-αιθέρα-ΕtOH σε αναλογία 88/10/2% v/v



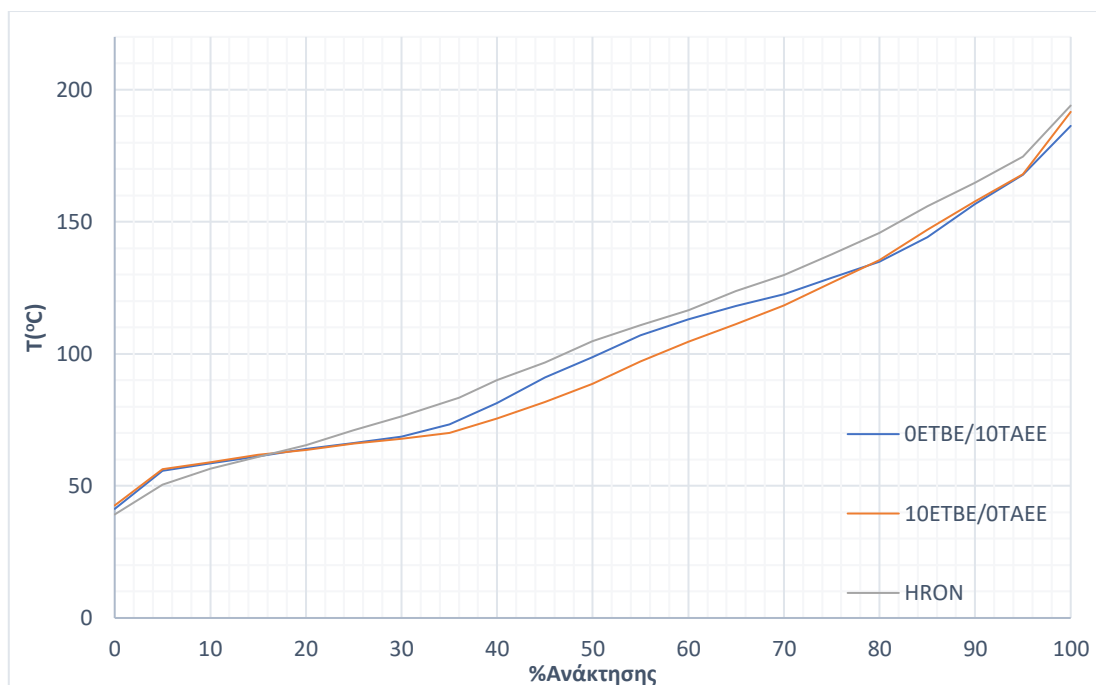
Διάγραμμα 25: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων ΗΡΟΝ-αιθέρα-ΕtOH σε αναλογία 87/10/3% v/v



Διάγραμμα 26: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων ΗΡΟΝ-αιθέρα-ΕtOH σε αναλογία 86/10/4% v/v



Διάγραμμα 27: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων ΗΡΟΝ-αιθέρα-ΕtOH σε αναλογία 85/10/5% v/v



Διάγραμμα 28: Καμπύλες απόσταξης τριαδικών μιγμάτων LRON-αιθέρα-EtOH σε αναλογία 84/10/6% v/v

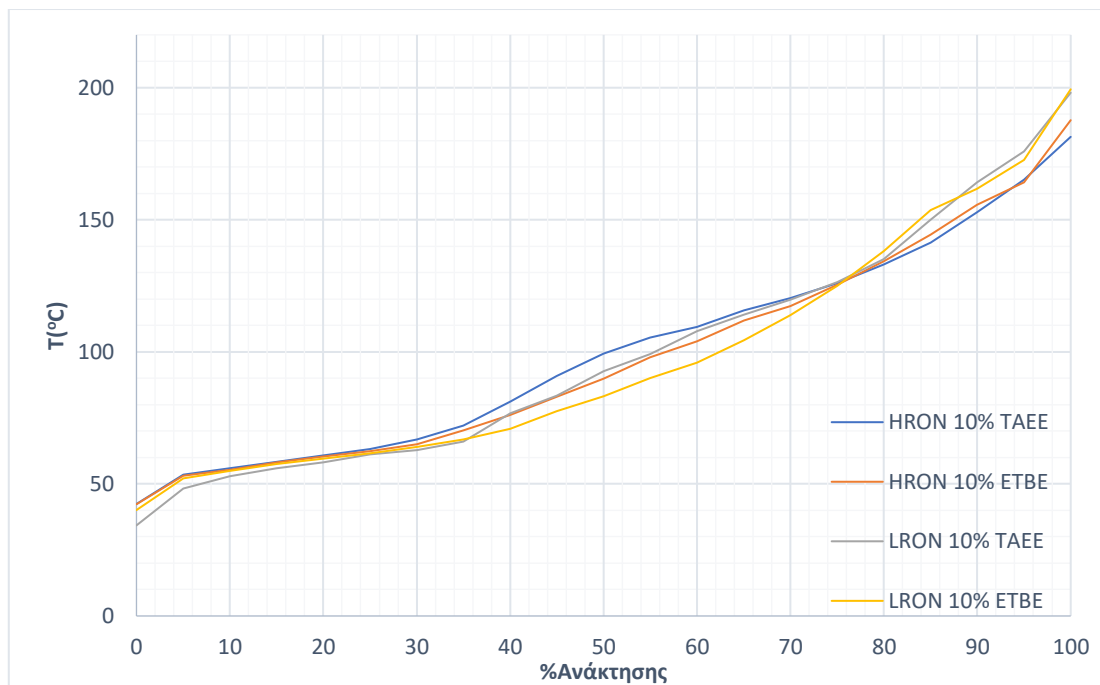
Παρατηρώντας τις παραπάνω καμπύλες απόσταξης γίνεται προφανές πως η προσθήκη αιθανόλης σε μίγματα HRON-αιθέρα δεν έχει τα ίδια αποτελέσματα με την προσθήκη σε μίγματα LRON-αιθέρα.

Η επιρροή ανάλογα με την περιεκτικότητα EtOH μπορεί να χωριστεί σε 3 κατηγορίες:

- 1-2% EtOH: Η αιθανόλη δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου τις καμπύλες απόσταξης, με αποτέλεσμα να είναι εξαιρετικά παρόμοιες με αυτές των αντίστοιχων δυαδικών μιγμάτων.
- 3-4% EtOH: Σε αυτές τις συγκεντρώσεις αιθανόλης παρατηρείται η μέγιστη απόκλιση των καμπυλών των τριαδικών μιγμάτων από αυτή της βενζίνης βάσης. Τα μίγματα γίνονται πολύ πτητικότερα, ιδίως στην περιοχή του μέσου κλάσματος.
- 5-6% EtOH: Η αιθανόλη έχει εμφανή επίδραση στην πτητικότητα των μιγμάτων, την οποία αυξάνει. Η επίδρασή της αυτή όμως είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρείται για συγκεντρώσεις 3-4%.

Όπως επισημάνθηκε κατά την ανάλυση των μετρήσεων της τάσης ατμών, η αιθανόλη εμφανίζει μέγιστη επίδραση στα μίγματα με βάση HRON για 3 και 4% κατ' όγκο περιεκτικότητα, επίδραση που μειώνεται στη συνέχεια αυξάνοντας την ποσότητα της αλκοόλης αυτής.

9.2.3 Σύγκριση προσθήκης αιθέρων πλούσια σε αιθανόλης μίγματα βάσης-αιθανόλης  
Καθώς τα μίγματα με 5 και 6% περιεκτικότητα σε αιθανόλη είναι πιο κοντά στις προδιαγραφές απαιτούμενου O<sub>2</sub>, κρίνεται σκόπιμη μία σύγκριση των καμπυλών απόσταξής τους.



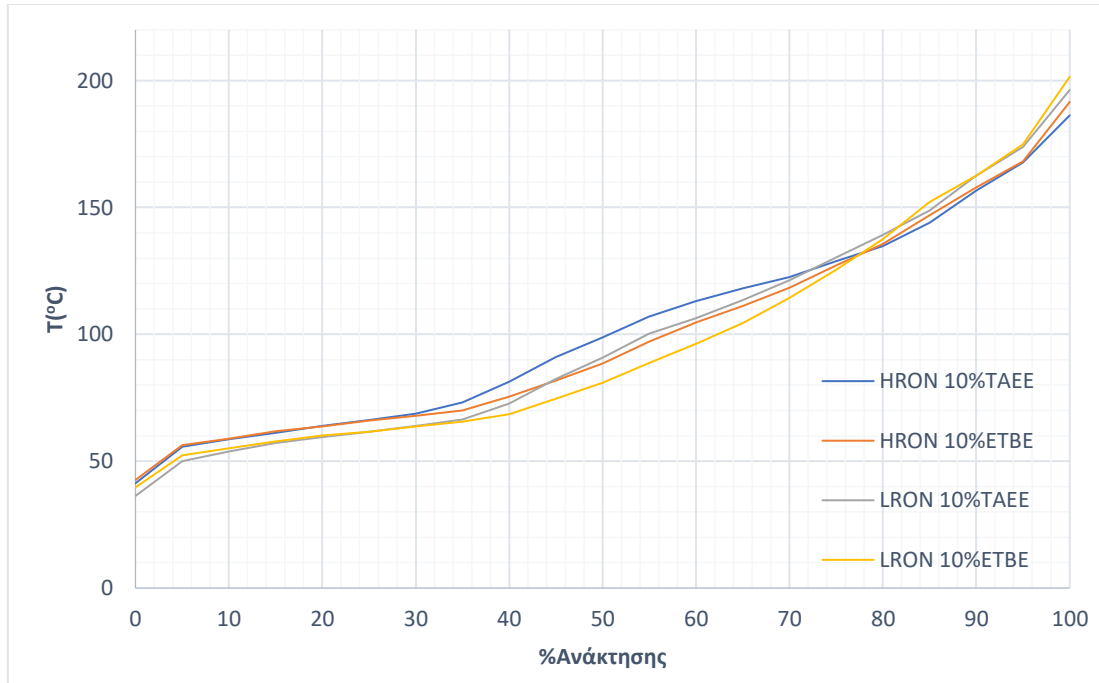
Διάγραμμα 29: Συγκριτική επίδραση αιθέρων σε μίγματα βάσεων με 5% αιθανόλη

Οι βασικές διαφορές αυτών των μιγμάτων εντοπίζονται στις περιοχές μέσου τμήματος και ουράς, ξεκινώντας από ανάκτηση 30%, με τη μέγιστη απόκλιση στις καμπύλες απόσταξης να εντοπίζεται για ανάκτηση 50%.

Πτητικότητα μέσου κλάσματος: Η χρήση LRON ως βάσης και ETBE ως αιθέρα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη πτητικότητα. Είναι συνεπώς αναμενόμενο το μίγμα αυτών των δύο να είναι το πιο πτητικό, ενώ το μίγμα HRON με TAEΕ να είναι το λιγότερο πτητικό. Τα μίγματα HRON με ETBE και LRON με TAEΕ έχουν σχεδόν την ίδια πτητικότητα.

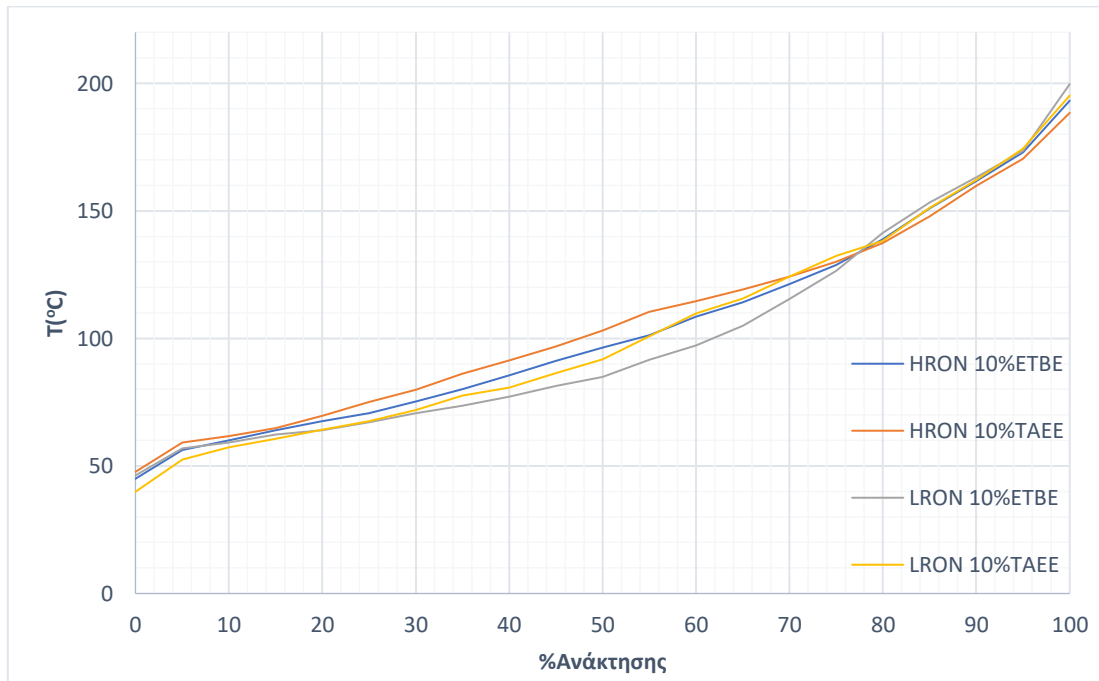
Οι καμπύλες απόσταξης και των 4 μιγμάτων συγκλίνουν για 75% ανάκτηση. Μετά από το σημείο αυτό, τα δύο μίγματα LRON έχουν παρόμοια πτητικότητα ουράς, μικρότερη όμως από τα μίγματα HRON, τα οποία έχουν επίσης παρόμοια μεταξύ τους πτητικότητα ουράς.

Πολύ παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα μίγματα με 6% περιεκτικότητα σε αιθανόλη, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 30: Συγκριτική επίδραση αιθέρων σε μίγματα βάσεων με 6% αιθανόλη

Η γενικότητα αυτής της συγκριτικής επίδρασης των αιθέρων στις δύο βενζίνες βάσης επιβεβαιώνεται από τη σύγκριση μιγμάτων τους απουσία αιθανόλης.



Διάγραμμα 31: Συγκριτική επίδραση αιθέρων σε μίγματα βάσεων



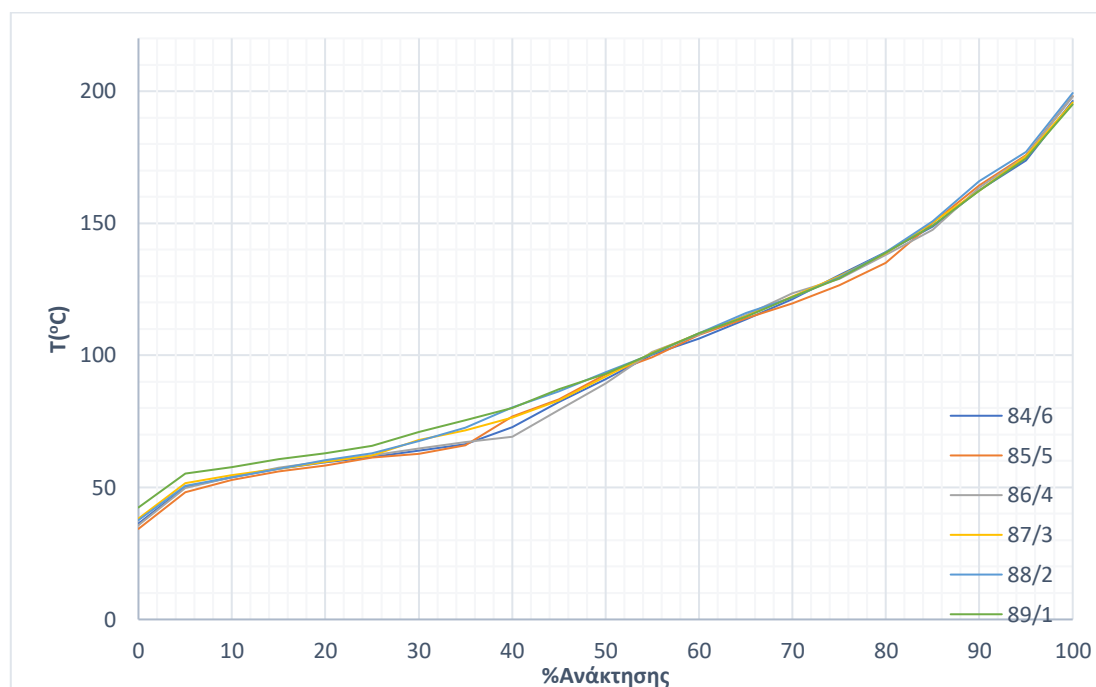
### 9.3 Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με συνδυασμό οξυγονούχων

#### 9.3.1 Επίδραση αιθανόλης σε συνδυαστικά μίγματα

Διατηρώντας σταθερή τη συνολική περιεκτικότητα κατ' όγκο του μίγματος σε αιθέρους μελετάται η επίδραση της προσθήκης αιθανόλης σε μίγματα βενζίνης βάσης-ETBE-TAEE.

#### LRON

Διατηρώντας σταθερή την αναλογία αιθέρων στο μίγμα και μεταβάλλοντας την ποσότητα αιθανόλης σε αυτό η μορφή της καμπύλης απόσταξης μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο ανεξαρτήτως αναλογίας ETBE-TAEE. Η μεταβολή αυτή έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 32: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 10% TAEE στο μίγμα

Τα διαγράμματα επίδρασης της αιθανόλης για διαφορετικές αναλογίες αιθέρων (σε σχέση και με τη βενζίνη βάσης) παρατίθενται στο παράρτημα.

Οι διαφορές στις καμπύλες απόσταξης που προκαλούνται από την προσθήκη αιθανόλης στα δείγματα εντοπίζονται σχεδόν αποκλειστικά στην περιοχή του μέσου κλάσματος. Η περιοχή αυτή μπορεί να χωριστεί σε δύο υποπεριοχές, α και β, οι οποίες αναφέρονται περίπου σε ποσοστά ανάκτησης 20-35% και 35-80% αντίστοιχα.

Παρατηρείται πως τα μίγματα με 1 και 2% EtOH έχουν τη μικρότερη πτητικότητα ανεξαρτήτως αναλογίας αιθέρων, ενώ τα μίγματα με 4% περιεκτικότητα σε αιθανόλη είναι τα πιο πτητικά σε ολόκληρη την περιοχή του μέσου κλάσματος.

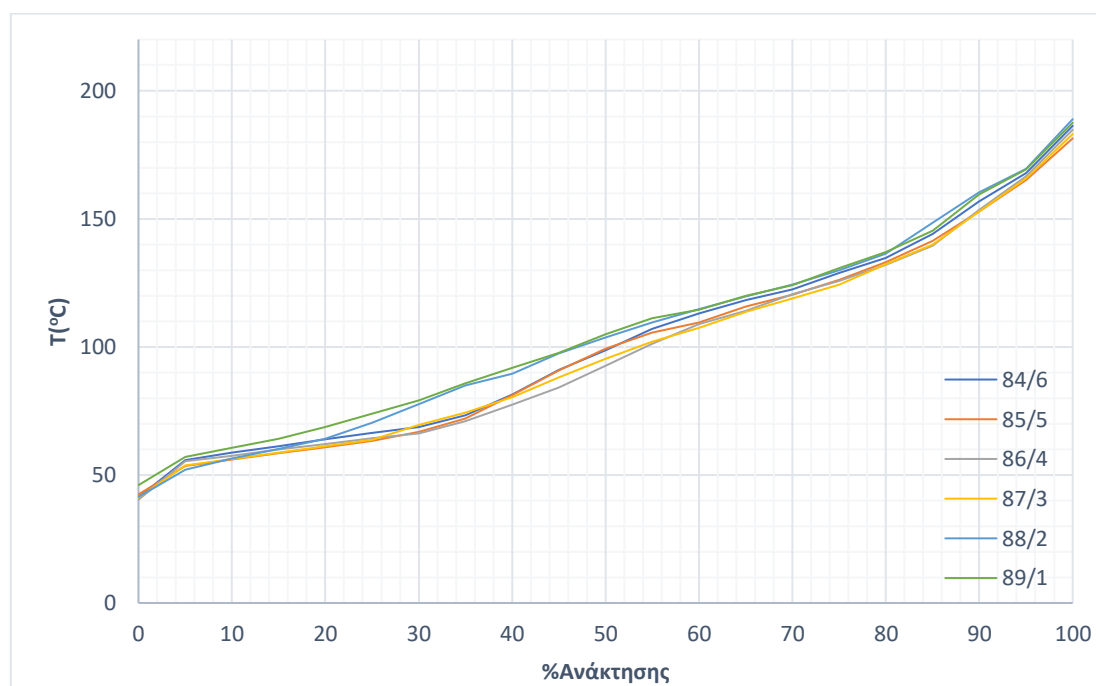
Στη περιοχή α, όλα τα μίγματα εκτός αυτών που έχουν 1 και 2% κατ' όγκο περιεκτικότητα στην αλκοόλη είναι εξίσου πτητικά. Από την αρχή της περιοχής β, η καμπύλη του μίγματος με 3% EtOH προσεγγίζει αυτή των λιγότερο πτητικών, συμπεριφορά που μιμείται μετά από περίπου 5% ανάκτηση και το μίγμα με 5% αιθανόλη.

Μέχρι το τέλος της περιοχής β, όλα τα μίγματα έχουν σχεδόν όμοια συμπεριφορά όσον αφορά την απόσταξή τους.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες απόσταξης των δειγμάτων που μετρήθηκαν με αυτή της βενζίνης βάσης LRON είναι εμφανής η ύπαρξη αζεοτρόπου, η οποία διαπιστώνεται από τη δημιουργία πλατώ. Τα πλατώ αυτά είναι έντονα για περιεκτικότητες σε αιθανόλη μεγαλύτερες ή ίσες του 3%. Έχουν μεγαλύτερη έκταση όμως για τις περιεκτικότητες 4%, 5% και 6% στην αλκοόλη, ενώ από αυτές το μίγμα με 4% EtOH είναι το πτητικότερο στην περιοχή του μέσου κλάσματος.

### HRON

Διατηρώντας σταθερή την αναλογία αιθέρων στο μίγμα και μεταβάλλοντας την ποσότητα αιθανόλης σε αυτό η μορφή της καμπύλης απόσταξης μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο ανεξαρτήτως αναλογίας ETBE-TAEE. Η μεταβολή αυτή έχει την ακόλουθη μορφή:



Διάγραμμα 33: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 10% TAEE στο μίγμα

Τα διαγράμματα επίδρασης της αιθανόλης για διαφορετικές αναλογίες αιθέρων (σε σχέση και με τη βενζίνη βάσης) παρατίθενται στο παράρτημα.

Μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα μιγμάτων HRON-ETBE-TAEE σε αιθανόλη και διατηρώντας παράλληλα σταθερή την αναλογία των αιθέρων, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων. Οι διαφορές αυτές εντοπίζονται κατά κύριο λόγο στην περιοχή του μέσου κλάσματος. Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης της αλκοόλης, η περιοχή μέσου κλάσματος χωρίζεται σε δύο υποπεριοχές, α και β, για ποσοστά ανάκτησης 20-40% και 40-80% αντίστοιχα.

Σε κάθε περίπτωση, τα μίγματα που περιέχουν 1 ή 2% EtOH στο μίγμα τους είναι τα λιγότερα πτητικά σε όλη την έκταση της καμπύλης, κάτι το οποίο είναι όμως

εμφανέστερο στην περιοχή α. Τα μίγματα με 4% περιεκτικότητα σε αιθανόλη από την άλλη είναι σταθερά τα πιο πτητικά, σχεδόν για κάθε αναλογία αιθέρων που εξετάστηκε.

Τα μίγματα με 5 και 6% EtOH είναι πολύ πτητικά στην περιοχή α αλλά οι καμπύλες τους προσομοιάζουν αυτές των μιγμάτων με 1 και 2% περιεκτικότητα στην αλκοόλη από ένα σημείο και μετά, ενώ ταυτίζονται με αυτές μέχρι το τέλος της περιοχής β. Τέλος, τα μίγματα με 3% αιθανόλη, ενώ στην περιοχή α έχουν μία μεσαία πτητικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα μίγματα, οι καμπύλες απόσταξης τους από την αρχή της περιοχής β κι έπειτα ταυτίζονται σχεδόν με αυτές των δειγμάτων με 4% EtOH.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία τόσο με τη θεωρία, όσο και με τις μετρήσεις της τάσης ατμών. Για τη βενζίνη βάσης HRON, προσθήκη αιθανόλης προκαλεί εμφάνιση μέγιστης πτητικότητας για περιεκτικότητα 3 και 4% σε αυτή.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες απόσταξης των μιγμάτων με αυτή της βενζίνης βάσης φαίνεται πως η προσθήκη του συνδυασμού των οξυγονούχων αυξάνει την πτητικότητα του δείγματος σε όλη την έκταση της απόσταξης.

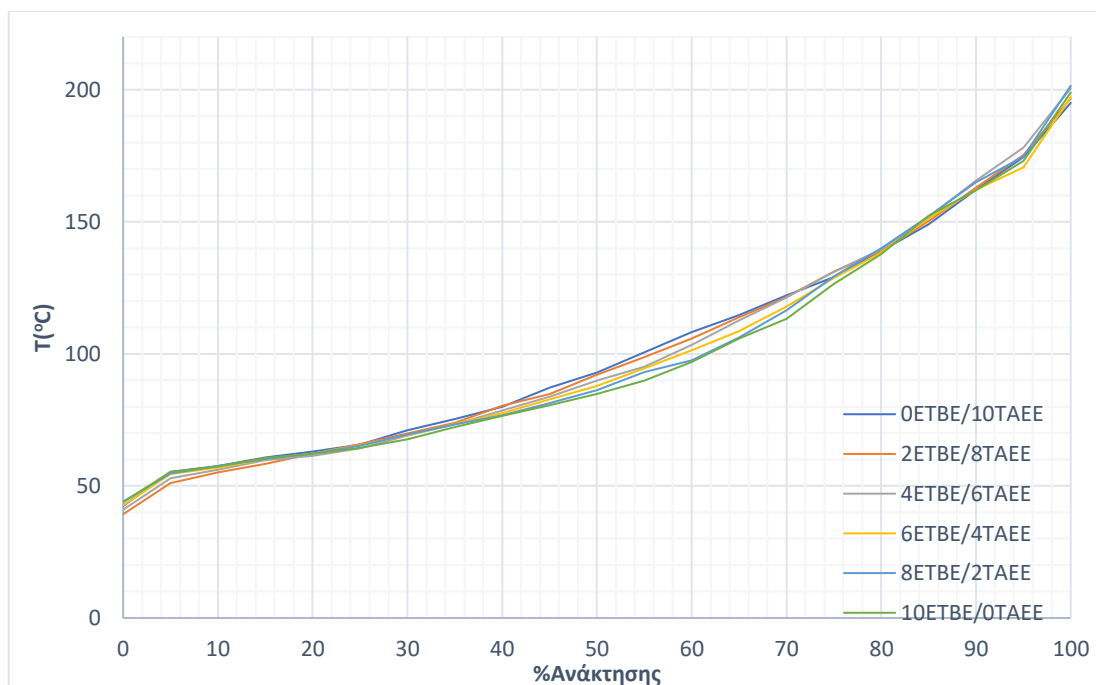
Παρατηρείται μία διαφοροποίηση ανάμεσα στις καμπύλες απόσταξης ανάλογα με τη βενζίνη βάσης. Για τα δείγματα με βάση LRON η επίδραση της αιθανόλης γίνεται εμφανής λόγω πλατώ που σχηματίζονται σε αυτές. Στη βάση HRON, η οποία είναι λιγότερο πτητική, η προσθήκη οξυγονούχων επηρεάζει συνολικά την καμπύλη απόσταξης. Παρ' ότι για ορισμένες αναλογίες οξυγονούχων τα πλατώ αυτά είναι εμφανή, η συνολική αύξηση της πτητικότητας είναι μεγαλύτερη σε τέτοιο βαθμό που δε γίνονται εξίσου εύκολα αντιληπτά.

### 9.3.2 Επίδραση αιθέρων στα συνδυαστικά μίγματα

Στη συνέχεια διερευνάται η επίδραση της συνδυαστικής χρήσης αιθέρων σε μίγματα βενζίνης βάσης-αιθανόλης στην καμπύλη απόσταξης. Διατηρώντας σταθερή την ποσότητα της αλκοόλης σε κάθε μέτρηση, γίνεται μεταβολή της ποσότητας του κάθε αιθέρα που χρησιμοποιείται. Η συνολική περιεκτικότητα σε ETBE+TAEΕ ισούται σε κάθε περίπτωση με 10%. Κάθε μίγμα έχει κατ'όγκο 2% περισσότερο ETBE και 2% λιγότερο TAEΕ από το προηγούμενο.

#### LRON

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρατίθεται η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων για διαφορετικές αναλογίες αιθέρων παρουσία 1% EtOH. Η συμπεριφορά των καμπυλών απόσταξης είναι ίδια ποιοτικά για κάθε περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Τα διαγράμματα για τις υπόλοιπες v/v% EtOH παρατίθενται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 34: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEΕ σε μίγμα LRON και 1% EtOH

Για κάθε ποσοστό αλκοόλης στο μίγμα η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης σε σχέση με την αυξομείωση της ποσότητας των δύο αιθέρων είναι παρεμφερής. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE και η ταυτόχρονη μείωση της σε TAEΕ συνεπάγεται αυξημένη πτητικότητα μέσου κλάσματος. Οι πτητικότητες μετώπου και ουράς δεν επηρεάστηκαν.

Η αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε αιθανόλη επηρέασε ελαφρώς το ποσοστό ανάκτησης στο οποίο εντοπίζονται οι διαφοροποιήσεις στις καμπύλες απόσταξης. Για 1% έως 4% αιθανόλη, οι διαφορές είναι μικρές από 25-30% ανάκτηση, ενώ γίνονται εμφανείς ξεκινώντας από 40-45% ανάκτηση. Για 5% και 6% EtOH η επίδραση της διαφορετικής περιεκτικότητας σε αιθέρες γίνεται εμφανής από 35% ανάκτηση. Σε κάθε περίπτωση, η μέγιστη διαφοροποίηση εντοπίζεται σε ένα ποσοστό ανάκτησης 50-60%.

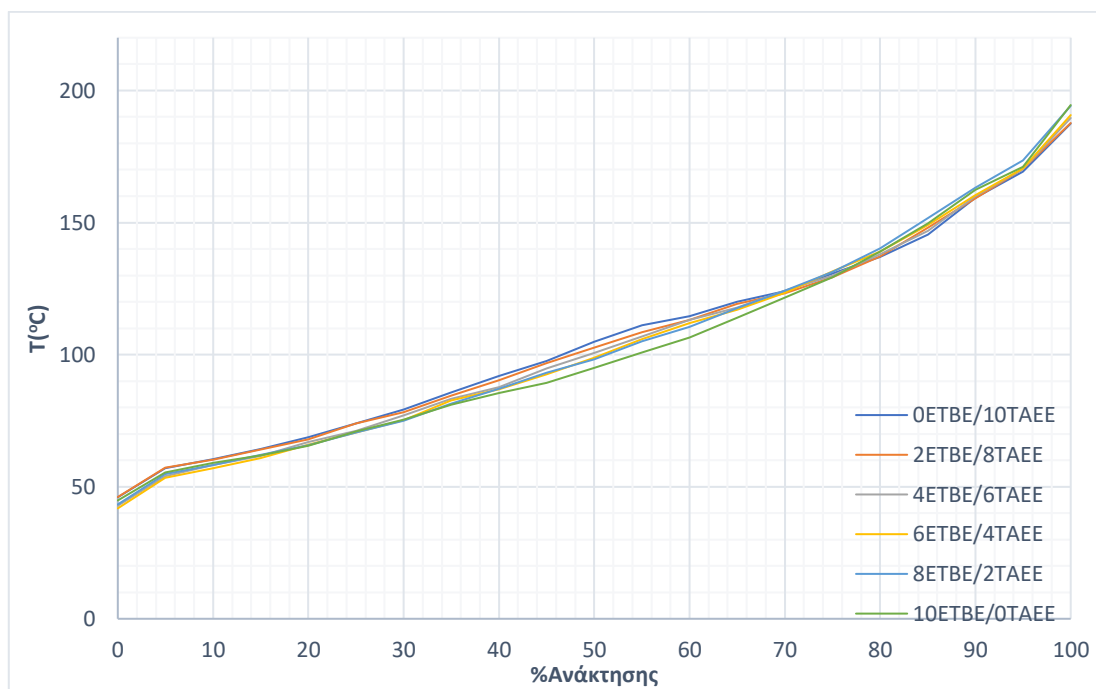
### HRON

Η επίδραση των αιθέρων στη βάση HRON δε διαφέρει σημαντικά από αυτή που είχαν στις καμπύλες απόσταξης της LRON. Οι διαφοροποιήσεις στις καμπύλες που προκαλούνται από την αύξηση της ποσότητας ETBE και την αντίστοιχη μείωση του TAEΕ στα μίγματα εντοπίζονται για 40% περίπου ανάκτηση όταν οι περιεκτικότητα σε αιθανόλη είναι 1-3%. Για 4% EtOH οι καμπύλες αυτές είναι σχεδόν ίδιες μέχρι και 50% ανάκτηση, ενώ για 5-6% οι διαφορές τους αρχίζουν από 38% ανάκτηση.

Η επίδραση των αιθέρων είναι, όπως ήδη αναφέρθηκε στη μελέτη των τριαδικών μιγμάτων, μεγαλύτερη για τη βάση HRON.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρατίθεται η μεταβολή της καμπύλης απόσταξης των μιγμάτων για διαφορετικές αναλογίες αιθέρων παρουσία 1% EtOH. Η συμπεριφορά

των καμπυλών απόσταξης είναι ίδια ποιοτικά για κάθε περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Τα διαγράμματα για τις υπόλοιπες v/v% EtOH παρατίθενται στο παράρτημα.



Διάγραμμα 35: : Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα HRON και 1% EtOH

## 10. Επίδραση οξυγονούχων στις προδιαγραφές E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub>

Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των μιγμάτων βενζίνης βάσης-οξυγονούχων προσθέτων σε σχέση με τις προδιαγραφές όπως αυτές ορίζονται από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 απαιτείται η μελέτη των E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub>. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στο ποσοστό του μίγματος που ανακτήθηκε κατά την απόσταξη στους 70 °C, 100 °C και 150 °C αντίστοιχα.

### 10.1 Επίδραση μεμονωμένων οξυγονούχων

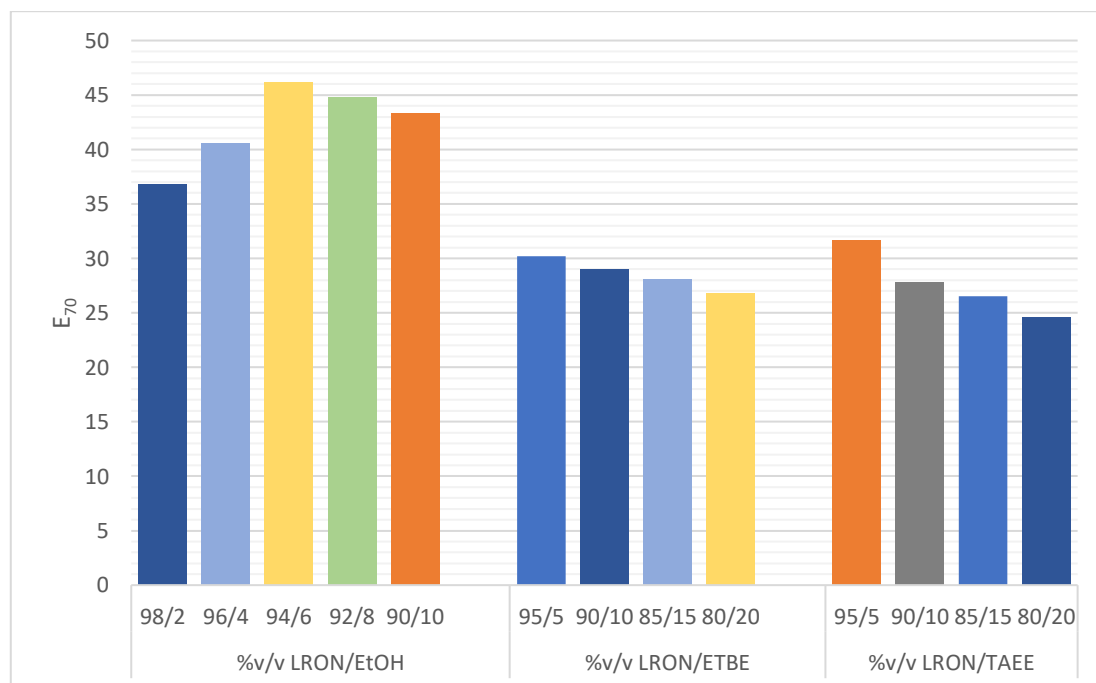
#### 10.1.1 Στην LRON

Παρατίθενται οι τιμές E<sub>x</sub> για τη βενζίνη βάσης:

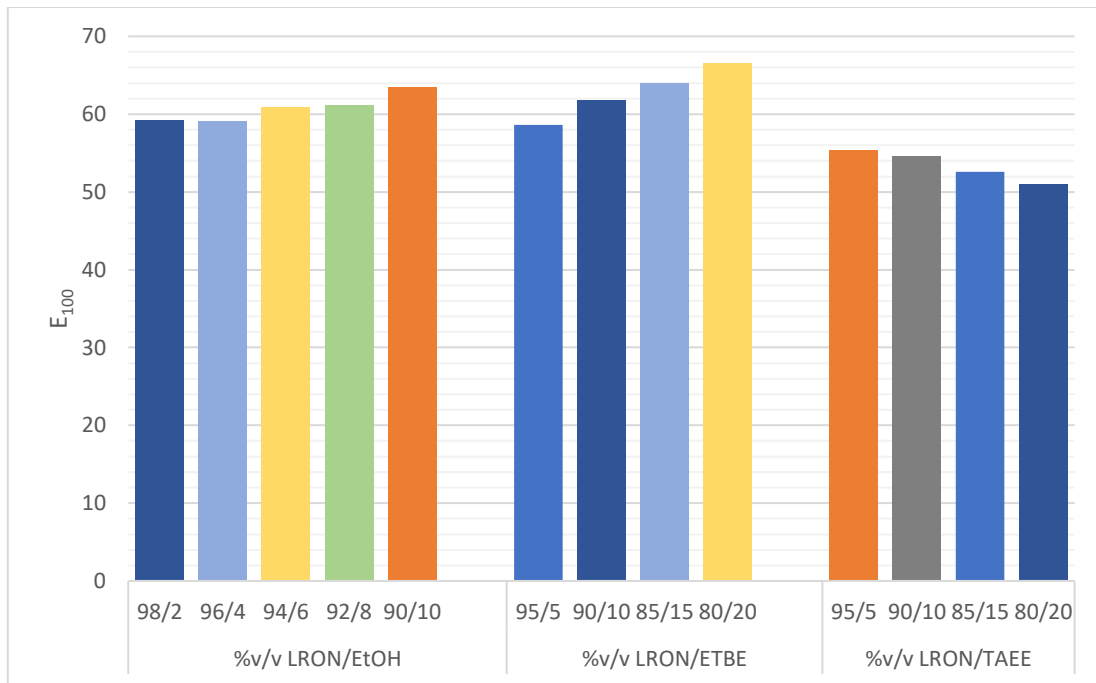
Πίνακας 27: Τιμές E<sub>x</sub> της βενζίνης βάσης LRON και αντίστοιχες προδιαγραφές

	LRON	Προδιαγραφές
E <sub>70</sub>	33,7	22-48
E <sub>100</sub>	57,1	47-71
E <sub>150</sub>	82,3	75 minimum

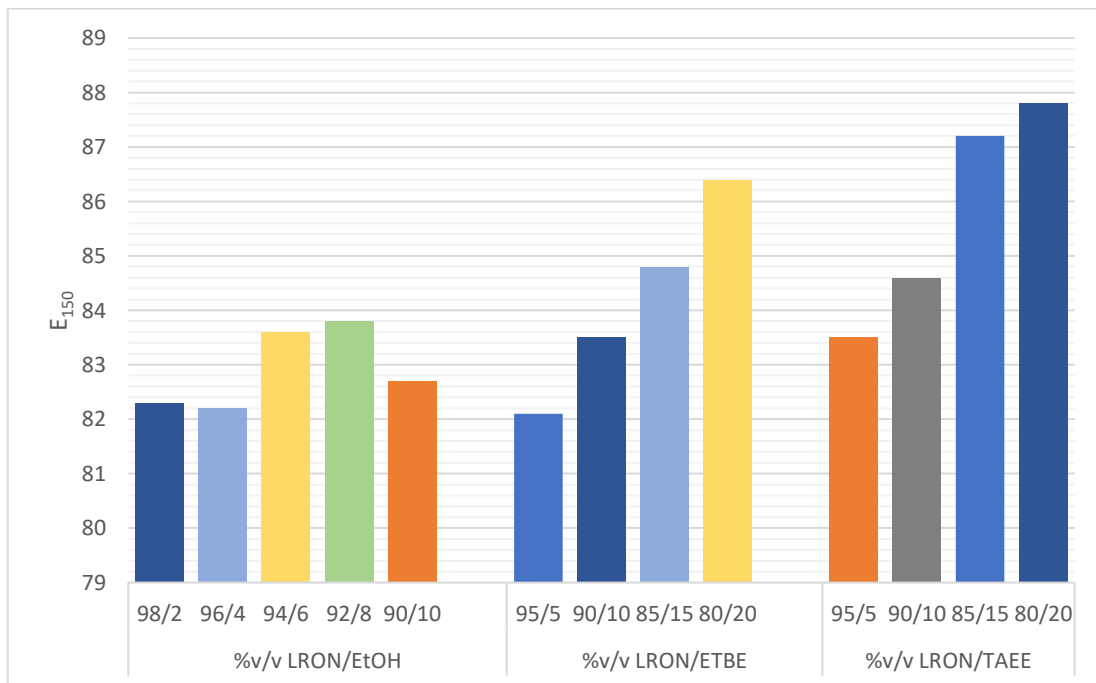
Αρχικά καταστρώνονται γραφήματα που συσχετίζουν τις τιμές αυτές για μίγματα βάσης με ένα οξυγονούχο σε διαφορετικές κατ' όγκο αναλογίες.



Γράφημα 5: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E<sub>70</sub> της LRON



Γράφημα 6: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E100 της LRON



Γράφημα 7: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E150 της LRON

### Επίδραση αιθέρων:

Όπως επισημάνθηκε και στη μελέτη των καμπυλών απόσταξης, το ποσοστό ανάκτησης μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος στους αιθέρες για θερμοκρασίες μικρότερες των σημείων βρασμών τους, ενώ αυξάνεται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των σημείων αυτών. Η σύγκριση των τιμών E<sub>70</sub> και E<sub>100</sub> βοηθάει στην κατανόηση της διαφορετικής επίδρασης που έχουν ο TAAE κι ο ETBE.

Καθώς και οι δύο αιθέρες έχουν σημείο βρασμού μεγαλύτερο από 70°C, οι τιμές E<sub>70</sub> μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE ή TAEΕ. Η μείωση αυτή είναι σχεδόν γραμμική, κάτι που αναμενόταν αφού δε σχηματίζονται αζεότροπα ανάμεσα στους αιθέρες και τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης βάσης. Η επίδραση του TAEΕ φαίνεται να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη.

Η κύρια διαφορά των αιθέρων εντοπίζεται στις τιμές E<sub>100</sub>. Η προσθήκη περαιτέρω ETBE στο μίγμα προκαλεί αύξησή της, ενώ η προσθήκη TAEΕ τη μειώνει ελαφρώς. Αυτό συμβαίνει επειδή  $\Sigma B_{ETBE} < 100^\circ C < \Sigma B_{TAEΕ}$ .

Οι τιμές E<sub>150</sub> αυξάνονται με την προσθήκη και των δύο αιθέρων, αφού τα σημεία βρασμού τους είναι μικρότερα από 150 °C. Ο TAEΕ επιδρά πιο έντονα στην τιμή E<sub>150</sub>, την οποία αυξάνει περισσότερο.

#### Επίδραση αιθανόλης:

Όπως είναι γνωστό, η αιθανόλη σχηματίζει αζεότροπα με τους υδρογονάνθρακες της βενζίνης βάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται γραμμικά η πτητικότητα του μίγματος βενζίνης βάσης-EtOH με την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε αλκοόλη, αλλά να εμφανίζεται ένα μέγιστο. Το μέγιστο αυτό εντοπίζεται για περιεκτικότητα 6%.

Η τιμή E<sub>100</sub> αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την προσθήκη αιθανόλης στο μίγμα, γεγονός που υποδηλώνει πως έχει πραγματοποιηθεί η εξάτμιση των αζεοτρόπων υδρογονανθράκων-αιθανόλης μέχρι τους 100 °C.

Οι τιμές της E<sub>150</sub> δεν εμφανίζουν κάποια ξεκάθαρη μεταβολή με την αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγονούχα πρόσθετα, ενώ η μέγιστη τιμή της εντοπίζεται για 8% αιθανόλης.

Συνολικά είναι εμφανές πως η επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων στην απόσταξη της βενζίνης είναι σημαντική. Η αιθανόλη μπορεί να αυξήσει την E<sub>70</sub> κατά 9,4%, ενώ ο TAEΕ να τη μειώσει από 33,7% μέχρι και σε 24,6%. Ο ETBE αντίστοιχα τη μειώνει σε 26,8% για 20% περιεκτικότητα. Σε κάθε περίπτωση τα μίγματα είναι εντός προδιαγραφών άρα προκύπτει το συμπέρασμα πως συνδυαστική χρήση αιθανόλης και αιθέρων δεν αναμένεται να έχει αρνητική επίδραση σε αυτό τον τομέα.

Όσον αφορά την τιμή της E<sub>100</sub>, η οποία αυξάνεται τόσο με την προσθήκη EtOH, όσο και ETBE, η χρήση TAEΕ ενδέχεται να έχει θετική επίδραση, ιδίως αν το μίγμα βενζίνης βάσης σε αυτή την περιοχή εμφανίζει μεγάλη πτητικότητα.



### 10.1.2 Στην HRON

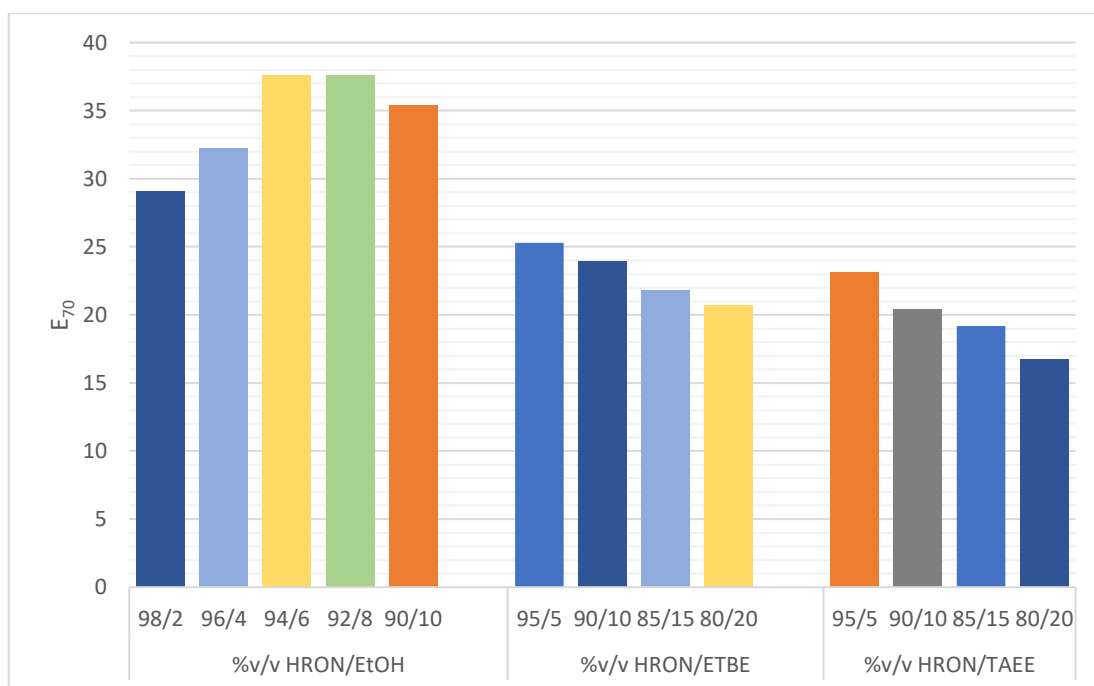
Πίνακας 28: Τιμές  $E_x$  της βενζίνης βάσης HRON και αντίστοιχες προδιαγραφές

	HRON	Προδιαγραφές
$E_{70}$	24,1	22-48
$E_{100}$	47,1	47-71
$E_{150}$	82,1	75 minimum

Η επίδραση της προσθήκης καθενός εκ των οξυγονούχων προσθέτων στη βενζίνη βάσης HRON είναι παρόμοια με αυτή στην LRON. Η τιμή  $E_{70}$  εμφανίζει μέγιστο αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε αιθανόλη ενώ μειώνεται προσθέτοντας αιθέρες.

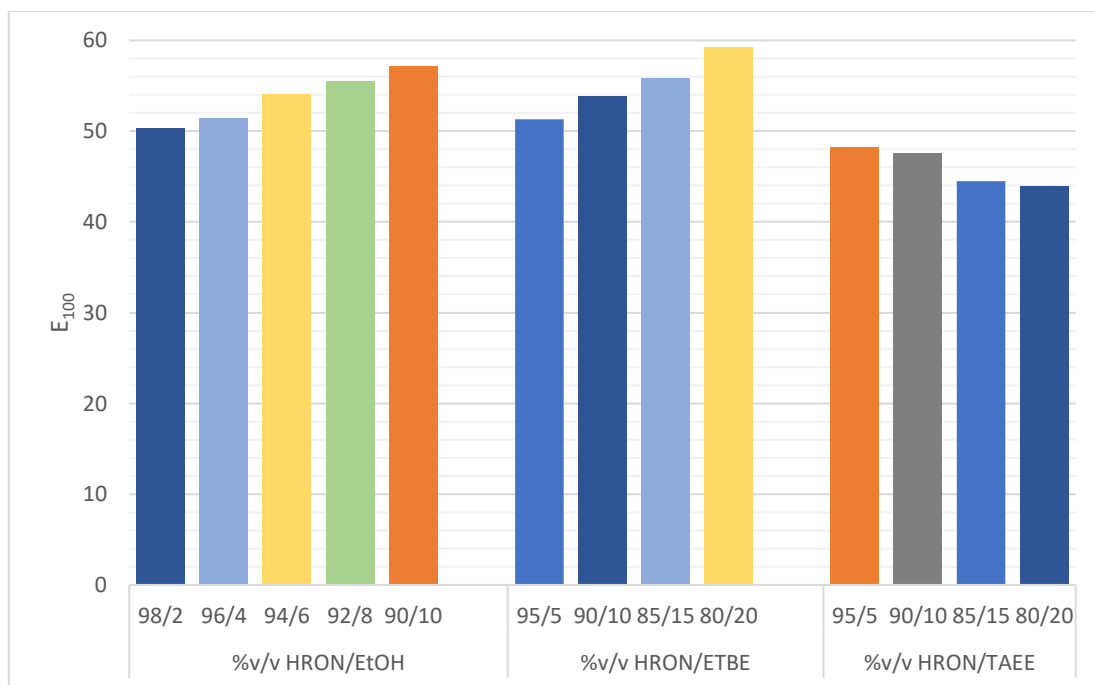
Η  $E_{100}$  μειώνεται για προσθήκη ΤΑΕΕ και αυξάνεται για τα άλλα δύο οξυγονούχα, ενώ η  $E_{150}$  αυξάνεται ελαφρώς με την κατ' όγκο αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθέρες.

Μια βασική διαφορά της HRON είναι πως τα ποσοστά ανάκτησης της βάσης στους 70 °C και 100 °C είναι πολύ κοντά στο κατώτατο όριο των προδιαγραφών, άρα η μείωσή τους που προκύπτει από την προσθήκη αιθέρων και κυρίως ΤΑΕΕ δεν είναι επιθυμητή.



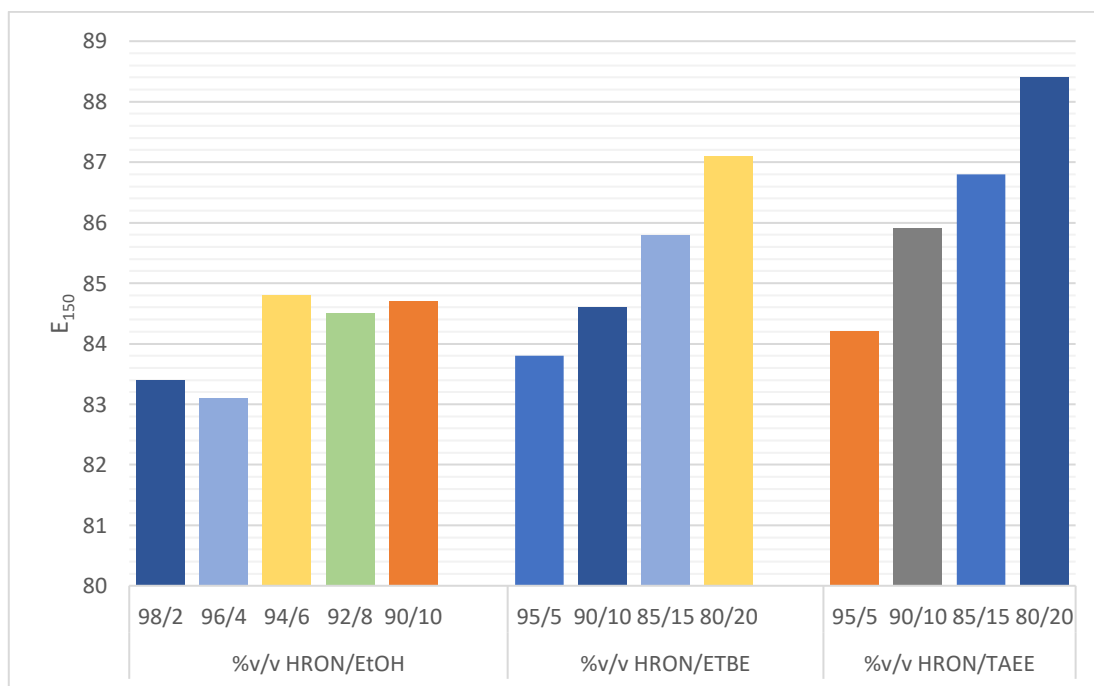
Γράφημα 8: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην  $E_{70}$  της HRON

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση της αιθανόλης στην τιμή  $E_{70}$ , η οποία για 6% και 8% EtOH, όπου εμφανίζει μέγιστο αυξάνεται από 24,1% σε 37,6%. Η προσθήκη αιθέρων μειώνει γραμμικά σχεδόν την  $E_{70}$ , μείωση που είναι πιο εμφανής για την περίπτωση προσθήκης ΤΑΕΕ.



Γράφημα 9: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E100 της HRON

Όπως και στην LRON, η αύξηση της ποσότητας αιθανόλης οδηγεί σε μικρή, γραμμική σχεδόν αύξηση της E<sub>100</sub>. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζεται στα μίγματα όπου οξυγονούχο είναι ο ETBE, ενώ προσθήκη TAAE στη βενζίνη βάσης οδηγεί σε ελαφριά μείωσή της.



Γράφημα 10: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στην E150 της HRON

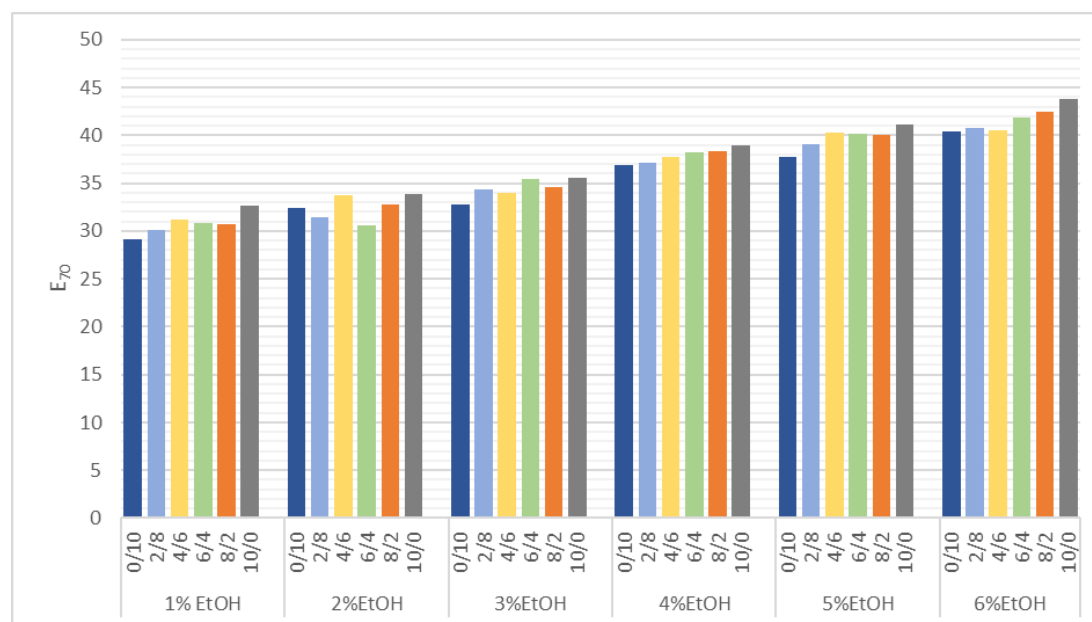
Η E<sub>150</sub> αυξάνεται ελαφρώς με την προσθήκη αιθέρων, ενώ η προσθήκη αιθανόλης, παρ' ότι οδηγεί σε αυξημένη πτητικότητα ουράς σε σχέση με τη βενζίνη βάσης, δεν επηρεάζει γραμμικά την E<sub>150</sub>.

Συγκρίνοντας με τις προδιαγραφές φαίνεται πως για ορισμένες αναλογίες βενζίνης βάσης-προσθέτων τα μίγματα εμφανίζουν τιμές E<sub>70</sub> και E<sub>100</sub> μικρότερες από τις απαιτούμενες. Ο ΤΑΕΕ είναι το πρόσθετο που οφείλεται για τις περισσότερες από αυτές τις μετρήσεις. Η συνδυαστική χρήση προσθέτων αναμένεται να εξισορροπήσει αυτή την επίδραση για κάποιες αναλογίες αιθανόλης-ETBE-ΤΑΕΕ.

## 10.2 Επίδραση συνδυασμού οξυγονούχων

### 10.2.1 LRON

#### Επίδραση στην E<sub>70</sub>



Γράφημα 11: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E<sub>70</sub> της LRON

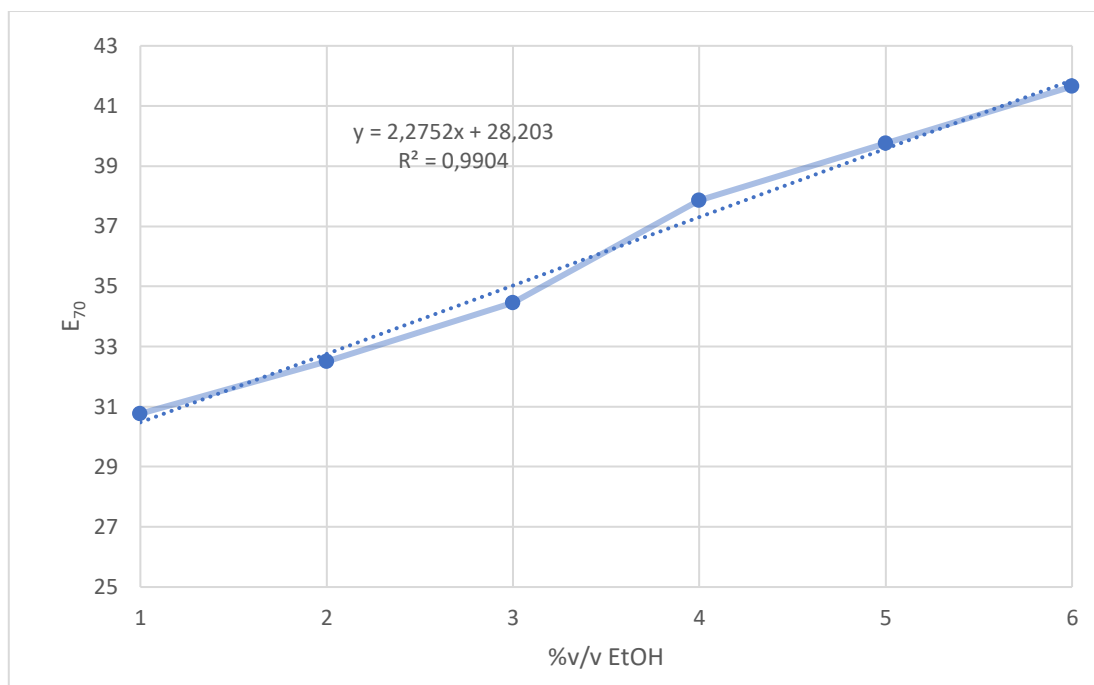
Οι τιμές E<sub>70</sub> εμφανίζουν αυξητική τάση με αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε αιθανόλη και ETBE ενώ όλες βρίσκονται εντός των απαιτούμενων προδιαγραφών.

Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των προσθέτων παρατίθενται οι μέσες τιμές της E<sub>70</sub> για τις διάφορες αναλογίες αιθέρων σε σχέση με την περιεκτικότητα των μιγμάτων σε αιθανόλη.

Πίνακας 29: Μέσες τιμές E<sub>70</sub> για 1-6% v/v αιθανόλη σε μίγματα LRON-αιθέρων-EtOH

%v/v EtOH	Μέση Τιμή E <sub>70</sub>
1% EtOH	30,8
2% EtOH	32,5
3% EtOH	34,5
4% EtOH	37,9
5% EtOH	39,8
6% EtOH	41,7

Παρατηρείται πως αύξηση της περιεκτικότητας των μιγμάτων σε αιθανόλη προκαλεί αύξηση του ποσοστού ανάκτησης στους 70 °C.



Διάγραμμα 36: Μέσες τιμές E<sub>70</sub> για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα LRON-αιθέρων-EtOH

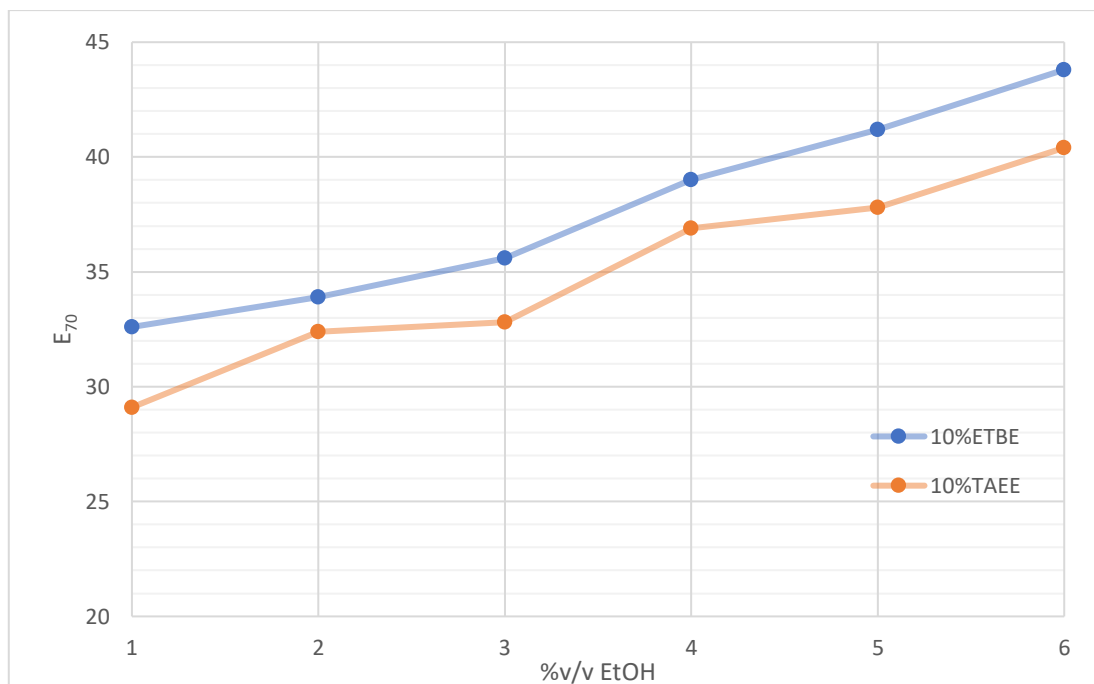
Καταστρώνοντας το αντίστοιχο διάγραμμα διαπιστώνεται πως η αύξηση της E<sub>70</sub> είναι σχεδόν γραμμική για αυτές τις τιμές αιθανόλης. Είναι όμως γνωστό πως κάποια στιγμή οι τιμές αυτές θα εμφανίσουν μέγιστο, άρα η αναγραφόμενη εξίσωση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περιεκτικότητες αιθανόλης μεγαλύτερες του 6%, ούτε και για βενζίνες βάσης διαφορετικής σύστασης. Η γραμμικότητα αυτή ενδέχεται να οφείλεται στην εξισοροπητική δράση που ασκούν οι αιθέρες στα μίγματα υδρογονανθράκων-αιθανόλης.

Για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης των αιθέρων στα μίγματα βενζίνης βάσης-αιθανόλης-αιθέρων συγκεντρώνονται στον ακόλουθο πίνακα οι τιμές E<sub>70</sub> για τα μίγματα αυτά όπου μόνο ένας εκ των αιθέρων είναι παρών σε περιεκτικότητα 10% κατ' όγκο.

Πίνακας 30: Τιμές E<sub>70</sub> για μίγματα LRON-αιθανόλης με έναν αιθέρα

v/v% EtOH	%v/v Αιθέρα	E <sub>70</sub>
1% EtOH	10% ETBE	32,6
	10%TAEE	29,1
2% EtOH	10% ETBE	33,9
	10%TAEE	32,4
3% EtOH	10% ETBE	35,6
	10%TAEE	32,8
4% EtOH	10% ETBE	39
	10%TAEE	36,9
5% EtOH	10% ETBE	41,2
	10%TAEE	37,8
6% EtOH	10% ETBE	43,8
	10%TAEE	40,4

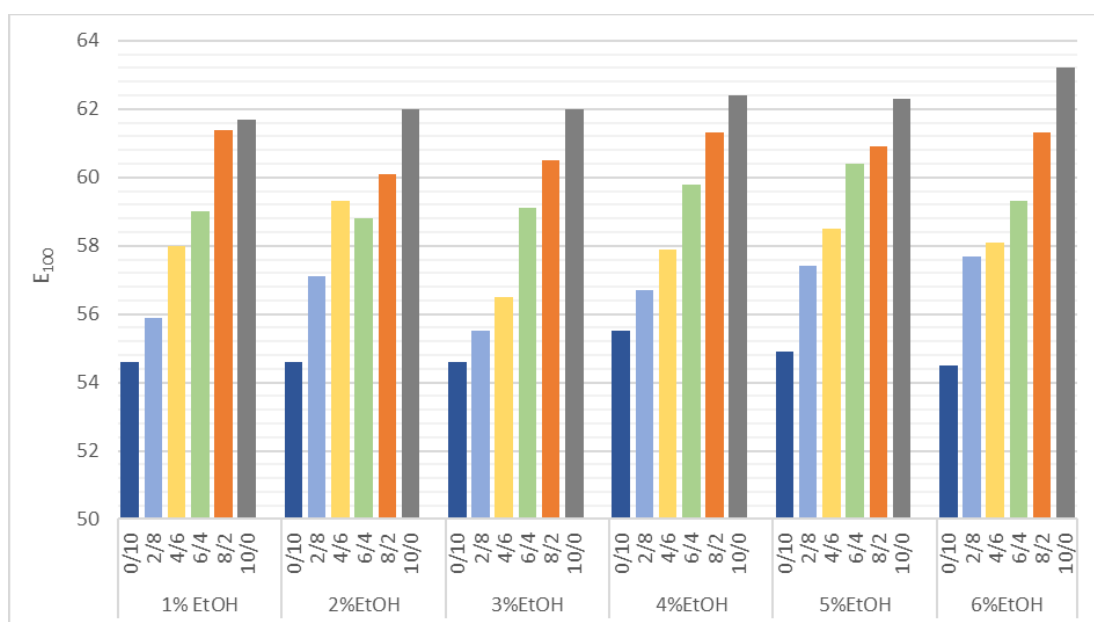
Καταstrώνεται το αντίστοιχο διάγραμμα:



Διάγραμμα 37: Τιμές E<sub>70</sub> για μίγματα LRON-αιθανόλης με έναν αιθέρα

Αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη επηρεάζει με παρόμοιο τρόπο τις E<sub>70</sub> μιγμάτων βενζίνης βάσης-αιθέρων και για τους δύο αιθέρες που εξετάστηκαν. Είναι επιπλέον προφανές πως τα μίγματα που περιέχουν ETBE έχουν μεγαλύτερη μετωπική πτητικότητα από αυτά που περιέχουν TAE.

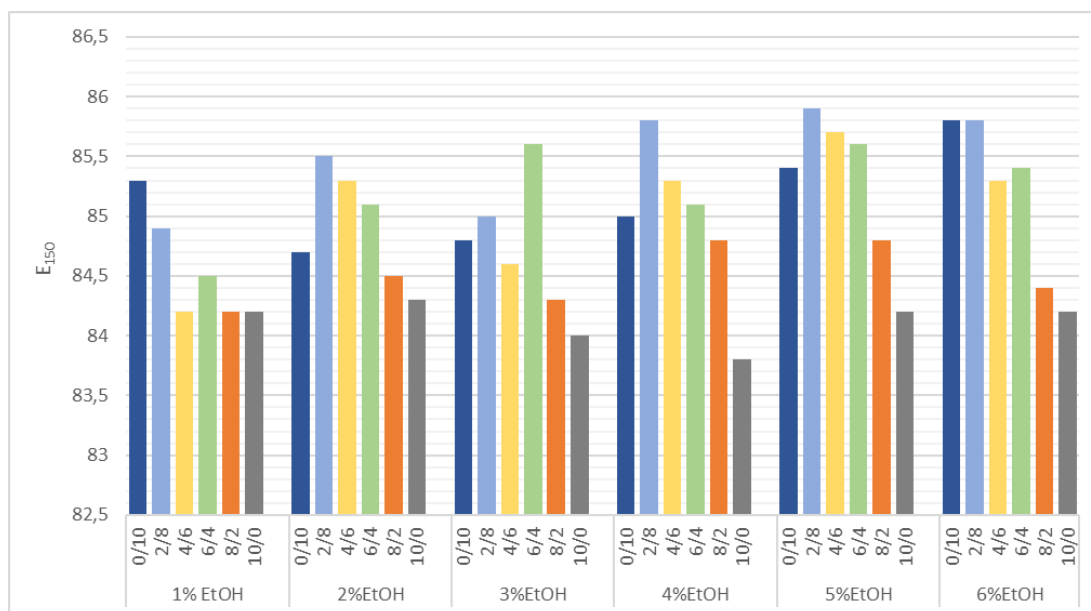
### Επίδραση στην E<sub>100</sub>



Γράφημα 12: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E<sub>100</sub> της LRON

Η συνδυαστική επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων στην E<sub>100</sub> είναι αυτή που αναμενόταν με βάση τις μετρήσεις των δυαδικών μιγμάτων. Η αιθανόλη δε φαίνεται να επιδρά σημαντικά στις τιμές αυτές, με τις διαφορές να οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές αναλογίες αιθέρων. Τα ποσοστά ανάκτησης είναι περίπου 7% μεγαλύτερα για μίγματα με 10% περιεκτικότητα σε ETBE από ότι σε αντίστοιχα μίγματα με 10% κατ' όγκο ΤΑΕΕ. Παρά το γεγονός πως οι αιθέρες επιδρούν πολύ έντονα σε αυτό το κομμάτι της πτητικότητας του μίγματος, τα αποτελέσματα είναι για κάθε συνδυασμό εντός προδιαγραφών.

### Επίδραση στην E<sub>150</sub>

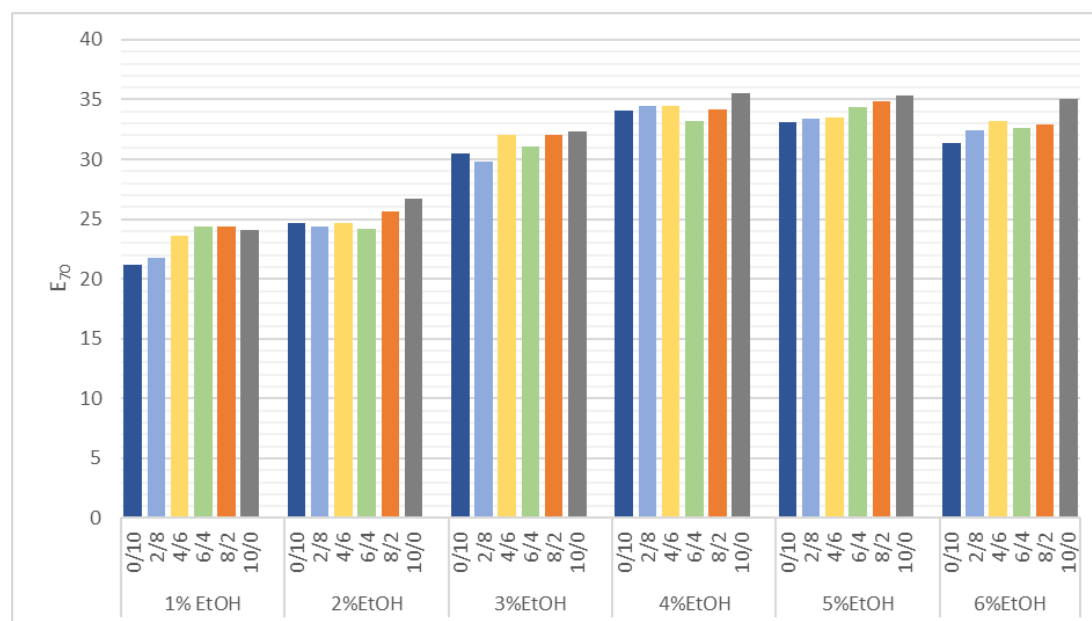


Γράφημα 13: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E<sub>150</sub> της LRON

Όσον αφορά τις τιμές E<sub>150</sub> των μιγμάτων, δε φαίνεται να υπάρχει κάποια ξεκάθαρη σύνδεση ανάμεσα στις περιεκτικότητες σε οξυγονούχα πρόσθετα και τις τιμές αυτές, οι οποίες είναι σε κάθε περίπτωση εντός προδιαγραφών.

## 10.2.2 Στην HRON

### Επίδραση στην E<sub>70</sub>



Γράφημα 14: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E<sub>70</sub> της HRON

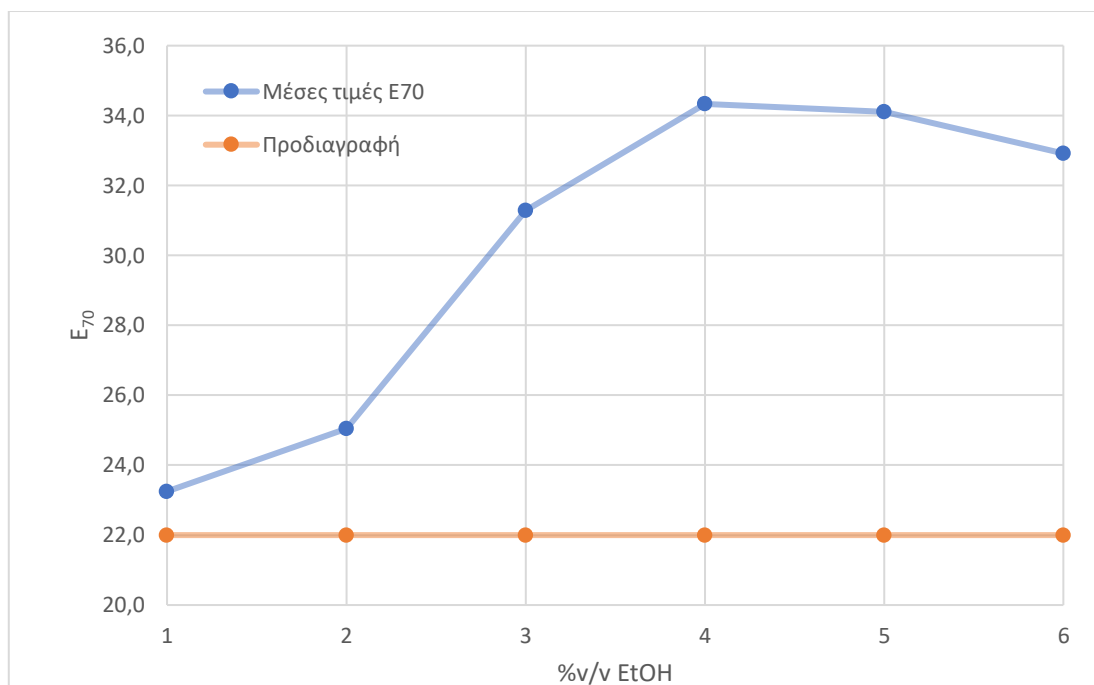
Η επίδραση των οξυγονούχων προσθέτων στην E<sub>70</sub> είναι διαφορετική για την περίπτωση της βάσης HRON. Όπως έχει ήδη επισημανθεί, η τιμή αυτή για τη βενζίνη βάσης είναι πολύ κοντά στο κατώτατο όριο των προδιαγραφών, συνεπώς ορισμένοι συνδυασμοί προσθέτων, όπου η επίδραση των αιθέρων υπερκαλύπτει αυτή της αλκοόλης μειώνει την E<sub>70</sub> κάτω από το όριο αυτό. Αυτό παρατηρήθηκε για ορισμένα μίγματα με κατ' όγκο περιεκτικότητα 1% σε αιθανόλη, ενώ όλες οι υπόλοιπες τιμές βρίσκονται εντός προδιαγραφών.

Από το παραπάνω γράφημα διαπιστώνεται πως η E<sub>70</sub> δεν αυξάνεται συνεχώς με αύξηση της περιεκτικότητας σε EtOH, όπως συνέβη στην LRON. Στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται μέγιστο στις τιμές για 4% περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Για την καλύτερη κατανόηση αυτού του φαινομένου, παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα οι μέσες τιμές της E<sub>70</sub> για τις συγκεντρώσεις EtOH που μετρήθηκαν.

Πίνακας 31: Μέσες τιμές E<sub>70</sub> για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων-EtOH

	<b>Μέση Τιμή E<sub>70</sub></b>
1% EtOH	23,3
2% EtOH	25,1
3% EtOH	31,3
4% EtOH	34,3
5% EtOH	34,1
6% EtOH	32,9

Για την καλύτερη κατανόηση της συσχέτισης των δύο αυτών τιμών, καθώς και της θέσης τους σε σχέση με το κατώτατο όριο των προδιαγραφών καταστρώνεται το ακόλουθο διάγραμμα:



Διάγραμμα 38: Μέσες τιμές E70 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων-EtOH

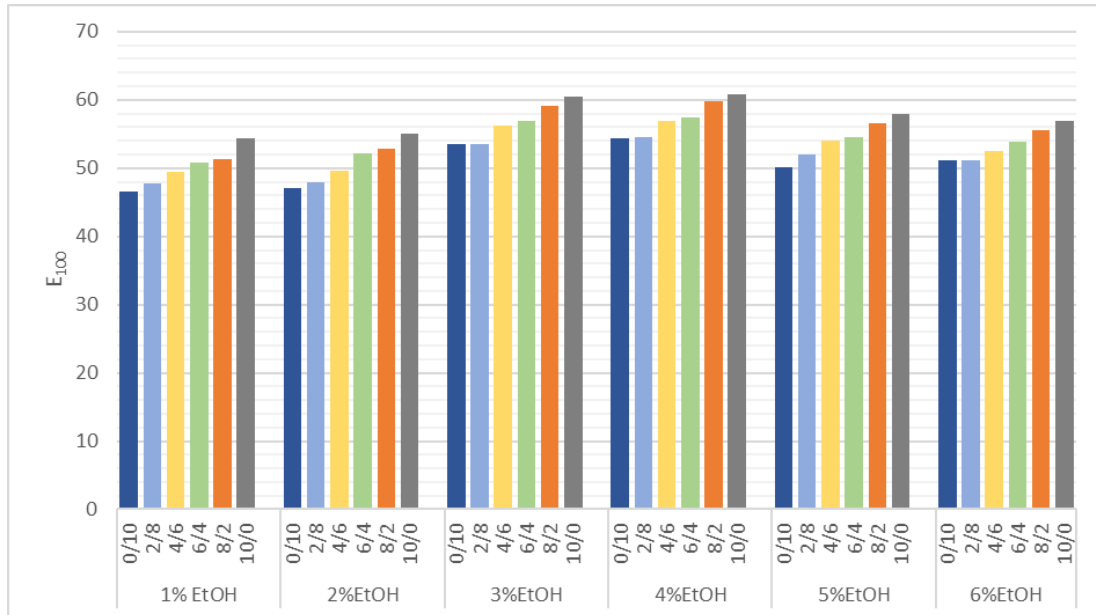
Η αύξηση της E<sub>70</sub> είναι πολύ μεγάλη για αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη από 2% σε 3%, ενώ εμφανίζεται μέγιστο για 4%. Είναι προφανές πως η αιθανόλη επηρεάζει τις τιμές E<sub>70</sub> περισσότερο για την HRON βάση από ότι για τη LRON.

Η γραμμική αύξηση που παρατηρήθηκε για την LRON δεν εντοπίζεται στην HRON, όπου υπάρχουν αυξομειώσεις κι ένα ξεκάθαρο μέγιστο. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώνει την προαναφερθείσα υπόδειξη πως η γραμμικότητα που εμφάνιζε το διάγραμμα E<sub>70</sub>-ποσοστού EtOH για την LRON ήταν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της αιθανόλης με μία βενζίνη βάσης συγκεκριμένης σύστασης και σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να αποτελέσει γενικό κανόνα.

Όσον αφορά την επίδραση των αιθέρων στην E<sub>70</sub> για την HRON, είναι εμφανές πως ο ETBE την αυξάνει ενώ ο TAEE τη μειώνει. Η επίδραση όμως αυτή δεν είναι εξίσου έντονη όπως στην LRON. Η ανάκτηση στους 70 °C αυξάνεται κατά μέσο όρο κατά 2,2% όταν αντί για 10% TAEE υπάρχει 10% ETBE στο μίγμα, ενώ στην περίπτωση της LRON η αύξηση αυτή ήταν 2,8%. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη επίδραση της αιθανόλης οδηγεί στο συμπέρασμα πως για τη μετωπική πτητικότητα του μίγματος οφείλεται κυρίως η παρουσία της αλκοόλης, ενώ οι αιθέρες διαδραματίζουν δευτερεύοντα ρόλο.

#### Επίδραση στην E<sub>100</sub>





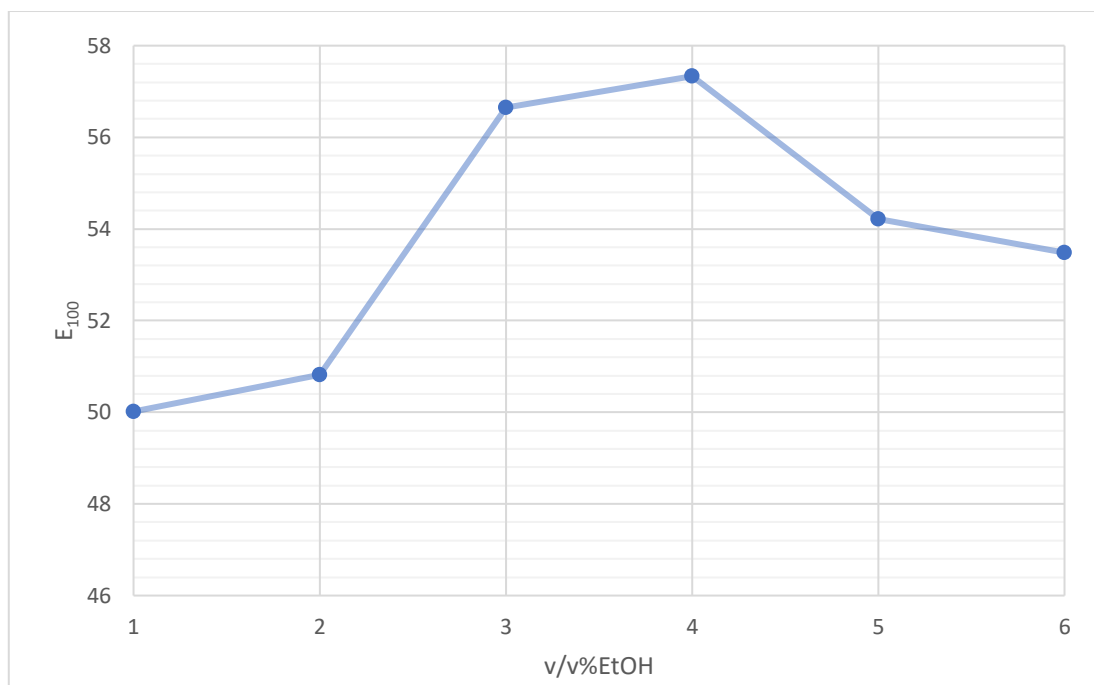
Γράφημα 15: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E100 της HRON

Όπως συνέβη και με τα δυαδικά μίγματα βενζίνης βάσης-αιθανόλης, έτσι και στα συνδυαστικά μίγματα η επίδραση της προσθήκης EtOH επηρεάζει περισσότερο τη βενζίνη βάσης HRON από ότι την LRON. Οι τιμές που μετρήθηκαν για 3% και 4%v/v EtOH είναι σαφώς μεγαλύτερες από τις υπόλοιπες.

Πίνακας 32: Μέσες τιμές E100 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων-EtOH

	<b>Μέση Τιμή E100</b>
1% EtOH	50,0
2% EtOH	50,8
3% EtOH	56,7
4% EtOH	57,3
5% EtOH	54,2
6% EtOH	53,5

Καταστρώνοντας το διάγραμμα μέσω των τιμών E<sub>100</sub> για κάθε συγκέντρωση αιθανόλης που μελετήθηκε παρατηρείται πως οι τιμές αυτές εμφανίζουν συμπεριφορά παρόμοια με τις τιμές E<sub>70</sub>. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη μεγαλύτερη εξάτμιση αζεοτρόπων υδρογονανθράκων-αιθανόλης που πραγματοποιήθηκε για τα πτητικότερα μίγματα, αυτά δηλαδή με 3 και 4% EtOH.



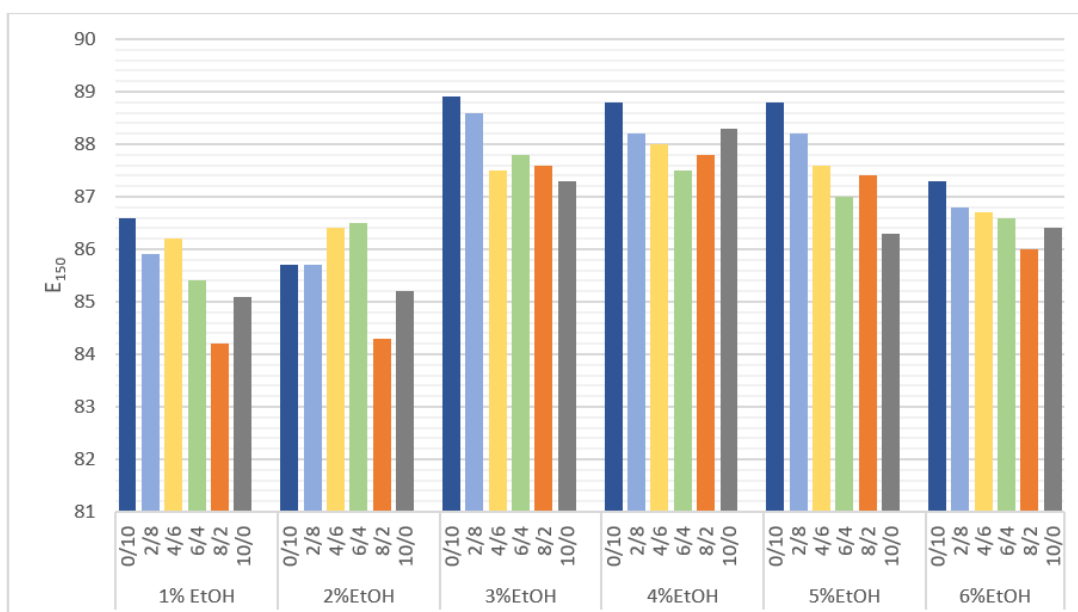
Διάγραμμα 39: Μέσες τιμές E100 για 1-6%v/v αιθανόλη σε μίγματα HRON-αιθέρων-EtOH

Η επίδραση των αιθέρων είναι σημαντική, καθώς η διαφορά της E<sub>100</sub> ανάμεσα σε μίγματα που έχουν 10% περιεκτικότητα σε ETBE είναι κατά μέσο όρο 7% μεγαλύτερη αυτής των μιγμάτων που έχουν 10% περιεκτικότητα σε TAEE. Αυτό γίνεται περισσότερο εμφανές από τον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 33: Τιμές E100 για μίγματα HRON-αιθανόλης με έναν αιθέρα

v/v% EtOH	%v/v Αιθέρα	E100
1% EtOH	10% ETBE	54,3
	10%TAEE	46,6
2% EtOH	10% ETBE	55,1
	10%TAEE	47
3% EtOH	10% ETBE	60,4
	10%TAEE	53,5
4% EtOH	10% ETBE	60,9
	10%TAEE	54,3
5% EtOH	10% ETBE	58
	10%TAEE	50,2
6% EtOH	10% ETBE	56,9
	10%TAEE	51,1

Επίδραση στην E<sub>150</sub>



Γράφημα 16: Επίδραση προσθήκης συνδυασμού οξυγονούχων στην E150 της HRON

Η επίδραση των αιθέρων αλλά και της αιθανόλης είναι πιο έντονη για τη βάση HRON. Όσον αφορά την επίδραση της αιθανόλης είναι εμφανές πως οι τιμές για 3% και 4% περιεκτικότητα σε αυτή είναι μεγαλύτερες από ότι για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις της. Δε φαίνεται όμως να υπάρχει κάποια συσχέτιση ανάμεσα στις τιμές E<sub>150</sub> και στις αναλογίες αιθέρων.

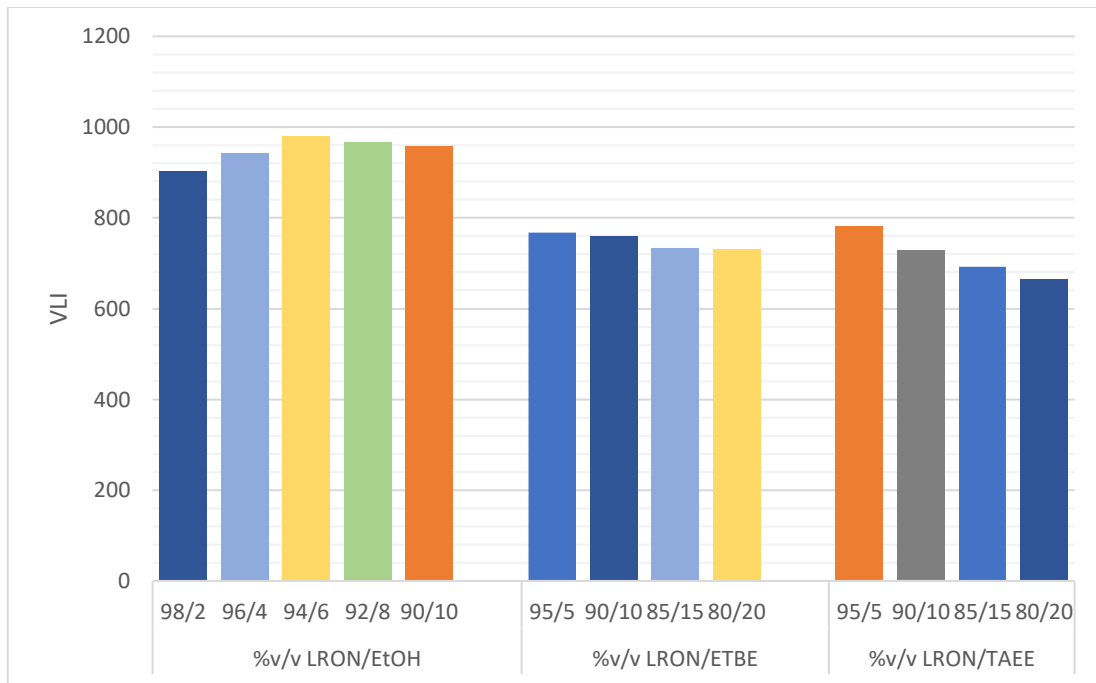
Συνολικά για τη βάση HRON προκύπτει το συμπέρασμα πως η συμπεριφορά των μιγμάτων της αιθανόλη, TAEΕ και ETBE είναι οριακά εντός προδιαγραφών για τις περισσότερες αναλογίες οξυγονούχων. Οι τιμές E<sub>70</sub> και E<sub>100</sub> είναι μικρότερες από το κατώτατο όριο για υψηλές περιεκτικότητες σε TAEΕ και χαμηλές περιεκτικότητες σε αιθανόλη.

## 11. Επίδραση οξυγονούχων στο δείκτη ατμόφραξης

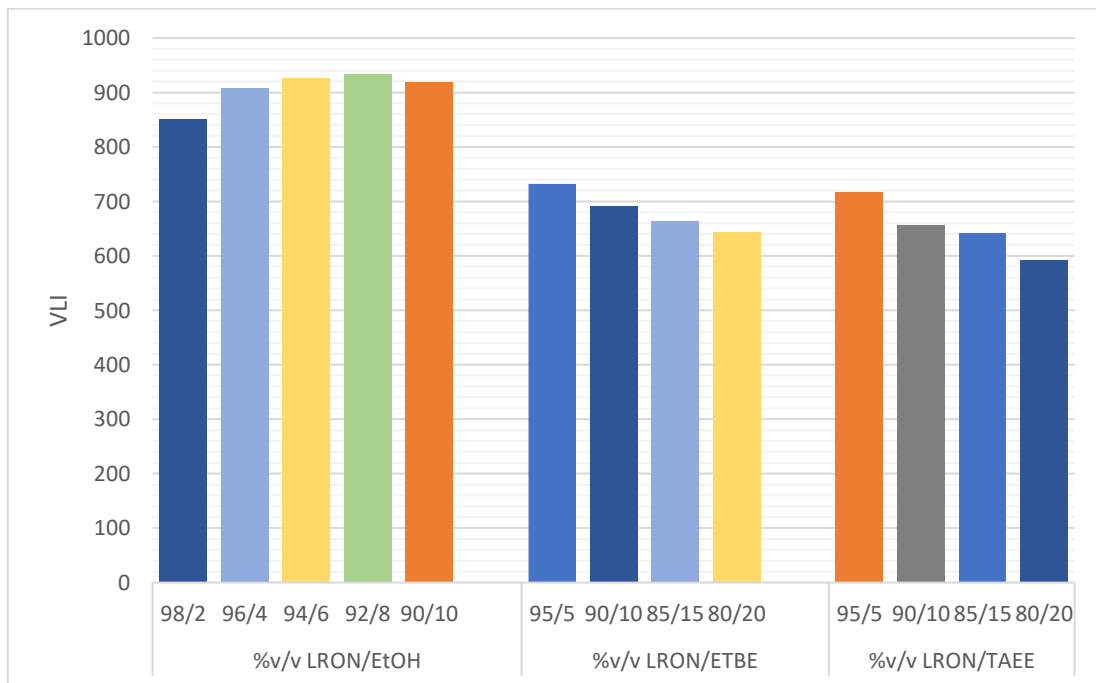
### 11.1 Δυαδικών μιγμάτων

Ο δείκτης ατμόφραξης δεν αναγράφεται στις προδιαγραφές για την καλοκαιρινή περίοδο. Μέσω αυτού όμως γίνεται να εκτιμηθεί καλύτερα η μετωπική πτητικότητα του καυσίμου, καθώς συνδυάζει τις δύο τιμές που τη χαρακτηρίζουν, την τάση ατμών και την E<sub>70</sub>. Υπενθυμίζεται πως ο τύπος υπολογισμού του VLI είναι:

Αρχικά παρατίθενται οι δείκτες ατμόφραξης των δυαδικών μιγμάτων:



Γράφημα 17: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στο VLI της LRON

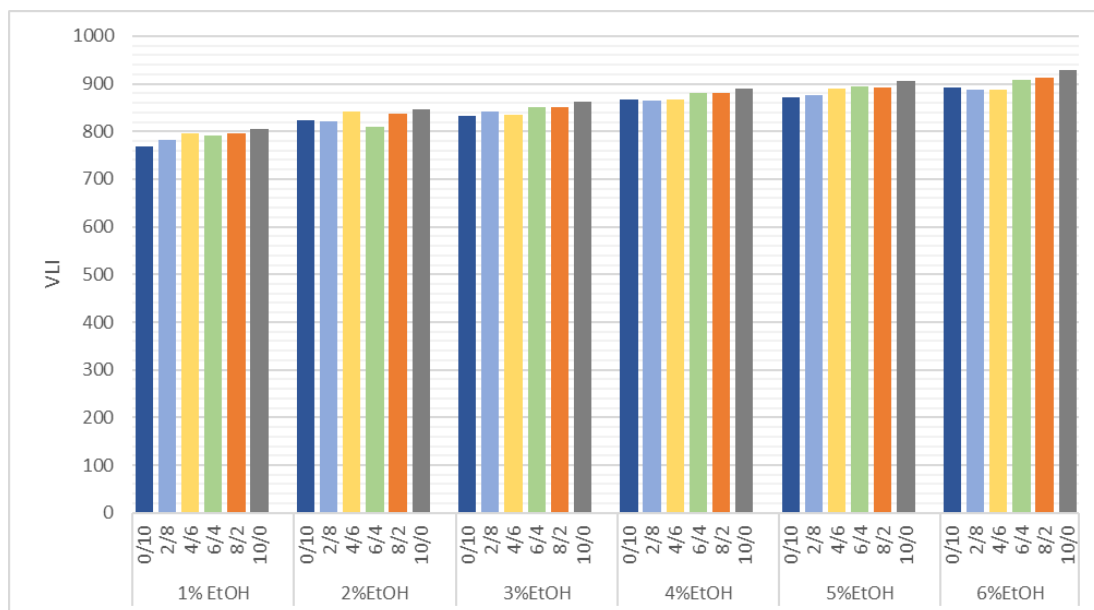


Γράφημα 18: Επίδραση προσθήκης μεμονωμένων οξυγονούχων στο VLI της HRON

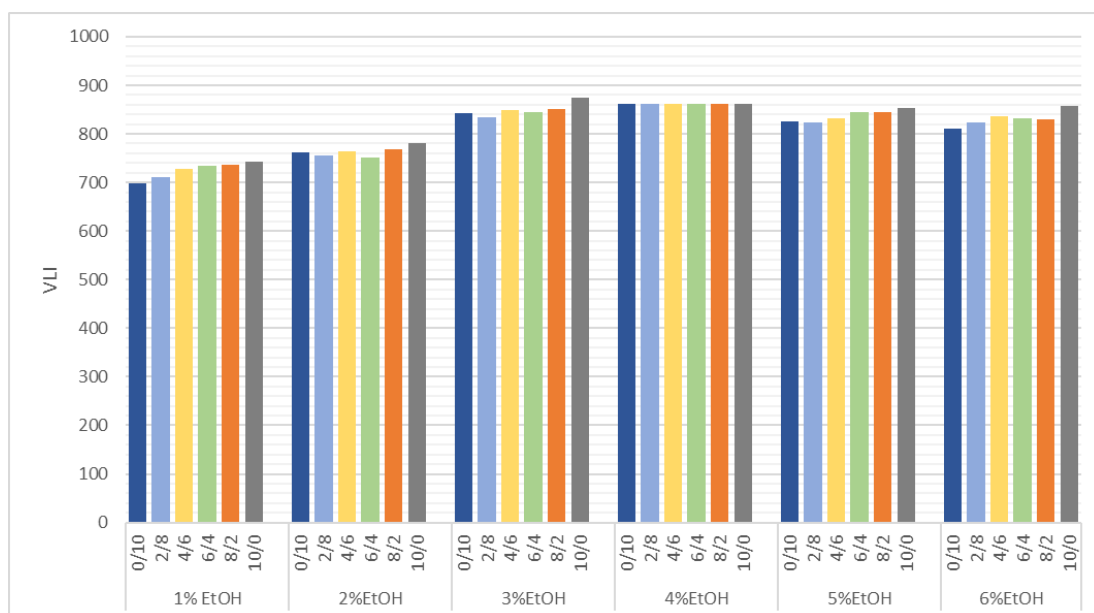
Μέσω των δεικτών ατμόφραξης για τα δυαδικά μίγματα των δύο βάσεων διαφαίνεται ξεκάθαρη αύξηση αυτών για αύξηση αιθανόλης από 2% σε 4%, καθώς και μείωση της μετωπικής πτητικότητας αυξανόμενης της προσθήκης αιθέρων. Εμφανής είναι επίσης η πολύ μεγάλη απόκλιση των τιμών αυτών ανάμεσα σε μίγματα με αιθανόλη και αιθέρες. Ορισμένα μίγματα LRON-EtOH μάλιστα πλησιάζουν το ανώτατο όριο VLI=1050 ορισμένων κατηγοριών βενζίνης.

## 11.2 Μιγμάτων με συνδυασμό οξυγονούχων

Όσον αφορά τα μίγματα με συνδυασμό προσθέτων, οι VLI τους παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα:



Γράφημα 19: Επίδραση συνδυαστικής προσθήκης οξυγονούχων στο VLI της LRON



Γράφημα 20: Επίδραση συνδυαστικής προσθήκης οξυγονούχων στο VLI της HRON

Παρατηρείται πως για την LRON βάση, αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη, καθώς και αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE έναντι TAEΕ αυξάνει το δείκτη ατμόφραξης. Για την HRON βάση, ο VLI εμφανίζει μέγιστο για περιεκτικότητες αιθανόλης 3 και 4%, ενώ αύξηση του ETBE με παράλληλη μείωση του TAEΕ αυξάνει το δείκτη ατμόφραξης. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων DVPE και E<sub>70</sub>.

Συνολικά φαίνεται για άλλη μία φορά η εξισοροποιητική δράση των αιθέρων στην αύξηση της πτητικότητας που προκαλεί η αιθανόλη, καθώς για κάθε ποσοστό

αιθανόλης που εξετάστηκε, ο δείκτης ατμόφραξης είναι μικρότερος αφού προστεθούν αιθέρες.

Οι τιμές αυτές βρίσκονται εντός προδιαγραφών για κάθε κλάση βενζίνης. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς οι τάσεις ατμών και οι  $E_{70}$  είναι εντός προδιαγραφών ή εντός ορίων επαναληψιμότητας για όλα σχεδόν τα μίγματα που μελετήθηκαν σε σύγκριση με τις αυστηρότερες προδιαγραφές, αυτές δηλαδή της κλάσης A.

## Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της συνδυαστικής προσθήκης οξυγονούχων σε δύο βενζίνες βάσης, χαμηλού (LRON) και υψηλού (HRON) αριθμού οκτανίου. Η μελέτη αυτή συμπεριέλαβε την παρασκευή ρεαλιστικών βάσεων που προσομοιάζουν αυτές που χρησιμοποιούνται σε διυλιστήρια και την ανάλυση της πτητικότητάς τους σε σχέση με την ανάμιξη με οξυγονούχα πρόσθετα. Η πτητικότητα μετρήθηκε μέσω της τάσης ατμών, της καμπύλης απόσταξης και των κλασμάτων εξάτμισης E<sub>70</sub>, E<sub>100</sub> και E<sub>150</sub>. Τα οξυγονούχα πρόσθετα που εξετάστηκαν είναι bio-EtOH, bio-ETBE και bio-TAEE.

Πραγματοποιήθηκε αρχικά μία μελέτη της επίδρασης προσθήκης των επιμέρους οξυγονούχων στις δύο βενζίνες βάσης («δυαδικά» μίγματα). Η τάση ατμών μειώθηκε αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε ETBE και TAEE, με τη μείωση να είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του TAEE. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε αιθανόλη παρουσιάστηκε μέγιστο στις τιμές τάσης ατμών της HRON για περιεκτικότητα 4% EtOH, με τις τιμές αυτές να μειώνονται για μεγαλύτερες περιεκτικότητες αιθανόλης. Η τάση ατμών της LRON αυξήθηκε μέχρι 4% περιεκτικότητα σε αιθανόλη και οι τιμές της για 4 μέχρι 10% παρέμειναν εντός των ορίων επαναληψιμότητας μεταξύ τους.

Οι καμπύλες απόσταξης εμφάνισαν πλατώ στις θερμοκρασίες όπου βράζουν τα αζεότροπα αιθανόλης-υδρογονανθράκων βάσης, πλατώ με μεγαλύτερη έκταση για μεγαλύτερη περιεκτικότητα αιθανόλης. Οι αιθέρες μειώνουν την πτητικότητα πριν το σημείο βρασμού τους και την αυξάνουν μετά από αυτό. Ο ETBE με σημείο βρασμού 73 °C αυξάνει την πτητικότητα ουράς και μέσου κλάσματος, ενώ ο TAEE με σημείο βρασμού 102 °C αυξάνει μέρος της πτητικότητας μέσου κλάσματος και την πτητικότητα ουράς, ενώ και οι δύο μειώνουν τη μετωπική πτητικότητα. Τα φαινόμενα αυτά παρατηρήθηκαν και για τις δύο βενζίνες βάσης.

Η E<sub>70</sub> εμφανίζει παρεμφερή συμπεριφορά με την τάση ατμών. Και στις δύο βενζίνες βάσης εμφανίστηκε μέγιστο για 6% περιεκτικότητα αιθανόλης. Οι αιθέρες μειώνουν την E<sub>70</sub>, με τον TAEE να τη μειώνει περισσότερο. Η E<sub>100</sub> αυξάνεται ελαφρώς για αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη και ETBE και μειώνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε TAEE. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως τα αζεότροπα υδρογονανθράκων-αιθανόλης και ο ETBE εξατμίζονται για θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C, ενώ ο TAEE έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού. Η E<sub>150</sub> αυξήθηκε αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε αιθέρες.

Για την αξιολόγηση της επίδρασης του κάθε προσθέτου σε συνδυαστική χρήση με τα υπόλοιπα παρασκευάστηκαν μίγματα με περιεκτικότητα από 1% μέχρι 6% σε αιθανόλη. Για κάθε συγκέντρωση αιθανόλης παρασκευάστηκαν 6 μίγματα με διαφορετικές αναλογίες αιθέρων. Σε κάθε μίγμα η συνολική κατ' όγκο περιεκτικότητα σε αιθέρα είναι 10%. Οι αναλογίες που μελετήθηκαν είναι:

Πίνακας 34: Αναλογίες αιθέρων που εξετάστηκαν σε συνδυασμό με αιθανόλη

ETBE (v/v)	TAEE (v/v)
0%	10%
2%	8%

4%	6%
6%	4%
8%	2%
10%	0%

Σημειώνεται πως τα μίγματα με 5 και 6% σε αιθανόλη είναι αυτά που πληρούν τις προδιαγραφές όσον αφορά την απαίτηση σε οξυγόνο (3,7% w/w). Τα υπόλοιπα μίγματα παρασκευάζονται με στόχο την απόκτηση μίας πιο γενικής θεώρησης σχετικά με την επίδραση της αιθανόλης σε συνδυασμό με ETBE και TAEΕ.

Αρχικά διερευνήθηκε η επίδραση αυτών των συνδυασμών προσθέτων στην τάση ατμών. Διαπιστώθηκε πως για την LRON οποιαδήποτε ρεαλιστική περιεκτικότητα σε αιθανόλη (4,5 και 6% v/v) αυξάνει την τάση ατμών σε τιμές άνω του επιτρεπού ορίου. Για μίγματα πλούσια σε TAEΕ και αιθανόλη όμως, οι τιμές είναι πάνω από το όριο για λιγότερο από 1 kPa, ενώ η αύξηση της τάσης ατμών σε σχέση με τη βενζίνη βάσης μικρότερη από 1,5 kPa. Συνεπώς η συνδυαστική χρήση αιθανόλης-αιθέρων μειώνει σημαντικά την αύξηση της πτητικότητας που προκύπτει από την αιθανόλη, ενώ όλα τα μίγματα που η μεγαλύτερη ποσότητα αιθέρα ήταν TAEΕ είχαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Σημειώνεται πως για αυτές τις τιμές τάσης ατμών η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι 1,5 kPa, άρα τα αποτελέσματα βρίσκονται εντός ορίων επαναληψιμότητας σε σχέση με τις προδιαγραφές.

Στο καύσιμο βάσης HRON οι μεγαλύτερες αποκλίσεις από τις προδιαγραφές τάσης ατμών εμφανίστηκαν για 3% και 4% αιθανόλη, όπου και στα δυαδικά μίγματα υπήρχε μέγιστο. Το αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι τα πλούσια σε αιθανόλη μίγματα να είναι εντός προδιαγραφών. Συγκεκριμένα, 7/12 μίγματα για 5 και 6% v/v EtOH είναι εντός προδιαγραφών, ενώ τα υπόλοιπα βρίσκονται εντός των ορίων, λαμβάνοντας υπόψη την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Συνυπολογίζοντας το waiver που συμπεριλαμβάνεται στο EN 228, σύμφωνα με το οποίο το ανώτατο όριο τάσης ατμών αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη, κάθε μίγμα που εξετάστηκε βρίσκεται εντός προδιαγραφών όσον αφορά την τάση ατμών του.

Για τη μελέτη των καμπυλών απόσταξης συνδυαστικών μιγμάτων εξετάστηκαν αρχικά «τριάδικα» μίγματα αποτελούμενα από βενζίνη βάσης, αιθανόλη και έναν εκ των αιθέρων σε περιεκτικότητα 10%v/v. Η επίδραση των προσθέτων στις καμπύλες απόσταξης ήταν ποιοτικά ίδια και για τις δύο βενζίνες βάσης και προσομοίαζαν τη συμπεριφορά των δυαδικών μιγμάτων βάσεων-αιθέρων. Για ποσότητες αιθανόλης μεγαλύτερες του 4% παρατηρήθηκε στην LRON εμφανής αύξηση στην πτητικότητα μέσου κλάσματος. Για μικρότερες ποσότητες της η επίδρασή της ήταν αμελητέα, αντισταθμιζόμενη από τους αιθέρες. Για την HRON, οι μεγαλύτερες αποκλίσεις από την καμπύλη απόσταξης της βάσης εμφανίστηκαν για 3 και 4% αιθανόλη, ιδίως στην περιοχή του μέσου κλάσματος. Για 5 και 6%, η επίδραση της αλκοόλης ήταν μεν εμφανής αλλά μικρότερη από ότι για 3 και 4%.

Συγκρίνοντας τα τριάδικα μίγματα με 5 και 6% αιθανόλη και για τις δύο βενζίνες βάσης η πτητικότητα μέσου κλάσματος είναι μεγαλύτερη για LRON με 10% ETBE, τα



μίγματα HRON+10%TAEΕ και LRON+10%ETBE είναι εξίσου πτητικά, ενώ τα μίγματα HRON με 10% TAEΕ είναι τα λιγότερο πτητικά.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη των καμπυλών απόσταξης μιγμάτων βάσεων και συνδυασμού των τριών οξυγονούχων. Στην LRON, η προσθήκη αιθανόλης σε μίγματα σταθερής αναλογίας αιθέρων αύξησε την πτητικότητα μέσου κλάσματος, στην οποία τα μίγματα με 4% αιθανόλη ήταν τα πτητικότερα, ενώ η δημιουργία πλατώ ήταν εμφανέστερη για μίγματα με 4,5 και 6% αιθανόλη. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE με ταυτόχρονη μείωση της περιεκτικότητας σε TAEΕ για μίγματα σταθερής ποσότητας αιθανόλης οδηγεί σε αυξημένη πτητικότητα μέσου κλάσματος.

Στην HRON η επίδραση της μεταβολής της αναλογίας αιθέρων για σταθερή ποσότητα αιθανόλης είναι ίδια με την LRON. Η προσθήκη αιθανόλης σε μίγματα σταθερής αναλογίας αιθέρων είναι ελαφρώς διαφορετική. Τα πλατώ δεν είναι εξίσου εμφανή, καθώς η HRON, που έχει μικρότερη πτητικότητα μέσου κλάσματος επηρεάζεται περισσότερο από όλα τα οξυγονούχα, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μία συνολική αύξηση της πτητικότητας σε αυτό το σημείο. Ένας επιπλέον λόγος για αυτή την απόκλιση είναι η διαφορετική σύσταση των δύο βενζινών βάσης και κατ' επέκταση η διαφορετική αλληλεπίδρασή τους με την αιθανόλη. Τα πτητικότερα μίγματα είναι αυτά με 4% αιθανόλη.

Η δυσκολία εντοπισμού των πλατώ για τις χαμηλές περιεκτικότητες σε αιθανόλη και για τις δύο βενζίνες βάσης οφείλεται πιθανότατα και στη δέσμευση μέρους της σε αζεότροπα αιθανόλης-ETBE και αιθανόλης-TAEΕ.

Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των προσθέτων στην απόσταξη γίνεται σύγκριση των τιμών  $E_{70}$ ,  $E_{100}$  και  $E_{150}$  με τις προδιαγραφές. Για την LRON αύξηση της αλκοόλης σε μίγματα με συνδυαστική χρήση οξυγονούχων προκαλεί γραμμική αύξηση της  $E_{70}$ . Η επίδραση των αιθέρων που παρατηρήθηκε στις καμπύλες απόσταξης επιβεβαιώνεται, με την  $E_{70}$  να αυξάνεται για αύξηση της περιεκτικότητας σε ETBE και μείωση αυτής σε TAEΕ. Για την HRON η  $E_{70}$  δεν εμφάνισε την ίδια γραμμικότητα, με τις τιμές της να είναι μέγιστες για 3 και 4% σε αιθανόλη. Η επίδραση των αιθέρων είναι όμοια αλλά ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με την LRON.

Η αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθανόλη επηρεάζει πιο εμφανώς την  $E_{100}$  της HRON, ενώ η μεταβολή της περιεκτικότητας σε αιθέρες την  $E_{100}$  της LRON. Για τις τιμές  $E_{150}$  δεν παρατηρήθηκε κάποια ξεκάθαρη εξάρτηση από την σύσταση των μιγμάτων όσον αφορά τα πρόσθετα, ενώ όλες αυτές οι τιμές ήταν εντός προδιαγραφών. Συνολικά όλες οι τιμές  $E_{70}$ ,  $E_{100}$  και  $E_{150}$  είναι εντός προδιαγραφών, με εξαίρεση ορισμένα φτωχά σε αλκοόλη μίγματα καυσίμου βάσης HRON.

Έχοντας εξετάσει όλες τις σχετικές με την πτητικότητα προδιαγραφές για τις δύο αυτές βενζίνες βάσης, προκύπτει το συμπέρασμα πως για τις συστάσεις βάσεων που εξετάστηκαν δύναται η προσθήκη αιθανόλης ακόμη και σε ποσοστό 6%, με την ταυτόχρονη χρήση 10% v/v ETBE+TAEΕ να μετριάξει ή και να εξουδετερώνει τις αρνητικές επιδράσεις της αλκοόλης στο μίγμα.

Οι αιθέρες ETBE και TAEΕ έχουν πολλαπλό ρόλο. Αυξάνουν τον αριθμό οκτανίου, προσφέρουν τη δυνατότητα βελτίωσης κλασμάτων μέσω της επεξεργασίας τους με

αιθανόλη, εξισορροπούν τις αρνητικές επιδράσεις της αιθανόλης στην πτητικότητα και μειώνουν τον κίνδυνο διαχωρισμού του μίγματος βενζίνης-προσθέτων παρουσία νερού. Αποτελούν συνολικά ένα αποτελεσματικό μέσο αύξησης της περιεκτικότητας μιγμάτων βενζίνης σε οξυγόνο, βελτιώνοντας παράλληλα πολλά από τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής ή αγοράς τους και τη μικρότερη κατά βάρος περιεκτικότητά τους σε οξυγόνο δεν ενδείκνυται η αποκλειστική χρήση αυτών, καθώς θα πρέπει να αποτελούν ένα ποσοστό του τελικού μίγματος μεγαλύτερο του 22%v/v ώστε να εξασφαλιστεί 3,7%w/w O<sub>2</sub>. Η συνδυαστική τους χρήση με αιθανόλη παρακάμπτει εν μέρει αυτό το πρόβλημα.

## Βιβλιογραφία

- (χ.χ.). Ανάκτηση από IEA-Advanced Motor Fuels: [https://www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/fuel\\_info\\_home/ethanol/e10/ethanol\\_properties](https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/fuel_info_home/ethanol/e10/ethanol_properties)
- (Petre), M. N. (2012). The Potential Environmental Benefits of Utilising Oxy-Compounds as Additives In Gasoline, a Laboratory Based Study. *IntechOpen*.
- Abdullah Ali Ahmed, A. M.-M. (2018). Azeotrope formation in gasoline–ethanol blends. Part 1 – Impact of nonionic on E10 distillation curve. *Egyptian Journal of Petroleum*, 1167-1175.
- Bahareh Abdollahupoor, S. A. (2018). Near-azeotropic volatility behavior of hydrous and anhydrous ethanol gasoline mixtures and impact on droplet evaporation dynamics. *Fuel Processing Technology*, 166-174.
- Clark, J. (2014, February). Ανάκτηση από Non-Ideal Mixtures of Liquids: <https://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/nonideal.html>
- da Silva, R. &. (2005). Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. *Fuel*, 951-959.
- Daniel J. Gaspar, S. D. (2019). Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates. *Fuel*, 630-644.
- Eliana Weber de Menezes, R. C. (2006). Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines. *Fuel*, 2567-2577.
- Eliana Weber de Menezes, R. C. (2008). Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process. *Fuel Processing Technology*, 1148-1152.
- Ethanol Fuel Production by Country*. (χ.χ.). Ανάκτηση από Index Mundi: <https://www.indexmundi.com/energy/?product=ethanol&graph=production&display=rank>
- Fuel Ethers for Gasoline*. (χ.χ.). Ανάκτηση από IEA-Advanced Motor Fuels: [https://www.iea-amf.org/content/fuel\\_information/ethanol/ethers](https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/ethanol/ethers)
- González-Ruggerio, C. A. (2012). TAAE synthesis from isoamylenes and ethanol by catalytic distillation: Pilot plant experiments and model validation. *Fuel Processing Technology*, 1-10.
- Hidalgo, J. Z. (2014). Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality. *Open Chemistry*, 1-13.
- HuttunenA, H. W. (1997). Identification of environmental hazards of gasoline oxygenate tert-amyl methyl ether (TAME). *Chemosphere*, 1199-1214.
- James, A. (2016). *Rajagiri Tech*. Ανάκτηση από [www.rajagiritech.ac.in](http://www.rajagiritech.ac.in): [https://www.rajagiritech.ac.in/Home/mech/Course\\_Content/Semester%20IV/ME%20204%20Thermal%20Engineering/Module%204.pdf](https://www.rajagiritech.ac.in/Home/mech/Course_Content/Semester%20IV/ME%20204%20Thermal%20Engineering/Module%204.pdf)

- Jones, D. S., Treese, S. A., & Pujado, P. R. (2015). *Handbook of Petroleum Processing*.
- Luis Miguel Rodríguez-Antón, F. G.-M. (2016). Physical properties of gasoline, isobutanol and ETBE binary blends in comparison with gasoline ethanol blends. *Fuel*, 73-78.
- Luis Miguel Rodríguez-Antón, F. G.-M.-A. (2015). Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE ternary blends. *Fuel*, 81-86.
- M.A.Ershov, D. P. (2006). Blending Characteristics of Isooctane, MTBE and TAME as Gasoline Components. *Energy fuels*, 8.
- Mohamed A. Fahim, T. A. (2010). Refinery Feedstocks and Products. Στο T. A. Mohamed A. Fahim, *Fundamentals of Petroleum Refining* (σσ. 11-31). Amsterdam: Elsevier.
- Niven, R. (2005). Environmental impacts and sustainability review article. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 535-555.
- Sarıkoç, S. (2020). Fuels of the Diesel-Gasoline Engines and Their Properties, Diesel and Gasoline Engines. *IntechOpen*.
- Seungdo Kim, B. E. (2008). Life cycle assessment of fuel ethanol derived from corn grain via dry milling. *Bioresource Technology*, 5250-5260.
- Team, W. A. (2014, Οκτώβριος 2014). U-4900 Μονάδα παραγωγής T.A.M.E. Αθήνα: Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε.
- Technical Product Bulletin, ETBE*. (2006, June). Ανάκτηση από <https://www.petrochemistry.eu/content/uploads/2018/01/ETBE-Product-Bulletin-Jun-2006.pdf>
- U.S. Energy Information Administration*. (2013, February 13). Ανάκτηση από <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=9971>
- Yee, K. F. (2013). A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects. *Elsevier*, 604-620.
- Zlata Muz'íková \*, M. P. (2009). Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol. *Fuel*, 1351-1356.
- Ε.Λόης, Φ. Δ. (2014). Στο *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. Αθήνα.
- Ζουμπουλίδης, Α. (2014, Απρίλιος). Συγκριτική Περιβαλλοντική και Θερμοδυναμική Ανάλυση Χρήσεων Αραβοσίτου. Θεσσαλονίκη.
- Κομιώτου, Μ. (2021). <https://www.chemeng.ntua.gr/>. Ανάκτηση από [https://www.chemeng.ntua.gr/the\\_course/Liquid\\_Fuels](https://www.chemeng.ntua.gr/the_course/Liquid_Fuels)
- Mikhail A. Ershov, T. M. (2020). Characteristics of Isohexene as a Novel Promising High-Octane Gasoline Booster. *Energy & Fuels*, 8139-8149.



## Παραρτήματα

### Παράρτημα Α: Συστάσεις κλασμάτων

Πίνακας 35: Σύσταση κλάσματος Isomerate

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0,0	2,5	0,5	0,0	0,0	0,0
5	1,5	33,3	3,1	0,0	0,0	0,0
6	4,1	53,1	0,7	0,0	0,0	0,0
7	0,6	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Poly	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Συνολικό v/v%	6,4	89,3	4,3	0,0	0,0	0,0

Πίνακας 36: Σύσταση κλάσματος Alkylate

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0,0	1,0	3,1	0,0	0,0	0,0
5	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0,0	3,1	0,0	0,0	0,0	0,1
8	0,1	77,8	0,1	0,0	0,1	0,0
9	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	1,0	0,2	0,0	0,0	0,0
12	0,0	6,2	0,0	0,0	0,0	0,2
Poly	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
Συνολικό v/v%	0,2	96,1	3,4	0,0	0,1	0,3

Πίνακας 37: Σύσταση κλάσματος Reformate

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0,0	0,7	2,1	0,0	0,0	0,0
5	0,1	13,7	3,0	0,0	0,2	0,0
6	0,1	4,3	1,6	0,0	0,2	1,9

7	0,3	7,9	2,0	0,0	0,5	13,8
8	0,1	1,7	0,4		0,1	20,1
9	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	20,8
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
Poly	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Συνολικό v/v%	0,8	28,4	9,2	0,1	1,0	60,6

Πίνακας 38: Σύσταση κλάσματος FCC Naphtha

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0,0	0,1	0,1	0,0	0,9	0,0
5	0,1	11,5	1,4	0,3	12,6	0,0
6	1,7	8,2	0,8	1,2	7,3	0,7
7	2,6	4,2	0,4	1,1	3,0	3,0
8	2,1	2,7	0,3	0,7	1,8	5,5
9	1,3	1,8	0,2	0,4	1,1	7,9
10	0,6	1,2	0,6	0,2	0,7	4,4
11	0,0	0,2	1,0	0,2	0,4	0,0
12	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,7
Poly	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Συνολικό v/v%	8,7	32,7	4,8	4,0	27,8	22,2

Πίνακας 39: Σύσταση κλάσματος Dimate

Αριθμός Ατόμων C	Ναφθένια (v/v%)	Ισοπαραφίνες (v/v%)	κ-παραφίνες (v/v%)	Κυκλο-ολεφίνες (v/v%)	Ολεφίνες (v/v%)	Αρωματικά (v/v%)
4	0,0	3,9	0,0	0,0	0,5	0,0
5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0
6	0,0	0,2	0,1	0,0	75,1	0,0
7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1
9	0,0	0,0	0,0	0,1	14,1	0,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
12	0,0	0,0	0,0	0,0	4,4	0,0
Poly	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Συνολικό v/v%	0,06	4,31	0,14	0,1	95,28	0,15

## Παράρτημα Β: Οξυγονούχα μίγματα ΗΡΟΝ

Πίνακας 40: Δυαδικά μίγματα ΗΡΟΝ-οξυγονούχων

Βάση %v/v	EtOH %v/v	ΕΤΒΕ %v/v	ΤΑΕΕ %v/v	Πυκνότητα (g/mL)	O <sub>2</sub> %w/w
90%	10%	0%	0%	0,7423	3,75%
92%	8%	0%	0%	0,7411	3,00%
94%	6%	0%	0%	0,7399	2,26%
96%	4%	0%	0%	0,7387	1,51%
98%	2%	0%	0%	0,7376	0,75%
80%	0%	20%	0%	0,7381	3,17%
85%	0%	15%	0%	0,7377	2,38%
90%	0%	10%	0%	0,7373	1,59%
95%	0%	5%	0%	0,7368	0,79%
80%	0%	0%	20%	0,7421	2,85%
85%	0%	0%	15%	0,7407	2,14%
90%	0%	0%	10%	0,7393	1,43%
95%	0%	0%	5%	0,7378	0,72%

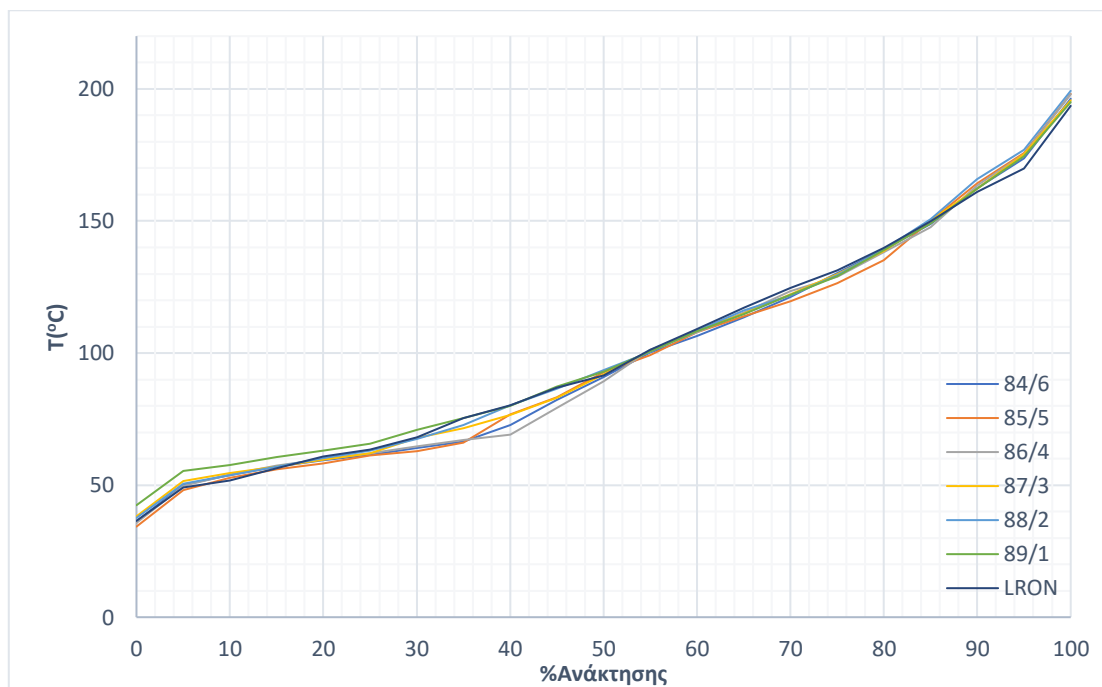
Πίνακας 41: Μίγματα ΗΡΟΝ-Συνδυασμού Οξυγονούχων

Βάση %v/v	EtOH %v/v	ΕΤΒΕ %v/v	ΤΑΕΕ %v/v	Πυκνότητα (g/mL)	O <sub>2</sub> %w/w
84%	6%	0%	10%	0,7428	3,67%
84%	6%	2%	8%	0,7424	3,70%
84%	6%	4%	6%	0,7420	3,73%
84%	6%	6%	4%	0,7416	3,77%
84%	6%	8%	2%	0,7412	3,80%
84%	6%	10%	0%	0,7408	3,83%
85%	5%	0%	10%	0,7422	3,30%
85%	5%	2%	8%	0,7418	3,33%
85%	5%	4%	6%	0,7414	3,36%
85%	5%	6%	4%	0,7410	3,39%
85%	5%	8%	2%	0,7406	3,43%
85%	5%	10%	0%	0,7402	3,46%
86%	4%	0%	10%	0,7416	2,92%
86%	4%	2%	8%	0,7412	2,96%
86%	4%	4%	6%	0,7408	2,99%
86%	4%	6%	4%	0,7404	3,02%
86%	4%	8%	2%	0,7400	3,05%
86%	4%	10%	0%	0,7396	3,09%
87%	3%	0%	10%	0,7410	2,55%
87%	3%	2%	8%	0,7406	2,58%
87%	3%	4%	6%	0,7402	2,62%
87%	3%	6%	4%	0,7398	2,65%
87%	3%	8%	2%	0,7394	2,68%

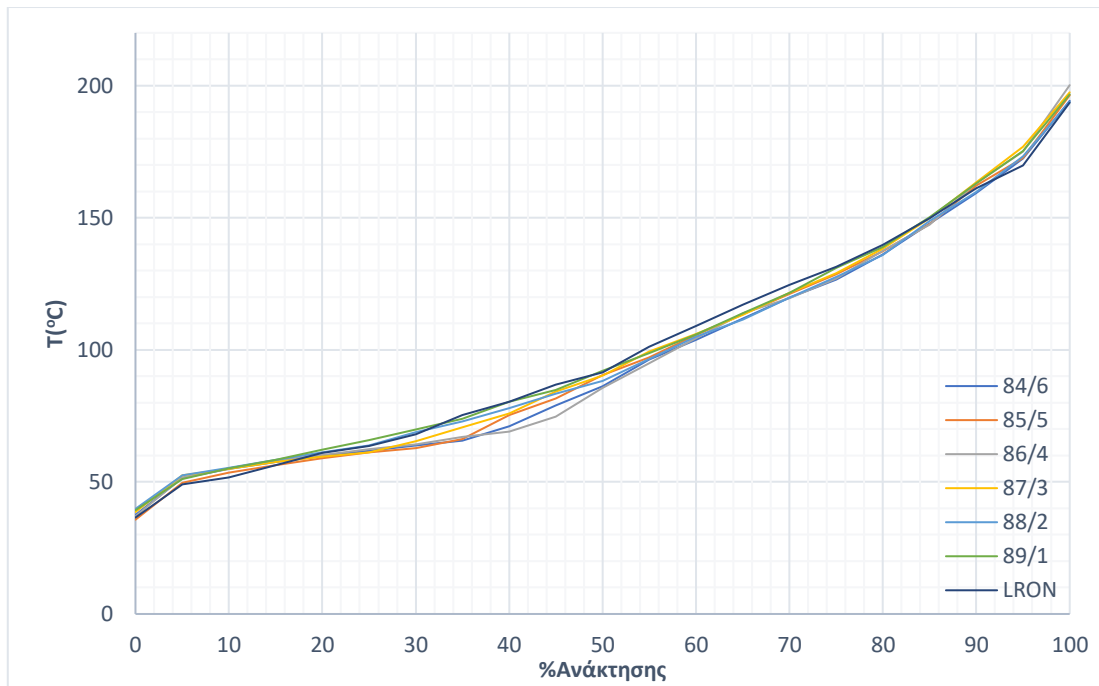


87%	3%	10%	0%	0,7390	2,71%
88%	2%	0%	10%	0,7404	2,18%
88%	2%	2%	8%	0,7400	2,21%
88%	2%	4%	6%	0,7396	2,24%
88%	2%	6%	4%	0,7392	2,27%
88%	2%	8%	2%	0,7388	2,31%
88%	2%	10%	0%	0,7384	2,34%
89%	1%	0%	10%	0,7398	1,80%
89%	1%	2%	8%	0,7394	1,83%
89%	1%	4%	6%	0,7390	1,87%
89%	1%	6%	4%	0,7386	1,90%
89%	1%	8%	2%	0,7382	1,93%
89%	1%	10%	0%	0,7378	1,96%

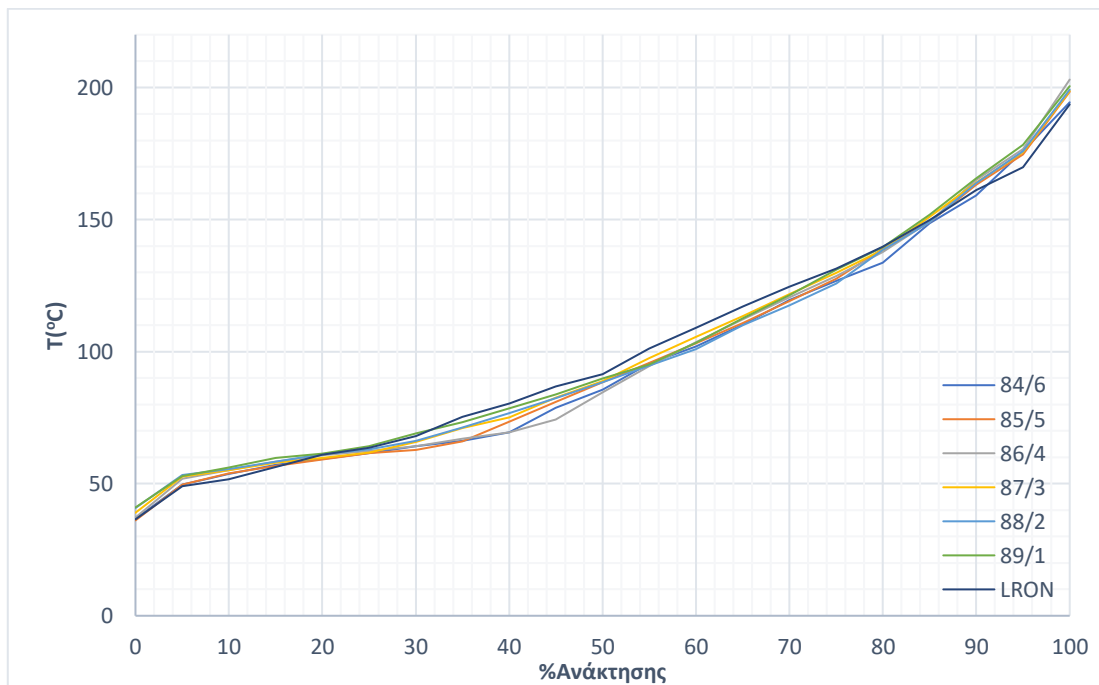
**Παράρτημα Γ: Καμπύλες απόσταξης μιγμάτων με συνδυασμό οξυγονούχων**  
 Επίδραση προσθήκης αιθανόλης σε μίγματα βάσεων με αιθέρες  
**LRON**



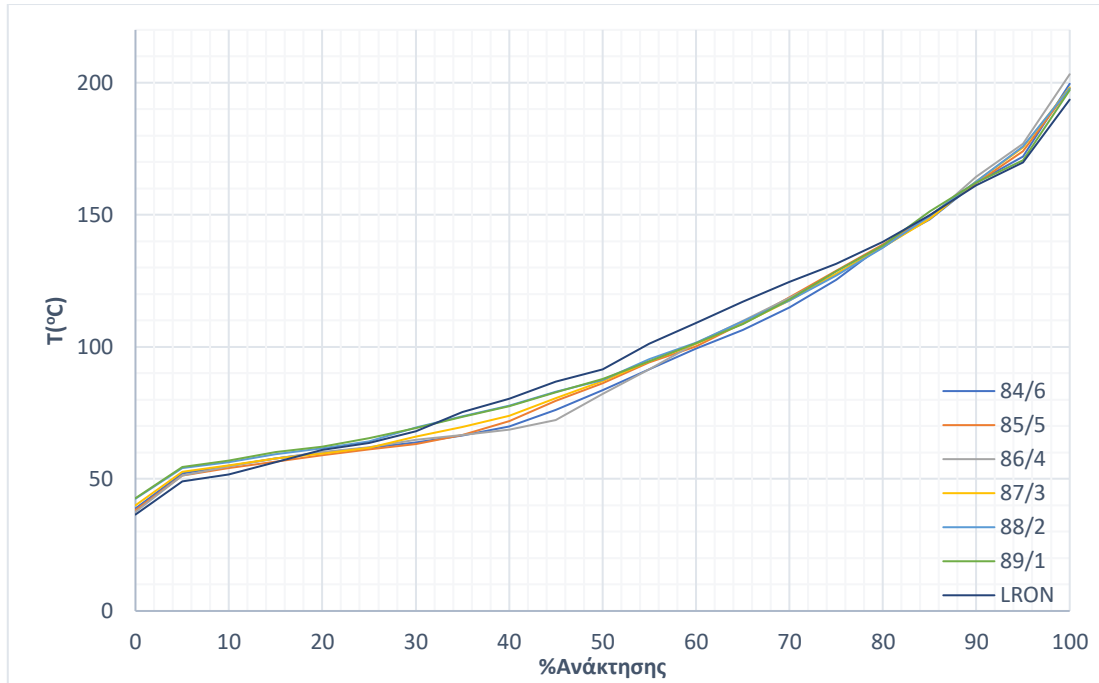
Διάγραμμα 40: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 10% ΤΑΕΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάση



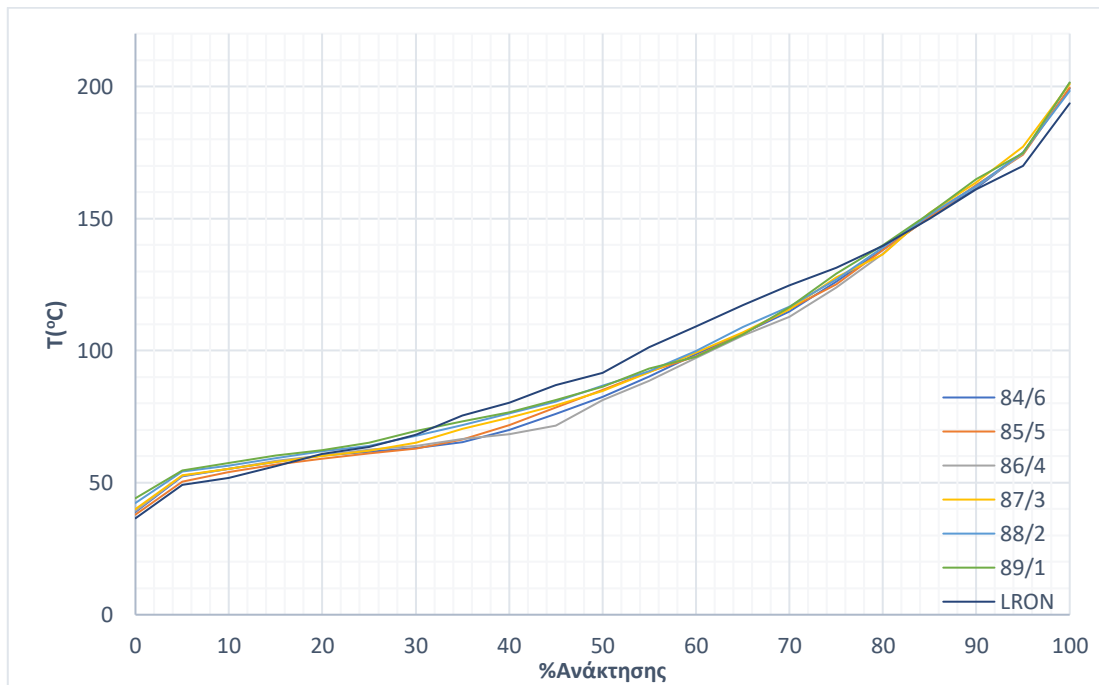
Διάγραμμα 41: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 2% ETBE και 8% TAE στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης



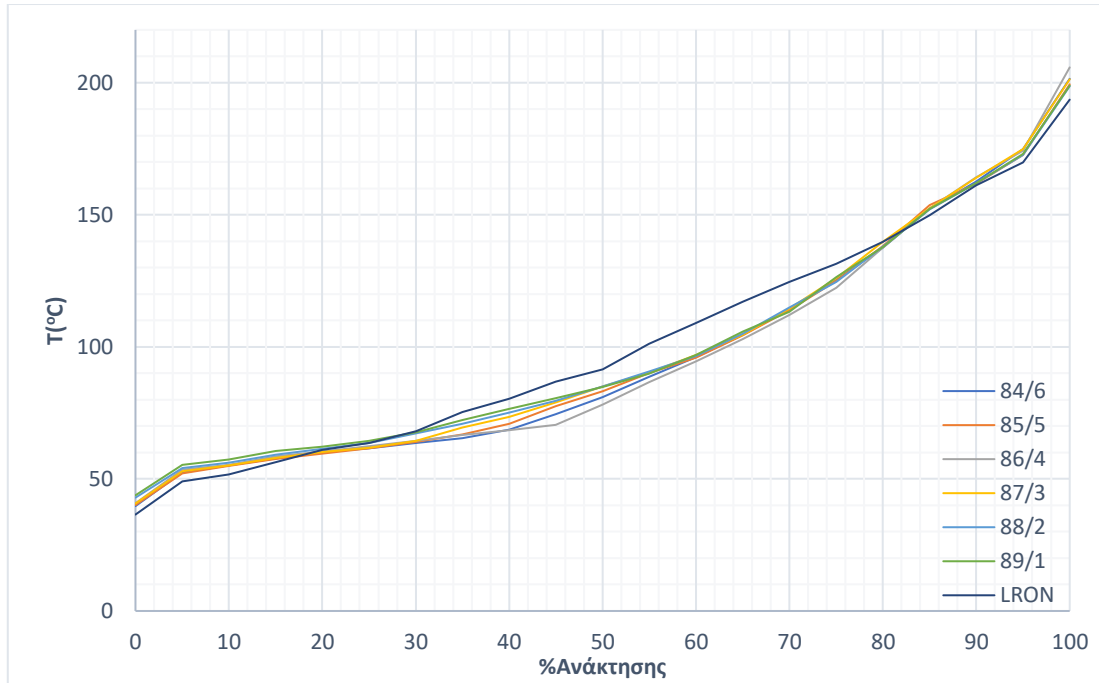
Διάγραμμα 42: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 4% ETBE και 6% TAE στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης



Διάγραμμα 43: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 6% ETBE και 4% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης

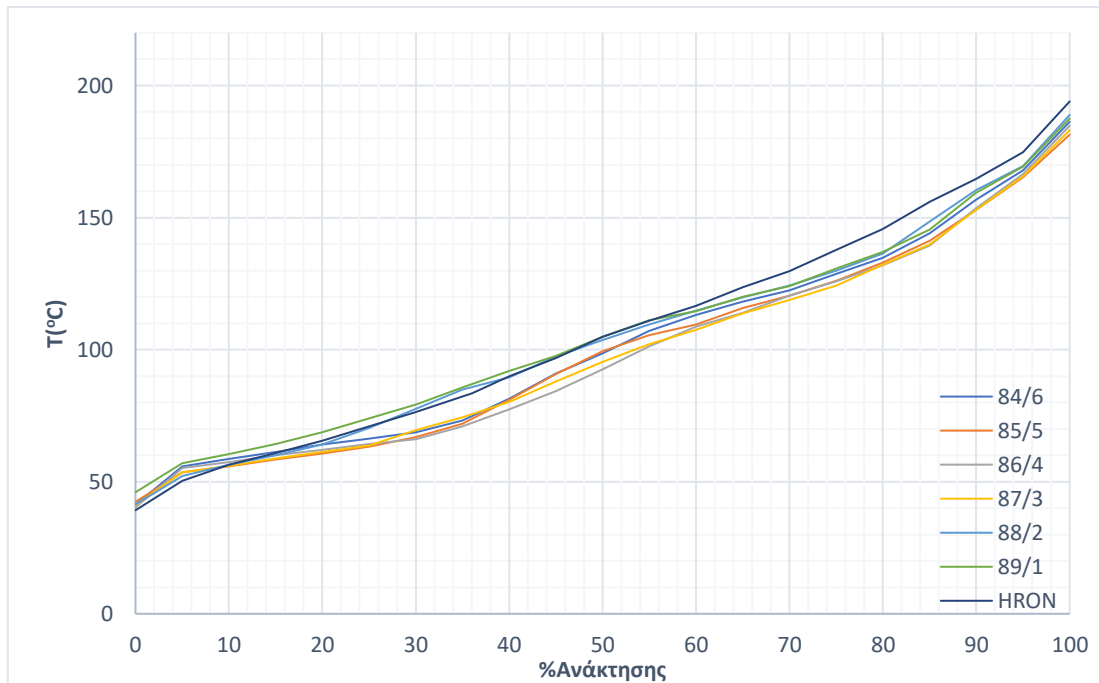


Διάγραμμα 44: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 8% ETBE και 2% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης

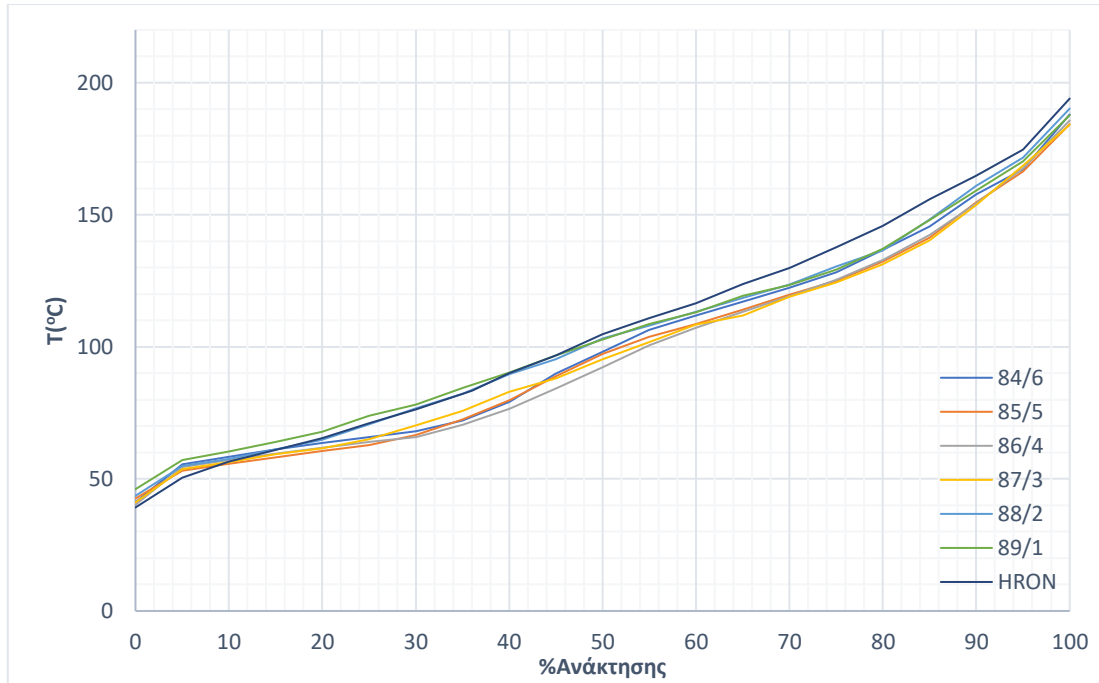


Διάγραμμα 45: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών LRON-αιθανόλης για 10% ETBE στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης

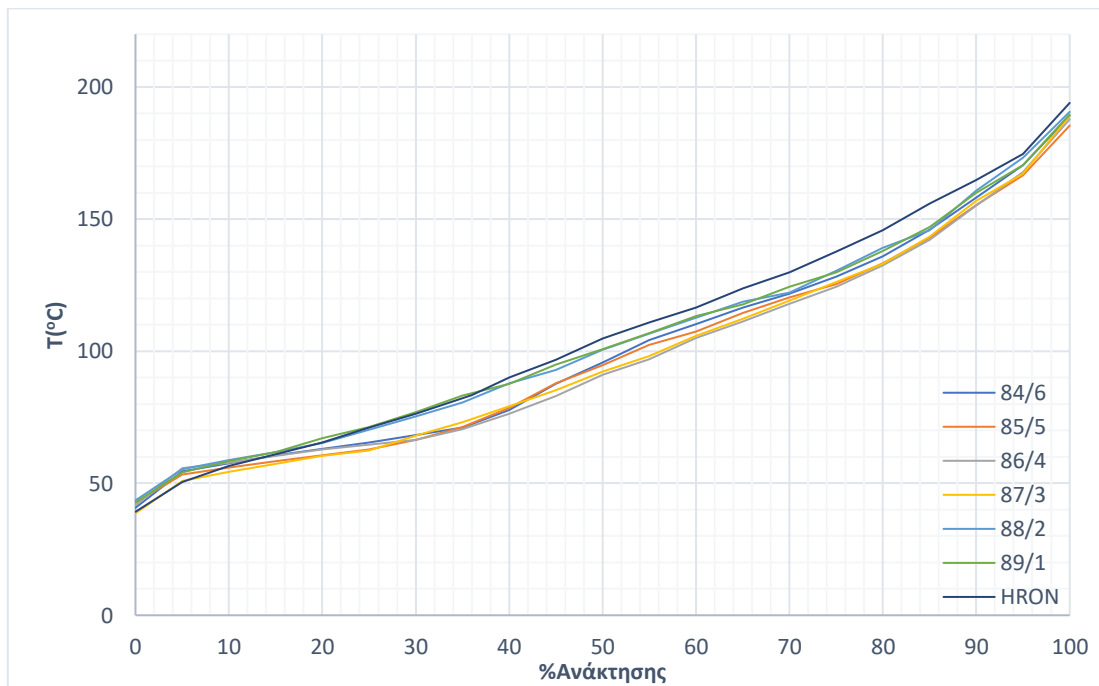
### HRON



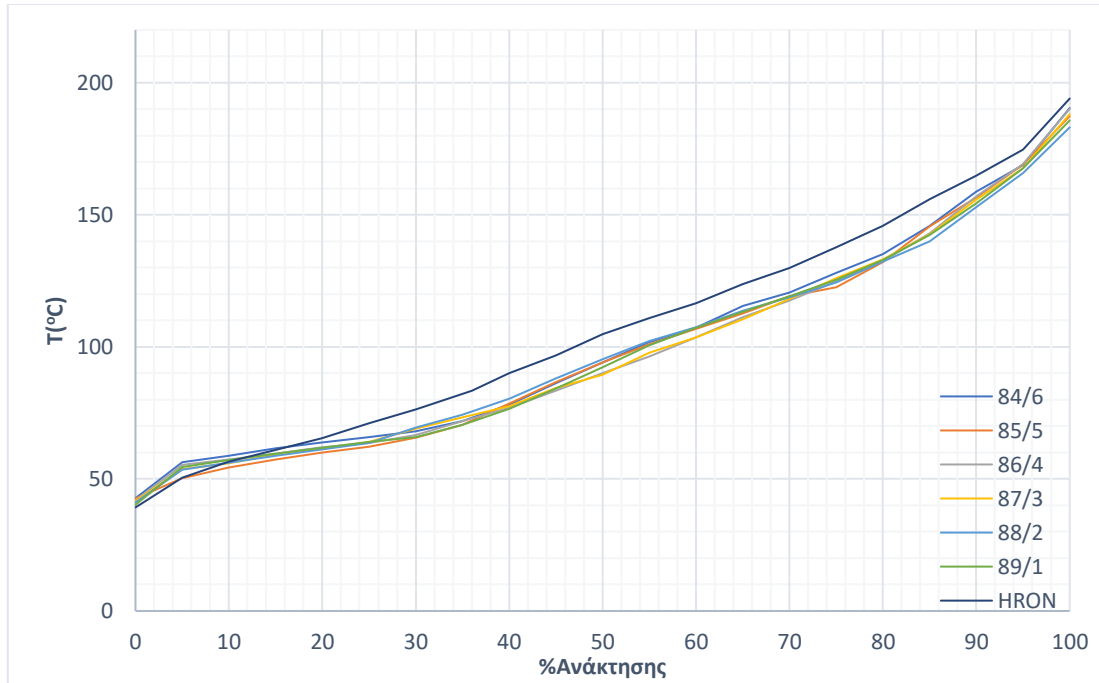
Διάγραμμα 46: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 10% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης



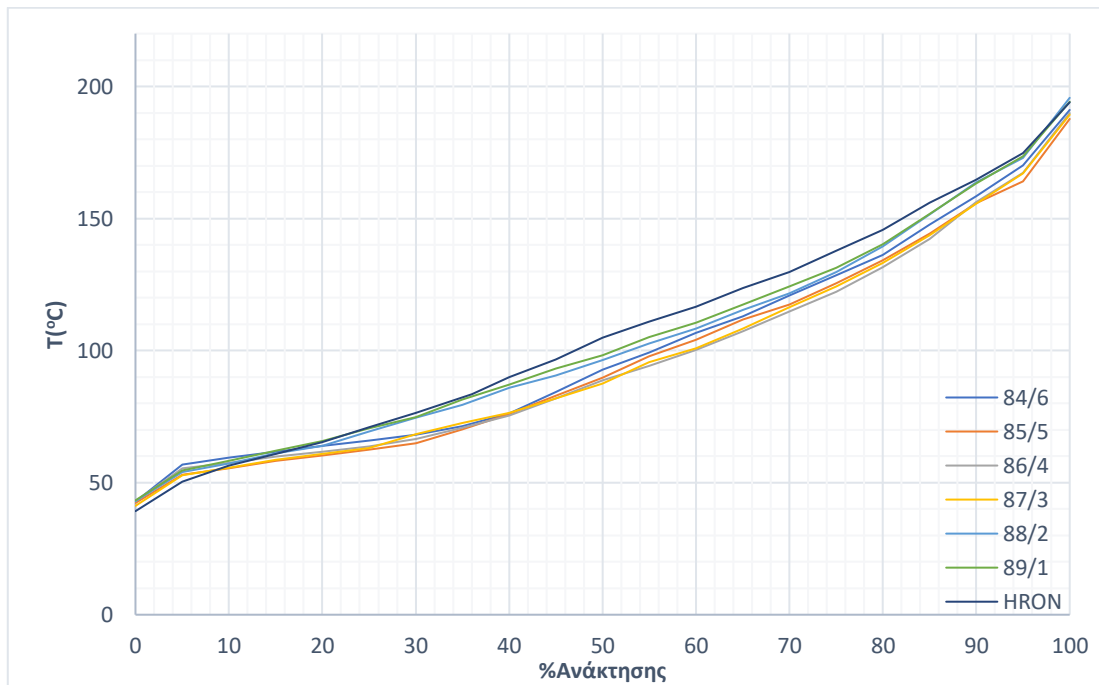
Διάγραμμα 47: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 2% ETBE και 8% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης



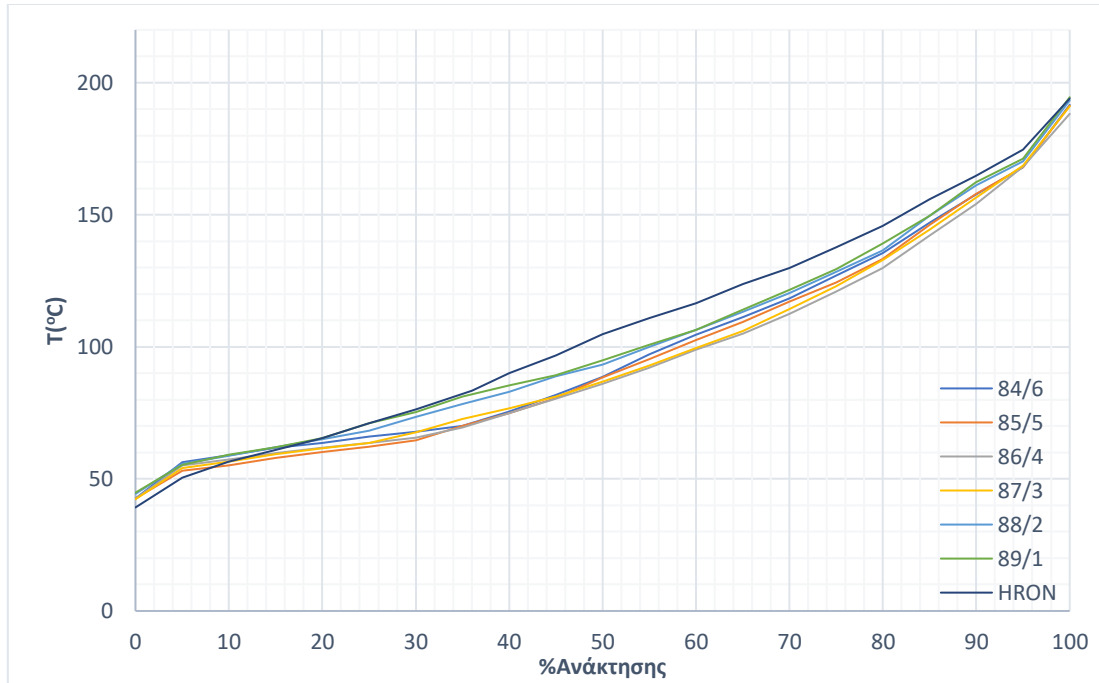
Διάγραμμα 48: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 4% ETBE και 6% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης



Διάγραμμα 49: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 6% ETBE και 4% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης

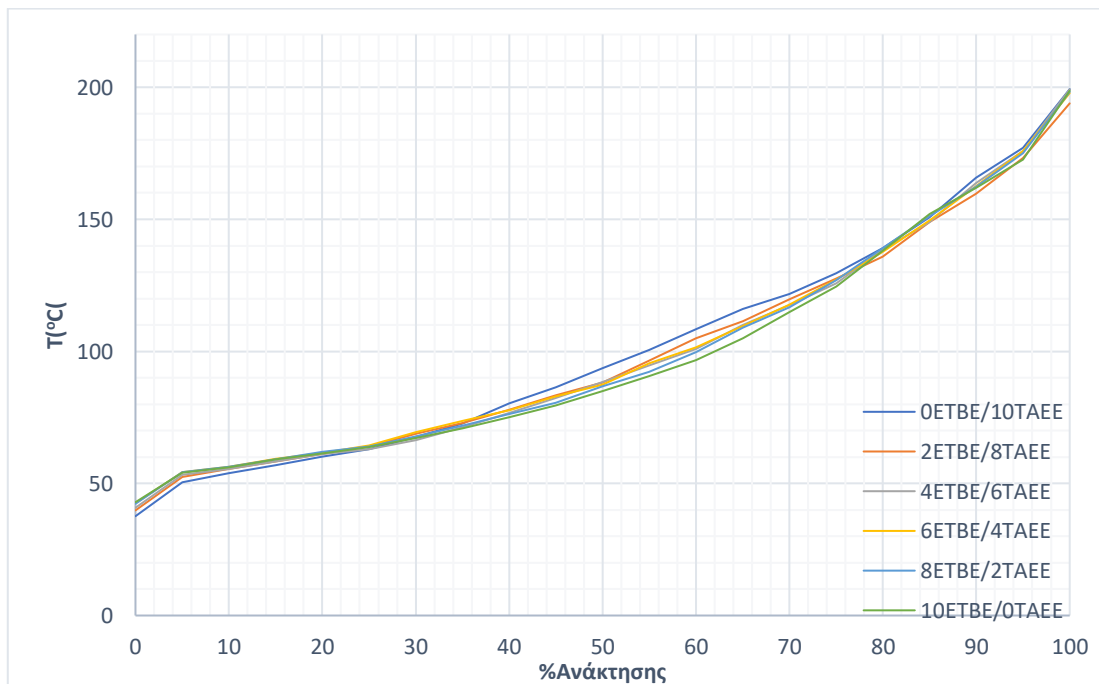


Διάγραμμα 50: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 8% ETBE και 2% TAEΕ στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης

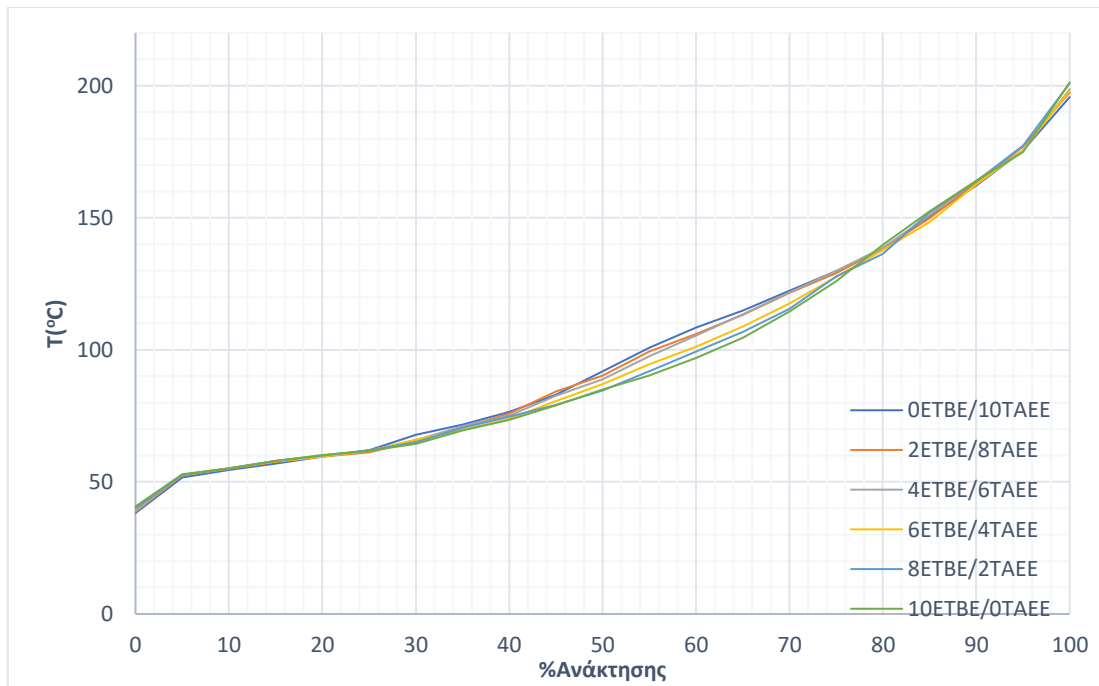


Διάγραμμα 51: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών HRON-αιθανόλης για 10% ETBE στο μίγμα και σύγκριση με βενζίνη βάσης

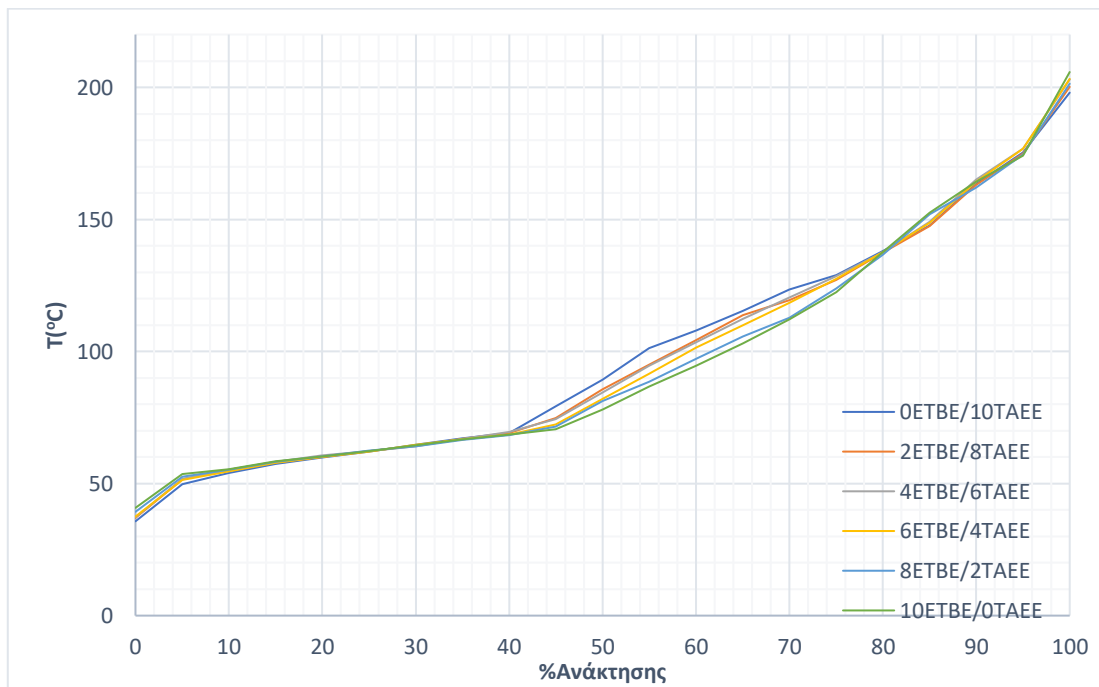
Επίδραση μεταβολής αναλογίας αιθέρων σε μίγματα βάσεων και οξυγονούχων  
LRON



Διάγραμμα 52: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAE σε μίγμα LRON και 2% EtOH

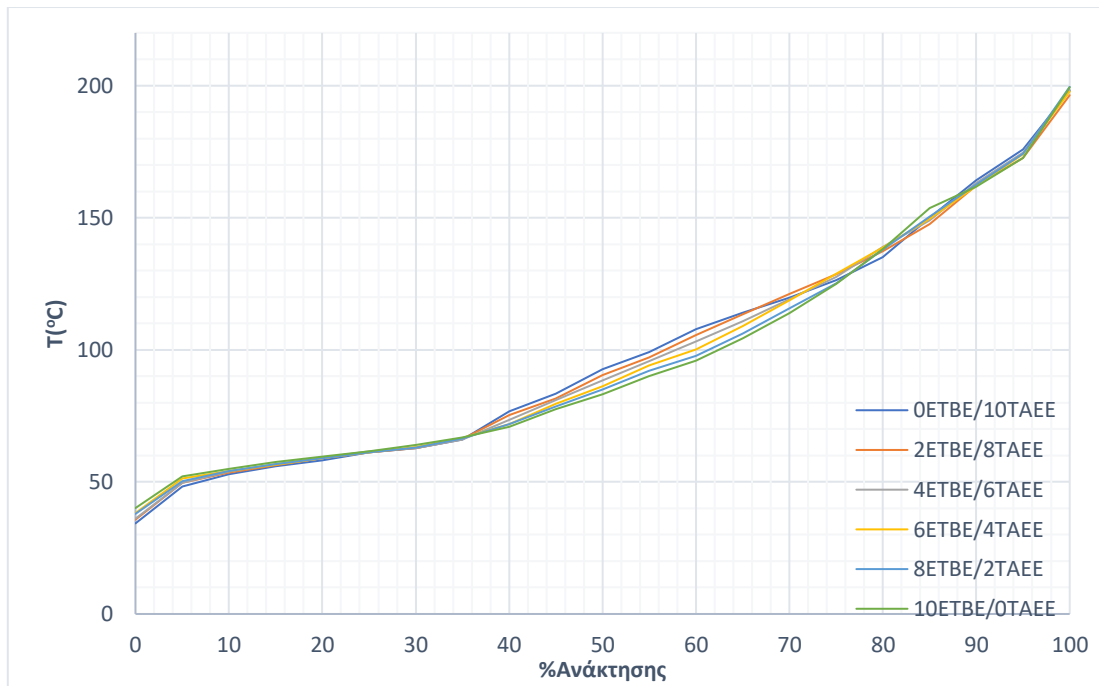


Διάγραμμα 53: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα LRON και 3% EtOH

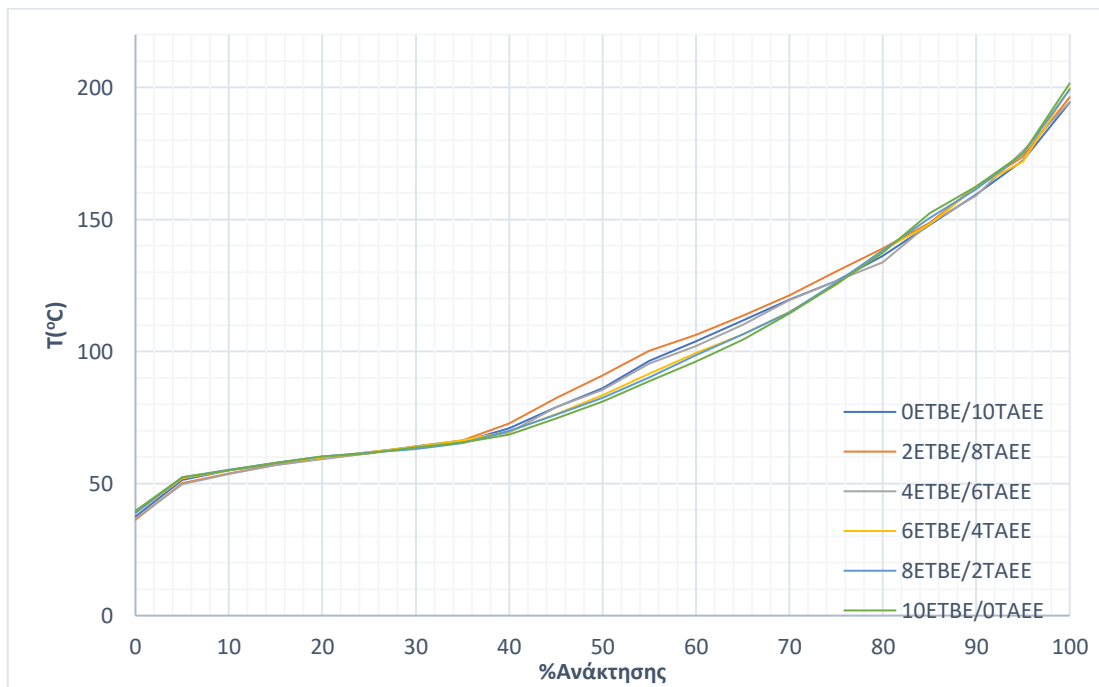


Διάγραμμα 54: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα LRON και 4% EtOH



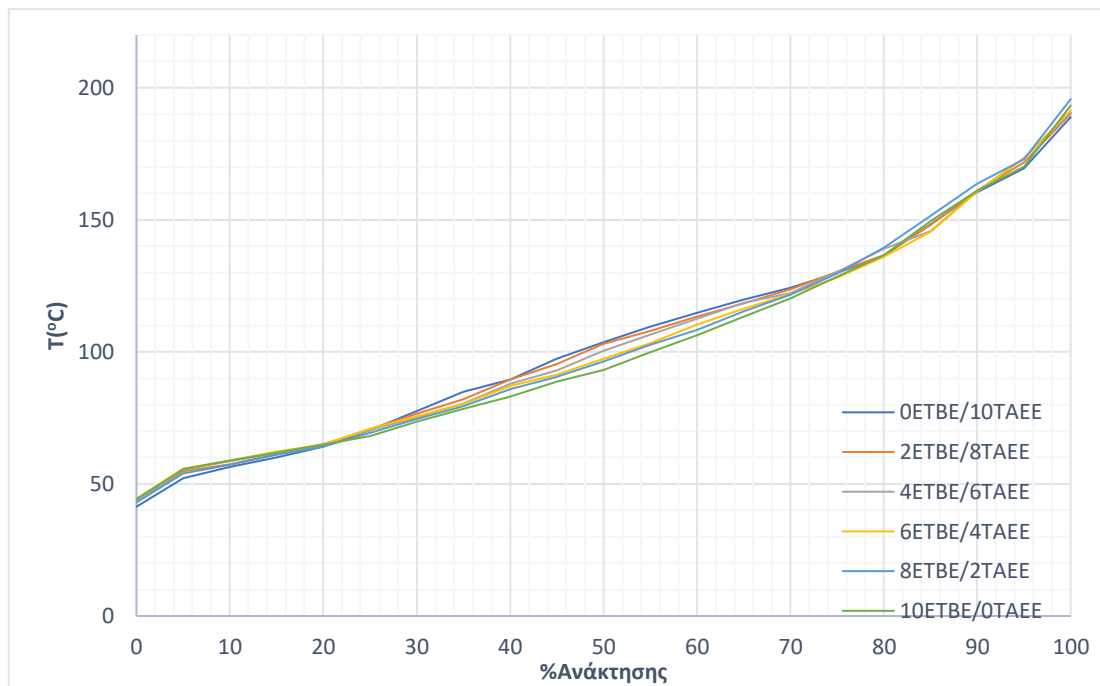


Διάγραμμα 55: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα LRON και 5% EtOH

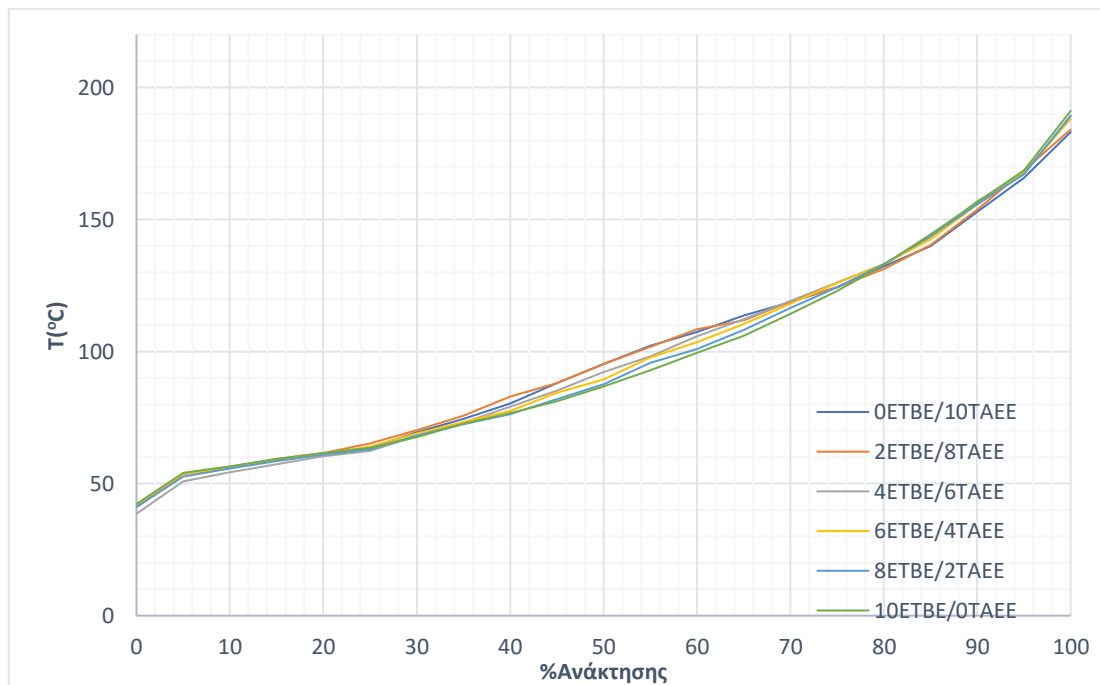


Διάγραμμα 56: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα LRON και 6% EtOH

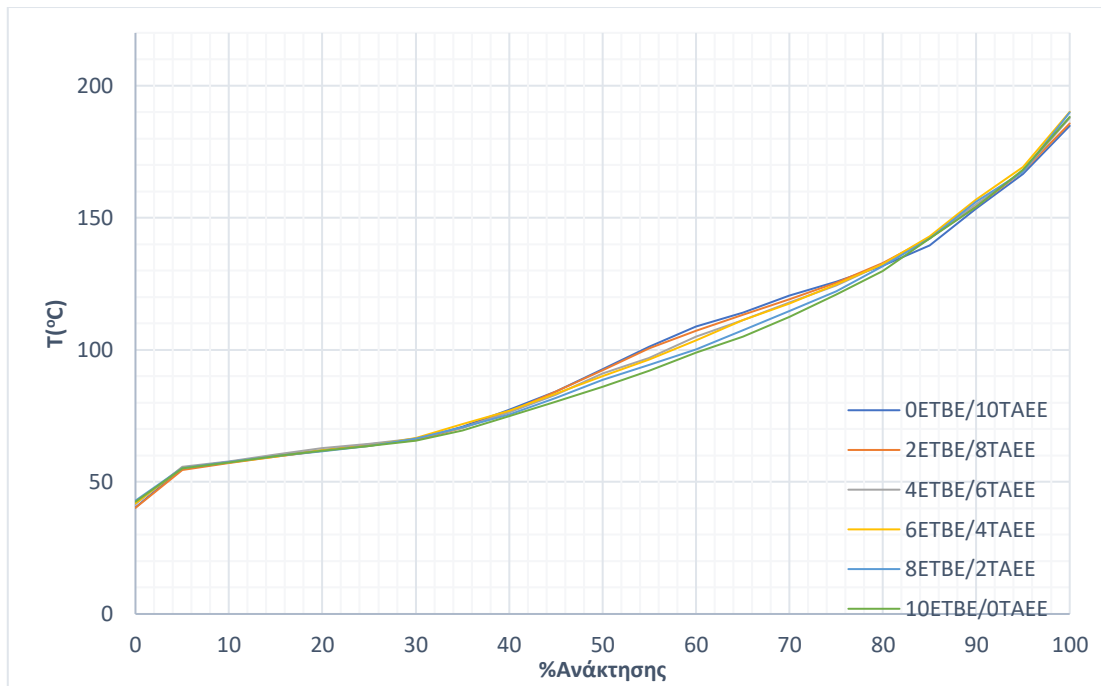
## HRON



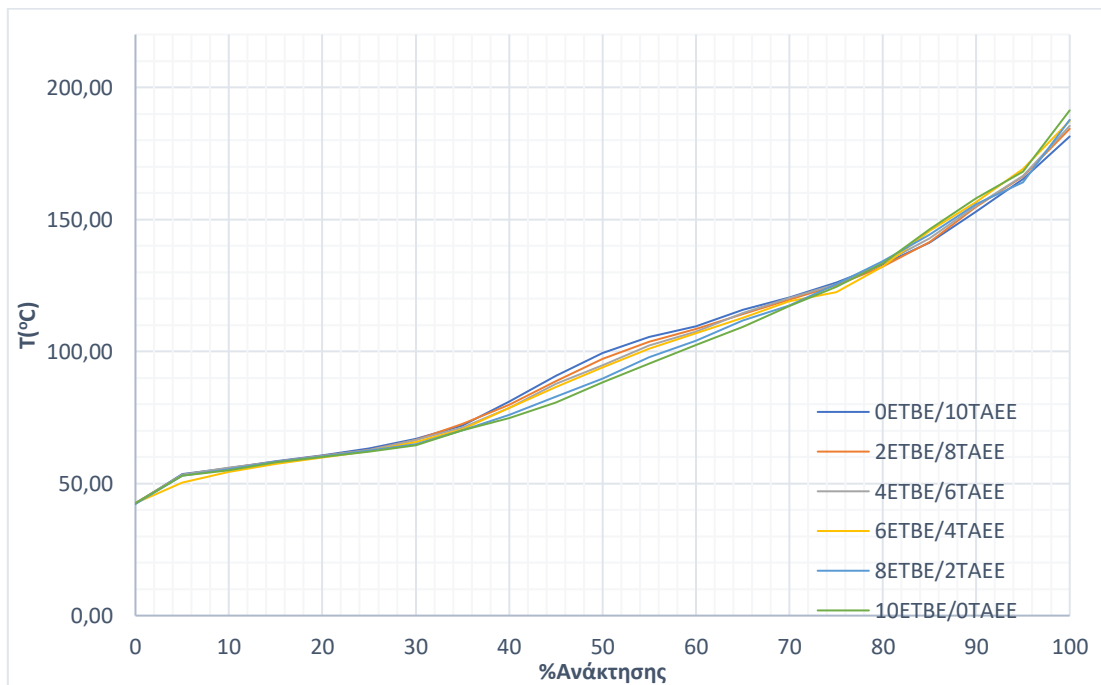
Διάγραμμα 57: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα HRON και 2% EtOH



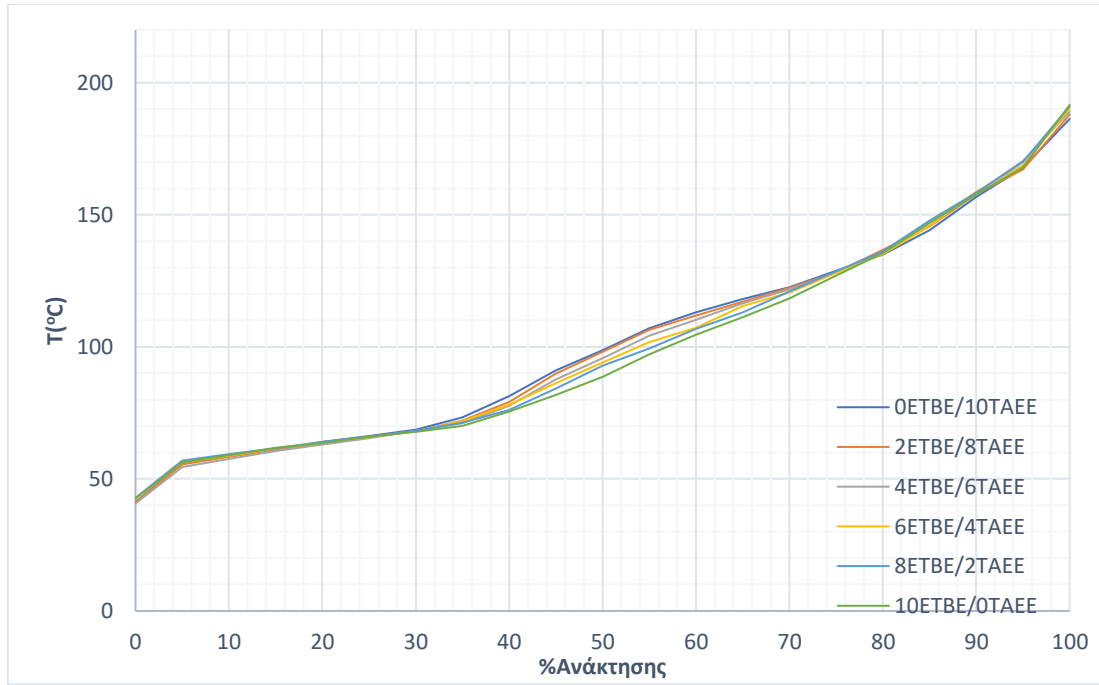
Διάγραμμα 58: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα HRON και 3% EtOH



Διάγραμμα 59: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα HRON και 4% EtOH



Διάγραμμα 60: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα HRON και 5% EtOH



Διάγραμμα 61: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών ETBE/TAEE σε μίγμα HIRON και 6% EtOH