



**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ “CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR”**

TEZĂ DE DOCTORAT

**PROPRIETATI FIZICO-CHIMICE ALE UNOR
AMESTECURI DE COMBUSTIBILI
CONVENȚIONALI CU BIOCOMBUSTIBILI**

Autor: Ing. Elis Geacai

Conducător științific: Prof. dr. ing. Olga Iulian

Comisia de doctorat

Președinte	Prof. dr. ing. Teodor Vișan	de la	Univ. Politehnica din București
Conducător științific	Prof. dr. ing. Olga Iulian	de la	Univ. Politehnica din București
Referent	Prof. dr. Viorica Meltzer	de la	Universitatea din București
Referent	Prof. dr. ing. Adina Cotirta	de la	Univ. Politehnica din București
Referent	Conf. dr. ing. Irina Nița	de la	Univ. Ovidius din Constanța

București
2017

Cuprins

INTRODUCERE	4
STUDIU DE LITERATURĂ	9
1. GENERALITĂȚI DESPRE BIOCOMBUSTIBILI	9
1.1. SCURT ISTORIC	9
1.2. TIPURI DE BIOCOMBUSTIBILI	10
1.3. BIODIESELUL	14
1.4. BIOALCOOLII	16
1.4.1. Scurt istoric privind bioalcoolii	16
1.4.2. Bioalcoolii utilizati in practica	17
1.4.3. Obținerea bioetanolului	22
1.4.4. Avantajele si dezavantajele utilizarii practice	25
2. PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE BIOCOMBUSTIBILILOR IMPORTANTE ÎN PROCESUL DE ARDERE	28
2.1. PROPRIETATI	28
2.1.1. Densitatea	28
2.1.2. Viscositatea	30
2.1.3. Volatilitatea	31
2.1.3.1. Presunea de vapori Reid	32
2.1.3.2. Curba de distilare	33
2.1.3.3. Indicele de blocare a vaporilor	36
2.1.4. Cifra octanica	37
2.1.5. Continutul de sulf	42
2.1.6. Continutul de plumb	42
2.1.7. Continutul de oxigen	43
2.1.8. Continutul de apa	43
2.2. MODELE DE CORELARE SI PREDICTIE A PROPRIETATILOR	44
2.4.1. Densitatea	44
2.4.2. Viscositatea	46
2.4.3. Indicele de refractie	50
2.4.4. Cifra octanica	51
CONTRIBUTII PROPRII	
3. METODICA EXPERIMENTALĂ	52
3.1. REACTIVI ȘI MATERIALE	52
3.2. ECHIPAMENTE ȘI MOD DE LUCRU	54
3.2.1. Determinarea cromatografică a conținutului de hidrocarburi din benzina	54
3.2.2. Determinarea crioscopica a masei molare	56

3.2.3. Determinarea experimentală a curbei de distilare	56
3.2.4. Determinarea experimentală a presiunii de vapori Reid	57
3.2.5. Determinarea experimentală a densității. Densimetrul Anton Paar	59
3.2.6. Determinarea experimentală a viscozității. Viscosimetrul Anton Paar	60
3.2.7. Determinarea experimentală a indicelui de refracție. Refractometrul Abbé	61
3.2.8. Determinarea experimentală a cifrei octanice	62
3.2.9. Determinarea conținutului de sulf, plumb și benzen	63

4. CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE BENZINEI ȘI ALE AMESTECURILOR BENZINA – ALCOOL	64
4.1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ	65
4.2. MASA MOLARĂ MEDIE	67
4.2.1. Metoda cromatografică	67
4.2.2. Metoda crioscopică	69
4.3. VOLATILITATEA	70
4.3.1. Presiunea de vapori Reid	72
4.3.2. Curba de distilare	75
4.4. CIFRA OCTANICĂ	85

Concluzii

5. PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE AMESTECURILOR DE BENZINA CU ETANOL, i-PROPANOL SAU n-BUTANOL	91
5.1. DATE EXPERIMENTALE	93
5.1.1. Densitatea	93
5.1.2. Viscositatea	101
5.1.3. Indicele de refracție	108
5.2. APLICAREA DE MODELE DE CORELARE ȘI PREDICȚIE A PROPRIETĂȚILOR	115
5.2.1. Modelarea datelor de densitate	115
5.2.2. Modelarea datelor de viscozitate	122
5.2.3. Modelarea datelor de indici de refracție	134
5.3. CORELĂRI ÎNTRE PROPRIETĂȚI	141
5.3.1. Calculul densității din indicele de refracție	146
5.3.2. Calculul viscozității din indicele de refracție	146

Concluzii

6. PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE AMESTECURILOR DE MOTORINĂ CU BIODIESEL ȘI BENZEN	157
---	-----

6.1. DATE EXPERIMENTALE	157
6.1.1. Densitatea	157
6.1.2. Vicozitatea	160
6.1.3. Indicele de refractie	164
6.2. APLICAREA DE MODELE DE CORELARE SI PREDICTIE A PROPRIETATILOR	167
6.2.1. Modelarea datelor de densitate	168
6.2.2. Modelarea datelor de viscozitate	174
6.2.3. Modelarea datelor de indici de refractie	178
Concluzii	
7. CONCLUZII	
C.1. CONCLUZII GENERALE	183
C.2. CONCLUZII ORIGINALE	189
C.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARA	190
BIBLIOGRAFIE SELECTIVA	191

INTRODUCERE

Epuizarea in curs a resurselor naturale, precum si cresterea continua a necesitatii de combustibili au condus la cautarea unor surse alternative de energie in care sursele regenerabile ocupa un loc important.

Un loc aparte in sursele regenerabile il ocupa biocombustibilii, pentru care, datorita crizei mondiale de energie din ultimul timp si a fluctuatiei continue a pretului titeiului, comunitatea științifică internațională a căutat noi metode de obținere . Odata cu cresterea pretului petrolului si aparitia necesitatii asigurarii securitatii energetice si datorita ingrijorarilor privind modificarile climatice, biocombustibilii au intrat in atentia cercetarii tehnice si fundamentale.

Similar, la nivel mondial, exista preocupari privind emisiilor in atmosfera ca urmare a arderii combustibililor fosili. Emisiile periculoase emanate in atmosfera produc efectul de incalzire globala cu urmari ce pot fi catastrofale, inclusiv schimbari climatice, cresterea nivelului marii si caldura excesiva.

Una din caile de rezolvare a acestor problem este utilizarea de surse de energie regenerabile in care biomasa ocupa un loc important. Biomasa este partea biodegradabila a produselor, deseurilor si reziduurilor rezultate in natura sau din activitatea omului. Din ea se poate obtine biodiesel, bioalcooli, biogas.

La combustibilii traditionali ca motorina si benzina, s-au adaugat combustibilii alternativi ca biodieselul si bioalcooli obținuti din materii prime mai intai alimentare, apoi nealimentare, respectiv prin valorificarea biomasei si din alte surse.

Astfel se practica frecvent, reglementat la nivel de guverne, utilizarea amestecurilor de benzina cu bioalcooli, de motorina cu biodiesel. La amestecurile de baza se adauga si alti componentii in scopul imbunatatirii procesului de ardere si reducerii toxicitatii noxelor.

In vederea utilizarii biocombustibililor, se fac multe cercetari ce urmaresc testarea performantelor tehnice, insa volumul de date experimentale este redus si domeniul se confrunta cu o lipsa de abordare fundamental-stiintifica a proprietatilor combustibililor in amestec. Datele experimentale disponibile sunt limitate si nu totdeauna acestea sunt suficient de precis determinate.

Din studiul literaturii de specialitate se observă că s-a investit și se investește un mare volum de cercetare a tehnologiilor de obținere a biocombustibililor, de cercetare a performantelor motorului, a continutului noxelor, mai puțin pentru proprietatile amestecurilor combustibile.

Presiunea de vapori Reid, intervalul de distilare, densitatea, viscozitatea si cifra octanica reprezinta grupul de proprietati care caracterizeaza in principal un combustibil. Primele reflecta eficienta procesului de ardere, densitatea este o proprietate a combustibilului care are efecte în mod direct asupra eficienței atomizării, deci asupra performanței motorului și caracteristicilor de emisie. Viscositatea are efecte asupra calității atomizării, dimensiunii picăturilor de combustibil, caracteristicilor de curgere a combustibilului și calitatilor de filtrare, deci asupra calității arderii.

Pentru amestecurile cu biocombustibili, standardele sunt in continua completare si perfectionare. Modelele de calcul și de corelare, de asemenea, sunt încă în curs de acumulare. Se utilizează ecuații împrumutate din domeniul amestecurilor petroliere, din termodinamica clasica a amestecurilor moleculare, sau se propun ecuații proprii domeniului amestecurilor de biocombustibili.

În acest domeniu există un uriaș potențial de cercetare atat cu caracter tehnic, de aplicabilitate imediata, cat si teoretic, de aprofundare a studiului proprietatilor biocombustibililor, a amestecurilor lor, a influentei compozitiei, temperaturii si a altor factori.

În acest context se înscrie tema lucrării prezente si anume: proprietati fizico-chimice ale unor amestecuri de combustibili conventionali cu biocombustibili. S-a mers pe directia celor doi importanti combustibili traditionali pentru transportul auto: benzina si motorina si a unor amestecuri ale lor de interes in cercetarea actuala. S-au obtinut date experimentale pentru proprietăți ale amestecurilor (pseudo)binare si (pseudo)ternare combustibile de benzina cu bioalcooli si motorină cu biodiesel, pentru care nu exista date experimentale determinate cu acuratețe pe domenii largi de compoziție și temperatura utile testării unor ecuatii si modele de corelare și predicție a proprietatilor.

Obiectivele cercetării constau in:

- prezentarea metodelor de calcul de predicție si de corelare a proprietăților amestecurilor combustibile aplicabile benzinei și a amestecurilor de benzina cu alcooli utilizate până în prezent în cercetare și practică;
- caracterizarea benzinei prin determinarea compoziției, masei molare medii si a principalelor caracteristici fizico-chimice: presiunea de vapori Reid, intervalul de distilare, cifra octanica.
- studiul influentei adaosului de alcooli: etanol, i-propanol si n-butanol la benzina asupra caracteristicilor fizico-chimice ale benzinei;
- obținerea de date experimentale de mare acuratețe pe domenii largi de compoziție și temperatură pentru amestecurile de benzina cu alcooli: etanol,i-propanol si n-butanol si amestecurilor de motorina cu biodiesel si benzen, corespunzătoare aplicării de modele de corelare și predicție, suplimentarea bazelor de date;
- testarea ecuațiilor și modelelor de corelare și predicție pentru amestecurile de combustibili

traditionali cu biocombustibili: benzina cu alcooli, motorina cu biodiesel.

- obținerea de ecuații de reprezentare proprietate – compoziție, proprietate – temperatură și de dependență complexă proprietate – compoziție- temperatură utile în practică;
- realizarea de corelații între proprietăți care să fie utile practicii și să contribuie la înțelegerea comportării termodinamice a sistemelor studiate, bază pentru aplicații teoretice și practice viitoare.

Lucrarea este structurată în două părți principale: studiul de literatură și contribuțiile originale, urmate de concluziile generale și bibliografia.

Studiul de literatură cuprinde doua capitole.

CAPITOLUL 1 cuprinde considerații generale privind utilizarea biocombustibililor si anume a biodieselului și bioalcooliilor, cu dezvoltare a domeniului bioalcooliilor: un scurt istoric, bioalcooli propusi a fi utilizati, avantaje si dezavantaje in utilizare.

CAPITOLUL 2 definește proprietățile fizico-chimice ale biocombustibililor importante în procesul de ardere. Se analizeaza proprietatile: densitatea, viscozitatea, volatilitatea cu presiunea de vapor Reid si intervalul de distilare, cifra octanica si continutul de plumb, sulf, oxigen si apa. Un accent deosebit s-a pus pe densitate și viscozitate, proprietăți volumetrice și de transport importante pentru lichide, dependente de structura acestora, mai ales în domeniul de temperaturi studiate. Viscozitatea si densitatea afectează atomizarea combustibilului prin injecție în camera de combustie și, poate contribui la formarea de depuneri în motor.

Pentru aceste proprietati, se identifica modele de calcul de corelare si predictie existente in literatura pentru amestecuri cu biocombustibili. Pentru aceste amestecuri, relativ recent introduse în practică curentă, cercetătorii și utilizatorii folosesc ecuații empirice în majoritate, special propuse pentru biocombustibili, ecuații împrumutate din domeniul produselor petroliere cu care se înrudesc, dar și ecuații semiempirice împrumutate din termodinamica soluțiilor moleculare, care capătă utilizare tot mai extinsa în acest domeniu. Se face o prezentare generală a metodelor de corelare și de calcul predictiv al proprietăților componentilor puri și amestecurilor, se prezintă principalele metode propuse.

Contributiile proprii cuprind capitolele 3-7:

CAPITOLUL 3 prezintă substanțele studiate, aparatura utilizată pentru determinările și procedurile experimentale aplicate pentru obtinerea caracteristicilor si proprietatilor benzinei si amestecurilor ei cu bioalcooli, a amestecurilor de motorina cu biodiesel si benzen.

CAPITOLUL 4 prezinta caracteristicile fizico-chimice ale benzinei si ale amestecurilor benzina – alcooli. S-a caracterizat benzina prin compozitia chimica determinata cromatografic si masa molară medie prin metoda cromatografica si crioscopica. S-a determinat masa molară medie a motorinei si a biodieselului prin metoda crioscopica. S-a determinat de asemenea volatilitatea benzinei si a amestecurilor cu diferite procente de alcool (etanol, i-propanol, n-butanol) prin determinarea presiunii Reid si determinarea curbelor de distilare. S-a determinat cifra octanica pentru amestecuri cu diferite procente de alcool. S-a realizat astfel o baza pentru acuratetea determinărilor proprietăților amestecurilor care sunt prezentate în capitolele urmatoare, o baza care permite compararea rezultatelor cu datele din literatura.

CAPITOLUL 5 prezinta rezultatele determinarilor experimentale ale proprietatilor fizico-chimice (densitate, viscozitate, indice de refracție) ale amestecurilor de benzina cu alcool: etanol, i-propanol si n-butanol pe intreg domeniul de compozitii la temperaturi cuprinse intre 293.15 K si 323.15K pentru care nu exista date sau sunt date limitate in literatura.

Studiul proprietăților amestecurilor de benzina cu alcooli (etanol, i-propanol si n-butanol) prezinta o importanta deosebita deoarece furnizează informații necesare pentru intelegerea

proprietăților termodinamice ale amestecurilor cu alcooli ca utilizare a acestor amestecuri drept combustibil. Etanolul este alcoolul ce se folosește practic în acest moment, dar sunt în curs de utilizare și alți alcooli, cum ar fi n-butanolul care prezintă noi avantaje:

Datele experimentale s-au folosit pentru testarea unor metode de calculul predictiv și de corelare a proprietăților fizico-chimice ale amestecurilor. Obținerea de noi date experimentale constituie oportunitatea de a testa diferite metode și capacitatea lor de a reprezenta proprietățile unor sisteme complexe, relativ recent propuse și utilizate, ca cele studiate în lucrarea de față. S-au testat metode de calcul predictiv pentru amestecurile binare și ternare: pentru densitate, viscozitate și indice de refracție. S-au testat ecuații de predicție și ecuații de corelare proprietate-compoziție, proprietate-temperatură și proprietate-compoziție-temperatură. De asemenea s-a încercat să se stabilească corelații între proprietăți ca viscozitate-indice de refracție, densitate-indice de refracție.

Pentru predicția densității amestecurilor, s-a folosit ecuații și modele precum regula de amestecare a lui Kay și alte ecuații utilizate în domeniul produselor petroliere, iar pentru corelare, s-au folosit ecuația lui Alptekin și ecuațiile propuse de Ramirez-Verduzco.

Pentru viscozitate s-au folosit ecuații cu caracter empiric sau semiempiric, predictiv, dar mai ales de corelare și predicție. Din domeniul termodinamicii moleculare s-au utilizat ecuațiile Grunberg-Nissan, Wielke și McAllister. Din domeniul produselor petroliere s-a folosit ecuația Orbey și Sandler și ecuații empirice. Pentru corelarea cu temperatura a datelor experimentale s-a folosit ecuația Andrade extinsă de Tat și Van Gerpen. Pentru corelarea viscozității funcție de temperatură și compoziție s-a folosit ecuația propusă de Krisnangkura. Pentru indice de refracție s-au folosit ecuațiile bine cunoscute Lorentz–Lorenz, Eykman, Gladstone–Dale, Newton și Arago Biot.

În domeniul amestecurilor petroliere, se apelează în practica la relații de legătură între proprietăți. De exemplu, frecvent se utilizează ecuații empirice de calcul a densității, viscozității sau altor proprietăți în funcție de valori ale indicelui de refracție, mai ușor de abordat experimental. În acest sens, în lucrarea de față s-a încercat obținerea de ecuații empirice de calcul a densității și viscozității amestecurilor din indici de refracție.

CAPITOLUL 6 abordează studiul altor amestecuri combustibile, a sistemelor ternare de motorină cu biodiesel și benzen. Pe lângă sistemele binare de biodiesel+motorină, în ultimii ani a crescut și interesul privind amestecurile ternare, adăugarea a încă unui component sistemului binar. În capitol se prezintă rezultatele studiului proprietăților pentru sistemul ternar biodiesel+motorină+benzen care prezintă interes practic, pentru obținerea de amestecuri cu proprietăți îmbunătățite și interes teoretic pentru înțelegerea mai bună a comportării amestecurilor cu biodiesel. S-au obținut date experimentale de densitate, viscozitate și indici de refracție, care s-au utilizat pentru verificarea capacității de corelare-predicție a diferitelor ecuații propuse în termodinamica soluțiilor moleculare sau în domeniul produselor petroliere, extinse în domeniul amestecurilor cu biocombustibili. S-au folosit ecuații de corelare cu compoziția și temperatura. În general, s-au folosit ecuațiile utilizate pentru modelarea datelor pentru sistemele binare, extinse la sisteme cu trei componente

CAPITOLUL 7 cuprinde concluziile generale ale cercetării.

Datele experimentale prezentate s-au obținut în laboratorul de Produse Petroliere, „Rompétrol Quality Control” (RQC) din Rafinaria Petromidia Navodari, în laboratorul de Proprietăți fizico-chimice al Depart. de Ch. și Ing. Chimică-Universitatea “Ovidius” din Constanța și la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie din București (analizele cromatografice).

Lucrarea conține aproximativ 200 de pagini și un număr de peste 180 referințe

bibliografice.

Rezultatele cercetării sunt parțial publicate sau comunicate în reviste și manifestări științifice din țară și străinătate: 3 articole cotate ISI publicate (Revista de Chimie-București cu **IF: 0.956**, Energy Procedia cu **IF: 1.07** și **Sci. Bull U.P.B, 2017**) și 1 articol în curs de apariție (în Fuel cu **IF: 3.611**), 1 articole la Scientific Bulletin of UPB (indexat BDI, 2012), 2 articole în reviste B+ (Ovidius University Annals of Chemistry, IndexCopernicus), o conferința indexată Scopus (Chisa Praga) și mai multe comunicări la manifestări științifice internaționale în afara țării și în țară (RICCCE-Romania, New trends in Oil, Gas and Petrochem. Ind.-Constanta, International Workshop Challenges in Food Chemistry-Constanta, și New trends in applied Chemistry-Romania).

4. CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE BENZINEI ȘI ALE AMESTECURILOR BENZINA – ALCOOL

Benzina este un amestec lichid complex derivat din petrol ce conține hidrocarburi lichide cu temperaturi de fierbere cuprinse între 40–200°C. În compoziția sa, benzina poate conține până la 500 hidrocarburi care conțin între cinci și peste douăzeci atomi de carbon în moleculă. La acestea se adaugă aditivi pentru a îmbunătăți proprietățile sale combustibile.

În lucrare s-a folosit o benzina de reformare catalitică, fără aditivi, cu cifră octanică mare. S-a urmărit folosirea unei benzine fără aditivi, în scopul caracterizării chimice mai precise a acesteia. Procesul de reformare transformă benzina de la distilarea primară pe cale termică sau catalitică în benzina cu cifră octanică superioară.

Benzina, fiind un amestec de hidrocarburi, este necesară caracterizarea ei în calitate de pseudocomponent în amestecurile cu alcooli studiate. Pentru aceasta au fost determinate experimental principalele caracteristici fizico-chimice sau tehnologice, cum li se spune practic. [125, 128]: compoziția chimică, masa molară medie, volatilitatea (curba de distilare și presiunea de vapori Reid) și cifră octanică.

De asemenea, s-au determinat aceleași proprietăți pentru amestecurile de benzina și (bio)alcooli: etanol, i-propanol și n-butanol, în scopul evaluării influenței adăosului de alcool în benzina. Alcoolii propuși în studiu sunt etanolul, utilizat deja în practică, i-propanolul și n-butanolul care corespund din punct de vedere al solubilității în benzina. n-butanolul poate fi considerat o alternativă pentru etanol, datorită densității mari a acestuia în comparație cu benzina. i-propanolul, se poate considera, de asemenea, ca fiind o alternativă pentru etanol, folosindu-se drept aditiv în prepararea benzinei cu cifră octanică ridicată.

4.1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A BENZINEI

Compoziția chimică a benzinei a fost determinată cromatografic. Benzina studiată conține: 25.33% (v/v) parafine, 1.05% (v/v) olefine, 1% (v/v) naftene și 72.63% (v/v) aromate. Compoziția benzinei utilizate în acest studiu corespunde standardelor SR EN ISO 3170:2004/ASTM D 4057-11 referitoare la conținutul de hidrocarburi [183].

4.2. MASA MOLARĂ MEDIE

Masa molară medie a benzinei utilizată în lucrare s-a determinat experimental prin metoda crioscopica și s-a calculat din compoziția chimică rezultată din analiza cromatografică. Masa molară medie a benzinei obținută prin cele două metode este 105.1 g·mol⁻¹, fiind cuprinsă în domeniul de valori recomandate în literatură [25]. Masa molară a motorinei determinată similar

este $213.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ si a biodieselului este $289.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.3. VOLATILITATEA

Volatilitatea unei benzine este exprimata prin: presiunea de vapori Reid (*Reid Vapour Pressure*, RVP), curba de distilare si raportul vapori/lichid (exprimat si ca *Vapor Lock Index*, Indicele de blocare a vaporilor) sau *the driveability Index* (DI). Din datele oferite de curba de distilare se calculeaza Indexul de manevrabilitate (*Driveability Index*, *Indice d'efficacité de carburation*).

Presiunea de vapori Reid (RVP) este un indicator al volatilitatii fractiei usoare din benzina, respectiv a compusilor volatili, iar curba de distilare prezinta informatii privind volatilitatea benzinei prin intermediul domeniului de distilare. Raportul vapori/lichid este proprietatea care se coreleaza cel mai bine cu stoparea vaporilor si alte probleme de manipulare a combustibilului (pornire dificila sau nepornire, raspuns slab al acceleratiei). El se exprima prin temperatura la care benzina contine un amestec de vapori si lichid in proportie de 20 la 1 ($V / L = 20$). De obicei valorile normale sunt cuprinse intre 35°C si 60°C . Frecvent, se calculeaza in acelasi scop, Indicele de blocare a vaporilor. Indicele de blocare a vaporilor (*Vapor Lock Index*, VLI) depinde atat de presiunea de vapori Reid a benzinei (RVP), cat si de procentul de distilat cules pana la atingerea temperaturii de 70°C in procesul de distilare (E70):

$$\text{VLI} = 10 \cdot \text{RVP} + 7 \cdot \text{E70} \quad (4.5)$$

Manevrabilitatea (*Driveability*) inseamna pornire, ardere si rulare. Intregul profil al curbei de distilare a benzinei reflecta ceea ce motorul trebuie să distribuie, vaporizeze și sa arda. Pentru a descrie manevrabilitatea pornirii la rece sau la cald a benzinei, a fost introdus un index de manevrabilitate (*Driveability Index*, DI) utilizand temperaturile la care se culeg 10 %, 50 % si respectiv 90 % (v/v) distilat in procesul de distilare a benzinei, respectiv T10, T50 si T90. Indexul de manevrabilitate (DI) se calculeaza conform standardului american de calitate pentru benzine (ASTM 4814) cu relatia:

$$\text{DI} = 1.5 (\text{T10}) + 3.0 (\text{T50}) + 1.0 (\text{T90}) \quad (4.6)$$

Pentru benzine in amestec cu compusi oxigenati (alcooli), DI se corecteaza in functie de procentul de etanol prezent in amestec cu benzina, conform ecuatiei [83]:

$$\text{DI} = 1.5 \cdot \text{T10} + 3.0 \cdot \text{T50} + 1.0 \cdot \text{T90} + 1.33 \cdot (\text{procentul de etanol, \% v/v}) \quad (4.6')$$

4.3.1. Presiunea de vapori Reid

Presiunea de vapori Reid (RVP) reprezinta presiunea de vapori a combustibilului in kPa, masurata la o temperatura de 37.8°C . Pentru benzine, acesta reprezinta un parametru de calitate cu valori recomandate de standarde.

În prezenta lucrare, pentru masurarea presiunii de vapori Reid s-a folosit instalatia prezentată în capitolul 3 recomandată pentru benzine și agreată pentru determinarea presiunii de vapori a acesteia. Presiunea de vapori Reid (RVP) s-a determinat conform standardului american ASTM-D-323[131]. Rezultatele finale sunt prezentate in figura 4.1 pentru benzina si amestecuri de benzina cu alcooli, potentiali bioalcooli.

Pe domeniul concentratiilor reduse de alcool in benzina (0-10% alcool v/v) se observa cresteri semnificative ale RVP pentru amestecurile de benzina cu etanol si i-propanol si foarte reduse in cazul amestecului cu n-butanol. La cresterea in continuare a concentratiei alcoolului in amestec, RVP ramane aproximativ constant pe tot domeniul de concentratie investigat (pana la

40% v/v), având valori de până la 22.5kPa în cazul etanolului. În cazul i-propanolului, maximum RVP este înregistrat pentru concentrația de 20%, după care se înregistrează o scădere ușoară la creșterea în continuare a concentrației de alcool în benzina. În cazul amestecurilor de benzina cu n-butanol se înregistrează doar o creștere ușoară a RVP până la concentrații de 5% alcool, după care presiunea de vapori scade ușor, chiar sub RVP a benzinei la concentrații de 40%. O variație similară a fost obținută și în literatura de specialitate în care sunt studiate amestecuri de diferite tipuri de benzina cu alcooli. În contrast cu etanolul, adăugarea de n-butanol în benzina reduce presiunea de vapori [8,105,107,144], dar în același timp, butanolul reduce pierderile rezultate prin evaporare.

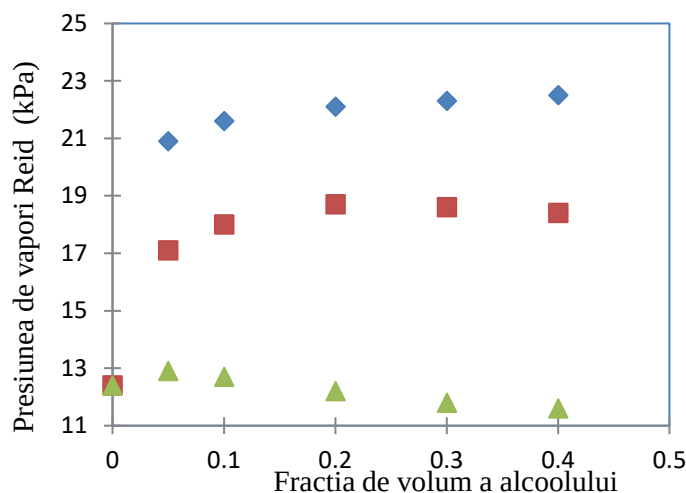


Fig. 4.1. Variatia presiunii de vapori Reid cu concentratia de alcool pentru amestecurile de benzina cu etanol, isopropanol si n-butanol

4.3.2. Curba de distilare

Rezultatele obținute pentru benzina și amestecurile de benzina cu alcooli sunt prezentate în figurile 4.3-5.

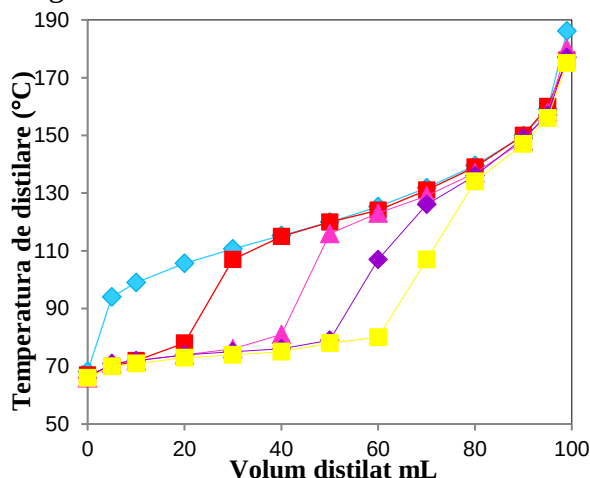


Fig. 4.3. Curbele de distilare pentru benzina și amestecuri de benzina cu etanol în diferite procente: 10%, 20%, 30% și 40%.

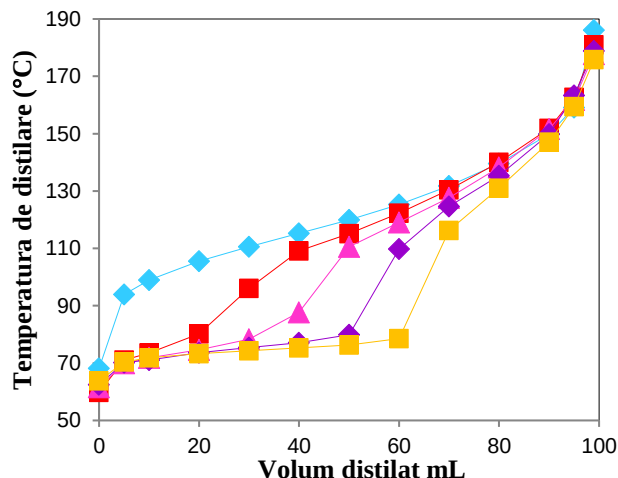


Fig. 4.4. Curbele de distilare pentru benzina și amestecuri de benzina cu i-propanol în diferite procente: 10%, 20%, 30% și 40%.

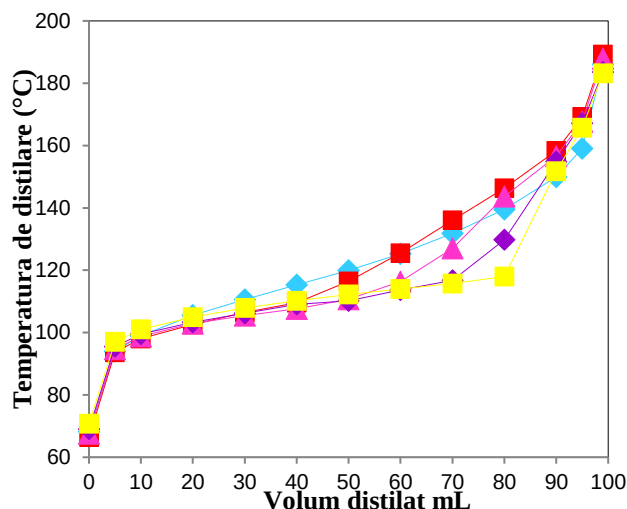


Fig. 4.5.Curbele de distilare pentru benzina si amestecuri de benzina cu n-butanol in diferite procente: 10%, 20%, 30% si 40%

Amestecurile de benzina cu alcooli prezintă curbe de distilare similare. Totusi, se observa ca adaosul de alcooli in benzina modifica usor forma curbei de distilare, existand diferente intre curbele de distilare obtinute, in functie de natura si cantitatea de alcool in amestec. Cu cat concentratia de alcool in amestec creste, cu atat deviatia curbei de distilare a amestecului fata de curba de distilare a benzinei este mai mare, mai putin in cazul butanolului.

Domeniul de fierbere al amestecurilor de benzina cu etanol si i-propanol, cuprins între 66-78°C este mai restrâns decât cel al benzinei cu n-butanol, situat între 62-101.9°C (5%-20%). Domeniile de fierbere ale amestecurilor de benzina cu alcooli sunt aproape similare, cu temperaturi cuprinse in intervalul 59-183°C. Se observa o scadere usoara a punctului final de fierbere cu adaugarea de alcool in benzina, avand valori cuprinse in intervalul 175-177°C pentru amestecul de benzina cu etanol, 175-181°C pentru amestecul de benzina cu i-propanol si respectiv, de 177-183°C pentru amestecul de benzina cu n-butanol.

In cazul amestecurilor de benzina cu etanol (figura 4.3) sau i-propanol (figura 4.4), deviatia curbei de distilare a amestecurilor fata de curba de distilare a benzinei de baza se explica prin formarea de azeotropi etanol/hidrocarbura care reduc punctul de fierbere si cresc presiunea de vapori a amestecului. [99]. n-Butanolul formeaza si el azeotropi cu hidrocarburile din benzina, dar in mai mica masura.

Curba de distilare poate fi reprezentata schematic de trei puncte, respectiv T10, T50 si T90 ce reprezinta temperatura la care se culeg 10%, 50% si 90% din 100 mL distilat in procesul de distilare a benzinei. Aceste temperaturi caracterizeaza volatilitatea fractiunilor usoare, medii sau grele, fractiuni ce afecteaza regimul de operare a motorului. Adaosul de alcool: etanol, i-propanol, n-butanol in benzina, modifica valoarea acestor parametri.

Fata de benzina, toti parametrii scad la adaugarea de alcool, mai mult pentru fractiile usoare si medii (T10 si T50), foarte putin pentru fractiile grele (T90), deci adaugarea de alcool creste volatilitate benzinei, mai mult pentru fractiile usoare si medii. In acest sens, cresterea concentratiei de etanol nu aduce variatii importante ale volatilitatii, T10, odata scazut, ramane practic constant cu cresterea procentului de alcool in amestec. Pentru T50, cresterea concentratia de alcool aduce o scaderea a acestui parametru la concentratii mai mari de 30% pentru etanol si i-propanol.

Pentru butanol, influența adaosului de alcool este mai puțin importantă decât la ceilalți alcooli, dar se observă că volatilitatea amestecurilor crește ușor pentru fracțiile volatile și medii (T10 și T50 scad puțin) și scade pentru fracțiile grele (T90 variază) [110].

Adaosul de etanol și i-propanol crește volatilitatea fracției ușoare a benzinei (T10 scade), volatilitatea fracției medii numai după 30% alcool în amestec, iar fracția grea este puțin influențată. Adaosul de butanol influențează fracția medie a benzinei.

Folosind datele experimentale, s-au calculat Indicele de blocare (VLI) (ec. 4.5) și Indicele de manevrabilitate (DI) (ec. 4.6) pentru cele trei amestecuri de benzină cu alcool (etanol, i-propanol și n-butanol). Adăugarea de etanol și propanol scade DI; n-butanolul mai puțin influențează valoarea DI. Toate amestecurile prezintă valori foarte bune ale VLI, mai mici decât 1000, conform standardelor de calitate pentru benzine, europene (EN 228) și americane (ASTM 4814).

4.4. CIFRA OCTANICA

Fenomenul de detonatie este legat de rezistența combustibilului la autoaprindere care se cuantifică prin cifra octanică exprimată prin COR (Cifra Octanică Research) și COM (Cifra Octanică Motor).

CO reflectă calitatea benzinei. Benzină cu cifra octanică mai mare este o benzină de calitate, permițând funcționarea motorului cu un randament mai bun. Deseori benzină de la distilarea primară, cu cifra octanică mică, este transformată pe cale termică sau catalitică, în benzină cu cifra octanică superioară [138].

Cifra octanică variază cu compoziția fracționară a benzinei, depinzând de intervalul de fierbere a benzinei [138]. Procesul de combustie depinde foarte mult de structura chimică a componentilor ce intră în alcatuirea benzinei și de interacțiunile ce se pot manifesta între aceștia.

În prezenta lucrare, s-a determinat COR pentru o benzină de reformare catalitică și pentru amestecurile acestora cu alcooli. Determinările s-au efectuat pe instalația, recomandată și agreată de EN ISO 5164 pentru determinarea cifrei octanice pentru benzină. Rezultatele obținute pentru amestecurile de benzină cu alcooli sunt prezentate în figura 4.11. Este prezentată variația cifrei octanice cu conținutul de alcool pentru amestecurile de benzină de reformare catalitică cu cele trei tipuri de alcooli: etanol, i-propanol, n-butanol. Se observă că valoarea cifrei octanice crește linear cu cantitatea de alcool adăugată. Pentru amestecul cu n-butanol, creșterea concentrației de alcool nu aduce modificări semnificative.

În literatura [10] se găsesc rezultate similare, cele mai studiate fiind amestecurile cu etanol.

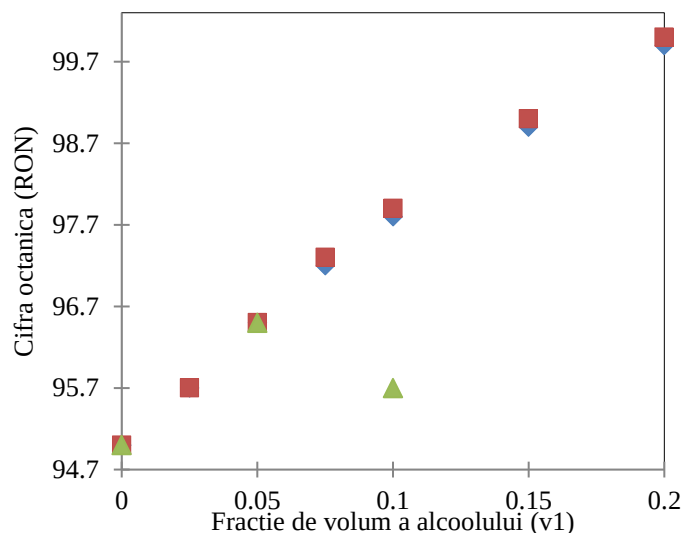


Figura 4.11. Variatia cifrei octanice COR a amestecurilor de benzina cu:
■ etanol, ◆ i-propanol, ▲ n-butanol

5. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE AMESTECURILOR BINARE DE BENZINA CU ETANOL, i-PROPANOL SI n-BUTANOL

Proprietățile fizico-chimice ale amestecurilor combustibile benzina-alcooli, mai ales proprietățile volumetrice și de viscozitate care influențează sistemul de aprindere și transport prin conducte, sunt mai puțin studiate pe domenii largi de concentrații și temperatură. În literatură sunt studii limitate de densitate și viscozitate, în general la temperatură cerută de standarde pentru proprietate, eventual pentru a stabili niște limite de variație a acestora pentru a nu daună performanțele motorului și caracteristicile de emisie [70,100].

Pentru a furniza date pentru bazele de date de amestecuri de combustibili tradiționali cu biocombustibili, s-au făcut determinări de densitate, viscozitate și indice de refracție pentru amestecuri de benzina cu alcool ce acoperă întreaga plajă de compoziție, pe domeniul de temperatură cuprins între 293.15K și 323.15K. Determinările experimentale de indici de refracție sunt utile pentru caracterizarea amestecurilor și pentru estimarea celorlalte proprietăți densitatea și viscozitatea din date mai ușor de obținut experimental.

Datele experimentale s-au folosit pentru testarea unor metode de calcul predictiv și de corelare a proprietăților fizico-chimice ale amestecurilor. S-au testat metode de calcul predictiv pentru amestecurile binare și ternare: pentru densitate, viscozitate și indice de refracție. S-au testat ecuații de predicție și ecuații de corelare proprietate-compoziție, proprietate-temperatură și proprietate-compoziție-temperatură. De asemenea s-a încercat să se stabilească corelații între proprietăți ca viscozitate-indice de refracție, densitate-indice de refracție.

5.1. DATE EXPERIMENTALE

5.1.1. Densitatea

S-au studiat sistemele: benzina(1) + etanol(2), benzina(1) + i-propanol(2) și benzina(1) + n-butanol(2), pe un domeniu de temperatură cuprins între 293.15-323.15K, utilizând benzina de reformare catalitică. Valorile densității funcție de compoziție pentru aceste sisteme sunt prezentate în

figurile 5.1-3. Pentru a pune în evidență influența temperaturii asupra densității sistemelor studiate, s-au reprezentat curbele din figurile 5.4-6.

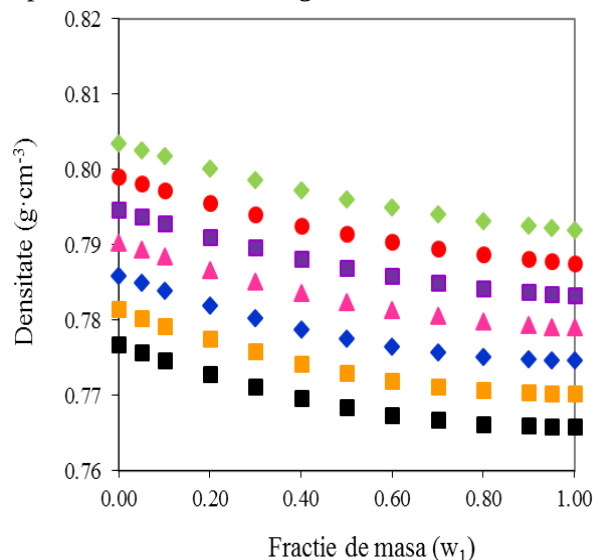


Fig. 5.1. Variația densității cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1) + etanol(2), la diferite temperaturi: ♦ 293.15 K, ● 298.15 K, ■ 303.15 K, ▲ 308.15 K, ◆ 313.15 K, ■ 318.15 K, ● 323.15 K.

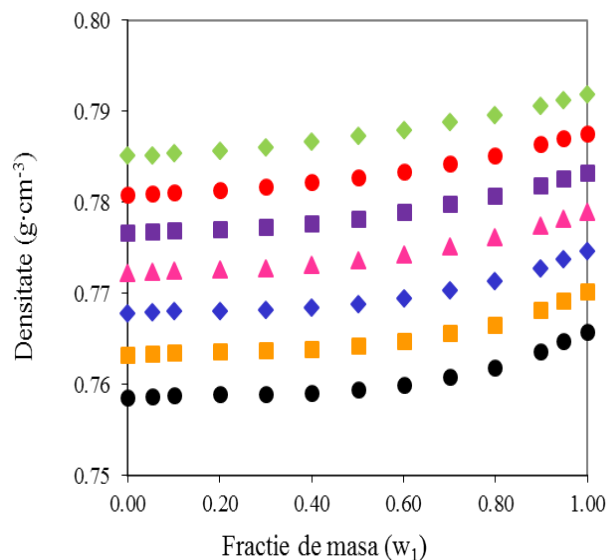


Fig. 5.2. Variația densității cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1) + i-propanol(2), la diferite temperaturi: ♦ 293.15 K, ● 298.15 K, ■ 303.15 K, ▲ 308.15 K, ◆ 313.15 K, ■ 318.15 K, ● 323.15 K.

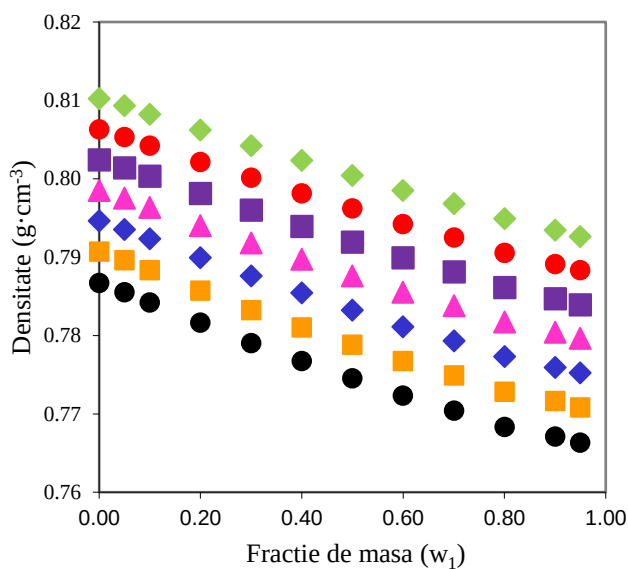


Fig. 5.3. Variația densității cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1)+n-butanol(2) la diferite temperaturi: ♦ 293.15 K, ● 298.15 K, ■ 303.15 K, ▲ 308.15 K, ◆ 313.15 K, ■ 318.15 K, ● 323.15 K.

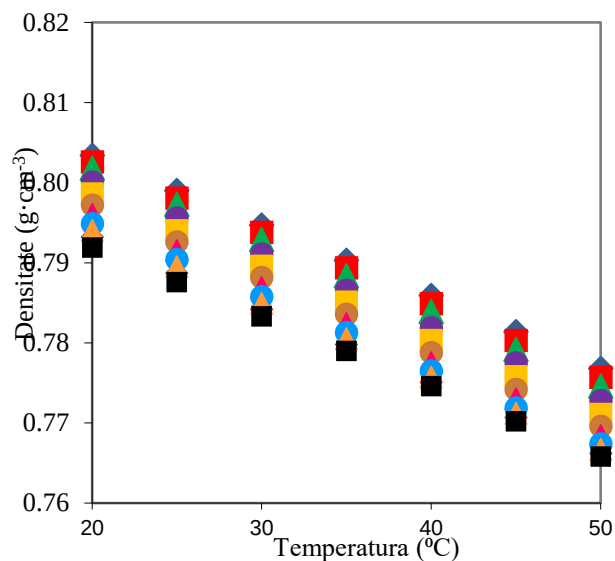


Fig. 5.4. Variația densității cu temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + etanol(2), la diferite concentrații de amestec, w1: ♦ 0, ■ 0.05, ▲ 0.1, ● 0.2, ■ 0.3, ● 0.4, ▲ 0.5, ■ 0.6, ♦ 0.7, ◆ 0.8, ■ 0.9, ▲ 0.95, ● 1.

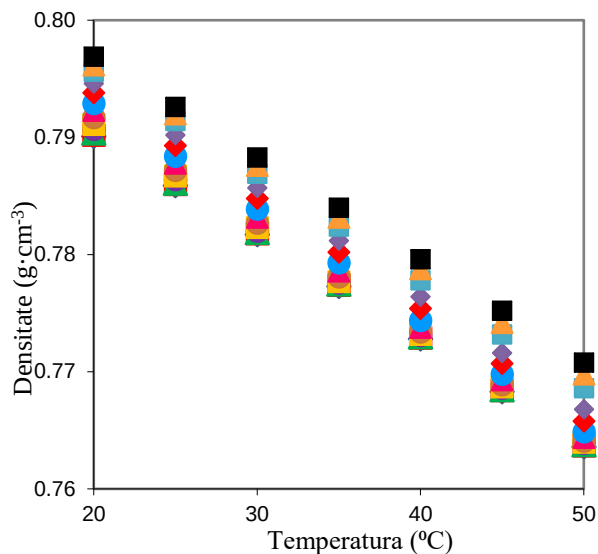


Fig. 5.5. Variația densității cu temperatura pentru amestecurile de benzina(1)+i-propanol(2) la diferite concentrații de amestec, w1: ♦ 0, ■ 0.05, ▲ 0.1, ● 0.2, ■ 0.3, ● 0.4, ▲ 0.5, ■ 0.6, ♦ 0.7, ◆ 0.8, ■ 0.9, ▲ 0.95, ● 1.

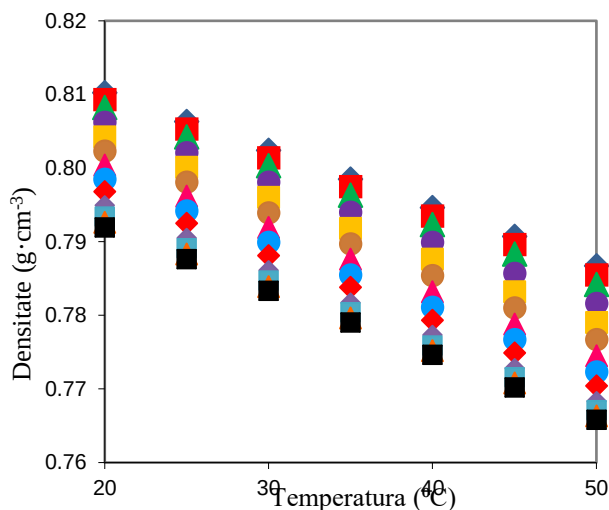


Fig. 5.6. Variația densității cu temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + n-butanol(2), la diferite concentrații de amestec, w1: ♦ 0, ■ 0.05, ▲ 0.1, ● 0.2, ■ 0.3, ● 0.4, ▲ 0.5, ■ 0.6, ♦ 0.7, ◆ 0.8, ■ 0.9, ▲ 0.95, ● 1.

Pentru toate sistemele studiate s-a constatat o variație monotonă a densității cu compoziția de alcool, fără puncte de extrem, variația depinzând de valorile componentelor puri. În ceea ce privește influența temperaturii asupra densității componentelor puri, influența este asemănătoare, curbele densitate-compoziție din fig. 5.1-3 la diferite temperaturi fiind practic paralele pe domeniul de temperatura studiat. Densitatea benzinei scade de la 0.7919 la 0.7658, a etanolului, de la 0.8034 la 0.7768, a i-propanolului de la 0.7851 la 0.7586 și a n-butanolului, de la 0.8102 la 0.7867 g·cm⁻³.

Cunoasterea variației densității cu compoziția și temperatura prezintă interes practic pentru utilizatorii amestecurilor studiate [51]. Variațiile de densitate cu temperatura nu sunt mari, astfel ca valorile de densitate rămân în domeniul recomandat de normele europene EN 228 pentru benzina de reformare catalitică, valoare maximă $0.830 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. În acest fel se poate spune că amestecurile benzina cu alcoli prezintă utilitate ca amestecuri combustibile.

Variația densității cu compoziția și temperatura a fost reprezentată în diagrame ternare pentru toate amestecurile studiate. În figurile 5.7 este prezentată, ca exemplu, diagrama pentru sistemul benzina cu etanol.

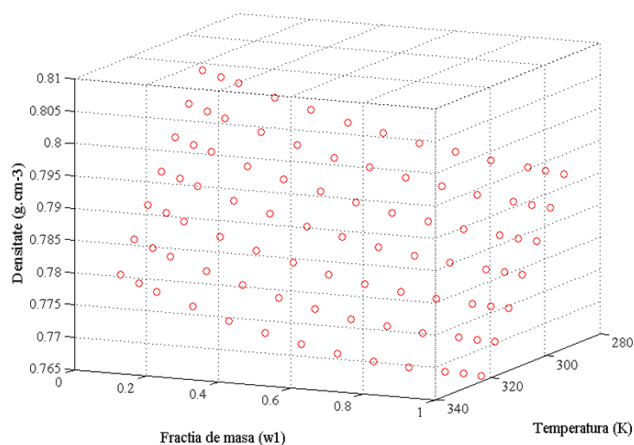


Fig. 5.7. Variația densității cu compoziția și temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + etanol(2)

5.1.2. Viscositatea

Valorile viscozității în funcție de compoziție și de temperatura pentru sistemele binare sunt prezentate în figurile 5.12-14, respectiv figurile 5.15-17.

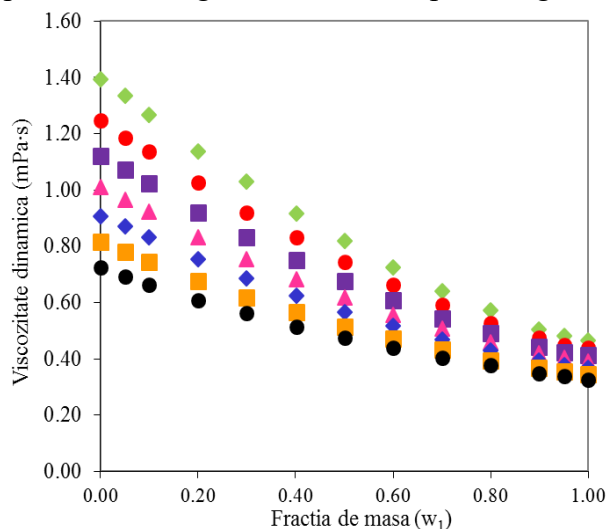


Fig. 5.12. Variația viscozității cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1) + etanol (2) la diferite temperaturi: $\blacklozenge$ 293.15 K, $\bullet$ 298.15 K, $\blacksquare$ 303.15 K, $\blacktriangle$ 308.15 K, $\blacklozenge$ 313.15 K, $\blacklozenge$ 318.15 K, $\bullet$ 323.15 K.

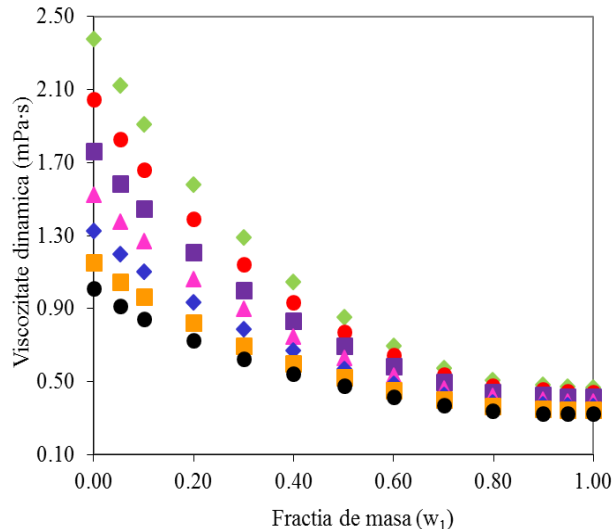


Fig. 5.13. Variația viscozității cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1) + i-propanol (2) la diferite temperaturi: $\blacklozenge$ 293.15 K, $\bullet$ 298.15 K, $\blacksquare$ 303.15 K, $\blacktriangle$ 308.15 K, $\blacklozenge$ 313.15 K, $\blacklozenge$ 318.15 K, $\bullet$ 323.15 K.

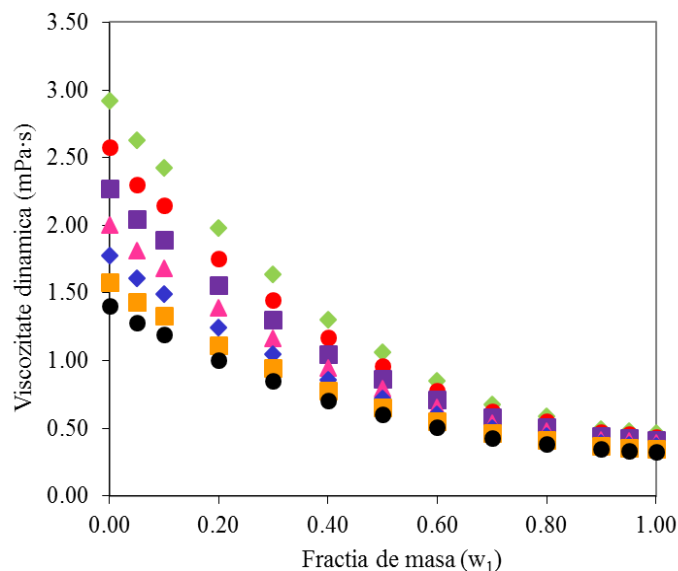


Fig. 5.14. Variația viscozității cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1)+n-butanol(2) la diferite temperaturi: $\blacklozenge$ 293.15 K, $\bullet$ 298.15 K, $\blacksquare$ 303.15 K, $\blacktriangle$ 308.15 K, $\blacklozenge$ 313.15 K, $\blacksquare$ 318.15 K, $\bullet$ 323.15 K.

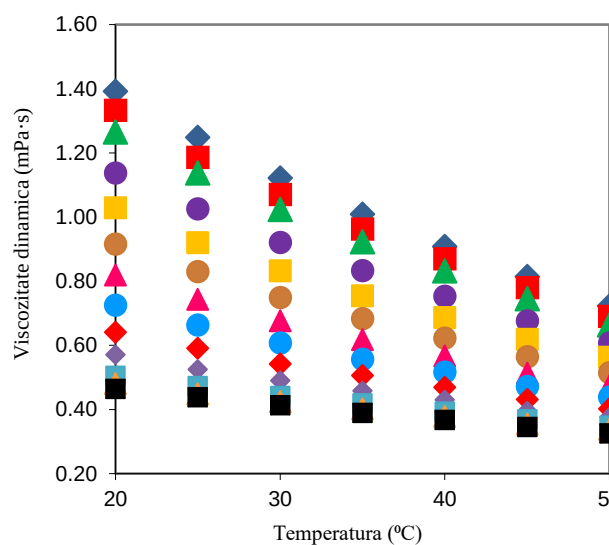


Fig. 5.15. Variația viscozității cu temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + etanol(2), la diferite concentrații de amestec, w_1 :

$\blacklozenge$ 0, $\blacksquare$ 0.05, $\blacktriangle$ 0.1, $\bullet$ 0.2, $\blacksquare$ 0.3, $\blacklozenge$ 0.4, $\blacktriangle$ 0.5, $\blacksquare$ 0.6, $\blacklozenge$ 0.7, $\blacktriangle$ 0.8, $\blacksquare$ 0.9, $\blacklozenge$ 0.95, $\bullet$ 1.

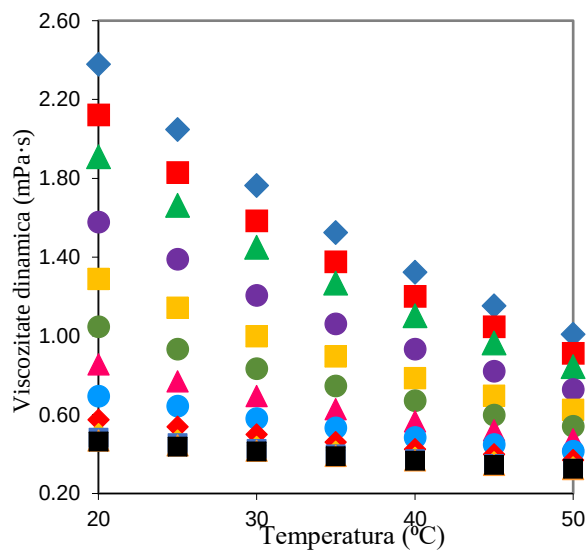


Fig. 5.16. Variația viscozității cu temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + i-propanol(2), diferite concentrații de amestec, w_1 :

$\blacklozenge$ 0, $\blacksquare$ 0.05, $\blacktriangle$ 0.1, $\bullet$ 0.2, $\blacksquare$ 0.3, $\blacklozenge$ 0.4, $\blacktriangle$ 0.5, $\blacksquare$ 0.6, $\blacklozenge$ 0.7, $\blacktriangle$ 0.8, $\blacksquare$ 0.9, $\blacklozenge$ 0.95, $\bullet$ 1.

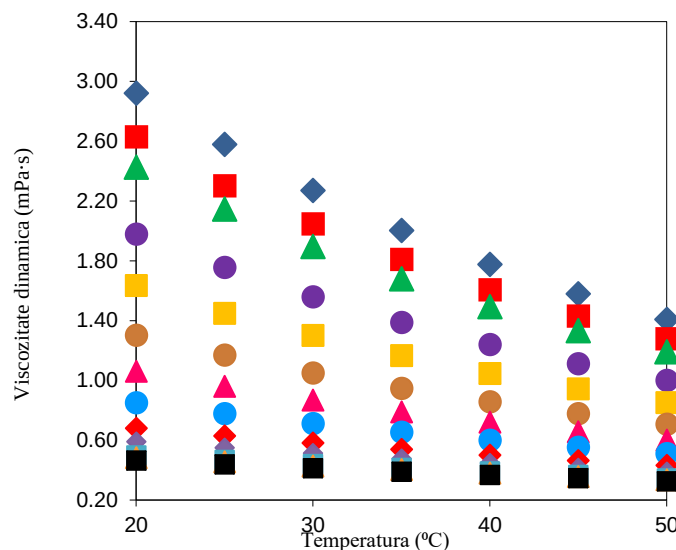


Fig. 5.17. Variația viscozității cu temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + n-butanol(2), la diferite concentrații de amestec, w_1 :

◆ 0, ■ 0.05, ▲ 0.1, ● 0.2, ■ 0.3, ● 0.4, ▲ 0.5, ■ 0.6, ◆ 0.7, ◆ 0.8, ■ 0.9, ▲ 0.95, ■ 1.

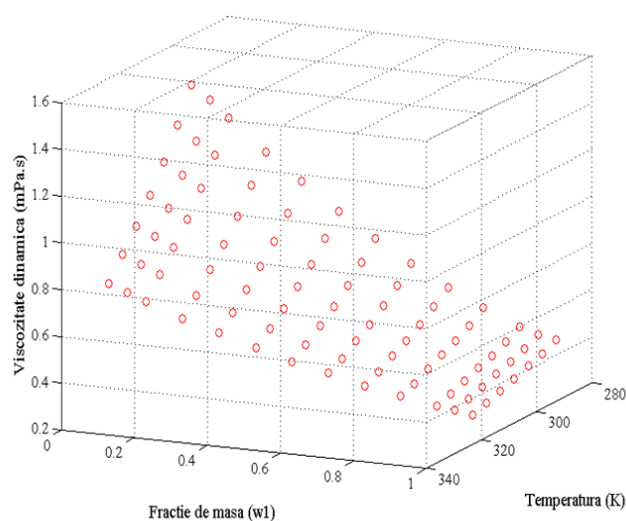


Fig. 5.18. Variația viscozității cu compoziția și temperatura pentru amestecurile de benzina(1) + etanol (2)

Viscozitatea amestecurilor crește cu creșterea concentrației de alcool din amestec. Influența este mai importantă în domeniul de concentrații mai mari de alcool (fracție masică de alcool, w_2 cu valori 0.6-1). Pentru componenții puri din figurile 5.12-14 (pe ordonată), se poate observa că viscozitatea benzinei de reformare catalitică variază cu temperatura între 293.15 și 323.15 K, în domeniul 0.4644- 0.3256 mPa·s, variația fiind mai mică decât în cazul alcoolilor: pentru etanol variază de la 1.3923 la 0.7233, pentru i-propanol de la 2.3785 la 1.0080 și pt n-butanol de la 2.9215 la 1.4071 mPa·s. Influența temperaturii este mai mare în cazul i-propanolului și a n-butanolului.

Pentru amestecurile binare de benzina cu etanol, i-propanol, respectiv n-butanol, s-a remarcat o scădere normală a viscozității cu creșterea temperaturii. Cu creșterea concentrației de

benzina în amestec, descreșterea viscozității cu temperatura este mai puțin importantă, curbele viscozitate – temperatura sunt mai puțin înclinate (fig. 5.15-17).

În figura 5. 18 este redată variația viscozității cu concentrația și temperatura pe aceeași diagramă, în reprezentare tridimensională, pentru amestecul cu etanol.

5.1.3. Indicii de refracție

Indicele de refracție reprezintă o proprietate relativ ușor de obținut experimental în comparație cu celelalte proprietăți, cum ar fi densitatea și viscozitatea. Între proprietăți și indice se pot stabili ecuații de corelare. Din această cauză, datele de indici de refracție sunt solicitate și utilizate practic pentru calcularea altor proprietăți.

Valorile indicilor de refracție în funcție de compoziție pentru sistemele benzina cu etanol, benzina cu i-propanol și benzina cu n-butanol sunt prezentate în figurile 5.21-23. Din figuri se constată o variație semnificativă a indicelui de refracție cu compoziția, deci curbele de dependență indice-compoziție pot fi utilizate drept curbe de etalonare și folosite pentru determinarea compoziției amestecurilor din indici de refracție ușor de determinat experimental și pentru corelații cu alte proprietăți. La fel ecuațiile corespunzătoare curbelor.

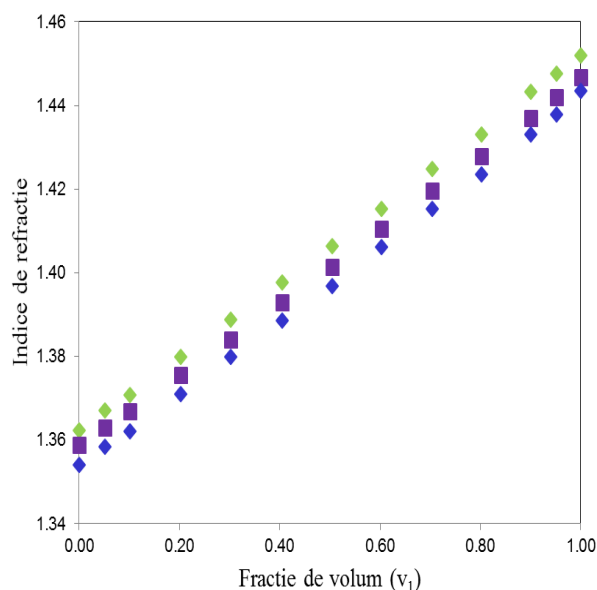


Fig.5.21. Variația indicelui de refracție cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1) + etanol(2) la diferite temperaturi: ◆ 293.15 K, ■ 303.15 K, ◆ 313.15 K.

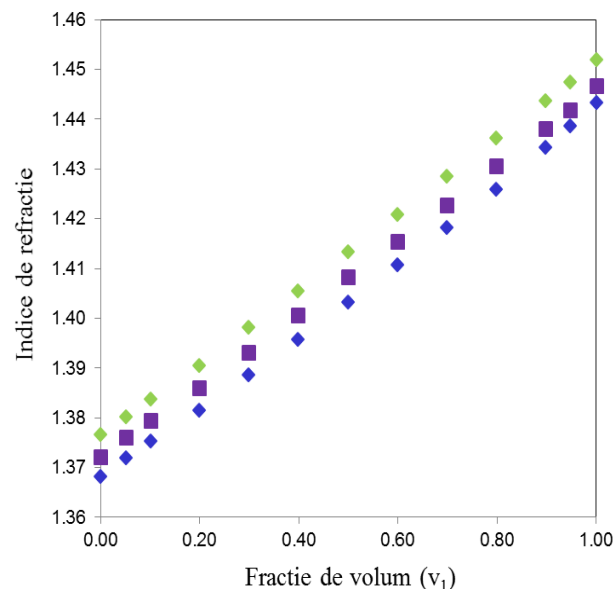


Fig.5.22. Variația indicelui de refracție cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1)+i-propanol(2) la diferite temperaturi: ◆ 293.15 K, ■ 303.15 K, ◆ 313.15 K.

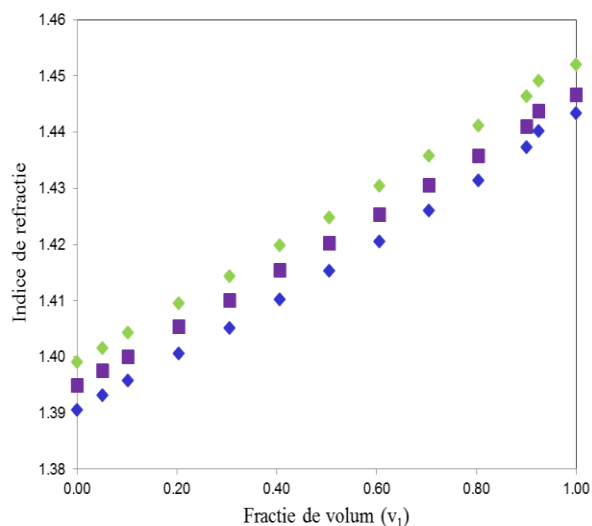


Fig.5.23 Variația indicelui de refracție cu compoziția pentru amestecurile de benzina(1) +n-butanol(2) la diferite temperaturi: ◆ 293.15 K, ■ 303.15 K, ◆ 313.15K.

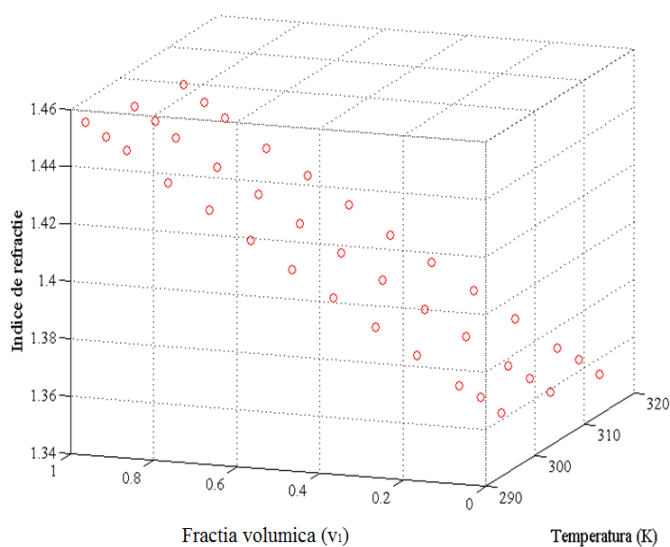


Fig. 5.27 Variația indicilor de refracție cu compoziția de etanol (v_1) și temperatura pentru amestecul benzina cu etanol

În figura 5.27 este reprezentată variația indicilor de refracție cu compoziția și temperatura în reprezentare tridimensională pentru amestecul de benzina cu etanol.

5.2. APLICARE DE MODELE DE CORELARE SI PREDICTIE A PROPRIETATILOR SISTEMELOR BINARE DE BENZINA CU BIOALCOOLI

5.2.1. Modelarea datelor de densitate

Datele experimentale de densitate au fost modelate cu ecuații de corelare și predicție, densitate funcție de compoziție, de temperatură și ecuații complexe, densitate funcție de compoziție și temperatură.

Predictia densității amestecurilor s-a realizat cu ecuațiile 5.1 și 5.2. Ecuația 5.1 reprezintă regula de amestecare a lui Kay utilizată în domeniul produselor petroliere și folosită frecvent în literatura de specialitate pentru a calcula predictiv densitatea amestecurilor cu biocombustibili [5,20,29,39,162]. Ecuația 5.2 este o ecuație preluată din domeniul produselor petroliere care calculează predictiv densitatea amestecurilor în funcție de proprietățile componentelor puri: densități și mase molare [161].

$$\rho = w_1\rho_1 + w_2\rho_2 \quad (5.1)$$

$$\rho = \frac{\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2}}{\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2}} \quad (5.2)$$

$$\rho = aw_1^2 + bw_1 + c \quad (5.3)$$

$$\rho = a \cdot T + b \quad (5.4)$$

$$\rho = a \cdot w_1 + b \cdot T + c \quad (5.5)$$

Pentru *exprimarea densității funcție de temperatură* s-au folosit ecuația 5.4 [169,179]. Folosind datele experimentale, s-a încercat să se obțină ecuații de dependență mai complexe, de tipul proprietate-compoziție-temperatură, ecuația Ramirez-Verduzco [137] (ec.5.5). Precizia ecuațiilor de calcul a fost evaluată prin calcularea deviației relative procentuale medii (RPMD), a deviației relative procentuale (RPD) sau a coeficientului de corelare (R^2):

$$RPMD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{Y_{cal,i} - Y_{exp,i}}{Y_{exp,i}} \right| \quad (5.6)$$

$$RPD = \frac{Y_{cal,i} - Y_{exp,i}}{Y_{exp,i}} \cdot 100 \quad (5.7)$$

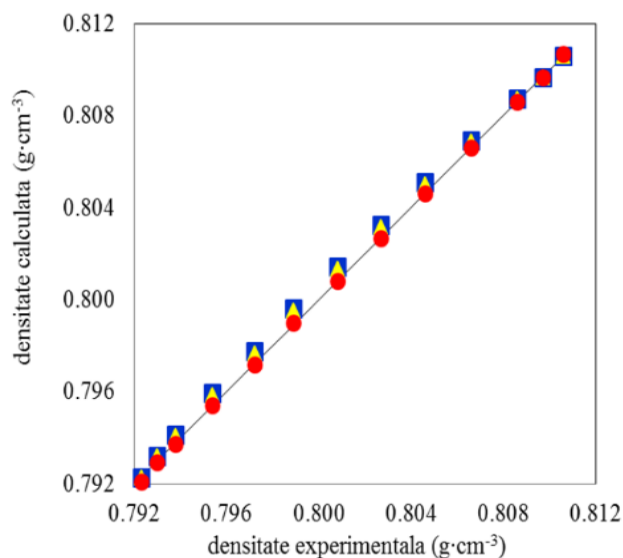
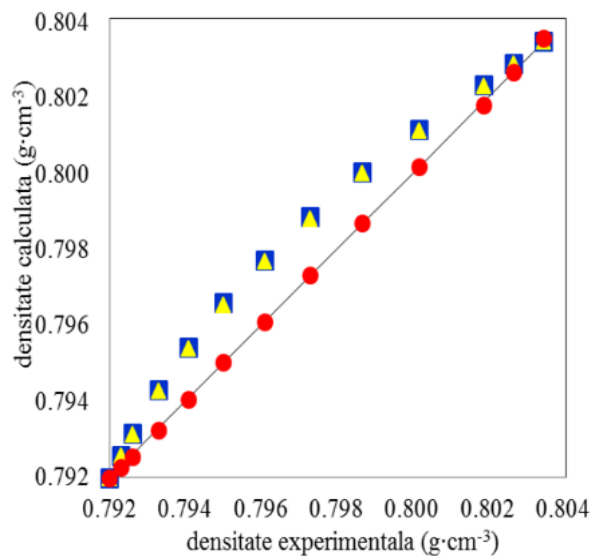
ρ este densitatea amestecului, ρ_1 și ρ_2 , M_1 și M_2 – densitățile, respectiv, masele molare ale componentelor, w_1 și w_2 , x_1 și x_2 – fracțiile de masă, respectiv, fracțiile molare, a , b , c sunt parametri de corelare; Y_{cal} este valoarea calculată, Y_{exp} , valoarea experimentală, N este numărul de determinări experimentale.

În tabelul 5.5 sunt prezentate rezultatele calculului predictiv, valorile deviației relative procentuale medii (RPMD) obținute în urma aplicării ecuațiilor 5.1 și 5.2 la diferite temperaturi pentru cele trei sisteme binare.

Pentru a pune în evidență calitatea corelării și predicției cu diferitele ecuații utilizate (ec. 5.1-3), s-au reprezentat grafic, în figura 5.30, valorile calculate ale densității funcție de cele experimentale, la temperatura de 298.15K, pentru amestecurile de benzină cu etanol și i-propanol. Comportarea sistemului cu n-butanol este similară.

Tabelul 5.5. Valorile eroriilor RPMD (%) de calcul predictiv a densității amestecurilor functie de compozitie

Ec.	Temperatura (K)						
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Benzina+etanol							
$\rho = w_1\rho_1 + w_2\rho_2$	0.106	0.123	0.140	0.153	0.184	0.191	0.198
$\rho = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2}}$	0.103	0.120	0.137	0.150	0.181	0.189	0.196
Benzina+i-propanol							
$\rho = w_1\rho_1 + w_2\rho_2$	0.088	0.100	0.120	0.138	0.160	0.174	0.196
$\rho = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2}}$	0.087	0.099	0.119	0.137	0.159	0.173	0.195
Benzina+n-butanol							
$\rho = w_1\rho_1 + w_2\rho_2$	0.044	0.054	0.066	0.078	0.094	0.111	0.124
$\rho = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2}}$	0.039	0.048	0.060	0.073	0.088	0.104	0.117



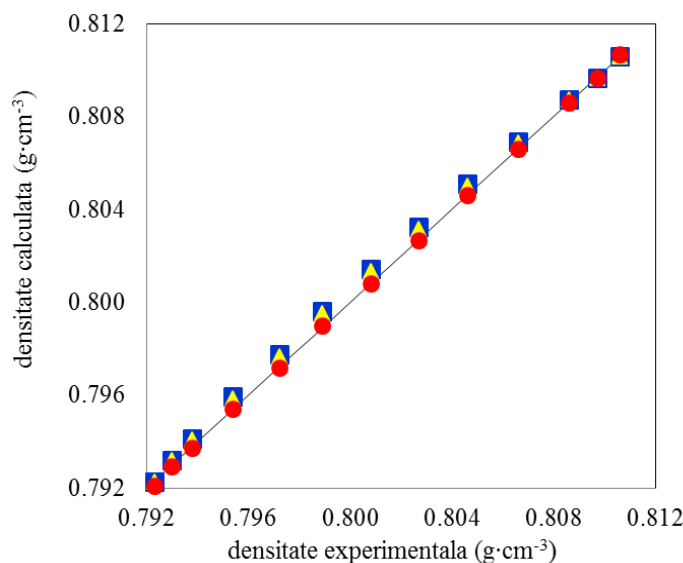


Fig. 5.30. Densitatea calculată cu diferite ecuații funcție de densitatea experimentală la 298.15K pentru amestecurile de benzina cu etanol (a), i-propanol (b), n-butanol (c); ■ ec.5.1; ▲ ec.5.2; ● ec. 5.3

Din tabelul 5.5 și figuri se observa că ecuațiile de calcul predictiv (5.1. și 5.2.) dau rezultate foarte bune pentru toate sistemele, în special pentru sistemul benzina+n-butanol. Pentru corelarea densității cu temperatura, ecuația lineară 5.4 corelează foarte bine toate sistemele de benzina cu alcooli cu valori pentru R^2 de 0.9997-1. Ecuațiile se pot folosi practic în calcularea densității funcție de temperatura, pe domeniul studiat.

Pentru corelarea simultană a densității cu compoziția și temperatura s-a folosit ecuația 5.5. Ecuațiile de dependență ρ - v_1 - T obținute, valabile pe întreg domeniul de compoziție și pentru temperaturi cuprinse între 293.15 și 323.15K. dau rezultate satisfăcătoare.

5.2.2. Modelarea datelor de viscozitate

Corelarea cu compoziția (η - w_1)

Datele experimentale de viscozitate au fost modelate cu ecuații de corelare și predicție viscozitate funcție de compoziție, de temperatură și funcție de compoziție și temperatură provenite din termodinamica soluțiilor moleculare, domeniul amestecurilor petroliere și de biocombustibili.

Din domeniul termodinamicii moleculare s-au utilizat ecuațiile Grunberg-Nissan, Wielke și McAllister. Din domeniul produselor petroliere s-a folosit ecuația Orbey și Sandler și ecuații empirice. O ecuație generalizată pentru estimarea viscozității amestecurilor, propusă inițial de Arrhenius și descrisă de Grunberg și Nissan [60], a fost folosită pentru a calcula predictiv viscozitatea amestecurilor de benzina cu alcooli [51].

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i, j \neq i}^n x_i x_j G_{ij} \quad (5.9)$$

Această ecuație s-a folosit, în acest caz, în forma simplă fără parametri, predictivă (ec. 5.10.) și cu un parametru, ecuație corelativă (ec. 5.11):

$$\ln \eta = w_1 \ln \eta_1 + w_2 \ln \eta_2 \quad (5.10)$$

$$\ln \eta = w_1 \ln \eta_1 + w_2 \ln \eta_2 + w_1 w_2 G_{12} \quad (5.11)$$

O altă ecuație frecvent utilizată în corelarea datelor de viscozitate este ecuația McAllister, ecuație semiempirică, rezultată din teoria complexului activat aplicată curgerii viscoase [136].

$$\ln \eta = x_1^3 \ln \eta_1 + x_2^3 \ln \eta_2 + 3x_1^2 x_2 \ln \eta_{12} + 3x_2^2 x_1 \ln \eta_{21} + x_1^3 \ln M_1 + x_2^3 \ln M_2 - \ln(x_1 M_1 + x_2 M_2) + 3x_1^2 x_2 \ln M_{12}$$

$$M_{12} = (2M_1 + M_2)/3 \quad M_{21} = (M_1 + 2M_2)/3 \quad (5.12)$$

Pentru estimarea viscozitatii prin calcul predictiv, s-au folosit ecuatiile Wielke, Orbey și Sandler. Ecuatia Wielke estimează viscozitatea amestecurilor în funcție de proprietatile componentilor puri:

$$\eta = \frac{x_1 \eta_1}{x_1 + x_2 \theta_{12}} + \frac{x_2 \eta_2}{x_2 + x_1 \theta_{21}} \quad (5.13) \quad \theta_{12} = \frac{\left[1 + (\eta_1/\eta_2)^{1/2} (M_2/M_1)^{1/2}\right]^2}{\{8[1 + (M_1/M_2)]\}^{1/2}} \quad \theta_{21} = \theta_{12} \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{M_1}{M_2}$$

Ecuatia lui Orbey și Sandler (1993) preluată de la Kendall-Monroe [120], propusă inițial pentru amestecurile lichide de alcani, a fost aplicată în domeniul produselor petroliere și extinsă amestecurilor cu benzina:

$$\eta = (w_1 \eta_1^{1/3} + w_2 \eta_2^{1/3})^3 \quad (5.14)$$

O alta ecuație întâlnită în ingineria chimică, care poate fi utilizată în calculul predictiv al viscozității amestecurilor binare este urmatoarea:

$$\eta = \frac{(x_1 M_1) + (x_2 M_2)}{\frac{x_1 M_1}{\eta_1} + \frac{x_2 M_2}{\eta_2}} \quad (5.15) \quad \eta = a w_1^2 + b w_1 + c \quad (5.16)$$

În practica reprezentării datelor experimentale privind proprietățile biocombustibililor, se folosesc ecuații empirice de tip polinomial [5]. Ecuatia utilizată în această lucrare este ec.5.16.

În ecuatii, η este viscozitatea, G_{ij} , η_{ij} - parametrii modelelor, ceilalti termeni au aceeasi semnificatie folosita mai sus.

Corelarea cu temperatura (η - T)

Corelarea viscozității amestecurilor cu temperatura s-a realizat cu ecuatiile Andrade[92], Tat și Van Gerpen[163], respectiv ecuatiile 5.17 si 18.

$$\ln \eta = a + \frac{b}{T} \quad (5.17)$$

$$\ln \eta = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (5.18)$$

Corelarea cu compoziția și temperatura (η - w_1 - T)

Folosind datele experimentale, s-a incercat sa se obtina ecuatii de dependenta mai complexe, de tipul viscozitate-compoziție-temperatură. Pentru corelarea viscozității funcție de temperatură și compoziție s-a folosit ecuația propusă de Krisnangkura (5.19) [92].

$$\ln \eta = a + b w_1 + \frac{c}{T} + \frac{d w_1}{T} \quad (5.19)$$

Corelarea viscozității cu compozitia (η - w_1)

Sunt prezentate rezultatele modelării datelor de viscozitate: de calcul predictiv, de corelare a viscozității cu compoziția, de corelare a viscozității cu temperatura și de corelare complexa a viscozității cu compoziția și temperatura în mai multe tabele și grafice. Dintre acestea se prezintă câteva.

În tabelul 5.10 sunt prezentate rezultatele calculului de corelare a viscozității amestecurilor cu compoziția la diferite temperaturi. Sunt prezentate valorile coeficienților ecuațiilor Grunberg-Nissan cu un parametru (ecuația 5.10), McAllister (ecuația 5.12) și polinomială (ecuația 5.23) cu erorile corespunzătoare obținute pentru sistemele benzina(1)+alcool(2). Calitatea corelării și predicției cu diferitele ecuații utilizate este pusă în evidență prin reprezentările grafice din figurile 5.32. În figuri sunt prezentate valorile calculate ale viscozității funcție de cele experimentale la temperatura de 298.15K pentru ecuațiile predictive 5.10, 5.13-5.15 și ecuațiile corelative, 5.11, 12 și 16. Ecuațiile corelative dau rezultate mai bune.

Tabelul 5.10. Parametrii de corelare a viscozității (mPa*s) cu compoziția pentru amestecurile benzina-alcooli la diferite temperaturi

Ec.		Temperatura (K)						
		293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Benzina+etanol								
Grunberg–Nissan	G_{12}	0.045	-0.012	-0.055	-0.072	-0.077	-0.131	-0.085
	RPMD (%)	1.240	1.256	1.168	0.865	0.668	0.690	0.248
McAllister	Π_{12}	0.522	0.484	0.457	0.438	0.415	0.386	0.376
	Π_{21}	0.739	0.668	0.601	0.544	0.500	0.451	0.417
	RPMD (%)	0.232	0.307	0.322	0.193	0.266	0.270	0.221
(5.16)	a	0.439	0.393	0.367	0.327	0.283	0.263	0.198
	b	- 1.382	- 1.214	- 1.084	- 0.951	- 0.827	- 0.733	- 0.592
	c	1.398	1.251	1.125	1.011	0.910	0.815	0.721
	R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	RPMD (%)	0.503	0.551	0.416	0.244	0.197	0.244	0.288
Benzina+i-propanol								
Grunberg–Nissan	G_{12}	-0.933	-0.896	-0.898	-0.866	-0.877	-0.847	-0.826
	RPMD (%)	4.167	3.629	3.404	3.204	3.004	2.460	2.312
McAllister	Π_{12}	0.434	0.416	0.393	0.371	0.348	0.335	0.312
	Π_{21}	0.749	0.677	0.602	0.549	0.491	0.442	0.407
	RPMD (%)	1.075	0.894	0.723	0.564	0.595	0.418	0.620
(5.16)	a	2.266	1.872	1.575	1.306	1.108	0.924	0.763
	b	- 4.112	- 3.428	- 2.884	- 2.416	- 2.040	- 1.708	- 1.425
	c	2.334	2.013	1.737	1.506	1.307	1.136	0.990
	R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	RPMD (%)	1.745	1.434	1.319	0.972	0.911	1.080	0.811
Benzina+n-butanol								
Grunberg–Nissan	G_{12}	-0.465	-0.495	-0.504	-0.510	-0.515	-0.518	-0.514
	RPMD (%)	3.708	3.305	3.147	2.907	2.639	2.481	2.261
McAllister	Π_{12}	0.495	0.474	0.447	0.424	0.402	0.379	0.358
	Π_{21}	0.762	0.682	0.621	0.566	0.516	0.474	0.435
	RPMD (%)	0.753	0.745	0.680	0.638	0.610	0.564	0.536

(5.16)	a	2.525	2.180	1.882	1.619	1.400	1.213	1.052
	b	-4.930	-4.264	-3.696	-3.196	-2.776	-2.418	-2.109
	c	2.889	2.541	2.243	1.980	1.755	1.560	1.391
	R ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	RPMD (%)	1.308	1.421	1.209	1.130	1.085	0.992	0.936

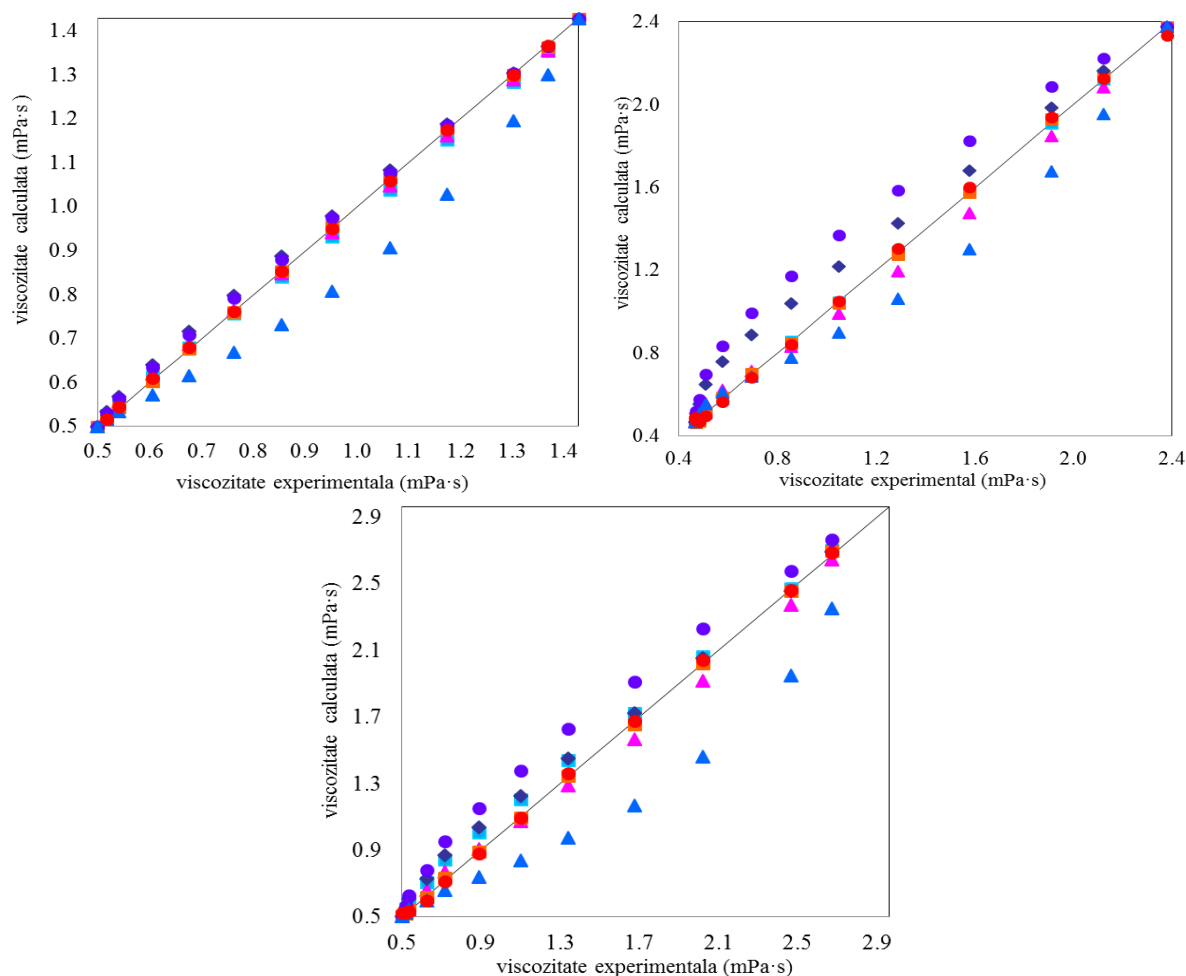


Fig.5.32. Viscositatea calculată cu diferite ecuații pentru amestecurile de benzina₁ cu etanol (a), i-propanol (b), n-butanol (c);

■ ec.(5.10), ▲ ec.(5.11), ■ ec.(5.12), ◆ ec.(5.13), ● ec.(5.14), ▲ ec.(5.15), ● ec.(5.16)

Ecuatia empirică polinomială cu trei parametri prezintă rezultate foarte bune în reprezentarea viscozității funcție de compoziție, iar ecuațiile semi-empirice Grunberg-Nissan și McAllister cu unul și doi parametri, cu o bază teoretică, de asemenea, prezintă rezultate bune și satisfăcătoare.

Din punct de vedere practic, pentru calculul viscozității funcție de compoziție se poate adopta ecuația polinomială, mai simplă de utilizat. Din punct de vedere teoretic, este de remarcat că se pot utiliza la reprezentarea viscozității sistemelor (pseudo)binare și ecuații complexe, ca Grunberg-Nissan și McAllister. Ecuațiile de corelare a viscozității cu compoziția sunt foarte utile în practică pentru estimarea viscozității diferitelor amestecuri cu benzina.

Corelarea viscozității cu temperatura ($\eta-T$)

Ecuatia Andrade corelează foarte bine datele de viscozitate cu temperatura pentru sistemele benzina cu alcool la toate compozițiile studiate. Viscozitatea poate fi calculată cu aceste ecuații cu erori de aproximativ 0.2-0.8 % pe intervalul de temperatura 293.15-323.15K pentru sistemul benzina-etanol, de 0.2-0.5 pentru sistemul benzina cu i-propanol și 0.1-0.3 pentru sistemul benzina cu n-butanol. Ecuatia Andrade extinsă cu trei parametri nu aduce o precizie în calcul mai mare decât ecuația Andrade cu doi parametri, descriind cu erori de 0.1-1.9% dependența viscozitate – temperatura.

Pentru *corelarea viscozității cu compoziția și temperatura ($\eta-w_1-T$)* s-a folosit ecuația propusă de Krisnangkura (ecuația 5.19), cu care s-au obținut ecuații mai complexe, de dependență viscozitate-compoziție-temperatură. Aceste ecuații sunt utile practic, din care cauză constituie obiectul cercetării amestecurilor cu benzina [92]. S-au obținut parametrii a, b, c, d și ecuațiile corespunzătoare cu RPMD de 0.7-3.9%.

5.2.3. Modelarea datelor de indici de refracție

În acest capitol sunt prezentate rezultatele modelării datelor experimentale de indici de refracție. S-au obținut ecuații de dependență indice de refracție-concentrația de benzină și s-a testat capacitatea de predicție a indicelui de refracție a amestecurilor din indicii de refracție ai componentelor puri.

Pe baza datelor experimentale proprii s-au obținut ecuații de dependență indice de refracție (n_D) funcție de concentrația de benzina (v_1) de tipul:

$$n_D = av_1^2 + bv_1 + c \quad (5.20)$$

Ecuațiile de dependență a indicelui de refracție de concentrația benzinei pot fi folosite pentru a determina cantitatea de benzina în amestec cu alcool din determinări experimentale de indici de refracție.

Predictia indicilor de refracție ai unui amestec se poate face pe baza indicilor de refracție ai componentelor puri ai amestecului, folosind diferite reguli de amestecare preluate din termodinamica amestecurilor moleculare aplicate și în cazul sistemelor cu benzina. În această lucrare sunt folosite ecuațiile: ecuația Lorentz-Lorenz, Gladstone-Dale, Eykman, Newton și ecuația Arago Biot, cunoscute în literatura[66].

Prin similitudine cu ecuațiile folosite pentru densitate (ecuația Krisnankura) și viscozitate, s-au propus ecuații de dependență indice de refracție-compoziție-temperatură de forma:

$$\ln n_D = a + bv_1 + \frac{c}{T} + \frac{dv_1}{T} \quad (5.26)$$

În ecuații, n_D este indicele de refracție, v_1 este fracția de volum, a, b și c sunt coeficienții de regresie.

În figura 5.34 (a), ca exemplu, sunt prezentate valorile calculate funcție de cele experimentale ale indicelui de refracție la temperatura de 298.15K, pentru amestecurile de benzina cu etanol. Cele mai bune rezultate sunt în cazul amestecului de benzina cu etanol, având valori ale RPMD de aproximativ 0.02%. Pentru celelalte sisteme erorile sunt de aproximativ 0.02-0.04 %. S-a observat o comportare similară a celor trei amestecuri de benzina cu alcooli. Atât ecuațiile

corelative cât și cele predictive dau rezultate foarte bune pentru cele trei amestecuri binare de benzina cu alcooli

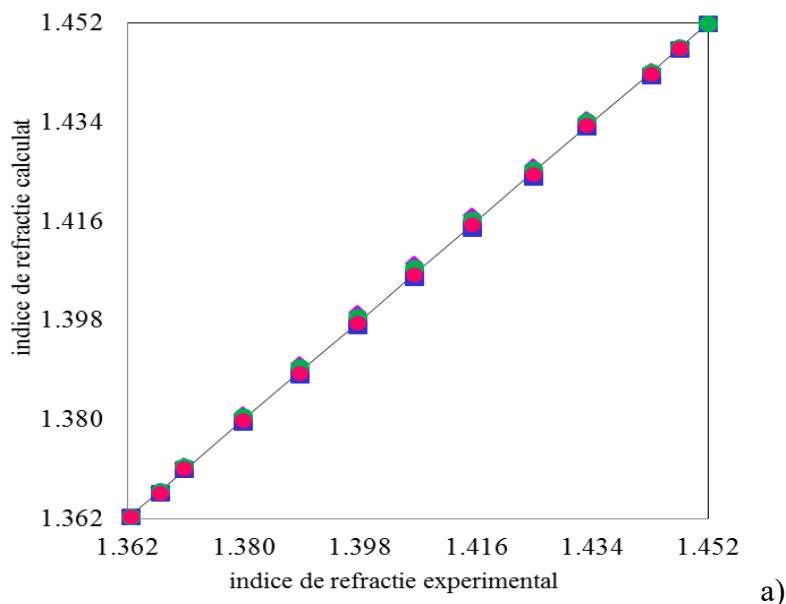


Fig.5.34. Indicele de refracție calculat cu diferite ecuații funcție de indicele de refracție experimental la 298.15K pentru amestecurile de benzina cu etanol (a), i-propanol (b), n-butanol (c);

■ ec.(5.20), ▲ ec.Lorenz- Lorenz ■ ec.Gladstone-Dale ◆ ec.Eykman, ● ec.Newton, ▲ ec.(5.22), ● ec.(5.23)

Ecuatia 5.26 de dependența complexă a indicelui de refracție de compoziție și temperatură poate fi folosită pentru calcule estimative pentru toate cele trei amestecuri de benzina cu alcooli, cu erori cuprinse între 0.02% la 0.05%.

5.3. CORELĂRI ÎNTRE PROPRIETĂȚI

Relațiile de legătură între proprietăți se utilizează în practică în vederea evitării efortului experimental. Se utilizează ecuații empirice de calcul a densității, viscozității sau altor proprietăți în funcție de valori ale indicelui de refracție, mai ușor de determinat experimental.

Calculul este utilizat cel mai frecvent în domeniul produselor petroliere și combustibile. În această lucrare s-a încercat obținerea de ecuații empirice de calcul a densității și viscozității amestecurilor din indici de refracție. Aceste ecuații sunt rezultatul constatărilor experimentale privind dependența proprietăților de densitate, viscozitate și indice de refracție.

Ecuatiile de corelare densitate- indice de refracție, folosite în vederea estimării densității din determinări experimentale de indice de refracție sunt ecuațiile 5.27-28. Ecuația 5.27 este folosită pentru produse petroliere.

$$\rho = a \cdot M^b \cdot \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right)^c \quad (5.27)$$

$$\rho = an_D^2 + bn_D + c \quad (5.28)$$

Ecuatiile de corelare viscozitate- indice de refracție sunt ecuațiile 5.29-32, utilizate pentru

estimarea viscozității hidrocarburilor și a fracțiilor petroliere, la diferite temperaturi. Ecuația 5.29 este fiind propusă de Riazi și Alo-Otaibi [141]. Ecuațiile 5.31 și 5.32 corelează viscozitatea cu indicele de refracție și sunt rezultatul constatărilor experimentale în ceea ce privește dependența celor două proprietăți (viscozitatea și indicele de refracție).

$$\frac{1}{\eta} = a + \frac{b}{n_D} \quad (5.29)$$

$$\eta = a + \sqrt{T} (b - c\sqrt{M}) + dM \quad (5.30)$$

$$\eta = an_D^2 + bn_D + c \quad (5.31)$$

$$n_D = a\eta^b \quad (5.32)$$

În ecuații, ρ este densitatea, η , viscozitatea, n_D este indicele de refracție, M este masa molară medie a amestecului, a , b și c sunt coeficienți de regresie.

Aceste ecuații s-au testat pe datele experimentale obținute și s-au prezentat în acest capitol pe întreg domeniul de concentrații și temperaturi studiate. Calitatea corelării s-a evaluat prin calculul deviației relative procentuale medii (RPMD) și a coeficientului de corelare (R^2).

5.3.1. Calculul densității din indicele de refracție

Ecuația 5.27 permite o predicție bună a densității din indice de refracție și masă molară pentru toate sistemele având deviația relativă procentuală medie (RPMD) cuprinsă între 0.020 și 0.023%. Ecuația polinomială 5.28, de asemenea, corelează foarte bine densitatea cu indicele de refracție, cu coeficienți de corelare de peste 0.99. Aceasta se reflectă în figurile 5.36 și 5.37, în care sunt date, spre exemplificare, pentru sistemul benzina cu etanol, dependența densitate-indice de refracție calculată cu ec. 5.28 și densitatea calculată cu diferite ecuații funcție de densitatea experimentală la 293.15K.

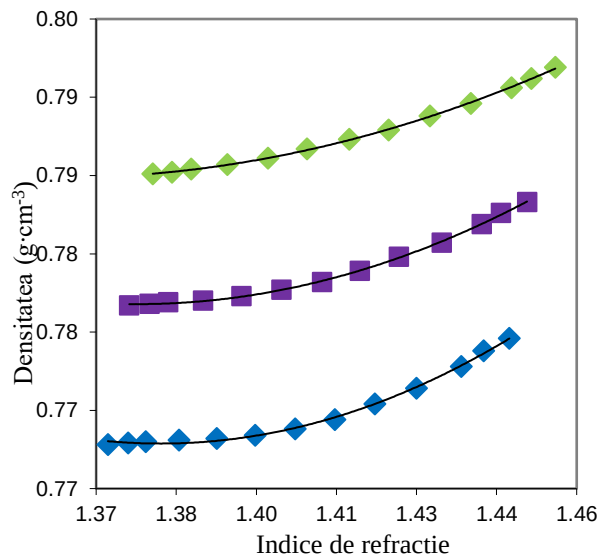


Fig. 5.36. Dependența densitate-indice de refracție pentru amestecurile de benzina cu etanol (a), la: $\blacklozenge$ 293.15K, $\blacklozenge$ 303.15K, $\blacklozenge$ 313.15K corelare cu ecuația 5.28

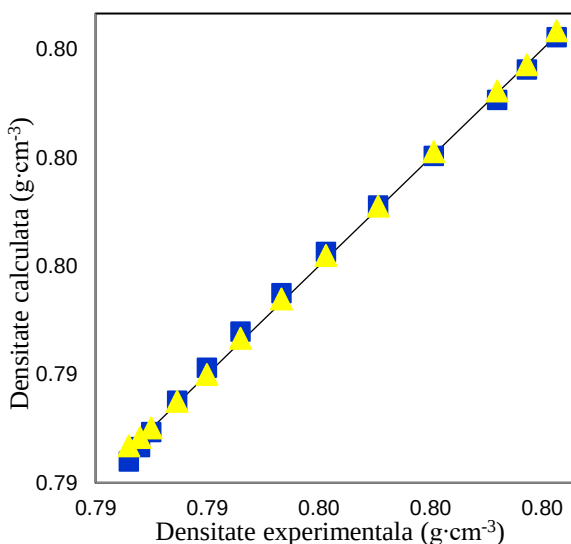


Fig. 5.37. Densitatea calculată cu diferite ecuații funcție de densitatea experimentală la 293.15K pentru amestecurile de benzina cu etanol $\blacksquare$ ec.(5.27); $\blacktriangle$ ec.(5.28);

5.3.2. Calculul viscozității din indicele de refracție

Ecuția 5.29 permite o predicție satisfacatoare a viscozității din indicele de refracție pentru sistemul benzina cu etanol cu erori cuprinse între 3 și 7%, pentru celelalte sisteme rezultatele sunt mai slabe. Ecuția 5.30 de calcul predictiv a viscozității în funcție de indicele de refracție și masa molară dă rezultate bune, permițând calculul viscozității cu erori (RPMD) de 0.3-2.8%, ceea ce permite utilizarea practică a ecuației.

Performanțele ecuației 5.32 de dependență viscozitate-indice sunt redată în figura 5.38 (a), (b), (c). Se poate observa că ecuația 5.32 poate reprezenta dependența viscozitate-indice de refracție cu rezultate foarte bune având coeficientul de corelare în medie de 0.9988 pentru sistemul benzina cu i-propanol [115]. Ecuția 5.31 este mai puțin utilă.

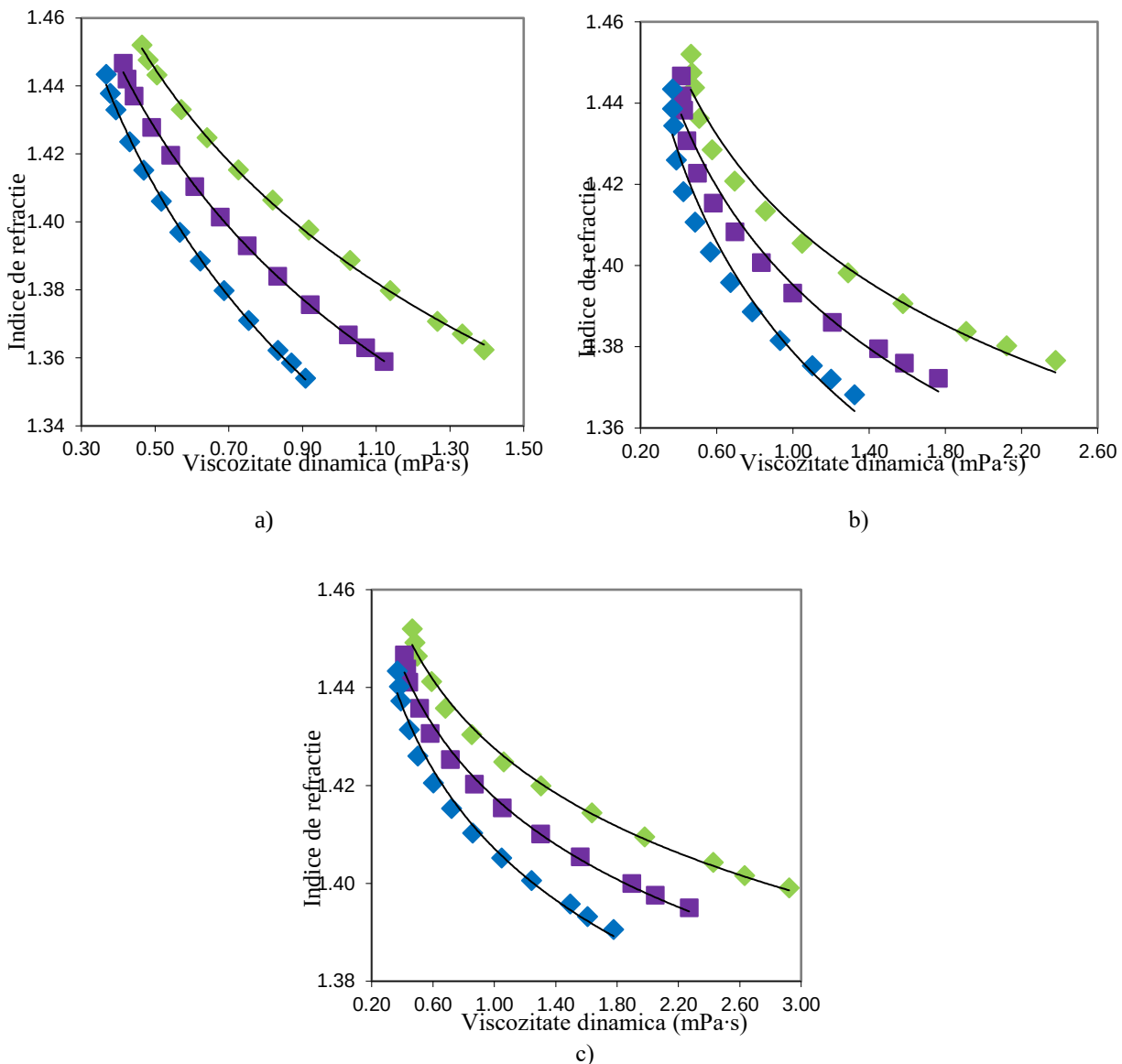


Fig. 5.38. Dependența indice de refracție – viscositate pentru amestecurile de benzina cu etanol (a), i-propanol (b) și n-butanol (c) la $\blacklozenge$ 293.15K, $\blacklozenge$ 303.15K, $\blacklozenge$ 313.15K, –corelare cu ecuația 5.32.

6. PROPRIETATI FIZICO-CHIMICE ALE AMESTECURILOR DE MOTORINA CU BIODIESEL SI BENZEN

Un amestec foarte utilizat amestec in practică este amestecul motorină+ biodiesel. Pentru acesta, s-a constatat ca, la adaosul de biodiesel, viscozitatea amestecului crește și este mai mare decât a motorinei, fapt ce influențează proprietățile de combustie ale amestecului. Pentru a reduce viscozitatea, s-a propus adăugarea unui al treilea component, alcool sau hidrocarbura [17, 111, 120].

În prezenta lucrare se studiază comportarea amestecului ternar biodiesel+motorină+benzen, pentru care nu s-au găsit date în literatura de specialitate. Sunt prezentate rezultatele obținute în urma studiului proprietăților amestecurilor ternare, variația cu compoziția și temperatura, calculul de modelare al acestora.

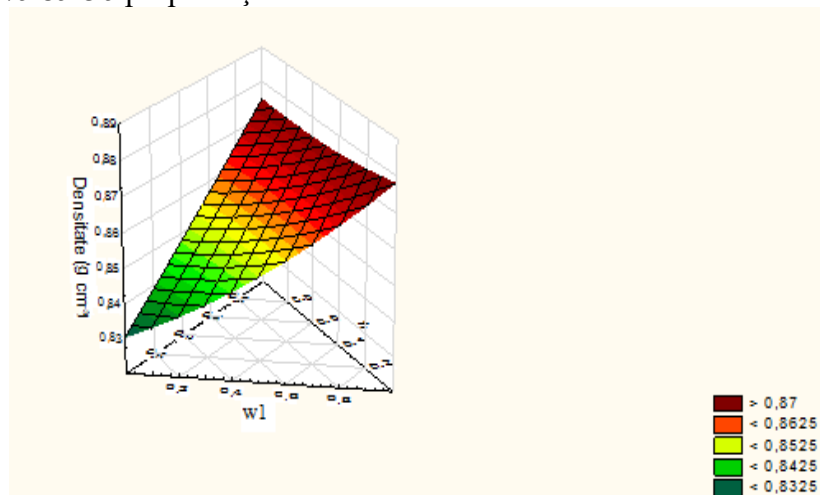
Determinarea proprietăților fizico-chimice ale amestecurilor ternare permite studiarea oportunității utilizării amestecurilor ternare, din punct de vedere practic și înțelegerea mai bună a comportării amestecurilor combustibile ca interes teoretic [114].

6.1. DATE EXPERIMENTALE

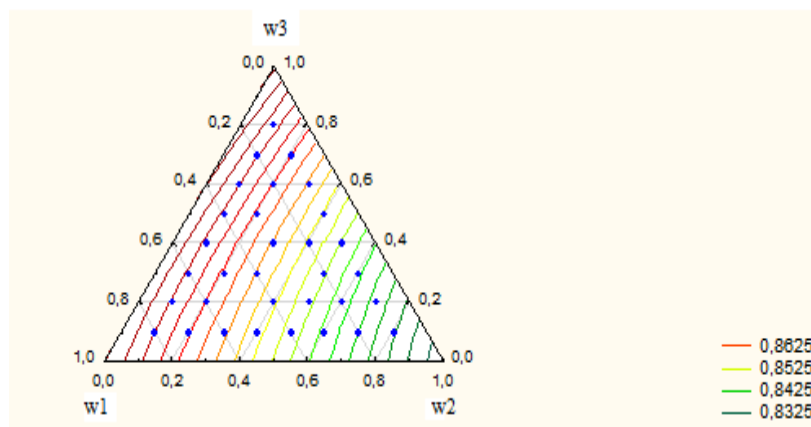
6.1.1. Densitatea

Sunt prezentate date experimentale pentru sistemul ternar biodiesel(1)+motorină(2)+benzen(3) pe domeniu de temperatură 293.15–323.15K. S-au studiat un număr de 32 amestecuri, care acoperă uniform întreaga plajă de compoziții ternare, pentru a obține rezultate relevante privind dependența proprietății funcție de compoziția amestecurilor și de temperatură [113].

Pentru o mai bună ilustrare a variației densității cu compoziția s-au trasat diagramele din figura 6.1. S-au obținut diagrama în 3D (figura 6.1a) și curbele de izoproprietate în diagrama ternară de tip Gibbs-Roozeboom (figura 6.1b) puse în evidență prin diferite culori care reprezintă diferite domenii de valoare a proprietății.



a)



b)

Fig. 6.1. Variația densității amestecurilor ternare biodiesel(1)+motorină(2)+benzen(3) cu compoziția la temperatura de 298.15K, a) reprezentare 3D, b) curbe de izoproprietate pentru sistemul ternar

- date experimentale; (—) și corelare cu ec. (6.3)

În mod similar s-au obținut și reprezentat datele de vâscozitate dinamică și de indici de refracție.

6.1.2. Vâscozitatea

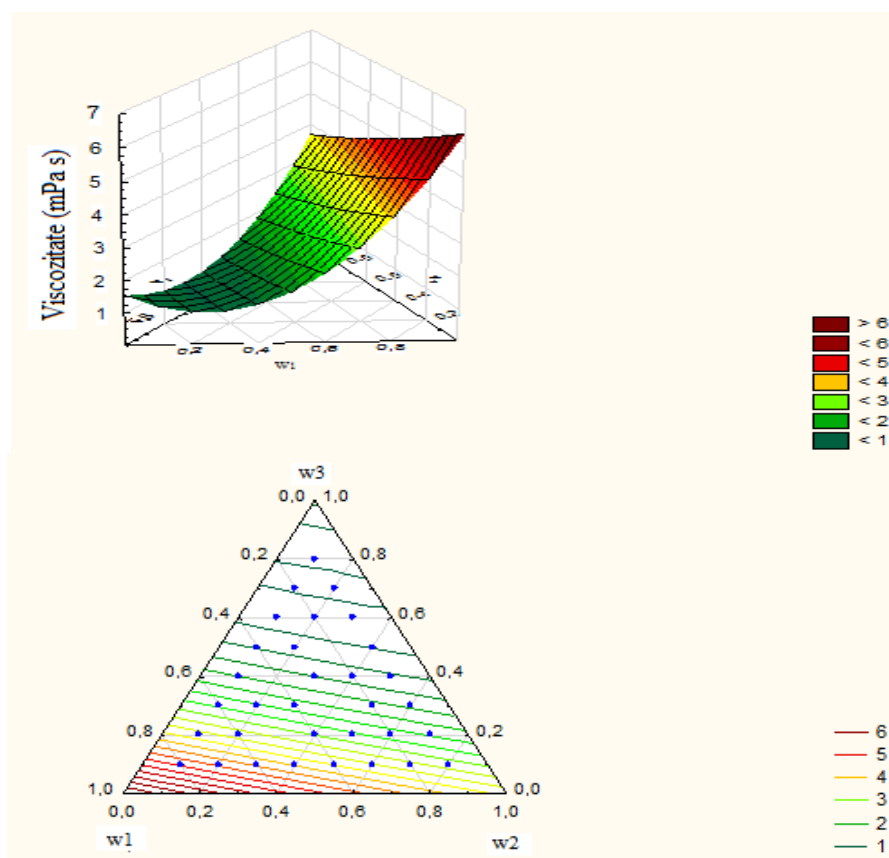


Fig.6.3. Variația vâscozității sistemului ternar biodiesel(1)+motorină(2)+benzen(3) cu compoziția la temperatura de 298.15K, a) reprezentare 3D, b) curbe de izoproprietate pentru sistemul ternar

- date experimentale; (—) și , , , ,  corelare cu ec. 6.3.

6.2. APLICAREA DE MODELE DE CORELARE ȘI PREDICȚIE A PROPRIETĂȚILOR

Datele experimentale au fost modelate în funcție de compoziție și de temperatură folosindu-se ecuațiile utilizate pentru modelarea datelor pentru sistemele binare, extinse la sisteme cu trei componenți. Pentru exprimarea compoziției s-a folosit fracția masică. De asemenea, unde a fost cazul, s-a folosit fracția molară.

6.2.1 Modelarea datelor de densitate

S-au folosit ecuațiile :

$$\rho = w_1\rho_1 + w_2\rho_2 + w_3\rho_3 \quad (6.1)$$

$$\rho = \frac{x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3}{\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2} + \frac{x_3M_3}{\rho_3}} \quad (6.2)$$

$$\rho = aw_1 + bw_2 + cw_3 + dw_1w_2 + ew_1w_3 + fw_2w_3 \quad (6.3)$$

$$\rho = aT + b \quad (6.4)$$

Ecuția 6.1 permite o predicție a densității sistemului ternar cu deviații relative procentuale (RPMĐ) de 0.2%-1.3%, ecuația 6.2 prezintă erori de 0.1-1.3%, iar ecuația 6.3, erori de 0.06-0.18% [113,114]. Ecuția corelativă cu șase parametri, ecuația 6.3, reprezintă cel mai bine datele experimentale. Ecuția 6.4 de corelare a densității cu temperatura, cu erori cuprinse între 0.2-1.4%, reprezintă bine dependența densității de temperatură.

Ecuațiile obținute pot fi folosite pentru calcularea densității ternarului la diferite compoziții și temperaturi.

6.2.2 Modelarea datelor de viscozitate

Datele experimentale de viscozitate au fost utilizate pentru testarea capacității de modelare a unor ecuații existente în literatură și obținerea unor ecuații de corelare cu compoziția sau temperatura.

Corelarea cu compoziția

S-au utilizat ecuațiile Grunberg-Nissan[57] și McAllister propuse atât pentru amestecuri binare, cât și pentru ternare. Din domeniul produselor petroliere s-a folosit ecuația Orbey și Sandler și o ecuație empirică propusă inițial pentru sisteme binare.

Ecuția Grunberg-Nissan s-a folosit în forma simplă fără parametru, cu trei parametri de binar și cu patru parametri: trei parametri de binar și unul de ternar:

$$\ln \eta = w_1 \ln \eta_1 + w_2 \ln \eta_2 + w_3 \ln \eta_3 \quad (6.9)$$

$$\ln \eta = w_1 \ln \eta_1 + w_2 \ln \eta_2 + w_3 \ln \eta_3 + w_1w_2G_{12} + w_1w_3G_{13} + w_2w_3G_{23} \quad (6.9a)$$

$$\ln \eta = w_1 \ln \eta_1 + w_2 \ln \eta_2 + w_3 \ln \eta_3 + w_1w_2G_{12} + w_1w_3G_{13} + w_2w_3G_{23} + w_1w_2w_3G_{123} \quad (6.9b)$$

Compozitia s-a exprimat in fractie masica, w_i .

Ecuatia McAllister este o ecuație cu sapte parametri:

$$\begin{aligned} \ln \eta = & x_1^3 \ln(\eta_1 M_1) + x_2^3 \ln(\eta_2 M_2) + x_3^3 \ln(\eta_3 M_3) - \ln M_{av} + 3x_1^2 x_2 \ln M_{12} + 3x_1^2 x_3 \ln M_{13} \\ & + 3x_2^2 x_3 \ln M_{23} + 3x_2 x_3^2 \ln M_{32} + 3x_1 x_3^2 \ln M_{31} + 3x_2^2 x_1 \ln M_{21} + 6x_1 x_2 x_3 \ln M_{123} + 3x_1^2 x_2 \ln \eta_{12} + \\ & 3x_1^2 x_3 \ln \eta_{13} + 3x_2^2 x_3 \ln \eta_{23} + 3x_2 x_3^2 \ln \eta_{32} + 3x_1 x_3^2 \ln \eta_{31} + 3x_2^2 x_1 \ln \eta_{21} + 6x_1 x_2 x_3 \ln \eta_{123} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Ecuatia lui Orbey și Sandler (1993) preluată de la Kendall-Monroe [120] propusă inițial pentru amestecurile lichide de alcani, a fost aplicată în domeniul produselor petroliere și extinsă amestecurilor cu biocombustibili:

$$\eta = (w_1 \eta_1^{1/3} + w_2 \eta_2^{1/3} + w_3 \eta_3^{1/3})^3 \quad (6.11)$$

Corelarea cu temperatura s-a facut cu ecuatiile 5.17-18 (notate in acest capitol 6.15-16) folosite si pentru sistemele binare. In tabelul Tabelul 6.8. sunt redate, ca exemplu, rezultatele corelarii cu cateva ecuatii, parametri si erorile de corelare, ca si in figura 6.8

S-au obținut ecuații de dependența viscozitate-temperatura pe domeniul 293.15-323.15K ce pot fi utilizate practic pentru calcularea viscozității amestecului ternar la diferite compoziții și temperaturi cu erori medii de 0.1-0.3% (ecuatia 6.15) și 1-2% (ecuatia 6.16).

Tabelul 6.8. Parametrii de corelare a viscozității dinamice cu compoziția pentru amestecuri ternare la diferite temperaturi

Ecuatia		Temperatura (K)						
		293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
Grunberg– Nissan	G ₁₂	-0.7498	-0.7738	-0.6982	-0.6587	-0.7999	-0.6430	-0.5828
	G ₁₃	-1.1331	-1.0509	-1.0086	-0.9327	-0.9436	-0.6512	-0.8461
	G ₂₃	-1.9848	-1.9804	-1.8472	-1.8404	-1.8439	-1.6303	-1.7271
	RPMD (%)	3.0185	2.9759	2.6638	2.5951	2.7227	3.3804	3.2265
Grunberg– Nissan	G ₁₂	-1.0200	-1.0448	-0.9514	-0.9156	-1.1120	-0.7195	-0.8579
	G ₁₃	-1.3839	-1.3023	-1.2436	-1.1711	-1.2332	-0.7222	-1.1015
	G ₂₃	-2.2573	-2.2537	-2.1026	-2.0994	-2.1586	-1.7075	-2.0040
	G ₁₂₃	3.3407	3.3501	3.1315	3.1758	3.8585	0.9465	3.4015
	RPMD (%)	2.8644	2.8226	2.2563	2.4559	2.4426	3.5236	2.2927
McAllister	η ₁₂	2.7371	2.5489	2.4195	2.2166	2.0014	3.3729	1.3511
	η ₁₃	5.2709	4.5897	3.9616	3.5223	3.0643	2.3979	2.8047
	η ₂₃	2.0420	1.8353	1.6990	1.5568	1.4043	1.2130	1.4466
	η ₂₁	2.9018	2.5200	2.2895	1.9947	1.7237	2.3659	1.2485
	η ₃₁	2.8937	2.6558	2.4985	2.2845	2.1055	2.4658	1.8580
	η ₃₂	1.0553	0.9722	0.8988	0.8243	0.7625	0.8286	0.5878
	η ₁₂₃	7.4308	6.4883	5.4739	4.9649	4.6249	2.4690	3.9354
	RPMD (%)	1.8118	1.6772	1.5397	1.4987	1.5162	2.6724	2.8561

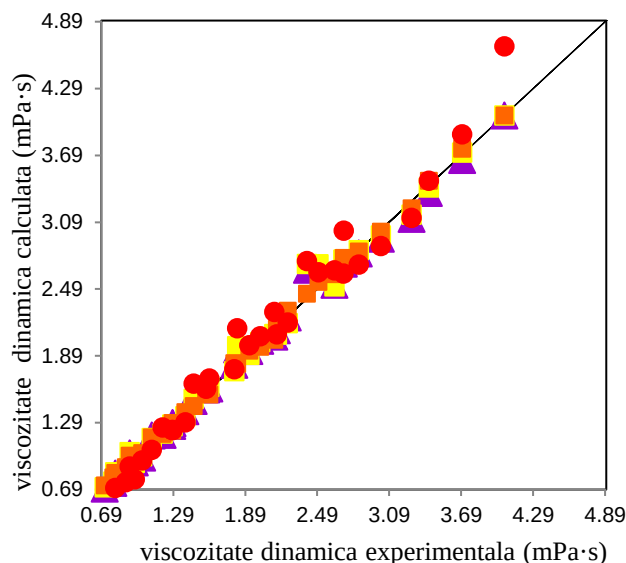


Fig.6.8. Viscositatea calculată cu diferite ecuații, funcție de viscositatea experimentală la 298.15K pentru amestecurile de biodiesel(1)+motorină(2)+benzen(3);
 ■ ec. (6.9A); ▲ ec. (6.9B); ■ ec. (6.10); ● ec. (6.14);

6.2.3 Modelarea datelor de indici de refracție

Dependența indicelui de refracție de concentrația amestecului poate fi folosită pentru a determina concentrația de biodiesel în amestec cu motorina [111].

Indicele de refracție al unui amestec ternar poate fi calculat predictiv pe baza indicilor de refracție ai componentelor amestecului, ca și la sistemele binare. Ecuațiile de predicție a indicelui de refracție utilizate pentru sistemele binare: Lorentz–Lorenz, Gladstone–Dale, Eykman, Newton și Arago–Biot au fost extinse pentru sisteme ternare [66,69].

Precizia de reprezentare a indicilor de refracție prin diferite ecuații permite calculul predictiv al indicelui de refracție și, mai departe, estimarea altor proprietăți ale amestecurilor ternare.

CONCLUZII

C.1. CONCLUZII GENERALE

Amestecurile de combustibili tradiționali cu biocombustibili regenerabili constituie preocuparea cercetării tehnice și teoretice în domeniu, pentru care obținerea de date experimentale determinate cu acuratețe pe domenii largi de compoziție și temperatură este necesară. În acest studiu se prezintă rezultatele obținute privind amestecurile (pseudo)binare și (pseudo)ternare combustibile de benzină cu bioalcooli și motorină cu biodiesel și benzen utile aplicațiilor tehnice și cercetării fundamentale.

Caracteristici fizico-chimice ale benzinei

- S-a realizat caracterizarea benzinei folosite în lucrare prin determinări de compoziție chimică, masă molară, volatilitate (presiune de vapori Reid și curba de distilare) și cifră octanică. S-a determinat cromatografic compoziția chimică a benzinei de reformare catalitică. Benzina studiată conține parafine 1% (v/v), olefine 25.33% (v/v), naftene 1% (v/v) și aromate 72.63% (v/v).

- Pentru biodiesel s-au determinat cromatografic compoziția chimică și masa molară. Pentru motorină și biodiesel s-a determinat masa molară folosind metoda crioscopică.

Caracteristici fizico-chimice ale amestecurilor de benzina cu alcool

Volatilitate

- S-au determinat volatilitatea (presiune de vapori Reid și curba de distilare) și cifra octanică pentru amestecurile de benzina și (bio)alcooli: etanol, i-propanol și n-butanol, în scopul evaluării influenței adaosului de alcool în benzina.
- Adaosul de etanol și i-propanol determină creșterea presiunii de vapori Reid (RVP), în deosebi pe domeniul (0-10%) concentrație de alcool. n-Butanolul influențează nesemnificativ valoarea RVP;
- Curbele de distilare ale amestecurilor de benzina și alcool prezintă deviații față de curba de distilare a benzinei pure, mai pronunțate în cazul amestecării cu etanol și i-propanol și mai reduse în cazul n-butanolului. Curbele de distilare ale amestecurilor se plasează sub curba de distilare a benzinei studiate;
- S-au determinat parametrii T10, T50 și T90 (temperaturile la care se culeg 10 %, 50 % și 90% distilat în procesul de distilare a benzinei) conform standardului ASTM D4814. Parametrii T10, T50 scad cu adaosul de alcool; etanolul și i-propanolul au cea mai mare influență, n-butanolul influențează mai puțin valorile parametrilor.
- S-au calculat indicii de blocare VLI (*Vapor Lock Index*) și manevrabilitate DI (*Driveability Index*). Amestecurile de benzina cu alcooli se încadrează pentru VLI în limitele valorilor impuse de standardele în vigoare (EN228) pe tot domeniul de concentrații studiate; amestecurile de benzina cu alcoli nu prezintă valori ale DI corespunzătoare normelor decât peste concentrații de 20% alcool.

Cifra Octanică

- Adaosul de etanol și i-propanol determină o creștere liniară a valorii COR cu concentrația de alcool în amestec. Adaosul de n-butanol nu aduce modificări semnificative ale cifrei octanice COR.
- Amestecurile de benzina cu etanol se încadrează în limitele COR și respectă normele RVP pe tot domeniul de compoziție în conformitate cu standardul ASTM D323;

Proprietăți fizico-chimice ale amestecurilor de benzina cu etanol, i-propanol sau n-butanol

Densitate

- Densitatea sistemelor binare de benzina cu alcooli variază monoton cu concentrația de alcool, ușor neliniară. Densitatea crește cu creșterea conținutului de etanol și n-butanol și scade cu creșterea conținutului de i-propanol din amestec.
- Densitatea este influențată uniform de temperatura pe tot domeniul de compoziții ale amestecurilor benzina - alcool. Valorile de densitate rămân în domeniul recomandat de normele europene EN 228 pentru benzina de reformare catalitică de max. 0.830 g/cm^3 .
- Amestecurile de benzina cu alcool (etanol, i-propanol și n-butanol) prezintă utilitate ca amestecuri combustibile.

Viscozitate

- Viscozitatea amestecurilor de benzina cu alcooli crește cu creșterea concentrației de alcool din

amestec. Variația viscozității cu concentrația de alcool este monotonă de tip exponențial pe tot domeniul de compoziție, la toate temperaturile studiate.

- Temperatura influențează viscozitatea alcoolilor mai mult decât a benzinei. Viscozitatea scade cu până la două unități în cazul i-propanolului și a n-butanolului pe domeniul de temperatură studiat, variația fiind mai puțin evidentă în cazul etanolului.
- Variația viscozității amestecurilor cu temperatura este mai mare în cazul amestecurilor cu concentrație mai mare de alcool. Cu creșterea concentrației de benzină în amestec, descreșterea viscozității cu temperatura este mai puțin importantă.
- În literatura de specialitate există puține date privind viscozitatea amestecurilor de benzină cu alcooli, studiul prezent fiind o contribuție importantă la bazele de date privind amestecurile benzină cu alcooli

Indice de refracție

- Indicele de refracție al tuturor amestecurilor de benzină cu etanol, i-propanol sau n-butanol crește cu creșterea conținutului de benzină din amestec datorită valorilor componentelor puri. Curbele de dependență indice de refracție-concentrație de benzină sunt practic liniare în cazul amestecurilor studiate ceea ce face posibilă utilizarea lor pentru determinarea compoziției amestecurilor și corelarea cu alte proprietăți.
- Temperatura determină scăderea indicelui de refracție pentru amestecurile de benzină cu etanol, i-propanol și n-butanol. Influența temperaturii este mai accentuată în cazul etanolului și i-propanolului și mai puțin evidentă pentru n-butanol.
- În literatura de specialitate, nu sunt studii privind analiza indicelui de refracție a amestecurilor de benzină cu alcool.

Calculul de corelare și predicție

Densitate

- Ecuațiile de calcul predictiv, ec. 5.1(Kay) și 5.2, dau rezultate foarte bune pentru toate sistemele, în special pentru sistemul benzină+n-butanol cu erori (RPMD) cuprinse între 0.04 și 0.12%.
- Densitatea pentru toate sistemele de benzină cu alcooli se corelează foarte bine cu ecuația empirică de gradul doi (ecuația 5.3) pe întreg domeniul de temperatură studiat, mai ales pentru sistemul cu n-butanol, pentru care se poate utiliza eventual o ecuație de gradul unu.
- Ecuațiile corelative și predictive folosite prezintă rezultate apropiate.
- Pentru corelarea densității cu temperatura ($\rho-T$), ecuația liniară, 5.4 corelează foarte bine toate sistemele de benzină cu alcool cu valori pentru R^2 de 0.9997-1.
- Ecuațiile de dependență ($\rho-w_1-T$) (tip Ramirez) obținute prin corelarea simultană a densității cu compoziția și temperatura, permit calcularea densității la o temperatură și compoziție dată cu erori (RPMD) de 3.7-3.8% pentru sistemele benzină cu etanol sau i-propanol și de cca. 5.2-5.5% pentru amestecul cu n-butanol.
- Ecuațiile se pot folosi practic în calcularea densității funcție de temperatură, pe domeniul studiat.

Viscozitate:

Corelare viscozitate- compozitie ($\eta-w_1$)

- *Ecuatiile de calcul predictiv* Grunberg-Nissan, Orbey și Sandler dau rezultate bune și foarte bune pentru sistemul benzina cu etanol (cu valori pentru RPMD de 1.1-1.4%, respectiv, 2.3-3.5%) și rezultate slabe pentru amestecurile de benzina cu i-propanol și n-butanol. Ecuatia Wielke da rezultate satisfacatoare (RPMD de 2.8-5.1%) în cazul amestecului cu etanol. În cazul amestecului cu i-propanol și n-butanol, ecuatia nu poate fi utilizata pentru calculul estimativ al viscozității, având erori mari de peste 10%.
- *Ecuatiile de corelare ($(\eta-w_1)$)* dau rezultate mult mai bune decât cele de predicție, comportare frecvent întâlnita în modelarea proprietatilor.
- Pentru amestecul benzina cu etanol, toate ecuatiile folosite: Grunberg-Nissan cu parametru, McAllister – ecuatie termodinamica semiempirica și ecuatia empirica polinomială (5.16) coreleaza foarte bine datele experimentale de viscozitate (erori mai mici de 1%).
- Pentru sistemele benzina cu i-propanol și cu n-butanol, ecuatiile McAllister și polinomiala coreleaza foarte bine datele experimentale, cu erori sub 1%, iar ecuatia Grunberg-Nissan cu un parametru da rezultate satisfacatoare cu valori ale erorilor cuprinse între 2 și 4 %.
- Ecuatia empirică polinomială cu trei parametri prezintă rezultate foarte bune în reprezentarea viscozității funcție de compoziție, iar ecuatiile semi-empirice Grunberg-Nissan și McAllister cu unul și doi parametri prezintă rezultate bune și satisfacatoare. Din punct de vedere practic, pentru calculul viscozității funcție de compoziție se poate adopta ecuația polinomială, mai simplă de utilizat. Din punct de vedere teoretic, este de remarcat că se pot utiliza la reprezentarea viscozității amestecurilor pseudo-binare și ecuații complexe, ca Grunberg-Nissan și McAllister.
- Amestecurile de benzina cu etanol dau rezultate mai bune, atât la calculul predictiv cât și de reprezentare a proprietăților prin ecuații de corelare. Acest lucru se poate explica prin faptul că amestecurile de benzina cu n-butanol și benzina cu i-propanol prezintă structuri diferite față de cele cu etanol, ceea ce implică interacții diferite în sisteme care influențează proprietatile amestecurilor.
- Ecuatiile de corelare a viscozității cu compoziția sunt foarte utile în practică pentru estimarea viscozității diferitelor amestecuri de benzina.

Corelare viscozitate- temperatură ($\eta-T$)

- Ecuatiile Andrade și Andrade extinsă de Tat și van Gerpen coreleaza foarte bine datele de viscozitate cu temperatura pentru sistemele benzina –alcool.
- Viscozitatea calculată cu ecuatia Andrade prezinta erori de aprox. 0.2-0.8 % pe intervalul de temperatura 293.15-323.15K pentru sistemul benzina-etanol, de 0.2-0.5 % pentru sistemul benzina cu i-propanol și 0.1-0.3 % pentru sistemul benzina cu n-butanol.
- Ecuatia Andrade extinsă cu trei parametri nu aduce o precizie în calcul mai mare decât ecuația Andrade cu doi parametri, descriind cu erori de 0.1-1.9% dependentă viscozitate – temperatura.

Corelare viscozitate-compoziție-temperatură ($\eta-w_1-T$)

- Ecuatia Krisnangkura (ecuatia 5.19) prezinta cele mai bune rezultate în cazul sistemului benzina+etanol, cu erori de 0.7-1.1%. Pentru sistemul benzina+ n-butanol, rezultatele sunt

satisfacatoare, valorile erorilor fiind de 3.8-3.9%. Pentru sistemul benzina cu i-propanol, rezultatele sunt mai slabe cu erori de aprox. 6.2-7.4%.

- Ecuatiile de tip Krisnangkura pot fi utile practic pentru estimarea viscozitatii la o compozitie si temperatura data.

Indicii de refracție:

- Ecuatiile de calcul predictiv dau rezultate bune si foarte bune, pentru toate sistemele binare benzina –alcool studiate, cu erori cuprinse intre 0.01-0.1%. Ecuatia Eykman prezinta cele mai bune rezultate pentru toate sistemele, cu erori de aprox 0.01-0.05%.
- Ecuatiile de corelare indice de refractie -compozitie-temperatură ($n-w_1-T$) dau rezultate foarte bune pe domeniul de temperatura studiat, cu valori ale deviațiilor relative procentuale medii (RPMD) cuprinse intre 0.0 si 0.05 % pentru sistemele studiate.
- Ecuatiile de dependență complexă indice de refracție-concentrație de benzina-temperatura, obținute pot fi utilizate cu succes pentru calcularea compoziției amestecurilor la o temperatură dată, din valori experimentale ale indicilor de refracție.

Corelare între proprietăți

- S-au testat diferite ecuații de corelare a proprietăților densitate sau viscozitate cu indicele de refracție, care se poate determina experimental mai ușor si din care se poate, apoi, estima proprietatea. S-au testat ecuații de corelare densitate-indice de refracție, densitate-indice de refracție-temperatură și similar viscozitate-indice de refracție, viscozitate-masă molară-temperatura.
- Toate ecuatiile testate pentru densitate dau rezultate bune si foarte bune. Ecuatia 5.27 permite o predicție bună a densității din indice de refracție și masă molară cu erori(RPMD) cuprinse între 0.020 si 0.023%. Ecuatia polinomială 5.28 corelează foarte bine densitatea cu indicele de refracție, cu coeficienți de corelare de peste 0.99. Ecuatiile 5.27-28 se pot utiliza practic si se recomanda pentru calculul densității din date experimentale de indici de refracție și temperatură.
- Ecuatiile de corelare viscozitate-indice de refracție și viscozitate-temperatură-masa molară, dau rezultate bune și foarte bune. Se poate realiza o predicție a viscozității din indici de refracție la o temperatură data dar și un calcul al viscozității la diferite temperaturi cunoscând masa molară a amestecului.
- Ecuatia 5.30 de corelare viscozitate-indice de refracție, permite o predicție satisfacatoare a viscozității din indicele de refracție, pentru sistemul benzina cu etanol si i-propanol cu erori cuprinse intre 3-7%. Ecuatia prezinta rezultate slabe pentru sistemul benzina cu n-butanol,
- Pentru corelația viscozitate-masa molară-temperatură, ecuația 5.31 dă rezultate bune cu erori (RPMD) de 0.3-2.8%, ceea ce permite utilizarea practică a ecuației.

Proprietati fizico-chimice ale amestecurilor de motorina cu biodiesel si benzen

Densitate

- Datele experimentale obținute pentru **amestecurile de motorina cu biodiesel si benzen** arată că densitatea amestecurilor ternare variază monoton cu compoziția cu valori în domeniul cuprins de densitățile componentilor puri.
- Ecuatiile 6.1 (ec. Kay) și 6.2, permit o predicție satisfacatoare a densității amestecurilor din densitățile componentilor puri, cu deviații relative procentuale de 0.2%-1.3%, respectiv, 0.1-1.3%.

- Ecuația 6.3 de corelare, cu 6 parametri, reprezintă foarte bine datele experimentale cu erori de 0.06-0.18%.
- Dependența densității de temperatură este bine reprezentată de ecuația 6.4, cu erori cuprinse între 0.2 și 1.4%.
- Ecuațiile testate pot fi utilizate practic pentru calculul densității amestecului ternar la diferite compoziții și temperaturi.

Viscozitate

- Viscozitatea amestecurilor ternare variază monoton cu compoziția, cu valori cuprinse în domeniul limitat de viscozitățile componentelor puri. Viscozitatea amestecurilor scade cu temperatura pentru toate amestecurile studiate mai accentuat la amestecurile în care predomină biodieselul și motorina pe domeniul 293.15-323.15K studiat.
- Ecuațiile de calcul predictiv Grunberg-Nissan fără parametri și Orbey-Sandler nu se recomandă pentru estimarea viscozității amestecului din valori de component pur (erori de peste 20%).
- Ecuațiile de corelare Grunberg-Nissan cu 3 și respectiv 4 parametri ca și ecuația semiempirică McAllister cu 7 parametri reprezintă bine datele experimentale. Ecuația Grunberg-Nissan cu 3 parametri poate fi folosită practic, fiind utilă datorită numărului mic de parametri și valorilor reduse ale erorilor. Folosirea ecuației cu număr mare de parametri nu aduce îmbunătățiri însemnate.

Indici de refracție

- Ecuațiile utilizate de calcul predictiv Lorentz–Lorenz, Gladstone–Dale, Eykman, Newton și Arago–Biot (RPMD de aprox. 0.2%) și ecuația de corelare 6.20 (RPMD de 0.003%) dau rezultate bune și foarte bune.
- Precizia de reprezentare a indicilor de refracție prin diferite ecuații, permite calculul predictiv al indicelui de refracție și, mai departe, estimarea altor proprietăți ale amestecurilor ternare studiate.

C2. CONTRIBUTII ORIGINALE

- Caracterizarea substantelor combustibile și biocombustibile cu care s-a lucrat prin masa molară, compoziție chimică, volatilitate (presiune de vapori Reid și curba de distilare) în scopul posibilității de a reproduce datele experimentale și de a le compara cu literatura în domeniul de studiu abordat.
- Obținerea de date experimentale de proprietăți pentru sisteme (pseudo)binare și (pseudo)ternare de combustibili convenționali cu biocombustibili studiate parțial sau nestudiate până în prezent pe domenii largi de compoziție și temperatură. Parcurgerea literaturii de specialitate a arătat lipsa unor studii similare la acest nivel. În general, proprietățile sistemelor sunt studiate la temperaturi de interes tehnic și pur aplicativ.
- Realizarea unui studiu termodinamic de modelare a proprietăților sistemelor binare și ternare cu ecuații de predicție și corelare a proprietăților.
- Obținerea de ecuații de dependență proprietate- compoziție și de dependență complexă proprietate- compoziție – temperatura și corelații între proprietăți: proprietate (densitate, viscozitate)– indice de refracție, ecuații ce se pot valorifica în aplicații practice.

C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARA

- Extinderea studiului la amestecuri de benzina cu alti (bio) alcooli de interes sau aditivi pentru imbunatatirea proprietatilor amestecurilor combustibile.
- Realizarea de corelatii intre proprietati care sa fie utile practicii si sa contribuie la intelegerea comportarii termodinamice a sistemelor studiate, baza pentru aplicatii teoretice si practice viitoare.
- Punerea la punct a metodologiei privind studiul proprietatilor amestecurilor combustibile, care sa fie adoptata de comunitatea de cercetatori si care sa faca posibila obtinerea de date reproductibile si comparabile.

LUCRARI PUBLICATE IN DOMENIUL TEZEI

- [51] **E. Geacai**, I. Niță, S. Osman, O. Iulian, "Effect of n-butanol addition on density and viscosity of biodiesel", U.P.B. Sci. Bull., Series B, **vol. 79**, no.1, 2017, pp.11-24.
- [109] *I. Niță, O. Iulian, E. Geacai, S. Osman*, "Physico-chemical properties of the pseudo-binary mixture gasoline + 1-butanol", Energy Procedia, **vol. 95**, 2016, pp. 330 – 336.
- [111] *I. Nita, E. Geacai, S. Osman, O. Iulian*, "Volumetric Properties of Pseudo-Binary and Ternary Mixtures with Biodiesel", Rev. Chim. (Bucharest), **vol.67**, no.9, 2016, pp. 1763-1768, **IF: 0.956**.
- [113] *I. Niță, O. Iulian, E. Geacai, S. Osman*, Volumetric properties of pseudo-binary and ternary mixtures with biodiesel, The 19th Romanian Int. Conf. on Chem. and Chem. Eng (RICCCE 19), pp. 2-5, sept. 2015, Sibiu, Romania.
- [114] *I. Niță, S. Geacai, O. Iulian, E. Geacai*, "Density-refractive index new correlations for biodiesel blends", The 18th Romanian Int. Conf. on Chem. and Chem. Eng (RICCCE 18), 4-7 sept. 2013, Sinaia, Romania, S3, pp.28-31, ISSN 2344-1895.
- [115] *I. Nita, E. Geacai, O. Iulian, S. Osman*, "Study of the refractive index of gasoline+alcohol pseudo-binary mixtures", Ovidius University Annals of Chemistry, **vol. 24**, no.1, 2017, pp.24-26.
- [110] *I. Niță, E. Geacai, S. Osman, O. Iulian*, Study of the influence of alcohols addition to gasoline on the distillation curve, Reid vapor pressure and octane number, Fuel, JFUE-D-17-02302, (in curs de aparitie, manuscris depus in iunie 2017).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [5] *E. Alptekin and M. Canakci*, "Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blend", Renew. Energy, **vol. 33**, no. 12, 2008, pp. 2623-2630.
- [8] *V. F. Andersen, J. E. Anderson, T. J. Wallington, S. A. Mueller and O. J. Nielsen*, "Vapor pressures of alcohol- gasoline blends", Energy Fuel, **vol. 24**, 2010, pp. 3647–54.
- [17] *I. Barabas*, "Predicting the temperature dependent density of biodiesel–diesel–bioethanol blends", Fuel, **vol. 109**, 2013, pp. 563–574.
- [20] *P. Benjumea, J. Agudelo and A. Agudelo*, "Basic properties of palm oil biodiesel-desel blends", Fuel, **vol. 87**, no.10-11, 2008, pp. 2069-2075.
- [25] *E. Bogin Jr.*, Characterization of ion production using gasoline, ethanol, and n-heptane in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine, Ph.D dissertation, University of California, Berkeley, 2008, p. 30.
- [29] *D. L. Clements*, "Blending Rules for Formulating Bio-diesel Fuel," National Biodiesel Board, Jefferson City, MO, 1996.
- [35] ***Directive 2003/30/EC of the Parliament and of the Council on the promotion of the use of biofuels and other renewable fuels for transports OJ L 123, 2003.

- [39] C.E. Ejim, B.A. Fleck and A. Amirfazli, "Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: surface tension and viscosity effects", *Fuel*, **vol. 86**, no.10-11, 2007, pp. 1534-1544.
- [57] L. Grunberg and A.H. Nissan, "Mixture law for viscosity", *Nature*, **vol. 164**, no. 4175, 1949, pp. 799-800.
- [60] P. M. Günter, C. Schwarz, G. Stiesch and F. Otto, *Simulation of Combustion and pollutant formation for engine-development*, ISBN 978-3-540-30626-9, Springer, 2006.
- [66] W. Heller, "Remarks on refractive index mixture rules," *Journal of Physical Chemistry*, **vol. 69**, Department of Chemistry, Wayne State University, 1965, pp. 1123–1129.
- [68] A. S. Hamadi, "Selective Additives for Improvement of Gasoline Octane Number", *University of Technology, Tikrit Journal of Eng. Sciences*, **vol.17**, no.2, June 2010, pp. 22-35.
- [69] M. N. M. Al-Hayan, "Densities, excess molar, volumes, and refractive indices of 1,1,2,2,-tetrachloethane and 1-alkanols binary mixtures", *Journal Chem. Thermodyn.*, **vol. 38**, no. 4, 2006, pp. 427-433.
- [92] K. Krisnangkura, C. Sansard, K. Aryusuk, S. Lilitchan and K. Kittiratanapiboon, "An empirical approach for predicting kinematic viscosities of biodiesel blends", *Fuel*, **vol. 89**, no.10, 2010, pp. 2775–2780.
- [105] Z. Muzikova, M. Popisil and G. Šebor, "Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol", *Fuel*, **vol.88**, 2009, pp. 1351–1356.
- [107] Z. Muzikova, P. Šimáček, M. Pospíšil and G. Šebor, "Density, Viscosity and Water Phase Stability of 1-Butanol-Gasoline Blends", **vol. 2014**, Article ID 459287, 2014, pp.7.
- [120] M. K. Oduola and A. I. Iyaomolere, "Development of Model Equations for Predicting Gasoline Blending Properties", *AJCHE, Special Issue: Developments in Petroleum Refining and Petrochemical Sector of the Oil and Gas Industry*, **vol. 3**, no. 2-1, 2015, pp. 9-17.
- [131] J. A. Pumphrey, J. I. Brand and W. A. Scheller, "Vapor pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends", *Fuel* 79, **vol.11**, 2000, pp. 1405 – 1411.
- [136] M.J. Pratas, S.V.D. Freitas, M.B. Oliveira, S.C. Monteiro, A.S. Lima and J.A.P. Coutinho, „Biodiesel density: experimental measurements and prediction models”, *Energ. Fuel*, **vol. 25**, no. 5, 2011, pp. 2333-2340.
- [137] L. F. Ramirez-Verduzco, B. E. Garcia-Flores and J.E. Rodriguez-Rodriguez, „Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures”, *Fuel*, **vol. 90**, no.5, 2011, pp. 1751-1761.
- [138] G.A. Radulescu, *Proprietatile titeiurilor romanesti*”, Editura Academiei Republicii Populare Romane, **vol.1**, Bucuresti, 1960.
- [140] R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*”, McGraw-Hill Inc., Ed. 3, New York, 1987.
- [141] M.R. Riazi and G.N. Al-Otaibi, "Estimation of viscosity of liquid hydrocarbon systems", *Fuel*, **vol. 80**, no.1, 2001, pp. 27-32.
- [161] ***Technical data book-Petroleum Refining, American Petroleum Institute, API Publishing Services, Washington, 1997.
- [162] M.E. Tat and J.H.V. van Gerpen, "The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **vol. 77**, no.2, 2000, pp. 115-119.
- [163] M.E. Tat and J.H.V. van Gerpen, "The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuels", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **vol. 76**, no. 12, 1999, pp.1511–1513.
- [164] R.E. Tate, K.C. Watts, C.A.W. Allen and K.I. Wilkie, "The viscosities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 C", *Fuel*, **vol. 85**, no. 7–8, 2006, pp. 1010–1015.

[183] ***Produse petroliere, Determinarea caracteristicilor de distilare la presiune atmosferică, Asociația de Standardizare din România(ASRO), SR EN ISO 3405:2011, Septembrie 26, 2011.