ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΟΧΗΣ ΣΕ ΝΕΡΟ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΚΑΙ ΕΤΒΕ

Σπουδαστής : Πολυδώρου Άγγελος

Ευχαριστίες:

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Καυσίμων Και Λιπαντικών, στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, μέσω της ολοκλήρωσης των πτυχιακών σπουδών μου.

Αναμφισβήτητα θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κύριο Καρώνη Δημήτριο για την πολύτιμη βοήθεια του, καθότι ήταν παρών σε όλη την πορεία της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Με τις ακαδημαϊκές του γνώσεις αλλά και την εμπειρία του, δημιούργησε ένα περιβάλλον, το οποίο χαρακτηριζόταν από ασφάλεια και εμπιστοσύνη για την ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών που ήταν απαραίτητες για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Κομιώτου Μαρία αλλά και την κυρία Ζαννίκου Υπατία, μέλη ΕΔΙΠ, που με το συνεχές ενδιαφέρον και την καθημερινή τους καθοδήγηση, συνέβαλαν σημαντικά στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας μου.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022

Περίληψη

Η παγκόσμια πληθυσμιακή αύξηση της κατά κεφαλήν κατανάλωσης ενέργειας έχει συμβάλει σημαντικά στη δημιουργία μιας ενεργειακής κρίσης.

Ένα από τα κυριότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουμε σήμερα είναι η αέρια ρύπανση του περιβάλλοντος εξαιτίας υψηλών επιπέδων εκπομπών CO_2, καθώς και άλλων επικίνδυνων αέριων εκπομπών στην ατμόσφαιρα. Μεγάλο μέρος της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης επωμίζεται ο τομέας των καυσίμων. Η συνεχής αύξηση της ζήτησης πετρελαϊκών πόρων απαιτεί την εκμηδένιση των ρύπων, των διυλιστηριακών αποβλήτων αλλά και τη χρήση ανανεώσιμων ενεργειακών πόρων.

Η χρήση πρόσθετων όπως η αιθανόλη και ο αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρας (ETBE), με υψηλό βαθμό καθαρότητας σε μείγματα βενζίνης, έχει παρουσιάσει έντονη αποδοχή από τη βιομηχανία παραγωγής καυσίμων.

Η χρήση βιοαιθανόλης και αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρα ως πρόσθετα για την αύξηση του αριθμού οκτανίου, είναι ευρέως γνωστή και εφαρμόζεται κατά κόρον. Μια μικρή προσθήκη ποσότητας βιοαιθανόλης, δύναται να καλυτερεύσει την ποιότητα του καυσίμου ως προς τον αριθμό οκτανίου, σε επίπεδα που μπορεί το καύσιμο να βρίσκεται εντός προδιαγραφών σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα. Ο αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρας ως πρόσθετο αποτελεί υποκατάστατο του μεθυλ-τριτ-βουτυλαιθέρα (MTBE) του οποίου η χρήση έχει περιοριστεί λόγω της τοξικότητάς του αλλά και της μόλυνσης των υπόγειων υδάτων.

Η αιθανόλη βρίσκεται σε μειονεκτικότερη θέση έναντι του αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρας, αφού είναι υδατοδιαλυτή και αυτό μπορεί να φέρει προβλήματα διαχωρισμού φάσεων, υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα του καυσίμου ως προς τον αριθμό οκτανίου.

Σκοπός την εργασίας αυτής, είναι να εξετάσει τα όρια ανοχής νερού σε μίγματα βενζίνης αιθανόλης- αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρα -TAEE πριν να επέλθει ο διαχωρισμός φάσεων.

Η μεθοδολογία που τηρήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν η εξέταση συστατικών ανάμιξης ως προς τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά. Τα συστατικά ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή χαμηλού και υψηλού αριθμού οκτανίου ήταν Dimate, Alkylate, FCC, Isomerate και Reformate. Όσον αφορά τα οξυγονούχα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν, η καθαρότητα της αιθανόλης ήταν 99,5%, του αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρα 95% και του TAEE 95%. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη των οξυγονούχων σε αναλογίες τέτοιες ώστε, να ισχύουν οι προδιαγραφές των αντίστοιχων καυσίμων που υπάρχουν στην αγορά.

Η πληθώρα διαφορετικών αναλογίων στα μίγματα από την πιο μικρή αναλογία στην πιο μεγάλη που ήταν επιτρεπτή βάση προδιαγραφών, προσέφερε την ευκαιρία να ελεγχθεί η ανοχή των μιγμάτων. Εξετάζοντας διεξοδικά τη συμβολή της παρουσίας του εκάστοτε συστατικού στην ανοχή του νερού. Επιπλέον, η πειραματική διαδικασία παρέχει την ευκαιρία να εντοπιστεί η οριακή κατάσταση, που το μίγμα δεν εμφάνισε διαχωρισμό φάσεων, αλλά μια θολερότητα. Αυτό έδειξε τη μέγιστη οριακή ανοχή στο νερό. Γνωρίζοντας πλέον το οριακό αυτό σημείο, εξετάσθηκε σε δεύτερη φάση η συμβολή της θερμοκρασίας στο διαχωρισμό φάσεων.

Εξαιτίας των αποτελεσμάτων που πηγάζουν από τη μελέτη και την επιβεβαίωση όσων προέκυψαν από βιβλιογραφικές πηγές, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η παρουσία αιθανόλης αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα στο διαχωρισμό φάσεων. Ενώ σε

αντίθεση, η παρουσία αιθέρων δεν επηρεάζει την ανοχή νερού στα δείγματα, αφού κατά την προσθήκη διάφορων αναλογιών αιθέρων για το ίδιο ποσοστό αιθανόλης, η απόκλιση στην ανοχή μεταξύ των μετρήσεων, βρέθηκε να μην ξεπερνά το 0,1%.

Όσον αφορά την αιθανόλη, η παρουσία του πολικού υδροξυλίου και του πολωμένου μορίου του νερού συμβάλλει στην ανάπτυξη ισχυρών δεσμών ανάμεσα σε αιθανόλη και νερό. Έτσι, στην περίπτωση προσθήκης νερού σε ένα μίγμα αιθανόλης - βενζίνης το νερό βάση χημικής δομής αναπτύσσει δεσμούς με την αιθανόλη. Η φυσική επιλογή του νερού ως προς την αιθανόλη, μειώνει την διαλυτότητα της αιθανόλης στην βενζίνη και όταν ξεπεραστεί η οριακή κατάσταση επέρχεται ο διαχωρισμός φάσεων.

Μέσα από τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι η διαδοχική αύξηση της αιθανόλης δεν αντιστοιχεί σε διαδοχική αύξηση της ανοχής του νερού. Πιο συγκεκριμένα, σε μια ποσότητα αιθανόλης κάτω του 10% του δείγματος, στη προσθήκη 2% αιθανόλης σε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, η ανοχή στο νερό καταγράφεται στο 0,25 %. Σε ποσοστό 4% αιθανόλης η ανοχή ανέρχεται στο 0,35%, και σε ποσοστό 8% αιθανόλης στο μίγμα η ανοχή στο νερό καταγράφεται στο 0,6%.

Όταν όμως η ποσότητα της αιθανόλης ξεπεράσει το 10% του δείγματος, η ποσότητα του νερού που μπορεί να υπάρξει στο διάλυμα είναι υπερδιπλάσια. Δηλαδή, σε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, με προσθήκη 10% αιθανόλης η ανοχή στο νερό καταγράφεται στο 0,7 %, για αιθανόλη σε ποσοστό 16% η ανοχή ανέρχεται στο 1,4%. Ως επακόλουθο αυτό παρατηρείται και στην παρουσία 20% αιθανόλης που η ανοχή καταγράφεται στα 1,9 %.

Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα χαμηλού και υψηλού αριθμού οκτανίου, παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση στην ανοχή νερού και στα δυο δείγματα με την αύξηση προσθήκης αιθανόλης. Για την βενζίνη χαμηλού αριθμού οκτανίου, καταγράφηκε μικρότερη ανοχή κατά 0,05-0,1 % από αυτή του υψηλού αριθμού οκτανίου. Αυτή η μεγαλύτερη ανοχή στην περίπτωση της βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου, μπορεί να επιβεβαιώσει ότι η παρουσία αρωματικών συμβάλλει θετικά στη ανοχή νερού. Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αρωματικά την συναντούμε στην περίπτωση υψηλού αριθμού οκτανίου (35,46%) σε σχέση με την περίπτωση του χαμηλού αριθμού οκτανίου (33,8% περιεκτικότητα σε αρωματικά).

Για την μελέτη της επίδρασής της θερμοκρασίας στον διαχωρισμό φάσεων εξετάστηκαν τα δείγματα τα οποία περιείχαν 6% αιθανόλη και 84% βενζίνη.

Η πειραματική διαδικασία στηρίχθηκε στο σκεπτικό δύο μεθόδων (ASTM D4814, ASTM D6422). Επεξηγηματικά, τη βαθμιαία μείωση της θερμοκρασίας μέχρι το διαχωρισμό φάσεων ή μέχρι την εμφάνιση θολερότητας στο διάλυμα.

Συγκεκριμένα, το δείγμα ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό έως ότου να παρατηρηθεί διαχωρισμός φάσεων ή θολερότητα. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι η μείωση της θερμοκρασίας συμβάλλει στο διαχωρισμό φάσεων και ότι όσο μεγαλύτερη είναι η παρουσία του νερού στο μείγμα, το σημείο διαχωρισμού φάσεων εντοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση παρουσίας 0,4% νερού η πειραματική μέτρηση τερματίστηκε στους 12 °C, ενώ στην παρουσία 0,25% νερού η πειραματική μέτρηση τερματίστηκε στους 8 °C.

Abstract

The global increase per capita energy consumption, which is increasing every year, has contributed significantly to the creation of an energy crisis.

One of the main environmental problems we face today is gaseous pollution due to high levels of CO 2 emissions as well as other hazardous gaseous emissions into the atmosphere. Much of the environmental burden falls on the fuel sector. The continuous increase in the demand for oil resources requires the elimination of pollutants, refinery waste and the use of renewable energy resources.

The use of additives such as ethanol and ethyl tert-butyl ether (ETBE), with a high degree of purity in gasoline blends, has been strongly accepted by the fuel industry.

The use of bioethanol and ETBE as additives to increase the octane number is well known and widely used. A small addition of bioethanol can improve the quality of the fuel in terms of octane number, to levels where the fuel can be within specifications according to European standards. ETBE as an additive is a substitute for methyl tert-butyl ether (MTBE) whose use has been limited due to its toxicity and groundwater contamination.

Ethanol is in a lower position of choice than ETBE, as it is water soluble and this can cause phase separation problems, thus degrading the quality of the fuel in terms of octane number.

The purpose of this work is to examine the water tolerance limits in ethanol-ETBE-TAEE gasoline mixtures before the phase separation occurs.

The methodology that followed in this dissertation was the examination of mixing ingredients in terms of quality, quantity and mixing ingredients used to make low and high octane numbers were Dimate, Alkylate, FCC, Isomerate and Reformate. Regarding the oxygen components, the purity of ethanol was 99.5%, of ETBE 95% and of TAEE 95%. Oxygenators were then added in proportions such as to meet market fuel specifications.

The variety of different ratios in the mixtures, from the smallest to the largest ratio that was permissible based on specifications, offered the opportunity to test the tolerance of the mixtures, examining in detail how the presence of each component contributes to the water tolerance. In addition, the experimental procedure gave the opportunity to identify the limit state where the mixture did not show phase separation, but a turbidity. This showed the maximum water tolerance. Knowing this limit point, in a second phase was examined the contribution of temperature to the phase separation.

From the study of the results and the confirmation of those that emerged from bibliographic sources, we conclude that the presence of ethanol is the most important factor in phase separation. While the presence of ethers does not affect the water tolerance in the samples. Since when adding different proportions of ethers, for the same percentage of ethanol, the deviation in the tolerance between the measurements was found not to exceed 0.1%.

In ethanol, the presence of polar hydroxyl and the polarized molecule of water contributes to the development of strong bonds between ethanol and water. Thus, in the case of adding water to a mixture of ethanol - gasoline, the water, according to its chemical structure, develops bonds with ethanol. The natural selection of water over ethanol reduces the

solubility of ethanol in gasoline and when this limit state is exceeded, phase separation occurs.

From these results, it appears that a sequential increase in ethanol does not correspond to a sequential increase in water tolerance. More specifically, in an amount of ethanol less than 10% of the sample, adding 2% ethanol to high octane gasoline, the water tolerance is recorded at 0.25%. At 4% ethanol the tolerance is 0.35%, this also happens at 8% ethanol in the mixture where the water tolerance is recorded at 0.6%.

However, when the amount of ethanol exceeds 10% of the sample, the amount of water that can be saturated in the solution is more than double. In high octane gasoline, with the addition of 10% ethanol the tolerance to water is recorded at 0.7%, for ethanol at 16% the tolerance is 1.4%. This is also observed in the presence of 20% ethanol where the tolerance is recorded at 1.9% water.

Comparing the two samples of low and high octane number, the thesis shows a gradual increase in water tolerance in both samples with the increase of ethanol addition. For low octane gasoline, a lower tolerance of 0.05-0.1% was recorded for that of high octane number. This greater tolerance in the case of HIGH RON gasoline can confirm that the presence of aromatics contributes positively to the tolerance. The highest content of aromatics is found in the case of high octane number (35.46%) where there is a greater tolerance to water compared to the case of low octane number (33.8% aromatic content) where the water tolerance is smaller.

To study the effect of temperature on phase separation, samples containing 6% ethanol and 84% benzene were examined.

The experimental procedure was based on two methods (ASTM D4814, ASTM D6422). The gradual decrease of the temperature until the separation of phases or until the appearance of turbidity in the solution. Specifically, the sample is cooled at a controlled rate, until phase separation or turbidity is observed. It is confirmed that the decrease in temperature contributes to the separation of phases and that the greater the presence of water in the mixture, the phase separation point is located at higher temperatures. In the presence of 0.4% water the experimental measurement was terminated at 12 ° C while in the presence of 0.25% water the experimental measurement was terminated at 8 ° C.

Περιεχόμενα

1. Θεωρητικό Μέρος 11
1.1 Αργό πετρέλαιο 11
1.1.1 Εξόρυξη και διύλιση αργού πετρελαίου 11
1.2 Διεργασίες αργού πετρελαίου 12
1.2.1 Ατμοσφαιρική απόσταξη 12
1.2.2 Καταλυτική πυρόλυση 13
1.2.3 Ισομερισμός 14
1.2.4 Αναμόρφωση 15
1.2.5 Αλκυλίωση 17
1.2.6 Διμερισμός 19
1.3 Παρασκευή βενζινών 19
1.4 Ιδιότητες βενζινών 20
1.4.1 Αντικροτικότητα των βενζινών 20
1.4.2 Απόσταξη βενζινών 21
1.4.3 Τάση ατμών 22
1.4.4 Λόγος ατμών υγρού 22
1.4.5 Πυκνότητα 22
1.4.6 Σύσταση 22
1.4.7 Θείο 23
1.4.8 Κομμιώδεις ουσίες 23
1.4.9 Περιεκτικότητα σε νερό 23
1.4.10 Διαλυτότητα στο νερό 23
1.4.11 Πτητικότητα 24
1.4.12 Πυκνότητα 25
1.4.13 Σταθερότητα στην οξείδωση 25
1.4.14 Διαβρωτικότητα 25
1.4.15 Προδιαγραφές βενζινών της ελληνικής αγοράς 26
1.5 Οξυγονούχα συστατικά 27
1.5.1 Επίδραση οξυγονούχων 28
1.5.2 Εκπομπές καυσαερίων οξυγονούχων καυσίμων 29
1.6 Αιθανόλη 30
1.6.1 Αιθανόλη – νερό 30
1.7 Μίγμα Αιθανόλη – βενζίνη 32
1.7.1 Κατανάλωση καυσίμου 32
1.7.2 Αναλογία αέρα-καυσίμου 33

1.7.3 Τάση ατμών Reid (RVP) 34
1.7.4 Απόσταξη 35
1.7.5 Λόγος ατμών/υγρού 36
1.7.6 Ανοχή νερού στο μίγμα αιθανόλης – βενζίνης & Διαχωρισμός φάσεων 36
1.7.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανοχή νερού 37
1.7.8 Υλικά και συμβατότητα 38
1.8 Προδιαγραφές βιοαιθανόλης 40
1.9 ETBE 41
1.9.1 Παραγωγή ETBE 41
1.10 ETBE – βενζίνη 42
1.10.1 Πυκνότητα 42
1.10.2 Τάση ατμών Reid (RVP) 43
1.10.3 Καμπύλη απόσταξης 43
1.10.4 Αναλογία αέρα/καυσίμου 44
1.10.5 Εκπομπές αερίων με την προσθήκη ETBE 45
1.11 Μίγμα αιθανόλης – ETBE – βενζίνης 45
1.11.1 Πυκνότητα 45
1.11.2 Τάση ατμών Reid (RVP) 45
1.11.3 Καμπύλη απόσταξης 45
1.12 TAEE 45
1.12.1 Αντίδραση σύνθεσης TAEE 46
1.12.2 Παραγωγή TAEE 46
2 Πειραματικό Μέρος 47
2.1 Γενικά 47
2.2 Απόσταξη TAEE 47
2.2.1 Διαδικασία παραλαβής TAEE μεγαλύτερης καθαρότητας 48
2.3 Συστατικά ανάμειξης , ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά 49
2.3.1 Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation 50
2.4 Σχολιασμός ποιοτικών και ποσοτικών αποτελεσμάτων διυλιστηριακών συστατικών ανάμιξης 57
2.5 Παρασκευή δειγμάτων βενζίνης 58
2.6 Πειραματική διαδικασία ανοχής νερού 59
2.7 Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης, ETBE και TAEE 61
2.8 Διαγράμματα αποτελεσμάτων ανοχής νερού 63

2.8.1 Παράθεση διαγραμμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα των αιθέρων 64
2.8.2 Προσθήκη αιθέρων σχολιασμός 67
2.9 Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης 68
2.9.1 Διαγράμματα αποτελεσμάτων ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης 69
2.9.2 Προσθήκη αιθανόλης σχολιασμός 70
2.9.3 Προσθήκη αιθανόλης σε δείγματα βενζίνης παρουσία ETBE και TAEE 73
2.9.4 Αποτελέσματα βενζίνης LOW RON στην ανοχή νερού 76
2.9.5 Αποτελέσματα βενζίνης HIGH RON στην ανοχή νερού 77
2.9.6 Αποτελέσματα βενζίνης LOW και HIGH RON στην ανοχή νερού 77
2.10 Επίδραση θερμοκρασίας στην ανοχή νερού 78
2.10.1 Παρασκευή δειγμάτων για έλεγχο της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανοχή νερού 78
2.10.2 Πειραματική διαδικασία 78
2.10.3 Πειραματικά δεδομένα 79
2.11 Σχολιασμός αποτελεσμάτων 79
2.12 Συμπεράσματα 80
Ευρετήριο πινάκων 83
Ευρετήριο εικόνων 84
Ευρετήριο διαγραμμάτων 84
Bibliography 86

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Αργό πετρέλαιο

Το αργό πετρέλαιο είναι ένα ορυκτό που περιέχει μίγμα αερίων, μίγμα υγρών με πολύ παχύρευστη σύσταση. Κυρίως αποτελείται από υδρογονάνθρακες (C_1-C_{40}). Οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο είναι οι παραφινικοί, ναφθενικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως και ασφαλτικές ενώσεις. Επιπλέον, περιέχονται ενώσεις θείου, οξυγόνου ,αζώτου και ίχνη μεταλλικών ενώσεων και νερού. Η σύσταση μπορεί να ποικίλει και αυτό οφείλεται στην τοποθεσία του κοιτάσματος, την ηλικία του κοιτάσματος και το βάθος της εξόρυξης. Τα όρια στα οποία κυμαίνονται τα διάφορα συστατικά παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα. (1) (2)

Πίνακας 1: Συστατικά πετρελαίου (1)

Συστατικό	Όρια (%)
Άνθρακας	84-87
Υδρογόνο	12-14
Άζωτο	0,1-2
Θείο	0,1-8
Οξυγόνο	1
Μέταλλα (Fe,V,Ni κλπ)	<1000ppm

Το πετρέλαιο μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με την περιεκτικότητα του σε άσφαλτο και παραφίνες:

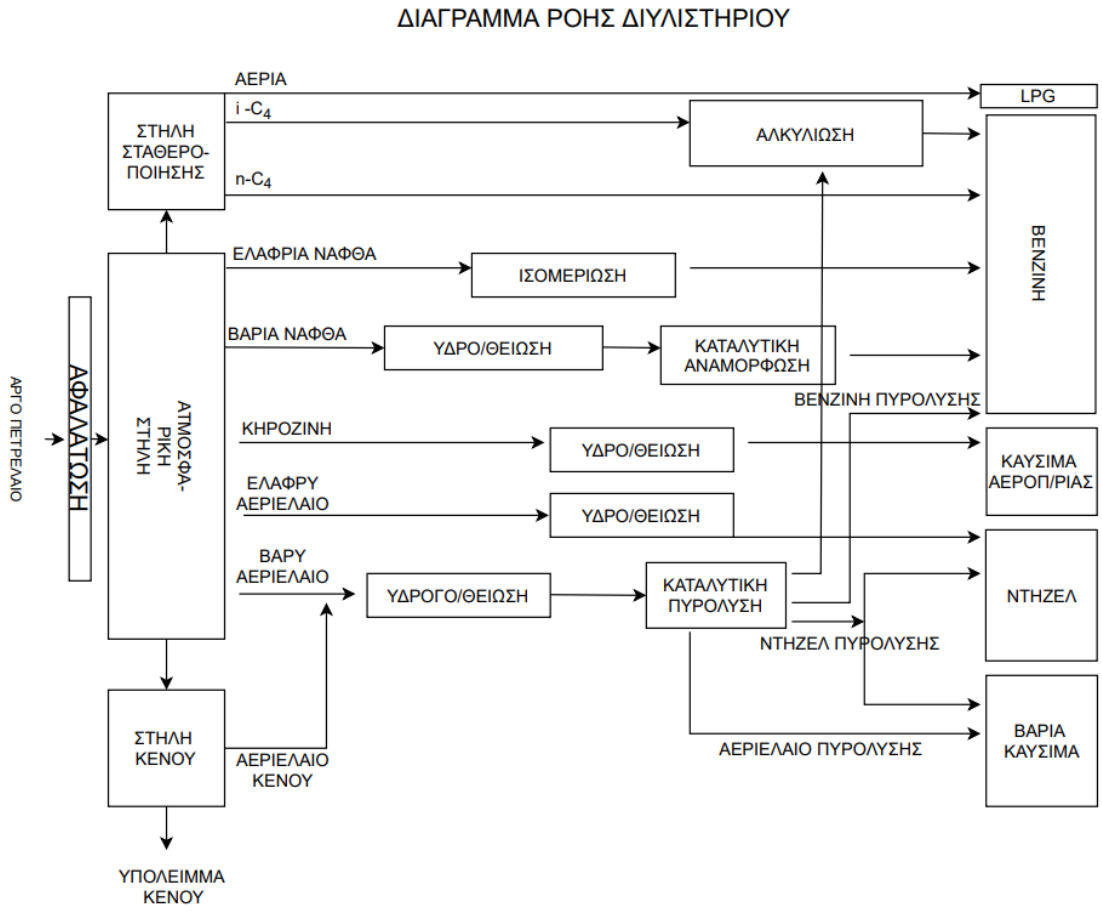
- Πετρέλαια παραφινικής βάσης
- Πετρέλαια ασφαλτούχου βάσης
- Πετρέλαια μικτής βάσης

(1)

1.1.1 Εξόρυξη και διύλιση αργού πετρελαίου

Για να αξιοποιηθεί το αργό πετρέλαιο πρέπει να υποστεί φυσικές διεργασίες διαχωρισμού και χημικές διεργασίες μετατροπής για παρασκευή νέων προϊόντων και τέλος ακολουθεί ο εξευγενισμός των τελικών προϊόντων. Αρχικά μόλις γίνει η εξόρυξη θα πρέπει να απομακρυνθεί το νερό και άλλα αέρια που περιέχονται σε αυτό. Μερικές φυσικές διεργασίες διύλισης είναι η ατμοσφαιρική απόσταξη, χημικές διεργασίες όπως η καταλυτική πυρόλυση, ο ισομερισμός , η αναμόρφωση , η αλκυλίωση και ο διμερισμός-πολυμερισμός. (1) (2)

Συνοπτικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου



Εικόνα 1 : Συνοπτικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου (2)

Μετά την πρώτη επεξεργασία που αφορά την απομάκρυνση του νερού και των διαλυμένων αλάτων, η τροφοδοσία οδηγείται στις στήλες απόσταξης, αρχικά στον πύργο ατμοσφαιρικής απόσταξης. Το υπόλειμμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης οδηγείται στην απόσταξη υπό κενό για να διαχωριστεί σε κλάσματα ανάλογα με το μοριακό βάρος και τα σημεία ζέσεως των συστατικών του. Ακολούθως το προϊόντα όπως νάφθα, κηροζίνη, αεριέλαιο οδηγούνται σε μονάδες μετατροπής τους σε υγρά και αέρια προϊόντα όπως υγραέρια-LPG, βενζίνη, καύσιμα αεροπορίας, ντίζελ και βαρύτερα καύσιμα. (2)

1.2 Διεργασίες αργού πετρελαίου

1.2.1 Ατμοσφαιρική απόσταξη

Ο αρχικός διαχωρισμός του αργού πετρελαίου σε προϊόντα βασίζεται στην απόσταξη του πετρελαίου σε κλάσματα συγκεκριμένων θερμοκρασιών. Με την ατμοσφαιρική απόσταξη γίνεται διαχωρισμός του πετρελαίου σε κλάσματα διαφορετικού μοριακού βάρους εκμεταλλευόμενοι το διαφορετικό σημείο ζέσης που παρουσιάζει το κάθε κλάσμα. Τα

προϊόντα της ατμοσφαιρικής απόσταξης είναι αέρια (μεθάνιο, αιθάνιο ,προπάνιο), ελαφριά κλάσματα (νάφθα) , μέσα κλάσματα (ντήζελ) και υπόλειμμα απόσταξης (μαζούτ). (1)

1.2.2 Καταλυτική πυρόλυση

Είναι μια από τις παλαιότερες και βασικότερη θερμική μέθοδος στην πετρελαιοβιομηχανία με σκοπό την αναβάθμιση της βενζίνης. Πρόκειται για μια δευτερογενή διεργασία διύλισης για κλάσματα πετρελαίου με υψηλό σημείο βρασμού που αποτελούνται από υδρογονανθρακικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους τα οποία μετατρέπονται σε κλάσματα όπως βενζίνη, ντίζελ και υγραέριο.

Η παρουσία του καταλύτη συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης σε συστατικά κατάλληλα για τη παραγωγή βενζίνης με ικανοποιητικό αριθμό οκτανίου. Η παρουσία καταλύτη δεν επιτρέπει την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων όπως βανάδιο (V), νικέλιο (Ni), σίδηρος (Fe) και νάτριο (Na) στην τροφοδοσία γιατί συμβάλλουν αρνητικά, επηρεάζοντας την δομή του αλλά και την απόδοση. Επίσης, η παρουσία μετάλλων μπορεί να επιφέρει οικονομικές απώλειες αφού μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στην κατανομή των προϊόντων στις αντιδράσεις της FCC.

Είναι σημαντικό να ανφέρουμε ότι ο καταλύτης δίνει προϊόντα μεγαλύτερης σταθερότητας αφού δεν ευνοείται ο σχηματισμός διολεφινών. Η λειτουργία της διεργασίας αυτής είναι ένα κλάσμα υψηλού σημείου ζέσεως όπως προαναφέρθηκε, θερμαίνεται σε θερμοκρασία που ξεπερνά το σημείο αυτό σε κενό ή αδρανή ατμόσφαιρα, η οποία οδηγεί στην διάσπαση των μεγάλων μορίων σε μικρότερα (χαμηλότερο σημείο ζέσεως) όπου παράλληλα παράγεται άνθρακας (κοκ) ο οποίος εναποτίθεται στον πορώδες καταλύτη. Με λίγα λόγια, κατά την καταλυτική πυρόλυση, μεγάλες παραφινικές αλυσίδες υδρογονανθράκων διασπώνται σε μικρότερες παραφίνες ή σε ναφθένια (κυκλοαλκάνια) και διακλαδισμένα αλκάνια και αλκένια. Ακολούθως, διασπώνται σε μικρότερα γραμμικά αλκένια ή διακλαδισμένα με ενδεχόμενη παραγωγή αρωματικών ενώσεων. (3) (1)

Αντιδράσεις καταλυτικής πυρόλυσης

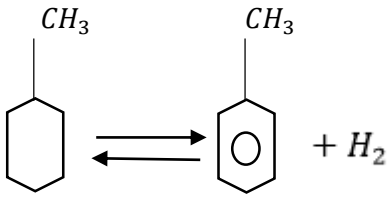
Κατά την διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις

1. Σχάση μορίου

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_3CH_3 = CH_2$$

2. Αφυδρογόνωση παραφινών και ναφθενίων

$$RCH_2CH_3 \leftrightarrow RCH = CH_2 + H_2$$



3. Ισομερισμός ολεφινών

$$CH_3CH_2CH = CH_3CH = CHCH_3$$

4. Πολυμερισμός ολεφινών

$$2CH_3CH_2CH = CH_2 \leftrightarrow CH_3CCH_2CH(CH_3) = CH(CH_3)$$

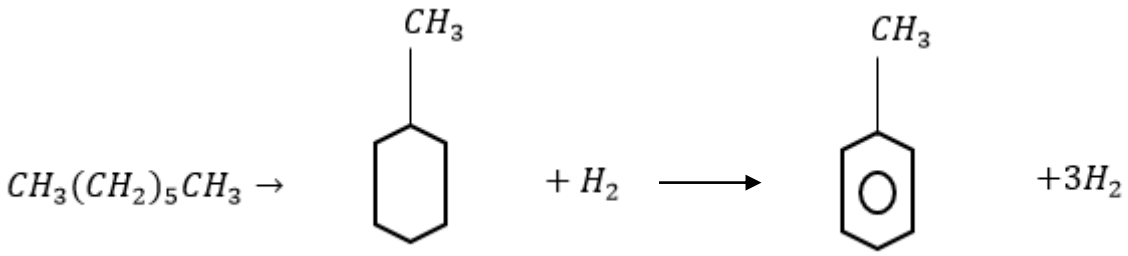
5. Περαιτέρω αφυδρογόνωση ολεφινών

$$CH_3CH_2CH = CH_2 \leftrightarrow CH_2 = CHCH = CH_2 + H_2$$

6. Υδρογόνωση ολεφινών

$$CH_3CH_2CH = CH_2 + H_2 \leftrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_3$$

7. Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών



(1)

Λειτουργία καταλυτικής πυρόλυσης

Η διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης εκτελείται σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης σε θερμοκρασία περίπου 500 °C. Ο καταλύτης κυρίως αποτελείται από πορώδες ζεόλιθο. Η κλίνη του καταλύτη στον αντιδραστήρα βρίσκεται σε κατάσταση ρευστοαιώρησης, έτσι προκύπτει και το όνομα καταλυτική πυρόλυση με ρευστοαιώρηση (Fluid Catalytic Cracking - FCC). (2) (1)

1.2.3 Ισομερισμός

Η διαδικασία ισομερισμού θεωρείται μια απλή και οικονομική λύση για την παραγωγή καθαρής βενζίνης με υψηλό αριθμό οκτανίου. Είναι μια καταλυτική διεργασία χημικής μετατροπής που μετατρέπει τις ευθείες αλυσίδες παραφίνης, οι οποίες είναι δύσκολο να συμπεριληφθούν στη σύνθεση βενζίνης γιατί έχουν χαμηλό αριθμό οκτανίου, σε διακλαδισμένες παραφίνες υψηλότερου αριθμού οκτανίου. Η παρουσία καταλύτη αποτρέπει τις παράπλευρες αντιδράσεις όπως η διάσπαση και ο σχηματισμός ολεφινών. Η

διεργασία του ισομερισμού εφαρμόζεται για την αναβάθμιση της ελαφριάς νάφθας που δεν μπορεί να αναμορφωθεί. Ο καταλυτικός ισομερισμός των μιγμάτων πεντανίων και εξανίων, διεξάγεται συνήθως σε σταθερή κλίνη χρησιμοποιώντας υδρογόνο, που ελαχιστοποιεί τις αντιδράσεις υδρογονοπυρόλυσης αλλά ενισχύει τις αντιδράσεις ισομερισμού. Αποτελείται από ένα ή δύο αντιδραστήρες σε σειρά και ο καθένας έχει ίσο όγκο όξινου καταλύτη (συνίσταται χλωριούχος άργυρος που ενεργοποιείται με άνυδρο υδροχλώριο σε φορέα αλούμινα) και η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή ή στην αέρια φάση σύμφωνα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται στο σύστημα. Ο αριθμός οκτανίου του παραγόμενου ισομερισμού, εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα. Οι αντιδράσεις ισομερισμού υδρογονανθράκων είναι αναστρέψιμες αντιδράσεις και η μετατροπή ισορροπίας των n-παραφινών αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. (1) (4)

Αντιδράσεις ισομερισμού

Κατά την διεργασία του ισομερισμού πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις

$$CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

$$CH_3(CH_2)_3CH_3 \rightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

(1)

Λειτουργία διεργασίας ισομερισμού

Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τον ισομερισμό είναι πίεση γύρω στα 20 atm και θερμοκρασία 180 °C με 400 °C. Η τροφοδοσία ξηραίνεται, θερμαίνεται και αναμιγνύεται με αέριο υδροχλώριο και εισάγεται στον αντιδραστήρα. Το προϊόν της αντίδρασης διαχωρίζεται από το υδροχλώριο το οποίο ανακυκλώνεται και οδηγείται σε στήλη κλασμάτωσης, όπου διαχωρίζονται οι ισοπαραφίνες που αποτελούν το τελικό προϊόν από τις κανονικές παραφίνες που ανακυκλώνονται στην τροφοδοσία. (1)

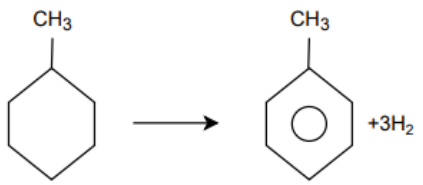
1.2.4 Αναμόρφωση

Η νάφθα που αποτελεί προϊόν της ατμοσφαιρικής απόσταξης έχει χαμηλό αριθμό οκτανίου και αυτό οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό παραφινικών ενώσεων. Επομένως με την καταλυτική αναμόρφωση οι παραφίνες και τα ναφθένια μετατρέπονται σε αρωματικά μέσω αντιδράσεις κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης. Η διεργασία της αναμόρφωσης αναβαθμίζει την νάφθα χαμηλού οκτανίου χωρίς να αλλάζει το εύρος του σημείου βρασμού. Η νάφθα είναι ένα κλάσμα πετρελαίου, συνήθως αποτελεί το 15-30% του αργού πετρελαίου. Αποτελείται από μόρια υδρογονάνθρακα με 5-12 άτομα άνθρακα, κυρίως παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικές ενώσεις. Υπάρχουν επίσης άλλα συστατικά όπως το θείο, το άζωτο, το οξυγόνο, το νερό, το αλάτι και ορισμένα συστατικά που περιέχουν μέταλλα όπως το βανάδιο, το νικέλιο και το νάτριο. Η παρουσία θείου και μετάλλων δηλητηριάζει τον καταλύτη. Το προϊόν την καταλυτικής αναμόρφωσης περιέχει αρωματικά (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο). Ένα άλλο πολύτιμο παραπροϊόν της διεργασίας αυτής είναι το υδρογόνο το οποίο καταναλώνεται στις άλλες διεργασίες που απαιτούν υδρογόνο (υδρογονοπυρόλυση). Ο καταλύτης στην αναμόρφωση είναι πλατίνα σε φορέα αλούμινα

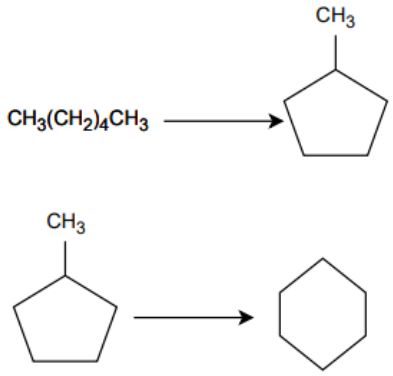
(όξινο περιβάλλον). Η παρουσία μετάλλου καταλύει τις αντιδράσεις υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης και το όξινο περιβάλλον προάγει τις αντιδράσεις ισομερισμού και κυκλοποίησης. Η πρώτη σύνθεση του καταλύτη αναμόρφωσης της νάφθας αποτελούνταν από μονομεταλλική πλατίνα που υποβαλλόταν πάνω από χλωριούχο αλουμίνα όπως αναφέρθηκε, όμως για να επιβραδυνθεί η απόθεση κοκ στον καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν υψηλές πιέσεις υδρογόνου (εφαρμόζονται πιέσεις 10 - 20 atm), οι οποίες θερμοδυναμικά δεν είναι ευνοϊκές. Η ανάπτυξη διμεταλλικών καταλυτών επέτρεψε σε αυτή την περίσσεια υδρογόνου να μειωθεί σημαντικά και βελτίωσε την απόδοση του καταλύτη. Η τροφοδοσία επηρεάζει το παραγόμενο προϊόν ως προς τον αριθμό οκτανίου, οι ναφθενικες νάφθες δίνουν προϊόν μεγαλύτερου αριθμού οκτανίου σε αντίθεση με την παραφινική νάφθα. Κατά την διεργασία της αναμόρφωσης τα συστατικά της ελαφριάς νάφθας δεν μπορούν να αναμορφωθούν ή παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα όπως βενζόλιο. Η θερμοκρασία της διεργασίας που εφαρμόζεται είναι 500 °C , η θερμοκρασία που επικρατεί αντικατοπτρίζει την απόδοση – λειτουργικότητα του καταλύτη. Με την πάροδο του χρόνου η θερμοκρασία μειώνεται αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η ενεργότητα του καταλύτη φθίνει λόγω εναπόθεσης κοκ, η αντιμετώπιση της αλλαγής αυτής γίνεται μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας εισόδου. (1) (5)

Αντιδράσεις αναμόρφωσης

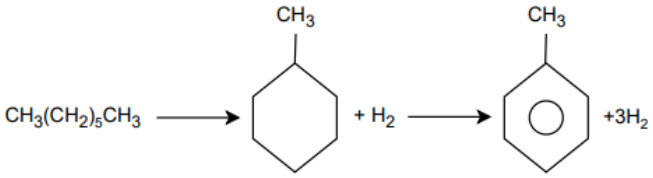
Αφυδρογόνωση ναφθενίων προς αρωματικα και υδρογόνο



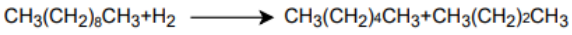
Ισομερισμός κανονικών παραφινών και ναφθενίων



Αφυδρογονοκυκλίωση παραφινών προς αρωματικά



Υδρογονοπυρόλυση



(1)

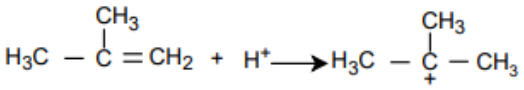
1.2.5 Αλκυλίωση

Η καταλυτική διεργασία της αλκυλίωσης εφαρμόζεται για την παραγωγή προϊόντος υψηλού αριθμού οκτανίου. Οι ολεφίνες προέρχονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (υψηλή συγκέντρωση των ισομερών C 2 , C 4 , & C 5 , ολεφινών, παραφινών) και πρόκειται συνήθως για μίγμα προπενίων και βουτενίων. Ο μηχανισμός αντίδρασης για διεργασίες αλκυλίωσης

περιλαμβάνει το σχηματισμό μιας μακράς αλυσίδας υψηλής διακλάδωσης ισοπαραφίνης με αντίδραση μιας αλκυλομάδας (ισοβουτάνιο) με μια ελαφριά ολεφίνη (κυρίως βουτυλένιο), που παράγει μια βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου. Χρησιμοποιώντας προπυλένιο και ισοβουτένιο ως πρώτες ύλες, η αλκυλίωση παρέχει ένα μείγμα ισομερών διμεθυλοπεντανίου (2, 2 έως 2,4). Το βουτυλένιο είναι η προτιμώμενη ολεφίνη καθώς οδηγεί στο υψηλότερο RON (περίπου 93-95) σε σύγκριση με το προπυλένιο (περίπου 89-92). Αυτή η αντίδραση καταναλώνει υψηλή ποσότητα προπυλενίου και ανόργανων οξέων όπως υδροφθορικό οξύ (μπορεί να αλκυλιώσει C_3 και C_5 ολεφίνες) ή θειικό οξύ (μπορεί να αλκυλιώσει C_4 ολεφίνες) που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στην αντίδραση. Η αντίδραση αλκυλίωσης ξεκινά με την ενεργοποίηση του αλκενίου χρησιμοποιώντας ανόργανα οξέα ως καταλύτες. (1) (6) (7)

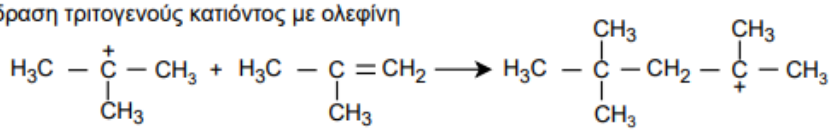
Αντιδράσεις αλκυλίωσης

Σχηματισμός τριτοταγούς κατιόντος:

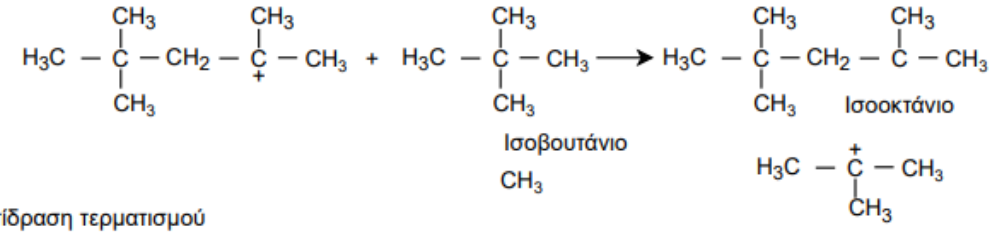


Ισοβουτυλένιο

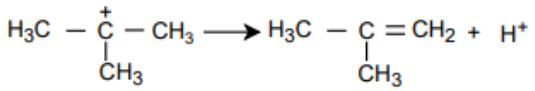
Αντίδραση τριτογενούς κατιόντος με ολεφίνη



Σχηματισμός ισοοκτάνιου



Αντίδραση τερματισμού



(8)

Λειτουργία αλκυλίωσης

Κατά την διεργασία της αλκυλίωσης επικρατούν υψηλές πιέσεις 200 atm. Η θερμοκρασία διαφοροποιείται ανάλογος του καταλύτη που χρησιμοποιήται. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι θειικό οξύ (H_2SO_4) η θερμοκρασία είναι 10-20 °C, απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία γιατί σε υψηλότερη θερμοκρασία παρατηρείται σχηματισμός πίσσας λόγω αντιδράσεων οξείδωσης-αναγωγής. Η χαμηλή θερμοκρασία αυξάνει τον αριθμό οκτανίου και μειώνει τις απαιτήσεις σε οξύ (H_2SO_4)όμως χρειάζεται υψηλότερη επένδυση ψύξης και λειτουργικό κόστος. Για υδροφθορικό οξύ (HF) η θερμοκρασία είναι υψηλότερη 38°C.

Απαιτείται ειδικό υλικό κατασκευής γιατί το HF είναι πολύ διαβρωτικό και διαδικασία με HF είναι ευνοϊκή για μικρές εγκαταστάσεις, για μεγάλες εγκαταστάσεις χρησιμοποιείται καταλυτική διεργασία H_2SO_4. Ορισμένες περιβαλλοντικές ανησυχίες θα προκαλέσουν αυξανόμενα προβλήματα στις νέες εγκαταστάσεις που βασίζονται στις παραπάνω τεχνολογίες γιατί το υδροφθορικό οξύ θα πρέπει να αποκλειστεί για εγκαταστάσεις σε κατοικημένες περιοχές λόγω της εξαιρετικής τοξικότητάς του, ενώ το θειικό οξύ είναι εξαιρετικά διαβρωτικό και παράγει τεράστιες ποσότητες όξινης λάσπης δύσκολο να απορριφθεί. (1) (8)

1.2.6 Διμερισμός

Κατά την διεργασία του διμερισμού το προπυλένιο και τα βουτένια μπορούν να ολιγομεριστούν - πολυμεριστούν για να σχηματίσουν ένα προϊόν υψηλού αριθμού οκτανίου. Το προϊόν είναι ολεφινικό (97 RON και 83 MON). Τυπικοί καταλύτες διμερισμού (πολυμερισμού) είναι όξινοι καταλύτες όπως φωσφορικό οξύ σε ένα αδρανές υπόστρωμα. Κατά κύριο λόγω επεξεργάζονται ελαφριές ολεφίνες που είναι τα βουτένια που περιέχουν ποσοστά ισοβουτενίου και προπυλενίου. Ο διμερισμός ισοβουτενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί στην υγρή φάση με όξινους καταλύτες. Απαιτείται έλεγχος της θερμοκρασίας της αντίδρασης για να αποτραπεί η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ενώσεων πέρα από τα διμερή, δηλαδή ολιγομερή. Το προπυλένιο δίνει κυρίως τριμερή (C_9) με μόνο 10% μετατροπή σε διμερή (C_6).Η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξαιρετικά εξώθερμη και η θερμοκρασία ελέγχεται είτε με έγχυση ψυχρού προπανίου είτε με παραγωγή ατμού. Το προπάνιο και το βουτάνιο στην τροφοδοσία δρουν ως αραιωτικά για τον έλεγχο του ρυθμού αντίδρασης και του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας. (9)

1.3 Παρασκευή βενζινών

Η παραγωγή βενζινών επιτυγχάνεται με την ανάμιξη προϊόντων που προέρχονται από διάφορες διεργασίες. Οι βενζίνες αποτελούνται από μίγματα υδρογονανθράκων (C_4 εως C_{12}) τα οποία έχουν όρια απόσταξης από 30 μέχρι 210 ◦C.

Τα επι μέρους προϊόντα προέρχονται από μονάδες μετατροπής και ατμοσφαιρικής απόσταξης σε μικρότερο ποσοστό. Οι αναλογίες που επιλέγονται διαμορφώνονται ανάλογα με τις προδιαγραφές που επιβάλλονται σε συνδυασμό με τις απατήσεις των μηχανών εσωτερικής καύσεις των οχημάτων. Οι προδιαγραφές βενζινών καθορίζονται από ευρωπαϊκές επιτροπές με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος από τις εκπομπές καυσαερίων. Όμως η πραγματική πρόκληση σε ένα διυλιστήριο δεν είναι η τήρηση των προδιαγραφών αλλά η αξιοποίηση όλων των κλασμάτων που παράχθηκαν κατά τις διάφορες διεργασίες.

Η βενζίνη ως τελικό προϊόν πριν από την διάθεση της στην αγορά χρωματίζεται ανάλογα με τον αριθμό οκτανίου (95 ή 98) αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη αδρανών χρωστικών ουσιών για την προστασία του καταναλωτή.

Η νάφθα που προέρχεται από την ατμοσφαιρική απόσταξη έχει πολύ χαμηλή αντικροτική ικανότητα, επομένως το ποσοστό την νάφθας της ατμοσφαιρικής απόσταξης που προστίθεται στην βενζίνη είναι πολύ μικρό και αυτή η προσθήκη γίνεται για να αποκτίσει το καύσιμο την απαιτούμενη πτητική ικανότητα. Επίσης αν και το βουτάνιο έχει πολύ καλό αριθμό οκτανίου αποφεύγεται η χρήση του κατά τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω της υψηλής τάσης ατμών.

Τα προϊόντα της καταλυτικής πυρόλυσης μπορούν εύκολα να αντικαταστήσουν σε μεγάλο βαθμό τα προϊόντα της αναμόρφωσης ως προς την αντικροτική ικανότητα. Όμως μειονεκτούν στην περιεκτικότητα σε ολεφίνες, οι οποίες είναι ασταθείς ενώσεις με αυξημένη τάση για συμπύκνωση, πολυμερισμό και δημιουργία αδιάλυτων κομμιωδών ενώσεων. Επομένως η αυξημένη χρήση πυρολυτικών προϊόντων επηρεάζει την παραγωγή βενζίνης υψηλής σταθερότητας.

Τα κλάσματα της αναμόρφωσης χαρακτηρίζονται από την καλή αντικροτική ικανότητα και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου. Η αυξημένη περιεκτικότητα αρωματικών ενώσεων στα κλάσματα της αναμόρφωσης συμβάλλει αρνητικά στο ποσοστό προσθήκης του, λόγω της τοξικότητας (βενζόλιο) και των υψηλότερων εκπομπών κατά τη χρήση του στους κινητήρες.

Τα προϊόντα της διεργασίας της αλκυλίωσης αλλά και της διεργασίας του ισομερισμού συμβάλλουν στην παραγωγή βενζίνης με καλή αντικροτική ικανότητα και σταθερότητα. Τα συγκεκριμένα προϊόντα αποτελούνται από παραφίνες κυρίως όπου με τη χρήση τους περιορίζεται και η περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε αρωματικά.

1.4 Ιδιότητες βενζινών

Η βενζίνη αποτελεί ένα μίγμα πολλών συστατικών και το κάθε ένα συστατικό έχει τις δικές τους ιδιότητες. Μερικές ιδιότητες θα αναλυθούν στην συνέχεια.

1.4.1 Αντικροτικότητα των βενζινών

Πρόκειται για την βασικότερη ιδιότητα των βενζινών η οποία εξαρτάται από το είδος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στο καύσιμο. Οι κατηγορίες οργανικών ενώσεων κατατάσσονται ως εξής σύμφωνα με την αντικροτικότητα, τα αρωματικά, τις ίσοπαραφίνες, τα ναφθένια και τις ολεφινες. (1)

Αντικροτικότητα παραφινικών ενώσεων

Η αύξηση του μεγέθους του μορίου οδηγεί στην μείωση της αντικροτικότητας. Οι παραφίνες που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ήττα είναι αυτές που είναι διακλαδισμένες και συντακτικά συμπαγής, σε αντίθεση με τις λιγότερο διακλαδισμένες και ευθείας αλυσίδας ισομερείς τους. Επιπρόσθετα η παρουσία μεθυλίου στις διακλαδώσεις αυξάνει τον αριθμό οκτανίου έναντι αλλού αλκυλίου. (1)

Αντικροτικότητα ολεφινων

Επηρεάζεται από το βαθμό διακλάδωσης τους. Όταν πρόκειται για ισομερείς ολεφίνες, αυτές με τη μεγαλύτερη κυρία αλυσίδα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη αντικροτικότητα. Όταν αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας αυξάνεται και ο αριθμός οκτανίου. Τέλος στις διολεφίνες οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τους διαδοχικούς ή τους μεμονωμένους δεσμούς. (1)

Αντικροτικότητα ναφθενίων

Τα ναφθένια έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τις παραφίνες. Μείωση της αντικροτικότητας παρατηρείται με την αύξηση του μέγεθος του δακτυλίου. Επιπλέον μείωση της αντικροτικότητας παρατηρείται με την προσθήκη πλευρικής αλυσίδας, και μάλιστα τόσο περισσότερο όσο μικρότερος είναι ο βαθμός της διακλάδωσης. Υψηλή αντικροτικότητα εμφανίζεται στα ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα του δακτυλίου. Όσον αφορά τον αριθμό οκτανίου, αύξηση του μήκους του υποκατάστατη στο αρωματικό δακτύλιο μειώνει τον αριθμό οκτανίου. Ενώ με αύξηση του βαθμού στις διακλαδώσεις του υποκαταστάτη αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. (1)

1.4.2 Απόσταξη βενζινών

Η μέθοδος η οποία εφαρμόζεται για την απόσταξη βενζινών είναι η EN ISO 3405 (ASTM D-86). Με τη μέθοδο αυτή η κλασμάτωση που επιτυγχάνεται αντιστοιχεί σε μία θεωρητική βαθμίδα. Η διαδικασία η οποία εφαρμόζεται είναι η εξής 100 ml από το καύσιμο θερμαίνεται στις συνθήκες που προσδιορίζονται από τη μέθοδο και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζεται συγκεκριμένη ποσότητα καυσίμου. Με τη μέτρηση του ποσοστού το οποίο έχει αποσταχθεί μπορεί να βρεθεί και το ποσοστό το οποίο έχει εξατμιστεί. Μπορεί να παρατηρείται σχηματική διαφοροποίηση μεταξύ των καμπυλών αποστάξης και αυτό οφείλεται στην σύσταση της εκάστοτε βενζίνης. Υπάρχει περίπτωση η βενζίνη να περιέχει συστατικά που αποστάζουν σε μία στενή περιοχή οπότε η καμπύλη απόσταξης θα έχει πεπλατυσμένη μορφή. Μπορεί όμως να περιέχει σε μεγάλο ποσοστό συστατικά με χαμηλή πτητικότητα και συστατικά με υψηλή πηκτικότητα, οπότε η καμπύλη παρουσιάζει απότομη αύξηση στο μέσο περίπου της. Η συμπεριφορά τέτοιων βενζινών που εμφανίζουν τέτοιες μη τυπικές καμπύλες απόσταξης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από αυτή των τυπικών βενζινών. Η μετωπική πτητικότητα μιας βενζίνης, δηλαδή τα συστατικά που έχουν σημεία βρασμού μέχρι τους 70 βαθμούς κελσίου επηρεάζει την ΄ευκολία’ κίνησης ενός κινητήρα καθώς και τυχόν προβλήματα ατμόφραξης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες. Η πτητικότητα του μέσου κλάσματος επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και το χρόνο θέρμανσης του κινητήρα. Επηρεάζει επιπλέον και την τάση για σχηματισμό πάγου στον εξαεριωτή σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής υγρασίας. Η πτητικότητα ουράς περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλά σημεία βρασμού, συστατικά που έχουν υψηλό θερμικό περιεχόμενο επηρεάζουν την οικονομία του καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. Επίσης μερικά από αυτά τα συστατικά να μην κάνουν πλήρη καύση και να αυξήσουν τις αποθέσεις στο θάλαμο καύσης. (1)

1.4.3 Τάση ατμών

Ο τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών της βενζίνης είναι με τη μέθοδο ASTM D-323 στην οποία ο λόγος ατμών υγρού είναι 4 προς 1 σε θερμοκρασία 37,8 βαθμούς κελσίου. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι το δείγμα αφού έχει ψυχθεί, τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα και συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο. Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό περιοδικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη του μανόμετρου και αναφέρεται σαν την τάση ατμών. (1)

1.4.4 Λόγος ατμών υγρού

Με τον λόγω ατμών υγρού προσδιορίζεται ο όγκος της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο σκοπός της μέτρησης αυτής είναι για την ατμόφραξη, δηλαδή όταν έχουμε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας από το περιβάλλον. (1)

1.4.5 Πυκνότητα

Πυκνότητα ενός καυσίμου είναι η μάζα ενός συγκεκριμένου όγκου καυσίμου προς τον όγκο αυτό, η μέθοδος η οποία εφαρμόζεται για την μέτρηση της πυκνότητας είναι η EN ISO 3675 (ASTM D-1298). Η πυκνότητα μετριέται διότι το σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα με καύσιμο λειτουργεί στηριζόμενο σε ογκομετρική βάση, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η πυκνότητα να επηρεάζει την ποσότητα του καυσίμου που εισέρχεται κάθε φορά στο θάλαμο καύσης, μιας και η καύση είναι σε μαζική βάση. Συνηθίζεται οι βενζίνες να έχουν πυκνότητα μεταξύ των τιμών 0.72 με 0,78 γραμμάρια ανά ml. Η πυκνότητα δεν έχει μία συγκεκριμένη τιμή αλλά μία περιοχή τιμών γιατί εξαρτάται από τα συστατικά τα οποία αποτελούν τη βενζίνη. Συγκεκριμένα μόρια με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα η πυκνότητα μεταβάλλεται με τον ακόλουθο τρόπο παραφίνες < ολεφίνες < ναφθένια < αρωματικά. (1)

1.4.6 Σύσταση

Η σύστασή της βενζίνης καθορίζεται σύμφωνα με περιβαλλοντικά κριτήρια, επομένως η περιεκτικότητα των διαφόρων συστατικών που αποτελούν το μείγμα θα πρέπει να βρίσκονται σε συγκεκριμένα όρια. Με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας στις κατηγορίες υδρογονανθράκων μπορεί να γίνει εκτίμηση της τάσης της βενζίνης για σχηματισμό κομιωδών ουσιών και αποθέσεων. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της σύστασης είναι η ASTM D-1319 (EN15553). Προδιαγραφές θέτουν μέγιστα όρια περιεκτικότητας σε συγκεκριμένες κατηγορίες υδρογονανθράκων. Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο, μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες 35% κατά όγκο. Ο περιορισμός αυτός είναι για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και την μείωση της εκπομπής τοξικών αερίων που παράγονται κατά την καύση όπως το βενζόλιο. Το βενζόλιο είναι ένα συστατικό όπου η περιεκτικότητα του στα καυσαέρια πρέπει να είναι πολύ χαμηλή αφού πρόκειται για ένα τοξικό καυσαέριο. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές το βενζόλιο δεν πρέπει να ξεπερνά το 1% κατά όγκο. Ένας άλλος περιορισμός αφορά τους ολεφινικούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι δεν πρέπει να ξεπερνούν το 18% κατά όγκο. Αν και η ολεφινικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν καλύτερη αντικροτικότητα, δηλαδή έχουν βελτιωμένο αριθμό οκτανίου σε σχέση με τους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, υστερούν στο ότι είναι δραστικοί και λόγω της δραστικότητας αυτής

συμβάλλουν στο φαινόμενο της φωτοχημικής ρύπανσης. Επιπλέον οι ολεφινικοί υδρογονάνθρακες έχουν την τάση οξείδωσης και πολυμερισμού, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας της βενζίνης και το σχηματισμό ανεπιθύμητων κομιωδών ουσιών. (1)

1.4.7 Θείο

Το θείο βρίσκεται στην βενζίνη υπό τη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινών. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες λόγω του ότι είναι δύσοσμες και διαβρωτικές. Η διαδικασία η οποία απομακρύνει τις μερκαπτάνες είναι η διεργασία της γλύκανσης. Η περιεκτικότητα σε θείο στις βενζίνες έχει μέγιστη τιμή 10 μιλιγκράμ ανά κιλό. Το όριο ανεκτικότητας είναι πολύ μικρό γιατί το θείο κατά την διαδικασία της καύσης σχηματίζει αποθέσεις στο θάλαμο καύσης. Επιπλέον είναι επιβλαβές το καυσαέριο ως προς το περιβάλλον. Προσδιορισμός του θείου στην βενζίνη μπορεί να γίνει με φθορισμό στο υπεριώδες. (1)

1.4.8 Κομμιώδεις ουσίες

Πρόκειται για ουσίες οι οποίες παράγονται κατά την διαδικασία της οξείδωσης και τον πολυμερισμό των ολεφινών και διολεφινών και είναι συνήθως αδιάλυτες στο καύσιμο. Το ποσό έντονη είναι η τάση για σχηματισμό αποθέσεων στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα και στις βαλβίδες μπορεί να βρεθεί με τον προσδιορισμό τον κομμιωδών ουσιών με την μέθοδο EN ISO 6246 (ASTM D-382). (1)

1.4.9 Περιεκτικότητα σε νερό

Στην περίπτωση όπου παρατηρηθεί ελεύθερο νερό στην βενζίνη εντοπίζονται διαβρώσεις και φθορές στο σύστημα τροφοδοσίας, ακόμη μπορεί να σχηματιστεί πάγος στη δικλείδα του εξαεριωτή όταν επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα όμως στην περίπτωση όπου νερό ψεκάζεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες στο καύσιμο μίγμα υπάρχει μείωση της θερμοκρασίας του άκαυστου μείγματος αποτέλεσμα τον περιορισμό του χτυπήματος. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η διαλυτότητα του νερού στη βενζίνη. Η μέθοδος η οποία εφαρμόζεται για την μέτρηση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε νερό είναι EN ISO 12397 (ASTM D-6304). (1)

1.4.10 Διαλυτότητα στο νερό

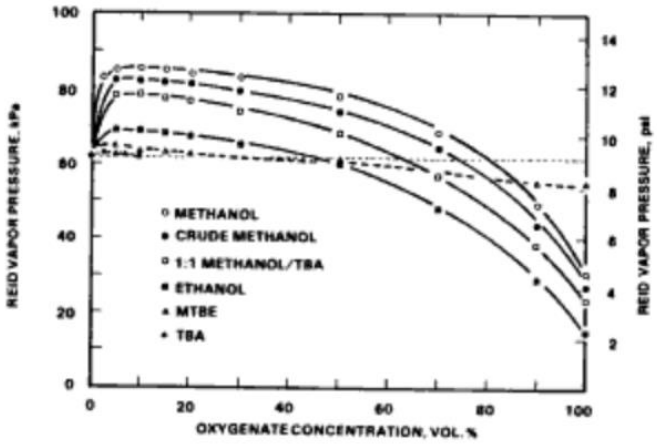
Όπως είναι γνωστό η αιθανόλη αλλά και η μεθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμες με το νερό και στην περίπτωση που έρθουν σε επαφή με το νερό απομακρύνονται από την βενζίνη. Στην περίπτωση όπου συμβεί αυτό δημιουργείται μία κάτω στιβάδα πλούσια σε αλκοόλη και μία πάνω στιβάδα βενζίνης. Ο διαχωρισμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης και μπορεί να τη θέσει εκτός προδιαγραφών. Η στιβάδα η οποία είναι πλούσια σε αιθανόλη και νερό έχει χαμηλότερη πυκνότητα από την βενζίνη και καταλαμβάνει τον πάτο της δεξαμενής καυσίμου. Στην περίπτωση όπου η δεξαμενή είναι οχήματος, το μείγμα νερού αιθανόλης εισέρχεται στον κινητήρα διακόπτοντας την λειτουργία του. Η ανοχή ενός μείγματος βενζίνης - αλκοόλης σε νερό εξαρτάται από την σύσταση της βενζίνης τη θερμοκρασία και την παρουσία ενος διαλύτη. Η μείωση της

θερμοκρασίας μειώνει την ανοχή του μίγματος σε νερό και η αύξηση της περιεκτικότητας της βενζίνης σε αρωματικά αυξάνει την ανοχή του σε νερό. Η παρουσία συνδιαλύτη έχει επίσης θετική επίδραση. (1)

1.4.11 Πτητικότητα

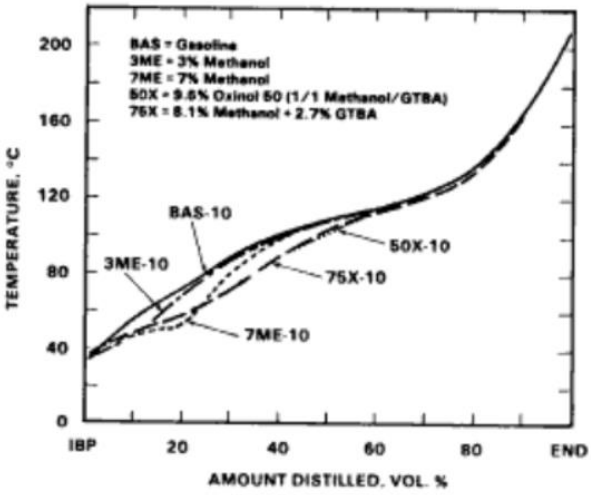
Η πτητικότητα βενζινών αποτελεί μία άλλη σημαντική ιδιότητα. Όπως έχει προαναφερθεί σε μία βενζίνη περιέχονται πάρα πολλές διαφορετικές ενώσεις επομένως δεν έχει ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού αλλά μπορεί να αναπαρασταθεί από μια καμπύλη στην οποία το αρχικό σημείο από το τελικό διαφέρει περίπου 170 βαθμούς κελσίου. Οι καμπύλες βρασμού παρουσιάζουν μία ομαλότητα και αυτό οφείλεται στο μεγάλο αριθμό συστατικών που περιέχονται στην βενζίνη.

Τα περισσότερα οξυγονούχα που προστίθενται στη βενζίνη έχουν την τάση να σχηματίζουν αζεότροπα με τους ελαφρούς υδρογονάνθρακες της βενζίνης, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η τάση ατμών. Συγκεκριμένα κατά την προσθήκη μεθανόλης, αυξάνεται η τάση ατμών του μίγματος κάνοντας έτσι απαγορευτική τη χρήση βουτανίου το οποίο έχει πολύ καλή αντικροτικότητα σαν συστατικό ανάμειξης για τη βενζίνη. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί προσθέτοντας συνδιαλύτη τ-βουτανόλη μαζί με μεθανόλη. Ακριβώς την αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζουν κάποιοι αιθέρες όπως το MTBE, μειώνουν την τάση ατμών της βενζίνης κάτι που διευκολύνει τη χρήση αυξημένης ποσότητας βουτανίου.



Εικόνα 2: Διάγραμμα τάσης ατμών συνάρτηση % κ.ο οξυγονούχου συστατικού [10]

Εκτός από την τάση ατμών, η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη μπορεί να μεταβάλει και την καμπύλη απόσταξης. Οι αλκοόλες έχουν την τάση να σχηματίσουν αζεότροπα με τα άλλα συστατικά του καυσίμου. Όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος της αλκοόλης, η επίδραση της γίνεται λιγότερο σημαντική και επηρεάζει ψηλότερα σημεία της καμπύλης αποστάσεις. Όμως οι αιθέρες πλεονεκτούν σε αυτό το κομμάτι αφού δεν επηρεάζουν κάποιο συγκεκριμένο τμήμα της καμπύλης απόσταξης. Ανάλογα με την σύσταση της βενζίνης και με τον τύπο αιθέρα που χρησιμοποιείτε μπορεί να συμβάλλει στη μετατροπή της βενζίνης σε λιγότερο ή περισσότερο πτητική.



Εικόνα 3: Καμπύλη απόσταξης [10]

Ο λόγος ατμών υγρού σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία αυξάνεται με τη χρήση αλκοολών. Αυτό είναι αναμενόμενο από τη στιγμή που ο σχηματισμός αζεότροπων (αλκοόλες με συστατικά της βενζίνης) μεταβάλλει τόσον την τάση ατμών όσο και την καμπύλη απόσταξης. (1)

1.4.12 Πυκνότητα

Η χρήση μερικών αλκοολών σαν συστατικά ανάμειξης έχει πολλές φορές καθοριστική επίδραση, καθώς ο όγκος του τελικού μίγματος μπορεί να είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των όγκων των αρχικών συστάσεων. Η πυκνότητα του τελικού μείγματος είναι μικρότερη από αυτήν που υπολογίζεται με γραμμική ανάμιξη. Αυτό το φαινόμενο δεν παρατηρείται στους αιθέρες. (1)

1.4.13 Σταθερότητα στην οξείδωση

Οι ολεφινικές ενώσεις παρουσιάζουν πολύ μικρή σταθερότητα σε σύγκριση με τις παράφινικες και αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφινικές ενώσεις προέρχονται από τις διεργασίες πυρόλυσης. Συγκεκριμένα, κατά την διεργασία της θερμικής πυρόλυσης παράγονται και διολεφίνες, οι οποίες οξειδώνονται γρήγορα και δίνουν αδιάλυτες κομμιώδεις ουσίες. Αυτό που διευκολύνει την οξείδωση είναι η παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων. Η οξείδωση μπορεί να καταληθεί από μέταλλα, άρα η παρουσία αυτών των μετάλλων στα διάφορα συστήματα του καυσίμου πρέπει να απουσιάζει. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση τη σταθερότητας στην οξείδωση των βενζινών είναι η EN ISO 7536 (ASTM D-525). (1)

1.4.14 Διαβρωτικότητα

Ο βαθμός διαβρωτικότηκοτητας καθορίζεται σύμφωνα με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε νερό, οξυγονούχα συστατικά, το είδος και την περιεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις καθώς και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα. Τα προβλήματα που μπορούν να παρατηρηθούν είναι η

φραγή φίλτρων, η φθορά εξαρτημάτων αλλά και καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης συστατικών του καυσίμου και σχηματισμό αποθέσεων. Η μέθοδος η οποία εφαρμόζεται για την ένδειξη της διαβρωτικότητας είναι η μέθοδος διάβρωσης χάλκινου ελάσματος EN ISO 2160 (ASTM D-130). (1)

1.4.15 Προδιαγραφές βενζινών της ελληνικής αγοράς

Μέγιστη τιμή οξυγόνου O : 3.7% m/m

Πίνακας 2: Πίνακας προδιαγραφών βενζίνης [1]

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΗ	95 RON	LRP	100 RON	ΜΕΘΟΔΟΣ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ 15 ^{0}C, kg/m3	720-775	720-775	790	EN ISO 3675 EN ISO 12185
ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ, KPa max				
α. Κλάση 1 : 1/5 ως 30/9	45-60			EN 13016-1
β. Κλάση 3 : 1/10 ως 30/4	50-80			
ΑΠΟΣΤΑΞΗ % v/v				
Ανάκτηση στους 70 ^{0}C (% v/v)				EN ISO 3405
α. Κλάση 1 : 1/5 ως 30/9	22-50			
β. Κλάση 3 : 1/10 ως 30/4	24-52			
Ανάκτηση στους 100 ^{0}C (% v/v)	46-72			
Ανάκτηση στους 150 ^{0}C (% v/v) max	75			
Τέλος απόσταξης (^{0}C) max	210			
Υπόλειμμα απόσταξης (% v/v) max	2			
Θείο (mg/kg) max	10			EN ISO 20846 EN ISO 20884
Μόλυβδος (mg/lt)	5			EN 237
Αριθμός οκτανίου min **RON** **MON**	95 85	96 85	100 87.5	EN 5164 EN 5136
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3h στους 50 ^{0}C) max	1			EN ISO 2160
Υπάρχοντα κομμιώδη (g/100 ml) max	5			EN ISO 6246
Οξειδωτική σταθερότητα (minute) min	360			EN ISO 7536
Βενζόλιο (% v/v) max	1			EN 238 EN13132 EN14517
Αρωματικά (% v/v) max	35			EN14517 EN 15553
Ολεφίνες (% v/v) max	18			EN14517 EN 15553
Κινιζαρίνη (mg/lt)	30			
Χρώμα	-	Πράσινο	-	

Οξυγόνο (% m/m) max	3.7	EN 1601 EN13132 EN 14517
Οξυγονούχο συστατικό (% m/m) max		
Μεθανόλη	3	EN 1601 EN 13132 EN 14517
Αιθανόλη	10	
Ισοπροπανόλη	12	
ι-Βουτανόλη	15	
τ-Βουτανόλη	15	
Αιθέρες (με 5 τουλάχιστον ατομα C)	22	
Λοιπά οξυγονούχα	15	

1.5 Οξυγονούχα συστατικά

Τα οξυγονούχα συστατικά είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα οξυγόνου στη μοριακή τους δομή. Περιλαμβάνουν διάφορες αλκοόλες, αιθέρες, εστέρες και ανθρακικά. Όταν εισήχθησαν οι καταλύτες για τη μείωση των εκπομπών του κινητήρα, προέκυψε το πρόβλημα της περιεκτικότητας σε μόλυβδο στη βενζίνη. Οι καταλύτες καταστρέφονται από τον μόλυβδο, γεγονός που συμβάλλει στην ταχύτατη απενεργοποίηση τους. Η αφαίρεση του μόλυβδου από την κανονική βενζίνη μειώνει σημαντικά τον αριθμό οκτανίου, επομένως έπρεπε να βρεθεί κάποιο άλλο πρόσθετο για να αυξήσει τον αριθμό οκτανίου βάση προδιαγραφών. Η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών στην βενζινών είναι απαραίτητη για την επίτευξη του επιθυμητού αριθμού οκτανίου. Τα οξυγονούχα πρόσθετα τα οποία χρησιμοποιούνται είναι αλκοόλες και αιθέρες. Συγκεκριμένα οι αλκοόλες είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγης βουτανόλη (TBA) και τα μίγματα τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο τριτοταγης βουτυλεθέρας (MTBE), ο τριτοταγης άμυλο μεθυλεθέρας (TAME), ο αιθυλο τριτοταγης βουτυλεθέρας (ETBE), ο τριτ-αμυλ αιθυλαιθέρας (TAEE) και τα μείγματα τους. Σε αυτό που πλεονεκτούν τα οξυγονούχα πρόσθετα είναι οι μειωμένες εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και η προέλευσή τους η οποία μπορεί να είναι από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Σε αυτό που μειονεκτούν τα οξυγονούχα συστατικά είναι ότι συμβάλλουν στην μείωση της θερμογόνου δύναμης, επομένως η προσθήκη θα πρέπει να βρίσκεται εντός καθορισμένων ορίων έτσι ώστε να μην υποβαθμίζεται το καύσιμο ως προς την ενεργειακή του απόδοση. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση επιτρέπεται η χρήση οξυγονούχων συστατικών όπου το σημείο ζέσης τους είναι κατώτερο από την προδιαγραφή του τελικού σημείο ζέσης των βενζινών. Οι αιθέρες θα πρέπει να περιέχουν περισσότερα από πέντε άτομα άνθρακα στο μόριο. Τα όρια τα οποία έχουν καθοριστεί είναι μέχρι 3% περιεκτικότητα σε αιθανόλη και μέχρι 15% σε περιεκτικότητα σε αιθέρα. Στις περιπτώσεις όπου δεν εφαρμοστούν οι περιορισμοί που αναφέρθηκαν, θα προκληθούν προβλήματα, όπως φθορές στα υλικά κατασκευής του συστήματος τροφοδοσίας λόγω της αυξημένης παρουσίας οξυγονούχων συστατικών. (1) (10)

Πίνακας 3: Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών (1) (10)

	EtOH	ETBE	TAEE
Μοριακός τύπος	C_2H_6O	$C_6H_{14}O$	$C_7H_{16}O$
	$CH_3{\cdot}CH_2OH$	$(CH_3)_3COCH_2CH_3$	$C_2H_5C(CH_3)_2OC_2H_5$
Μοριακό βάρος	46,07	102,2	116,2
Σημείο ζέσεως (K)	78,37	346	375
Πυκνότητα	0,794	0,746/0,736	0,761
Διαλυτότητα στο νερό	100	0,6	0,69
Τάση ατμών kPa	17,2	30,2	11,8
RON	112	112	115

1.5.1 Επίδραση οξυγονούχων

Η χρήση πρόσθετων όπως αιθανόλη, αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρας (ETBE) και τριτ-αμυλ αιθυλαιθέρας (TAEE) με υψηλό βαθμό καθαρότητας σε μείγματα βενζίνης, έχει παρουσιάσει καλά αποτελέσματα όσον αφορά την ποιότητα του καυσίμου. Τα πρόσθετα μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες όπως τη πυκνότητα, τη πτητικότητα, τον αριθμό οκτανίου, τη διαλυτότητα στο νερό αλλά και την ενθαλπίας καύσης. Σε συνδυασμό με τον τύπο του κινητήρα και τις συνθήκες λειτουργίας επηρεάζεται άμεσα η κατανάλωση καυσίμου και το επίπεδο των εκπομπών.

Η αιθανόλη είναι μείγμα υψηλότερου αριθμού οκτανίου από τους διακλαδισμένους αιθέρες. Είναι πολύ πιο πτητική από αυτούς επειδή σχηματίζει αζεότροπα ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στην βενζίνη, παρουσιάζοντας υψηλότερη τάση ατμών από τα μείγματα αιθέρων στη βενζίνη. Ο τριτοταγής αιθέρας πλεονεκτεί έναντι της αιθανόλης, όσον αφορά τη χαμηλή λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης, τη χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και την υψηλότερη ενθαλπία καύσης. Πέραν από την χρήση της αιθανόλης ως συστατικό ανάμιξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη δημιουργία διακλαδισμένων αιθέρων όπως ETBE και TAEE. (1)

Η βιομηχανική παραγωγή τριτ-αλκυλαιθέρων έχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα διυλιστήρια, λόγω της αναδιαμορφωμένης βενζίνης που λαμβάνεται σύμφωνα με τα πρότυπα που εφαρμόζονται στην Ευρώπη. Οι ασύμμετροι αιθέρες συντίθενται μέσω μιας αντίδρασης προσθήκης μεταξύ αλκοολών και τριτοταγών ολεφινών υψηλής δραστικότητας, υδρογονάνθρακες που προέρχονται από διεργασίες όπως η καταλυτική πυρόλυση. Το ETBE είναι ένα υποκατάστατο του μεθυλ-τριτ-βουτυλαιθέρα (MTBE), του οποίου η χρήση του έχει περιοριστεί λόγω της τοξικότητάς του και της μόλυνσης των υπόγειων υδάτων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι δύο κύριες οικογένειες οξυγονωμένων προσθέτων είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες είναι λιγότερο ελκυστικές επειδή έχουν αρκετά μειονεκτήματα. Είναι πολύ υδατοδιαλυτές και αυτό μπορεί να προκαλέσει προβλήματα διαχωρισμού φάσεων. Έχουν υψηλή πίεση ατμών Reid (RVP), η οποία μπορεί να οδηγήσει σε απόφραξη της ροής του καυσίμου λόγω αυξημένης τάσης ατμών. Είναι εξαιρετικά πτητικές αυξάνοντας τις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων. Έχουν υψηλή λανθάνουσα

θερμότητα εξάτμισης, η οποία εγείρει προβλήματα εκκίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά και κατά την οδήγηση. Από την άλλη πλευρά οι αιθέρες διατηρούν όλα τα οφέλη των αλκοολών χωρίς προβλήματα διαχωρισμού, δίνοντας υψηλό αριθμό οκτανίου, ενισχύοντας την καύση βενζίνης και μειώνοντας τις εκπομπές CO. (10) (11) (12)

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καυσίμων υψηλής απόδοσης για κινητήρες κύκλου Otto θα πρέπει να παρέχουν μεγάλη ισχύ με ελάχιστη κατανάλωση και εκπομπές. Η ισχύς του κινητήρα είναι χαρακτηριστικό της μηχανικής σχεδίασης που συνδέεται με την ποιότητα του καυσίμου. Οι κύριες απαιτήσεις για καύσιμα υψηλής απόδοσης είναι η ενθαλπία καύσης η οποία επηρεάζει την κατανάλωση καυσίμου. Η ειδική ενέργεια η οποία επηρεάζει άμεσα την παραγόμενη ισχύ όταν οι άλλες ιδιότητες δεν διαφέρουν σημαντικά. Τέλος οι αντικροτικές ιδιότητες και η ανάφλεξη. (12)

Γενικότερα παρατηρείται μια αύξηση στην κατανάλωση καυσίμου όταν προστίθενται οξυγονούχα άλατα, λόγω της ελαφριάς πτώσης του ενεργειακού περιεχομένου του μικτού καυσίμου. Η προσθήκη οξυγόνου σε ένα καύσιμο που περιέχει μόνο υδρογονάνθρακες, επιφέρει αλλαγή στις αναλογίες καυσίμου προς αέρα που απαιτειται για να εξασφαλιστεί η πλήρης οξείδωση του καυσίμου σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Απαιτείται λιγότερος αέρας, αφού περιέχεται οξυγόνο στο καύσιμο και επειδή κάποιοι από τους υδρογονάνθρακες έχουν εκτοπιστεί.

Ορισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται στα συστήματα καυσίμων τείνουν να υποβαθμίζονται με την πάροδο του χρόνου, όπως τα ελαστομερή υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εύκαμπτων σωλήνων και βαλβίδων. Η αποδόμηση του ελαστομερούς μπορεί να συμβεί για πολλούς λόγους όμως μπορεί να επιταχυνθεί με την έκθεση σε οξυγονούχα.

Η απορρόφηση νερού και ο διαχωρισμός φάσης είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο. Τα μείγματα οξυγονούχων καυσίμων είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε κακές πρακτικές χειρισμού και αποθήκευσης, λόγω της πιθανότητας διαχωρισμού φάσεων. Πρέπει να λαμβάνονται βασικές προφυλάξεις κατά την εισαγωγή καυσίμων που περιέχουν οξυγονούχα σε ένα σύστημα διανομής καυσίμου. Το νερό πρέπει να αφαιρείται από τις δεξαμενές καυσίμων και τις γραμμές καυσίμου για να αποφευχθεί η απορρόφηση νερού και ο πιθανός διαχωρισμός φάσεων. (1) (10)

1.5.2 Εκπομπές καυσαερίων οξυγονούχων καυσίμων

Οι εκπομπές καυσαερίων μονοξειδίου του άνθρακα είναι χαμηλότερες για τα οξυγονούχα καύσιμα. Η μείωση των εκπομπών CO είναι γενικά μικρότερη σε οχήματα με νεότερη τεχνολογία και μεγαλύτερη σε παλαιότερα οχήματα (καρμπυρατέρ, καταλύτες οξείδωσης). Δεν έχει αποδειχθεί ότι τα οξυγονούχα καύσιμα βελτιώνουν σημαντικά την ποιότητα του αέρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι εκπομπές καυσαερίων υδρογονανθράκων από τα οχήματα μειώνονται όταν χρησιμοποιούνται οξυγονούχα καύσιμα. Τα οφέλη είναι μικρότερα σε οχήματα νέας τεχνολογίας και μεγαλύτερα σε παλαιότερα οχήματα με υψηλότερες εκπομπές. Οι εκπομπές καυσαερίων οξειδίου του αζώτου δεν μεταβάλλονται σημαντικά από τις χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγονούχων ενώσεων. Τα οξυγονούχα καύσιμα μειώνουν τις μη ελεγχόμενες εκπομπές, όπως το βενζόλιο και το 1,3-βουταδιένιο, ενώ οι εκπομπές φορμαλδεΰδης δεν αλλάζουν σημαντικά. Οι εκπομπές τοξικών αλδεϋδών αυξάνονται όταν χρησιμοποιούνται οξυγονούχα. (10) (11)

1.6 Αιθανόλη

Η αιθανόλη κατατάσσεται στην κατηγορία αλκοόλης. Πρόκειται για μια οργανική χημική ένωση που περιέχει υδρογόνο ,οξυγόνο και άνθρακα. Είναι μια υγρή πτητική και άχρωμη ουσία ευδιάλυτη στο νερό. Σύμφωνα με τον μοριακό τύπο C_2H_6O διακρίνεται από μια αιθυλομάδα (C_2H_5) και μια υδροξυλομάδα (OH). Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από κυτταρικές πρώτες ύλες (βιοαιθανόλη). Η διαθεσιμότητα πρώτων υλών για βιοαιθανόλη ποικίλλει σημαντικά, από εποχή σε εποχή και εξαρτάται από τις γεωγραφικές τοποθεσίες. Οι πρώτες ύλες συνήθως που εντάσσονται στην κατηγορία ''βιομάζα'' περιλαμβάνουν γεωργικά υπολείμματα, ξύλο, αστικά στερεά απόβλητα και αποκλειστικές ενεργειακές καλλιέργειες. Όμως κατά κύριο λόγο η αιθανόλη παρασκευάζεται από καλαμπόκι και ζαχαροκάλαμο. Η διαδικασία μετατροπής της βιομάζας αποτελεί μια οικονομική διέξοδο παραγωγής καυσίμου. Έτσι από την αρχή της δεκαετίας του 1930 καθιερώθηκε ως εναλλακτικό καύσιμο. Η βιομάζα αποτελείται από κυτταρίνη (40-50%), ημικυτταρίνη (25-35%) και λιγνίνη (15-20%). (13)

Η αιθανόλη είναι ένα οξυγονωμένο καύσιμο που περιέχει 35% οξυγόνο, το οποίο μειώνει τα σωματίδια και τα NO_x που εκπέμπονται κατά την καύση. Η αιθανόλη έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίου (112) και υψηλά όρια αναφλεξιμότητας. (14)

Το κόστος της αιθανόλης είναι υψηλότερο από αυτό της μεθανόλης επειδή η αιθανόλη παράγεται κυρίως από μετατροπή βιομάζας. Η αιθυλική αλκοόλη οξειδώνεται γρήγορα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αιθανόλη παρουσιάζει δυσκολία κατά την συλλογή της γιατί σχηματίζει αζεότροπο με το νερό. Επομένως είναι οικονομικά ακριβή η διαδικασία καθαρισμού της αιθανόλης κατά την ανάκτηση, και στη περίπτωση που το νερό δεν αφαιρεθεί θα συμβάλλει αρνητικά στις επόμενες διεργασίες. (13) (14)

Στην περίπτωση όπου σε μίγμα βενζίνης – αιθανόλης υπάρξει νερό τότε το νερό τείνει να δεσμεύει την αιθανόλη από το καύσιμο. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει διαχωρισμός δυο φάσεων, στην μια φάση είναι νερό – αιθανόλη και στην άλλη η βενζίνη. Επομένως στη βενζίνη μειώνεται ο αριθμός οκτανίου, αυτό το φαινόμενο πραγματεύεται και η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

1.6.1 Αιθανόλη – νερό

Η παρουσία των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια των αλκοολών (αιθανόλη) εξηγεί τη μεγάλη διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό, διότι υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης των μορίων του νερού και της αλκοόλης. Η αναμειξιμότητα των δυο συγκεκριμένων συστατικών εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία και την πίεση. Η αιθανόλη έχει ένα πολικό υδροξύλιο, το νερό είναι πολωμένο μόριο έτσι αναπτύσσονται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στην αιθανόλη και το νερό. Αυτός ο ισχυρός δεσμός συμβάλλει στην δέσμευση μερικού ποσοστού αιθανόλης μετατρέποντας το μίγμα σε μια ειδική κατηγορία μιγμάτων που ονομάζονται αζεότροπο μίγμα. Τα αζεότροπα μίγματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες αζεότροπο ελαχίστου και αζεότροπο μεγίστου.

Οι υπερισχύουσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων A και B ελαττώνουν την τάση ατμών του μίγματος, τότε εμφανίζεται μέγιστο σημείο ζέσεως. Ουσιαστικά, οι αλληλεπιδράσεις A – B σταθεροποιούν το υγρό. Συνεπώς, η ενέργεια περίσσειας Gibbs (G^E) είναι αρνητική. Όπως για παράδειγμα, τα μίγματα τριχλωρομεθανίου/προπανόνης και νιτρικού οξέος/νερό.

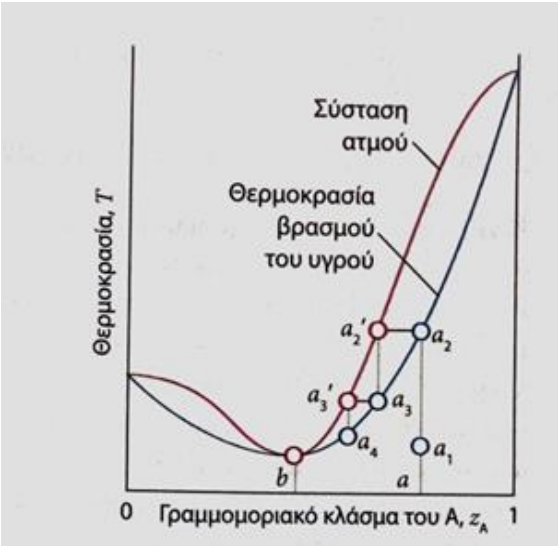
Όταν οι αλληλεπιδράσεις Α – Β δεν υπερισχύουν, τα διαγράμματα φάσεων ελαχίστου σημείου ζέσεως, υποδεικνύουν ότι το μίγμα είναι ασταθέστερο σε σχέση με το ιδανικό διάλυμα. Συνεπώς, η ενέργεια περίσσειας Gibbs (G^E) είναι θετική. Ταυτόχρονα, εφικτό είναι το γεγονός ότι υπάρχει συνεισφορά από παράγοντες που έχουν να κάνουν με την ενθαλπία και την εντροπία, όπως για παράδειγμα τα μίγματα διοξάνης / νερού και αιθανόλης / νερού.

Οι αποκλίσεις μιας ιδανικής κατάστασης δεν είναι πάντα ικανά έντονες ώστε να δημιουργήσουν ένα μέγιστο ή ελάχιστο σε ένα διάγραμμα φάσεων. Όταν όμως συμβεί αυτό προκαλούνται σημαντικές συνέπειες στην απόσταξη. Όταν σε ένα μίγμα συμβαίνει εξάτμιση χωρίς μεταβολή της σύστασης, τότε το μίγμα αυτό ονομάζεται αζεοτροπικό. Εφόσον έχει επιτευχθεί η αζεοτροπική σύσταση, τα δύο υγρά δεν είναι δυνατόν να διαχωριστούν με απόσταξη και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το συμπύκνωμα έχει την ίδια σύσταση με το αζεοτροπικό υγρό. (15) (16)

Αζεότροπο ελάχιστο σημείου ζέσεως

Στην περίπτωση όπου η πίεση παραμένη σταθερή στο μίγμα αιθανόλης – νερού εμφανίζεται ενα ελάχιστο σημείο ζέσεως. Στο παρακάτω σχήμα το σύστημα που φαίνεται είναι αζεοτροπικό, ας υποθέσουμε ότι ξεκινάμε με ένα μίγμα $α_1$, και ακολουθούμε τις αλλαγές της σύστασης του ατμού που ανέρχεται σε μια στήλη κλασματικής απόσταξης. Το μίγμα βράζει στη σύσταση $α_2$ και δίνει ατμό σύστασης $α'_2$. Ο ατμός αυτός συμπυκνώνεται στη στήλη και δίνει υγρό ίδιας σύστασης ($α_3$). Το υγρό αυτό φτάνει σε ισορροπία με τον ατμό του στο $α'_3$. Ο ατμός συμπυκνώνεται σε ένα σημείο πιο ψηλά στο σωλήνα και δίνει υγρό ίδιας σύστασης ($α_4$). Η κλασματοποίηση, μετατοπίζει επομένως την αζεοτροπική σύσταση στο b, αλλά όχι πέρα από αυτή, και ο αζεοτροπικός ατμός εξέρχεται από την κορυφή της στήλης.

(15)



Εικόνα 4 : *Διάγραμμα θερμοκρασίας γραμμομοριακού κλάσματος αζεοτροπικού μίγματος [16]*

Στην περίπτωση μειγμάτων αιθανόλης και νερού, αυτό το ελάχιστο σημείου ζέσεως παρατηρείται με 95,6% κατά μάζα αιθανόλης στο μείγμα. Παρόλο που το σημείο βρασμού του νερού στους 100°C και της αιθανόλης 78,5°C , το μίγμα νερού – αιθανόλης είναι 78,2°C. (17) (15) (16)

1.7 Μίγμα Αιθανόλη – βενζίνη

Η προσθήκη αιθανόλης στην βενζίνη έχει βασικό στόχο την αύξηση του αριθμού οκτανίου, όμως με την μεταβολή της σύστασης μιας καύσιμης ύλης αναπόφευκτα επηρεάζονται είτε θετικά είτε αρνητικά οι εκπομπές καυσαερίων.

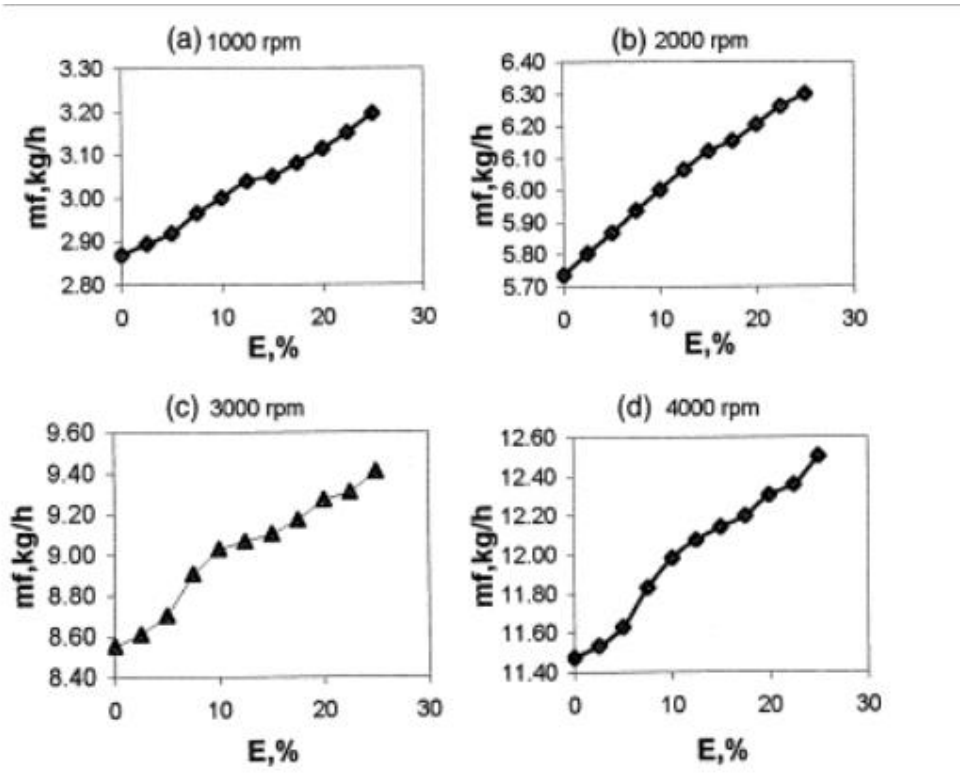
Με την προσθήκη της αιθανόλης παρατηρείται

- μείωση των εκπομπών ατμοσφαιρικών ρύπων κατά την καύση
- μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου
- μείωση εκπομπών 1,3-βουταδιενίου
- μείωση εκπομπών ολικών υδρογονανθράκων και μονοξειδίου του άνθρακα (CO)
- μείωση εκπομπών βενζολίου
- μείωση εκπομπών τολουολίου και ξυλολίου
- μείωση εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)
- μείωση εκπομπών 1,3 -βουταδιένιο
- αύξηση εκπομπών φορμαλδεΰδης
- αύξηση εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x)
- αύξηση εκπομπών ακεταλδεΰδης (αιθανάλη), η ακεταλδεΰδη είναι μια επικίνδυνη ένωση και πιθανή καρκινογόνος ουσία

Εκτός από τις αέριες εκπομπές ρύπων η προσθήκη αιθανόλης συμβάλλει και στην μόλυνση του εδάφους και κατ' επέκταση τα υπόγεια ύδατα. Συγκεκριμένα σε περίπτωση που το μίγμα αιθανόλη - βενζίνη έλθει σε επαφή με το νερό υπάρχει διαχωρισμός φάσεων. Η αιθανόλη δεσμεύεται από την υδατική φάση, η φάση αυτή αυξάνει τις πιθανότητες για διάβρωση των υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης, αυξάνοντας τον κίνδυνο διαρροής στα γύρω εδάφη. (18) (19) (20)

1.7.1 Κατανάλωση καυσίμου

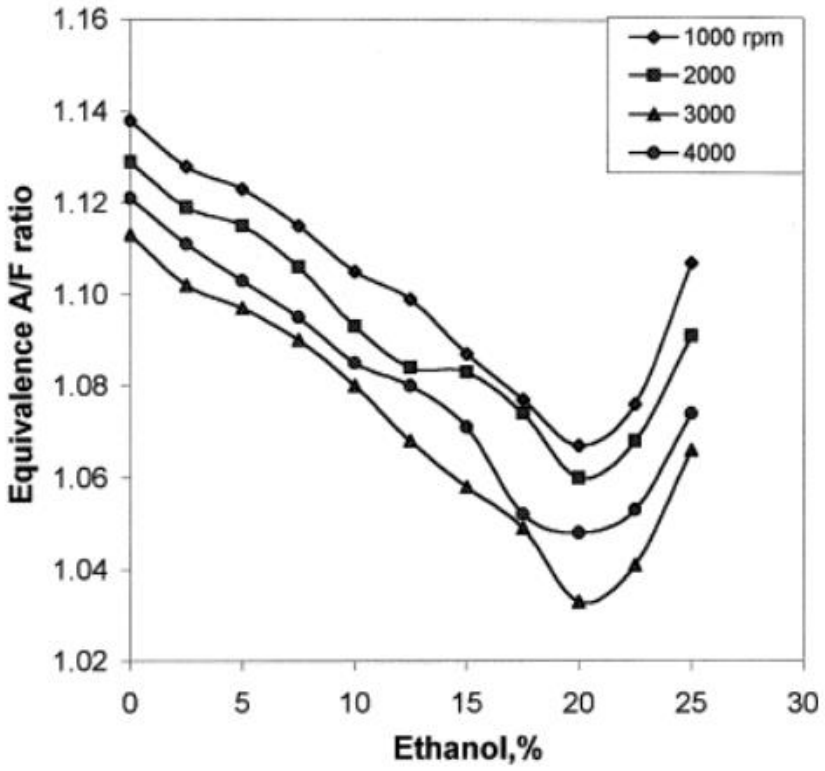
Η κατανάλωση καυσίμου αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της προσθήκης αιθανόλης. Αύξηση παρατηρείται για όλες τις στροφές του κινητήρα όπως φαίνεται στα παρακάτω γραφήματα. Αυτό οφείλεται στην χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη ανά μονάδα μάζας του καυσίμου αιθανόλης, το οποίο είναι σαφώς χαμηλότερο από αυτό του καυσίμου αμόλυβδης βενζίνης. Επομένως, η ποσότητα καυσίμου που εισάγεται στον κύλινδρο του κινητήρα πρέπει να είναι μεγαλύτερη με το καύσιμο αιθανόλης έτσι ώστε το απαιτούμενο ενεργειακό περιεχόμενο να παραμένει το ίδιο. (21)



Εικόνα 5: Επίδραση της αιθανόλης στην κατανάλωση καυσίμου (22)

1.7.2 Αναλογία αέρα-καυσίμου

Το μίγμα καυσίμου βενζίνης – αιθανόλης επηρεάζει και την αναλογία αέρα-καυσίμου. Ο λόγος αέρα καυσίμου μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας αιθανόλης στο μίγμα, μέχρι το ποσοστό της αιθανόλης να φτάσει το 20% όπως παρουσιάζει το παρακάτω σχήμα. Αυτό οφείλεται στην μείωση της στοιχειομετρικής αναλογίας αέρα-καυσίμου στο μίγμα, αφού η στοιχειομετρική αναλογία αέρα - καυσίμου της αιθανόλης είναι χαμηλότερη από την αμόλυβδη βενζίνη. Ακόμη με την προσθήκη αιθανόλης η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο μίγμα αυξάνεται, αφού η αιθανόλη είναι ένα οξυγονούχο συστατικό, με αποτέλεσμα η απαίτηση σε οξυγόνο στην αναλογία αέρα - καυσίμου να μειώνεται. Μετά το 20% σε αιθανόλη παρατηρείται μία αύξηση στην αναλογία γιατί υπάρχει μείωση της πραγματικής αναλογίας αέρα – καυσίμου. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της πτώσης πίεσης από την ατμοσφαιρική πίεση στην πίεση του κυλίνδρου. Επομένως, εμφανίζεται μεγαλύτερη μείωση της πίεσης του κυλίνδρου. (21) (19)

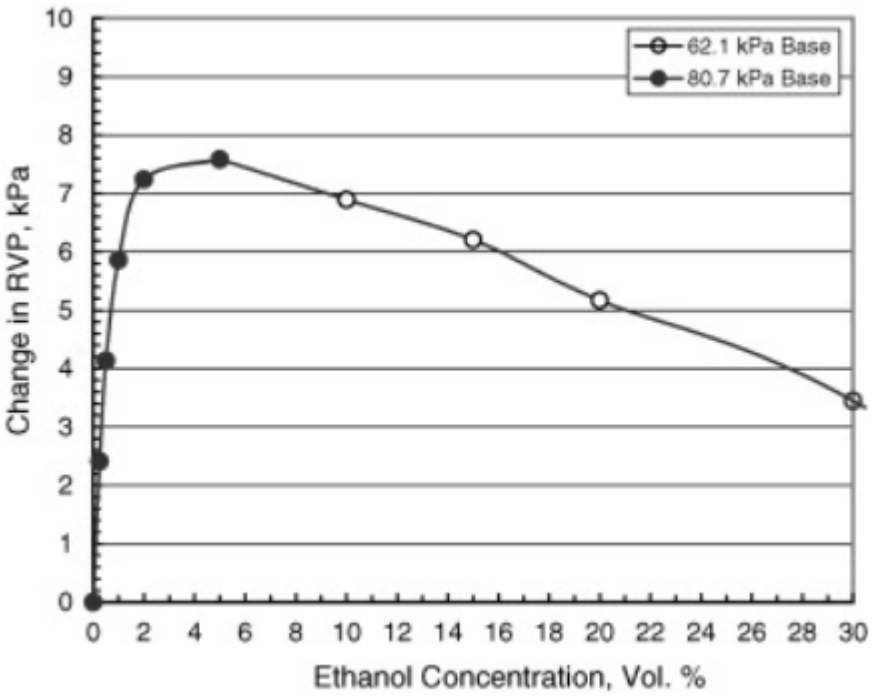


Εικόνα 6: Επίδραση της αιθανόλης στην αναλογία αέρα –καυσίμου (22)

1.7.3 Τάση ατμών Reid (RVP)

Η αύξηση της RVP αυξάνεται απότομα μέχρι να φτάσει στο μέγιστο περίπου 4–5 vol% αιθανόλης και μειώνεται σταδιακά σε επίπεδα υψηλότερα από 4–5 vol%. Παρά το γεγονός ότι το RVP της αιθανόλης είναι πολύ χαμηλότερο από αυτό της βενζίνης, λόγω των ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων του υδρογόνου και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της αιθανόλης - νερού, το RVP του μείγματος αυξάνεται. Αυτή η θετική απόκλιση από τη συμπεριφορά του ιδανικού μείγματος συμβαίνει επειδή οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων αιθανόλης και υδρογονάνθρακα είναι πιο αδύναμες από ό,τι στα δύο καθαρά υγρά. Επίσης λόγω του σχηματισμού του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/υδρογονάνθρακα, μειώνει το σημείο ζέσεως και αυξάνει την τάση ατμών του μείγματος. Συμπερασματικά ο σχηματισμός του αζεότροπου ελαχίστου συμβάλλει στην αύξηση της τάσης ατμών του μείγματος .

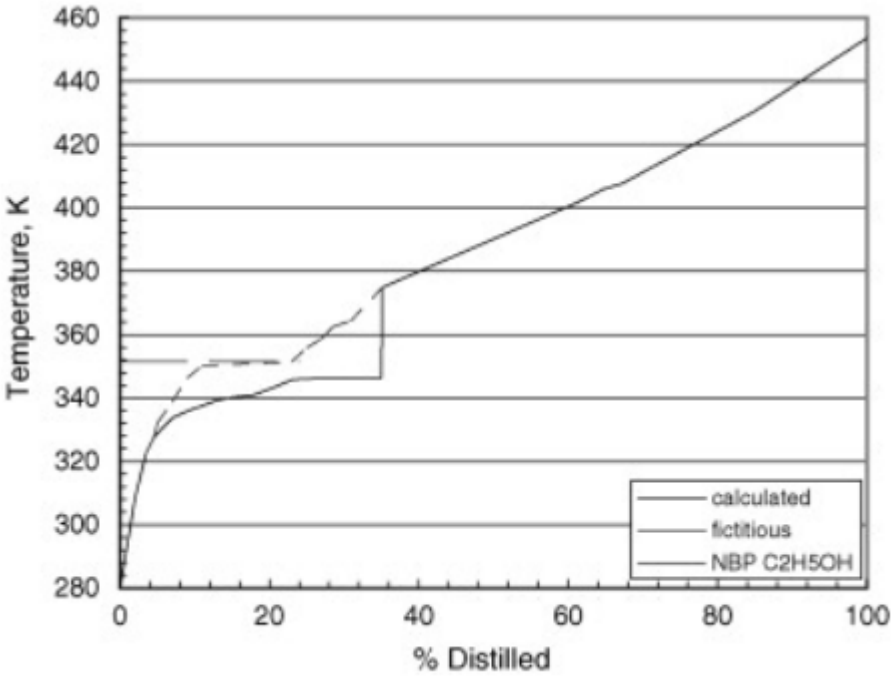
(21) (20)



Εικόνα 7: Επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών (21)

1.7.4 Απόσταξη

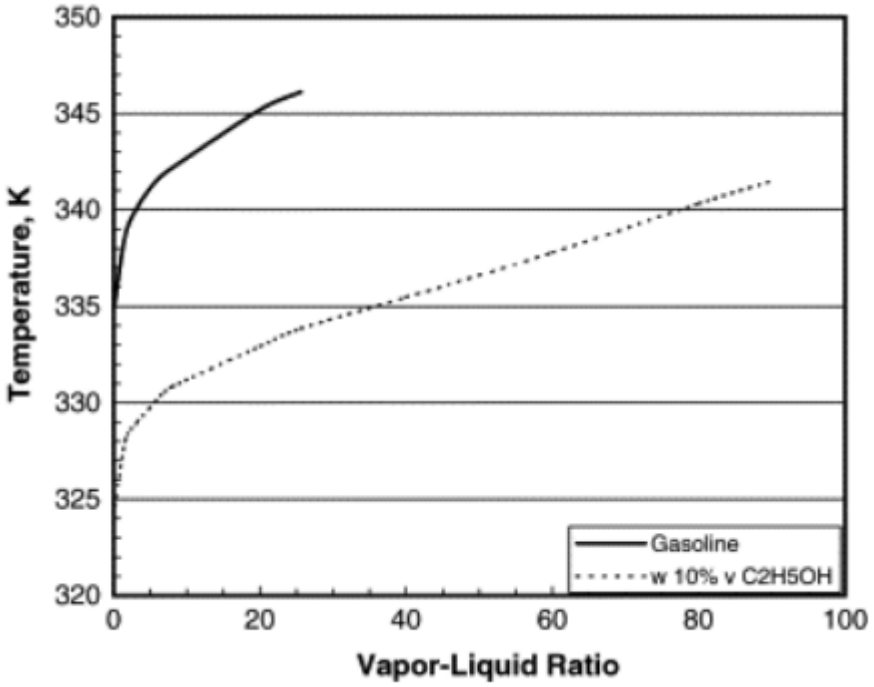
Το μίγμα αλκοόλης-υδρογονάνθρακα δημιουργεί αζεότροπο μίγμα. Όπως και στην περίπτωση του μίγματος αιθανόλης νερού, το μίγμα αιθανόλης – βενζίνης παρουσιάζει θετική απόκλιση από το νόμο του Raoult, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αζεότροπο ελαχίστου. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η καμπύλη απόσταξης για κλάσμα βενζίνης με αιθανόλη (21) (20)



Εικόνα 8: Καμπύλη απόσταξης για κλάσμα βενζίνης με αιθανόλη (21)

1.7.5 Λόγος ατμών/υγρού

Η αναλογία ατμών/υγρού (V / L) είναι μια άλλη μέτρηση πτητικότητας που έχει σχεδιαστεί για να ελαχιστοποιεί τα προβλήματα λειτουργίας. Ο όγκος του καυσίμου που ψεκάζεται στον θάλαμο καύσης έχει αναλογία V / L συνήθως 20:1. Αύξηση του RVP με την προσθήκη αιθανόλης οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας για V / L = 20. Στην συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής λόγου ατμών / υγρού με την προσθήκη αιθανόλης. (20)



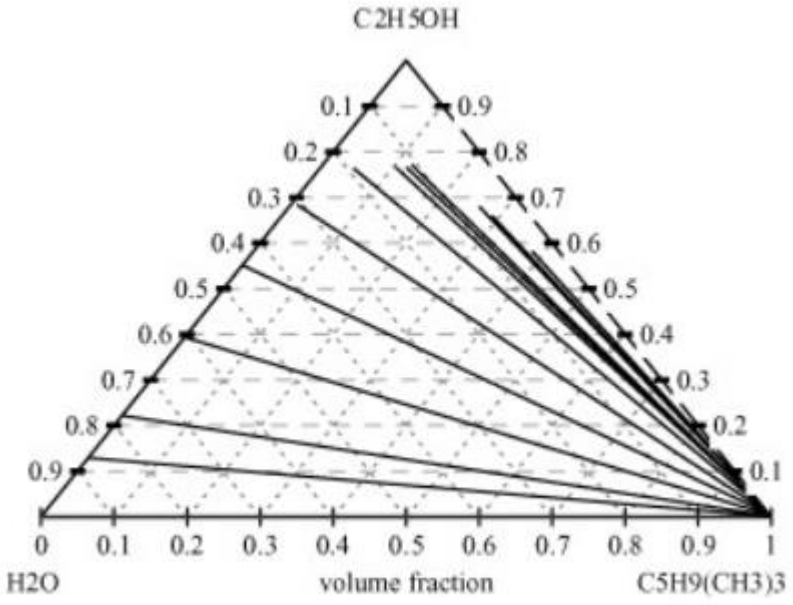
Εικόνα 9: Μεταβολή λόγου ατμών / υγρού με την προσθήκη αιθανόλης (21)

1.7.6 Ανοχή νερού στο μίγμα αιθανόλης – βενζίνης & Διαχωρισμός φάσεων

Στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος νερού – αιθανόλης – βενζίνης. Το νερό είναι πλήρως αναμίξιμο με την αιθανόλη και μερικώς με τους υδρογονάνθρακες. Η συμπεριφορά των τριών συστατικών βασίζεται στην χημική δομή τους, και με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Πειραματικές μελέτες έγιναν σε έναν αντιπροσωπευτικό μέρος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στην βενζίνη, έτσι ώστε να γίνει εφαρμογή θερμοδυναμικών μοντέλων, για παράδειγμα : τολουόλιο ή 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο. Στη συνέχεια παραθέτονται τα τριαδικά διαγράμματα ισορροπίας υγρού – υγρού. Στα διαγράμματα εντοπίζεται η διαχωριστική καμπύλη φάσεων. Η καμπύλη φάσεων σχηματίζεται από τις ευθείες που βρίσκονται εντός της καμπύλης, τα άκρα τους συνδέουν δύο μοναδικά σημεία της καμπύλης αυτής. Τα δύο αυτά σημεία έχουν την ιδιότητα να προσδιορίζουν την σύσταση των δύο φάσεων και ανάλογα με την κλίση που έχουν, δείχνουν το κατά πόσο ο συνδιαλύτης δηλαδή το τρίτο συστατικό έχει μεγαλύτερη τάση για μια από τις δυο φάσεις. Στην περίπτωση που η κλίση αυτή είναι αρνητική, με την προσθήκη αιθανόλης κατανέμεται ανάλογα με την σχετική διαλυτότητα. Σε μίγμα αιθανόλης - βενζίνης οι διαμοριακές δυνάμεις μειώνονται, επειδή η αιθανόλη είναι πολική ουσία και η βενζίνη δεν είναι. Έτσι αιθανόλη είναι πιο διαλυτή στην υδατική φάση η οποία είναι πλουσιότερη σε

νερό παρά σε τολουόλιο ή 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί εάν αναλυθεί η χημική δομή των συστατικών. Η πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες οφείλεται στην πληθώρα ενώσεων και μορίων που τις αποτελούν. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να διακριθούν σε παραφίνες που κατατάσσονται στα αλκάλια, σε ναφθένια που είναι κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, σε αρωματικά που είναι ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες και σε ολεφίνες που κατατάσσονται στα αλκένια. Οι παραπάνω ομάδες δεν παρουσιάζουν την ίδια διαλυτότητα στο νερό, άρα κάποιες ενώσεις έχουν μεγαλύτερη τάση υδροφιλίας και άλλες μικρότερη. Το πόσο ισχυρή τάση έχουν οφείλεται στην πολικότητα του κάθε μορίου. Οι παραφίνες είτε ευθείες είτε διακλαδωμένες αλυσίδες έχουν μηδενική διπολική ροπή έτσι δεν εμφανίζουν πολικότητα, επομένως δεν διαλύονται στο νερό. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα ναφθένια, αν και έχουν κυκλική μορφή. Στην περίπτωση των ολεφινών και των αλκενίων η παρουσία διπλού δεσμού σχηματίζει ασθενείς δεσμούς με τα μόρια του νερού (δυνάμεις Van der Vaals), αυξάνοντας έτσι την διαλυτότητα τους στο νερό. Τα αρωματικά παρουσιάζουν την μεγαλύτερη διαλυτότητα σε νερό, καθώς οι δομές συντονισμού που έχουν δίνουν την δυνατότητα να σχηματίζεται κατά διαστήματα πόλωση στο μόριο του κυκλικού δακτυλίου και να αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Vaals διπόλου-διπόλου με το νερό. Κατά αύξουσα σειρά διαλυτότητας έχουμε παραφίνες, ναφθένια, ολεφίνες, αρωματικά.

(20) (21) (22) (23) (24) (25) (26)

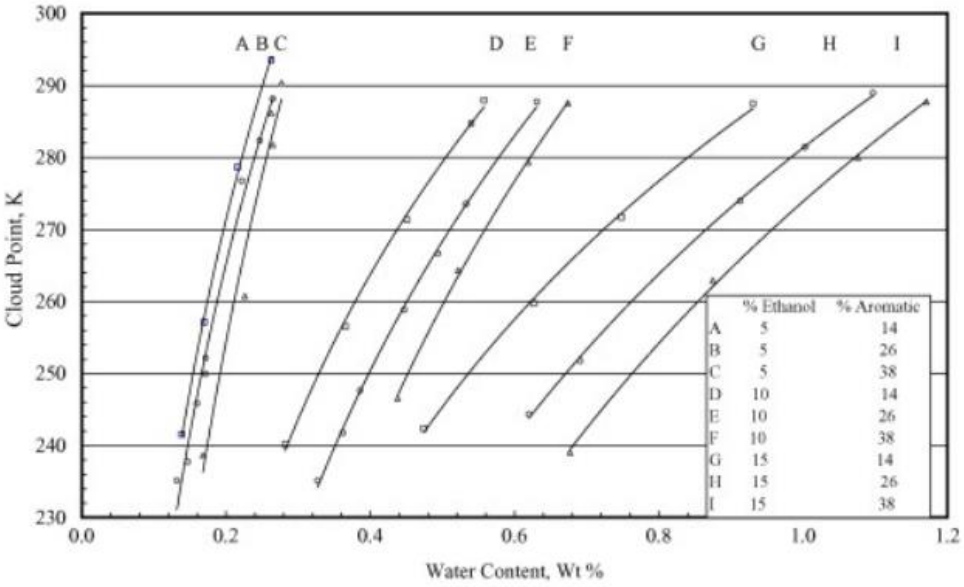


Εικόνα 10 : Διάγραμμα τριών συστατικών νερού αιθανόλης και αντιπροσωπευτικού μέρος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στην βενζίνη (20)

1.7.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανοχή νερού

Καθοριστική σημασία έχει η θερμοκρασία στην ανοχή νερού, όσο η θερμοκρασία μεταβάλλεται, μεταβάλλεται και η διαλυτότητα. Επομένως η ανοχή στο νερό μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι μια πτώση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό φάσεων, ο οποίος δεν είναι αναστρέψιμος. Θεωρώντας ότι η

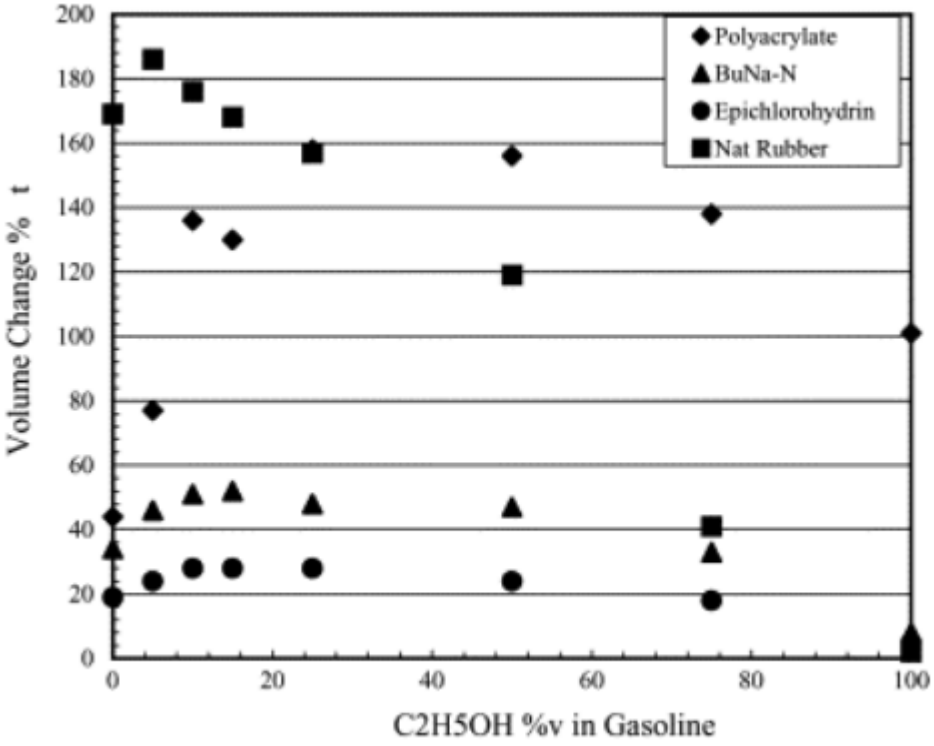
παρουσία αρωματικών αλλά και αιθανόλης στο μίγμα αυξάνει την ανοχή, μεταβάλλοντας την θερμοκρασία παρατηρείται μεγαλύτερη ανοχή στο νερό για υψηλότερες θερμοκρασίες. (20) (22) (27)



Εικόνα 11: Ανοχή νερού σε μίγμα αιθανόλης –βενζίνης μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα αιθανόλης και την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (21)

1.7.8 Υλικά και συμβατότητα

Αναπόφευκτα το παρασκευασμένο καύσιμο θα πρέπει να αποθηκευτεί, να διανεμηθεί και τέλος να καταλήξει στη δεξαμενή κάποιου οχήματος. Σε όλες αυτές τις διαδοχικές διαδικασίες το καύσιμο έρχεται σε επαφή με άλλα υλικά. Στις δεξαμενές αποθήκευσης χρησιμοποιούνται ως κατασκευαστικά υλικά θερμοσκληρυντικά, θερμοπλαστικά και ελαστομερή. Στην περίπτωση των οχημάτων κυριαρχούν πλαστικά και ελαστομερή υλικά. Επομένως αυτή η γκάμα υλικών θα πρέπει να παρουσιάζει αντοχή, και να διατηρεί την ελαστικότητα της με την μακροχρόνια έκθεση στο καύσιμο υπό εναλλασσόμενες θερμοκρασιακές συνθήκες. Σε περίπτωση αδυναμίας διατήρησης των παραπάνω χαρακτηριστικών εγκυμονούν προβλήματα, όπως η διαρροή καυσίμου. Η επιλογή του υλικού συνδέεται άμεσα με τον βαθμό απορρόφησης του διαλύτη (καύσιμο) από το υλικό. Η διόγκωση λόγω της απορρόφησης μπορεί να μειώσει τις φυσικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα, η αντοχή και η αντίσταση στο σχίσιμο κατά 60%. Η δοκιμή με μείγματα αιθανόλης-βενζίνης είναι ένα τυπικό μέρος της αξιολόγησης των υλικών για χρήση σε οχήματα και σε συστήματα διανομής - αποθήκευσης. Γενικότερα τα προς εξέταση υλικά παρουσιάζουν μέγιστη διόγκωση μεταξύ 5 και 25 % κατ' όγκο αιθανόλης στο μίγμα. (20)



Εικόνα 12: Μεταβολή όγκου ελαστομερών όταν έρχονται σε επαφή με μίγμα αιθανόλης –βενζίνης (21)

1.8 Προδιαγραφές βιοαιθανόλης

Πίνακας 4: Προδιαγραφές βιοαιθανόλης (E100), EN 15376 [1]

Ιδιότητα	Μονάδες	Όρια		Μέθοδος
		Ελάχιστο	Μέγιστο	
Αιθανόλη + υψηλότερες κορεσμένες αλκοόλες	% (m/m)	98,7	--	EN 15721
Υψηλότερες κορεσμένες (C_3-C_5)μονοαλκοόλες	% (m/m)	--	2	EN 15721
Μεθανόλη	% (m/m)		1	EN 15721
Περιεκτικότητα σε νερό	% (m/m)	--	0,3	EN 15489 EN15692
Ανόργανο χλώριο	mg/l		6	EN 15492
Περιεκτικότητα σε θειικά	mg/Kg	--	4	EN 15492
Περιεκτικότητα σε χαλκό	mg/Kg	--	0,1	EN 15488 EN 15837
Οξύτητα (ως οξικό οξύ)	% (m/m)	--	0,007	EN 15491
Οπτική εμφάνιση		Clear and Bright		EN 15769
Περιεκτικότητα σε φωσφόρο	mg/l		0,15	EN 15487 EN 15837
Αδιάλυτα	mg/100 ml		10	EN 15691
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/Kg	--	10	EN 15485 EN 15486 EN 15837

1.9 ETBE

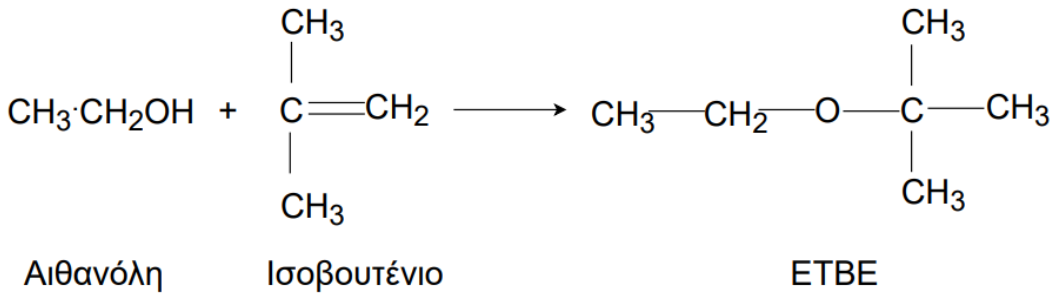
Ο τριτοταγής αιθυλικός βουτυλαιθέρας είναι επίσης γνωστός ως ETBE ο οποίος είναι και αυτός εν μέρη ανανεώσιμος σε ποσοστό 47% . Έχει αναδειχθεί ως καλό πρόσθετο καυσίμου, και έχει εισαχθεί ως υποκατάστατο του MTBE. Το ETBE δεν είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις (5.000 ppm). Επιτρέπει να λυθεί η δυσκολία παραγωγής MTBE λόγω έλλειψης μεθανόλης. Επιπλέον η επιλογή ETBE ευνοεί την παραγωγή βενζίνης χαμηλότερης πτητικότητας. Το ETBE αυξάνει τον αριθμό οκτανίου της βενζίνης, επιτρέποντας έτσι τη χρήση υψηλότερων αναλογιών συμπίεσης, βελτιώνοντας την απόδοση του κινητήρα και μειώνοντας τις εκπομπές καυσαερίων. Επιπρόσθετα μειώνει την τάση ατμών, χωρίς να επηρεάζει την πτητικότητα που απαιτείται για την εκκίνηση του κινητήρα σε ψυχρή λειτουργία. (10) (11)

1.9.1 Παραγωγή ETBE

Παράγεται από αιθανόλη επομένως είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Αποτελεί ανανεώσιμη πηγή γιατί η αιθανόλη λαμβάνεται από τη ζύμωση βιομάζας. Για όλους αυτούς τους λόγους το ETBE καταλαμβάνει μεγάλο μέρος της παγκόσμιας αγοράς παρά την υψηλή τιμή του που οφείλετε στην πρώτη ύλη η οποία είναι η αιθανόλη. Το ETBE παράγεται με την προσθήκη αιθανόλης στο ισοβουτυλένιο. Η αιθανόλη λαμβάνεται από αναερόβια ζύμωση της βιομάζας, ενώ το ισοβουτυλένιο μπορεί να ληφθεί από το φυσικό αέριο με αφυδρογόνωση ισοβουτανίου ή από το αργό πετρέλαιο με την διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης. Η διαδικασία σύνθεσης ETBE είναι περίπου η ίδια όπως και για το MTBE και χρησιμοποιεί τον ίδιο καταλύτη. Ως επακόλουθο της εύκολης μετάβασης και των περιοριστικών κανονισμών οι παραγωγοί οδηγούνται στην παραγωγή ETBE αντί του MTBE. (10)

Η αντίδραση είναι αναστρέψιμη και μέτρια εξώθερμη. Ελέγχεται από έναν όξινο καταλύτη, μια ιοντοανταλλακτική μακροδικτυωτή ρητίνη. Η επιλεκτικότητα της διαδικασίας είναι αρκετά υψηλή, αλλά ορισμένα παραπροϊόντα, όπως το δι-ισοβουτυλένιο ή ο διαιθυλαιθέρας, μπορούν να παραχθούν εάν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή και εάν η αναλογία αιθανόλης/ισοβουτυλενίου απέχει πολύ από τη στοιχειομετρική. (10)

Αντίδραση σύνθεσης ETBE (10)



Ένα σημαντικό σημείο που πρέπει να αναφερθεί είναι η περιεκτικότητα νερού στην αιθανόλη το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,5%, γιατί η μετατροπή του ισοβουτυλενίου και η καθαρότητα του προϊόντος μειώνονται, αφού παράγεται ως παραπροϊόν TBA. (10)

1.10 ETBE – βενζίνη

Όπως έχει αναφερθεί το ETBE έχει επιλεχθεί ως πρόσθετο, γιατί συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού οκτανίου αλλά πλεονεκτεί και σε άλλα σημεία, σε σχέση με την αιθανόλη. Συγκεκριμένα, δεν είναι τόσο εύφλεκτο όσο η αιθανόλη λόγω του υψηλότερου σημείου ανάφλεξής του, αυτό προσδίδει μεγαλύτερη ασφάλεια κατά την αποθήκευση του καυσίμου. Έχει στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καυσίμου που είναι πιο κοντά σε αυτό της βενζίνης. Η διαλυτότητά του στο νερό είναι πολύ χαμηλή, μειώνοντας το πρόβλημα διαχωρισμού φάσεων. Είναι πολύ λιγότερο διαβρωτικό από την αιθανόλη λόγω του μεγαλύτερου μοριακού μεγέθους και της χαμηλότερης πολικότητας, επιτρέποντας έτσι την ανάμειξη με τη βενζίνη στο διυλιστήριο και τη μεταφορά με αγωγό πετρελαίου.

Το μίγμα ETBE – βενζίνη θα αναλυθεί στη συνέχεια, ως προς βασικές ιδιότητες την πυκνότητα του, τις εκπομπές αερίων, τη μηχανική απόδοση, τη μεταβολή στην τάση ατμών δηλαδή τη καμπύλης RVP, τη καμπύλη απόσταξης και τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο γιατί αποτελούν ιδιότητες που επηρεάζουν τη λειτουργία του κινητήρα. (28) (29)

1.10.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του καυσίμου είναι μια φυσική ιδιότητα που επηρεάζει την οικονομία καυσίμου ενός οχήματος. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του καυσίμου τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια που αποκτάται. Η πυκνότητα επηρεάζει επίσης τη στοιχειομετρία της καύσης.

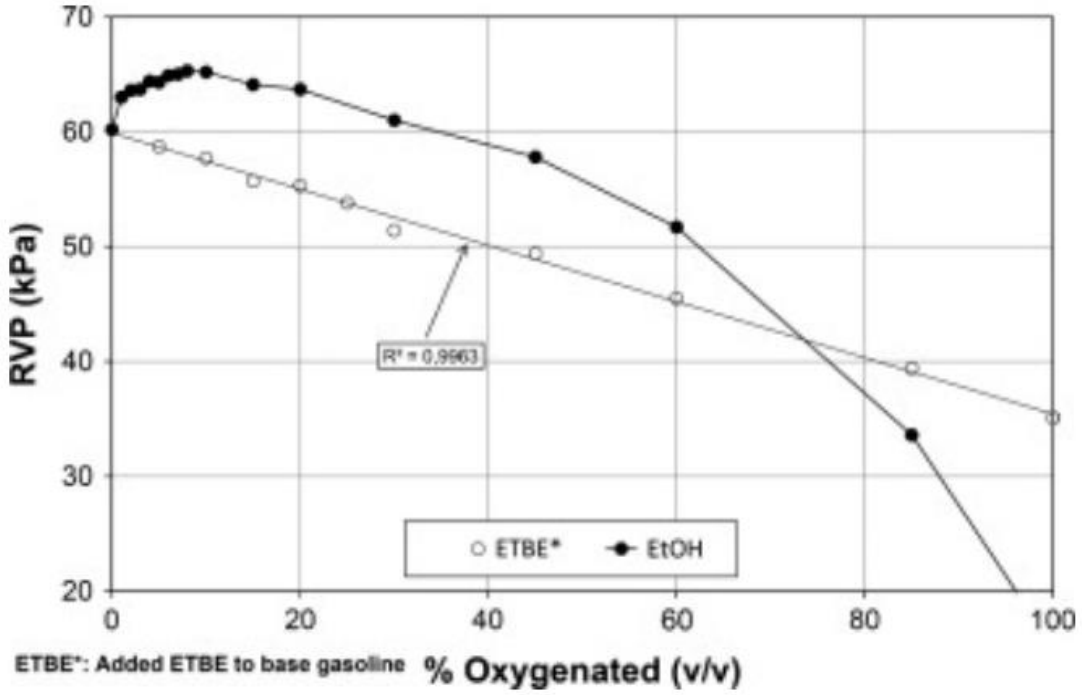
Μίγματα βενζίνης με ETBE ή αιθανόλης δεν θεωρούνται ιδανικά, γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις και η μοριακή συσσώρευση διαφέρουν της ίδιας ουσίας. Δηλαδή οι διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα σε ETBE-ETBE, αιθανόλη-αιθανόλη και βενζίνη-βενζίνη είναι διαφορετικές σε σύγκριση με τα μίγματα ETBE-βενζίνη και αιθανόλη-βενζίνη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο όγκος του μείγματος να είναι διαφορετικός από το άθροισμα των όγκων των επιμέρους συστατικών. Εάν ο τελικός όγκος, είναι μεγαλύτερος του αναμενόμενου (θετική απόκλιση), η πυκνότητα του διαλύματος θα ήταν μικρότερη από την ιδανική, αν ο τελικός όγκος είναι μικρότερος του αναμενόμενου (αρνητική απόκλιση), η πυκνότητα του διαλύματος θα είναι μεγαλύτερη. Στο φαινόμενο αυτό μετρήθηκε η πυκνότητα των δυαδικών μιγμάτων (βενζίνης – ETBE , βενζίνης – αιθανόλης) πειραματικά, και συγκρίθηκε με την ιδανική πυκνότητα των μιγμάτων αυτών. Η διαφορά της πειραματικής και την ιδανικής δεν απόκλινε πέραν του 0,25%, επομένως μπορεί να θεωρηθεί η πυκνότητα των δυαδικών μιγμάτων ως ιδανική. (28) (29) (26)

Πίνακας 5: Πυκνότητα ETBE, Αιθανόλης, Βενζίνης

	ETBE	Αιθανόλη	Βενζίνη
Πυκνότητα (g/cm ^{3})	0,7442	0,7940	0,7376

1.10.2 Τάση ατμών Reid (RVP)

Η τάση ατμών αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα για την βενζίνη που είναι άμεσα συνδεδεμένη με την πτητικότητα. Η πτητικότητα συμβάλλει στην ομαλή εκκίνηση του κινητήρα σε χαμηλές αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον είναι υπεύθυνη για τις εκπομπές υδρογονανθράκων, αυτός είναι και ο λόγος που υπάρχουν αυστηροί περιορισμοί σύμφωνα με τους κανονισμούς. Στα μίγματα ETBE-βενζίνης η καμπύλη της τάσης ατμών είναι σχεδόν ιδανική (νόμος Raoult). (28) (29) (26)



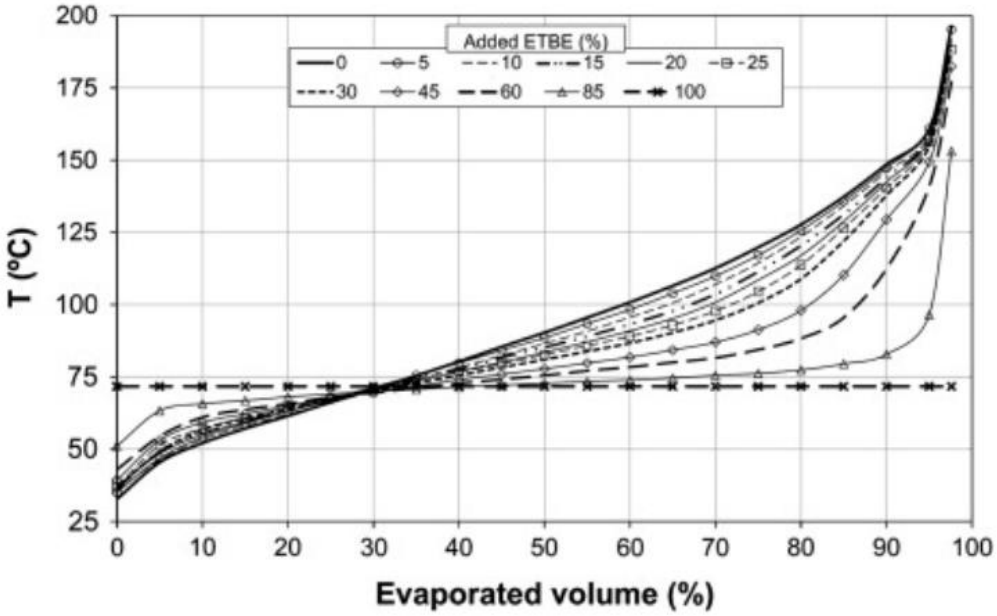
Εικόνα 13: Μεταβολή τάσης ατμών κατά την προσθήκη % κ.ο οξυγονούχου συστατικού (29)

1.10.3 Καμπύλη απόσταξης

Η καμπύλη απόσταξης μπορεί να επηρεαστεί από τα κλάσματα τα οποία την αποτελούν. Δηλαδή η καμπύλη αποτελείται από τα ελαφρύτερα κλάσματα 0% - 40%, τα μεσαία 40% - 80% και τα βαριά κλάσματα 80% - 100%

Στην περίπτωση που τα ελαφρύτερα κλάσματα είναι πολύ πτητικά μπορούν να παρουσιάσουν προβλήματα όπως ατμόφραξη και απώλειες εξάτμισης. Όμως στην περίπτωση που είναι ελαφρώς πτητικά, μπορεί να παρουσιαστεί πρόβλημα κατά την εκκίνηση του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όσον αφορά τα μεσαία κλάσματα όταν είναι πολύ πτητικά, μπορεί να σχηματιστεί πάγος στο σύστημα εισαγωγής αέρα. Εάν είναι ελαφρώς πτητικά, μπορεί να παρουσιαστούν προβλήματα κατά την επιτάχυνση του κινητήρα αλλά και κατά την προθέρμανση του. Τέλος στα βαριά κλάσματα εαν είναι πολύ πτητικά η κατανάλωση καυσίμου αυξάνεται, αντίθετα εάν είναι ελαφρώς πτητικά συμβάλλει στον σχηματισμό εναποθέσεων κατά την καύση. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι μεταβλητές που μπορούν να αλλοιώσουν την καμπύλη απόσταξης είναι πολλές, οι ευρωπαϊκοί κανονισμοί για την διατήρηση των καθορισμένων παραμέτρων ελέγχουν τον όγκο εξάτμισης στους 70°C, 100°C και 150 °C, το τέλος απόσταξής, το υπόλειμμα απόσταξης και τον δείκτη ατμόφραξης όπου τα όρια αναγράφονται στον πίν.2.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η καμπύλη απόσταξης για διαφορετικά μείγματα (0–100%) ETBE και βενζίνης.



Εικόνα 14: Καμπύλη απόσταξης (29)

Με την προσθήκη ETBE στη βενζίνη συνεπάγεται χαμηλότερη πτητικότητα για τα ελαφρύτερα κλάσματα και υψηλότερη πτητικότητα για τα μεσαία και βαριά κλάσματα. Τα μίγματα αιθανόλης - βενζίνης διαφέρουν από τα μίγματα ETBE-βενζίνης. Σε ελαφρύτερα κλάσματα, η προσθήκη αιθανόλης στη βενζίνη για συγκεντρώσεις έως 40-50% αιθανόλης οδηγεί σε υψηλότερη πτητικότητα, και σε χαμηλότερη πτητικότητα για συγκεντρώσεις >50% αιθανόλης. Για τα μεσαία και βαριά κλάσματα παρατηρείται μεγαλύτερη πτητικότητα από τη βασική βενζίνη. Η επίδραση του ETBE στην καμπύλη πτητικότητας για τα ελαφρύτερα κλάσματα είναι ακριβώς το αντίθετο από αυτό της αιθανόλης, σε συγκεντρώσεις περίπου 40-50% συγκέντρωσης ETBE οδηγεί σε χαμηλότερη πτητικότητα. Επομένως, η προσθήκη ETBE σε μείγματα αιθανόλης - βενζίνης μπορεί να αντισταθμίσει τα αποτελέσματα και να ανακατευθύνει τα E10, E50 ή E70 στο σωστό εύρος τιμών. (28) (29)

1.10.4 Αναλογία αέρα/καυσίμου

Η στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καυσίμου με ETBE σε σχέση με την βενζίνη είναι 12,2 (83%) και η στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καυσίμου με αιθανόλη είναι 9 (61,2%). Εάν σε ένα σύστημα ψεκασμού δεν υπάρχουν αλλαγές, λόγω της διαφοράς που υπάρχει στις πυκνότητες των δύο ουσιών η σχετική αναλογία αέρα/καυσίμου σε έναν στοιχειομετρικό βενζινοκινητήρα θα είναι 1,52 για την αιθανόλη και 1,19 για το ETBE. Στην περίπτωση αυτή το ETBE υπερτερεί αφού η επιθυμητή τιμή για την στοιχειομετρική αναλογία αέρα/καυσίμου είναι 1 . Επιτρέποντας έτσι υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανανεώσιμα καύσιμα χωρίς να πρέπει να γίνονται μετατροπές στην λειτουργία του κινητήρα. (29)

1.10.5 Εκπομπές αερίων με την προσθήκη ETBE

Λόγω της απουσίας θείου και βενζολίου στο ETBE (όπως και στην αιθανόλη) τα μείγματα ETBE - βενζίνη συμμορφώνονται σύμφωνα με το πρότυπο. Όμως η παρουσία του οξυγόνου (34,73% κ.β) επηρεάζει την στοιχειομετρία της καύσης, εάν ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια εμποδίζει την σωστή λειτουργία του κινητήρα, και αλλάζει τις τιμές των αερίων που εκπέμπονται κατά την καύση. (28)

1.11 Μίγμα αιθανόλης – ETBE – βενζίνης

1.11.1 Πυκνότητα

Όπως έχει είδη αναφερθεί μίγματα βενζίνης με ETBE ή αιθανόλη δεν θεωρούνται ιδανικά. Κατά την προσθήκη και των δυο οξυγονούχων δεν υπάρχει ιδανική συμπεριφορά. Η απόκλιση από το ιδανικό μείγμα είναι θετική (ο τρόπος για τον εντοπισμό θετικής ή αρνητικής απόκλισης αναλύθηκε στην πυκνότητα για το ETBE). Στην περίπτωση που η αιθανόλη αναμιχθεί με τη βενζίνη, οι διαμοριακές δυνάμεις μειώνονται επειδή η αιθανόλη είναι πολική ουσία ενώ η βενζίνη δεν είναι. Παρόμοια συμπεριφορά έχει και το ETBE αν και δεν είναι πολικό. Κατά την ανάμιξη των τριών συστατικών η διαφορά μεταξύ της πειραματικής και της ιδανικής πυκνότητας δεν παρουσιάζει απόκλιση μεγαλύτερη του 0,5%. Η υψηλότερη πυκνότητα του ETBE 0,89% και την αιθανόλης 7,65% συμβάλλει ελαφρώς στην αντιστάθμιση της χαμηλότερης θερμογόνου δύναμης σε ποσοστό 13% για το ETBE και 35,4% για την αιθανόλη. (28) (29) (26)

1.11.2 Τάση ατμών Reid (RVP)

Παρά το γεγονός ότι η τάση ατμών της αιθανόλης είναι πολύ χαμηλότερη από αυτό της βενζίνης, λόγω των ισχυρότερων δεσμών υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης ατμών. Αυτή η αύξηση (θετική απόκλιση) αποκλίνει από την ιδανική συμπεριφορά του μείγματος, γιατί οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων αιθανόλης και υδρογονάνθρακα είναι πιο αδύναμες από ό,τι στα δύο καθαρά υγρά. Επίσης λόγω του σχηματισμού αζεότροπου μίγματος μεταξύ αιθανόλης και ελαφρύτερων κλασμάτων βενζίνης όπως το n-βουτάνιο, n-πεντάνιο μειώνουν το σημείο βρασμού και αυξάνουν την τάση ατμών του μείγματος. (28) (29) (26)

1.11.3 Καμπύλη απόσταξης

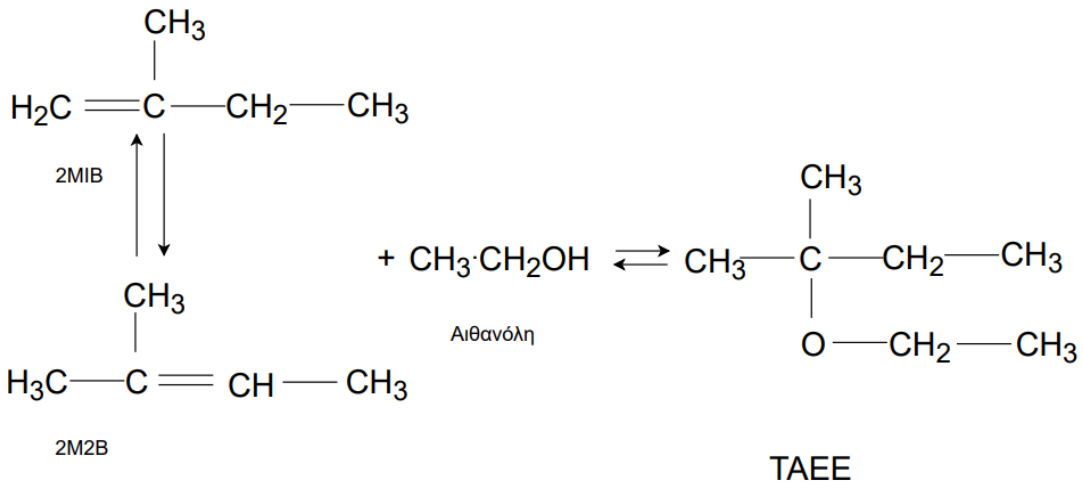
Η προσθήκη και των δύο οξυγονούχων μειώνει το υπόλειμμα απόσταξης αλλά και το τελικό σημείο απόσταξης σε σχέση με την βασική βενζίνη. Η παράμετρος E70 πρακτικά δεν επηρεάζεται από την προσθήκη ETBE στην περιοχή από 0% έως 10% αιθανόλης. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης, η προσθήκη ETBE αυξάνει ελαφρά την τιμή του E70. Η παράμετρος E150 αυξάνεται παρόμοια με την προσθήκη και των δύο. (28) (26)

1.12 TAEE

Ο τριτ-αμυλ αιθυλαιθέρας (TAEE) μπορεί να ληφθεί με τον ίδιο τρόπο όπως και το ETBE δηλαδή από αιθανόλη. Το TAEE αποτελεί πρόσθετο για τη βενζίνη με υψηλό αριθμό οκτανίου

και χαμηλή πτητικότητα. Πρόκειται για διακλαδισμένο αιθέρα με μεγάλο μοριακό βάρος που παράγεται από μερικώς ανανεώσιμες πηγές. Το TAEE είναι μια επαρκής εναλλακτική επιλογή για την αντικατάσταση του MTBE σε κινητήρες εσωτερικής καύσης κύκλου Otto, καθώς αυτή η ένωση είναι εν μέρει βιοανανεώσιμη, και παρέχει συγκρίσιμη θερμική απόδοση και χαμηλότερη ειδική κατανάλωση καυσίμου. (10) (11) (12) (30)

1.12.1 Αντίδραση σύνθεσης TAEE (10)



1.12.2 Παραγωγή TAEE

Το TAEE παράγεται από την αιθεροποίηση των ισομερών 2-μεθυλ-1-βουτένιο (2M1B) και 2-μεθυλ-2-βουτένιο (2M2B), που υπάρχουν στα μείγματα των ισομερών C5, με αιθανόλη.

Το TAEE παρουσιάζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το ETBE επομένως θεωρείται ότι επηρεάζει με τον ίδιο τρόπο τις ιδιότητες της βενζίνης όπως και το ETBE.

2 Πειραματικό Μέρος

2.1 Γενικά

Ο κύριος σκοπός της εργασίας αυτής είναι η εξέταση της ανοχής του μίγματος αιθανόλης – ETBE- βενζίνης με την προσθήκη νερού. Η μελέτη στην ανοχή νερού επικεντρώθηκε σε δύο παραμέτρους, τον διαχωρισμό φάσεων κατά την προσθήκη νερού σε θερμοκρασία δωματίου, και τον διαχωρισμό φάσεων με την σταδιακή μείωση της θερμοκρασία, αφού έχει προστεθεί η ποσότητα νερού που μπορεί να κορεστεί από το διάλυμα. Αρχικά χρησιμοποιώντας τα συστατικά ανάμειξης παρασκευάστηκαν δύο τύποι βενζινών, μια χαμηλού και μια υψηλού αριθμού οκτανίου. Η επιλογή των αναλογιών βασιζόταν στην τήρηση των προδιαγραφών. Στην συνέχεια έγινε προσθήκη των οξυγονούχων (αιθανόλη, ETBE,TAEE). Οι αναλογίες των οξυγονούχων επιλέχθηκαν έτσι ώστε να πληρούν το κριτήρια 3,7% m/m περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν οι αναλογίες που επιλέχθηκαν. Μετά το τέλος της παρασκευής των δειγμάτων, με προσθήκη νερού βρέθηκε το σημείο του διαχωρισμού φάσεων. Γνωρίζοντας πλέον την συγκεκριμένη ποσότητα νερού που προστέθηκε, η ποσότητα αυτή καθορίζεται ως το οριακό σημείο (οριακή τιμή προσθήκης νερού).

Ως δεύτερη πειραματική διαδικασία γινόταν η παρασκευή των ίδιων δειγμάτων με την προσθήκη 0,05 ml νερού λιγότερο από την οριακή τιμή προσθήκης νερού έτσι ώστε να μην επέλθει ο διαχωρισμός φάσεων. Ακολούθως, μειώνοντας σταδιακά την θερμοκρασία παρατηρήθηκε σε ποιο θερμοκρασιακό εύρος υπήρχε διαχωρισμός φάσεων η θολερότητα.

Η πειραματική διαδικασία που περιεγράφηκε παραπάνω αποτελείτο από 5 διαδοχικά μέρη.

- Την απόσταξη του ενός εκ των δυο αιθέρων για την παραλαβή υψηλότερου βαθμού καθαρότητας σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Ο πρώτος αιθέρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο τριτ-αμυλ - αιθυλαιθέρας (TAEE) ο οποίος βρίσκεται στα αρχικά στάδια μελέτης ως πρόσθετο οξυγονούχο συστατικό.
- Παρασκευάζονται τα δείγματα βενζίνης υψηλού αριθμού και χαμηλού αριθμού οκτανίου. Οι συστάσεις παρέμειναν ίδιες σε όλη την πειραματική μελέτη
- Γινόταν προσθήκη οξυγονούχων
- Στα δείγματα αυτά γινόταν προσθήκη νερού (στάγδην) μέχρι την παρατήρηση θολερότητας
- Τέλος στα δείγματα όπου επιδέχονταν μια αισθητή ποσότητα νερού (6 ml) , παρασκευάζονταν τα συγκεκριμένα δείγματα με προσθήκη νερού (0,05 ml νερού λιγότερο από την οριακή τιμή προσθήκης νερού) ακολούθως εξεταζόταν η θολερότητα ή διαχωρισμός φάσεων με την μείωση της θερμοκρασίας.

2.2 Απόσταξη TAEE

Για προϊόν μεγαλύτερης καθαρότητας έγινε απόσταξη στον αιθέρα. Συγκεκριμένα, το θερμοκρασιακό εύρος όπου το απόσταγμα παραλαμβανόταν (αιθέρας) βρισκόταν ανάμεσα στους 102-104 °C. Κατά την διαδικασία της απόσταξης, η παροχή θερμότητας στην σφαιρική

φιάλη που περιείχε το ΤΑΕΕ γινόταν με σταθερό ρυθμό και ήπια θέρμανση, για αποφυγή της παράσυρσης ΤΑΕΕ με τα αέρια που εξατμίζονταν από τη σφαιρική φιάλη πριν τους 102°C.

Η πειραματική διάταξη της απόσταξης ΤΑΕΕ αποτελείτο από την μανδύα θέρμανσης, ψυκτήρα νερού, την σφαιρική φιάλη, την αποστακτική στήλη, την αναρροή και το θερμόμετρο.

Εικόνα 15: Πειραματική διάταξη απόσταξης ΤΑΕΕ

2.2.1 Διαδικασία παραλαβής ΤΑΕΕ μεγαλύτερης καθαρότητας

Αρχικά, από σφραγισμένο μπιτόνι ΤΑΕΕ ζυγίζονταν και τοποθετούνταν στην σφαιρική φιάλη 300-350 ml ΤΑΕΕ και γινόταν συναρμολόγησης της παραπάνω διάταξης. Εφαρμοζόταν ψύξη, με ψυκτικό μέσο το νερό σε θερμοκρασία 10-15 °C. Κατά την διαδικασία της ψύξης η αναρροή ρυθμιζόταν έτσι ώστε το απόσταγμα να εξέρχεται στάγδην για την ελαχιστοποίηση των απωλειών. Όπως έχει αναφερθεί η θέρμανση γινόταν με ήπιο και σταθερό ρυθμό που αποσκοπούσε στην μείωση των απώλειών του ‘’καθαρότερου΄΄ ΤΑΕΕ. Επιπλέον, συστηματικός έλεγχος γινόταν στην θερμοκρασία που υπήρχε στα πτητικά αέρια για την σωστή παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος. Μερικά αποτελέσματα των αποστάξεων παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6: Μετρήσεις αρχικού και τελικού όγκου TAEE

Μέτρηση	Αρχικό ποσότητα TAEE (g)	Απόσταγμα (g)
1η	353,34	92,58
2η	312,52	79,88
3η	371,67	73,71
4η	312,67	65,26
5η	343,24	52,37
6η	378,24	77,97

Για επανέλεγχο ως προς την καθαρότητα του απεσταγμένου TAEE έγινε και 2η απόσταξη και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω

Πίνακας 7: Μετρήσεις αρχικού και τελικού όγκου TAEE διπλής απόσταξης

Μέτρηση	Απεσταγμένο TAEE (g)	2η απόσταξη TAEE (g)
1η	275,47	262,66
2η	293,28	276,32

Από την 2η απόσταξη επαληθεύτηκε ότι το απεσταγμένο TAEE ήταν υψηλής καθαρότητας, επομένως μετά την 1η απόσταξη το TAEE συλλεγόταν και αποτελούσε το πρόσθετο στις επόμενες πειραματικές μετρήσεις.

Καθαρότητα ETBE και TAEE

Υπήρξε χρωματογραφική ανάλυση αντίστοιχου δείγματος TAEE από το Διυλιστήριο Ασπροπύργου με αποτέλεσμα 95% καθαρότητας (το 5% περιείχε μίγμα τριτοταγών εξυλ αιθέρων - tert amyl hexyl ethers). Η καθαρότητα του ETBE ανέρχεται στο 95% (5% αιθανόλη) στοιχεία τα οποία μας παραχωρήθηκαν από τον παραγωγό Eni.

2.3 Συστατικά ανάμειξης , ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά

Πριν την έναρξη της πειραματικής μελέτης, μετρήθηκαν τα ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά των συστατικών ανάμειξης. Αυτό έγινε έτσι ώστε τα δείγματα βενζινών χαμηλού αριθμού και υψηλού αριθμού RON να συγκριθούν με τα επιμέρους συστατικά τα οποία συνθέταν την συγκεκριμένη βενζίνη. Στην συνέχεια θα παρατεθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από eraspec, χρωματογραφία η οποία έγινε από το διυλιστήριο, distillation και mini distillation.

2.3.1 Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Dimate

Dimate					
	ERASPEC	PETROSPEC	Διυλιστηριο	Distilation	Mini distilation
Παράμετρος	Vol %	Vol %			
RON	97,3	96			
MON	81,1	88,1			
Ολεφίνες					
Αρωματικά					
Τολουόλιο					
Βενζόλιο					
Θείο					
Ναφθαλίνη					
T 0.0 °C				41,9	
T 4.0 °C				57,7	
T 5 °C				61,1	
T 10 °C				63,5	66,6
T 15.0 °C				65,2	70,2
T 20.0 °C				66,4	72,1
T 20.9 °C				67,9	
T 25.0 °C				68,7	73,2
T 30 °C				69,3	73,9
T 35.0 °C				70,1	74,8
T 40.0 °C				70,7	75,3
T 45.0 °C				70,9	76,2
T 50 °C				72,6	77,11
T 55.0 °C				74,3	77,8
T 60.0 °C				77,4	79
T 65.0 °C				82,4	81
T 70 °C				89,4	83,9
T 75.0 °C				104,1	83,8
T 80.0 °C				107	84,9
T 85.0 °C				138,3	141,3
T 90 °C				148,7	150,7
T 92.7 °C				152,2	
T 95 °C				178	165,3
FBP °C				221,5	189,4

Πίνακας 9: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Alkylate

Alkylate					
	ERASPEC	PETROSPEC	Διυλιστηριο	Distilation	Mini distilation
Παράμετρος	Vol %	Vol %			
RON	91,9	98,5	95,4		
MON	85,4	88,7	93		
Ολεφίνες					
Αρωματικά					
Τολουόλιο					
Βενζόλιο			--		
Θείο			<3 ppm		
Ναφθαλίνη					
T 0.0 °C				39,8	
T 4.0 °C				75,9	
T 5 °C			78	79,6	
T 10 °C			94	91,6	100,5
T 15.0 °C				97,2	103,3
T 20.0 °C				100,1	104,6
T 20.9 °C				100,6	
T 25.0 °C				101,8	105,6
T 30 °C			104	103,1	106,7
T 35.0 °C				103,9	107,6
T 40.0 °C				104,8	108,1
T 45.0 °C				105,2	108,6
T 50 °C			106	106,2	109,3
T 55.0 °C				106,5	110
T 60.0 °C				107,8	110,8
T 65.0 °C				108,6	111,5
T 70 °C			109	109,9	112,6
T 75.0 °C				111,4	114,5
T 80.0 °C				114,7	116,3
T 85.0 °C				120,2	120,4
T 90 °C			124	136,6	128,7
T 92.7 °C				172,4	
T 95 °C			183	188,6	151,7
FBP °C			194	206,3	167

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για FCC

FCC					
	ERASPEC	PETROSPEC	Διυλιστηριο	Distilation	Mini distilation
Παράμετρος	Vol %	Vol %			
RON	94,2	97,7			
MON	82,2	91,7			
Ολεφίνες					
Αρωματικά					
Τολουόλιο					
Βενζόλιο					
Θείο			5 ppm		
Ναφθαλίνη					
T 0.0 °C				40,3	
T 4.0 °C				51,5	
T 5 °C			48	55,5	41,1
T 10 °C			53	58,6	56,2
T 15.0 °C				61,9	61,2
T 20.0 °C				65,8	64,5
T 20.9 °C				70,2	
T 25.0 °C				70,7	67,2
T 30 °C			69	75,1	71,5
T 35.0 °C				40,3	76,4
T 40.0 °C				81,2	80,3
T 45.0 °C				88,1	85,9
T 50 °C			96	96	89,7
T 55.0 °C				100,8	94,7
T 60.0 °C				105,1	100,2
T 65.0 °C				114,2	106,7
T 70 °C			135	124,2	113,3
T 75.0 °C				134,6	121
T 80.0 °C				144,4	127,8
T 85.0 °C				150,9	135,2
T 90 °C			177	154,3	145,6
T 92.7 °C				132,6	
T 95 °C			191	177,3	155,1
FBP °C			200	189,6	176,4

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Isomarate

Isomerate					
	ERASPEC	PETROSPEC	Διυλιστηριο	Distilation	Mini distilation
Παράμετρος	Vol %	Vol %			
RON	91	67,6	87,5		
MON	84,4	103,6	85,6		
Ολεφίνες					
Αρωματικά					
Τολουόλιο					
Βενζόλιο			--		
Θείο			<1 ppm		
Ναφθαλίνη					
T 0.0 °C				35,6	
T 4.0 °C				40,9	
T 5 °C				42,1	41,6
T 10 °C				43,1	45,8
T 15.0 °C				44,1	47,2
T 20.0 °C				45,2	48,7
T 20.9 °C				46,2	
T 25.0 °C				74	50,2
T 30 °C				35,6	52,7
T 35.0 °C				40,9	54
T 40.0 °C				48	55,2
T 45.0 °C				49	56,3
T 50 °C				50,1	57,6
T 55.0 °C				51,3	58,9
T 60.0 °C				52,3	60,6
T 65.0 °C				53,7	61,8
T 70 °C				55,2	63,1
T 75.0 °C				56,8	64,7
T 80.0 °C				586	66,2
T 85.0 °C				60,5	68,1
T 90 °C				62,9	69,7
T 92.7 °C				67,2	
T 95 °C				-	71,7
FBP °C				84,8	95,8

Πίνακας 12: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Reformate

Reformate					
	ERASPEC	PETROSPEC	Διυλιστηριο	Distilation	Mini distilation
Παράμετρος	Vol %	Vol %			
RON	92,5	98,1	99,6		
MON	83,4	89,5	88,5		
Ολεφίνες					
Αρωματικά					
Τολουόλιο					
Βενζόλιο			2,81		
Θείο			<3 ppm		
Ναφθαλίνη					
T 0.0 °C				39,4	
T 4.0 °C				53,4	
T 5 °C				61,5	49,9
T 10 °C				68,9	54,8
T 15.0 °C				71,9	60,9
T 20.0 °C				77,8	68,9
T 20.9 °C				88,1	
T 25.0 °C				99,1	80,2
T 30 °C				102	90,9
T 35.0 °C				108,7	103,4
T 40.0 °C				116,1	113
T 45.0 °C				122,2	120,1
T 50 °C				127,7	126,6
T 55.0 °C				132,4	131,9
T 60.0 °C				137,2	137
T 65.0 °C				142,3	142,4
T 70 °C				146,9	147,5
T 75.0 °C				151,2	152,4
T 80.0 °C				151,3	157,3
T 85.0 °C				157,1	161,8
T 90 °C				161,9	167,5
T 92.7 °C				168,1	
T 95 °C				177,4	174
FBP °C				207,2	191,6

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ERASPEC και Mini distilation για LOW και HIGH RON

	LOW RON		HIGH RON	
	ERASPEC	Mini distilation	ERASPEC	Mini distilation
Παράμετρος	Vol %		Vol %	
RON	95		94,8	
MON	84,6		84,6	
Ολεφίνες				
Αρωματικά				
Τολουόλιο				
Βενζόλιο				
Θείο				
Ναφθαλίνη		0,51		0,3
T 5 °C		38,7		49,1
T 10 °C		52,2		51,7
T 15.0 °C		55		56,3
T 20.0 °C		58,1		60,9
T 25.0 °C		61,4		63,5
T 30 °C		64,7		68,1
T 35.0 °C		67,4		75,4
T 40.0 °C		70,9		80,3
T 45.0 °C		76,4		86,9
T 50 °C		82		91,5
T 55.0 °C		87,5		101,2
T 60.0 °C		95,9		109,1
T 65.0 °C		105,8		117,2
T 70 °C		113,5		124,6
T 75.0 °C		125,7		131,4
T 80.0 °C		136,3		139,7
T 85.0 °C		144,7		149,9
T 90 °C		156,4		161,1
T 95 °C		166,3		169,9
FBP °C		202,3		193,6

Πίνακας 14 Αποτελέσματα τάσης ατμών και πυκνότητας για συστατικά ανάμιξης

	DVPE (kPa)	Πυκνότητα (g/cm^3)
Isomarate	93,2	0,6539
Reformate	54,5	0,7914
Alkylate	46,19	0,7121
FCC	53,78	0,7479
Dimate	54,9	0,7096

Τα δείγματα βενζίνης έχουν σύσταση

Πίνακας 15: Σύσταση βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου

HIGH RON	
Ref	45%
FCC	10%
Isom	25%
Alk	15%
Dim	5%

Πίνακας 16: Σύσταση βενζίνης χαμηλού αριθμού οκτανίου

LOW RON	
Ref	30%
FCC	40%
Isom	20%
Alk	5%
Dim	5%

Πίνακας 17: Βασικοί παράμετροι συστατικών ανάμιξής

Παράμετρος	Dimate	Alkylate	FCC	Isomerate	Reformate
	%vol				
RON	97,3	91,9	94,2	91	92,5
MON	81,1	85,4	82,2	84,4	83,4
Ολεφίνες	55,3	2,2	24,1	2,2	2,5
Αρωματικά	21	19,8	30,3	21,1	51,4
Βενζόλιο	--	--	0,71	0,07	2,12
Θείο	--	--	<5ppm	<1ppm	<3pmm

Πίνακας 18: Ποσοτικός προσδιορισμός βασικών παραμέτρων των συστατικών ανάμιξής σύμφωνα με τις δεδομένες συστάσεις για βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου και βενζίνη χαμηλού αριθμού οκτανίου

Παράμετρος	Dimate	Alkylate	FCC	Isomerate	Reformate	Δείγμα
			%vol			LOW RON
Ολεφίνες	2,77	0,11	9,64	0,44	0,75	13,71
Αρωματικά	1,05	0,99	12,12	4,22	15,42	33,80
Βενζόλιο	--	--	0,28	0,01	0,64	0,93
Θείο	--	--	0,25	0,20	0,90	1,35 ppm
			%vol			HIGH RON
Ολεφίνες	2,77	0,33	2,41	0,55	1,13	7,18
Αρωματικά	1,05	2,97	3,03	5,28	23,13	35,46
Βενζόλιο	--	--	0,07	0,02	0,95	1,04
Θείο	--	--	0,50	0,02	1,35	1,87 pmm

Ο ποσοτικός υπολογισμός των παραπάνω παραμέτρων επιβεβαιώνει ότι τα δείγματα βρίσκονται εντός προδιαγραφών.

Πίνακας 19:Παράθεση αποτελεσμάτων ως προς την τήρηση των προδιαγραφών της αγοράς των δύο δειγμάτων βενζίνης που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

Παράμετρος	Επιθυμητά όρια LOW RON	Επιθυμητά όρια HIGH RON	Δείγμα LOW RON	Δείγμα HIGH RON
RON	92-93	96	94,7	97,5
MON	83-84	85	85,4	88,8
Ολεφίνες	<18%		13,71	7,18
Αρωματικά	<35%		33,80	35,46
Βενζόλιο	<1%		0,93	1,04
Θείο	10ppm		1,35 ppm	1,87 pmm

2.4 Σχολιασμός ποιοτικών και ποσοτικών αποτελεσμάτων διυλιστηριακών συστατικών ανάμιξης

Σύμφωνα με τις αναλύσεις που έχουν παρατεθεί, μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι τα κλάσματα βάσης έχουν ανάλογα με την επεξεργασία τους κάποια βασικά χαρακτηριστικά. Κατά την καταλυτική πυρόληση, παράγονται κλάσματα μεγάλης περιεκτικότητας σε ολεφίνες και

αρωματικά, όπως φαίνεται και στον πίνακα 18 για το FCC. Κατά την διεργασία του διμερισμού, το προπυλένιο και τα βουτένια μπορούν να ολιγομεριστούν για να σχηματίσουν ένα ολεφινικό προϊόν υψηλού αριθμού οκτανίου (97 RON και 83 MON). Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσων των μετρήσεων που έγιναν στις παραμέτρους για το Dimate και παρουσιάζονται στον πίνακα 18. Για το προϊόν μέσο αλκυλίωσης, η χαμηλή τάση ατμών, η χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο, βενζόλιο όπως και ολεφίνες, αλλά και ο υψηλός αριθμός οκτανίου (95 RON) επιβεβαιώνεται και από τον πίνακα 18 για το Alkylate. Όσον αφορά την διεργασία του ισομερισμού, παρατηρούμε χαμηλό αριθμό οκτανίου, υψηλή τάση ατμών, πολύ χαμηλά ποσοστά ολεφινων και αρωματικών, σχεδόν μηδενικό ποσοστό βενζολίου και θείου, όπου επιβεβαιώνει το θεωρητικό μέρος. Τέλος το προϊόν την καταλυτικής αναμόρφωσης περιέχει αρωματικά, βενζόλιο, τολουόλιο και ο αριθμός οκτανίου κυμαίνεται από 85-105 χαρακτηριστικά που φαίνονται και στον πίνακα 18 .

2.5 Παρασκευή δειγμάτων βενζίνης

Κατά την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διυλιστηριακά συστατικά ανάμιξης, όπως κλάσμα καταλυτικής αναμόρφωσης βαριάς νάφθας – reformate (ref), κλάσμα καταλυτικής πυρόλυσης – fluid catalytic cracking (FCC), κλάσμα ισομερισμού ελαφριάς νάφθας – isomerate (isom), κλάσμα αλκυλίωσης ολεφινών – alkylate (Alk) και κλάσμα πολυμερισμού – dimate (Dim). Οι συστάσεις των δειγμάτων αναγράφονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 20: Συστάσεις δειγμάτων υδρογονανθράκων

	LOW RON	HIGH RON
Ref	30%	45%
FCC	40%	10%
Isom	20%	25%
Alk	5%	15%
Dim	5%	5%

Κατά την παρασκευή των προς μελέτη δειγμάτων με τα διυλιστηριακά συστατικά ανάμιξης υπήρχε ιδιαίτερη προσοχή, λόγω της υψηλής πτητικότητας. Από μπιτόνια 15 λίτρων που περιείχαν τα διυλιστηριακά συστατικά ανάμιξης, τα οποία ήταν αποθηκευμένα στους -18 ◦C, σύμφωνα με τις παραπάνω συστάσεις παρασκευάζονταν δείγματα σε μπουκάλι χωρητικότητας 1000 ml. Οι αναλογίες που παρουσιάζονται στο πίνακα 20 χρησιμοποιήθηκαν για την διατήρηση κάποιων χαρακτηριστικών. Από το μπουκάλι παραλαμβάνονταν τα απαραίτητα ml και γινόταν η προσθήκη των οξυγονούχων. Τα οξυγονούχα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αιθανόλη καθαρότητας 99,5% η οποία δεν ξεπερνούσε το 10% του όγκου του τελικού δείγματος, ETBE και TAEE τα οποία αθροιστικά δεν ξεπερνούσαν το 20%

του όγκου του τελικού δείγματος (οι συνδυαστικές αναλογίες θα παρατεθούν στην συνέχεια). Οι αναλογίες των οξυγονούχων επιλέχθηκαν έτσι ώστε το τελικό προϊόν να έχει περιεκτικότητα 3,7% m/m σε οξυγόνο.

2.6 Πειραματική διαδικασία ανοχής νερού

Για τον έλεγχο της ανοχής νερού, αρχικά σε ογκομετρικό κύλινδρο προσθέτοντας τα ανάλογα ml των οξυγονούχων συστατικών (αιθανόλη, ETBE, TAEE) όπως παρουσιάζονται στην συνέχεια και στην συνέχεια συμπληρωνόταν βενζίνη βάσης μέχρι τα 100ml.

Πίνακας 21: Πειραματικές μετρήσεις 1ου σετ

A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE
1	90	10	0	0
2	80	0	20	0
3	80	0	0	20
4	89	1	0	10
5	89	1	2	8
6	89	1	4	6
7	89	1	6	4
8	89	1	8	2
9	88	2	0	10
10	88	2	2	8
11	88	2	4	6
12	88	2	6	4
13	88	2	8	2
14	88	2	10	0
15	87	3	0	10
16	87	3	2	8
17	87	3	4	6
18	87	3	6	4
19	87	3	8	2
20	87	3	10	0
21	86	4	0	10
22	86	4	2	8
23	86	4	4	6
24	86	4	6	4
25	86	4	8	2
26	86	4	10	0
27	85	5	0	10
28	85	5	2	8
29	85	5	4	6
30	85	5	6	4
31	85	5	8	2
32	85	5	10	0

Πίνακας 22: Πειραματικές μετρήσεις 2ου σετ

A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE
1	84	6	0	10
2	84	6	1	9
3	84	6	2	8
4	84	6	3	7
5	84	6	4	6
6	84	6	5	5
7	84	6	6	4
8	84	6	7	3
9	84	6	8	2
10	84	6	9	1
11	84	6	10	0

Πίνακας 23: Πειραματικές μετρήσεις 3ου σετ

A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE
1	81	4	10	5
2	81	4	8	7
3	81	4	6	9
4	81	4	4	11
5	81	4	2	13
6	81	4	0	15
7	82	3	10	5
8	82	3	8	7
9	82	3	6	9
10	82	3	4	11
11	82	3	2	13
12	82	3	0	15

Πίνακας 24: Πειραματικές μετρήσεις 4ου σετ

A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE
1	80	2	18	0
2	80	2	14	4
3	80	2	10	8
4	80	2	6	12
5	80	2	2	16
6	80	2	18	0

** οι ποσότητες που αναγράφονται στους πίνακες είναι σε ml της κάθε ουσίας με συνολικό όγκο 100 ml σε κάθε μίγμα

Η ανάμιξη των οξυγονούχων γινόταν πριν την προσθήκη της βενζίνης, λόγο της δημιουργίας αζεοτροπικού μίγματος που προκαλούσε απόκλιση του αναμενόμενου αθροιστικού όγκου. Οι αναλογίες αυτές χρησιμοποιήθηκαν και για την βενζίνη χαμηλού αριθμού οκτανίου αλλά και για του υψηλού αριθμού οκτανίου.

Η ποσότητα των 100ml μεταφερόταν σε κωνική φιάλη. Με την προσθήκη ενός μαγνήτη στην κωνική φιάλη και παρουσία μαγνητικού αναδευτήρα η ανάμιξη ήταν ομοιόμορφη, η μέτρηση της θερμοκρασίας του μίγματος γινόταν με την βοήθεια θερμομέτρου που βρισκόταν μέσα στο μίγμα. Ακολούθως με την προχοΐδα που περιείχε νερό, γινόταν προσθήκη του νερού (στάγδην) στην κωνική φιάλη. Το τέλος της προσθήκης ήταν όταν με οπτική παρατήρηση του μίγματος υπήρχε θολερότητα, δηλαδή η κατάσταση του μίγματος ήταν οριακή πριν τον διαχωρισμό φάσεων. Υπήρχαν και περιπτώσεις όπου η θολερότητα δεν μπορούσε να παρατηρηθεί όμως μπορούσε να παρατηρηθεί ακαριαίος διαχωρισμός φάσεων. Η ένδειξη της προχοΐδας καταγραφόταν και η συγκεκριμένη ποσότητα νερού αντιστοιχούσε στην ανοχή στο νερό του συγκεκριμένου μίγματος. Η διαδικασία επαναλαμβανόταν για όλες τις συστάσεις και για τους δυο τύπους βενζίνης.

2.7 Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης, ETBE και TAEE

Πίνακας 25: Πειραματικά αποτελέσματα 1ου σετ

							LOW R.			HIGH R.
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1 LOW	T2 LOW	ml H2O	T1 HIGH	T2 HIGH	ml H2O
1	90	10	0	0	23	25	0,6	23	25	0,7
2	80	0	20	0			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
3	80	0	0	20			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
4	89	1	0	10			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
5	89	1	2	8			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
6	89	1	4	6			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
7	89	1	6	4			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
8	89	1	8	2			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
9	88	2	0	10	27	29	0,1	29	30	0,1
10	88	2	2	8	27	29,5	0,15	28	29,5	0,15
11	88	2	4	6	28	30	0,1	28,5	29	0,15
12	88	2	6	4	28,5	30,5	0,1	29	29,5	0,15
13	88	2	8	2	29	31	0,15	28	29	0,2
14	88	2	10	0	27	29	0,1	27	27,5	0,15
15	87	3	0	10	28,5	29	0,15	27	28	0,25
16	87	3	2	8	28,5	29	0,15	27	28,5	0,2
17	87	3	4	6	29	29,5	0,1	27	28,5	0,2
18	87	3	6	4	29,5	29,5	0,05	28	28,5	0,15
19	87	3	8	2	26	26,5	0,1	27	27,5	0,15
20	87	3	10	0	27	28,5	0,15	28	29,5	0,2
21	86	4	0	10	28	29	0,2	28,5	30	0,15
22	86	4	2	8	27	29	0,15	27,5	28	0,2
23	86	4	4	6	28,5	29,5	0,2	29,5	30	0,2

24	86	4	6	4	28	29	0,15	29	29,5	0,15
25	86	4	8	2	26	17,5	0,15	28,5	29	0,2
26	86	4	10	0	26,5	28	0,15	28,5	29	0,2
27	85	5	0	10	28,5	29	0,2	28	29,5	0,25
28	85	5	2	8	29	29,5	0,2	29	29,5	0,25
29	85	5	4	6	25,5	27,5	0,25	30	30,5	0,2
30	85	5	6	4	25,5	28,5	0,2	26	29,5	0,25
31	85	5	8	2	28	29	0,2	27,5	30,5	0,25
32	85	5	10	0	26	28	0,2	27,5	29	0,3

Πίνακας 26: Πειραματικά αποτελέσματα 2ου σετ

							LOW R.			**HIGH R.**
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1 LOW	T2 LOW	ml H2O	T1 HIGH	T2 HIGH	ml H2O
1	84	6	0	10	27	29	0,25	26	27,5	0,35
2	84	6	1	9	28	29	0,25	26	27	0,4
3	84	6	2	8	28	30	0,25	27	28,5	0,35
4	84	6	3	7	28,5	29	0,3	26	27	0,3
5	84	6	4	6	29	30	0,3	26	29	0,35
6	84	6	5	5	28	29	0,25	27	28,5	0,4
7	84	6	6	4	28	27	0,3	26,5	29,5	0,35
8	84	6	7	3	27,5	29	0,25	27	29,5	0,4
9	84	6	8	2	27	28,5	0,3	28,5	29	0,35
10	84	6	9	1	28,5	29	0,25	29	29,5	0,4
11	84	6	10	0	27,5	29	0,25	28	29,5	0,35

Πίνακας 27: Πειραματικά αποτελέσματα 3ου σετ

							LOW RON			**HIGH RON**
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1 LOW	T2 LOW	ml H2O	T1 HIGH	T2 HIGH	ml H2O
37	81	4	10	5	29	29	0,2	26	27	0,25
38	81	4	8	7	28	28,5	0,15	26,5	27	0,25
39	81	4	6	9	26	27	0,2	26	26	0,2

40	81	4	4	11	26	27	0,2	26,5	27	0,25
41	81	4	2	13	27,5	28	0,25	26,5	27	0,25
42	81	4	0	15	27	27,5	0,25	27	27,5	0,2
43	82	3	10	5	26	27	0,15	27	28	0,2
44	82	3	8	7	26,5	27	0,15	27	28	0,2
45	82	3	6	9	26	27	0,2	28	28	0,15
46	82	3	4	11	26,5	27	0,2	27,5	28	0,2
47	82	3	2	13	27	27,5	0,15	28	28,5	0,2
48	82	3	0	15	25	26	0,1	28	28,5	0,15

Πίνακας 28: Πειραματικά αποτελέσματα 4ου σετ

							LOW RON			HIGH RON
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1 LOW	T2 LOW	ml H2O	T1 HIGH	T2 HIGH	ml H2O
49	80	0	20	0			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
50	80	0	15	5			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
51	80	0	10	10			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
52	80	0	0	20			Δ.ΑΠΟΡ			Δ.ΑΠΟΡ
53	80	2	18	0	26,5	26,5	0,1	28	28,5	0,1
54	80	2	14	4	27,5	17,5	0,1	27	28	0,15
55	80	2	10	8	27	28	0,05	27,5	28	0,1
56	80	2	6	12	27,5	28	0,1	28,5	29	0,15
57	80	2	2	16	28	29	0,05	28	29	0,1

2.8 Διαγράμματα αποτελεσμάτων ανοχής νερού

Τα πειραματικά αποτελέσματα θα αναλυθούν για την ανοχή που παρουσιάζουν στο νερό ως προς:

- την συμπεριφορά του δείγματος με την προσθήκη αιθέρων σε διάφορες αναλογίες συναρτήσει σταθερής ποσότητας αιθανόλης και βενζίνης,
- την συμπεριφορά του δείγματος στην προσθήκη αιθανόλης σε δείγματα βενζίνης
- την συμπεριφορά του δείγματος στην προσθήκη αιθανόλης σε δείγματα βενζίνης παρουσία ETBE και TAEE

2.8.1 Παράθεση διαγραμμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα των αιθέρων

Κατά την πρώτη σειρά πειραματικών μετρήσεων (πίνακας 29) έγιναν οι παρακάτω προσθήκες:

- ✓ 20% ETBE 0% TAEE και 0% αιθανόλη,
- ✓ 15% ETBE 5% TAEE και 0% αιθανόλη,
- ✓ 10% ETBE 10% TAEE και 0% αιθανόλη και
- ✓ 0% ETBE 20% TAEE και 0% αιθανόλη

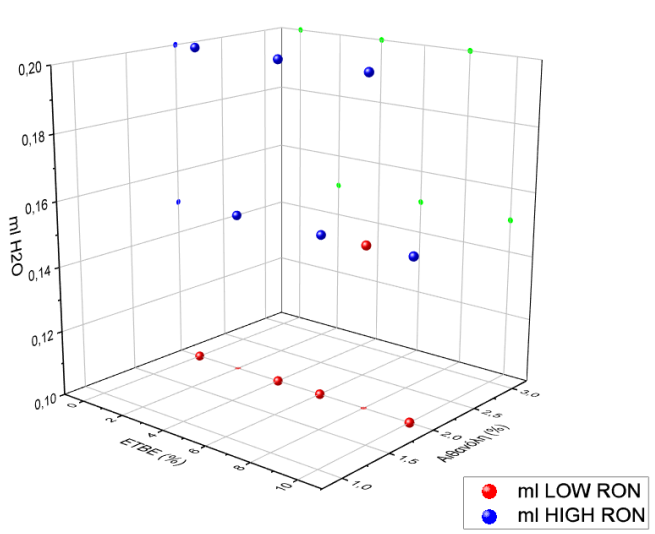
Κατά την προσθήκη νερού στο δείγμα υπήρχε διαχωρισμός φάσεων από την 1η σταγόνα

Πίνακας 29: Μηδενική προσθήκη αιθανόλης

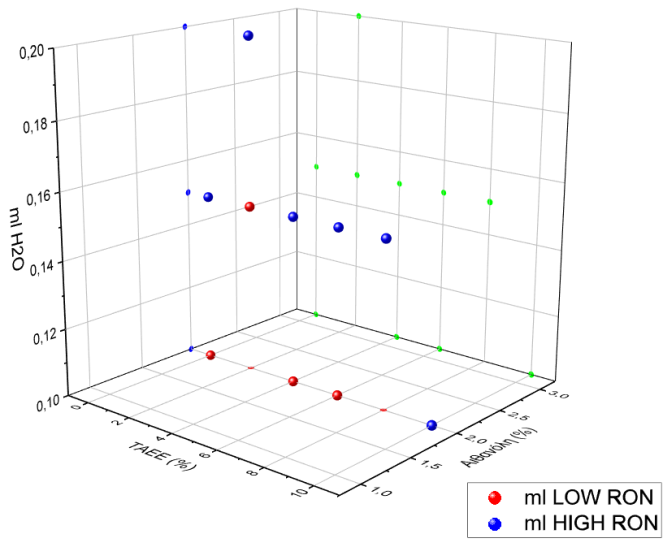
				LOW RON	HIGH RON
Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	ml H2O	ml H2O
80	0	20	0	Δ.ΑΠΟΡ	Δ.ΑΠΟΡ
80	0	0	20	Δ.ΑΠΟΡ	Δ.ΑΠΟΡ
80	0	15	5	Δ.ΑΠΟΡ	Δ.ΑΠΟΡ
80	0	10	10	Δ.ΑΠΟΡ	Δ.ΑΠΟΡ

ETBE 0 - 10 % , TAEE 0 – 10 %

GASOLINE 88% ETHANOL 2%



Διάγραμμα 1: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ETBE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης



Διάγραμμα 2: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη TAEE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης

Στα παραπάνω διαγράμματα η σύσταση του μείγματος είναι 88% βενζίνη , 2% αιθανόλη και προσθήκη από 0-10 ml ETBE και TAEE.

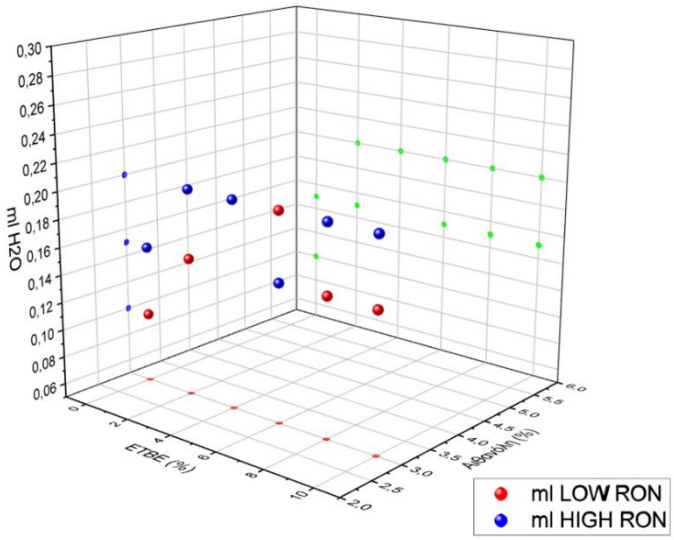
Στο διάγραμμα 1 κατά την προσθήκη 88% βενζίνης LOW RON και 2% αιθανόλη σε όλες τις αναλογίες του ETBE η ανοχή στο νερό ανέρχεται στο 0,1-0,15 ml για LOW RON και στο HIGH RON 0,1-0,2 ml. Μέγιστη διαφοροποίηση της τιμής στην ανοχή του νερού 0,05 ml για LOW RON και 0,1 ml για HIGH RON.

Στο διάγραμμα 2 κατά την προσθήκη 88% βενζίνης LOW RON και 2% αιθανόλη σε όλες τις αναλογίες του TAEE η ανοχή στο νερό ανέρχεται στο 0,1-0,15 ml για το LOW RON και στο HIGH RON 0,1-0,2 ml.

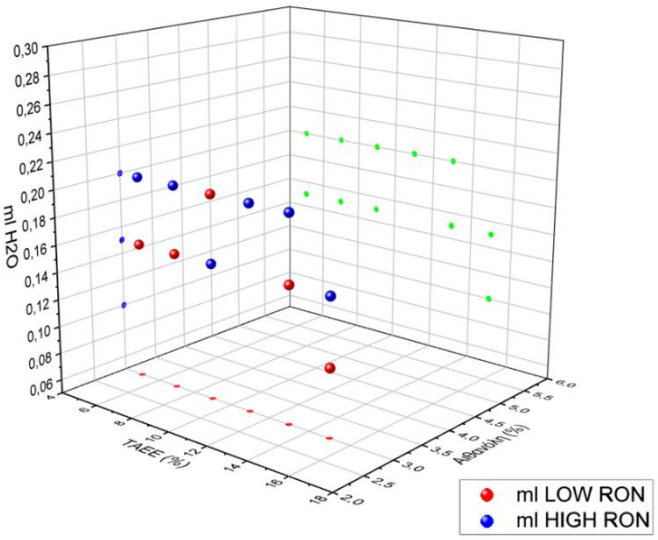
Μέγιστη διαφοροποίηση της τιμής στην ανοχή του νερού 0,05 ml για LOW RON και 0,1 ml για HIGH RON.

ETBE 0 - 10 % , TAEE 5 – 15 %

GASOLINE 82% ETHANOL 3%



Διάγραμμα 4: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ETBE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης

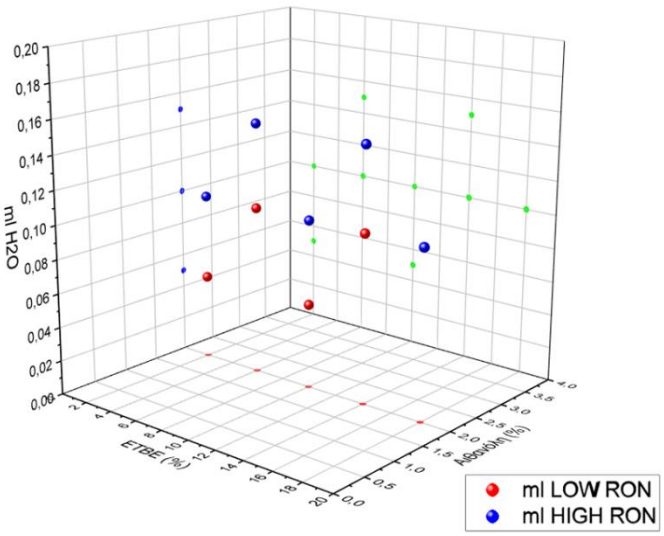


Διάγραμμα 3: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη TAEE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης

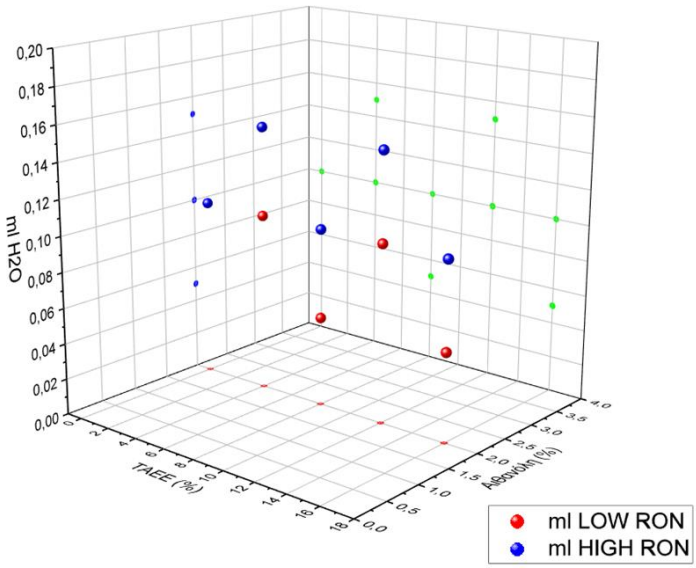
Στα παραπάνω διαγράμματα η σύσταση του μείγματος είναι 82% βενζίνη , 3% αιθανόλη και προσθήκη από 0-10 ml ETBE και 5-15 ml TAEE. Κατά την προσθήκη 82ml βενζίνης LOW RON και 3ml αιθανόλης σε όλες τις αναλογίες του ETBE και TAEE η ανοχή στο νερό ανέρχεται στο 0,1-0,2 ml LOW RON και στο HIGH RON 0,1-0,2 ml. Μέγιστη διαφοροποίηση της τιμής στην ανοχή του νερού 0,1 ml για LOW RON και 0,1 ml για HIGH RON.

ETBE 2- 18 % , TAEE 0 – 16 %

GASOLINE 80% ETHANOL 2%



Διάγραμμα 6: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ETBE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης

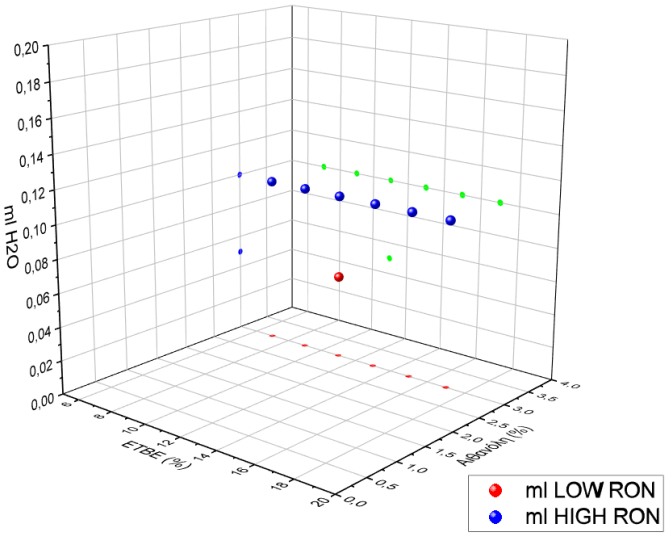


Διάγραμμα 5: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη TAEE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης

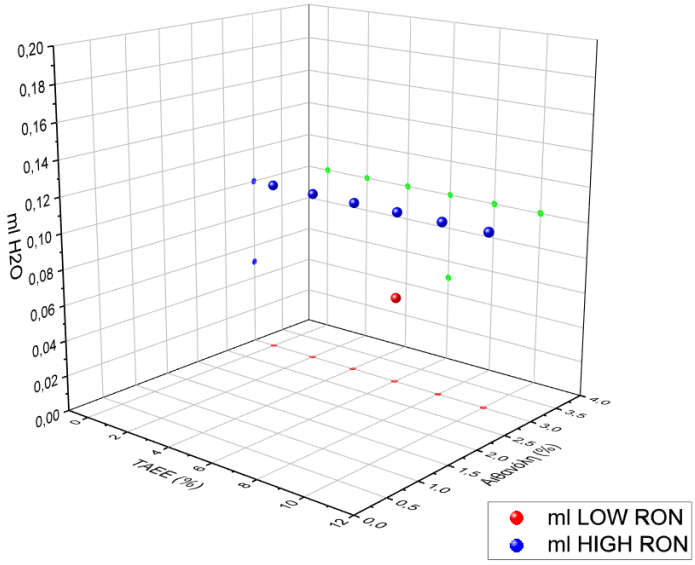
Στα παραπάνω διαγράμματα η σύσταση του μείγματος είναι 80% βενζίνη , 2% αιθανόλη και προσθήκη από 2-18 ml ETBE και 0-16 ml TAEE. Κατά την προσθήκη 80ml βενζίνης LOW RON και 3ml αιθανόλης σε όλες τις αναλογίες του ETBE και TAEE η ανοχή στο νερό ανέρχεται στο 0,05-0,15 ml LOW RON και στο HIGH RON 0,05-0,1 ml. Μέγιστη διαφοροποίηση της τιμής στην ανοχή του νερού 0,1 ml για LOW RON και 0,05 ml για HIGH RON.

ETBE 7- 17 % , TAEE 0 – 10 %

GASOLINE 80% ETHANOL 3%



Διάγραμμα 8: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ETBE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης



Διάγραμμα 7: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη TAEE σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης

Στα παραπάνω διαγράμματα, η σύσταση του μείγματος είναι 80% βενζίνη , 3% αιθανόλη και προσθήκη από 7-17 ml ETBE και 0-10 ml TAEE. Κατά την προσθήκη 80ml βενζίνης LOW RON και 3ml αιθανόλης σε όλες τις αναλογίες του ETBE και TAEE, η ανοχή στο νερό ανέρχεται στο 0,05-0,1 ml LOW RON και στο 0,05-0,1 ml για τοHIGH RON. Μέγιστη διαφοροποίηση της τιμής στην ανοχή του νερού 0,05 ml για LOW RON και 0,05 ml για HIGH RON.

2.8.2 Προσθήκη αιθέρων σχολιασμός

Από τα διαγράμματα που αφορούν την προσθήκη των αιθέρων (ETBE, TAEE), παρατηρείται ότι η παρουσία αιθέρων δεν επηρεάζει την ανοχή νερού στα δείγματα. Κατά την προσθήκη διάφορων αναλογιών αιθέρα όπως φαίνεται και στα γραφήματα, δεν επηρεάζει την ανοχή στο νερό. Αυτό επιβεβαιώνεται από την ελάχιστη διαλυτότητα τους στο νερό η οποία ανέρχεται στο 0,7%.

Αυτό συμβαίνει και στις υπόλοιπες μετρήσεις που έγιναν **παρουσία αιθανόλης.** Δηλαδή η ανοχή στο νερό δεν παρουσιάζει απόκλιση πέραν 0,1 ml (μέγιστη μείον ελάχιστη τιμή), μεταξύ των μετρήσεων για το ίδιο ποσοστό αιθανόλης με διαφορετικές αναλογίες σε ETBE και TAEE. Αυτή η μικρή απόκλιση μπορεί να φανεί και από τα 3D διαγράμματα (Διάγραμμα 7, Διάγραμμα 8).

Επομένως, πέραν των θεωρητικών αναφορών, είναι και πειραματικά επιβεβαιωμένο ότι οι αιθέρες σε μικρές ποσότητες δεν συμβάλλουν στην θετικά ή αρνητικά στην ανοχή στο νερό.

2.9 Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης

Πίνακας 30:Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού μίγματος βενζίνης - αιθανόλης

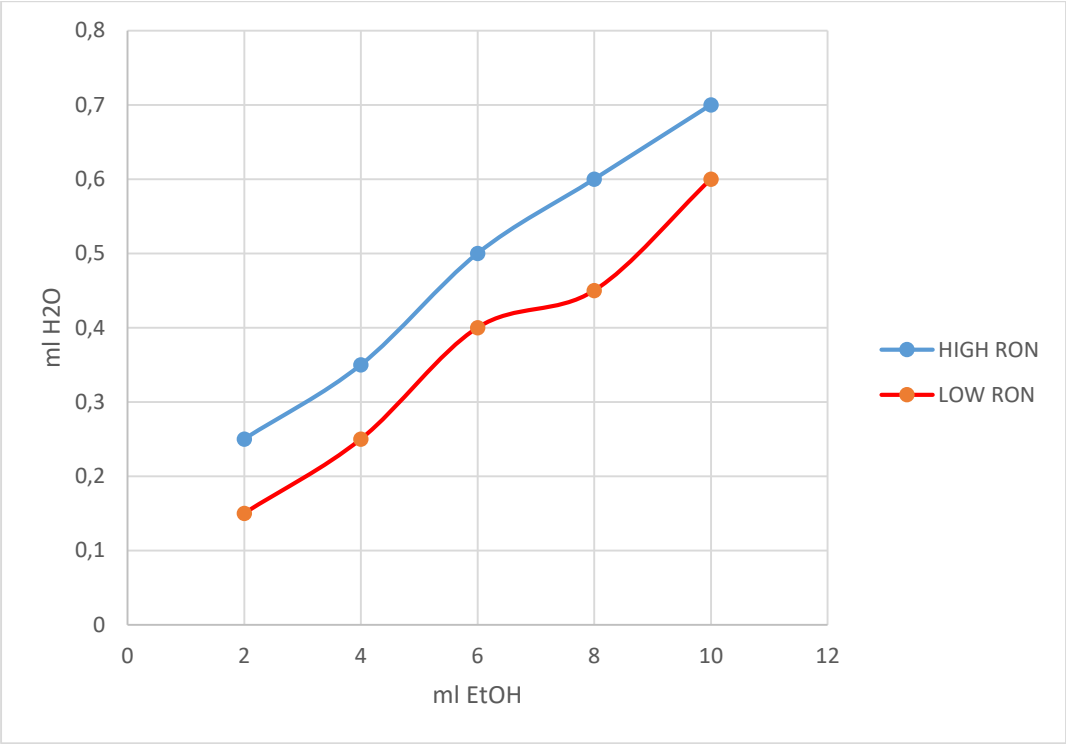
					LOW RON	HIGH RON
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	ml H2O	ml H2O
1	90	10	0	0	0,6	0,7
2	92	8	0	0	0,45	0,6
3	94	6	0	0	0,4	0,5
4	96	4	0	0	0,25	0,35
5	98	2	0	0	0,15	0,25

Πίνακας 31:Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού μίγματος βενζίνης – αιθανόλης

					LOW RON	HIGH RON
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	ml H2O	ml H2O
1	80	20	0	0	1,65	1,9
2	82	18	0	0	1,3	1,6
3	84	16	0	0	1,1	1,4
4	86	14	0	0	0,85	1
5	88	12	0	0	0,7	0,8

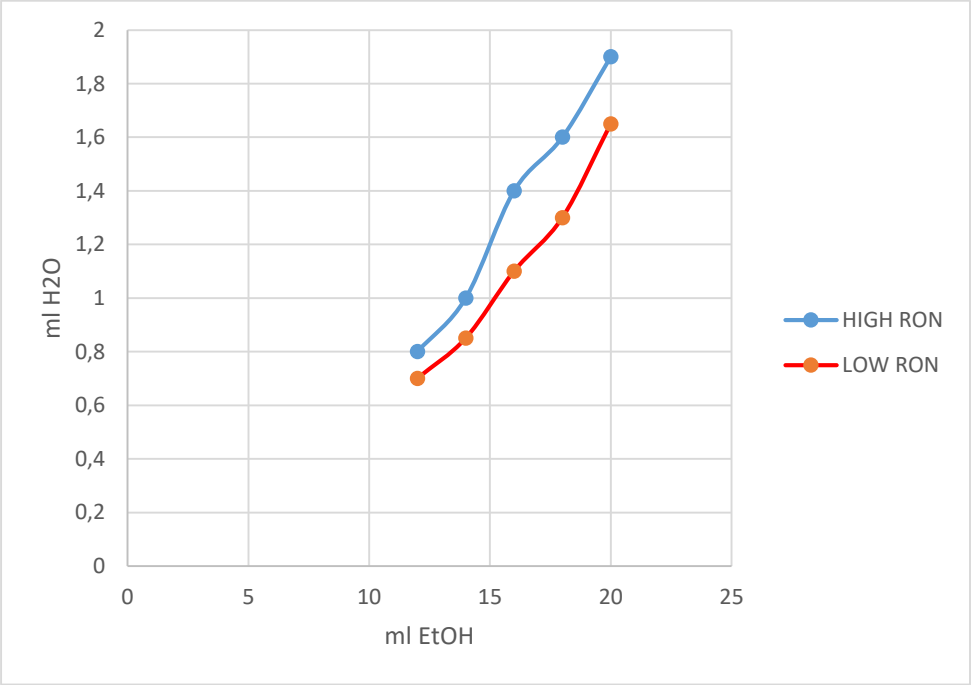
2.9.1 Διαγράμματα αποτελεσμάτων ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης

Αιθανόλη 2-10 %



Διάγραμμα 9: Μεταβολή της ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης

Αιθανόλη 10-20 %



Διάγραμμα 10: Μεταβολή της ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης

2.9.2 Προσθήκη αιθανόλης σχολιασμός

Όπως είναι αναμενόμενο, η προσθήκη αιθανόλης στο μίγμα αυξάνει την ανοχή του δείγματος στο νερό. Η πλήρης αναμιξιμότητα του νερού με την αιθανόλη, δίνει την ευχέρεια στο μίγμα να δεσμεύσει νερό χωρίς την δημιουργία διφασικού μίγματος.

Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχει μια ανεκτή τιμή στην οποία η συγκεκριμένη ποσότητα μπορεί να κορεστεί παρουσία αιθανόλης. Η παρουσία του πολικού υδροξυλίου στην αιθανόλη και το πολωμένο μόριο του νερού, συμβάλλει στην ανάπτυξη ισχυρών δεσμών ανάμεσα σε αιθανόλη και νερό, όμως στην περίπτωση παρουσία αιθανόλης - βενζίνης - νερού, το νερό αναμιγνύεται πλήρως με την αιθανόλη και μερικώς με τους υδρογονάνθρακες. Επομένως, με την προσθήκη νερού σε ένα μίγμα αιθανόλης βενζίνης το νερό επιλέγει την αιθανόλη βάση χημικής δομής αλλά και των δυνάμεων που αναπτύσσονται. Η φυσική επιλογή του νερού ως προς την αιθανόλη, μειώνει την διαλυτότητα της αιθανόλης στην βενζίνη και η οριακή κατάσταση πριν τον διαχωρισμό φάσεων φαίνεται στην συνέχεια.

Πίνακας 32: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανοχής νερού σε μίγμα αιθανόλης – βενζίνης

	LOW RON	**HIGH RON**
Ethanol	ml H2O	ml H2O
20	1,65	1,9
18	1,3	1,6
16	1,1	1,4
14	0,85	1
12	0,7	0,8
10	0,6	0,7
8	0,45	0,6
6	0,4	0,5
4	0,25	0,35
2	0,15	0,25

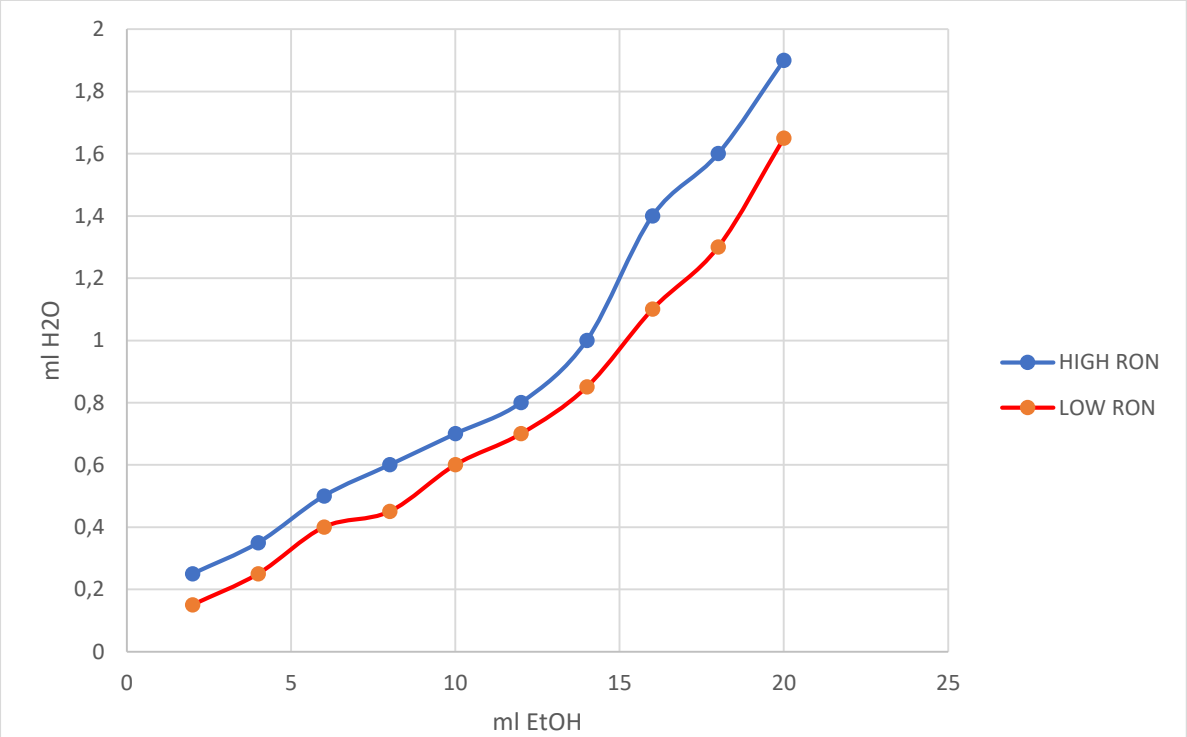
Μέσα από τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι η διαδοχική αύξηση της αιθανόλης δεν αντιστοιχεί σε διαδοχική αύξηση της ανοχής του νερού.

Δηλαδή, στην περίπτωση προσθήκης 2ml αιθανόλης στην βενζίνη high ron η ανοχή στο νερό ήταν 0,25, στα 4ml αιθανόλης η ανοχή δεν είναι 0,50 ml όπως θα ήταν αναμενόμενο αλλά η ανοχή ανήλθε στα 0,35ml. Όμως όταν η ποσότητα της αιθανόλης ξεπεράσει το 10% του δείγματος η ποσότητα του νερού που μπορεί να κορεστεί στο διάλυμα είναι υπερδιπλάσια, δηλαδή για βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου στα 10 ml αιθανόλης είναι 0,7 ml ενώ στα 20 ml είναι 1,9 ml νερού. Αυτό παρατηρείται και στις ποσότητες των 16 ml.

Πίνακας 33: Λόγοι ανοχής νερού μεταξύ διπλάσιων ποσοτήτων αιθανόλης

	LOW RON	HIGH RON
Ethanol		
20/10	2,8	2,7
16/8	2,4	2,3
12/6	1,8	1,6
8/4	1,8	1,7
4/2	1,7	1,4

Επιπλέον, για σχετικά μεγάλες ποσότητες αιθανόλης (16, 18, 20 ml) υπάρχει μια απότομη αύξηση στην ανοχή του νερού η οποία παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:

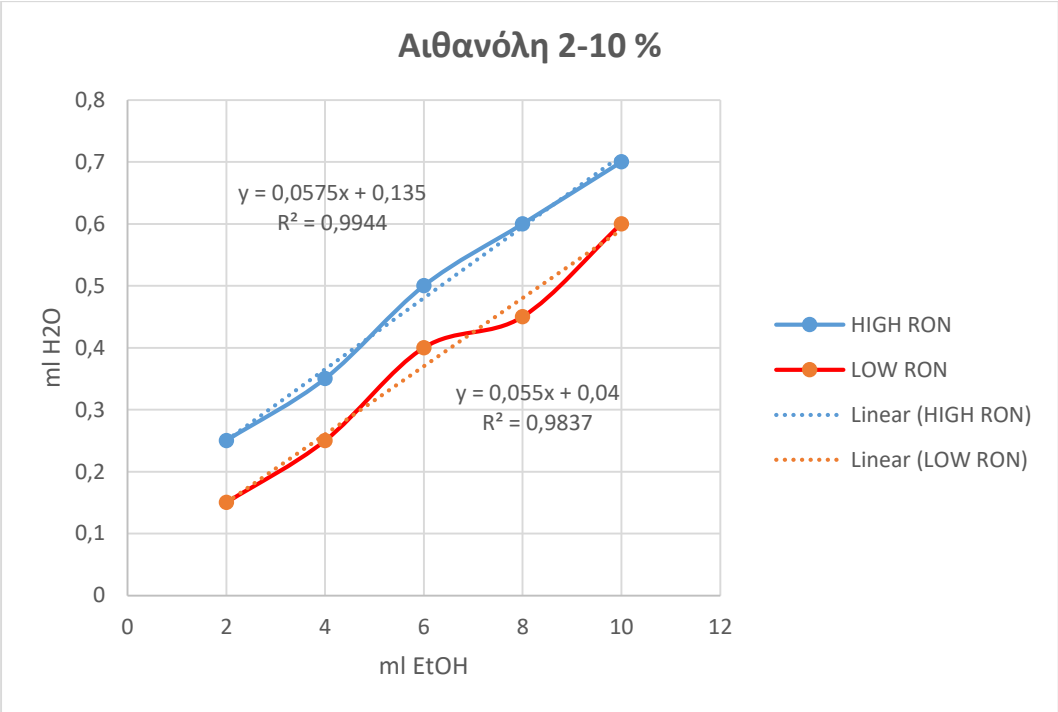


Διάγραμμα 11: Συνολική μεταβολή στην ανοχή νερού σε μίγμα αιθανόλης -βενζίνης

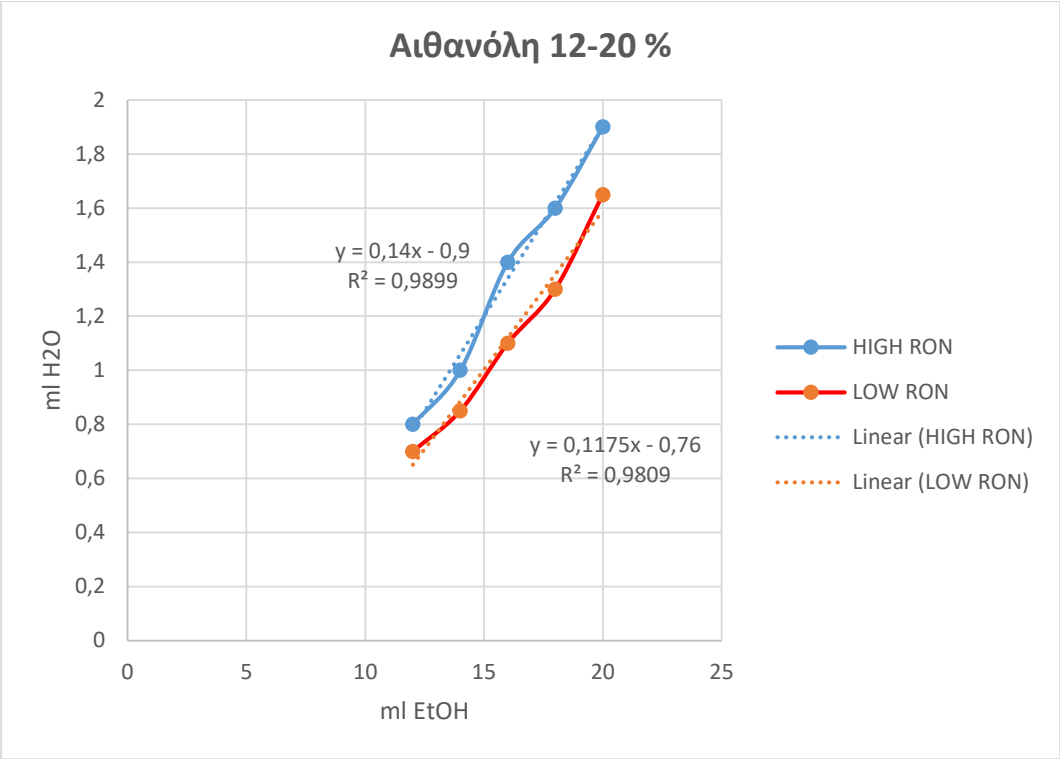
Επομένως, για ποσότητες από 2-10 ml η ανοχή παρουσιάζει μια μικρή και σταδιακή αύξηση.

Πέραν των 10ml η ανοχή στο νερό υπερδιπλασιάζεται και στην συνέχεια παρουσιάζει μια μεγαλύτερη ανοχή ανάμεσα στις διαδοχικές μετρήσεις.

Η απότομη αύξηση στην ανοχή μπορεί να παρατηρηθεί και από την κλίση των δύο διαγραμμάτων (διαγράμματα που είναι για 2-10 % αιθανόλη και 12-20 % αιθανόλη με linear line).



Διάγραμμα 12: Κλίση πειραματικών σημείων σε μίγμα αιθανόλης περιεκτικότητας 2-10%



Διάγραμμα 13: Κλίση πειραματικών σημείων σε μίγμα αιθανόλης περιεκτικότητας 12-20%

Κλίση LOW RON για αιθανόλη 2-10 % : λ_1=0,055

Κλίση HIGH RON για αιθανόλη 2-10 % : λ_2=0,0575

Κλίση LOW RON για αιθανόλη 12-20 % : λ_3=0,1175

Κλίση HIGH RON για αιθανόλη 12-20 % : λ_4=0,14

- ⇨ $\lambda_1 < \lambda_3$
- ⇨ $\lambda_2 < \lambda_4$

2.9.3 Προσθήκη αιθανόλης σε δείγματα βενζίνης παρουσία ETBE και TAEE

Κατά την πειραματική διαδικασία για την εξέταση του μείγματος βενζίνης – αιθανόλης – ETBE – TAEE έγινε επιλογή διάφορων αναλογίων των επιμέρους συστατικών. Η επιλογή των συγκεκριμένων αναλογιών δεν έγινε τυχαία, αλλά μέσα από χρωματογραφικές μετρήσεις που μας παρείχε το διυλιστήριο. Σε δείγματα των 100ml εξετάστηκαν για διάφορες συστάσεις η πυκνότητα, η τάση ατμών, RON, MON, η περιεκτικότητα σε αρωματικά, σε ολεφίνες, βενζόλιο, θείο και οξυγόνο έτσι ώστε να πληρούν τις καθορισμένες προδιαγραφές. Σε αυτά τα δεδομένα στηρίχθηκαν οι αναλογίες για τις πειραματικές μετρήσεις που έγιναν.

Στις μετρήσεις όπου η παρουσία αιθανόλης ήταν 1ml, παρατηρήθηκε άμεσος διαχωρισμός φάσεων από την 1η σταγόνα που προστέθηκε στο μίγμα, παρόλο που το μίγμα ήταν υπό ανάδευση. Με παρουσία 1ml αιθανόλης η ελάχιστη διαλυτότητα είχε σαν αποτέλεσμα τον άμεσο διαχωρισμό φάσεων.

Όπως έχει αναλυθεί προηγουμένως, έγιναν πειραματικές μετρήσεις για να εξετασθούν 3 παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν την ανοχή του νερού, η βενζίνη, η αιθανόλη και οι αιθέρες αφού από τις προηγούμενες αναφορές, η παρουσία αιθέρων δεν συμβάλλει στην αύξηση ή μείωση της ανοχής στο νερό .

Στη συνέχεια θα συνεχίσουμε την ανάλυση θεωρώντας το ETBE και TAEE ως μια αδρανή ουσία και θα συγκρίνουμε τις μετρήσεις που έγιναν με την ίδια ποσότητα αιθανόλης αλλά διαφορετική ποσότητα αιθέρων.

Πίνακας 34: Συγκεντρωτική παράθεση όλων των πειραματικών μετρήσεων για την εξέταση της ανοχής νερού

							LOW RON			HIGH RON
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1 LOW	T2 LOW	ml H2O	T1 HIGH	T2 HIGH	ml H2O
1	88	2	0	10	27	29	0,1	29	30	0,1
2	88	2	2	8	27	29,5	0,15	28	29,5	0,15
3	88	2	4	6	28	30	0,1	28,5	29	0,15
4	88	2	6	4	28,5	30,5	0,1	29	29,5	0,15
5	88	2	8	2	29	31	0,15	28	29	0,2
6	88	2	10	0	27	29	0,1	27	27,5	0,15
1	80	2	18	0	26,5	26,5	0,1	28	28,5	0,1
2	80	2	14	4	27,5	17,5	0,1	27	28	0,15
3	80	2	10	8	27	28	0,05	27,5	28	0,1
4	80	2	6	12	27,5	28	0,1	28,5	29	0,15
5	80	2	2	16	28	29	0,05	28	29	0,1
1	87	3	0	10	28,5	29	0,15	27	28	0,25
2	87	3	2	8	28,5	29	0,15	27	28,5	0,2
3	87	3	4	6	29	29,5	0,1	27	28,5	0,2
4	87	3	6	4	29,5	29,5	0,05	28	28,5	0,15
5	87	3	8	2	26	26,5	0,1	27	27,5	0,15

6	87	3	10	0	27	28,5	0,15	28	29,5	0,2
1	82	3	10	5	26	27	0,15	27	28	0,2
2	82	3	8	7	26,5	27	0,15	27	28	0,2
3	82	3	6	9	26	27	0,2	28	28	0,15
4	82	3	4	11	26,5	27	0,2	27,5	28	0,2
5	82	3	2	13	27	27,5	0,15	28	28,5	0,2
6	82	3	0	15	25	26	0,1	28	28,5	0,15
1	86	4	0	10	28	29	0,2	28,5	30	0,15
2	86	4	2	8	27	29	0,15	27,5	28	0,2
3	86	4	4	6	28,5	29,5	0,2	29,5	30	0,2
4	86	4	6	4	28	29	0,15	29	29,5	0,15
5	86	4	8	2	26	17,5	0,15	28,5	29	0,2
6	86	4	10	0	26,5	28	0,15	28,5	29	0,2
1	81	4	10	5	29	29	0,2	26	27	0,25
2	81	4	8	7	28	28,5	0,15	26,5	27	0,25
3	81	4	6	9	26	27	0,2	26	26	0,2
4	81	4	4	11	26	27	0,2	26,5	27	0,25
5	81	4	2	13	27,5	28	0,25	26,5	27	0,25
6	81	4	0	15	27	27,5	0,25	27	27,5	0,2
1	85	5	0	10	28,5	29	0,2	28	29,5	0,25
2	85	5	2	8	29	29,5	0,2	29	29,5	0,25
3	85	5	4	6	25,5	27,5	0,25	30	30,5	0,2
4	85	5	6	4	25,5	28,5	0,2	26	29,5	0,25
5	85	5	8	2	28	29	0,2	27,5	30,5	0,25
6	85	5	10	0	26	28	0,2	27,5	29	0,3
1	84	6	0	10	27	29	0,25	26	27,5	0,35
2	84	6	1	9	28	29	0,25	26	27	0,4
3	84	6	2	8	28	30	0,25	27	28,5	0,35

4	84	6	3	7	28,5	29	0,3	26	27	0,3
5	84	6	4	6	29	30	0,3	26	29	0,35
6	84	6	5	5	28	29	0,25	27	28,5	0,4
7	84	6	6	4	28	27	0,3	26,5	29,5	0,35
8	84	6	7	3	27,5	29	0,25	27	29,5	0,4
9	84	6	8	2	27	28,5	0,3	28,5	29	0,35
10	84	6	9	1	28,5	29	0,25	29	29,5	0,4
11	84	6	10	0	27,5	29	0,25	28	29,5	0,35

Η ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων στον πίνακα, έγινε για να επιβεβαιωθεί ο παραπάνω ισχυρισμός ότι, η ανοχή στο νερό επηρεάζεται μόνο από την παρουσία αιθανόλης και την θερμοκρασία, η οποία θα αναλυθεί στο δεύτερο πειραματικό μέρος.

Πέραν της αιθανόλης, η παρουσία της βενζίνης (παρουσία αρωματικών και παραφινών) όπως αναφέρθηκε και πριν συμβάλλει στην ανοχή νερού ανάλογα με την σύσταση της.

2.9.4 Αποτελέσματα βενζίνης LOW RON στην ανοχή νερού

Όσον αφορά το δείγμα χαμηλού αριθμού οκτανίου, παρατηρείται μία σταδιακή αύξηση της ανοχής στο νερό με την αύξηση της αιθανόλης. Η ανοχή ξεκινάει από 0,05 ml και φτάνει τα 0,4 ml.

Κατά την προσθήκη 2 ml και 3 ml αιθανόλης, η ανοχή νερού ανέρχεται στο 0,10-0,25 ml μεταξύ των μετρήσεων με την ίδια ποσότητα αιθανόλης. Ενώ, στις προσθήκες 4 ml, 5 ml και 6 ml η απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων με την ίδια ποσότητα αιθανόλης δεν ξεπερνά το 0,05 ml. Αποτελέσματα τα οποία ήταν αναμενόμενα από την βιβλιογραφική αναφορά αφού η παρουσία αιθανόλης αυξάνει την διαλυτότητα. Παράλληλα υπάρχει αύξηση στην πολικότητα του μίγματος από την παρουσία νερού.

Οι μεγαλύτερες όμως αποκλίσεις παρουσιάζονται ανάμεσα στα δυαδικά μίγματα και τριαδικά μίγματα. Η βασική διαφορά αυτών των μιγμάτων είναι η παρουσία αιθέρων. Η ανοχή του νερού με το δυαδικό μείγμα αιθανόλης – βενζίνης για 6 ml αιθανόλης ανέρχεται στα 0,4 ml. Στην περίπτωση του τριαδικού με την ίδια ποσότητα αιθανόλης η ελάχιστη ανοχή ανέρχεται στα 0,25 ml, παρουσιάζοντας έτσι απόκλιση 0,15 ml.

Επίσης, στο δυαδικό μίγμα βενζίνης – αιθανόλης κατά την προσθήκη 4 ml η ανοχή είναι 0,25 ml, ενώ στο τριαδικό μείγμα η ελάχιστη ανοχή είναι 0,15. Απόκλιση εντοπίζεται κατά την προσθήκη 2 ml αιθανόλης η οποία ανέρχεται στο 0,05 ml.

Αυτές οι επιπλέον ποσότητες που επιδέχονται τα μείγματα, οφείλονται στον μεγαλύτερο όγκο αρωματικών που περιέχονται στο συγκεκριμένο μείγμα, αφού τα αρωματικά συμβάλλουν θετικά στην ανοχή νερού. Συγκεκριμένα, σε όλες τις περιπτώσεις στα δυαδικά μίγματα παρουσία 10% περισσότερης βενζίνη (10% περισσότερα αρωματικά).

Η ανοχή νερού ήταν 0,05 ml μεγαλύτερη στο δυαδικό μίγμα σε σχέση με το τριαδικό στην περίπτωση που και στα δύο δείγματα η ποσότητα αιθανόλης ήταν στα 2 ml. Παρόμοια

συμπεριφορά παρατηρήθηκε και κατά την παρουσία 4 ml αιθανόλης σε δυαδικό και τριαδικό μίγμα, όπου το δυαδικό παρουσίασε μεγαλύτερη ανοχή από το τριαδικό κατά 0,1 ml περισσότερο. Αλλά και κατά την παρουσία 6ml αιθανόλης σε δυαδικό και τριαδικό μίγμα, όπου το δυαδικό παρουσίασε μεγαλύτερη ανοχή από το τριαδικό κατά 0,15 ml περισσότερο.

2.9.5 Αποτελέσματα βενζίνης HIGH RON στην ανοχή νερού

Για τα αποτελέσματα του δείγματος που αφορά την βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου, παρατηρείται και πάλι μία σταδιακή αύξηση της ανοχής στο νερό με την αύξηση της αιθανόλης.

Η ανοχή ξεκινάει από 0,1 ml και φτάνει τα 0,4 ml. Η μεγαλύτερη απόκλιση ανάμεσα στις μετρήσεις με την ίδια ποσότητα αιθανόλης ανέρχεται στα 0,05 ml. Όπως και στην βενζίνη χαμηλού αριθμού οκτανίου, η βασική διαφορά αυτών των μιγμάτων είναι η παρουσία αιθέρων.

Στην περίπτωση του τριαδικού HIGH RON με την ίδια ποσότητα αιθανόλης η ελάχιστη ανοχή ανέρχεται στα 0,25 ml, ενώ η ανοχή του νερού σε δυαδικό μείγμα αιθανόλης – βενζίνης με 6 ml αιθανόλης ανέρχεται στα 0,5 ml, παρουσιάζοντας έτσι απόκλιση 0,25 ml.

Επίσης, στο δυαδικό μίγμα βενζίνης – αιθανόλης κατά την προσθήκη 4 ml αιθανόλης η ανοχή είναι 0,35 ml, ενώ στο τριαδικό μείγμα με την ίδια ποσότητα αιθανόλης η ελάχιστη ανοχή είναι 0,15 ml, απόκλιση 0,2ml μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Στην περίπτωση όπου η ποσότητα αιθανόλης ανερχόταν στα 2 ml η ανοχή νερού στο δυαδικό μίγμα υπερτερούσε του τριαδικού κατά 1 ml

Και σε αυτήν την περίπτωση, φαίνεται ότι η αύξηση των αρωματικών στο μείγμα συμβάλλει στην αύξηση της ανοχής στο νερό.

Συγκεντρωτικά, για το δείγμα βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου σε όλες τις περιπτώσεις που είχαμε αύξηση της βενζίνης κατά 10% υπήρξε για :

Πίνακας 35: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για δυαδικό μίγμα με 10% αύξηση στην ποσότητα της βενζίνης

Αιθανόλη (ml)	Αύξηση ανοχής νερούς (ml)
2	+0,1
4	+0,2
6	+0,25

2.9.6 Αποτελέσματα βενζίνης LOW και HIGH RON στην ανοχή νερού

Τέλος, όσο αφορά την ανοχή νερού θα γίνει μια σύγκριση ανάμεσα στα αποτελέσματα για τους δύο τύπους βενζίνης. Οι μετρήσεις που έγιναν και στα δύο δείγματα παρουσιάζουν μια σταδιακή αύξηση, διατηρώντας μια σταθερή διαφορά ανάμεσα στα δύο αποτελέσματα. Δηλαδή, κατά τις μετρήσεις LOW και HIGH RON με την ίδια ποσότητα αιθανόλης σε όλες τις ποσότητες που εξετάστηκαν για την βενζίνη χαμηλού αριθμού οκτανίου, υπήρχε μικρότερη ανοχή κατά 0,05-0,1 ml. Αυτή η μεγαλύτερη ανοχή στην περίπτωση της βενζίνης HIGH RON μπορεί και πάλι να επιβεβαιώσει ότι η παρουσία αρωματικών συμβάλλει στη ανοχή θετικά,

αφού η περιεκτικότητα σε αρωματικά σύμφωνα με τις αναφερόμενες συστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν, είναι 33,8% για LOW RON και 35,46% για HIGH RON, 1.66%

Συνοψίζοντας, μεγαλύτερη ποσότητα βενζίνης συμβάλλει στην μεγαλύτερη ανοχή νερού γιατί περιέχεται μεγαλύτερη συγκέντρωση αρωματικών.

2.10 Επίδραση θερμοκρασίας στην ανοχή νερού

Η επίδρασή της θερμοκρασία στην ανοχή νερού έχει αναλυθεί και στο θεωρητικό μέρος. Συνοπτικά τα μείγματα βενζίνης – αλκοόλης έχουν περιορισμένη ικανότητα συγκράτησης νερού. Εάν το όριο αυτό ξεπεραστεί, υπάρχει διαχωρισμός δύο φάσεων: μία πλούσια σε υδρογονάνθρακες και μία πλούσια σε νερό και αλκοόλη (μεγαλύτερη πυκνότητα). Έτσι λοιπόν, θα εξεταστεί και πειραματικά εάν τα αποτελέσματα αυτής της διπλωματικής εργασίας μπορούν να το επιβεβαιώσουν.

Η πειραματική διαδικασία στηρίχθηκε στο σκεπτικό δύο μεθόδων (ASTM D4814, ASTM D6422) . Δηλαδή στη σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας μέχρι των διαχωρισμό φάσεων ή μέχρι να εμφανιστεί θολερότητα στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, το δείγμα ψύχεται με ελεγχόμενο ρυθμό μέχρι να παρατηρηθεί διαχωρισμός φάσεων ή θολερότητα.

2.10.1 Παρασκευή δειγμάτων για έλεγχο της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανοχή νερού

Για την μελέτη της επίδρασής της θερμοκρασίας στον διαχωρισμό φάσεων, εξετάστηκαν τα δείγματα τα οποία περιείχαν 6% αιθανόλη και 84% βενζίνη. Τα συγκεκριμένα δείγματα παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο που έχει περιγραφεί πιο πάνω (βλέπε 2.5)

Στην συνέχεια, γινόταν η σταδιακή προσθήκη του νερού και αφού το σημείο θόλωσης ήταν πλέον γνωστό από την προηγούμενη πειραματική διαδικασία (βλέπε 2,7), η προσθήκη τερματιζόταν 0,05ml πριν από το προκαθορισμένο όριο.

2.10.2 Πειραματική διαδικασία

Μετά την παρασκευή του εκάστοτε δείγματος που έχει τελικό όγκο 100ml, μεταφέρονται 50ml στον ειδικό σωλήνα της συσκευής. Ο σωλήνας πωματίζεται και στην οπή που υπάρχει στο πώμα, τοποθετείται το θερμόμετρο με τέτοιο τρόπο ώστε η βάση του θερμομέτρου να απέχει 1cm από τον πάτο του σωλήνα.

Η συσκευή της μεθόδου είναι ένα λουτρό ισοπροπυλικής αλκοόλης. Κατά την εισαγωγή του δείγματος, ο μέγιστος ρυθμός ψύξης καθορίζεται στους 2°C/min επειδή ο διαχωρισμός φάσεων σε μείγματα βενζίνης-αλκοόλης είναι απρόβλεπτος. Το δείγμα τοποθετείται στο 1^{ο} λουτρό και όταν η θερμοκρασία του δείγματος φτάσει τους 14°C, το δείγμα εξάγεται από το λουτρό και μέσα σε 5 δευτερόλεπτα γίνεται παρατήρηση αν το δείγμα έχει θολώσει ή διαχωρίστηκαν οι δυο φάσεις. Εάν το δείγμα φτάσει στους 10°C χωρίς να υπάρξει αλλαγή, μεταφέρεται στο 2^{ο} λουτρό και γίνεται παρατήρηση του δείγματος ανά πτώση 2°C μέχρι τους -8°C.

2.10.3 Πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 36: Πειραματικές μετρήσεις 1ου σετ για την επίδραση της θερμοκρασίας

							LOW RON			HIGH RON
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1	T2	ml H2O	T1	T2	ml H2O
1	84	6	0	10	29	8	0,25	27,5	10	0,35
2	84	6	1	9	29	9	0,25	27	12	0,4
3	84	6	2	8	30	7	0,25	28,5	11	0,35
4	84	6	3	7	29	10	0,3	27	9	0,3
5	84	6	4	6	30	11	0,3	29	10	0,35
6	84	6	5	5	29	9	0,25	28,5	11	0,4
7	84	6	6	4	27	12	0,3	29,5	10	0,35
8	84	6	7	3	29	9	0,25	29,5	13	0,4
9	84	6	8	2	28,5	11	0,3	29	9	0,35
10	84	6	9	1	29	8	0,25	29,5	12	0,4
11	84	6	10	0	29	8	0,25	29,5	11	0,35

Πίνακας 37 Πειραματικές μετρήσεις 2ου σετ για την επίδραση της θερμοκρασίας

							LOW RON			HIGH RON
A/A	Gasoline	Ethanol	ETBE	TAEE	T1	T2	ml H2O	T1	T2	ml H2O
1	84	6	0	10	29	8	0,25	27,5	10	0,35
2	84	6	1	9	29	8	0,25	27	11	0,4
3	84	6	2	8	30	9	0,25	28,5	11	0,35
4	84	6	3	7	29	10	0,3	27	10	0,3
5	84	6	4	6	30	12	0,3	29	10	0,35
6	84	6	5	5	29	10	0,25	28,5	12	0,4
7	84	6	6	4	27	11	0,3	29,5	10	0,35
8	84	6	7	3	29	8	0,25	29,5	12	0,4
9	84	6	8	2	28,5	12	0,3	29	10	0,35
10	84	6	9	1	29	8	0,25	29,5	12	0,4
11	84	6	10	0	29	7	0,25	29,5	10	0,35

2.11 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από τους παραπάνω πίνακες (πίνακας 35 και πίνακας36) μπορεί να διαπιστωθεί ότι η μείωση της θερμοκρασίας συμβάλλει στον διαχωρισμό φάσεων. Αυτό που μπορεί να εξαχθεί από τα

αποτελέσματα των μετρήσεων, είναι ότι όσο μεγαλύτερη είναι η παρουσία του νερού στο μείγμα, το σημείο διαχωρισμού φάσεων εντοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Και οι δύο παρατηρήσεις αναφέρονται και επιβεβαιώνονται βιβλιογραφικά στο θεωρητικό μέρος.

Ομαδοποιώντας τα αποτελέσματα για καλύτερη παρατήρηση :

Πίνακας 38: Συγκεντρωτική παράθεση πειραματικών αποτελεσμάτων

1η Μέτρηση		2η Μέτρηση		1η Μέτρηση		2η Μέτρηση	
LOW RON		LOW RON		HIGH RON		HIGH RON	
T2	ml H2O	T2	ml H2O	T2	ml H2O	T2	ml H2O
8	0,25	8	0,25	9	0,3	10	0,3
9	0,25	8	0,25	10	0,35	10	0,35
7	0,25	9	0,25	11	0,35	11	0,35
9	0,25	10	0,25	10	0,35	9	0,35
9	0,25	8	0,25	10	0,35	10	0,35
8	0,25	8	0,25	9	0,35	11	0,35
8	0,25	7	0,25	11	0,35	9	0,35
10	0,3	10	0,3	12	0,4	10	0,4
11	0,3	12	0,3	11	0,4	13	0,4
12	0,3	11	0,3	13	0,4	12	0,4
11	0,3	12	0,3	12	0,4	12	0,4

Από τα παραπάνω αποτελέσματα του πίνακα 37, συγκρίνοντας τα δείγματα που περιείχαν 0,25ml και 0,3 ml νερού, κατά μέσο όρο υπάρχει διαχωρισμός φάσεων στους 8,3 °C και 11°C για το LOW RON αντίστοιχα. Στην περίπτωση του HIGH RON, στα δείγματα που περιείχαν 0,35ml και 0,4 ml νερού, κατά μέσο όρο υπάρχει διαχωρισμός φάσεων στους 10 °C και 12°C.

2.12 Συμπεράσματα

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία η οποία πραγματεύεται τη μελέτη της ανοχής σε νερό μιγμάτων βενζίνης με αιθανόλη και ETBE, μπορούν να εξαχθούν κάποια συνολικά συμπεράσματα. Η προσθήκη οξυγονούχων συστατικών (αλκοόλες και αιθέρες) στη βενζίνη είναι απαραίτητη για την επίτευξη του επιθυμητού αριθμού οκτανίου. Σε αυτό που υπερέχουν τα οξυγονούχα πρόσθετα, είναι οι μειωμένες εκπομπές σε διοξείδιο του άνθρακα αλλά και η προέλευσή τους η οποία δύναται να είναι από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Με την πάροδο του χρόνου, η χρήση πρόσθετων όπως αιθανόλη, αιθυλοτριτ-βουτυλαιθέρας (ETBE) και τριτ-αμυλ αιθυλαιθέρας (TAEE) με υψηλό βαθμό καθαρότητας σε μείγματα βενζίνης, έχει εμφανίσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά την ποιότητα του καυσίμου.

Αν και υπάρχουν καθορισμένα όρια περιεκτικότητας σε αιθανόλη (3%) και αιθέρα(15%), το μικρό ποσοστό αιθανόλης που επιτρέπεται δεν είναι απαραίτητα αρνητικό, αφού η αιθανόλη συμβάλει στη δημιουργία διακλαδισμένων αιθέρων όπως ETBE και TAEE ως πρώτη ύλη.

Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο το ETBE είναι και αυτό εν μέρει ανανεώσιμο σε ποσοστό 47%, αφού μπορεί να παρασκευαστεί από βιοαιθανόλη. Επιπλέον, έχει αντικαταστήσει στο έπακρον τον MTBE, το οποίο είναι επιβλαβές για τον περιβάλλον, σε αντίθεση με τον ETBE που δεν είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Επιπλέον, η παρουσία αιθέρων δεν επηρεάζει την ανοχή νερού αφού η διαλυτότητα τους στο νερό ανέρχεται μόλις στο 0,7%. Σε αντίθεση με την προσθήκη αιθανόλης που αυξάνει την ανοχή του δείγματος στο νερό.

Αναλυτικότερα, η αιθανόλη αν και είναι μείγμα υψηλότερου αριθμού οκτανίου από τους διακλαδισμένους αιθέρες, μειονεκτεί λόγω του σχηματισμού αζεότροπου ελαχίστου με τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στη βενζίνη.

Το νερό στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος νερού – αιθανόλης – βενζίνης είναι πλήρως αναμίξιμο με την αιθανόλη και μερικώς με τους υδρογονάνθρακες. Αυτό οφείλεται στη χημική δομή τους και στις δυνάμεις που αναπτύσσουν μεταξύ τους.

Η πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες οφείλεται στην πληθώρα ενώσεων και μορίων που τις αποτελούν. Οι ενώσεις αυτές μπορεί να διακριθούν σε παραφίνες που κατατάσσονται στα αλκάλια, σε ναφθένια που είναι κορεσμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, σε αρωματικά που είναι ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες και σε ολεφίνες που κατατάσσονται στα αλκένια.

Οι παραπάνω ομάδες δεν εμφανίζουν την ίδια διαλυτότητα στο νερό, άρα κάποιες ενώσεις έχουν μεγαλύτερη τάση υδροφιλίας και άλλες μικρότερη. Το πόσο ισχυρή τάση έχουν οφείλεται στην πολικότητα του κάθε μορίου. Οι παραφίνες είτε ευθείες είτε διακλαδωμένες αλυσίδες έχουν μηδενική διπολική ροπή έτσι δεν εμφανίζουν πολικότητα. Επομένως δεν διαλύονται στο νερό. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα ναφθένια αν και έχουν κυκλική μορφή. Στην περίπτωση των ολεφινών και των αλκενίων, η παρουσία διπλού δεσμού σχηματίζει ασθενής δεσμούς με τα μόρια του νερού (δυνάμεις Van der Vaals) αυξάνοντας έτσι τη διαλυτότητα τους στο νερό.

Τα αρωματικά εμφανίζουν την μεγαλύτερη διαλυτότητα σε νερό, καθώς οι δομές συντονισμού που έχουν, παρέχουν τη δυνατότητα να δημιουργείται κατά διαστήματα πόλωση στο μόριο του κυκλικού δακτυλίου και να αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Vaals διπόλου-διπόλου με το νερό. Κατά αύξουσα σειρά διαλυτότητας έχουμε παραφίνες, ναφθένια, ολεφίνες και αρωματικά.

Ουσιαστικά, η παρουσία παραφινών, ολεφινών , ναφθένιων και αρωματικών συμβάλλει στην αύξηση της ανοχής του νερού, όμως η ανοχή αυτή έχει μια ανώτατη τιμή. Όταν αυτή η τιμή ξεπεραστεί παρατηρείται διφασικό μίγμα, γιατί η παρουσία του πολικού υδροξυλίου στην αιθανόλη και το πολωμένο μόριο του νερού συμβάλλει στην ανάπτυξη ισχυρών δεσμών ανάμεσα σε αιθανόλη και νερό. Έτσι το μίγμα νερό – αιθανόλη διαχωρίζεται από το μίγμα υδρογονανθράκων και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού οκτανίου. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα για την υποβάθμιση του καυσίμου ως προς τον αριθμό οκτανίου.

Από τα αποτελέσματα τα οποία προήλθαν από την πειραματική διαδικασία, δύναται να υποστηριχθεί ότι η ποσότητα νερού που μπορεί να συλλέξει η βενζίνη είναι πολύ χαμηλή. Επεξηγηματικά εφόσον σε ένα δείγμα των 100ml με 6ml αιθανόλης η μέγιστη ανοχή στο νερό ήταν 0,4 ml. Η παρουσία νερού σε δεξαμενές αποθήκευσης ή αγωγούς μεταφοράς δεν είναι

ακραία υπόθεση, αντιθέτως είναι ένα σύνηθες φαινόμενο. Στους αγωγούς μεταφοράς όπου για το καθάρισμα του αγωγού για να μεταφερθεί καινούριο καύσιμο χρησιμοποιείται νερό. Επιπλέον, οι δεξαμενές αποθήκευσης είναι υπόγειες και περιβάλλονται από υγρασία εγκλωβισμένη στο υπέδαφος, η οποία μπορεί να εισχωρήσει στην δεξαμενή μέσω μια ρωγμής και να υποβαθμίσει το αποθηκευμένο καύσιμο.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία, η ανοχή στο νερό μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι, μια πτώση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό φάσεων ο οποίος δεν είναι αναστρέψιμος.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση όπου το καύσιμο βρίσκεται σε μια δεξαμενή ενός οχήματος και υπάρξει πτώση στη θερμοκρασία κατά την εκκίνηση, ο κινητήρας θα υπολειτουργεί αφού κατά τον διαχωρισμό που προκλήθηκε λόγω πτώσης της θερμοκρασίας, η φάση που θα βρίσκεται στον πυθμένα θα είναι αυτή του νερού – αιθανόλη η οποία θα προκαλέσει την υποβάθμιση του καυσίμου. Σε ένα δεύτερο παράδειγμα, που το καύσιμο βρίσκεται σε μια δεξαμενή αποθήκευσης ενός πρατηρίου, το καύσιμο με την πτώση της θερμοκρασίας θα υποβαθμιστεί μόνιμα θέτοντας το εκτός προδιαγραφών.

Καταλήγοντας, η ευαισθησία που υπάρχει στην βενζίνη απέναντι στο νερό είναι πολύ μεγάλη και οι περιπτώσεις από τις οποίες μπορεί να επέλθει μια τέτοια κατάσταση υποβάθμισης του προϊόντος είναι πολύ εύκολη.

Για τον λόγο αυτό θα πρέπει οι αγωγοί μεταφοράς, οι δεξαμενές μεταφοράς και οι δεξαμενές αποθήκευσης να εφαρμόζουν πολλαπλές δικλίδες και μέτρα ασφαλείας για την διασφάλιση της ποιότητας ενός καυσίμου, που να βρίσκεται εντός προδιαγραφών.

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Συστατικά πετρελαίου (1) 11
Πίνακας 2: Πίνακας προδιαγραφών βενζίνης [1] 26
Πίνακας 3: Ιδιότητες οξυγονούχων συστατικών (1) (10) 28
Πίνακας 4: Προδιαγραφές βιοαιθανόλης (E100), EN 15376 [1] 40
Πίνακας 5: Πυκνότητα ETBE, Αιθανόλης, Βενζίνης 42
Πίνακας 6: Μετρήσεις αρχικού και τελικού όγκου TAEE 49
Πίνακας 7: Μετρήσεις αρχικού και τελικού όγκου TAEE διπλής απόσταξης 49
Πίνακας 8: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Dimate 50
Πίνακας 9: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Alkylate 51
Πίνακας 10: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για FCC 52
Πίνακας 11: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Isomarate 53
Πίνακας 12: Αποτελέσματα ERASPEC,PETROSPEC, Χρωματογραφίας και απόσταξης διυλιστηρίου, Distilation και Mini distilation για Reformate 54
Πίνακας 13: Αποτελέσματα ERASPEC και Mini distilation για LOW και HIGH RON 55
Πίνακας 14 Αποτελέσματα τάσης ατμών και πυκνότητας για συστατικά ανάμιξης 55
Πίνακας 15: Σύσταση βενζίνης υψηλού αριθμού οκτανίου 56
Πίνακας 16: Σύσταση βενζίνης χαμηλού αριθμού οκτανίου 56
Πίνακας 17: Βασικοί παράμετροι συστατικών ανάμιξής 56
Πίνακας 18: Ποσοτικός προσδιορισμός βασικών παραμέτρων των συστατικών ανάμιξής σύμφωνα με τις δεδομένες συστάσεις για βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου και βενζίνη χαμηλού αριθμού οκτανίου 57
Πίνακας 19:Παράθεση αποτελεσμάτων ως προς την τήρηση των προδιαγραφών της αγοράς των δύο δειγμάτων βενζίνης που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.... 57
Πίνακας 20: Συστάσεις δειγμάτων υδρογονανθράκων 58
Πίνακας 21: Πειραματικές μετρήσεις 1ου σετ 59
Πίνακας 22: Πειραματικές μετρήσεις 2ου σετ 60
Πίνακας 23: Πειραματικές μετρήσεις 3ου σετ 60
Πίνακας 24: Πειραματικές μετρήσεις 4ου σετ 60
Πίνακας 25: Πειραματικά αποτελέσματα 1ου σετ 61
Πίνακας 26: Πειραματικά αποτελέσματα 2ου σετ 62
Πίνακας 27: Πειραματικά αποτελέσματα 3ου σετ 62
Πίνακας 28: Πειραματικά αποτελέσματα 4ου σετ 63
Πίνακας 29: Μηδενική προσθήκη αιθανόλης 64
Πίνακας 30:Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού μίγματος βενζίνης - αιθανόλης 68
Πίνακας 31:Πειραματικά αποτελέσματα ανοχής νερού μίγματος βενζίνης – αιθανόλης 68
Πίνακας 32: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανοχής νερού σε μίγμα αιθανόλης – βενζίνης . 70
Πίνακας 33: Λόγοι ανοχής νερού μεταξύ διπλάσιων ποσοτήτων αιθανόλης 71
Πίνακας 34: Συγκεντρωτική παράθεση όλων των πειραματικών μετρήσεων για την εξέταση της ανοχής νερού 74
Πίνακας 35: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για δυαδικό μίγμα με 10% αύξηση στην ποσότητα της βενζίνης 77
Πίνακας 36: Πειραματικές μετρήσεις 1^{ου} σετ για την επίδραση της θερμοκρασίας 79

Πίνακας 37 Πειραματικές μετρήσεις 2ου σετ για την επίδραση της θερμοκρασίας 79
Πίνακας 38: Συγκεντρωτική παράθεση πειραματικών αποτελεσμάτων 80

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1 : Συνοπτικό διάγραμμα ροής διυλιστηρίου (2) 12
Εικόνα 2: Διάγραμμα τάσης ατμών συνάρτηση % κ.ο οξυγονούχου συστατικού [10] 24
Εικόνα 3: Καμπύλη απόσταξης [10] 25
Εικόνα 4 : Διάγραμμα θερμοκρασίας γραμμομοριακού κλάσματος αζεοτροπικού μίγματος [16] 31
Εικόνα 5: Επίδραση της αιθανόλης στην κατανάλωση καυσίμου (22) 33
Εικόνα 6: Επίδραση της αιθανόλης στην αναλογία αέρα –καυσίμου (22) 34
Εικόνα 7: Επίδραση της αιθανόλης στην τάση ατμών (21) 35
Εικόνα 8: Καμπύλη απόσταξης για κλάσμα βενζίνης με αιθανόλη (21) 35
Εικόνα 9: Μεταβολή λόγου ατμών / υγρού με την προσθήκη αιθανόλης (21) 36
Εικόνα 10 : Διάγραμμα τριών συστατικών νερού αιθανόλης και αντιπροσωπευτικού μέρος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στην βενζίνη (20) 37
Εικόνα 11: Ανοχή νερού σε μίγμα αιθανόλης –βενζίνης μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα αιθανόλης και την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (21) 38
Εικόνα 12: Μεταβολή όγκου ελαστομερών όταν έρχονται σε επαφή με μίγμα αιθανόλης – βενζίνης (21) 39
Εικόνα 13: Μεταβολή τάσης ατμών κατά την προσθήκη % κ.ο οξυγονούχου συστατικού (29) 43
Εικόνα 14: Καμπύλη απόσταξης (29) 44
Εικόνα 15: Πειραματική διάταξη απόσταξης ΤΑΕΕ 48

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΕΤΒΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 64
Διάγραμμα 2: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΤΑΕΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 64
Διάγραμμα 3: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΤΑΕΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 65
Διάγραμμα 4: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΕΤΒΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 65
Διάγραμμα 5: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΤΑΕΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 66
Διάγραμμα 6: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΕΤΒΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 66
Διάγραμμα 7: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΤΑΕΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 66
Διάγραμμα 8: Μεταβολή της ανοχής του νερού με την προσθήκη ΕΤΒΕ σε σταθερή ποσότητα αιθανόλης 66
Διάγραμμα 9: Μεταβολή της ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης 69
Διάγραμμα 10: Μεταβολή της ανοχής νερού με την προσθήκη αιθανόλης 69
Διάγραμμα 11: Συνολική μεταβολή στην ανοχή νερού σε μίγμα αιθανόλης -βενζίνης 71

Διάγραμμα 12: Κλίση πειραματικών σημείων σε μίγμα αιθανόλης περιεκτικότητας 2-10% 72
Διάγραμμα 13: Κλίση πειραματικών σημείων σε μίγμα αιθανόλης περιεκτικότητας 12-20% 73

Bibliography

1. **Ε.ΛΟΗΣ, Φ.ΖΑΝΙΚΟΣ , Δ.ΚΑΡΩΝΗΣ.** *ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ.* ΑΘΗΝΑ : ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, 2014.

2. **Μαύρος Π., Μάτης Κ. , Τριανταφυλλίδης Κ.** *Στοιχεία χημικών διεργασιών.* s.l. : Τζιόλα, 2009.

3. *Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination.* **Peng Baia, Ubong Jerome Etima, Zifeng Yana, Svetlana Mintovaa,b, Zhongdong Zhangc, Ziyi Zhongd, and Xionghou Gaoc.** 3, 2018, Taylor Francis Online, Τόμ. 61, σσ. 333-405.

4. *Modeling of an industrial naphtha isomerization reactor and development and assessment of a new isomerization process.* **M.Mujtabac, Ahmed M.AhmedaAysar T.JarullahaFayadh M.AbedbIqbal.** 2018, Chemical Engineering Research and Design, Τόμ. 137, σσ. 33-46.

5. *Progress in catalytic naphtha reforming process: A review.* **Mohammad RezaRahimpourab, Mitra Jafaria, Davood Iranshahia.** 2013, Elsevier, Τόμ. 109, σσ. 79-93.

6. *Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality.* **José Hidalgo, Michal Zbuzek, Radek Černý and Petr Jíša.** 2014, Open Chemistry, σσ. 1-13.

7. *Chemistry, Catalysts, and Processes for.* **Martínez, Avelino Corma & Agustín.** 4, 2006, Science and Engineering, Τόμ. 35, σσ. 483-570.

8. **Indian Institutes of Technology (IIT Bombay, Delhi, Guwahati, Kanpur, Kharagpur, Madras and Roorkee) and Indian Institute of Science (IISc).** National Programme on Technology Enhanced Learning. [Ηλεκτρονικό] MHRD Govt. of India, 1999-2003. https://nptel.ac.in/faq.html.

9. *Light olefins dimerization to high quality gasoline components.* **Mario Marchionna, MarcoDi Girolamo ,RenataPatrini.** 2-4, 2001, Catalysis Today, Τόμ. 65, σσ. 397-403.

10. **Alessia Arteconi, Alessandro Mazzarini & Giovanni Di Nicola.** Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution.* 9 4 2011.

11. *Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines.* **Renato Cataluña, Rosângelada SilvaEliana, Weberde Menezes , Ricardo Boeiralvanov.** 15-16, 2008, ELSEVIER, Τόμ. 87, σσ. 3362-3368.

12. *Acceleration tests using gasolines formulated with di-TAE, TAEE and MTBE ethers.* **Renato Cataluña, Díocles Dalávia, Rosângela da Silva ,Eliana Menezes,Vanessa Ventur,Rafael Wagner.** 3, March 2011, Elsevier, Τόμ. 90, σσ. 992-996.

13. *Progress in bioethanol processing.* **Mustafa Balata, Havva Balata, Cahide Özb.** 5, 2008, Elsevier, Τόμ. 34, σσ. 551-573.

14. *Bioethanol.* **Kevin A. Gray, Lishan Zhao, Mark Emptage.** 2, 2006, Elsevier, Τόμ. 10, σσ. 141-146.

15. **Paula, Peter Atkins -Julio de.** *Atkins Physical Chemistry , Ninth edition.* s.l. : Paper Graph, 2014.

16. *Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας .* **Αθήνα : Ε.Μ.Π, 2015.**

17. Clark, Jim. CHEMISTRY LibreTexts . [Ηλεκτρονικό] Powered by MindTouch®, 16 August 2020. [Παραπομπή: 16 7 2020.] https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Equilibria/Physical_Equilibria/Fractional_Distillation_of_Non-ideal_Mixtures_(Azeotropes).

18. ***Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article.*** **K.Niven, Robert. 6, 2005, Elsevier, Τόμ. 9, σσ. 535-555.**

19. ***Water—ethanol—gasoline blends as spark ignition engine fuels.*** **Suri Rajan, Fariborz F.Saniee. 1, 1983, Elsevier, Τόμ. 62, σσ. 117-121.**

20. ***Phase equilibria of ethanol fuel blends.*** **Raymond French, Patrick Malone. 2005, Elsevier, Τόμ. 228-229, σσ. 27-40.**

21. ***Effect of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emission.*** **MAl-Hasan. 9, 2003, Elsevier, Τόμ. 44, σσ. 1547-1561.**

22. ***Evaluation of gasoline–ethanol–water ternary mixtures used as a fuel for an Otto engine.*** **Alexios Kyriakides, Vasilis Dimas, Eleni Lymperopoulou, Dimitris Karonis, Evripidis Lois. 2013, Elsevier, Τόμ. 108, σσ. 208-2015.**

23. ***Water solubilities in blends of gasoline and oxygenates.*** **Chunlan Peng, Kevin C.Lewis ,Fred P.Stein. 1-2, 1996, Elsevier, Τόμ. 116, σσ. 437-444.**

24. ***WATER TOLERANCE OF PETROL-ETHANOL BLENDS.*** **Zlata Mužíková, Milan Pospíšil, Jaroslav Černý, Gustav Šebor, Ivan Zadražil. 1, 2008, GOMABN, Τόμ. 47, σσ. 34-35.**

25. —.Eliana Weber de Menezes, Renato Cataluña, Dimitrios Samios , Rosângela daSilva. 17-18, 2006, Elsevier, Τόμ. 85, σσ. 2567-2577.

26. ***Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE ternary blends.*** **Luis Miguel, Rodríguez-Antón,Fernando Gutiérrez-Martín ,Carmen Martinez-Arevalo. 2015, Elsevier, Τόμ. 156, σσ. 81-89.**

27. ***Water—ethanol—gasoline blends as spark ignition engine fuels.*** **Mónica B. Gramajo de Doz, Carlos M. Bonatti, and Horacio N. Sólimo. 2, 2003, Energy and fuels , Τόμ. 18, σσ. 334-337.**

28. ***Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE blends.*** **Luis Miguel, Rodríguez-Antóna ,Miguel Hernández-Camposb ,Francisco Sanz-Pérez. 203, Elsevier, Τόμ. 112, σσ. 178-184.**

29. ***Physical properties of gasoline, isobutanol and ETBE binary blends in comparison with gasoline ethanol blends.*** **Luis Miguel, Rodríguez-Antón, Fernando Gutíerrez-Martín, YolandaDoce. 2016, Elsevier, Τόμ. 166, σσ. 73-78.**

30. ***Evaluation of published kinetic models for tert-amyl ethyl ether synthesis.*** **Grigore BozgaaAnatolie, Motelicaa Romulus,Dimaa Valentin ,Plesua Aurelian ,Tomab ConstantinSimionb. 12, 2008, Elsevier, Τόμ. 47, σσ. 2247-2255.**

31. ***Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol–water system with emphasis to the azeotropic region.*** **D.Pappa, Epaminondas C.Voutsas Christos Pamouktsis Dimitrios Argyris Georgia. 1-2, 2011, Elsevier, Τόμ. 308, σσ. 135-141.**

32. ***Enhancement of liquid phase splitting of water + ethanol + ethyl acetate mixtures in the presence of a hydrophilic agent or an electrolyte substance.*** **Ho-mu Lin, Chih-EnYeh , Gui-Bing ,HongMing-Jer Lee. 1-2, 2005, Elsevier, Τόμ. 237, σσ. 21-30.**

33. ***Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method.*** **V.Mas, R.Kipreos, N.Amadeo, M.Laborde. 1, 2006, Elsevier, Τόμ. 31, σσ. 21-28.**

34. ***Volatility Characteristics of Gasoline-Alcohol and Gasoline-Ether Fuel Blends.*** **Furey, Robert L. 7, 1985, SAE International, Τόμ. 94, σσ. 777-788.**