



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας ΙΙ: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης

Διεργασιών και Συστημάτων

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

Διπλωματική Εργασία

**Σύνθεση ιοντικών υγρών
και χρήση τους ως συνδιαλύτες για το
διαχωρισμό του συστήματος αιθανόλης/νερού**

Τσάνας Χρήστος

Επιβλέπων

Δρ. Επαμεινώνδας Βουτσάς
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2013

Ευχαριστίες

Για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα, Δρ. Επαμεινώνδα Βουτσά, Επίκουρο Καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η υποστήριξη και καθοδήγησή του, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο, καθώς και η εμπιστοσύνη που μου έδειξε, υπήρξαν ανεκτίμητα στο πρώτο μου πειραματικό εγχείρημα και είναι βέβαιο ότι χωρίς τις υποδείξεις του η εργασία αυτή δε θα είχε την ίδια εξέλιξη. Οι συζητήσεις μαζί του αποκάλυπταν κάθε φορά καινούριες πτυχές του θέματός μου και αυτός ήταν ένας σημαντικός λόγος για την αναζωογόνηση του ενδιαφέροντος μας για εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Αναστασία Δέτση, Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθειά της. Είμαι ευγνώμων για την υπομονή και το ενδιαφέρον που έδειξε ώστε να μου μάθει έναν διαφορετικό "πειραματικό κόσμο" από τον οποίο ήμουν συνηθισμένος. Η διάθεσή της να της να προσφέρει ακούραστα τις γνώσεις της εντός και εκτός της διπλωματικής εργασίας ήταν από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που με ενθάρρυναν να συνεχίσω.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Κωστή Μαγουλά και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Ευαγγελία Παυλάτου, για το χρόνο που δέχτηκαν στην ανάγνωση της διπλωματικής μου εργασίας και κυρίως για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. πραγματοποιήθηκε το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας εργασίας. Από το εργαστήριο αυτό θέλω να ευχαριστήσω τις Δρ. Γεωργία Παππά και Δρ. Βίκυ Λούλη καθώς και την Έφη Αλεβίζου, υποψήφια διδάκτορα. Οι συμβουλές τους για τη λειτουργία διάφορων συσκευών και οι συζητήσεις μαζί τους με βοήθησαν να εγκλιματιστώ με τον καλύτερο τρόπο στο εργαστήριο, με ιδανικές συνθήκες σε όλα τα στάδια της διπλωματικής εργασίας.

Στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας Ε.Μ.Π. έγινε το κομμάτι της σύνθεσης. Θέλω να ευχαριστήσω την Ανδρομάχη Τζάνη, υποψήφια διδάκτορα, που υπήρξε πολύ μεγάλη βοήθεια στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων και στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους μέσω φασμάτων NMR. Τέλος, να ευχαριστήσω θερμά τη Μαρίνα Ρουσσάκη, υποψήφια διδάκτορα, που με βοήθησε επίσης με προθυμία στη λήψη φασμάτων NMR.

Από το εργαστήριο Γενικής Χημείας Ε.Μ.Π. θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αχιλλέα Παπαδόπουλο για τη μεγάλη του βοήθεια και τις πολύ εύστοχες υποδείξεις του στο θέμα της βιοαποικοδομησιμότητας, το οποίο και ολοκλήρωσε την παρούσα διπλωματική εργασία.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους μου και την οικογένειά μου που ήταν στο πλευρό μου όλα αυτά τα χρόνια, προσφέροντάς μου την πολύτιμη στήριξή τους.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μέτρηση της ισορροπίας ατμού-υγρού (VLE) του συστήματος αιθανόλης/νερού παρουσία ιοντικού υγρού με εφαρμογή στη διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης. Τα ιοντικά υγρά είναι μη πτητικές ιοντικές ενώσεις που αλληλεπιδρούν εκλεκτικά με το νερό στο μίγμα. Με τον τρόπο αυτό το αναγκάζουν να παραμείνει σε μεγαλύτερο ποσοστό στην υγρή φάση και τελικά η ατμώδης φάση να είναι καθαρότερη σε αιθανόλη.

Έγινε σύνθεση των ιοντικών υγρών [BMIM][Br] (βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο) και [EMIM][Br] (βρωμιούχο 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο) και εξετάστηκε η επίδρασή τους στην ισοβαρή ισορροπία ατμού-υγρού του συστήματος αιθανόλης/νερού. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού (5%, 10% και 15% w/w) σε δύο πιέσεις (1013.3 και 666 mbar) με σκοπό την μετατόπιση ή και εξαφάνιση του αζεοτροπικού σημείου του συστήματος για τη διευκόλυνση του διαχωρισμού της αιθανόλης από το νερό. Και τα δύο ιοντικά υγρά οδήγησαν σε αύξηση της σχετικής πτητικότητας και μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου, με καλύτερα αποτελέσματα στην υποατμοσφαιρική πίεση. Μεγαλύτερη επίδραση στην ισορροπία είχε το [EMIM][Br] το οποίο είναι περισσότερο υδρόφιλο από το [BMIM][Br]. Σε ορισμένους συνδυασμούς συγκεντρώσεων ιοντικού υγρού και πίεσης (π.χ. [EMIM][Br], 10% w/w, 1013.3 mbar), το αζεοτροπικό σημείο είχε εξαφανιστεί εντελώς (διάσπαση αζεότροπου). Στη συγκέντρωση 15% w/w και των δύο ιοντικών υγρών σε όλες τις πιέσεις ήταν εμφανής η σημαντική αύξηση της σχετικής πτητικότητας και η απουσία του αζεοτροπικού σημείου.

Στη συνέχεια, η συμπεριφορά του συστήματος αιθανόλης/νερού/ιοντικού υγρού μοντελοποιήθηκε με τις εκφράσεις τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL για την πρόβλεψη των συντελεστών ενεργότητας και εξετάστηκαν τα σφάλματα κάθε μοντέλου. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την εκτίμηση του αζεοτροπικού σημείου συναρτήσεως της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού και την ελάχιστη συγκέντρωση ιοντικού υγρού για διάσπαση του αζεότροπου συναρτήσεως της πίεσης. Έγινε υπολογισμός ενεργειακών παραμέτρων αλληλεπίδρασης για δύο είδη εξισώσεων ισορροπίας (προσέγγιση γ-φ): μια με τις παραδοχές της ιδανικής ατμώδους φάσης και αμελητέας επίδρασης πίεσης και μια χωρίς παραδοχές. Ο διαχωρισμός αυτός έγινε για να μπορούν και οι δύο θεωρήσεις να δίνουν λογικά αποτελέσματα, σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα (οι υπολογισμοί της ιδανικής εξίσωσης να προσεγγίζουν περισσότερο εκείνους της μη ιδανικής). Τα σφάλματα της μοντελοποίησης ήταν σχετικά μικρά, με τον υπολογισμό της σχετικής πτητικότητας να απέχει από τις πειραματικές τιμές κατά μέσο όρο περίπου στο 2%. Οι απαιτούμενες ποσότητες ιοντικού υγρού για διάσπαση του αζεότροπου στην ατμοσφαιρική πίεση είναι περίπου 11.1% w/w για το [BMIM][Br] και 7.8% w/w για το [EMIM][Br].

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι δυνατότητας ανάκτησης και βιοαποικοδομησιμότητας των ιοντικών υγρών που συντέθηκαν. Με τον τρόπο αυτό η δυναμική χρήση ή απόρριψή τους ως βιομηχανικοί συνδιαλύτες στηρίζεται σε περισσότερα δεδομένα, όσον αφορά τη γενικότερη

συμπεριφορά που επιδεικνύουν (διευκόλυνση διαχωρισμού, ευκολία ανάκτησης, φιλικό προς το περιβάλλον). Κάθε ιοντικό υγρό μετά τη σύνθεσή του πέρασε από πέντε κύκλους βρασμού για τον έλεγχο ανάκτησης. Ήταν δυνατή η ανάκτηση όλης της ποσότητας των ιοντικών υγρών ενώ μετά το πέρας και του τελευταίου κύκλου βρασμού το προϊόν ανάκτησης είχε την ίδια χημική δομή με το αρχικό καθαρό προϊόν της σύνθεσης. Συνεπώς η δοκιμασία της ανάκτησης κρίθηκε επιτυχής. Η τελευταία πειραματική δοκιμασία έδειξε σχετικά χαμηλά ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας, κάτω του 30%. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την τάση της βιβλιογραφίας να περιγράφει τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά ως γενικά μη βιοαποικοδομήσιμα.

Συμπερασματικά, η χρήση των [BMIM][Br] και [EMIM][Br] στο δυαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης στην ατμώδη φάση. Σε μια διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης, τα παραπάνω ιοντικά υγρά καθιστούν δυνατή την αφυδάτωση της αιθανόλης η οποία αποτελεί το προϊόν κορυφής. Επίσης, η συμπεριφορά του τριαδικού συστήματος περιγράφεται ικανοποιητικά από τα μοντέλα συντελεστών ενεργότητας UNIQUAC και NRTL στις συνθήκες της κορυφής της στήλης. Η ικανότητα ανάκτησης των ιοντικών υγρών δεν επιβάλλει τη χρήση ρευμάτων αναπλήρωσής τους στη διεργασία, θα πρέπει όμως να υπάρξει πρόληψη για πιθανή διαρροή τους στο περιβάλλον, αφού διαλύονται εύκολα στο νερό.

Λέξεις-κλειδιά: ιοντικά υγρά, εκχυλιστική απόσταξη, συνδιαλύτης, ισορροπία ατμού-υγρού, αζεότροπο, αιθανόλη, νερό, UNIQUAC, NRTL, ανάκτηση, βιοαποικοδομησιμότητα

Abstract

The objective of this paper is the vapor-liquid equilibrium (VLE) measurements of the system ethanol/water in the presence of an ionic liquid, which applies to the process of extractive distillation. Ionic liquids are non-volatile ionic compounds that interact selectively with water in the mixture. In this way, they force it to remain in a greater proportion in the liquid phase and ultimately the vapor phase is purer in terms of ethanol.

The ionic liquids [BMIM][Br] (1-butyl-3-methylimidazolium bromide) and [EMIM][Br] (1-ethyl-3-methylimidazolium bromide) were synthesized and their effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the system ethanol/water was examined. Three different initial concentrations of ionic liquid (5%, 10% and 15% w/w) in two pressures (1013.3 and 666 mbar) were used for the displacement or even the disappearance of the azeotropic point, in order to facilitate the separation of ethanol from water. Both ionic liquids led to an increase of relative volatility and the displacement of the azeotropic point, with better results in the sub-atmospheric pressure. The effect of [EMIM][Br] on equilibrium, which is more hydrophilic, was greater than [BMIM][Br]. In certain combinations of ionic liquid concentrations and pressure (e.g. [EMIM][Br], 10% w/w, 1013.3 mbar) the azeotropic point had completely disappeared (breaking of the azeotrope). Concentration of 15% w/w for both ionic liquids made clear the significant rise of relative volatility and the absence of the azeotropic point.

Afterwards, the behavior of the system ethanol/water/ionic liquid was modeled with the expressions of local concentration UNIQUAC and NRTL so as to predict the activity coefficients and their errors were evaluated. They were also used to make a conjecture about the change of the azeotropic point with respect to the ionic liquid concentration and the minimum ionic liquid concentration in order to break the azeotrope with respect to pressure. Energy interaction parameters were calculated for two types of equilibrium equations (γ - ϕ approximation): one with the assumptions of ideal vapor phase and negligible pressure effect and one without any assumptions. This distinction was made so that both considerations will be able to find reasonable results, in agreement with the experimental data (the calculations of the ideal equilibrium equation to approximate more those of the non-ideal). Modeling errors were relatively small, with the calculation of relative volatility to have an error of 2% on average from the experimental values. The required concentrations of ionic liquid to break the azeotrope in the atmospheric pressure are approximately 11.1% w/w for [BMIM][Br] and 7.8% w/w for [EMIM][Br].

Finally, the recoverability and biodegradability of the synthesized ionic liquids were tested. In this way, their potential use or rejection as industrial entrainers is supported by more data regarding the general behavior they exhibit (facilitate separation, ease of recovery, environmentally friendly). After synthesis, every ionic liquid underwent five boiling cycles for the evaluation of its recoverability. It was possible to recover all the quantity of the ionic liquids

used, while even after the final boiling cycle the product of recovery had the same chemical structure as the initial purified synthesis product. Consequently, the recoverability test was deemed as successful. The final experimental test showed relatively small levels of biodegradability, under 30%. This result confirms the tendency of other publications to describe imidazolium ionic liquids as generally non-biodegradable.

In conclusion, the use of [BMIM][Br] and [EMIM][Br] in the binary mixture of ethanol/water results in higher concentrations of ethanol in the vapor phase. In an extractive distillation process, the above ionic liquids make possible the dehydration of ethanol which constitutes the overhead product. In addition, the behavior of the ternary system is satisfactorily described by the activity coefficient models UNIQUAC and NRTL in the conditions on the top of the column. The recoverability of the ionic liquids does not require the use of make-up streams, however there should be caution to preclude potential leakage in the environment, since they are easily diluted in water.

Keywords: ionic liquids, extractive distillation, entrainer, vapor-liquid equilibrium, azeotrope, ethanol, water, UNIQUAC, NRTL, recovery, biodegradability

Περιεχόμενα

Κατάλογος διαγραμμάτων	ix
Κατάλογος πινάκων	xiii
Κατάλογος εικόνων και σχημάτων	xvi
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος	1
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Ιοντικά υγρά ως εναλλακτικοί βιομηχανικοί διαλύτες.....	3
1.3 Εφαρμογές ιοντικών υγρών	5
1.3.1 Διεργασίες πολυμερισμού	5
1.3.2 Κατάλυση αντιδράσεων σύνθεσης.....	7
1.3.3 Ασύμμετρη σύνθεση	7
1.3.4 Μετρήσεις θερμικού φακού	8
1.3.5 Βιοκαταλυτική σύνθεση	9
1.3.6 Σύνοψη βιομηχανικών εφαρμογών ιοντικών υγρών	9
1.4 Διεργασίες διαχωρισμού αζεotropικών μιγμάτων.....	12
1.4.1 Εκχυλιστική απόσταξη	12
1.4.2 Αζεotropική απόσταξη	18
1.4.3 Απόσταξη μεταβαλλόμενης πίεσης	19
1.4.4 Άλλες τεχνικές	19
1.5 Πειραματικά αποτελέσματα χρήσης ιοντικών υγρών στη διάσπαση αζεotropικών μιγμάτων	21
1.5.1 Σύστημα αιθανόλης/νερού.....	21
1.5.2 Σύστημα αλκοολών/νερού	25
1.5.3 Σύστημα τετραϋδροφουρανίου (THF)/νερού	28
1.6 Πρόβλεψη VLE συμπεριφοράς συστημάτων ιοντικών υγρών – Προσομοίωση εκχυλιστικής απόσταξης.....	31
1.6.1 Πρόβλεψη VLE συμπεριφοράς συστημάτων ιοντικών υγρών	31
1.6.2 Προσομοίωση εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση του ASPEN PLUS.....	34
1.7 Θερμική σταθερότητα και περιβαλλοντικός χαρακτήρας ιοντικών υγρών	40
1.7.1 Θερμική σταθερότητα	40
1.7.2 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα ιοντικών υγρών	42
Κεφάλαιο 2: Πειραματική διαδικασία	46
2.1 Θερμοκρασία ισορροπίας ατμού-υγρού	47
2.1.1 Λειτουργία της συσκευής	49
2.1.2 Δειγματοληψία	50
2.1.3 Διακοπή λειτουργίας	51

2.2	Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού	51
2.2.1	Διαδικασία βαθμονόμησης τίτλου	52
2.2.2	Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων	54
2.3	Αντιδράσεις σύνθεσης ιοντικών υγρών	55

Κεφάλαιο 3: Πειραματικές μετρήσεις καθαρών συστατικών και μίγματος αιθανόλης/νερού 60

3.1	Καθαρά συστατικά	61
3.1.1	Πρωτογενείς μετρήσεις	61
3.1.2	Μοντελοποίηση	61
3.1.3	Επίδραση σφάλματος πίεσης στη μέτρηση θερμοκρασίας	66
3.2	Μίγμα αιθανόλης/νερού	67
3.2.1	Πρωτογενείς μετρήσεις	67
3.2.2	Επεξεργασία των μετρήσεων	68
3.2.3	Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας	69
3.2.4	Διαγράμματα ισορροπίας	73
3.2.5	Έλεγχος θερμοδυναμικής συνέπειας	78
3.2.6	Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα	81

Κεφάλαιο 4: Επίδραση ιοντικών υγρών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού αιθανόλης/νερού 85

4.1	Εισαγωγή	86
4.2	Σύγκριση ιοντικών υγρών	88
4.2.1	Αρχική συγκέντρωση 5% w/w	88
4.2.2	Αρχική συγκέντρωση 10% w/w	94
4.2.3	Αρχική συγκέντρωση 15% w/w	105
4.3	Επίδραση συγκέντρωσης ιοντικού υγρού	111
4.3.1	Συγκεντρώσεις [BMIM][Br]	112
4.3.2	Συγκεντρώσεις [EMIM][Br]	115

Κεφάλαιο 5: Θερμοδυναμική μοντελοποίηση 118

5.1	Εισαγωγή	119
5.2	UNIQUAC	123
5.2.1	Διαγράμματα [BMIM][Br] – 1013.3 mbar	125
5.2.2	Διαγράμματα [BMIM][Br] – 666 mbar	127
5.2.3	Διαγράμματα [EMIM][Br] – 1013.3 mbar	130
5.2.4	Διαγράμματα [EMIM][Br] – 666 mbar	132
5.3	NRTL	135
5.3.1	Διαγράμματα [BMIM][Br] – 1013.3 mbar	137

5.3.2	Διαγράμματα [BMIM][Br] – 666 mbar	139
5.3.3	Διαγράμματα [EMIM][Br] – 1013.3 mbar.....	142
5.3.4	Διαγράμματα [EMIM][Br] – 666 mbar	144
5.4	Πρόβλεψη συμπεριφοράς τριαδικού συστήματος.....	147
5.4.1	Υπολογισμός αζεotropικής σύστασης αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού	147
5.4.2	Υπολογισμός ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού υγρού για τη διάσπαση του αζεότροπου	150
Κεφάλαιο 6: Μελέτη ανάκτησης και βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών		153
6.1	Μελέτη ανάκτησης ιοντικών υγρών	154
6.2	Μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας.....	156
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα- Μελλοντικές προτάσεις		160
7.1	Αντιδράσεις σύνθεσης συνδιαλυτών	161
7.2	Μέτρηση καθαρών συστατικών και δυαδικού μίγματος	161
7.3	Μέτρηση τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/ιοντικού υγρού	162
7.4	Θερμοδυναμική μοντελοποίηση	163
7.5	Δυνατότητα ανάκτησης και βιοαποικοδομησιμότητα.....	165
7.6	Μελλοντικές προτάσεις	166
Βιβλιογραφία		167
Παράρτημα		169
Θερμοκρασιακά όρια εξισώσεων και μέσες τιμές παραμέτρων εξισώσεων UNIQUAC/NRTL.		170
Πρωτογενείς μετρήσεις		171
	[BMIM][Br] 5% w/w	171
	[BMIM][Br] 10% w/w	172
	[BMIM][Br] 15% w/w	173
	[EMIM][Br] 5% w/w	174
	[EMIM][Br] 10% w/w.....	175
	[EMIM][Br] 15% w/w.....	176
Αναλυτικά σφάλματα θερμοδυναμικών μοντέλων		177
	UNIQUAC-Non ideal	177
	UNIQUAC-Ideal	178
	NRTL-Non ideal	179
	NRTL-Ideal	180
Φάσματα ¹ H NMR ανάκτησης		181
	[BMIM][Br]	181
	[EMIM][Br]	184

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Αύξηση στις εκδόσεις σχετικά με τα ιοντικά υγρά, όπως προσδιορίστηκαν με τη χρήση του Scopus.....	3
Διάγραμμα 1.2: Επίδραση της φύσης του ανιόντος IL με κατιόν ιμιδαζόλιου στη σχετική πτητικότητα αιθανόλης/νερού για $x_{EtOH} \approx 0.95$ και $x_{IL} \approx 0.1$	22
Διάγραμμα 1.3: Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος IL με χλωριούχο ανιόν στη σχετική πτητικότητα αιθανόλης/νερού για $x_{EtOH} = 0.95$	23
Διάγραμμα 1.4: Γραμμομοριακό κλάσμα αέριας φάσης συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής φάσης της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις [HMIM][Cl].....	24
Διάγραμμα 1.5: Σύγκριση της σχετικής πτητικότητας του [BMIM][Cl] με διάφορους συνδυασμούς για το σύστημα αιθανόλης/νερού.....	25
Διάγραμμα 1.6: Επίδραση διαφορετικών ILs στο σύστημα 2-προπανόλης/νερού για $x_{2-prop} \approx 0.95$	26
Διάγραμμα 1.7: Επίδραση του μεγέθους της αλκοόλης στην εκλεκτικότητα του συστήματος αλκοόλης/νερού χρησιμοποιώντας διαφορετικά ILs για τη διάσπαση του αζεότροπου για $x_{alcohol} = 0.95$	27
Διάγραμμα 1.8: Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας για τη VLE συμπεριφορά THF/νερού για $x_{IL} = 0.5$ στους 337.15 K.....	28
Διάγραμμα 1.9: Επίδραση του μήκους της αλυσίδας του κατιόντος και της συγκέντρωσης του IL για ανιόντα [BF ₄] ⁻ στη σχετική πτητικότητα του συστήματος THF/νερού στο αζεοτροπικό σημείο ($x_{THF} = 0.817$).....	28
Διάγραμμα 1.10: Επίδραση της φύσης του ανιόντος στη σχετική πτητικότητα του συστήματος THF/νερού στο αζεοτροπικό σημείο ($x_{THF} = 0.817$) για $x_{IL} = 0.30$ στους 337.15 K. Το κατιόν των ILs είναι [BMIM] ⁺	29
Διάγραμμα 1.11: Επίδραση της φύσης χλωριούχου άλατος, ανόργανα έναντι ILs για τη σχετική πτητικότητα του THF/νερού σε αζεοτροπική σύσταση ($x_{THF} = 0.817$) στους 337.15 K.....	30
Διάγραμμα 1.12: Σύγκριση ILs και υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς στην αζεοτροπική αναλογία ($x_{THF} = 0.817$) με $x_{IL} = 0.30$ στους 337.15 K.....	31
Διάγραμμα 1.13: Εκλεκτικότητα κ-εξανίου προς βενζόλιο για 17 ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία 298.15 K.....	34
Διάγραμμα 1.14: Εκλεκτικότητα κυκλοεξανίου προς βενζόλιο για 18 ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία 298.15 K.....	34
Διάγραμμα 1.15: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές VLE για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][BF ₄] για διάφορες συγκεντρώσεις [EMIM][BF ₄] σε θερμοκρασία ισορροπίας 90 °C.....	37
Διάγραμμα 1.16: Σύγκριση κατανάλωσης θερμότητας του αναβραστήρα συναρτήσει της παροχής του συνδυασμού μεταξύ των βελτιστοποιημένων διεργασιών εκχυλιστικής απόσταξης για [EMIM][BF ₄] και 1,2-αιθανοδιόλη ως συνδυασμός.....	39
Διάγραμμα 1.17: Συσχέτιση υπολογισμένης ενέργειας ενεργοποίησης αποσύνθεσης με τη θερμοκρασία αποσύνθεσης (ο συντελεστής συσχέτισης είναι 0.99).....	42
Διάγραμμα 1.18: Ενεργειακό προφίλ της θερμικής αποσύνθεσης του [BMIM][Cl] σε χλωρομεθάνιο και 1-βουτυλοεθιμιδαζόλιο.....	42
Διάγραμμα 3.1: Εξάρτηση τάσης ατμών της αιθανόλης από τη θερμοκρασία.....	63
Διάγραμμα 3.2: Εξάρτηση τάσης ατμών του νερού από τη θερμοκρασία.....	63
Διάγραμμα 3.3: Επίδραση σφάλματος πίεσης στη θερμοκρασία για την αιθανόλη.....	66
Διάγραμμα 3.4: Επίδραση σφάλματος πίεσης στη θερμοκρασία για το νερό.....	66
Διάγραμμα 3.5: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.....	74
Διάγραμμα 3.6: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.....	75
Διάγραμμα 3.7: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.....	75
Διάγραμμα 3.8: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.....	76
Διάγραμμα 3.9: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.....	76
Διάγραμμα 3.10: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.....	77
Διάγραμμα 3.11: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.....	77
Διάγραμμα 3.12: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.....	78
Διάγραμμα 3.13: Αζεοτροπική σύσταση αιθανόλης/νερού συναρτήσει της πίεσης.....	81
Διάγραμμα 3.14: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων T-x-y με τα βιβλιογραφικά.....	82
Διάγραμμα 3.15: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων γ-x με τα βιβλιογραφικά.....	82

Διάγραμμα 3.16: Σχετική πτητικότητα πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων	83
Διάγραμμα 3.17: Συντελεστές ενεργότητας πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων	83
Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	89
Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	90
Διάγραμμα 4.3: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	90
Διάγραμμα 4.4: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	91
Διάγραμμα 4.5: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	91
Διάγραμμα 4.6: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 666 mbar	92
Διάγραμμα 4.7: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 666 mbar	92
Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 666 mbar	93
Διάγραμμα 4.9: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 666 mbar	93
Διάγραμμα 4.10: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 666 mbar	94
Διάγραμμα 4.11: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	95
Διάγραμμα 4.12: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	96
Διάγραμμα 4.13: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	96
Διάγραμμα 4.14: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	97
Διάγραμμα 4.15: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	97
Διάγραμμα 4.16: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 666 mbar	98
Διάγραμμα 4.17: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 666 mbar	98
Διάγραμμα 4.18: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 666 mbar	99
Διάγραμμα 4.19: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 666 mbar	99
Διάγραμμα 4.20: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 666 mbar	100
Διάγραμμα 4.21: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων T-x-y με τα βιβλιογραφικά	100
Διάγραμμα 4.22: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων γ-x με τα βιβλιογραφικά	101
Διάγραμμα 4.23: Σχετική πτητικότητα πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων	101
Διάγραμμα 4.24: Συντελεστές ενεργότητας πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων	102
Διάγραμμα 4.25: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα σε διάγραμμα ισορροπίας x-y σε πίεση 1013.3 mbar	103
Διάγραμμα 4.26: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς τη σχετική πτητικότητα σε πίεση 1013.3 mbar	103
Διάγραμμα 4.27: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς το συντελεστή ενεργότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3 mbar	104
Διάγραμμα 4.28: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς το συντελεστή ενεργότητας του νερού σε πίεση 1013.3 mbar	104

Διάγραμμα 4.29: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	106
Διάγραμμα 4.30: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	106
Διάγραμμα 4.31: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	107
Διάγραμμα 4.32: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	107
Διάγραμμα 4.33: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar	108
Διάγραμμα 4.34: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 666 mbar	108
Διάγραμμα 4.35: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 666 mbar	109
Διάγραμμα 4.36: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 666 mbar	109
Διάγραμμα 4.37: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 666 mbar	110
Διάγραμμα 4.38: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 666 mbar	110
Διάγραμμα 4.39: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar	112
Διάγραμμα 4.40: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar	112
Διάγραμμα 4.41: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar	113
Διάγραμμα 4.42: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar	113
Διάγραμμα 4.43: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar	114
Διάγραμμα 4.44: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar	114
Διάγραμμα 4.45: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar	115
Διάγραμμα 4.46: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar	115
Διάγραμμα 4.47: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar	116
Διάγραμμα 4.48: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar	116
Διάγραμμα 4.49: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar	117
Διάγραμμα 4.50: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar	117
Διάγραμμα 5.1: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 1013.3 mbar	125
Διάγραμμα 5.2: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 1013.3 mbar	125
Διάγραμμα 5.3: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 1013.3 mbar	126
Διάγραμμα 5.4: Διάγραμμα γ-x τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar	126

Διάγραμμα 5.31: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 1013.3 mbar	142
Διάγραμμα 5.32: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 1013.3 mbar	142
Διάγραμμα 5.33: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 1013.3 mbar	143
Διάγραμμα 5.34: Διάγραμμα γ-χ τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar	143
Διάγραμμα 5.35: Σχετική πτητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.....	144
Διάγραμμα 5.36: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 666 mbar	144
Διάγραμμα 5.37: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 666 mbar.....	145
Διάγραμμα 5.38: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 666 mbar.....	145
Διάγραμμα 5.39: Διάγραμμα γ-χ τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar	146
Διάγραμμα 5.40: Σχετική πτητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar	146
Διάγραμμα 5.41: Αζεοτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 1013.3 mbar με χρήση της UNIQUAC	148
Διάγραμμα 5.42: Αζεοτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 666 mbar με χρήση της UNIQUAC	148
Διάγραμμα 5.43: Αζεοτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 1013.3 mbar με χρήση της NRTL	149
Διάγραμμα 5.44: Αζεοτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 666 mbar με χρήση της NRTL	149
Διάγραμμα 5.45: Ελάχιστη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού συναρτήσει της πίεσης με χρήση της UNIQUAC	151
Διάγραμμα 5.46: Ελάχιστη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού συναρτήσει της πίεσης με χρήση της NRTL	152

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1: Αντιπροσωπευτικά ιοντικά υγρά	4
Πίνακας 1.2: Σύγκριση οργανικών διαλυτών με ιοντικά υγρά	5
Πίνακας 1.3: Τομείς χρήσης ιοντικών υγρών σε διάφορες βιομηχανίες.....	11
Πίνακας 1.4: Αζεοτροπικά μίγματα που μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως συνδιαλύτες	16
Πίνακας 1.5: Ονοματολογία ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται ως διαχωριστικοί παράγοντες	17
Πίνακας 1.6: Ελάχιστο γραμμομοριακό κλάσμα IL απαραίτητο για τη διάσπαση του αζεότροπου αιθανόλης-νερού για $x_{\text{EtOH}}=0.95$	24
Πίνακας 1.7: Παράμετροι γραμμομοριακής ειδικής θερμότητας και τάσης ατμών του [EMIM][BF ₄]	35
Πίνακας 1.8: Παράμετροι του μοντέλου NRTL για το σύστημα αιθανόλης-νερού-[EMIM][BF ₄]	36
Πίνακας 1.9: Σταθερές παράμετροι για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση [EMIM][BF ₄] και 1,2-αιθανοδιόλη ως συνδιαλύτες	38
Πίνακας 1.10: Παράμετροι για τη βελτιστοποιημένη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης	39
Πίνακας 1.11: Θερμικά χαρακτηριστικά αποσύνθεσης ιοντικών υγρών πυριμιδινίου από διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), διαφορική θερμοβαρυμετρική ανάλυση (DTG) και θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).....	40
Πίνακας 1.12: Απόκλιση των αποτελεσμάτων του μοντέλου σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα	41

Πίνακας 1.13: Υπολογισμένη ενέργεια ενεργοποίησης και πειραματικές θερμοκρασίες αποσύνθεσης ιοντικών υγρών για διάφορα ανιόντα 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίων και διάφορες αλκυλικές αλυσίδες χλωριούχων 1-αλκυλο-3-μεθυλιμιδαζολίων	42
Πίνακας 1.14: Τιμές EC ₅₀ και διαστήματα εμπιστοσύνης για τα ιοντικά υγρά που ελέγχθηκαν	43
Πίνακας 1.15: Βιοαποικοδομησιμότητα για υδατικά διαλύματα ιοντικών υγρών με D-γλυκόζη	44
Πίνακας 1.16: Περίληψη αποτελεσμάτων με τη μέθοδο OECD DOC Die-Away Test	45
Πίνακας 2.1: Υπόμνημα για το Σχήμα 2.1	48
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά ιοντικών υγρών	56
Πίνακας 3.1: Πρωτογενείς μετρήσεις καθαρών συστατικών	61
Πίνακας 3.2: Αποδεκτές σταθερές εξίσωσης (3.1)	61
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα μη-γραμμικής παλινδρόμησης	62
Πίνακας 3.4: Σφάλματα πιέσεων καθαρών συστατικών	65
Πίνακας 3.5: Σφάλματα θερμοκρασιών καθαρών συστατικών	65
Πίνακας 3.6: Πρωτογενείς μετρήσεις	68
Πίνακας 3.7: Κλάσμα μάζας δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης	69
Πίνακας 3.8: Χρησιμοποιούμενες σταθερές για την αιθανόλη και το νερό	73
Πίνακας 3.9: Γραμμομοριακή μάζα αιθανόλης και νερού	73
Πίνακας 3.10: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού	74
Πίνακας 3.11: Συντελεστές πολυωνύμων A _i	80
Πίνακας 3.12: Έλεγχος θερμοδυναμικής συνέπειας (k=3)	80
Πίνακας 3.13: Εκτίμηση αζεοτροπικού σημείου αιθανόλης/νερού για τις επιλεγμένες πιέσεις	80
Πίνακας 4.1: Γραμμομοριακές μάζες ιοντικών υγρών	88
Πίνακας 4.2: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 5% w/w	88
Πίνακας 4.3: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 5% w/w	88
Πίνακας 4.4: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 10% w/w	94
Πίνακας 4.5: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 10% w/w	95
Πίνακας 4.6: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 15% w/w	105
Πίνακας 4.7: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 15% w/w	105
Πίνακας 5.1: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του συστήματος (Σ-1)	120
Πίνακας 5.2: Τιμές σταθερής μαζικής συγκέντρωσης ιοντικών υγρών για τις καμπύλες των μοντέλων ανά αρχική συγκέντρωση ανά πίεση	120
Πίνακας 5.3: Συντελεστές ενεργότητας δυαδικού συστήματος με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (5.3)	121
Πίνακας 5.4: Συντελεστές ενεργότητας παρουσία [BMIM][Br] με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (5.3)	122
Πίνακας 5.5: Συντελεστές ενεργότητας παρουσία [EMIM][Br] με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (5.3)	122
Πίνακας 5.6: Παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi	123
Πίνακας 5.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UNIQUAC	123
Πίνακας 5.8: Σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με συνδιαλύτη [BMIM][Br]	124
Πίνακας 5.9: Σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με συνδιαλύτη [EMIM][Br]	124
Πίνακας 5.10: Μέσα συνολικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC	124
Πίνακας 5.11: Παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο NRTL	135
Πίνακας 5.12: Σφάλματα για το μοντέλο NRTL με συνδιαλύτη [BMIM][Br]	135
Πίνακας 5.13: Σφάλματα για το μοντέλο NRTL με συνδιαλύτη [EMIM][Br]	136
Πίνακας 5.14: Μέσα συνολικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL	136

Πίνακας 5.15: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του συστήματος (Σ-2).....	147
Πίνακας 5.16: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του συστήματος (Σ-3).....	151
Πίνακας 5.17: Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού για τις πειραματικές πιέσεις.....	151
Πίνακας 6.1: Σφάλματα επαναληψιμότητας φασμάτων ¹ H NMR για την ανάκτηση [BMIM][Br] (μονάδες ppm) ...	155
Πίνακας 6.2: Σφάλματα επαναληψιμότητας φασμάτων ¹ H NMR για την ανάκτηση [EMIM][Br] (μονάδες ppm) ...	155
Πίνακας 6.3: Μοριακοί τύποι ιοντικών υγρών.....	156
Πίνακας 6.4: Πρωτογενείς μετρήσεις ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας	159
Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών.....	159
Πίνακας 6.6: Τελικοί λόγοι βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών.....	159
Πίνακας 7.1: Σφάλματα μέτρησης καθαρών συστατικών	162
Πίνακας 7.2: Εκτίμηση αζεοτροπικού σημείου αιθανόλης/νερού	162
Πίνακας 7.3: Μέσα συνολικά σφάλματα για τη UNIQUAC	164
Πίνακας 7.4: Μέσα συνολικά σφάλματα για την NRTL.....	164
Πίνακας 7.5: Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού	165
Πίνακας 7.6: Τελικοί λόγοι βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών.....	165
Πίνακας 1: Θερμοκρασιακά όρια ισχύος εξισώσεων (3.1) και (3.21)	170
Πίνακας 2: Σταθερές εξίσωσης (1) και για τα δύο μοντέλα	170
Πίνακας 3: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων	171
Πίνακας 4: Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμών φάσης	171
Πίνακας 5: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων	172
Πίνακας 6: Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμών φάσης	172
Πίνακας 7: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων	173
Πίνακας 8: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμών φάσης	173
Πίνακας 9: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων	174
Πίνακας 10: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμών φάσης	174
Πίνακας 11: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων	175
Πίνακας 12: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμών φάσης	175
Πίνακας 13: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων	176
Πίνακας 14: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμών φάσης	176
Πίνακας 15: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	177
Πίνακας 16: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	177
Πίνακας 17: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	178
Πίνακας 18: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	178
Πίνακας 19: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	179
Πίνακας 20: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	179
Πίνακας 21: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	180
Πίνακας 22: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.....	180

Κατάλογος εικόνων και σχημάτων

Εικόνες

Εικόνα 2.1: Συσσκευή μέτρησης θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού	47
Εικόνα 2.2: Συσσκευή μέτρησης περιεκτικότητας νερού.....	52
Εικόνα 2.3: Αρίθμηση N και C για το [BMIM] ⁺	56
Εικόνα 2.4: Αρίθμηση N και C για το [EMIM] ⁺	56
Εικόνα 2.5: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br] σε CDCl ₃	58
Εικόνα 2.6: Φάσμα ¹³ C NMR [BMIM][Br] σε CDCl ₃	58
Εικόνα 2.7: Φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br] σε CDCl ₃	59
Εικόνα 2.8: Φάσμα ¹³ C NMR [EMIM][Br] σε CDCl ₃	59
Εικόνα 6.1: Αρίθμηση N και C για το [BMIM] ⁺	155
Εικόνα 6.2: Αρίθμηση N και C για το [EMIM] ⁺	155
Εικόνα 1: Αρχικό φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br].....	181
Εικόνα 2: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br] στην πρώτη ανάκτηση.....	181
Εικόνα 3: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br] στη δεύτερη ανάκτηση	182
Εικόνα 4: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br] στην τρίτη ανάκτηση.....	182
Εικόνα 5: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br] στην τέταρτη ανάκτηση.....	183
Εικόνα 6: Φάσμα ¹ H NMR [BMIM][Br] στην πέμπτη ανάκτηση.....	183
Εικόνα 7: Αρχικό φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br]	184
Εικόνα 8: Φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br] στην πρώτη ανάκτηση	184
Εικόνα 9: Φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br] στη δεύτερη ανάκτηση	185
Εικόνα 10: Φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br] στην τρίτη ανάκτηση.....	185
Εικόνα 11: Φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br] στην τέταρτη ανάκτηση	186
Εικόνα 12: Φάσμα ¹ H NMR [EMIM][Br] στην πέμπτη ανάκτηση	186

Σχήματα

Σχήμα 1.1: Εικαζόμενες μελλοντικές εφαρμογές ιοντικών υγρών.....	10
Σχήμα 1.2: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης	13
Σχήμα 1.3: Τρέχον πίνακας παραμέτρων UNIFAC.....	33
Σχήμα 2.1: Συσσκευή FISCHER® LABODEST® VLE 602.....	48
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής συσκευής VLE 602	49
Σχήμα 2.3: Γενικό σχήμα αντίδρασης σύνθεσης ιοντικών υγρών	55
Σχήμα 7.1: Σύνοψη αντίδρασης σύνθεσης ιοντικών υγρών.....	161

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια γενική περιγραφή των ιοντικών υγρών και των εφαρμογών τους, αναλύεται η χρήση τους στην επιστήμη του διαχωρισμού και αναδεικνύεται η σημασία τους μέσα από πειραματικά συμπεράσματα και αποτελέσματα προσομοιώσεων.

1.1 Εισαγωγή

Τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids - ILs) ορίζονται ως άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο από το σημείο βρασμού του νερού [1]. Αυτός είναι ένας αυθαίρετος ορισμός με βάση τη θερμοκρασία και δεν αποκαλύπτει πολλά για τη σύνθεση των υλικών, εκτός ότι αυτή είναι πλήρως ιοντική. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα ILs στη βιβλιογραφία που πληρούν τον παραπάνω ορισμό είναι υγρά και σε θερμοκρασία δωματίου.

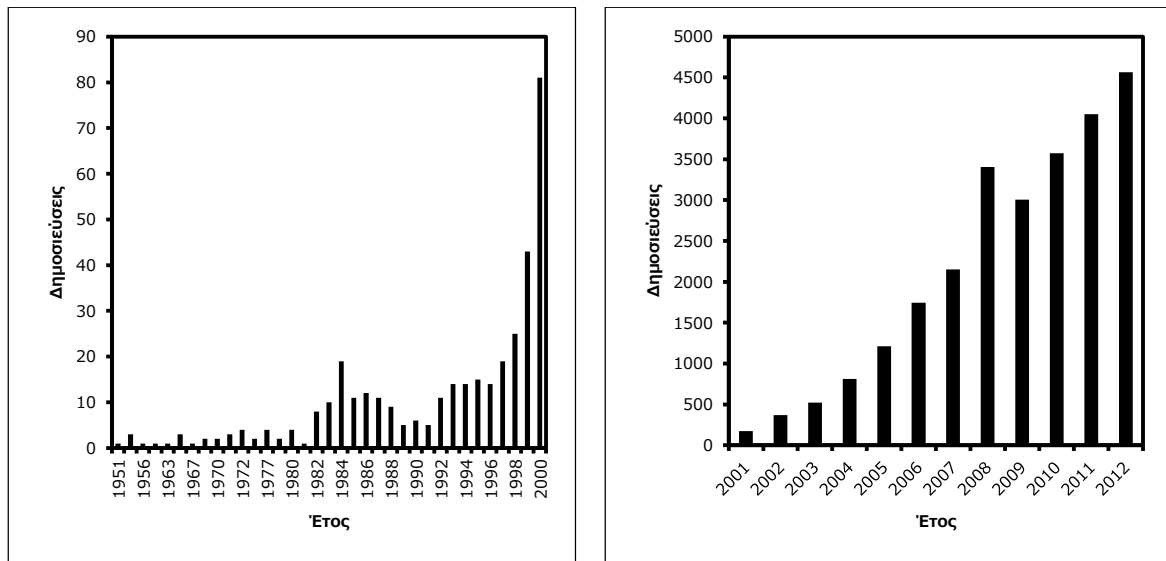
Η γενική χημική σύνθεση των ιοντικών υγρών είναι εκπληκτικά συνεπής, αν και η σύνθεση και οι ιδιότητες (φυσικές και χημικές) καθενός από αυτά διαφέρουν σημαντικά. Τα περισσότερα έχουν ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλά και γνωστά πιθανά κατιόντα και ανιόντα, ο δυνητικός αριθμός των ILs είναι τεράστιος. Η ανακάλυψη ενός IL είναι σχετικά εύκολη, αλλά ο καθορισμός της χρησιμότητάς του ως διαλύτη απαιτεί μια περισσότερη ουσιαστική επένδυση στον προσδιορισμό των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων. Το ιδανικό θα ήταν μια μέθοδος για τη σύνθεση ενός ιοντικού υγρού με ένα καθορισμένο σύνολο ιδιοτήτων. Αυτός είναι ένας σημαντικός στόχος που προϋποθέτει την καλύτερη κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων και την ανάπτυξη καλύτερων υπολογιστικών εργαλείων.

Η θερμοκρασία τήξης πολλών ιοντικών υγρών μπορεί να είναι προβληματική, δεδομένου ότι τα τελευταία έχουν "κακή" φήμη ως υλικά που σχηματίζουν υαλώδεις μάζες. Είναι σύνηθες να εργάζεται κάποιος με ένα καινούριο IL για εβδομάδες ή μήνες για να βρει τελικά κάποια στιγμή μια ανεπιθύμητη κρυστάλλωση. Το βασικό τους χαρακτηριστικό είναι ότι έχουν μια κοινή ιδιότητα με τα κλασικά τηγμένα άλατα: ένα μεγάλο εύρος υγρής φάσης (απόσταση μεταξύ θερμοκρασίας τήξης και θερμοκρασίας βρασμού). Κανένας μοριακός διαλύτης δεν μπορεί να πετύχει κάτι τέτοιο, εκτός ίσως από κάποια υγρά πολυμερή. Εκεί που διαφέρουν με τα κοινά άλατα είναι ότι το εύρος της υγρής φάσης είναι σε χαμηλότερες τιμές της θερμοκρασιακής κλίμακας.

Μπορεί να φαίνεται ότι η διαφορά μεταξύ ιοντικών υγρών και τηγμένων αλάτων είναι απλά θέμα θερμοκρασιακών βαθμών. Ωστόσο, οι πρακτικές διαφορές είναι επαρκείς για να δικαιολογήσουν την ξεχωριστή θέση των αλάτων που είναι υγρά σε θερμοκρασίες δωματίου. Μπορούν δηλαδή στην πράξη να αντιμετωπίζονται ως απλοί διαλύτες. Υπάρχουν επίσης ορισμένα θεμελιώδη χαρακτηριστικά όπως οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος που δεν παρατηρούνται σε τηγμένα άλατα υψηλότερης θερμοκρασίας τήξης. Συνώνυμα στη βιβλιογραφία που αναφέρονται στα ILs είναι: τηγμένο άλας θερμοκρασίας δωματίου, τηγμένο άλας θερμοκρασίας περιβάλλοντος, υγρά οργανικά άλατα.

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να θεωρηθούν ως μια νέα και αξιοσημείωτη κατηγορία διαλυτών. Είναι απόλυτα σαφές πως οτιδήποτε είναι τα ILs, υπήρξε μια έκρηξη ενδιαφέροντος σε αυτά. Καταχωρήσεις σε περιλήψεις (abstracts) ήταν σταθερές για περίπου 20 χρόνια μέχρι το 1995,

αλλά αυξήθηκαν πάνω από 300 το 2001. Το αυξημένο ενδιαφέρον οφείλετε σαφώς στην συνειδητοποίηση ότι αυτά τα υλικά, που προηγουμένως χρησιμοποιούνταν για εξειδικευμένες ηλεκτροχημικές εφαρμογές, μπορούν να έχουν μεγαλύτερη χρησιμότητα ως διαλύτες.



Διάγραμμα 1.1: Αύξηση στις εκδόσεις σχετικά με τα ιοντικά υγρά, όπως προσδιορίστηκαν με τη χρήση του Scopus. [τίτλοι και λέξεις-κλειδιά "ionic liquid(s)"]

Υπάρχουν πολλά συνώνυμα που χρησιμοποιούνται για τα ιοντικά υγρά, γεγονός που μπορεί να περιπλέξει την αναζήτηση στη βιβλιογραφία. "Τηγμένα άλατα" είναι η πιο κοινή και ευρεία εφαρμογή όρου για ιοντικές ενώσεις σε υγρή κατάσταση. Ο όρος "ιοντικά υγρά" χρησιμοποιήθηκε επίσης για να σημαίνει "τηγμένο άλας" πολύ πριν υπάρξει μεγάλη βιβλιογραφία σχετικά με άλατα χαμηλής θερμοκρασίας τήξης.

Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών και η σχετική ευκολία με την οποία οι ιδιότητες μπορούν να τελειοποιηθούν από την τροποποίηση των κατιονικών και ανιονικών μονάδων που τα συνθέτουν, έχουν οδηγήσει σε έντονο ενδιαφέρον για τη χρήση τους ως εναλλακτικούς διαλύτες προς τους συμβατικούς βιομηχανικούς οργανικούς διαλύτες σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σύνθεσης, κατάλυσης και ηλεκτροχημείας [2].

1.2 Ιοντικά υγρά ως εναλλακτικοί βιομηχανικοί διαλύτες

Η υγρή εκχύλιση συνεχίζει να αποτελεί μια τεχνική διαχωρισμού με μεγάλη σημασία τόσο στους διαχωρισμούς μεταλλικών ιόντων και στην ανίχνευση σε βιολογικές αναλύσεις, καθώς και στο διαχωρισμό εμπορικής/βιομηχανικής κλίμακας μιας ποικιλίας υλικών [2]. Η εκχύλιση με διαλύτη προσφέρει μια σειρά από πλεονεκτήματα έναντι των ανταγωνιστικών τεχνικών, μεταξύ των οποίων:

- δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας
- χρήση απλού εξοπλισμού και μικρών ποσοτήτων διαλύτη
- επίτευξη μεγάλης ανάκτησης στο εκχύλισμα

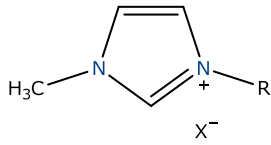
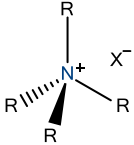
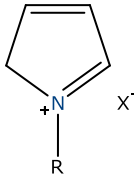
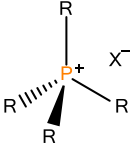
Τα πλεονεκτήματα αυτά, σε συνδυασμό με την ευελιξία της χημείας που χαρακτηρίζει τη διεργασία της εκχύλισης (φύση και συγκέντρωση του διαλύτη, σύνθεση υδατικής φάσης, κλπ.) και ταυτόχρονα της προσαρμοστικότητας των διαχωρισμών, ευθύνονται για την ολοένα και μεγαλύτερη δημοτικότητα της μεθόδου. Όπως συνηθίζεται όμως, η υγρή εκχύλιση περιλαμβάνει διαλύτες αδιάλυτους στο νερό, πολλοί από τους οποίους είναι τοξικοί, εύφλεκτοι ή πτητικοί.

Δεδομένης της αύξησης του κόστους για την τελική διάθεσή τους και την αυξανόμενη συνειδητοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με τη χρήση τους, είναι σαφές ότι είναι επιθυμητή η αντικατάσταση των διαλυτών αυτών με λιγότερο επιβλαβείς εναλλακτικές λύσεις. Πρόσφατα έχει υπάρξει αυξανόμενη έμφαση στην ανάπτυξη ευνοϊκών προς το περιβάλλον διεργασιών διαχωρισμού, τόσο ως αυτοσκοπός όσο και σε συνδυασμό με το σχεδιασμό "πράσινων" διεργασιών παραγωγής. Μια σημαντική πτυχή αυτής της προσπάθειας να επινοηθούν "πράσινοι" διαχωρισμοί, είναι στην πραγματικότητα ο προσδιορισμός, ο χαρακτηρισμός και η εφαρμογή νέων διαλυτών που παρουσιάζουν μερικά ή και κανένα από τα μειονεκτήματα των παραδοσιακών οργανικών διαλυτών.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον μεταξύ των τελευταίων εναλλακτικών διαλυτών παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά, που αποτελούνται συνήθως από ογκώδη ασύμμετρα οργανικά κατιόντα σε συνδυασμό με οποιαδήποτε, από μια ευρεία ποικιλία, αντισταθμιστικά ανιόντα. Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν διάφορες ιδιότητες που τα καθιστούν ελκυστικά ως πιθανή βάση για τη βελτίωση διεργασιών εκχύλισης, όπως:

- μεγάλο εύρος υγρής φάσης και καλή θερμική σταθερότητα
- δυνατότητα διαλυτοποίησης ενός ευρέος φάσματος ουσιών
- σχεδόν απουσία τάσης ατμών (επικράτηση ισχυρών δυνάμεων Coulomb στο υγρό)
- εξαιρετικός βαθμός προσαρμοστικότητας (μεγάλο εύρος ιδιοτήτων)

Πίνακας 1.1: Αντιπροσωπευτικά ιοντικά υγρά [2].

Άλας N,N'-διαλκυλιμιδαζολίου	Άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου	Άλας N-αλκυλοπυριδινίου	Άλας αλκυλοφωσφονίου
			
όπου X ⁻ = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , NTf ₂ ⁻ , κλπ.			

Αν και η ύπαρξη των ιοντικών αλάτων που είναι υγρά σε μέτρια θερμοκρασία (ακόμα και δωματίου) ήταν γνωστή από το 1914, δεν ήταν παρά στις αρχές της δεκαετίας του 1990, όταν

το έργο των Wilkes και Zaworotko οδήγησε στα πρώτα σταθερά σε αέρα και νερό ILs, όπου και το πεδίο άνησε. Το 1998, ο Rogers και οι συνεργάτες του πρότειναν ότι τα ιοντικά υγρά μπορεί να είναι κατάλληλα ως η βάση για καινοτόμα συστήματα υγρής εκχύλισης. Απέδειξε ότι μια ποικιλία από ιοντιζόμενα και μη-ιοντιζόμενα υποκατεστημένα αρυλικά μόρια μεταφέρονται στο [BMIM][PF₆] από το νερό, με λόγους κατανομής 1000 ή και περισσότερο σε μερικές περιπτώσεις (π.χ. 4,4'-διχλωροδιφενύλιο). Η κατανομή αυτή βρέθηκε να είναι αντίστοιχη με τις παρατηρούμενες στα συστήματα των ίδιων ουσιών σε συμβατικό διάλυμα νερό/οκτανόλη. Επιπλέον, για ιοντιζόμενες διαλυμένες ουσίες, ο συντελεστής κατανομής των μη-ιοντισμένων μορφών βρέθηκε να υπερβαίνει αυτόν από τις ανιονικές (π.χ. βενζοϊκό οξύ) ή κατιονικές (π.χ. ανιλίνη) μορφές των συμβατικών διαλυτών. Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 1.2**) γίνεται σύγκριση των ιοντικών υγρών με τους κλασικούς οργανικούς διαλύτες για υπογραμμιστούν τα προτερήματά τους και να ληφθούν υπόψη σημεία στα οποία τυχόν υστερούν.

Πίνακας 1.2: Σύγκριση οργανικών διαλυτών με ιοντικά υγρά [3].

Ιδιότητα	Οργανικοί διαλύτες	Ιοντικά υγρά
Πλήθος	>1 000	>1 000 000
Εφαρμοστικότητα	απλή λειτουργία	πολλαπλή λειτουργία
Καταλυτική ικανότητα	σπάνια	συνήθης και προσαρμόσιμη
Χειρομορφία	σπάνια	συνήθης και προσαρμόσιμη
Τάση ατμών	υπακούουν στην εξίσωση Clausius-Clapeyron	αμελητέα τάση ατμών σε κανονικές συνθήκες
Ευφλεκτότητα	συνήθως εύφλεκτοι	συνήθως μη εύφλεκτα
Διαλυτική ικανότητα	ασθενής	ισχυρή
Πολικότητα	συμβατικές θεωρίες πολικότητας	θεωρίες υπό αμφισβήτηση
Προσαρμοστικότητα	περιορισμένο εύρος διαθέσιμων διαλυτών	πρακτικά απεριόριστο εύρος, διαλύτες σχεδιασμού (designer solvents)
Κόστος	συνήθως χαμηλό	τυπικά 2-100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ανακυκλωσιμότητα	ως απαίτηση "πράσινου" χαρακτήρα	ως απαίτηση οικονομίας
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40 000
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

1.3 Εφαρμογές ιοντικών υγρών

Στη συνέχεια αναλύεται ένας μικρός αριθμός εφαρμογών ιοντικών υγρών με σκοπό την αποτύπωση της ευελιξίας τους ως διαλύτες σε διαφορετικού τύπου επιστημονικά πεδία.

1.3.1 Διεργασίες πολυμερισμού

Η διαθεσιμότητα των σταθερών κατά την υδρόλυση και χημικά αδρανών ιοντικών υγρών αποτέλεσε το έναυσμα για την αύξηση του ενδιαφέροντος σχετικά με την εφαρμογή τους σε διεργασίες πολυμερισμού [4,5]. Τα πιο συχνά που χρησιμοποιούνται έχουν κατιόντα 1-μεθυλο-3-βουτυλ (ή -3-αίθυλ) ιμιδαζόλιο και ανιόντα [PF₆]⁻ και [BF₄]⁻. Παρά την υψηλή πολικότητα των

ILs, που τα καθιστά δυνητικούς διαλύτες σε διεργασίες ιοντικού πολυμερισμού, η έρευνα μέχρι τώρα έχει κυρίως επικεντρωθεί στις διεργασίες πολυμερισμού μέσω ριζών, συμπεριλαμβανομένων και συνθηκών ζωντανών πολυμερών και ελεγχόμενου πολυμερισμού. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως αύξηση του σταθερού ρυθμού πολυμερισμού και μείωση της σταθεράς τερματισμού με αποτέλεσμα τον καλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού. Παραδείγματα άλλων συστημάτων πολυμερισμού έχουν μελετηθεί, είναι όμως προς το παρόν δύσκολο να προβλεφθεί αν οι εφαρμογές τους θα είναι πιο γενικές ή περιορισμένες μόνο σε ορισμένες εξειδικευμένες εφαρμογές.

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης ως πρόσθετα για τα πολυμερή (πλαστικοποιητές, συστατικά πολυμερών ηλεκτρολυτών, πορογονικούς παράγοντες). Πιο πρόσφατα μελετώνται οι ιδιότητες πολυμερών που έχουν χημικά δεσμευμένα ILs (πολυμερή ιοντικά υγρά) και διερευνώνται οι πιθανότητες εφαρμογών τους. Παρά τη βελτίωση των μεθόδων σύνθεσης και την εμπορική διαθεσιμότητα των ILs, αυτά εξακολουθούν να είναι ακριβότερα από τους τυπικούς οργανικούς διαλύτες. Ως εκ τούτου, η εφαρμογή των ILs ως διαλύτες για διεργασίες πολυμερισμού είναι δικαιολογημένη μόνο αν, λόγω των ειδικών ιδιοτήτων τους, αναμένονται ειδικές επιδράσεις στο πολυμερές που θα ήταν δύσκολο να επιτευχθούν με συμβατικούς διαλύτες. Η "πράσινη" πτυχή των ILs συχνά υπερεκτιμάται, διότι προς το παρόν είναι δύσκολο να υποθεθεί η εφαρμογή των ILs ως διαλύτες σε βιομηχανικές διεργασίες πολυμερισμού μεγάλης κλίμακας.

Η καλή θερμική σταθερότητα και η μη-πτητικότητα μπορούν να προσφέρουν κάποια πλεονεκτήματα για τις διεργασίες απομάκρυνσης των παραπροϊόντων σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. πολυσυμπύκνωση). Μια άλλη ιδιότητά τους είναι η ικανότητα να διαλύουν πολλές ανόργανες και οργανομεταλλικές ενώσεις, που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε διεργασίες πολυμερισμού. Τα πλεονεκτήματα χρήσης των ιοντικών υγρών στον πολυμερισμό είναι ότι:

- ο πολυμερισμός μπορεί να διεξαχθεί υπό ομογενείς συνθήκες που διαφορετικά θα ήταν δύσκολο να επιτευχθούν (π.χ. διαλυτότητα καταλυτών πολυμερισμού σε ILs)
- υπάρχει δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίηση των διαλυμάτων των καταλυτών σε ILs, ιδιαίτερα σημαντικό όταν χρησιμοποιούνται ακριβοί καταλύτες (π.χ. με βάση ευγενή μέταλλα)

Η υψηλή πυκνότητα φορτίου στα ιοντικά υγρά, η ύπαρξη υδρόφοβων (μεγαλύτερες αλκυλικές αλυσίδες) και υδρόφιλων (ιοντικές ομάδες) περιοχών στην κύρια μάζα τους, η δυνατότητα ορισμένων (π.χ. χλωριούχο 1-αλκυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο) να διασπούν τους δεσμούς υδρογόνου και οι ειδικές αλληλεπιδράσεις των κατιονικών και ανιονικών τμημάτων με τα αυξανόμενα μονομερή μπορεί να οδηγήσουν σε αποτελέσματα που δεν εμφανίζονται σε διαλύματα τυπικών οργανικών διαλυτών.

1.3.2 Κατάλυση αντιδράσεων σύνθεσης

Τα ιοντικά υγρά συνδυάζουν δύο ιδιότητες μεγάλης αξίας, δηλαδή διαλυτική ικανότητα και καταλυτική δράση [6,7]. Θεωρούνται διαλύτες σχεδιασμού (designer solvents) αφού η διαλυτική τους ικανότητα μπορεί να μεταβληθεί με τη χρήση κατάλληλων κατιόντων και ανιόντων, ανάλογα με τις απαιτήσεις της αντίδρασης. Έτσι, χρησιμοποιούνται ευρέως ως διαλύτες και συνδιαλύτες για χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις, καθώς η κακή διαλυτότητα ορισμένων οργανικών υποστρωμάτων στο νερό οδηγούν σε χαμηλούς ρυθμούς αντίδρασης.

Τα ιοντικά υγρά με καταλυτική δράση ονομάζονται ιοντικά υγρά ειδικού στόχου (task-specific ILs - TSILs). Τα TSILs σχεδιάζονται από την πρόσδεση λειτουργικών ομάδων σε ένα ή και στα δύο ιόντα. Βασικά και όξινα ILs έχουν χρησιμοποιηθεί για διάφορες οργανικές αντιδράσεις όπως είναι η εστεροποίηση, η μετεστεροποίηση, η αναδιάταξη Pinacol (μετατροπή 1,2-διόλης σε καρβονυλική ένωση), η αντίδραση Biginelli (σύνθεση διυδροπυριμιδινόνων - χρήση από φαρμακοβιομηχανίες ως εμπόδια στα κανάλια ασβεστίου) και η συμπύκνωση Knoevenagel (τροποποίηση της αλδολικής συμπύκνωσης - σχηματισμός β-υδροξυαλδεΐδης ή β-υδροξυκετόνης). Πιο πρόσφατα, όξινα ιοντικά υγρά έχουν χρησιμοποιηθεί για ακετυλιώσεις, αιθεροποιήσεις και αντιδράσεις συμπύκνωσης. Αναφέρεται ότι στη βιομηχανία οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται με KOH, NaOH και Ca(OH)₂. Η αλδολική συμπύκνωση οδηγεί σε β-υδροξυκετόνες, που αποτελούν δομικές μονάδες διολών, αμινο-αλκοολών, λακτονών και πολυακετιδίων, γνωστά για την υψηλή βιολογική τους δραστηριότητα.

Αν και θεωρούνται "πράσινα" αντιδραστήρια, πρόσφατες έρευνες έδειξαν τοξικότητα και οικολογικές επιπτώσεις. Η χρήση καταλυτικού (περιορισμένου) ποσού ορισμένων ιοντικών υγρών μπορεί να μειώσει σημαντικά τον κίνδυνο των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Τα όξινα και βασικά ILs χρησιμοποιούνται σε διάφορα σημεία στην οργανική σύνθεση.

Πολλές από τις μελέτες έχουν σημαντικές εμπορικές εφαρμογές, αλλά οι θεμελιώδεις μελέτες σχετικά με τη σχέση μεταξύ ιδιοτήτων ILs και βελτιωμένης απόδοσης είναι σπάνιες. Για παράδειγμα πολλές μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης, η μετατροπή, η εκλεκτικότητα είναι ενισχυμένες σε διαφορετικό βαθμό, αλλά ο λόγος, γιατί δηλαδή τα ILs εμφανίζουν υψηλότερη αποδοτικότητα/εκλεκτικότητα εξακολουθεί να είναι ένα ανοικτό ερώτημα.

1.3.3 Ασύμμετρη σύνθεση

Τα ιοντικά υγρά βρήκαν γρήγορα μια θέση ως πολύτιμα υποκατάστατα πολλών πτητικών διαλυτών [8]. Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους έγινε σύντομα προφανές ότι είναι κάτι παραπάνω από νέοι διαλύτες. Όσον αφορά στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ILs, αυτές έχουν διαφορετική θερμοδυναμική και κινητική συμπεριφορά, γεγονός που οδηγεί συχνά σε βελτίωση της απόδοσης της διεργασίας. Έχουν ήδη αποδειχθεί καλύτερη επιλεκτικότητα ή/ και βαθμός μετατροπής. Επιπλέον, τα ILs επιτρέπουν την ενίσχυση της σταθερότητας των οργανομεταλλικών ενώσεων και βιοκαταλυτών, την εύκολη ανάκτηση των προϊόντων καθώς και

την ενδεχόμενη ανακύκλωση ομογενών καταλυτών. Από αυτά τα πρόσθετα οφέλη, είναι λογικό να αναμένεται ότι μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη ασύμμετρη σύνθεση, ένα από τα κύρια ζητήματα για τη βιομηχανία και τον ακαδημαϊκό χώρο. Παραδόξως, μόλις πολύ πρόσφατα επικεντρώθηκε πραγματικά η προσοχή στην εφαρμογή των ιοντικών υγρών ως μέσα αντίδρασης για εναντιοεκλεκτικές διεργασίες.

Τρεις διαφορετικές στρατηγικές μπορούν να οραματιστούν μια ασύμμετρη αντίδραση με ιοντικά υγρά:

1. η χειρομορφία μπορεί να προκύψει από ένα χειρόμορφο υπόστρωμα ή αντιδραστήριο και το IL χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει το εχθρικό περιβάλλον του οργανικού διαλύτη
2. η χειρομορφία μπορεί να προκύψει από τον καταλύτη (μέταλλο μετάπτωσης ή βιοκαταλύτη) και το IL χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση ή/και να επιτρέψει την ανάκτηση του χειρόμορφου καταλύτη
3. η χειρόμορφη διάκριση προωθείται από το ίδιο το IL (χειρόμορφο) που ενεργεί ως χειρόμορφος προωθητής

Ακόμα, και αν στη ασύμμετρη σύνθεση τα ιοντικά υγρά είναι ακόμα σε προκαταρκτικό στάδιο, οι δυνατότητές τους αποτέλεσαν το αντικείμενο της πρόσφατης έρευνας και τα αποτελέσματα είναι συχνά πολύ υποσχόμενα, αν όχι συναρπαστικά.

1.3.4 Μετρήσεις θερμικού φακού

Η έρευνα στη χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες για μετρήσεις θερμικού φακού (thermal lens measurements - αναλυτική μέθοδος για ανίχνευση ιχνών χημικών ουσιών σε δείγμα) έχει οδηγήσει στη διαπίστωση ότι αυτά προσφέρουν ένα καλύτερο μέσο από το νερό για τη μέτρηση [9]. Συγκεκριμένα, όχι μόνο προσφέρουν τουλάχιστον 20 φορές μεγαλύτερη ευαισθησία, αλλά η ενίσχυση αυτή μπορεί να προσαρμόζεται κατάλληλα τροποποιώντας είτε το κατιόν είτε το ανιόν. Για παράδειγμα η ευαισθησία στο [BMIM][Tf₂N] είναι 26 φορές μεγαλύτερη από ότι στο νερό και μπορεί να αυξηθεί έως και 31 φορές στο [BMIM][PF₆] ή και 35 φορές στο [OMIM][Tf₂N]. Στην πραγματικότητα, η ευαισθησία των μετρήσεων θερμικού φακού στα ιοντικά υγρά είναι συγκρίσιμη με εκείνη σε οργανικούς πτητικούς διαλύτες, όπως το βενζόλιο, ο τετραχλωράνθρακας ή το εξάνιο. Ωστόσο, τα ILs είναι πιο επιθυμητά λόγω της έλλειψης σχεδόν τάσης ατμών. Επιπλέον, πρόσθετη ενίσχυση (έως και 42 φορές υψηλότερη από ότι στο νερό) μπορεί να επιτευχθεί με απλή προσθήκη τασιενεργών ουσιών στα ILs.

Η παρατηρούμενη αύξηση ευαισθησίας είναι αποτέλεσμα των καλύτερων θερμοοπτικών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών. Αυτό οφείλεται στη σημαντική αύξηση του συντελεστή διάθλασης. Τα ILs μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και για άλλες φωτοθερμικές ή φωτοακουστικές τεχνικές. Εξίσου σημαντικό είναι ότι η παραπάνω τεχνική μπορεί να προσφέρει ένα μοναδικό μέσο για τον προσδιορισμό των θερμοοπτικών και θερμοκοφυσικών ιδιοτήτων των ILs (π.χ.

θερμική αγωγιμότητα, θερμική διαχυτότητα, θερμοκρασίες μετάβασης φάσης), είδος δεδομένων που σήμερα λείπει, είναι όμως εξαιρετικής σημασίας για την εφαρμογή των ILs ως διαλύτες σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες.

1.3.5 Βιοκαταλυτική σύνθεση

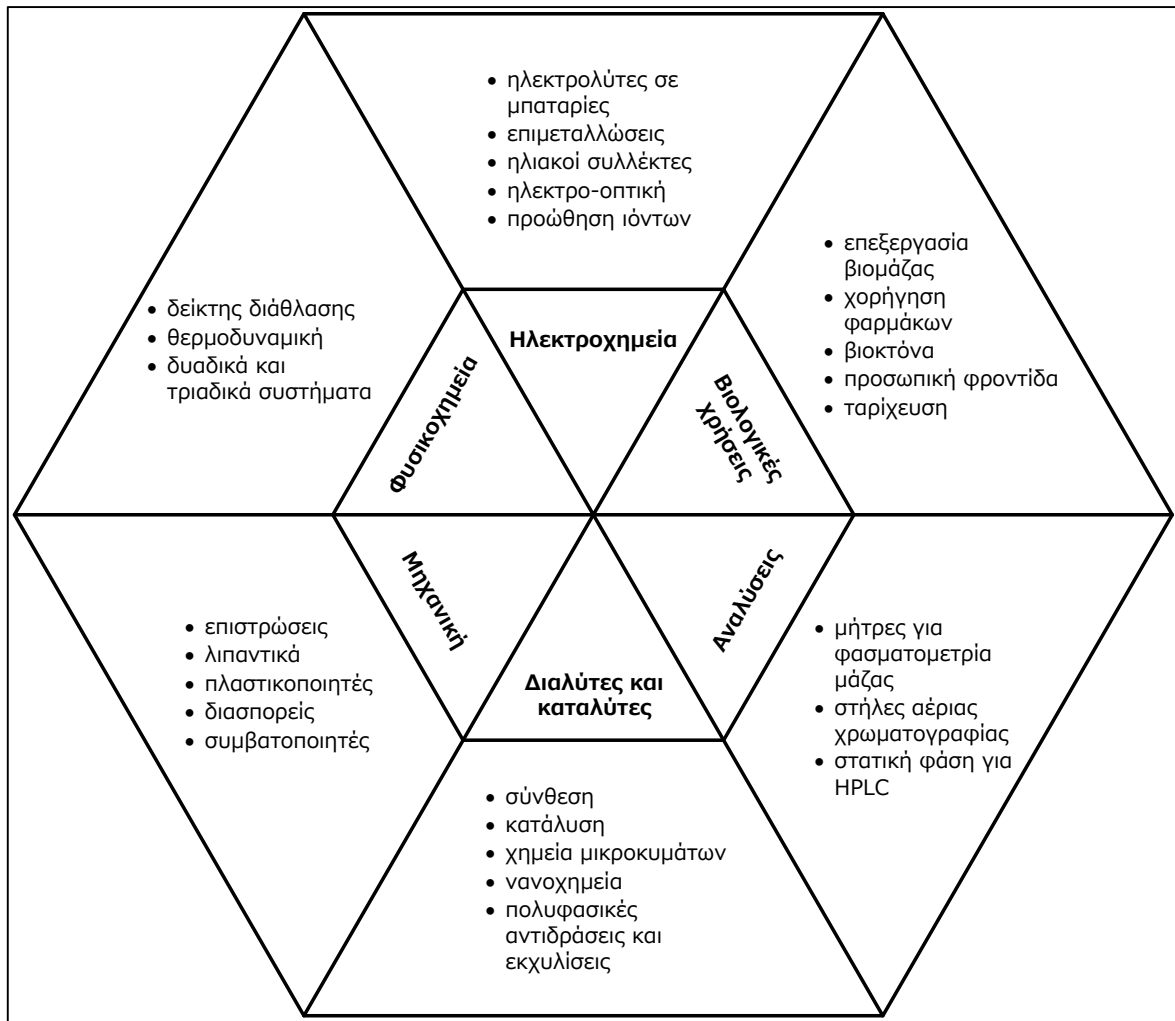
Η βιοκαταλυτική σύνθεση φαρμακευτικών, γεωργικών, και θρεπτικών ενδιάμεσων εναντιομερών ουσιών προσελκύει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια [10]. Η βιοκατάλυση με ολόκληρα κύτταρα μπορεί να πρέπει να διακοπεί σε ενδιάμεσα προϊόντα και τα αρχικά αντιδρώντα είναι ελάχιστα διαλυτά στο υδατικό μέσο αντίδρασης ή/και έχουν τοξική επίδραση στους βιοκαταλύτες (κυτταρικά ένζυμα). Έχουν αναπτυχθεί πολυφασικές διεργασίες σε μια προσπάθεια να αποκατασταθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας σε μια τέτοια περίπτωση, αλλά χρησιμοποιούνται συχνά οργανικοί διαλύτες που ενδέχεται να βλάψουν τα ίδια τα μικροβιακά κύτταρα. Επιπλέον είναι εκρηκτικοί και επιβλαβείς για το περιβάλλον. Όλα αυτά τονίζουν την ανάγκη για εναλλακτικούς διαλύτες.

Τα ιοντικά υγρά είναι μια πολλά υποσχόμενη νέα τάξη διαλυτών, δεδομένου ότι είναι μη-πηκτικά, μη-εφλεκτά και διαλύουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ενώσεων. Εκτός από πολλαπλά ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε απομονωμένη ενζυμική κατάλυση όπως η αύξηση της εναντιοεκλεκτικότητας και της σταθερότητας, τα ιοντικά υγρά έδειξαν να είναι βιοσυμβατοί διαλύτες που υποστηρίζουν μια υψηλά αποδοτική διεργασία βιοκατάλυσης με ολόκληρα κύτταρα σε ένα διφασικό σύστημα νερού-IL. Η χρήση ILs ως "αποθήκες" υποστρώματος και παράγοντα *in situ* εκχύλισης για τη ασύμμετρη αναγωγή διάφορων κετονών οδήγησε σε μια αύξηση της απόδοσης μικρότερης από 50% σε 80-90% σε μια απλή διεργασία διαλείποντος έργου. Μπορούν να επιτευχθούν καλές ταχύτητες μεταφοράς μάζας παρά το σχετικά υψηλό ιξώδες των ILs.

Σε αντίθεση με τους οργανικούς διαλύτες, τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν δε θέτουν σε κίνδυνο την ακεραιότητα της μεμβράνης του κεφίρ (σύνθετο συμβιωτικό μίγμα μικροοργανισμών) *Lactobacillus* και δεν έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις στις μεμβράνες των κυττάρων της *Escherichia Coli* ή του *Saccharomyces Cerevisiae*. Επιπλέον ήταν σε θέση να μειώσουν την τοξικότητα του υποστρώματος και του προϊόντος κατά τη διάρκεια της αναγωγής της προχειρικής κετόνης. Κατά συνέπεια, η απόδοση και η εναντιομερής υπεροχή της διεργασίας μπορεί να αυξηθεί χωρίς την προσθήκη εξωτερικού συμπαραγόντα.

1.3.6 Σύνοψη βιομηχανικών εφαρμογών ιοντικών υγρών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται επιγραμματικά οι χρήσεις ιοντικών υγρών που προβλέπονται για το μέλλον της βιομηχανίας (**Σχήμα 1.1**) και συγκεντρώνονται οι διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται από διάφορες εταιρίες (**Πίνακας 1.3**).



Σχήμα 1.1: Εικαζόμενες μελλοντικές εφαρμογές ιοντικών υγρών [3].

Πίνακας 1.3: Τομείς χρήσης ιοντικών υγρών σε διάφορες βιομηχανίες [3].

Εταιρία	Χρήση
BASF	απομάκρυνση παραπροϊόντων παραγωγής πρόδρομων φωτοεκκινητικών αλκοξυ-φαι- νυλο-φωσφωτών* διάσπαση αζεότροπων (αιθανόλης/νερού, THF/νερού) υδροχλώριο ILs ως υποκατάστατο φωσγενίου διάλυση κυτταρίνης επιστρώσεις με αλουμίνιο σε φιλμ
Eastman Chemical	ισομερισμός 3,4 εποξυ-βουτ-1-ενίου και του 2,5-διυδροφουρανίου*
Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου IFP	διμερισμός αλκενίων*
Degussa	υδροπυριτιλίωση πρόσθετα βαφών μπαταρίες με ιόντα Li δέσμευση αέριων προϊόντων
Central Class Co	παραγωγή φαρμακευτικών μέσων*
IoLiTec	καθαρισμός επιφανειών μεγάλης αξίας και ευαισθησίας επικάλυψη εμφυτευμάτων ανάλυση τροφίμων αισθητήρες και αντλίες θερμότητας ηλιακές κυψέλες (DSSCs) υλικά αλλαγής φάσης (PCMs)
SaSOL	μετάθεση και τριμερισμός ολεφινών
BP	διύλιση επεξεργασία πετρελαίου* παραγωγή πετροχημικών
Exxon Mobil	διφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση ηλεκτροχημική οξειδωση θειικών ενώσεων σε νάφθα καταλυόμενη υδροφορμυλίωση αλδολικές συμπυκνώσεις
Chevron και Chevron Philips	διυλιστηριακές αλκυλιώσεις ολιγομερισμοί γαλακτοματοποιήσεις υδροεπεξεργασία αλκενίων απομάκρυνση CO ₂ από ρεύματα αερίων
PetroChina	ιοντοαλκυλίωση ισοβουτανίου**
Eli Lilly	απομεθυλίωση αρυλο-αιθέρα για παραγωγή φαινόλης
Pionics	μπαταρίες Li
Scionix (πανεπιστημιακή ομάδα)	ηλεκτρόλυση**
Linde	συμπύεση αερίων σε σταθερή θερμοκρασία και υψηλή πίεση

* διεργασία βιομηχανικής κλίμακας

** διεργασία πιλοτικής κλίμακας

1.4 Διεργασίες διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων

Αζεοτροπικά μίγματα ονομάζονται τα μη ιδανικά μίγματα τα οποία σε κάποια αναλογία των συστατικών τους τόσο η σύσταση του υγρού όσο και των ατμών είναι η ίδια. Η αναλογία αυτή ονομάζεται αζεοτροπική [11]. Το όνομα αυτό έχει δοθεί γιατί κατά το βρασμό δε μεταβάλλεται το σημείο βρασμού τους. Παρόλα αυτά αποτελούν μίγματα και όχι καθαρές ενώσεις, αφού με την αλλαγή της πίεσης παρατηρείται μεταβολή της αζεοτροπικής αναλογίας. Τα μίγματα αυτά δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν με τη διεργασία της απλής απόσταξης.

1.4.1 Εκχυλιστική απόσταξη

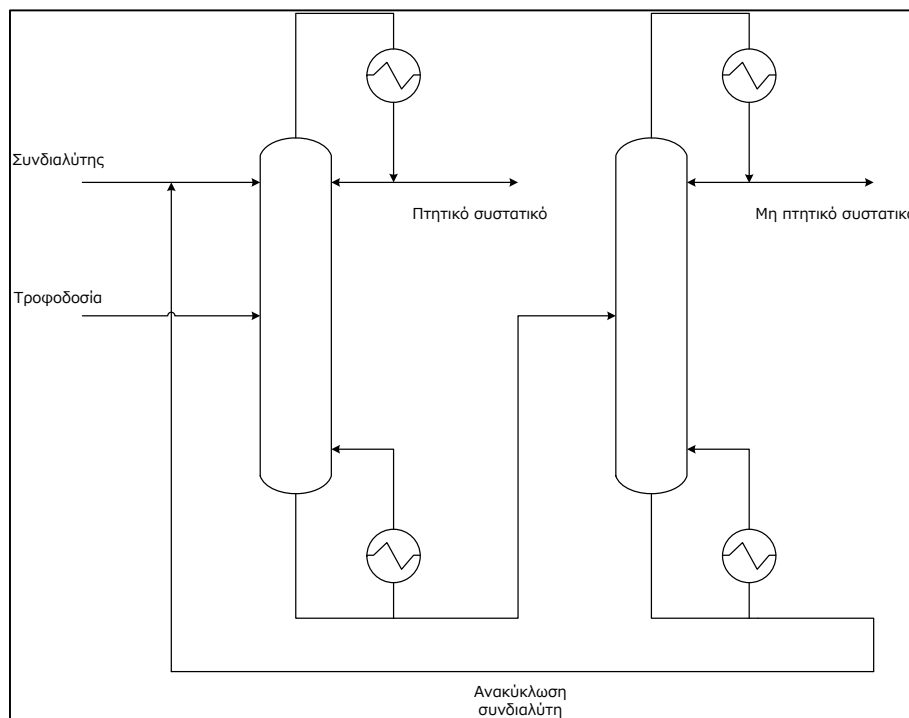
Η εκχυλιστική απόσταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των συστατικών ενός αζεοτροπικού μίγματος με την προσθήκη ενός διαλύτη (συνδιαλύτης), ο οποίος τροποποιεί τη σχετική πτητικότητα των συστατικών του μίγματος και οδηγεί ακόμα και στη διάσπαση του αζεοτροπικού σημείου [12,13]. Ο επιλεγμένος συνδιαλύτης πρέπει να είναι αναμίξιμος και να μη σχηματίζει αζεότροπα με τα συστατικά του μίγματος καθώς και να έχει υψηλό σημείο βρασμού.

Η τεχνολογία αυτή βρίσκει εφαρμογή στην πετροχημική και χημική βιομηχανία για τη διευκόλυνση του διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων ή μιγμάτων με συστατικά που έχουν κοντινά σημεία βρασμού. Το εκχυλιστικό φαινόμενο παρουσιάζεται επειδή ο συνδιαλύτης τροποποιεί τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των συστατικών του μίγματος στην υγρή φάση. Αυτές οι τροποποιήσεις προκαλούν αλλαγές στην κατανομή των συστατικών κατά μήκος της αποστακτικής στήλης, ώστε η σχετική πτητικότητα του μίγματος να μεταβάλλεται κατά τέτοιο τρόπο που το αζεότροπο να "εξαφανίζεται". Επιτρέπεται έτσι η επίτευξη υψηλότερου βαθμού διαχωρισμού σε κάθε βαθμίδα ισορροπίας υπονοώντας ένα χαμηλότερο αριθμό βαθμίδων, υψηλότερη απόδοση στο διαχωρισμό και χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση. Καθώς ο συνδιαλύτης επιδρά στην υγρή φάση, θα πρέπει να τροφοδοτείται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην κορυφή της στήλης. Με τον τρόπο αυτό μια υψηλή συγκέντρωση του συνδιαλύτη διασφαλίζεται σε όλες τις βαθμίδες αποφεύγοντας την ίδια στιγμή να εξέρχεται από τη στήλη μαζί με το συστατικό χαμηλότερου σημείου βρασμού.

Η βασική διάταξη εκχυλιστικής απόσταξης αποτελείται από δύο στήλες. Ένα αζεοτροπικό μίγμα τροφοδοτείται στην πρώτη στήλη (στήλη εκχυλιστικής απόσταξης). Το μίγμα αυτό έρχεται σε επαφή με τον συνδιαλύτη που καθιστά δυνατή την υπερνίκηση του θερμοδυναμικού περιορισμού του αζεότροπου επιτρέποντας την απομάκρυνση καθαρού συστατικού με τη μεγαλύτερη πτητικότητα στο απόσταγμα. Ο συνδιαλύτης συμπαρασύρει το συστατικό με τη μικρότερη πτητικότητα και το μίγμα εγκαταλείπει τη στήλη από τον πυθμένα. Έπειτα τροφοδοτείται στη δεύτερη στήλη (στήλη ανάκτησης) όπου ο συνδιαλύτης ανακτάται και ανακυκλοφορείται στη

στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Το συστατικό χαμηλότερης πτητικότητας απομακρύνεται από την κορυφή της στήλης ανάκτησης (**Σχήμα 1.2**).

Εάν η τροφοδοσία παρουσιάζει αζεότροπο ελάχιστου σημείου βρασμού, ένας διαλύτης με χαμηλότερη σχετική πτητικότητα από το συστατικό-κλειδί προστίθεται λίγους δίσκους κάτω από την κορυφή ώστε να είναι παρών στο ρευστό που κινείται προς τα κάτω και να χάνεται ελάχιστος στην ατμώδη φάση. Εάν η τροφοδοσία παρουσιάζει αζεότροπο μέγιστου σημείου βρασμού, ο διαλύτης εισέρχεται στη στήλη με την τροφοδοσία.



Σχήμα 1.2: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής εκχυλιστικής απόσταξης [14].

Τα συστατικά της τροφοδοσίας πρέπει να έχουν διαφορετικές χημικές συγγένειες με το διαλύτη ώστε αυτός να καθιστά δυνατό και οικονομικό το διαχωρισμό. Ο διαλύτης δε θα πρέπει να σχηματίζει αζεότροπο με τα συστατικά σε καμία αναλογία. Συνήθως μια μοριακή αναλογία διαλύτη και τροφοδοσίας 1:1 είναι απαραίτητη. Τα ρεύματα πυθμένα επεξεργάζονται για την ανάκτηση του διαλύτη και την ολοκλήρωση του διαχωρισμού της τροφοδοσίας. Το όνομα της εκχυλιστικής απόσταξης εισήχθη από τους Dunn et al. σχετικά με τον εμπορικό διαχωρισμό τολουολίου από ένα μίγμα παραφινών χρησιμοποιώντας φαινόλη ως διαλύτη.

Εκχυλιστική απόσταξη με υγρό συνδιαλύτη

Αρκετοί υγροί διαλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί για παραγωγή άνυδρης αιθανόλης, όπως αιθυλενογλυκόλη, διαιθυλαιθέρας, τολουόλιο και φουρφουράλη [15]. Η εκχυλιστική απόσταξη με αιθυλενογλυκόλη οδηγεί σε υψηλής ποιότητας προϊόν και καταλληλότητα για μεγάλης κλίμακας παραγωγής, με λιγότερη ποσότητα συνδιαλύτη που καταλήγει στην ατμώδη φάση και χα-

μηλότερη κατανάλωσή του. Παρόλα αυτά ο λόγος διαλύτη προς τροφοδοσία είναι πολύ μεγάλος συνήθως 5:1. Λόγω της μεγάλης ποσότητας του διαλύτη η πρόσθετη κατανάλωση ενέργειας είναι υψηλή. Την ίδια στιγμή το μεγάλο φορτίο της υγρής φάσης και η χαμηλή απόδοση των βαθμίδων αυξάνει τον αριθμό των τελευταίων και αντισταθμίζει την αύξηση της σχετικής πτητικότητας (που αρχικά θα μειώναν τον αριθμό των βαθμίδων).

Ο συνδιαλύτης είναι ειδικός για κάθε μίγμα. Δεν υπάρχουν "καθολικοί" συνδιαλύτες. Επειδή η επιλογή του καθορίζει την αλληλουχία διαχωρισμού (αριθμός και σειρά αποστακτικών στηλών, δοχεία απόχυσης, τρόπος σύνδεσης) και ως εκ τούτου τα οικονομικά της διεργασίας, είναι ένα κρίσιμο στάδιο στη σύλληψη των διεργασιών εκχυλιστικής/αζεοτροπικής απόσταξης. Συχνά επιλέγονται με βάση προηγούμενη εμπειρία με την ίδια ή παρόμοια διεργασία. Αυτή η προσέγγιση όμως σπάνια εντοπίζει καινοτόμους συνδιαλύτες.

Εκχυλιστική απόσταξη με διαλυτό άλας

Ένα κύριο μειονέκτημα με τη συμβατική εκχυλιστική απόσταξη έγκειται στην αναγκαιότητα ανακυκλοφορίας μεγάλων ποσοτήτων συνδιαλύτη και τυπικά συνεπάγονται αυξημένο ενεργειακό κόστος τόσο στην ίδια τη στήλη όσο και στη λειτουργία ανάκτησης συνδιαλύτη [13,16]. Για το λόγο αυτό αρκετά άλατα έχουν προταθεί για την εκχυλιστική απόσταξη του συστήματος αιθανόλης/νερού, όπως το χλωριούχο ασβέστιο, το χλωριούχο κοβάλτιο (II), ο χλωριούχος χαλκός, το χλωριούχο νικέλιο (II), το βρωμιούχο στρόντιο, το οξικό νάτριο και κάλιο, το ιωδικό νάτριο και κάλιο, ο χλωριούχος υδράργυρος και το χλωριούχο λίθο. Η χρήση των αλάτων για τη διάσπαση του αζεότροπου αιθανόλης/νερού για τη βιομηχανική παραγωγή αιθανόλης από αραιά διαλύματα χρονολογείται στις ευρεσιτεχνίες που κατατέθηκαν την περίοδο 1932-1934 και αποτέλεσαν τη βάση για την υλοποίηση της διεργασίας ΗΙΑG με άδεια χρήσης από την εταιρία DEGUSSA της Γερμανίας (70-30 τηγμένο μίγμα οξικού καλίου και νατρίου στο καυτό ρεύμα αναρροής της αποστακτικής στήλης). Η διεργασία ΗΙΑG υπόσχεται χαμηλότερο πάγιο και λειτουργικό κόστος (κατανάλωση ενέργειας) από τη συμβατική αζεοτροπική απόσταξη με βενζόλιο ή την εκχυλιστική απόσταξη με αιθυλενογλυκόλη.

Η λεγόμενη "επίδραση άλατος σε ισορροπία ατμού-υγρού" (salt effect) αναφέρεται στην ικανότητα ενός άλατος το οποίο έχει διαλυθεί σε μια υγρή φάση (δύο ή περισσότερων πτητικών συστατικών) να μεταβάλλει τη σύσταση της ισορροπίας χωρίς η ίδια να είναι παρούσα στον ατμό. Η επίδραση στα συστατικά δίνεται με τους όρους "salted out" για το συστατικό της τροφοδοσίας που ενισχύεται στην ατμώδη φάση και "salted in" για το άλλο συστατικό.

Υπάρχουν όμως και μειονεκτήματα. Ο αριθμός των συστημάτων για τα οποία υπάρχει ένα τόσο εκλεκτικό και επαρκώς διαλυτό άλας στην υγρή φάση σε όλο το ύψος της στήλης είναι σοβαρά περιορισμένος σε σύγκριση με υγρούς συνδιαλύτες. Επίσης υπάρχουν τα διάφορα μειονεκτήματα που σχετίζονται με το χειρισμό στερεών σε σύγκριση με τα υγρά. Ωστόσο, στα συστήματα όπου υπάρχει ένα αποτελεσματικό άλας, τα πλεονεκτήματα μπορεί να είναι πολύ σημαντικά. Επιπλέον πρόβλημα είναι η διάβρωση, ιδιαίτερα με υδατικό διάλυμα χλωριούχου άλατος, που

μπορεί να απαιτεί ανοξειδωτο χάλυβα ή πιο ακριβά υλικά με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Προβλήματα για διάλυση του άλατος στο ρεύμα αναρροής αναφέρονται από τους Cook και Furter. Η τροφοδοσία του άλατος δεν πρέπει να επιτρέπει την είσοδο ατμού που θα μπορούσε να τη φράξει αν συμπυκνωθεί και να διαταράξει τη σταθερή παροχή. Θα πρέπει να διαλύεται ταχύτατα και η αναρροή να διατηρείται κοντά στο σημείο βρασμού για την αποφυγή καθίζησης του άλατος. Στη στήλη η παρουσία του άλατος μπορεί να αυξήσει τον αφρισμό και να απαιτείται χρήση αντιαφριστικών παραγόντων ή αύξηση της διαμέτρου της στήλης.

Ένας παράγοντας καθυστέρησης της ανάπτυξης της μεθόδου μπορεί να βρίσκεται στην πολύ μεγάλη πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση, μια πολυπλοκότητα που τείνει να εμποδίσει τόσο τη θεωρητική προσέγγιση όσο και την ανάπτυξη σχέσεις με βάση τις οποίες η συμπεριφορά ισορροπίας ατμού-υγρού των συστημάτων συσχετίζεται και προβλέπεται. Για παράδειγμα στο φαινομενικά απλό σύστημα δύο συστατικών τροφοδοσίας και ενός άλατος, η υγρή φάση θα μπορούσε στην πραγματικότητα να αποτελείται από πέντε ιόντα: δύο τύποι ιόντων άλατος, αδιάστατο άλας και τα μόρια των δύο συστατικών της τροφοδοσίας. Εκτός από το πλήθος των αλληλεπιδράσεων, αυτές είναι πιθανώς συνάρτηση του βαθμού διάστασης του άλατος, που μπορεί να ποικίλει με την αλλαγή των αναλογιών των συστατικών τροφοδοσίας στη στήλη. Μόλις πρόσφατα ξεκίνησε να σημειώνεται σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη σχέσεων πρόβλεψης ισορροπίας ατμού-υγρού σε τέτοια συστήματα (Furter 1976, Tan 1990).

Εκχυλιστική απόσταξη με άλας διαλυμένο σε υγρό διαλύτη

Στη διεργασία αυτή συνδυάζονται οι αρχές της επίδρασης του άλατος και της υγρής εκχύλισης [13,14]. Οι βιομηχανικές απαιτήσεις για την επιλογή άλατος περιλαμβάνουν χαμηλό κόστος, χημική σταθερότητα, υψηλή διαλυτότητα, ελάχιστες διαβρώσεις συσκευών και λιγότερη δηλητηρίαση. Έχει αναφερθεί ότι προσθήκη χλωριούχου καλίου σε αιθυλενογλυκόλη σε πεπερασμένη συγκέντρωση και κανονική πίεση ήταν πιο αποτελεσματικό για το διαχωρισμό αιθανόλης/νερού από την περίπτωση χρήσης μόνο της αιθυλενογλυκόλης. Σε σύγκριση με τη συμβατική εκχυλιστική απόσταξη, η εκχυλιστική απόσταξη με άλας διαλυμένο σε υγρό διαλύτη απαιτεί μειωμένη ποσότητα ανακυκλούμενου διαλύτη, μειωμένο αριθμό θεωρητικών βαθμίδων, μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και μειωμένο κόστος εξοπλισμού.

Τα ιοντικά υγρά στην εκχυλιστική απόσταξη

Η χρήση ιοντικών υγρών στην εκχυλιστική απόσταξη ενσωματώνει τα πλεονεκτήματα ενός υγρού διαλύτη (εύκολη μεταχείριση) και ενός στερεού άλατος (υψηλή ικανότητα διαχωρισμού) [12,17,18]. Τα περισσότερα ILs που έχουν μέχρι τώρα μελετηθεί ως συνδιαλύτες στο δυαδικό σύστημα αιθανόλης/νερού φαίνεται να ενισχύουν τη σχετική πτητικότητα της αιθανόλης και μπορούν να εξαλείψουν ακόμα και το αζεοτροπικό φαινόμενο σε συγκεκριμένη περιεκτικότητα.

Πίνακας 1.4: Αζεοτροπικά μίγματα που μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως συνδιαλύτες [12].

Κατηγορία	Συστατικό 1	Συστατικό 2	p_{az} (kPa)	T_{az} (K)	$y_{1,az}$
Υδατικά συστήματα	Νερό	Αιθανόλη	101.33	351.3	0.103
	Νερό	2-Προπανάλη	101.33	353.7	0.326
	Νερό	1-Προπανάλη	101.33	360.8	0.568
	Νερό	2-Μεθυλο-2-προπανάλη	101.33	353.0	0.401
	Νερό	1-Βουτανόλη	101.33	365.5	0.754
	Νερό	Τετραϋδροφουράνιο	101.33	336.7	0.183
Αλκοόλες και εστέρες	Μεθανόλη	Οξικός μεθυλεστέρας	107.19	328.2	0.348
	Αιθανόλη	Οξικός αιθυλεστέρας	101.33	344.9	0.459
	1-Προπανάλη	Οξικός 1-προπυλεστέρας	101.33	367.9	0.619
	2-Προπανάλη	Οξικός αιθυλεστέρας	101.33	348.0	0.305
	1-Βουτανόλη	Οξικός 1-βουτυλεστέρας	101.33	390.0	0.770
Αλκοόλες και κετόνες	Μεθανόλη	Ακετόνη	101.33	328.3	0.240
	Αιθανόλη	2-Βουτανόνη	101.33	347.2	0.508
	2-Προπανάλη	2-Βουτανόνη	101.33	350.6	0.383
Αλκοόλες και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	Μεθανόλη	Επτάνιο	101.33	332.0	0.728
	Αιθανόλη	Εξάνιο	101.33	331.7	0.341
	Αιθανόλη	Επτάνιο	101.33	345.2	0.668
Αλκοόλες χλωροφόρμιο	Μεθανόλη	Χλωροφόρμιο	107.99	328.2	0.352
	Αιθανόλη	Χλωροφόρμιο	101.33	332.5	0.159
Αρωματικές ενώσεις και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	Βενζόλιο	Εξάνιο	101.33	341.5	0.050
	Βενζόλιο	Κυκλοεξάνιο	109.18	353.2	0.546
	Βενζόλιο	Επτάνιο	101.32	353.3	0.992
	Πυριδίνη	Επτάνιο	101.33	368.6	0.300
Άλλα συστήματα	Μεθανόλη	Ανθρακικό διμεθύλιο	102.52	337.3	0.850
	Αιθανόλη	Τεταρτοταγής βουτυλικός αιθυλεστέρας	101.72	340.0	0.373
	Εξάνιο	Οξικός αιθυλεστέρας	101.32	338.0	0.657
	Κυκλοεξάνιο	2-Βουτανόνη	101.33	345.0	0.562

Πίνακας 1.5: Ονοματολογία ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται ως διαχωριστικοί παράγοντες [12].

Κατιόντα		Ανιόντα	
[MIM] ⁺	N-μεθυλιμιδαζόλιο	[Br] ⁻	βρωμίδιο
[MMIM] ⁺	1-μεθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[Cl] ⁻	χλωρίδιο
[EMIM] ⁺	1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[PF ₆] ⁻	εξαφθοροφωσφίδιο
[PMIM] ⁺	1-προπυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[BF ₄] ⁻	τετραφθοροβωρίδιο
[BMIM] ⁺	1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[OTf] ⁻	τριφθορομεθουλοσουλφίδιο
[HMIM] ⁺	1-εξυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[NTf ₂] ⁻	δι(τριφθορομεθουλοσουλφωνυλο)ιμιδίο
[OMIM] ⁺	1-μεθυλο-3-οκτυλιμιδαζόλιο	[PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃] ⁻	τρι(πενταφθοροαιθυλο)τριφθοροφωσφίδιο
[DMIM] ⁺	1-δεκυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[OAc] ⁻	ακετύλιο
[DoMIM] ⁺	1-δωδεκυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[Salicylate] ⁻	σαλικύλιο
[EEIM] ⁺	1-αιθυλο-3-αιθυλιμιδαζόλιο	[SCN] ⁻	θειοκυανίδιο
[AMIM] ⁺	1-αλλυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[N(CN) ₂] ⁻	δικυαναμίδιο
[EMMIM] ⁺	1-αιθυλο-2,3-διμεθυλιμιδαζόλιο	[C(CN) ₃] ⁻	τρικυανομεθανίδιο
[(EtOH)MIM] ⁺	1-(2-υδροξυαιθυλο)-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[B(CN) ₄] ⁻	τετρακυανοβωρίδιο
[(EtOH)MMIM] ⁺	1-(2-υδροξυαιθυλο)-2,3-διμεθυλιμιδαζόλιο	[BOB] ⁻	δι[οξαλικό(2-)]βωρίδιο
[(HeOH)MIM] ⁺	1-(6-υδροξυεξυλο)-3-μεθυλιμιδαζόλιο	[EtSO ₄] ⁻	αιθυλοθειικό
[Epy] ⁺	1-αιθυλοπυριμίδιο	[MeSO ₄] ⁻	μεθυλοθειικό
[EMpy] ⁺	1-αιθυλο-2-μεθυλοπυριμίδιο	[OSO ₄] ⁻	οκτυλοθειικό
[3MBpy] ⁺	3-μεθυλο-N-βουτυλοπυριμίδιο	[Me(EtO) ₂ SO ₄] ⁻	2-(2-μεθοξυαιθοξυ)αιθυλοθειικό
[4MBpy] ⁺	4-μεθυλο-N-βουτυλοπυριμίδιο	[HSO ₄] ⁻	όξινο θειικό
[BMpyr] ⁺	1-βουτυλο-1-μεθυλοπυρρολιδίνιο	[MeSO ₃] ⁻	μεθυλοθειώδες
[P ₆₆₁₄] ⁺	τριεξυλο(τετραδεκυλο)φωσφόνιο	[ToSO ₃] ⁻	p-τολουολοθειώδες
[EEES] ⁺	τριαθυλοσουλφόνιο	[(Bu) ₂ PO ₄] ⁻	διβουτυλοφωσφορικό
[MOOON] ⁺	μεθυλοτριοκτυλαμμόνιο	[(Me) ₂ PO ₄] ⁻	διμεθυλοφωσφορικό
[(EtOH)NH ₃] ⁺	μονοαιθανολαμμόνιο	[(Et) ₂ PO ₄] ⁻	διαθυλοφωσφορικό
[(EtOH) ₂ NH ₂] ⁺	διααιθανολαμμόνιο	[MePO ₃] ⁻	μεθυλοφωσφορώδες
[(EtOH) ₃ NH] ⁺	τριαθανολαμμόνιο	[(Me ₃ Pe) ₂ PO ₂] ⁻	δι(2,4,4-τριμεθυλοπεντυλο)υποφωσφορώδες
[MMM(EtOH)N] ⁺	(2-υδροξυαιθυλο)τριμεθυλαμμόνιο		
[EMM(EtOH)N] ⁺	αιθυλο(2-υδροξυαιθυλο)διμεθυλαμμόνιο		
[HMM(EtOH)N] ⁺	εξυλο(2-υδροξυαιθυλο)διμεθυλαμμόνιο		
[EEM(MeOEt)N] ⁺	διαθυλομεθυλο(2-μεθοξυαιθυλο)αμμόνιο		

Χλωρίδια του αργιλίου

[BMIM][Cl]-AlCl ₃	χλωριούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο-τριχλωριούχο αργίλιο
[MMMNH][Cl]-AlCl ₃	χλωριούχο τριμεθυλαμμόνιο-τριχλωριούχο αργίλιο
[EEENH][Cl]-AlCl ₃	χλωριούχο τριαθυλαμμόνιο-τριχλωριούχο αργίλιο

Η ανάκτηση συνδialύτη σε μια συμβατική διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης πραγματοποιείται κυρίως με τη χρήση μιας δευτέρας αποστακτικής στήλης. Παρόλα αυτά, η συμβατική απόσταξη ενός δυαδικού μίγματος που αποτελείται από μη πτητικό συνδialύτη και πτητική ουσία δε χρησιμοποιείται, αφού η "μη-πτητικότητα" του ενός συστατικού θα οδηγούσε σε παύση της αντιρροής μέσα στη στήλη. Η ανακύκλωση των μη-πτητικών ιοντικών υγρών επιτρέπει τη λειτουργία άλλων μονάδων όπως:

- Στήλη απογύμνωσης: Δεν έχει τμήμα εμπλουτισμού και αναρροή. Στον πυθμένα του τμήματος απογύμνωσης τροφοδοτείται θερμαινόμενο αδρανές αέριο και οδηγείται μέσα στη στήλη σε αντίθετη κατεύθυνση προς το εμπλουτισμένο σε συνδialύτη υπόλειμμα.
- Εξατμιστήρες λεπτού υμένα: Αποτελεσματική, θερμικά απαλή και συνεχής ανακύκλωση του μη-πτητικού συνδialύτη.
- Ξηραντήρες: Ψεκασμού, λεπτού υμένα ή ιμάντα. Ξήρανση με συναγωγή.

- Κρυσταλλωτήρες: Ψυκτικοί, ταξινόμησης ή σπρέι. Χρησιμοποιούνται εάν ο μη πτητικός συνδιαλύτης παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ή υαλώδους μετάπτωσης από όλα τα συστατικά του μίγματος.

Οι επιλογές για την ανακύκλωση πρέπει να αξιολογηθούν προσεκτικά σύμφωνα με την επένδυση και το κόστος λειτουργίας. Σύγκριση με συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων δείχνει ότι οι αξιόλογες αποδόσεις διαχωρισμού των ιοντικών υγρών καθώς και η ποικιλία των ενεργειακά υποσχόμενων επιλογών ανακύκλωσης συνδιαλύτη προσφέρουν σημαντικές δυνατότητες για τις βελτιστοποιήσεις των διεργασιών και την εξοικονόμηση κόστους.

1.4.2 Αζεοτροπική απόσταξη

Ένα αζεότροπο μπορεί να διαχωριστεί με εκχυλιστική απόσταξη χρησιμοποιώντας ένα διαλύτη με υψηλότερο σημείο βρασμού από τα συστατικά της τροφοδοσίας και ο οποίος δε σχηματίζει αζεότροπα με αυτά. Εναλλακτικά ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει με ομογενή αζεοτροπική απόσταξη χρησιμοποιώντας ένα συνδιαλύτη που δεν υπόκειται σε τέτοιους περιορισμούς [12-14,19]. Όπως και στην εκχυλιστική απόσταξη χρησιμοποιείται μια διάταξη δύο ή τριών στηλών. Η διάταξη μπορεί να είναι ένα υβριδικό σύστημα που περιλαμβάνει και άλλες διεργασίες εκτός της απόσταξης όπως η εκχύλιση με διαλύτη. Η τεχνική αυτή απαιτεί την εισαγωγή μιας τρίτης ελαφριάς ουσίας, που ονομάζεται συνδιαλύτης, και η οποία αλληλεπιδρά με το διμερές μίγμα μεταβάλλοντας τις σχετικές πτητικότητές τους. Η τεχνική αυτή είναι περισσότερο αποτελεσματική όσο μεγαλύτερες είναι οι αποκλίσεις των συστατικών στο αρχικό μίγμα από το νόμο του Raoult. Ο προστιθέμενος συνδιαλύτης θα πρέπει να ανακτάται με απόσταξη, απόχυση ή με μια άλλη μέθοδο διαχωρισμού και να επιστρέφει στην κατάλληλη θέση στην αρχική στήλη.

Μια καλύτερη τεχνική που βρίσκει ευρεία εφαρμογή είναι η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη για το διαχωρισμό αζεότροπων ελάχιστης θερμοκρασίας βρασμού ή συστήματα συστατικών με κοντινές πτητικότητες με τη χρήση ενός συνδιαλύτη που σχηματίζει δυαδικά ή/και τριαδικά ετερογενή αζεότροπα (δύο φάσεις). Εάν έχει δύο, η συνολική σύσταση των δύο υγρών φάσεων είναι ίση με εκείνη της ατμώδους φάσης. Έτσι και οι τρεις φάσεις έχουν διαφορετικές συστάσεις. Ο ατμός στη στήλη είναι κοντά στη σύσταση του ετερογενούς αζεότροπου. Όταν συμπυκνωθεί, σχηματίζονται δύο υγρές φάσεις στο δοχείο απόχυσης. Μετά το διαχωρισμό το περισσότερο ή όλο το υγρό ρεύμα πλούσιο σε συνδιαλύτη επιστρέφει στη στήλη ως αναρροή ενώ το περισσότερο ή όλο το ρεύμα της υπόλοιπης υγρής φάσης συνεχίζει στην επόμενη στήλη για περαιτέρω επεξεργασία.

Η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη εφαρμόζεται εδώ και έναν αιώνα σε διεργασίες διαλείποντος και συνεχούς έργου. Δύο από τις πλέον χρησιμοποιούμενες διεργασίες είναι η χρήση βενζολίου ή άλλου συνδιαλύτη για το διαχωρισμό του αζεότροπου αιθανόλης/νερού και η χρήση οξικού αιθυλεστέρα ή άλλου συνδιαλύτη για το διαχωρισμό του συστήματος οξικού οξέος/νερού (πολύ κοντινά σημεία βρασμού). Άλλες εφαρμογές που αναφέρονται από τους Widagdo και Seider συμπεριλαμβάνουν αφυδατώσεις ισοπροπανόλης με ισοπροπυλαιθέρα,

δευτεροταγούς βουτανόλης με δευτεροταγή βουτυλαιθέρα, χλωροφορμίου με μεσιτυλοξειδίο, μυρμηκικού οξέος με τολουόλιο και οξικού οξέος με τολουόλιο. Ο Young χρησιμοποίησε βενζόλιο για παραγωγή άνυδρης αιθανόλης. Η διεργασία αυτή απαιτεί αρκετά μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση, διότι είναι απαραίτητο να διατηρηθούν μεγάλες ροές συνδιαλύτη σε όλη τη στήλη για να επιτευχθεί το τελικό αποτέλεσμα.

Η αζεοτροπική απόσταξη απαιτεί πολύ λιγότερους δίσκους από τη συμβατική απόσταξη και μικρότερη ανακύκλωση, με αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος εξοπλισμού και ενέργειας. Χρησιμοποιείται ευρέως για την αφυδάτωση των αλκοολών και εφαρμόζεται σε νέους τομείς χημικών διεργασιών λόγω της αποτελεσματικότητάς της. Πολλές ουσίες όπως το βενζόλιο, το κανονικό πεντάνιο, το κυκλοεξάνιο, το εξάνιο, το κανονικό επτάνιο, το ισοοκτάνιο, η ακετόνη, ο διαιθυλαιθέρας ακόμα και πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδιαλύτες. Από αυτούς το βενζόλιο και το κυκλοεξάνιο έχουν χρησιμοποιηθεί πιο εκτεταμένα. Επί του παρόντος το βενζόλιο, λόγω της καρκινογόνου του φύσης, έχει σταματήσει να αποτελεί επιλογή συνδιαλύτη. Το κανονικό πεντάνιο πρέπει να χρησιμοποιείται σε διεργασίες υψηλής πίεσης λόγω του χαμηλού σημείου βρασμού του.

1.4.3 Απόσταξη μεταβαλλόμενης πίεσης

Αν ένα δυαδικό αζεότροπο εξαφανίζεται σε κάποια πίεση ή παρουσιάζει μεταβολές σύστασης 5% κατά mol ή περισσότερο σε ένα μέτριο εύρος πίεσης, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια διάταξη δύο συμβατικών αποστακτικών στηλών που λειτουργούν σε διαφορετικές πιέσεις [13,14]. Εφαρμογές της απόσταξης μεταβαλλόμενης πίεσης (pressure-swing distillation) παρατηρήθηκαν πρώτη φορά σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Lewis το 1928, που περιλαμβάνει διαχωρισμό των συστημάτων τετραϋδροφουρανίου/νερού (ελάχιστο σημείο βρασμού), υδροχλωρικού οξέος/νερού και μυρμηκικού οξέος/νερού (μέγιστο σημείο βρασμού).

Για την διάταξη αυτή λόγω του υψηλού κόστους της συμπίεσης του ατμού, ο λόγος αναρροής είναι παράγοντας-κλειδί του σχεδιασμού και εξαρτάται από τη διακύμανση της αζεοτροπικής σύστασης με την πίεση. Ο Black παρουσιάζει υπολογισμούς για χαμηλής πίεσης αποστακτική στήλη 60 δίσκων και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή άνυδρης αιθανόλης δεν είναι πρακτική γιατί απαιτούνται πολυάριθμοι δίσκοι και υψηλός λόγος αναρροής, μεγάλη διάμετρος στήλης και υπερβολική απαίτηση ατμού.

1.4.4 Άλλες τεχνικές

Στη συνέχεια αναφέρονται τεχνικές διαχωρισμού του συστήματος αιθανόλης/νερού διαφορετικές από τη συμβατική απόσταξη ή τις πιο προχωρημένες μορφές της [14].

- **Διεργασία χημικής αφυδάτωσης:** Υπάρχουν διεργασίες στις οποίες η αιθανόλη στην υγρή ή στην ατμώδη φάση υπόκειται στη δράση εξαιρετικά υγροσκοπικών ουσιών που σχηματί-

ζουν σταθερούς υδρίτες. Οι κύριες ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι το οξειδίο του ασβεστίου, το χλωριούχο ασβέστιο, το ανθρακικό κάλιο, κλπ. Η παλαιότερη μέθοδος παραγωγής άνυδρης αιθανόλης είναι αφυδάτωση με οξειδίο του ασβεστίου. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες που απαιτούνται είναι αρκετά υψηλές εκτός αν χρησιμοποιηθεί φούρνος κενού.

- **Διεργασία υπερδιήθησης:** Απαιτούνται μεμβράνες με κατάλληλες ικανότητες διαχωρισμού (απόρριψη του νερού παρουσία αιθανόλης). Η χρήση τους μειώνει σημαντικά τις ενεργειακές απαιτήσεις της ανάκτησης αιθανόλης από αιθανόλη χαμηλής συγκέντρωσης για παραγωγή από φυτό καλαμποκιού. Έχουν αναφερθεί δεδομένα μεμβρανών οξικής κυτταρίνης (Choundary et al). Εναλλακτική μέθοδος είναι η αέρια διαπερατότητα μεμβρανών με τα σωστικά να διέρχονται εξολοκλήρου στην ατμώδη φάση.
- **Διεξάτμιση:** Η διεξάτμιση είναι μια νέα διεργασία διαχωρισμού μέσω μεμβρανών. Περιλαμβάνει μια αλλαγή φάσης και έχει τη δυνατότητα παραγωγής άνυδρης αιθανόλης από υδατικά διαλύματα. Περιλαμβάνει υδρόφιλες μεμβράνες που στη μια πλευρά δημιουργείται κενό και ο διαχωρισμός εξαρτάται από τις διαφορετικές αντιστάσεις διάχυσης αιθανόλης και νερού από τη μεμβράνη. Το νερό διαπερνά τη μεμβράνη ενώ η αφυδατωμένη αιθανόλη παραμένει σαν προϊόν κατακράτησης. Έχουν μελετηθεί μεμβράνες σουλφωνομένης πολυσουλφώνης, φωτοπολυμερισμένης σύνθετης μεμβράνης, αρωματικής πολυαμιδικής μεμβράνης και σύνθετη μεμβράνη χιτοζάνης.
- **Απορρόφηση:** Διεργασίες προσρόφησης χρησιμοποιούν μοριακά κόσκινα που κατακρατούν επιλεκτικά το νερό. Ένα μοριακό κόσκινο είναι ένα υλικό που περιχέει μικροσκοπικούς πόρους ενός συγκεκριμένου και ομοιόμορφου μεγέθους. Ο συνθετικός ζεόλιθος σε παστίλιες υπό μορφή δίσκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθώς και μια ποικιλία προσροφητικών που προέρχονται από τα φυτά, όπως καλαμποκαύλευρο, άχυρο, πριονίδι κλπ. Συχνά αποτελείται από αργυλοπυριτικά ορυκτά ή συνθετικές ενώσεις οι οποίες έχουν ανοιχτές δομές μέσω των οποίων τα μικρά μόρια του νερού μπορούν να διαχέονται (άργιοι, πορώδη γυαλιά, μικροπορώδη κάρβουνα, ενεργός άνθρακας κ.α.). Η αφυδάτωση της αιθανόλης γίνεται με μοριακά κόσκινα διαμέτρου 3 Å που εγκλωβίζουν τα μόρια νερού με διάμετρο 2.5 Å. Η αιθανόλη έχει μέγεθος 4 Å και συνεπώς ρέει εκτός του υλικού. Ο ζεόλιθος μπορεί να αναγεννηθεί πρακτικά απεριόριστες φορές με ξήρανση σε θερμή ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα.
- **Εκχύλιση:** Οι όξινοι κατά Lewis διαλύτες (αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) παρέχουν πολύ καλύτερη επιλεκτικότητα για δεδομένα ποσότητα σε σχέση με τους βασικούς (κετόνες, εστέρες, αμίνες, φωσφορύλια). Επιπλέον, διακλαδωμένα καρβοξυλικά οξέα δίνουν σημαντικά μεγαλύτερες εκλεκτικότητες από εκείνα που έχουν ευθεία αλυσίδα για δεδομένη τιμή συντελεστή κατανομής. Το ίδιο ισχύει και για τις αλκοόλες. Πολλές έρευνες για τη δυνατότητα εκχύλισης αιθανόλης από το νερό έχουν ως αίτημα πολύ υψηλή εκλεκτικότητα για τον εμπλουτισμό του εκχυλίσματος σε αιθανόλη κοντά ή πάνω από το δυαδικό αζεότροπο. Ωστόσο αυτός ο μεγάλος βαθμός εμπλουτισμού δεν είναι αναγκαίος. Το στάδιο της εκχύλισης μπορεί να ακολουθείται από ένα στάδιο εκχυλιστικής απόσταξης-αφυδάτωσης.

Διεργασίες ανάκτησης ολοκληρωμένες σε μεγάλο βαθμό, όπως η απόσταξη πολλαπλής πίεσης ανασυμπίεσης ατμών, έχουν αναφερθεί για τη μείωση των ενεργειακών αναγκών του καθαρισμού της αιθανόλης. Επίσης μελετάται ο συνδυασμός απόσταξης και διεξάτμισης. Στην υπερκρίσιμη εκχύλιση, το διοξείδιο του άνθρακα έχει ερευνηθεί ως διαλύτης για την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης, το οποίο διαλύει την αιθανόλη αρχικά ως υπερκρίσιμο ρευστό και στη συνέχεια απομακρύνεται με αποσυμπίεση.

1.5 Πειραματικά αποτελέσματα χρήσης ιοντικών υγρών στη διάσπαση αζεοτροπικών μιγμάτων

Συγκεντρώνονται από τη βιβλιογραφία πειραματικά δεδομένα που σχετίζονται με την επίδραση της χρήσης ιοντικών υγρών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού διάφορων υδατικών μιγμάτων που εμφανίζουν αζεοτροπική συμπεριφορά [12]. Για την αξιολόγηση της βελτίωσης του διαχωρισμού από τη χρήση ενός ιοντικού υγρού θα χρησιμοποιηθεί στην επόμενη ενότητα η έννοια της εκλεκτικότητας (S) που δίνεται από τη σχέση:

$$S = \frac{a_{ij}^{IL}}{a_{ij}^{IL-free}} \quad (1.1)$$

όπου

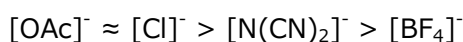
$a_{ij}^{IL-free}$: σχετική πτητικότητα του συστήματος χωρίς χρήση ιοντικού υγρού

a_{ij}^{IL} : σχετική πτητικότητα του συστήματος παρουσία ιοντικού υγρού

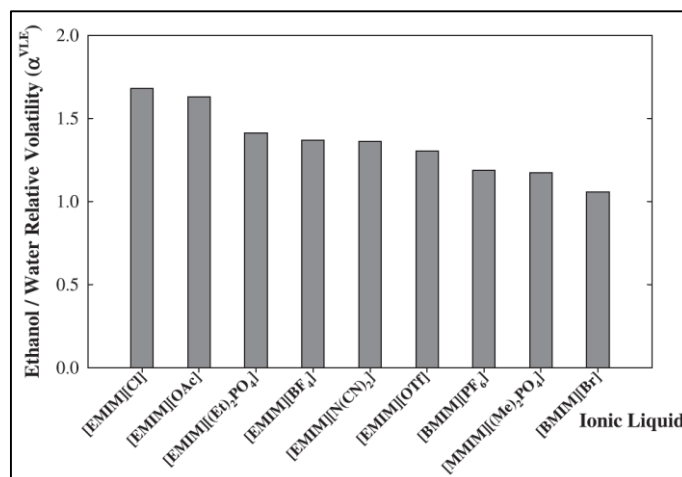
1.5.1 Σύστημα αιθανόλης/νερού

Επίδραση της φύσης του ανιόντος

Η επίδραση της φύσης του ανιόντος του ιοντικού υγρού στην τάση ατμών μελετήθηκε σε δύο συγκεντρώσεις αιθανόλης, $x_{\text{EtOH}}=0.1$ και $x_{\text{EtOH}}=0.95$ (**Διάγραμμα 1.2**). Επιλέχθηκε κατιόν ιμιδαζολίου λόγω της ύπαρξης πολλών διαθέσιμων δεδομένων. Παρατηρείται μεγάλη διαφορά όσον αφορά τη σχετική πτητικότητα στο αζεοτροπικό σημείο ή κοντά σε αυτό καθώς και σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης. Οι σχετικές πτητικότητες είναι πολύ μεγαλύτερες (περίπου 10 για τα πιο αποτελεσματικά ILs) σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης από ότι στο αζεοτροπικό σημείο ή κοντά σε αυτό (περίπου 2 για τα πιο αποτελεσματικά ILs). Στο σημείο αυτό τα περισσότερα υποσχόμενα ανιόντα για ILs είναι τα Cl^- και OAc^- . Επίσης, τα διαλκυλοφωσφορικά ILs έχουν ανάλογη επίδραση σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης. Σημειώνεται ότι τα ανιόντα αυτά είναι παρόντα και στα πιο αποτελεσματικά ανόργανα άλατα που χρησιμοποιούνται για αυτό το σύστημα. Η ανάλυση των συντελεστών ενεργότητας αρκετών ιοντικών υγρών με νερό και αιθανόλη δείχνει ότι η αλληλεπίδραση ακολουθεί τη σειρά



και για τις δύο ενώσεις, ακυρώνοντας το μεγαλύτερο μέρος της επίδρασης. Αυτό μπορεί να εξηγήσει το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε δραματική αύξηση στη σχετική πτητικότητα.



Διάγραμμα 1.2: Επίδραση της φύσης του ανιόντος IL με κατιόν ιμιδαζολίου στη σχετική πτητικότητα αιθανόλης/νερού για $x_{\text{EtOH}} \approx 0.95$ και $x_{\text{IL}} \approx 0.1$ [12].

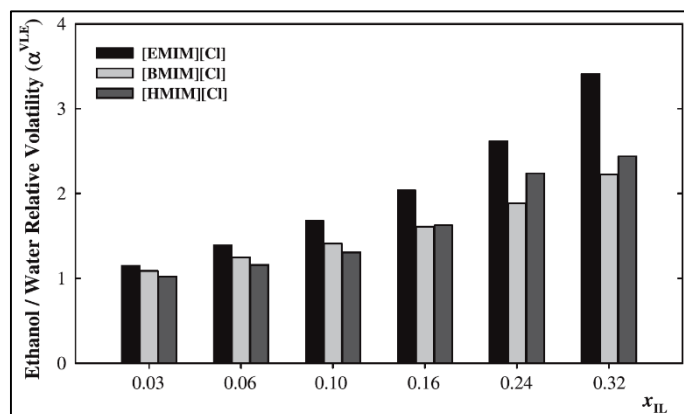
Επίδραση της φύσης του κατιόντος

Μόνο δύο κατιόντα δοκιμάστηκαν ως συνδιαλύτες, τα $[\text{EMIM}]^+$ και $[\text{EMpy}]^+$ χρησιμοποιώντας το ανιόν $[\text{EtSO}_4]^-$ για το σύστημα αιθανόλης-νερού. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, το $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ οδηγεί σε υψηλότερη σχετική πτητικότητα από ότι το $[\text{EMpy}][\text{EtSO}_4]$. Για σύσταση αιθανόλης $x_{\text{EtOH}} = 0.2$ και τα δύο ιοντικά υγρά έχουν παρόμοια επίδραση στη σχετική πτητικότητα του συστήματος.

Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας

Το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας τόσο του ανιόντος όσο και του κατιόντος είναι ακόμα ένα σημαντικό χαρακτηριστικό. Η επίδραση της αλκυλικής αλυσίδας για $[\text{EMIM}]^+$ και $[\text{BMIM}]^+$ στο κατιόν μελετήθηκε με τα ανιόντα $[\text{OAc}]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$. Στα $[\text{Cl}]^-$ μελετήθηκε επιπλέον και το $[\text{HMIM}]^+$. Το **Διάγραμμα 1.3** αντιπροσωπεύει τις μελέτες που διεξάγονται κοντά στο αζεοτροπικό σημείο. Για όλα αυτά τα ιοντικά υγρά, η αύξηση στο μήκος της αλυσίδας του κατιόντος οδηγεί σε λιγότερο αποτελεσματική επίδραση του συνδιαλύτη (η σχετική πτητικότητα μειώνεται σε όλες τις συγκεντρώσεις). Αυτό δείχνει ότι μικρά κατιόντα στα ILs έχουν μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με το νερό, αναγκάζοντας την αιθανόλη να μεταφερθεί στη φάση του ατμού και αυξάνοντας τη σχετική πτητικότητα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί η έλλειψη οποιασδήποτε επίδρασης του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού ($x_{\text{IL}} < 0.03$).

Μια ενδιαφέρουσα μελέτη της συνδυασμένης επίδρασης του μήκους της αλυσίδας, τόσο του ανιόντος όσο και του κατιόντος χρησιμοποιώντας [MMIM][(Me)₂PO₄] και [EMIM][(Et)₂PO₄] οδηγεί στα ίδια συμπεράσματα σχετικά με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας. Για $x_{\text{EtOH}} < 0.40$ και τα δύο ιοντικά υγρά έχουν παρόμοια απόδοση, με τις σχετικές πτητικότητες να πλησιάζουν το 1 στο αζεotropικό σημείο. Μακριά από αυτό ($x_{\text{EtOH}} = 0.1$ και $x_{\text{IL}} < 0.2$), όσο πιο μικρό είναι το IL, τόσο υψηλότερη η σχετική πτητικότητα.



Διάγραμμα 1.3: Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος IL με χλωριούχο ανιόν στη σχετική πτητικότητα αιθανόλης/νερού για $x_{\text{EtOH}} = 0.95$ [12].

Επίδραση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού

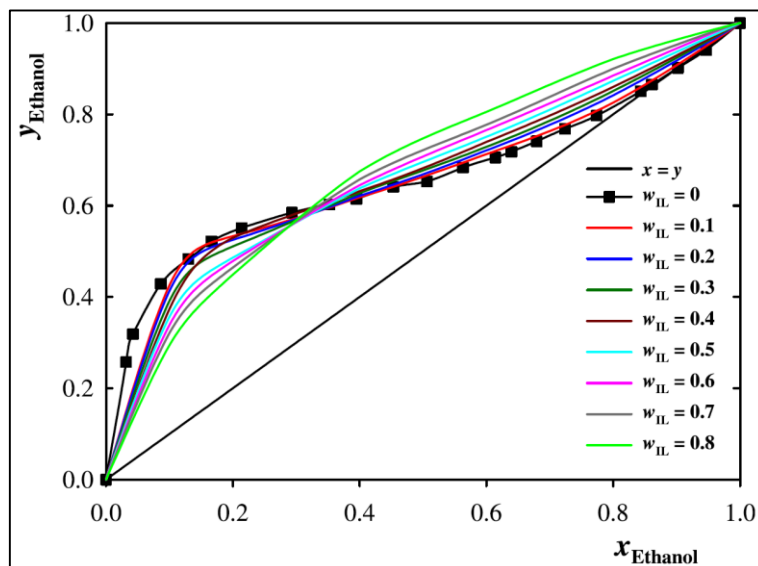
Η συγκέντρωση του ιοντικού υγρού είναι μια άλλη σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της επίδρασής του στη σχετική πτητικότητα του συστήματος αιθανόλης/νερού. Τα ILs που μελετήθηκαν είναι:

- [EMIM][OTf] ($x_{\text{IL}} = 0.05, 0.1, \text{ και } 0.2$)
- [EMIM][BF₄] και [BMIM][BF₄] ($x_{\text{IL}} = 0.1, 0.3, \text{ και } 0.5$)
- [MMIM][(Me)₂PO₄] και [EMIM][(Et)₂PO₄] ($w_{\text{IL}} = 0.1 \text{ και } 0.2$)
- [BMIM][Cl] και [HMIM][Cl] ($w_{\text{IL}} = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, \text{ και } 0.98$).

Η συμπεριφορά διέφερε ανάλογα με το ιοντικό υγρό. Το **Διάγραμμα 1.4** δείχνει καθαρά ότι για το [HMIM][Cl] υπάρχει μια αναστροφή της συμπεριφοράς γύρω από $x_{\text{EtOH}} = 0.4$. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης υπάρχει επίδραση άλατος ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης παρατηρείται το φαινόμενο του "salting out". Η επίδραση του [HMIM][Cl] για τη VLE συμπεριφορά είναι επίσης ενδιαφέρουσα. Ενώ η θερμοκρασία βρασμού του νερού είναι υψηλότερη από εκείνη της αιθανόλης, η θερμοκρασία βρασμού του συστήματος [HMIM][Cl]/νερού είναι χαμηλότερη από εκείνη του [HMIM][Cl]/αιθανόλης σε $w_{\text{IL}} = 0.8$. Αν και σε $w_{\text{IL}} = 0.1$ το αζεότροπο αιθανόλης/νερού σπάει, είναι σαφές ότι υπάρχει πάντα ένα ελάχιστο για την καμπύλη φουσαλίδας και δρόσου για ένα δεδομένο w_{IL} . Εν κατακλείδι, η επίδραση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού στη σχετική πτητικότητα μπορεί να μην είναι τόσο απλή όσο αναμενόταν, δεδομένου ότι είναι "βραδύτερη" μεταξύ διαφορετικών ιοντικών υγρών. Αυτό οφείλεται στην εξισορρόπηση των αλληλεπιδράσεων IL-νερού και IL-αιθανόλης.

Πίνακας 1.6: Ελάχιστο γραμμομοριακό κλάσμα IL απαραίτητο για τη διάσπαση του αζεότροπου αιθανόλης-νερού για $x_{\text{EtOH}}=0.95$ [12].

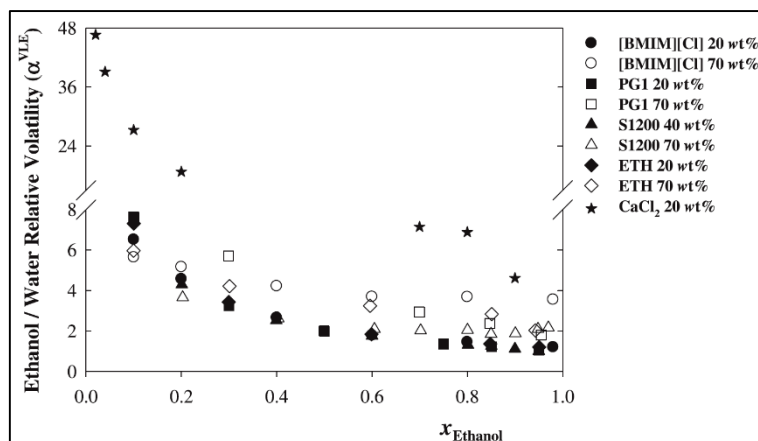
Κατιόν	[Cl] ⁻	[OAc] ⁻	[N(CN) ₂] ⁻	[BF ₄] ⁻	[OTf] ⁻
[EMIM] ⁺	0.015	0.013	0.019	0.018	0.023
[BMIM] ⁺	0.019	0.015	0.019	0.023	



Διάγραμμα 1.4: Γραμμομοριακό κλάσμα αέριας φάσης συναρτήσεως του γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής φάσης της αιθανόλης για διάφορες συγκεντρώσεις [HMIM][Cl] [12].

Σύγκριση με άλλους συνδιαλύτες

Το **Διάγραμμα 1.5** παρουσιάζει μια αξιολόγηση των επιδόσεων διάφορων συνδιαλυτών για το σύστημα αιθανόλης/νερού. Τα δύο πολυμερή και το ανόργανο άλας είχαν τους καλύτερους παράγοντες διαχωρισμού για τις ουσίες που εξετάστηκαν. Η 1,2-αιθανοδιόλη είναι ο συμβατικός συνδιαλύτης και το [BMIM][Cl] ένα από τα περισσότερο υποσχόμενα καινοτόμα ιοντικά υγρά. Το CaCl₂ έχει τις υψηλότερες τιμές του σχετικής πητικότητας, ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης. Παρόλα αυτά, η βιομηχανική χρήση ενός στερεού άλατος, η διάλυση, η επαναχρησιμοποίηση και η μεταφορά του αποτελούν σημαντικές προκλήσεις, για να μην αναφερθεί η ταυτόχρονη εμπλοκή και η διάβρωση. Λόγω αυτών των θεμάτων, τα ILs ως συνδιαλύτες αντιπροσωπεύουν ένα βήμα εμπρός στη χρήση της εκχυλιστικής απόσταξης για τη διάσπαση του αζεότροπου αιθανόλης/νερού. Επιπλέον, στο αζεοτροπικό σημείο, τόσο το [BMIM][Cl] όσο και το CaCl₂ έχουν παραπλήσιους παράγοντες διαχωρισμού.



Διάγραμμα 1.5: Σύγκριση της σχετικής πτητικότητας του [BMIM][Cl] με διάφορους συνδυασμούς για το σύστημα αιθανόλης/νερού [12].

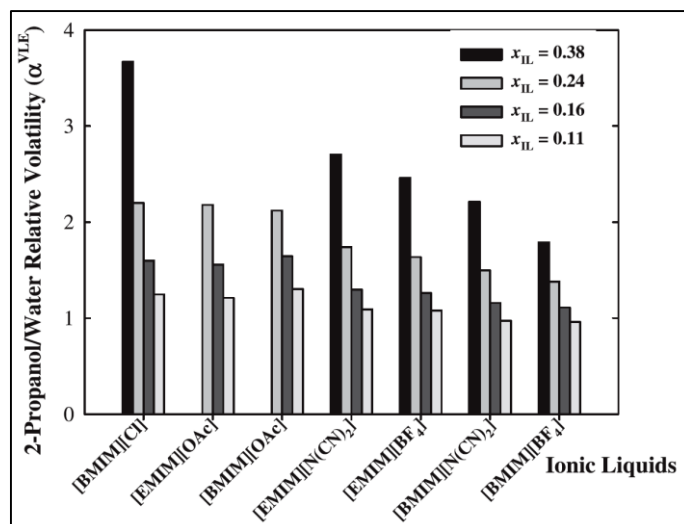
[υπερδιακλαδισμένη πολυγλυκερόλη: PG1 | Hybrane S1200: S1200 | CaCl₂ | 1,2-αιθανοδιόλη: ETH]

1.5.2 Σύστημα αλκοολών/νερού

Επίδραση της φύσης του ανιόντος και του κατιόντος

Η μελέτη του αζεότροπου 1-προπανόλης/νερού έχει πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικά ανιόντα. Το ελάχιστο μοριακό κλάσμα του ιοντικού υγρού που απαιτείται για να σπάσει το αζεότροπο για $x_{1-\text{prop}}=0.43$ είναι για το [EMIM][BF₄] 0.30 και το [EMIM][OTf] 0.34, λόγω μικρότερης σχετικής πτητικότητας που παρατηρείται με το δεύτερο, καταδεικνύοντας την κατώτερη ικανότητά του ως συνδιαλύτη.

Τα αποτελέσματα για το σύστημα 2-προπανόλης/νερού καλύπτουν ένα μεγαλύτερο φάσμα ιοντικών υγρών. Τρεις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες εργασίας επιλέχθηκαν για σύγκριση: $x_{2-\text{prop}} \approx 0.95$, κοντά στην αζεοτροπική σύσταση και $x_{1L}=0.95$. Δεδομένα VLE συγκρίνονται στο **Διάγραμμα 1.6**. Τα αποτελέσματα δείχνουν αντίστοιχη συμπεριφορά του ανιόντος με αυτή στο σύστημα αιθανόλης/νερού. Οι Kim et al. εκτός του [BMIM][BF₄] έχουν επίσης χρησιμοποιήσει [EMIM][EtSO₄] για τη διάσπαση του αζεότροπου. Στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν αυτό δεν ήταν δυνατό, παρά μόνο η μετατόπιση σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης, από γραμμομοριακό κλάσμα 0.68 σε 0.88 και 0.84, με χρήση γραμμομοριακού κλάσματος 0.2 [EMIM][EtSO₄] και [BMIM][BF₄] αντίστοιχα. Το ανιόν [EtSO₄]⁻ δε φαίνεται να είναι μια καλή επιλογή για το σύστημα 2-προπανόλη/νερού.



Διάγραμμα 1.6: Επίδραση διαφορετικών ILs στο σύστημα 2-προπανόλης/νερού για $x_{2-prop} \approx 0.95$ [12].

Η μόνη αναφορά για το αζεότροπο 2-μεθυλο-2-προπανόλη αξιολογεί την επίδραση έξι ιοντικών υγρών που βασίζονται στα ανιόντα $[Cl]^-$ και $[OAc]^-$ και τα κατιόντα $[EMIM]^+$, $[BMIM]^+$, $[HMIM]^+$. Χρησιμοποιήθηκε ένα σταθερό γραμμομοριακό κλάσμα της αλκοόλης στο 0.95 και τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με του συστήματος 2-προπανόλης/νερού και αιθανόλης/νερού.

Η σωστή επιλογή του κατιόντος του ιοντικού υγρού μπορεί επίσης να βελτιώσει τη διαδικασία του διαχωρισμού. Ωστόσο, όσον αφορά τα δεδομένα VLE οι Westerholt et al. ασχολήθηκαν με την επίδραση της φύσης του κατιόντος επί της συμπεριφοράς του αζεότροπου 2-προπανόλης-νερού με συνδιαλύτες τα $[HMIM][NTf_2]$ και $[BMPyr][NTf_2]$. Είναι σημαντικό να τονιστεί η εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση IL που χρησιμοποιήθηκε, σε όρους γραμμομοριακών κλασμάτων, από 0.85 έως 0.95. Δεδομένου ότι το $[NTf_2]^-$ καθιστά το IL συνήθως υδρόφοβο, ο στόχος ήταν η διαλυτοποίηση της αλκοόλης και η εξάτμιση του νερού. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα προτεινόμενα ILs δεν αποτελούν εναλλακτική λύση για το διαχωρισμό αυτό.

Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας

Χρησιμοποιήθηκαν τα $[EMIM]^+$ και $[BMIM]^+$ με αντισταθμιστικό ανιόν το $[BF_4]^-$ για το αζεότροπο 1-προπανόλης/νερού. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στο ίδιο κλάσμα βάρους ($w_{IL}=0,7$) το αζεότροπο έχει σπάσει μόνο στην περίπτωση του $[EMIM]^+$. Έτσι για το σύστημα αυτό, μικρότερο μήκος αλυσίδας αλκυλίου είναι πιο αποτελεσματικό για τη διάσπαση του αζεότροπου. Την ίδια τάση ακολουθούν και τα αποτελέσματα για το σύστημα 2-προπανόλης/νερού. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για όλους τους συνδυασμούς ανιόντων/κατιόντων φαίνονται στο **Διάγραμμα 1.6**.

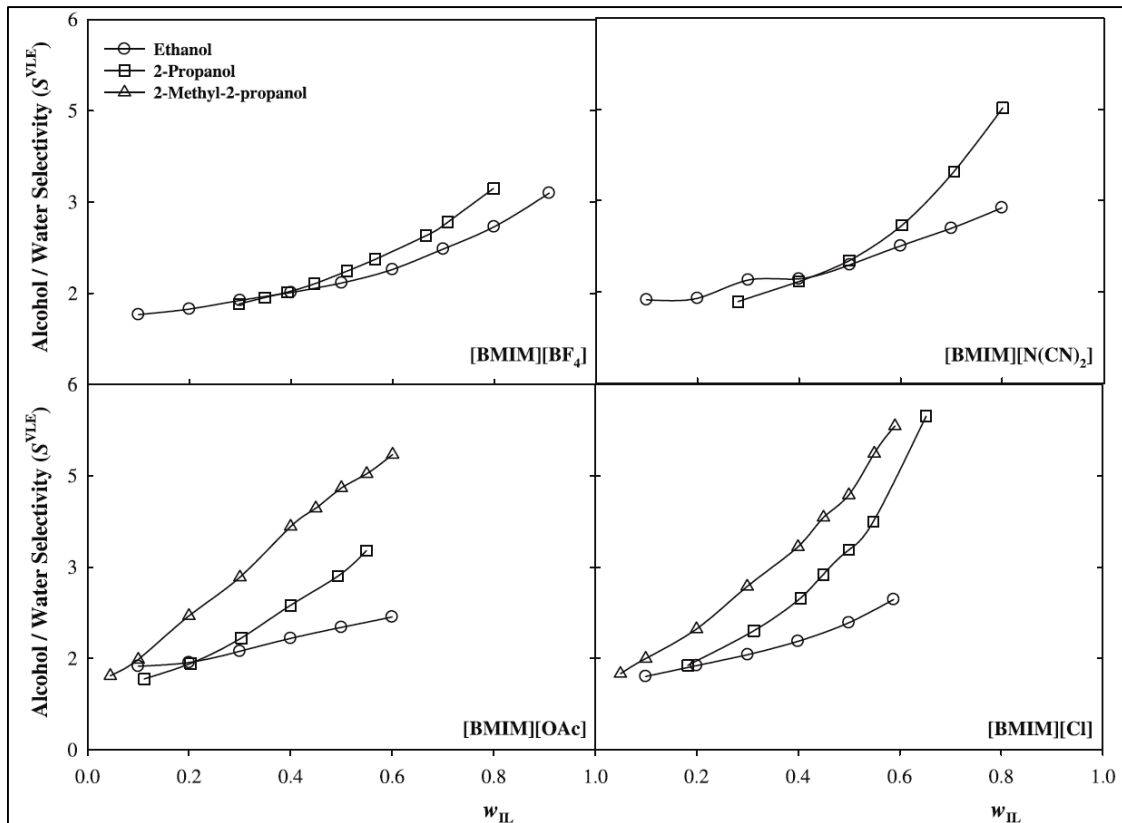
Σύγκριση με άλλους συνδιαλύτες

Στο αζεοτροπικό μίγμα 2-προπανόλης/νερού με γραμμομοριακό κλάσμα 0.15 του συμβατικού βουτανικού προπυλεστέρα η σχετική πτητικότητα είναι 1.72, χαμηλότερη από το μέσο όρο 2.1 του [EMIM][BF₄], που δεν ήταν και το καλύτερο ιοντικό υγρό συνδιαλύτης. Στο αζεοτροπικό μίγμα 1-προπανόλης/νερού, οι πειραματικές συνθήκες είναι παρόμοιες: η συμβατική βουτοξυπροπανόλη δίνει λίγο μεγαλύτερη σχετική πτητικότητα, στο 2.2. Αυτό αποδεικνύει ότι γενικά τα ILs έχουν καλύτερη απόδοση από τους συμβατικούς συνδιαλύτες. Τα ανόργανα άλατα διασπούν επίσης το αζεότροπο, προκαλώντας ένα έντονο φαινόμενο salting out. Εν κατακλείδι, τα ανόργανα άλατα είναι πιο αποτελεσματικά από τα ιοντικά υγρά, αυστηρά από την πλευρά διάσπασης του αζεότροπου. Παρόλα αυτά, τα ILs προσφέρουν σαφή λειτουργικά πλεονεκτήματα.

Επίδραση του μεγέθους της αλκοόλης

Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται ως εκλεκτικότητες για τα συστήματα αλκοόλης/νερού. Δεδομένα δυαδικών μιγμάτων βρέθηκαν από τη βιβλιογραφία. Το **Διάγραμμα 1.7** δείχνει ότι οι εκλεκτικότητες είναι κοντά για χαμηλές συγκεντρώσεις IL, αλλά αυξάνουν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Για όλα τα ILs η σειρά αποτελεσματικότερης επίδρασης είναι:

2-μεθυλο-2-προπανόλη > 2-προπανόλη > αιθανόλη



Διάγραμμα 1.7: Επίδραση του μεγέθους της αλκοόλης στην εκλεκτικότητα του συστήματος αλκοόλης/νερού χρησιμοποιώντας διαφορετικά ILs για τη διάσπαση του αζεότροπου για $x_{alcohol}=0.95$ [12].

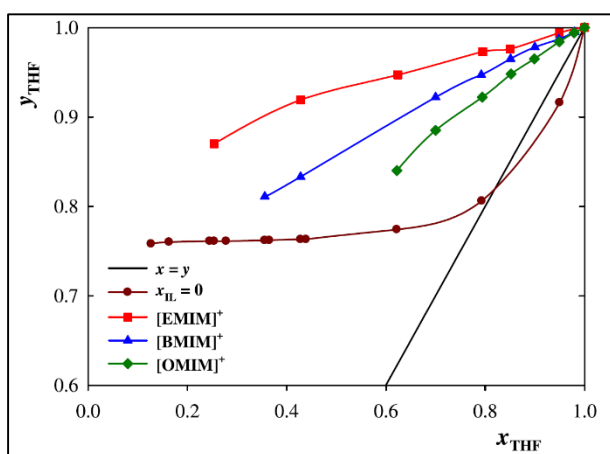
1.5.3 Σύστημα τετραϋδροφουρανίου (THF)/νερού

Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας

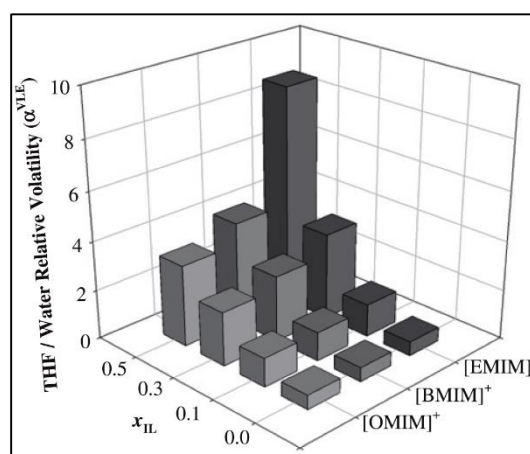
Η επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος στη VLE του αζεοτροπικού συστήματος THF/νερού απεικονίζεται στο **Διάγραμμα 1.8**. Η σχετική πτητικότητα αυξάνει όταν η αλκυλική ομάδα μειώνεται από οκτυλο- σε βουτυλο- και στη συνέχεια σε αιθυλο-. Αν η καταλληλότητα του ιοντικού υγρού ως συνδιαλύτης ορίζεται από την αύξηση της σχετικής πτητικότητας, είναι ξεκάθαρη η υπεροχή του [EMIM][BF₄] σε σύγκριση με μακρύτερες αλκυλικές αλυσίδες σε ILs με ιμιδαζόλιο.

Επίδραση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού

Το **Διάγραμμα 1.9** απεικονίζει το αποτέλεσμα της μεταβολής της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού στη σχετική πτητικότητα στο αζεοτροπικό σημείο ($x_{\text{THF}}=0.817$). Αύξηση στη συγκέντρωση οδηγεί σε υψηλότερη συγκέντρωση THF στην ατμώδη φάση και κατά συνέπεια σε μεγαλύτερη σχετική πτητικότητα, λόγω ισχυρών εκλεκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του IL και του νερού. Το διάγραμμα δείχνει καθαρά ότι το [EMIM][BF₄] είναι το καταλληλότερο για τη χρήση ως συνδιαλύτης στο διαχωρισμό THF/νερού. Αν και είναι γνωστό ότι το [EMIM][BF₄] είναι χημικά ασταθές εντός υδατικών μέσων, έχει υποστηριχθεί ότι είναι κατάλληλο για μακροχρόνια θερμική εφαρμογή σε θερμικούς διαχωρισμούς. Παρά τη μετάβαση του χρώματος του τριαδικού μίγματος THF/νερού/IL από ελαφρώς κίτρινο σε μαύρο, το διάγραμμα φάσεων δε φάνηκε να αλλάζει. Αυτό δεν εγγυάται τη χημική σταθερότητα του IL σε μακροχρόνια εφαρμογή σε υδατικά μέσα. Παρόλα αυτά προτάθηκε ότι οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτό το μίγμα παρουσιάζουν μικρές επιπτώσεις για την παρατηρούμενη θερμοδυναμική συμπεριφορά.



Διάγραμμα 1.8: Επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας για τη VLE συμπεριφορά THF/νερού για $x_{\text{IL}}=0.5$ στους 337.15 K [12].

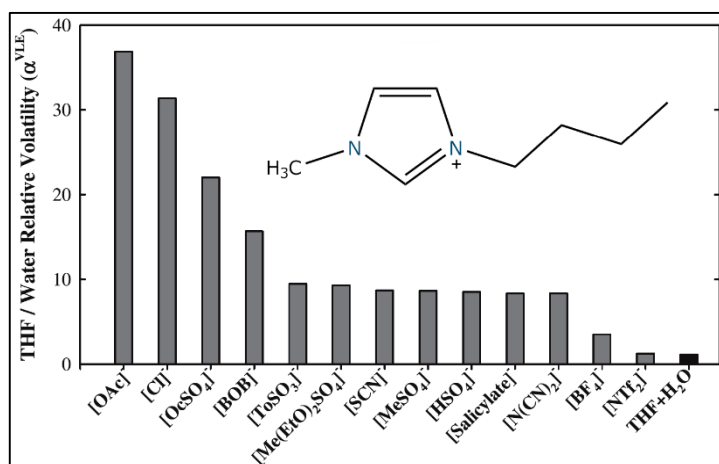


Διάγραμμα 1.9: Επίδραση του μήκους της αλυσίδας του κατιόντος και της συγκέντρωσης του IL για ανιόντα [BF₄]⁻ στη σχετική πτητικότητα του συστήματος THF/νερού στο αζεοτροπικό σημείο ($x_{\text{THF}}=0.817$) [12].

Επίδραση της φύσης του ανιόντος

Οι αποτελεσματικοί συνδιαλύτες πρέπει να αλληλεπιδρούν διαφορετικά με κάθε συστατικό του μίγματος που πρόκειται να διαχωριστεί. Έτσι, η μελέτη της επίδρασης του ανιόντος του ιοντικού υγρού με συγκεκριμένο κατιόν στην αποδοτικότητα ως συνδιαλύτες, είναι ένα πρώτο βήμα για την προσαρμογή ILs για χρήση στην εκχυλιστική απόσταξη. Η επίδραση της φύσης του ανιόντος του ιοντικού υγρού στη σχετική πτητικότητα του συστήματος THF/νερού στο αζεοτροπικό σημείο ($x_{\text{THF}}=0.817$) απεικονίζεται στο **Διάγραμμα 1.10**, χρησιμοποιώντας ως κατιόν το $[\text{BMIM}]^+$. Όλα τα ILs είναι κατάλληλα για την εκχυλιστική απόσταξη του συγκεκριμένου συστήματος, δεδομένου ότι η προσθήκη IL οδηγεί σε αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του THF στην αέρια φάση. Τα $[\text{BMIM}][\text{OAc}]$, $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$, και $[\text{EMIM}][\text{OAc}]$ έχουν τις υψηλότερες αποδόσεις ως συνδιαλύτες.

Το $[\text{BMIM}][\text{OAc}]$ φαίνεται να είναι το πλέον κατάλληλο ιοντικό υγρό για το διαχωρισμό. Επιπλέον, τα άλατα ιμιδαζολίου που περιέχουν $[\text{OAc}]^-$ ή $[\text{Cl}]^-$ είναι τα καλύτερα από τα ανιόντα που μελετήθηκαν, όσον αφορά στις επιλεκτικές τους αλληλεπιδράσεις και στην αυξανόμενη σχετική πτητικότητα του THF. Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με την υψηλότερη πυρηνοφιλία (π.χ. την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμό υδρογόνου) των $[\text{OAc}]^-$ και $[\text{Cl}]^-$. Τα άλατα που περιέχουν αυτά τα ανιόντα αλληλεπιδρούν εκλεκτικά με το νερό, μειώνουν την ενεργότητα του και ως εκ τούτου αυξάνουν τη σχετική πτητικότητα του THF.



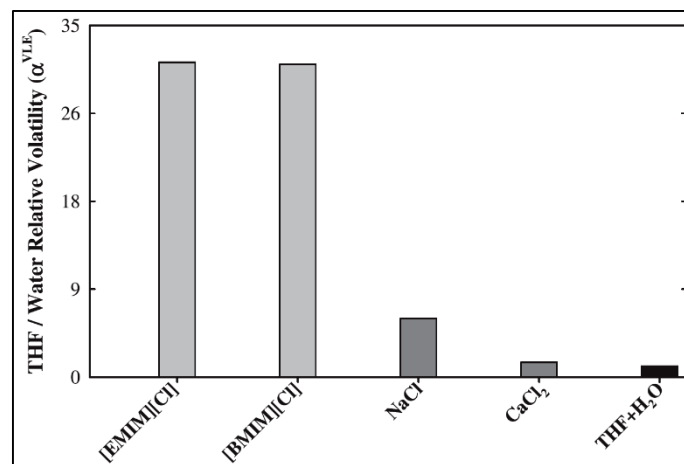
Διάγραμμα 1.10: Επίδραση της φύσης του ανιόντος στη σχετική πτητικότητα του συστήματος THF/νερού στο αζεοτροπικό σημείο ($x_{\text{THF}}=0.817$) για $x_{\text{IL}}=0.30$ στους 337.15 K. Το κατιόν των ILs είναι $[\text{BMIM}]^+$ [12].

Σύγκριση με άλλους συνδιαλύτες

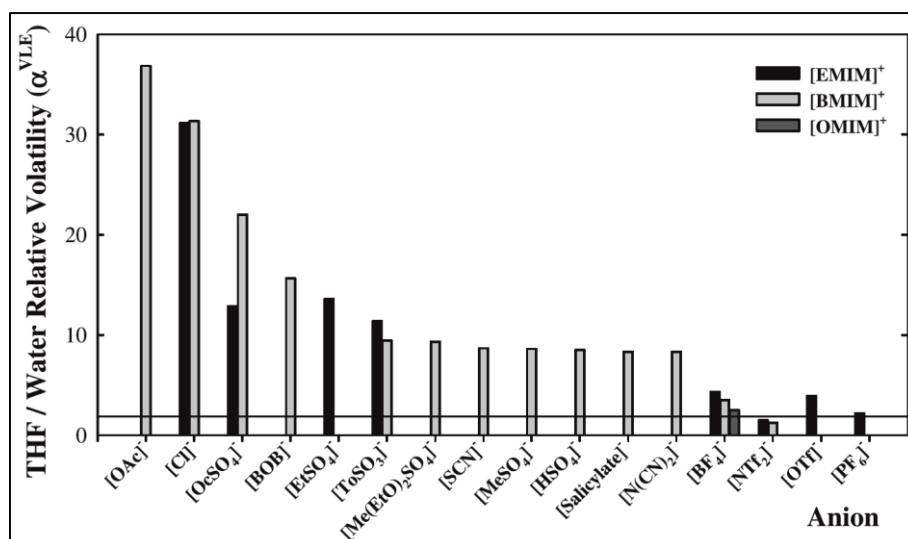
Για να αξιολογηθεί πλήρως η αποτελεσματικότητα των ιοντικών υγρών ως συνδιαλύτες στη διάσπαση του αζεοτροπικού μίγματος, πρέπει να γίνει σύγκριση και με άλλους συνδιαλύτες όπως χλωριούχα άλατα και μη πτητικά υπερδιακλαδισμένα πολυμερή συμπεριλαμβανομένου του υπερδιακλαδισμένου πολυεστεραμιδίου Hydrane S1200. Η πρωτοποριακή εργασία των Sada et al. περιέχει δεδομένα VLE και αναλύει την επίδραση της προσθήκης ανόργανων χλωριούχων αλάτων του συστήματος THF/νερού. Στο **Διάγραμμα 1.11** συγκρίνεται η επίδραση

του ανόργανου χλωριούχου άλατος ως προς την επίδραση στη σχετική πτητικότητα του THF στο αζεοτροπικό σημείο. Φαίνεται ότι τα χλωριούχα ILs [EMIM][Cl] και [BMIM][Cl] αποδίδουν καλύτερα από τα ανόργανα άλατα NaCl και CaCl₂ στην αύξηση της σχετικής πτητικότητας του THF.

Ορισμένοι συγγραφείς πρότειναν πρόσφατα τη χρήση μη πτητικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών ως συνδιαλύτες για εκχυλιστική απόσταξη. Συνεπώς μια σύγκριση ανάμεσα σε αυτά και στα ιοντικά υγρά απαιτείται για την εκτίμηση του καλύτερου εναλλακτικού στη διάσπαση του αζεοτροπικού μίγματος. Το **Διάγραμμα 1.12** συγκρίνει την επίδραση στη σχετική πτητικότητα όλων των ιοντικών υγρών που ερευνήθηκαν σε ένα σταθερό γραμμομοριακό κλάσμα 0.30 μαζί με την επίδραση του υπερδιακλαδισμένου πολυεστεραμίδιου Hydrane S1200. Η σχετική πτητικότητα στο σύστημα που προστέθηκε το πολυμερές (σε γραμμομοριακό κλάσμα 0.40) είναι 1.87 και παρουσιάζεται ως οριζόντια ευθεία γραμμή. Συμπεραίνεται ότι το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές αποδίδει καλύτερα από δύο μόνο ιοντικά υγρά, τα [EMIM][NTf₂] και [BMIM][NTf₂].



Διάγραμμα 1.11: Επίδραση της φύσης χλωριούχου άλατος, ανόργανα έναντι ILs για τη σχετική πτητικότητα του THF/νερού σε αζεοτροπική σύσταση ($x_{\text{THF}}=0.817$) στους 337.15 K. Το σύστημα είναι κορεσμένο σε ανόργανο άλας ενώ πάντοτε χρησιμοποιείται $x_{\text{IL}}=0.30$ [12].



Διάγραμμα 1.12: Σύγκριση ILs και υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς στην αζεοτροπική αναλογία ($x_{\text{THF}}=0,817$) με $x_{\text{IL}}=0.30$ στους 337.15 K [12].

[Η ευθεία οριζόντια γραμμή αντιπροσωπεύει τη σχετική πτητικότητα του Hydrane S1200 για $x=0.40$]

1.6 Πρόβλεψη VLE συμπεριφοράς συστημάτων ιοντικών υγρών – Προσομοίωση εκχυλιστικής απόσταξης

1.6.1 Πρόβλεψη VLE συμπεριφοράς συστημάτων ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά έχουν μικρή χρησιμότητα για την επιστήμη διαχωρισμού, αν δεν παρέχονται θερμοδυναμικά μοντέλα πρόβλεψης για τη σύνθεση του κατάλληλου IL σε μια δεδομένη διεργασία διαχωρισμού [20]. Ο όρος "θερμοδυναμικό μοντέλο πρόβλεψης" αναφέρεται σε εκείνα τα μοντέλα που περιγράφουν την ισορροπία φάσεων μίγματος, δεδομένων της μοριακής δομής ή των φυσικών ιδιοτήτων των αντίστοιχων καθαρών ουσιών. Τα θερμοδυναμικά μοντέλα πρόβλεψης είναι πολύ σημαντικά σε διεργασίες διαχωρισμού ως εργαλεία για την εύρεση του κατάλληλου ιοντικού υγρού, για την ταχεία διαλογή του συνδυαστή και τη μείωση της απαιτούμενης πειραματικής εργασίας. Μέχρι στιγμής οι πιο συνηθισμένες προσεγγίσεις για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων για συστήματα με ιοντικά υγρά είναι:

- **Το μοντέλο COSMO-RS:** Είναι μια μοντέρνα και αποτελεσματική μέθοδος για την πρόβλεψη θερμοφυσικών δεδομένων. Βασίζεται στην κβαντική χημεία και χρησιμοποιεί μόνο ατομο-ειδικές παραμέτρους, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστημάτων όπου ο διαλύτης είναι το ιοντικό υγρό. Ωστόσο, το πρόγραμμα υπολογισμού είναι πολύ περίπλοκο και δεν μπορεί να βρεθεί στην ανοιχτή βιβλιογραφία.

- **Το μοντέλο UNIFAC:** Το μοντέλο UNIFAC (αρχικό και τροποποιημένο) χρησιμοποιείται ευρέως ως θερμοδυναμικό μοντέλο πρόβλεψης και έχει εφαρμοστεί για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων συστημάτων με ιοντικά υγρά. Οι κύριες ομάδες των εμπλεκόμενων ιοντικών υγρών όμως είναι ιμιδαζολίου και δι(τριφθορομεθυλοσουλφονυλο)ιμιδίου. Μόνο το μοντέλο UNIFAC μπορεί να ενσωματωθεί σε διάσημα προγράμματα προσομοίωσης διεργασιών όπως τα ASPEN PLUS και ProII.

Το μοντέλο UNIFAC περιγράφεται από τις παρακάτω σχέσεις [21]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (1.2)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.3)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \left| \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \left| \quad l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (1.4)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \left| \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (1.5)$$

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1.6)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (1.7)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \left| \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (1.8)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (1.9)$$

όπου

γ_i^c : συνδυαστικό μέρος μορίου i

γ_i^r : υπολειμματικό μέρος μορίου i

Φ_i : κλάσμα όγκου μορίου i

θ_i : κλάσμα επιφάνειας μορίου i

z: αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

$v_k^{(i)}$: αριθμός ομάδων τύπου k στο μόριο i

Q_k : παράμετρος επιφάνειας ομάδας τύπου k

R_k : παράμετρος όγκου ομάδας τύπου k

Γ_k : εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k

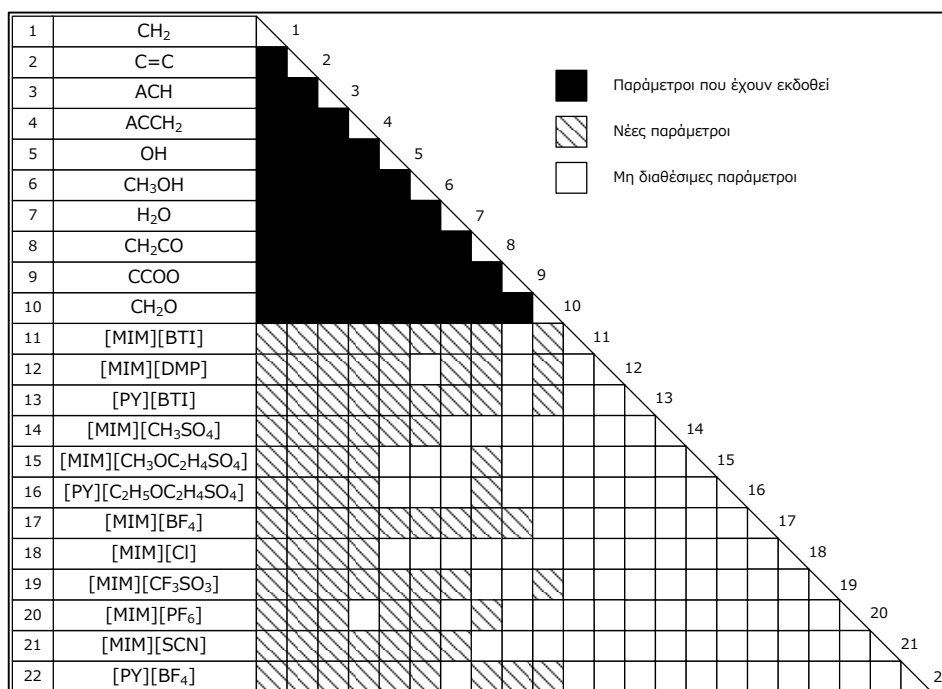
$\ln \Gamma_k^{(i)}$: εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε διάλυμα αναφοράς που περιέχει μόνο μόρια i

Θ_m : κλάσμα επιφάνειας ομάδας m

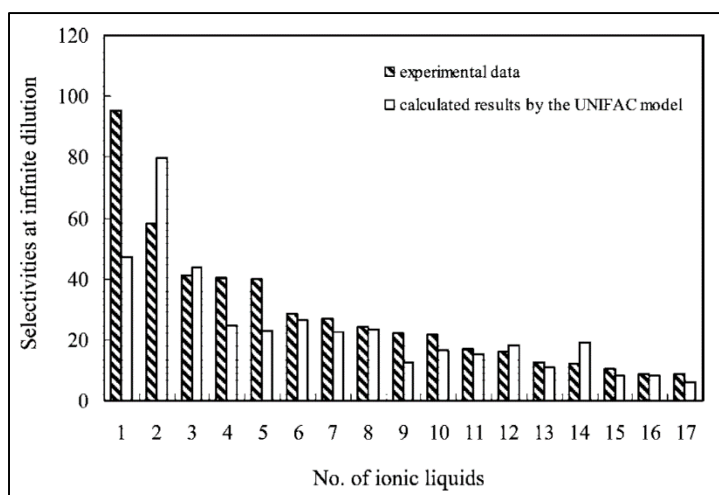
X_m : γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μίγμα

U_{mn} : μέτρο ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n

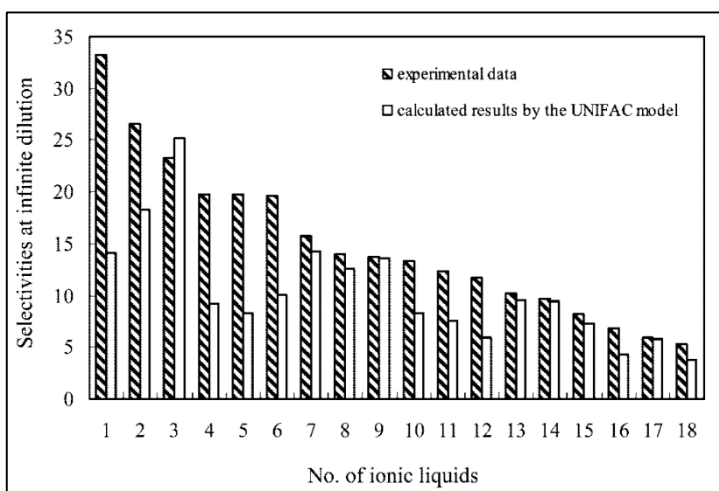
Αν και οι παράμετροι UNIFAC των ομάδων προέρχονται από δυαδικά διαλύματα με ιοντικά υγρά σε άπειρη αραιώση, είναι επίσης εφαρμόσιμες για την πρόβλεψη των συντελεστών ενεργότητας των διαλυμένων ουσιών σε πολυσυστατικά συστήματα με ILs και ισορροπία ατμού-υγρού σε πεπερασμένη συγκέντρωση IL. Φυσικά το μοντέλο UNIFAC ως προγνωστικό μοντέλο, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη διαλογή του κατάλληλου IL σε ορισμένες διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. εκχυλιστική απόσταξη, εκχύλιση υγρού-υγρού, απορρόφηση) όπου αυτό χρησιμεύει ως συνδιαλύτης. Έτσι είναι εύκολο να γίνει ένα βήμα για την προσομοίωση και βελτιστοποίηση του συνόλου της διεργασίας διαχωρισμού με ιοντικά υγρά. Η μελλοντική ανάπτυξη αυτού του μοντέλου πρόβλεψης θα απαιτεί πολύ πιο ακριβή πειραματικά δεδομένα για να καλύψει το κενό του περιορισμένου αριθμού λειτουργικών ομάδων ιοντικών υγρών, που αποτελούν "πράσινους" και περιβαλλοντικά φιλικούς δυνητικούς συνδιαλύτες, πολύ ελκυστικούς σε διεργασίες διαχωρισμού.



Σχήμα 1.3: Τρέχον πίνακας παραμέτρων UNIFAC [20].



Διάγραμμα 1.13: Εκλεκτικότητα κ-εξανίου προς βενζόλιο για 17 ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία 298.15 K [20].
 (1: [EMIM][SCN] | 2: [EMIM][BF₄] | 3: [MMIM][CH₃OC₂H₄SO₄] | 4: [BMIM][BF₄] | 5: [BMPY][BF₄] | 6: [EPY][BTI] |
 7: [BMIM][CF₃SO₃] | 8: [EMIM][BTI] | 9: [HMIM][BF₄] | 10: [HMIM][PF₆] | 11: [BMIM][BTI] | 12: [MMIM][CH₃SO₄]
 | 13: [HMIM][BTI] | 14: [PY][C₂H₅OC₂H₄SO₄] | 15: [OMIM][BF₄] | 16: [OMIM][BTI] | 17: [OMIM][Cl])



Διάγραμμα 1.14: Εκλεκτικότητα κυκλοεξανίου προς βενζόλιο για 18 ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία 298.15 K [20].
 (1: [EMIM][SCN] | 2: [MMIM][CH₃OC₂H₄SO₄] | 3: [EMIM][BF₄] | 4: [BMPY][BF₄] | 5: [MMIM][CH₃SO₄] | 6:
 [BMIM][BF₄] | 7: [EPY][BTI] | 8: [MMIM][DMP] | 9: [EMIM][BTI] | 10: [BMIM][CF₃SO₃] | 11: [HMIM][PF₆] | 12:
 [HMIM][BF₄] | 13: [BMIM][BTI] | 14: [PY][C₂H₅OC₂H₄SO₄] | 15: [HMIM][BTI] | 16: [OMIM][BF₄] | 17:
 [OMIM][BTI] | 18: [OMIM][Cl])

1.6.2 Προσομοίωση εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση του ASPEN PLUS

Η ανωτερότητα των ιοντικών υγρών έναντι συμβατικών συνδιαλυτών όπως η 1,2-αιθανο-διόλη αποδεικνύεται με προσομοίωση διαδικασιών εκχυλιστικής απόσταξης για το διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-νερού χρησιμοποιώντας το ASPEN PLUS [18]. Η διεργασία είναι ενεργειακά βελτιστοποιημένη και προτείνονται διάφορες λειτουργίες για την ανάκτηση του μη πτητικού συνδιαλύτη. Το IL παρουσιάζει αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα, διαλυτότητα καθώς και χαμηλό ιξώδες διάλυσης. Αυξάνει δραστικά τον παράγοντα διαχωρισμού πολλών αζεοτροπικών συστημάτων και συστημάτων με στενά όρια βρασμού, επιτρέποντας σημαντική βελτίωση διεργασιών όπως η εκχυλιστική απόσταξη. Το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε

ήταν το [EMIM][BF₄] από την εταιρία Solvent-Innovation (Γερμανία) με καθαρότητα ≥98%, το οποίο ξηράνθηκε αρκετές μέρες στους 110 °C υπό κενό για το διαχωρισμό από πτητικά παραπροϊόντα και υγρασία.

Υπολογισμός παραμέτρων μολαρικής θερμοχωρητικότητας, τάσης ατμών και μοντέλου NRTL

Δεδομένου ότι η βάση δεδομένων του ASPEN PLUS δεν παρέχει παραμέτρους καθαρών στοιχείων για τα ιοντικά υγρά, πρέπει να βρεθούν παράμετροι μοντέλων για ιδιότητες του συστατικού όπως για τη θερμοχωρητικότητα και την τάση ατμών. Αυτό πραγματοποιείται με τη μέθοδο της παλινδρόμησης. Για την περιγραφή της εξάρτησης της μολαρικής θερμοχωρητικότητας σε σταθερή πίεση από τη θερμοκρασία χρησιμοποιείται μια πολυωνυμική προσέγγιση:

$$c_p = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + C_5 T^4 \quad (1.10)$$

Η τάση ατμών του [EMIM][BF₄] στο ASPEN PLUS αντιπροσωπεύεται από μια εκτεταμένη εξίσωση Antoine:

$$\ln p^s = D_1 + \frac{D_2}{T + D_3} + D_4 T + D_5 \ln T + D_6 T^{D_7} \quad (1.11)$$

Λόγω της εξαιρετικά χαμηλής πίεσης ατμών των ιοντικών υγρών, τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι εύκολα προσβάσιμα. Από την άλλη πλευρά, ο καθορισμός $p^s=0$ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος οδηγεί σε υπολογιστικά προβλήματα στις προσομοιώσεις. Για το λόγο αυτό ένα σύνολο ψευδοδεδομένων χρησιμοποιείται για την παλινδρόμηση των παραμέτρων που παρέχουν εξαιρετικά χαμηλές τιμές της τάσης ατμών.

Πίνακας 1.7: Παράμετροι γραμμομοριακής ειδικής θερμότητας και τάσης ατμών του [EMIM][BF₄] [18].
[T σε °C, c_p σε J/(mol·K), p^s σε bar]

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7
287.72	-0.273	3.70×10^{-3}	-1.36×10^{-5}	1.50×10^{-8}	7.094	-1323.897	0	0.005	-3.512	0	0

Εφαρμόζοντας το μοντέλο NRTL στο τριαδικό μίγμα μπορεί να προβλεφθεί η μη ιδανικότητα από δεδομένα για τα τρία δυαδικά συστήματα. Για το σκοπό αυτό όμως χρειάζονται οι παράμετροι αιθανόλης/νερού, αιθανόλης/[EMIM][BF₄], νερού/[EMIM][BF₄]. Για τα δύο τελευταία οι παράμετροι δεν είναι γνωστοί και πρέπει να βρεθούν μέσω παλινδρόμησης από πειραματικά VLE δεδομένα. Οι συντελεστές ενεργότητας με βάση το μοντέλο NRTL υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις [21]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j T_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(T_{ij} - \frac{\sum_m x_m T_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (1.12)$$

$$G_{ij} = \exp \left[-\frac{a_{ij} (g_{ij} - g_{ii})}{R T} \right] = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad (1.13)$$

$$a_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15K) \quad (1.14)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (1.15)$$

όπου

a_{ij} : παράμετρος μη-τυχαίας κατανομής ($=a_{ji}$)

τ_{ij} : παράμετρος αλληλεπίδρασης

Χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι παράμετροι a , b και c , που κρατούν την εξίσωση του μοντέλου πλησιέστερα στο αρχικό μοντέλο NRTL. Η αντικειμενική συνάρτηση για την παλινδρόμηση των παραμέτρων είναι η ισότητα της τάσης διαφυγής για κάθε συστατικό στην ατμώδη και την υγρή φάση. Με την παραδοχή της ιδανικής αέριας φάσης σε χαμηλές έως μέτριες πιέσεις η εξίσωση διαμορφώνεται ως:

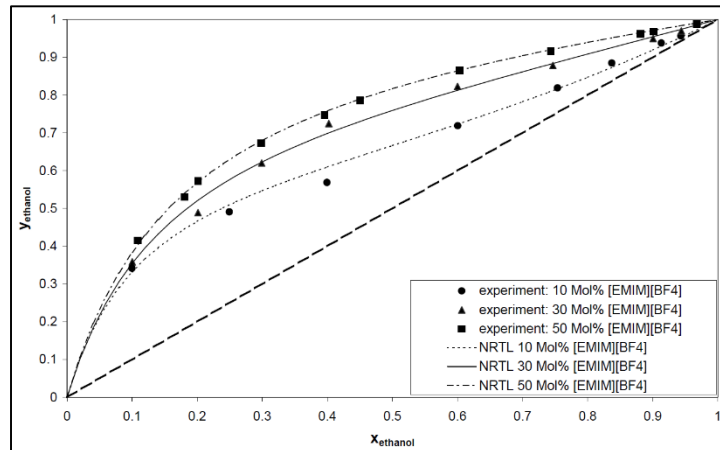
$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^s \quad (1.16)$$

Για το ιοντικό υγρό η τάση ατμών και η σύσταση στην ατμώδη φάση είναι κοντά στο 0. Επομένως για να αποφευχθούν αριθμητικά προβλήματα, η παλινδρόμηση δε ζητείται να εκπληρώσει την εξίσωση για το IL. Ενώ οι παράμετροι για το δυαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό παρέμεναν σταθεροί κατά τη διάρκεια της παλινδρόμησης, οι παράμετροι για τα συστήματα αιθανόλης/[EMIM][BF₄] και νερού/[EMIM][BF₄] βρέθηκαν από πειραματικά δεδομένα για το τριαδικό σύστημα σε ένα μόνο τρέξιμο. Η προσέγγιση αυτή επιλέχθηκε λόγω περιορισμένης ποσότητας [EMIM][BF₄].

Πίνακας 1.8: Παράμετροι του μοντέλου NRTL για το σύστημα αιθανόλης-νερού-[EMIM][BF₄] [18].
[θερμοκρασίες σε K]

Συστατικό i	Αιθανόλη	Αιθανόλη	Νερό
Συστατικό j	Νερό	[EMIM][BF ₄]	[EMIM][BF ₄]
a_{ij}	0.80	-5.01	103.91
a_{ji}	3.46	-4.05	6.46
b_{ij}	246.18	3 580.69	-33 052.31
b_{ji}	-586.08	903.66	-3 278.83
c_{ij}	0.3	0.300	0.203

Στο **Διάγραμμα 1.15** συγκρίνονται τα πειραματικά δεδομένα VLE για διάφορες συγκεντρώσεις [EMIM][BF₄] και παρουσιάζονται οι υπολογισμένες τιμές από τις εξισώσεις του μοντέλου με τις παραμέτρους που έχουν προκύψει. Όπως φαίνεται οι τιμές βρίσκονται σε καλή συμφωνία μεταξύ τους.



Διάγραμμα 1.15: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές VLE για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][BF₄] για διάφορες συγκεντρώσεις [EMIM][BF₄] σε θερμοκρασία ισορροπίας 90 °C [18].

Διαδικασία προσομοίωσης

Για την προσομοίωση της μεθόδου της εκχυλιστικής απόσταξης η διαχωριστική διεργασία ορίζεται στον επόμενο πίνακα (**Πίνακας 1.9**). Διεργασίες προεπεξεργασίας ή ανακύκλωσης του συνδιαλύτη απουσιάζουν και θεωρείται μόνο η στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Η βέλτιστη θέση για την είσοδο του συνδιαλύτη σε μια στήλη εκχυλιστικής απόσταξης είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στο δίσκο της κορυφής. Αυτό, εντούτοις περιορίζεται από την απαίτηση μιας χαμηλής συγκέντρωσης του συνδιαλύτη στο απόσταγμα. Λόγω της χαμηλής τάσης ατμών του [EMIM][BF₄], αυτό μπορεί να προστεθεί στον πρώτο δίσκο κάτω από το συμπυκνωτήρα. Για μια δεδομένη στήλη τριάντα (30) θεωρητικών δίσκων και μια δεδομένη ροή συνδιαλύτη, ο δίσκος τροφοδοσίας μεταβάλλεται σε λογικά πλαίσια και ο ελάχιστος λόγος αναρροής επιτρέπει την επίτευξη των επιθυμητών συγκεντρώσεων. Για την προσομοίωση δεν αναλύεται το κομμάτι της πραγματικής διεργασίας που περιλαμβάνει προεπεξεργασία του ρεύματος τροφοδοσίας ή αναγέννηση του συνδιαλύτη αλλά μόνο η στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.

Πίνακας 1.9: Σταθερές παράμετροι για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση [EMIM][BF₄] και 1,2-αιθανοδιόλη ως συνδιαλύτες [18].

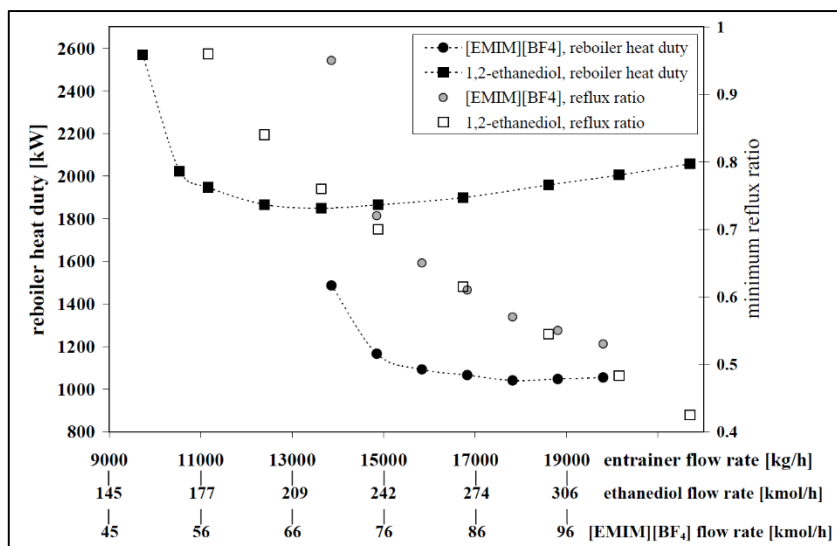
Στήλη			Συνδιαλύτης		
Πίεση (bar)	Θεωρητικές βαθμίδες	Συμπυκνωτήρας	Θερμοκρασία (°C)		
1	30	Ολικός (υπόψυκτο κατά 3 K)	75		

Τροφοδοσία				Απόσταγμα			Υπόλειμμα
Ροή (kmol/h)	X _{EtOH}	X _w	Κατάσταση	Ροή (kmol/h)	X _{EtOH}	X _{Et}	X _{EtOH}
200	0.7	0.3	Κορεσμένο υγρό	140	≥0.998	<0.0001	≤0.002

Αποτελέσματα προσομοίωσης

Το **Διάγραμμα 1.16** παρουσιάζει την ελάχιστη αναρροή για διαφορετικές παροχές του κάθε συνδιαλύτη. Ενώ με τη χρήση του ιοντικού υγρού απαιτείται πολύ μικρότερη γραμμομοριακή ροή, η μαζική παροχή βρίσκεται στην ίδια τάξη μεγέθους. Αυτό οφείλεται στην υψηλότερη γραμμομοριακή μάζα του IL (198 g/mol) σε σύγκριση με την 1,2-αιθανοδιόλη (62 g/mol). Η πιο ενδιαφέρουσα διαφορά είναι η υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας της στήλης της εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση της 1,2-αιθανοδιόλης, συγκριτικά με εκείνη για το IL, που απαιτεί λιγότερο από το 60% της πρώτης. Βέλτιστος δίσκος τροφοδοσίας είναι ο ίδιος και στις δύο διεργασίες ενώ η 1,2-αιθανοδιόλη δεν μπορεί να εισάγεται σε δίσκο υψηλότερο από τον 4ο, καθώς αυτό οδηγεί σε απαράδεκτα υψηλή της συγκέντρωση στο απόσταγμα (έχει μετρήσιμη τάση ατμών και εξατμίζεται).

Αύξηση της παροχής του συνδιαλύτη επιτρέπει τη μείωση του λόγου αναρροής. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση της παροχής ακολουθείται από μια πρόσθετη απαίτηση θερμότητας για τη θέρμανση του συνδιαλύτη από τους 75 °C στη θερμοκρασία του πυθμένα. Για αυτό το φορτίου του αναβραστήρα διέρχεται από ένα ελάχιστο όριο για διάφορες παροχές συνδιαλύτη. Ενώ είναι δελεαστικό να επιλεγεί αυτό το ελάχιστο ως βέλτιστη διαμόρφωση για τη διεργασία, η αναγέννηση του συνδιαλύτη πρέπει να ληφθεί επίσης υπόψη, ως ένα βήμα κατανάλωσης ενέργειας. Η βέλτιστη παροχή επιλέγεται η παροχή για την οποία περεταιίρω αύξηση του συνδιαλύτη δεν οδηγεί σε σημαντική μείωση του φορτίου του αναβραστήρα στη στήλη.



Διάγραμμα 1.16: Σύγκριση κατανάλωσης θερμότητας του αναβραστήρα συναρτήσει της παροχής του συνδιαλύτη μεταξύ των βελτιστοποιημένων διεργασιών εκχυλιστικής απόσταξης για [EMIM][BF₄] και 1,2-αιθανοδιόλη ως συνδιαλύτες [18].

Πίνακας 1.10: Παράμετροι για τη βελτιστοποιημένη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης [18].

Παράμετρος	[EMIM][BF ₄]	1,2-Αιθανοδιόλη
Μολαρική παροχή (kmol/h)	80	200
Μαζική παροχή (kg/h)	15 838	12 414
Λόγος αναρροής	0.65	0.84
Λόγος ανάβρασης	0.73	0.51
Φορτίο αναβραστήρα (kW)	1 092	1 866
Φορτίο συμπυκνωτήρα (kW)	2 587	2 788
Δίσκος τροφοδοσίας	23	23
Δίσκος εισαγωγής συνδιαλύτη	2	4
<hr/>		
Απόσταγμα (kmol/h)	140	140
x_{EtOH}	0.9981	0.9980
x_w	0.0019	0.0020
x_{ent}	<0.000001	<0.00001
<hr/>		
Υπόλειμμα (kmol/h)	140	260
x_{EtOH}	0.0019	0.0011
x_w	0.4267	0.2297
x_{ent}	0.5714	0.7692

1.7 Θερμική σταθερότητα και περιβαλλοντικός χαρακτήρας ιοντικών υγρών

1.7.1 Θερμική σταθερότητα

Για να είναι επιτυχής η πρόταση ενός ιοντικού υγρού ως βιομηχανικός συνδιαλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει θερμική σταθερότητα. Με άλλα λόγια είναι ανεπιθύμητη μια χαμηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης που οδηγεί σε εκ νέου αγορά του ή παρασκευή του. Στη συνέχεια παρατίθενται από διαφορετικές πηγές πίνακες στους οποίους συγκεντρώνονται και σχολιάζονται οι τιμές ή το εύρος των θερμοκρασιών αυτών.

Μετρήσεις σε άλατα πυριδινίου έδειξαν ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης μειώθηκε ελαφρά με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας [22]. Τα άλατα τεταρτοταγούς πυριδινίου [EMpy][Cl] και [PMpy][Cl] φαίνεται να αποτελούν εξαιρέσεις. Μεταβολή του ανιόντος δεν έχει ξεκάθαρη επίδραση καθώς το [EMpy][Br] αποσυντίθεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από το [EMpy][Cl] αλλά οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης των βρωμιδίων και χλωριδίων του [EMpy]⁺ είναι συγκρίσιμες. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω (**Πίνακας 1.11**).

Πίνακας 1.11: Θερμικά χαρακτηριστικά αποσύνθεσης ιοντικών υγρών πυριμιδινίου από διαφορετική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), διαφορική θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (DTG) και θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) [22].

Ιοντικό υγρό	DSC		DTG		TGA
	Αρχικό σημείο (°C)	Τελικό σημείο (°C)	Αρχικό σημείο (°C)	Τελικό σημείο (°C)	T _d (°C)
[EMpy][Cl]	194	249			
[PMpy][Cl]	200	245			
[BMpy][Cl]	202	251	175	254	242
[PentMpy][Cl]	196	248			
[HMpy][Cl]	196	244	187	245	238
[HPMpy][Cl]	193	244			
[OMpy][Cl]	190	242			232
[NMpy][Cl]	189	241	190	245	
[DMpy][Cl]	183	241	192	245	227
[AMpy][Cl]	170	229			
[EMpy][Br]	190	284			
[BMpy][Br]	190	251			199-235

Έχει πραγματοποιηθεί ευρεία βιβλιογραφική έρευνα για τις θερμοκρασίες αποσύνθεσης διάφορων ιοντικών υγρών [23]. Ένα δείγμα 586 συνολικών ιοντικών υγρών από 71 βιβλιογραφικές πηγές χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη ενός αξιόπιστου μοντέλου ποσοτικής σχέσης δομής-ιδιότητας. Το μοντέλο έχει 12 παραμέτρους και καταλήγει σε υπολογισμό θερμοκρασιών με μέση τιμή σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD) κάτω από 5.2% και για τις 586 τιμές (**Πίνακας 1.12**).

Πίνακας 1.12: Απόκλιση των αποτελεσμάτων του μοντέλου σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [23].

Κατηγορία IL	T _{d,exp} (K)	T _{d,calc} (K)	Πλήθος	RSD	Εύρος RSD
1,3-διαλκυλιμιδαζόλιο	423.15 - 725.15	469.84 - 667.22	83	5.4%	0.3% - 15.9%
1-αλκυλιμιδαζόλιο	461.15 - 686.15	478.31 - 661.04	43	4.1%	0.2% - 12.2%
4,4-διμεθυλιμιδαζόλιο	488.15 - 488.15	472.63 - 472.63	1	3.2%	3.2% - 3.2%
Αμινοξέα	392.15 - 514.15	375.74 - 550.17	29	6.2%	0.5% - 14.4%
Αμμόνιο	379.15 - 693.15	389.78 - 665.88	121	5.3%	0.0% - 15.3%
Διπλό ιμιδαζόλιο	577.95 - 715.15	609.38 - 712.3	26	2.9%	0.1% - 9.6%
Γουανιδίνιο	463.15 - 587.15	462.53 - 552.24	16	5.0%	0.1% - 13.0%
Μορφολίνιο	397.15 - 685.15	366.7 - 653.53	34	5.5%	0.9% - 13.8%
Οξαζολιδίνιο	446.15 - 620.15	452.84 - 601.78	21	4.9%	0.1% - 15.6%
Φωσφόνιο	457.15 - 693.15	456.45 - 663.73	23	5.0%	0.7% - 12.8%
Πιπεριδίνιο	440.15 - 696.15	429.14 - 658.75	21	5.4%	0.0% - 15.1%
Πυριδαζίνιο	573.15 - 573.15	538.97 - 548.93	2	5.1%	4.2% - 6.0%
Πυριδίνιο	500.35 - 677	488.73 - 652.84	6	3.0%	0.4% - 6.5%
Πυρρολιδίνιο	423.15 - 690.15	431.73 - 658.83	25	6.3%	1.1% - 13.8%
Πενταλκυλιμιδαζόλιο	674.15 - 739.15	620.17 - 673.46	2	8.5%	8.0% - 8.9%
Σουλφόνιο	449.15 - 456.15	455.6 - 472.78	8	3.1%	0.1% - 5.3%
Τετραλκυλιμιδαζόλιο	439.15 - 580.15	502.08 - 571.96	6	5.7%	0.5% - 14.3%
Τετραζόλιο	443.15 - 588.15	458.84 - 549.3	3	6.8%	3.5% - 10.3%
Τριαλκυλιμιδαζόλιο	528.75 - 730.19	495.84 - 667.97	27	5.6%	0.7% - 13.8%
Τριαζόλιο	379.15 - 698.15	363.67 - 685.39	88	5.4%	0.1% - 15.3%
Ουρόνιο	493.15 - 493.15	456.52 - 456.52	1	7.4%	7.4% - 7.4%

Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών υγρών είναι υψίστης σημασίας για την εφαρμογή τους σε βιομηχανικές διεργασίες [24]. Παρά το γεγονός ότι οι θερμοκρασίες θερμικής αποσύνθεσης διάφορων ILs έχουν μετρηθεί, είναι ελάχιστα τα πειραματικά δεδομένα σχετικά με τους μηχανισμούς θερμικής αποσύνθεσης και των κινητικών τους. Είναι επιθυμητή η ανάπτυξη ποσοτικών χημικών εργαλείων για την πρόβλεψη των στοιχείων αυτών και έχει γίνει σχετική μελέτη με βάση υπολογισμούς κβαντοχημείας (DFT-B3LYP) για την πρόβλεψη μηχανισμού και ενέργειας ενεργοποίησης αποσύνθεσης καθώς και θερμοκρασίας αποσύνθεσης των ILs.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αποσύνθεσης, τόσο δυσκολότερα μπορεί να αποσυντεθεί ένα ιοντικό υγρό. Συνεπώς για να υπερνικηθούν οι μεγαλύτερες κινητικές πεδησεις, το σύστημα πρέπει να φτάσει σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ο επόμενος πίνακας (**Πίνακας 1.13**) επιβεβαιώνει αυτήν την τάση συγκρίνοντας τις υπολογισμένες ενέργειες ενεργοποίησης με τις πειραματικές θερμοκρασίες αποσύνθεσης.

Πίνακας 1.13: Υπολογισμένη ενέργεια ενεργοποίησης και πειραματικές θερμοκρασίες αποσύνθεσης ιοντικών υγρών για διάφορα ανιόντα 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίων και διάφορες αλκυλικές αλυσίδες χλωριούχων 1-αλκυλο-3-μεθυλιμιδαζολίων [24].

Επίδραση ανιόντος			Επίδραση αλκυλικής αλυσίδας		
Ιοντικό υγρό	E_a (kJ/mol)	T_d (°C)	Ιοντικό υγρό	E_a (kJ/mol)	T_d (°C)
[BMIM][Cl]	127	254 ^A	[EMIM][Cl]	126	261 ^E
[BMIM][N(CN) ₂]	160	300 ^B	[PMIM][Cl]	125	261 ^E
[BMIM][BF ₄]	195	361 ^B	[BMIM][Cl]	127	254 ^A
[BMIM][PF ₆]	213	370 ^C	[HMIM][Cl]	128	253 ^A
[BMIM][NTf ₂]	255	427 ^D	[OMIM][Cl]	128	254 ^A

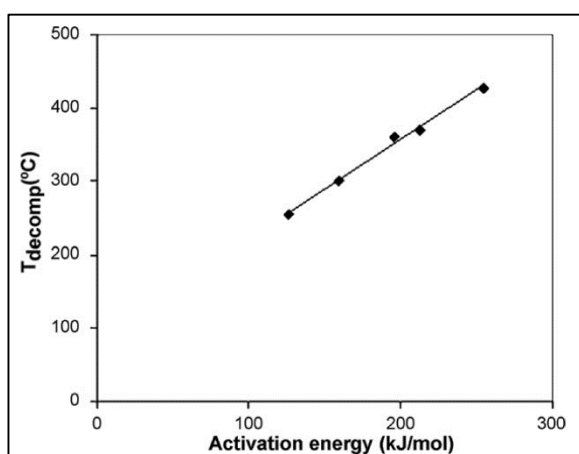
A: J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156–164.

B: C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 954–964.

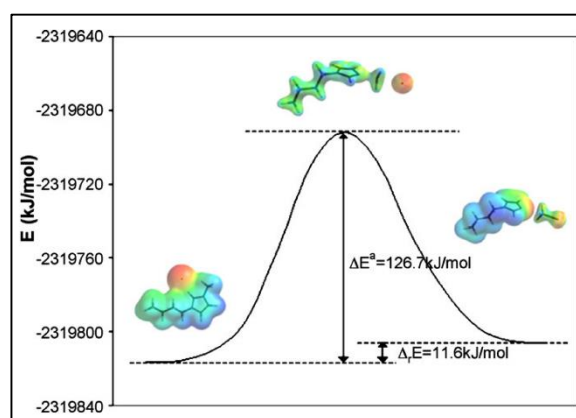
C: D.M. Fox, W.H. Awad, J.W. Gilman, P.H. Maupin, H.C. De Long, P.C. Trulove, *Green Chem.* 5 (2003) 724–727.

D: H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6103–6110.

E: H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochim. Acta* 357–358 (2000) 97–102.



Διάγραμμα 1.17: Συσχέτιση υπολογισμένης ενέργειας ενεργοποίησης αποσύνθεσης με τη θερμοκρασία αποσύνθεσης (ο συντελεστής συσχέτισης είναι 0.99) [24].



Διάγραμμα 1.18: Ενεργειακό προφίλ της θερμικής αποσύνθεσης του [BMIM][Cl] σε χλωρομεθάνιο και 1-βουτυλομεθυλιμιδαζόλιο [24].

1.7.2 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα ιοντικών υγρών

Παρά το γεγονός ότι η χαμηλή τάση ατμών των ιοντικών υγρών δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με ρύπους σε σχέση με τους τυπικούς πτητικούς οργανικούς διαλύτες, δεν είναι αρκετό να δικαιολογήσει τον χαρακτηρισμό "πράσινοι" διαλύτες [25]. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η απελευθέρωση ILs στο υδάτινο περιβάλλον από βιομηχανικές διεργασίες μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση των υδάτων λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους στο νερό. Επιπλέον, λόγω της υψηλής τους σταθερότητας αυτές οι ενώσεις θα μπορούσαν να γίνουν ανθεκτικοί ρυπαντές στα λύματα. Για το λόγο αυτό είναι πρωτεύουσας σημασίας να καθοριστούν οι περαιτέρω περιβαλλοντικές τους συνέπειες και το ρίσκο που ενδέχεται να έχει η χρήση τους.

Για την εκτίμηση της τοξικότητας διάφορων ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Microtox[®] που έχει υιοθετηθεί από επίσημα πρότυπα χωρών όπως οι ΗΠΑ (ASTM μέθοδος D5660-1995), η Γερμανία (DIN38412-1990), η Γαλλία (AFNOR T90-320-1991) και η Ισπανία

(ISO11348-3-1998). Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι μικροοργανισμοί είναι οι *Vibrio Fischeri*, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητα βιοφωταύγειας. Η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων στηρίζεται στην τιμή της συγκέντρωσης EC_{50} που ορίζεται ως εκείνη η συγκέντρωση του ρύπου που μειώνει στο μισό την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας των μικροοργανισμών. Παρατηρείται μια αυξανόμενη τάση τοξικότητας όσο αυξάνεται το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας των ιμιδαζολικών ILs ενώ η μεταβολή του ανιόντος είχε ελάχιστη επίδραση (Πίνακας 1.14).

Πίνακας 1.14: Τιμές EC_{50} και διαστήματα εμπιστοσύνης για τα ιοντικά υγρά που ελέγχθηκαν [25].

Ιοντικό υγρό	$\log EC_{50}$ (μM)	$\log EC_{50}$ (μM) ^A	$\log EC_{50}$ (μM) ^B	$\log EC_{50}$ (μM) ^C	VOC	$\log EC_{50}$ (μM) ^D
[MMIM][MeSO ₄]	>4.76				Μεθανόλη	5.55-7.00
[EMIM][EtSO ₄]	4.02±0.14				Αιθανόλη	5.70-6.08
[BMIM][Cl]	3.39±0.15	3.71±0.13	3.34±0.13		2-Προπανόλη	5.77-5.84
[BMIM][PF ₆]			3.07±0.29		Ακετονιτρίλιο	5.77
[BMIM][Br]		4.01±0.05	3.27±0.09	3.07±0.03	Ακετόνη	5.35-5.70
[BMIM][BF ₄]			3.10±0.17	3.55±0.04	Διχλωρομεθάνιο	4.07-4.53
[HMIM][Cl]	2.18±0.09		2.32±0.16		Χλωροφόρμιο	3.55-4.32
[HMIM][PF ₆]	2.11±0.11		2.17±0.06		Βενζόλιο	1.41-3.12
[HMIM][Br]		1.42±0.10			Φαινόλη	2.35
[HMIM][BF ₄]				3.18±0.03	Τολουόλιο	2.29-2.64
[OMIM][Cl]	0.94±0.14		1.19±0.11			
[OMIM][PF ₆]	0.70±0.16		0.95±0.12			
[OMIM][Br]		0.63±0.06				
[OMIM][BF ₄]				1.41±0.07		

A: K.M. Docherty, C.F. Kulpa, Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, Green Chem. 7 (2005) 185–189.

B: T. García, N. Gathergood, N.J. Scammells, Biodegradable ionic liquids Part II, Effect of the anion and toxicology, Green Chem, 7 (2005) 9–14.

C: J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffman, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, Ecotoxicol. Environ. Saf. 58 (2004) 396–404.

D: K.L.E. Kaiser, V.S. Palabrica, Photobactrium phosphoreum, toxicity data index, Water Poll. Res. J. Can. 26 (1991) 361–431.

Ο κυριότερος περιορισμός της δοκιμασίας Microtox είναι ότι για την τοξική επίδραση στο *V. Fischeri* δεν μπορεί να γίνει άμεση προεκβολή για να προβλεφθεί η τοξική επίδραση σε άλλους οργανισμούς, όπως σε αυτούς που ζουν σε ένα βιοαντιδραστήρα μιας μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.

Για τον έλεγχο βιοαποικοδομησιμότητας γίνονται μετρήσεις BOD. Το BOD είναι το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο, δηλαδή το οξυγόνο που απαιτείται για τη βιοχημική οξείδωση της οργανικής ύλης που περιέχεται στο δείγμα από μικροοργανισμούς. Μετρήθηκε σε 6 υδατικά διαλύματα γλυκόζης, στα 4 εκ των οποίων είχε προστεθεί ένα συγκεκριμένο ιοντικό υγρό, ενώ οι μικροοργανισμοί προέρχονταν από μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Τα δείγματα που είχαν γλυκόζη έδωσαν μια μέγιστη τιμή BOD₅ 106 mg/L συνεπώς αναμενόταν να απαιτηθεί μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου για τη αποικοδόμηση του ιοντικού υγρού.

Ενώ η γλυκόζη είχε καταναλωθεί πλήρως, τα ιοντικά υγρά παρέμεναν σε συγκεντρώσεις κοντά στις αρχικές. Δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί κατανάλωσαν μόνο το μονοσακχαρίτη, η τιμή του BOD₅ παραμένει συνεπής περίπου στα 100 mg/L. Επειδή αυτή η προτίμηση στη γλυκόζη δεν αποτέλεσε έκπληξη, εξετάστηκε αν θα αποικοδομηθούν τα ιοντικά υγρά από τους μικροοργανισμούς σε επόμενες ημέρες απουσία άλλης πηγής άνθρακα. Οι τιμές στις δέκα ημέρες είναι σχεδόν ίδιες με τις αρχικές και αυτές που λαμβάνονται μετά την πάροδο πέντε ημερών. Εν κατακλείδι, επιβεβαιώνεται η κακή βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών όταν αποτελούν τη μοναδική πηγή άνθρακα (**Πίνακας 1.15**).

Πίνακας 1.15: Βιοαποικοδομησιμότητα για υδατικά διαλύματα ιοντικών υγρών με D-γλυκόζη [25].

Δείγμα	t = 0 ημέρες			t=5 ημέρες			t=10 ημέρες
	D-γλυκόζη (mg/L)	Ιοντικό υγρό (είδος)	Ιοντικό υ-γρό (mg/L)	BOD ₅ (mg O ₂ /L)	D-γλυκόζη (mg/L)	Ιοντικό υ-γρό (mg/L)	Ιοντικό υ-γρό (mg/L)
1	100	-		98	≈0	-	-
2	100	-		106	≈0	-	-
3	100	[EMIM][EtSO ₄]	100	93	≈0	89	90
4	100	[BMIM][Cl]	100	101	≈0	98	97
5	100	[HMIM][Cl]	100	100	≈0	99	98
6	100	[OMIM][Cl]	100	102	≈0	95	96

Οι νέοι διαλύτες μπορεί να είναι πιο τοξικοί στα κύτταρα που εξετάστηκαν από κάποιους συμβατικούς διαλύτες και αυτό θα πρέπει να ληφθεί υπόψη για τη χρήση τους στη βιομηχανία και την παραμονή τους στο περιβάλλον. Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά δεν ήταν εύκολα βιοαποικοδομήσιμα και οι μικροοργανισμοί δεν τα καταναλώνουν ως πηγή ενέργειας. Εάν στο υδατικό περιβάλλον του μικροοργανισμού υπάρχει IL είναι βέβαιο ότι οι μικροοργανισμοί υποφέρουν από "κυτταρικό στρες", δηλαδή για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας εμφανίζεται μικρότερη ανάπτυξη. Οι σχετικά υψηλές τους διαλυτότητες σε υδατικές φάσεις, οι χαμηλές τιμές EC₅₀ ορισμένων και η κακή βιοαποικοδομησιμότητά τους έχουν σημαντικές συνέπειες για το περιβάλλον και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για το σχεδιασμό διεργασιών που τα χρησιμοποιούν. Για να αποφευχθεί πιθανή μόλυνση υδατικής φάσης με ILs θα πρέπει να προγραμματιστούν οι κατάλληλες τακτικές ελαχιστοποίησης εκπλύσεων σε υδατικά μέσα διαχωρισμός τους από υγρά απόβλητα.

Έχει πραγματοποιηθεί διαφορετική ανάλυση βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών με χρήση μικροοργανισμών σε ενεργοποιημένη ιλύ από τη Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων του South Bent, Indiana [26]. Η μέθοδος που επιλέχθηκε είναι του Οργανισμού Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD) και ονομάζεται DOC Die-Away Test, όπου το ακρωνύμιο "DOC" αναφέρεται στον διαλυμένο άνθρακα που είναι στο δείγμα.

Στη μέθοδο αυτή για να χαρακτηριστεί μια ουσία ως εύκολα βιοαποικοδομήσιμη θα πρέπει σε χρονικό περιθώριο 10 ημερών μέσα στην πρότυπη διάρκεια 28 ημερών να έχει απομακρυνθεί

το 70% του διαλυμένου άνθρακα. Δε σημειώθηκαν σημαντικές μειώσεις DOC σε μη εμβολιασθέντα δείγματα, υποδεικνύοντας ότι δεν μπορεί να συμβεί αβιοτική αποικοδόμηση ιοντικών υγρών. Κανένα ιοντικό υγρό που βασίζεται στο ιμιδαζόλιο δεν κατάφερε να ικανοποιήσει το κριτήριο της εύκολης βιοαποικοδομησιμότητας. Ωστόσο, η περίοδος επώασης επεκτάθηκε και μετά το πρότυπο των 28 ημερών και διαπιστώθηκε ότι τα [HMIM][Br] και [OMIM][Br] μπορούν εν μέρει να ανοργανοποιηθούν από τη μικροβιακή αποικία της ενεργοποιημένης ιλύος (Πίνακας 1.16).

Πίνακας 1.16: Περίληψη αποτελεσμάτων με τη μέθοδο OECD DOC Die-Away Test [26].

Ιοντικό υγρό	Μέρες επώασης	Τελικό DOC (mg/L)	Μέγιστη % αποικοδόμηση	Κατηγοριοποίηση
[BMIM][Br]	43	44.68±0.75	0%	Όχι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο
[HMIM][Br]	37	16.27±0.70	54%	Όχι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο, μερικώς ανοργανοποιήσιμο
[OMIM][Br]	38	23.87±5.79	41%	Όχι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο, μερικώς ανοργανοποιήσιμο
[Bmpyr][Br]	43	41.18±5.12	0%	Όχι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο
[HMpyr][Br]	49	1.16±0.43	97%	Όχι εύκολα βιοαποικοδομήσιμο, πλήρως ανοργανοποιήσιμο
[OMpyr][Br]	25	1.82±0.14	96%	Εύκολα βιοαποικοδομήσιμο, πλήρως ανοργανοποιήσιμο

Κεφάλαιο 2

Πειραματική διαδικασία

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι χρησιμοποιούμενες συσκευές και εξηγείται η διαδικασία που ακολουθείται κατά τη χρήση τους με σκοπό την εξαγωγή των απαιτούμενων πειραματικών μετρήσεων.

2.1 Θερμοκρασία ισορροπίας ατμού-υγρού

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού ενός καθαρού συστατικού ή ενός μίγματος είναι η FISCHER® LABODEST® VLE 602 από την εταιρία i-Fischer® Engineering GmbH.

Η συσκευή αποτελείται από:

- θάλαμο διαχωρισμού με θερμαντικό μονωτικό μανδύα
- συμπυκνωτήρα και ψυκτήρα ατμών φάσης και ψυκτήρα υγρής φάσης
- σημεία δειγματοληψίας ατμών και υγρής φάσης
- θερμοστοιχεία
- ρυθμιστές πίεσης θαλάμου διαχωρισμού, ισχύος θέρμανσης, θερμοκρασίας θερμαντικού μονωτικού μανδύα και θερμοκρασίας θερμαντικού σωλήνα (επιστροφή συμπυκνωμένου ατμού στο θάλαμο διαχωρισμού)

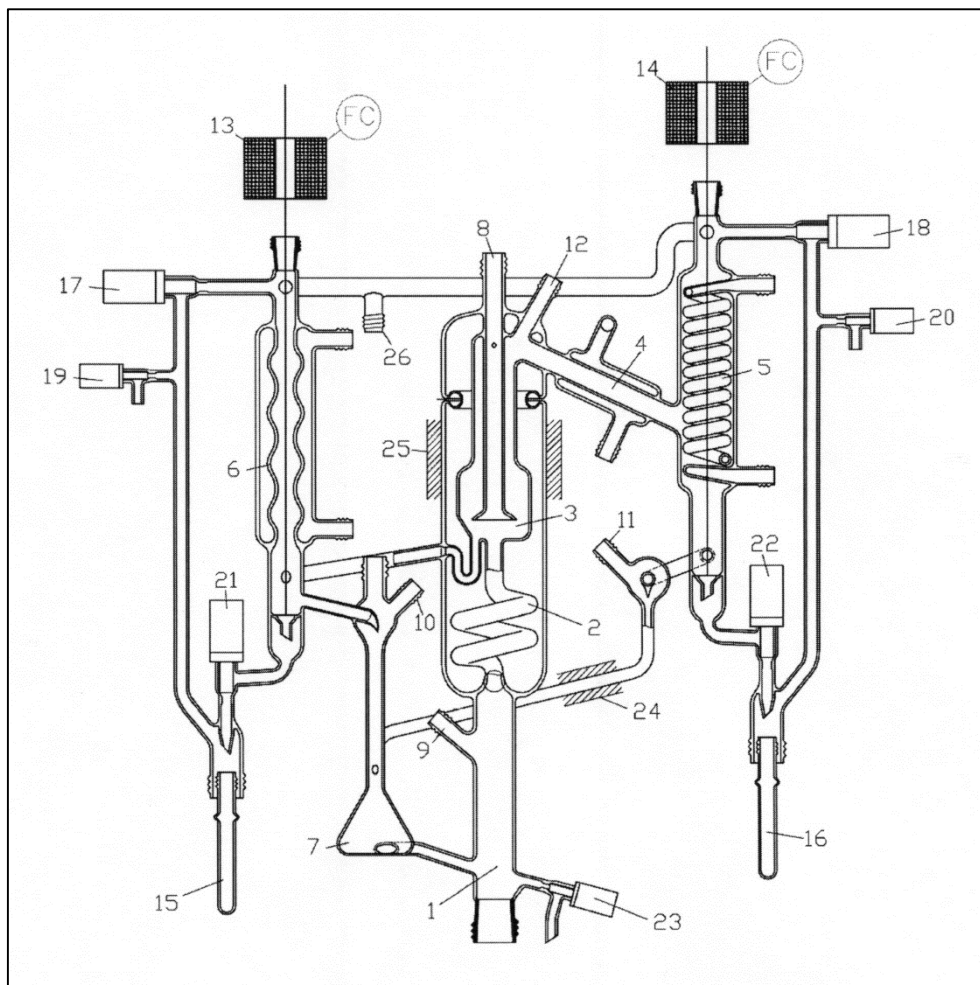
Η συσκευή διαθέτει επίσης την δυνατότητα σύνδεσης με αντλία κενού και παροχή αζώτου για λειτουργία κενού ή υπερπίεσης αντίστοιχα.



Εικόνα 2.1: Συσκευή μέτρησης θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού.

Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα σημεία της συσκευής αναφορικά με το κελί ισορροπίας και το διάγραμμα ροής που σκιαγραφεί με απλότητα και σαφήνεια

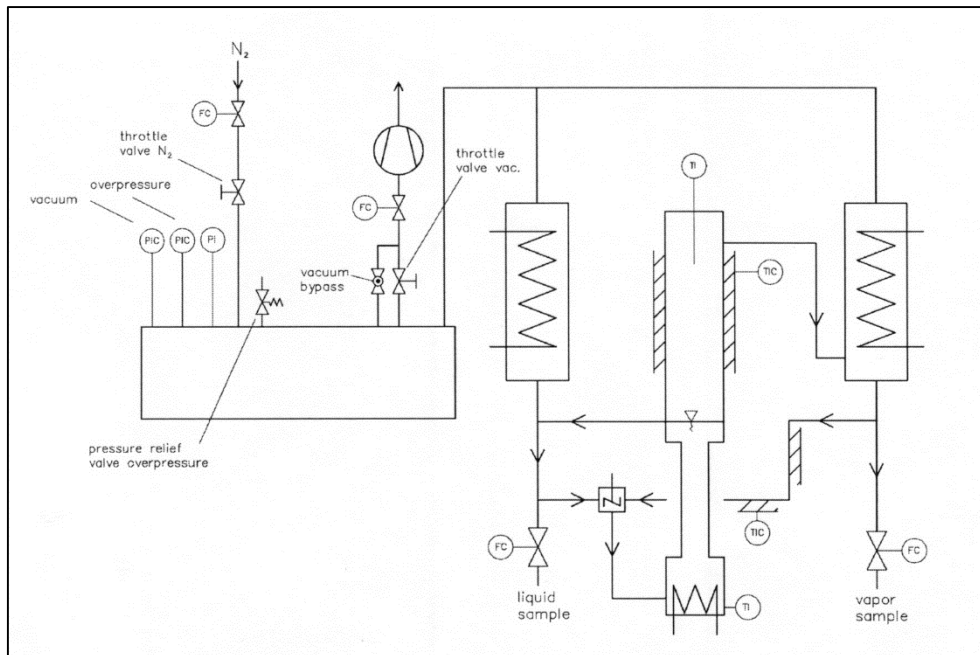
όλα τα χρησιμοποιούμενα εξαρτήματα και συσκευές, που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με το κελί ισορροπίας.



Σχήμα 2.1: Συσκευή FISCHER® LABODEST® VLE 602.

Πίνακας 2.1: Υπόμνημα για το Σχήμα 2.1.

1	Θερμαντήρας	14	Σωληνοειδές: δείγμα συμπυκνωμένου ατμού
2	Αντλία Cottrell	15	Σωλήνας παραλαβής: δείγμα υγρού
3	Θάλαμος διαχωρισμού	16	Σωλήνας παραλαβής: δείγμα ατμού
4	Συμπυκνωτήρας	17	Βάνα: εξισορρόπηση πίεσης στο σωλήνα παραλαβής 15
5	Ψυκτήρας ασφαλείας ατμάδους φάσης	18	Βάνα: εξισορρόπηση πίεσης στο σωλήνα παραλαβής 16
6	Ψυκτήρας ασφαλείας υγρής φάσης	19	Βάνα εξαερισμού υγρής φάσης
7	Θάλαμος ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα	20	Βάνα εξαερισμού αέριας φάσης
8	Pt-100: θερμοστοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας ατμού Pt-100: θερμοστοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας υγρού	21	Βάνα: δείγμα υγρού
9	στον εξατμιστήρα (όχι για μέτρηση ισορροπίας ατμού-υγρού)	22	Βάνα: δείγμα ατμού
10	Διάφραγμα: δείγμα υγρού	23	Βάνα εκκένωσης
11	Διάφραγμα: δείγμα συμπυκνωμένου ατμού	24	Pt-100: στοιχείο ελέγχου θερμοκρασίας θερμαινόμενου σωλήνα (συμπυκνωμένος ατμός)
12	Διάφραγμα: δείγμα ατμού	25	Pt-100: στοιχείο ελέγχου θερμοκρασίας θερμαινόμενου μονωτικού μανδύα
13	Σωληνοειδές: δείγμα υγρού	26	Σύνδεση με το δοχείο συλλογής υπολείμματος



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής συσκευής VLE 602.

Τέλος, παρουσιάζεται η πορεία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των απαιτούμενων μετρήσεων.

2.1.1 Λειτουργία της συσκευής

1. Εξασφαλίζεται κατάλληλη ροή του ψυκτικού νερού μέσω των συμπυκνωτήρων.
2. Πληρώνεται η συσκευή με το καθαρό συστατικό ή το μίγμα μέσω της χοάνης πλήρωσης μέχρι η στάθμη του υγρού να είναι 2-3 cm πάνω από το βυθισμένο θερμαντήρα.

Πίεση λειτουργίας

- Ατμοσφαιρική: Η συσκευή θα πρέπει να επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα (οι βάνες 17, 18, 19, 20 θα πρέπει να είναι ανοιχτές).
 - Κενό/υπερπίεση: Κλείνονται οι βάνες στραγγαλισμού του κενού και του αζώτου. Διασφαλίζεται ότι η θέση των χειροκίνητων βαλβίδων στις γραμμές εξισορρόπησης πίεσης είναι σωστές: οι πάνω και οι κάτω βάνες (17, 18, 21, 22) θα πρέπει να είναι ανοιχτές και οι βάνες εξαερισμού (19, 20) θα πρέπει να είναι κλειστές.
3. Ανοίγονται οι ρυθμιστές στη μονάδα ελέγχου. Ελέγχονται οι επιθυμητές τιμές, καθώς οι ρυθμιστές του θερμαντικού μανδύα και του θερμαντικού σωλήνα ξεκινούν τη θέρμανση αμέσως.
 4. Ανοίγεται ο μαγνητικός αναδευτήρας και προσαρμόζεται η ταχύτητά του, ώστε να είναι εγγυημένη σταθερή, έντονη ανάμιξη.
 5. Ρυθμίζεται η επιθυμητή πίεση λειτουργίας από το ρυθμιστή και ξεκινάει η λειτουργία.

- **Κενό:** Και οι δύο βάνες στραγγαλισμού χρησιμοποιούνται στη λειτουργία κενού. Στην αρχή είναι κλειστές. Η βάνα στραγγαλισμού του κενού πρέπει να ανοιχτεί αργά ούτως ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό κενό και χρησιμοποιείται στη συνέχεια για το βέλτιστο έλεγχο της πίεσης όταν είναι ανοιχτή η ηλεκτρική βάνα στην αντλία κενού. Η βάνα στραγγαλισμού του αζώτου πρέπει να ανοιχτεί προσεκτικά όταν η πίεση πέσει χαμηλότερα από την επιθυμητή τιμή.
- **Υπερπίεση:** Και οι δύο βάνες στραγγαλισμού χρησιμοποιούνται στη λειτουργία υπερπίεσης. Στην αρχή είναι κλειστές. Η βάνα στραγγαλισμού του αζώτου πρέπει να ανοιχτεί αργά ούτως ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση και χρησιμοποιείται στη συνέχεια μαζί με τη βάνα στραγγαλισμού του κενού για το βέλτιστο έλεγχο της πίεσης. Πριν επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή, η βάνα στραγγαλισμού του κενού ανοίγεται μερικώς για να περνάει μια ορισμένη ροή αζώτου από την αντλία κενού. Η αντλία κενού πρέπει να είναι ανοιχτή.

6. Ρυθμίζεται η επιθυμητή ισχύς θέρμανσης στο ρυθμιστή και ξεκινάει η λειτουργία.

- Κατά τη λειτουργία της συσκευής θα πρέπει να υπάρχει παλμική ροή στην πλευρά του υγρού σε περίπτωση κατάλληλης ρύθμισης της ισχύος (μπορεί να χρειαστεί να διορθωθεί το ύψος της επιφάνειας του υγρού). Στην άλλη πλευρά της συσκευής, η βέλτιστη ισχύς θέρμανσης έχει επιλεγεί όταν στο συμπυκνωμένο ατμό αντιστοιχεί ροή 1-2 σταγόνες/δευτερόλεπτο.

7. Ο χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας φάσεων πρέπει να προσδιοριστεί για κάθε μίγμα. Εάν η θερμοκρασία του ατμού παραμένει σταθερή για ένα διάστημα 15-30 λεπτών (οι θερμοκρασίες μπορεί να αλλάζουν μόνο κατά 0.1 °C), μπορούν να ληφθούν τα δείγματα για ανάλυση και προσδιορισμό των συγκεντρώσεων. Οι ποσότητες των δειγμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες.

2.1.2 Δειγματοληψία

- Λήψη δειγμάτων με σύριγγα μέσω του διαφράγματος

Τρυπάται το διάφραγμα και λαμβάνεται δείγμα από την υγρή φάση (10) και από τη συμπυκνωμένη ατμώδη φάση (11). Το δείγμα από την ατμώδη φάση μπορεί να ληφθεί άμεσα (πριν από τον συμπυκνωτήρα) (12).

- Λήψη δειγμάτων μέσω των βανών δειγματοληψίας

1. Ανοίγεται και κλείνεται γρήγορα ο διακόπτης στη μονάδα ελέγχου της συσκευής VLE 602 (ένδειξη "liquid" για την υγρή φάση, ένδειξη "vapor" για την ατμώδη). Ο μέγιστος χρόνος για το άνοιγμα και το κλείσιμο πρέπει να είναι 1 δευτερόλεπτο.
2. Διαβάζεται η θερμοκρασία της ατμώδους φάσης κατά τη δειγματοληψία.

3. Κλείνονται οι πάνω και οι κάτω χειροκίνητες βάνες (για την υγρή φάση 17, 21 και για την ατμώδη 18, 22).
4. Ανοίγονται αργά οι βάνες εξαερισμού (19, 20).
5. Αδειάζονται τα δείγματα σε κατάλληλα φιαλίδια.
6. Μετά την κατάλληλη επανατοποθέτηση των σωλήνων δειγματοληψίας κλείνονται οι βάνες εξαερισμού (19, 20).
7. Αρχικά ανοίγονται οι πάνω βάνες πολύ προσεκτικά ώστε να μη διαταραχθεί το κενό ή η υπερπίεση (17, 18).
8. Ανοίγονται πλήρως οι κάτω βάνες αργά (21, 22).
9. Επιλέγεται ο ρυθμιστής ισχύος στο μηδέν.

2.1.3 Διακοπή λειτουργίας

Σβήνονται οι ρυθμιστές, ανοίγονται οι βάνες εξαερισμού σε περίπτωση λειτουργίας κενού ή υπερπίεσης (προσοχή στην περίπτωση υπερπίεσης να μην είναι πολύ υψηλή η θερμοκρασία – κίνδυνος υψηλών ρυθμών εξάτμισης), αδειάζεται η συσκευή και κλείνεται το ψυκτικό νερό.

2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού

Η μέθοδος για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του νερού, ως κλάσμα μάζας σε ένα δείγμα, είναι η τιτλοδότηση Karl-Fischer. Είναι μια ποτενσιομετρική αναλυτική μέθοδος, κατά την οποία προσδιορίζεται η ποσότητα νερού ενός δείγματος, καθώς αυτό δεσμεύεται από ειδικό για τη μέθοδο τιτλοδότη. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Titrator TitroLine KF with Titration Stand TM KF από την εταιρία SCHOTT Instruments.

Η συσκευή αποτελείται από:

- δοχείο τιτλοδότησης
- δοχείο διαλύτη
- δοχείο τιτλοδότη
- δοχείο αποβλήτων
- κεντρική οθόνη χειρισμού συσκευής

Το διαυγές υγρό είναι ο διαλύτης και εισάγεται στο δοχείο τιτλοδότησης με τη βοήθεια αντλίας αέρα που διαθέτει η συσκευή. Το σκουρόχρωμο υγρό είναι ο τίτλος και εισάγεται με τη βοήθεια παλινδρομικής αντλίας.



Εικόνα 2.2: Συσσκευή μέτρησης περιεκτικότητας νερού.

2.2.1 Διαδικασία βαθμονόμησης τίτλου

1. Γίνεται έλεγχος για ύπαρξη διαρροών, εάν τα δοχεία είναι καλά βιδωμένα, καθώς και αν οι σφικτήρες στα λάστιχα σιλικόνης είναι σφικτοί, ώστε να μην επιτρέπεται η ελεύθερη κίνησή τους μέσα στα δοχεία. Επίσης ελέγχεται το ηλεκτρόδιο δια οφθαλμού, ώστε να βρίσκεται στην προβλεπόμενη θέση και να μην ακουμπάνε οι ακροδέκτες μεταξύ τους.
2. Γίνεται έλεγχος του δοχείου συγκέντρωσης αποβλήτων, στο οποίο η στάθμη δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να υπερβεί την στάθμη των 700 mL. Κατά την απόρριψη από το δοχείο τιτλοδότησης, προκαλείται έντονη ανάδευση και αφρισμός και μπορεί να υπάρξει αναρρόφηση απορριφθέντος υλικού στο δοχείο με αποτέλεσμα την μόλυνση του δείγματος. Τα απόβλητα πρέπει να αδειάζονται σε ελεύθερα δοχεία και να μην απορρίπτονται στην αποχέτευση διότι είναι τοξικά.
3. Ενεργοποιείται η συσκευή και ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας περίπου στο 3. Μικρότερη ταχύτητα δεν επιτυγχάνει την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο, ενώ μεγαλύτερη προκαλεί ταλαντώσεις του μαγνήτη με κίνδυνο να σπάσει το ηλεκτρόδιο.
4. Γεμίζεται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη μέχρι την πρώτη χαραγή.
5. Πιέζεται το πλήκτρο "Mode" στην αρχική οθόνη, με τα βελάκια επιλέγεται το "Titre Liquid Std" και πιέζεται το πλήκτρο "F1" οπότε και η συσκευή οδηγεί στην κεντρική οθόνη.
6. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" και αρχίζει η διαδικασία σταθεροποίησης του δυναμικού στο δοχείο τιτλοδότησης (Conditioning). Αυτό επιτυγχάνεται με τη δέσμευση της υγρασίας που υπάρχει στο δοχείο, καθώς και εκείνης που μπορεί να περιέχει ο διαλύτης. Στην κατάσταση αυτή η συσκευή μπορεί να παραμείνει για όσο χρόνο χρειαστεί.
7. Σπάζεται η αμπούλα που περιέχει το πιστοποιημένο διάλυμα για τη βαθμονόμηση.
8. Με τη σύριγγα λαμβάνεται 1 mL από την αμπούλα και ξεπλένεται η σύριγγα με το διάλυμα αυτό.

9. Λαμβάνονται 1-2 mL του πρότυπου διαλύματος, ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό μαζί με τη σύριγγα και πιέζεται το "Tare".
10. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" για να αρχίσει η διαδικασία. Στην οθόνη φαίνεται ο αύξων αριθμός του δείγματος (έχει απλά ενημερωτικό χαρακτήρα), πιέζεται το πλήκτρο "F1" και εμφανίζεται η οθόνη στην οποία πρέπει να εισαχθεί η μάζα του δείγματος.
11. Γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στο δοχείο τιτλοδότησης. Αδειάζεται η σύριγγα με μια απότομη ώθηση του εμβόλου μέχρι τέρμα, στη συνέχεια έλκεται το έμβολο λίγο, ώστε να απορροφηθούν τυχόν σταγόνες και κατόπιν απομακρύνεται η σύριγγα από το δοχείο.
12. Ζυγίζεται η σύριγγα στον αναλυτικό ζυγό όπως αυτός είχε αφεθεί πριν κατά το βήμα 9 και σημειώνεται η ένδειξη (αρνητική) η οποία αποτελεί και τη μάζα της ποσότητας που εισήχθη τελικά στο δοχείο τιτλοδότησης.
13. Η μάζα εισάγεται με τα βελάκια και πιέζεται το πλήκτρο "F1". Ξεκινά η τιτλοδότηση και όταν ολοκληρωθεί ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος ενώ στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Αυτά καταγράφονται και επαναλαμβάνεται η διαδικασία τουλάχιστον 3 φορές.
14. Εξάγεται ο μέσος όρος του όγκου του τίτλου που καταναλώθηκε και στην κεντρική οθόνη πιέζεται το πλήκτρο "F2". Στη συνέχεια επιλέγεται η ένδειξη "Result" και πιέζεται το "F1". Επιλέγεται η ένδειξη "Formula" και κατόπιν "F1", επιλέγεται το "F", πιέζεται πάλι το πλήκτρο "F1" και εισάγεται το πιστοποιημένο κλάσμα βάρους του νερού που περιέχεται σε κάθε αμπούλα (αναγράφεται στο συνοδευτικό πιστοποιητικό). Πιέζεται το "F4" συνεχώς μέχρι να εμφανιστεί πάλι η κεντρική οθόνη.
15. Στη συνέχεια πιέζεται το "Mode", επιλέγεται το "Sample Titration", στη συνέχεια "Method A" και πιέζεται το "F1".
16. Πιέζεται το "F4" έως την κεντρική οθόνη.
17. Πιέζεται το "F2", κατόπιν η επιλογή "Result", στη συνέχεια "Formula" και τέλος "Titre". Εισάγεται η τιμή από το μέσο όρο των μετρήσεων του όγκου του τίτλου και πιέζεται το "F1". Στη συνέχεια πιέζεται το "F4" έως την κεντρική οθόνη.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτής, η συσκευή είναι έτοιμη για την τιτλοδότηση δειγμάτων άγνωστης συγκέντρωσης νερού. Πρέπει να τονιστεί ότι η αμπούλα από τη στιγμή που ανοίγεται δεν μπορεί να διατηρηθεί και οδηγείται στα απόβλητα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται για όσο το δυνατόν περισσότερες μετρήσεις. Η συσκευή πρέπει να αποφεύγεται να μένει ανενεργή για μεγάλο χρονικό διάστημα (μεγαλύτερο από 1 εβδομάδα) διότι προκαλείται κρυστάλλωση του τίτλου και υπάρχει κίνδυνος φραγής των σωλήνων, καθώς και του εμβόλου που τον οδηγεί στο δοχείο τιτλοδότησης. Επίσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα πρέπει να γίνεται έκπλυση του εμβόλου με τη διαδικασία "Rinsing" η οποία επιλέγεται από το μενού και αναφέρεται και στο εγχειρίδιο της συσκευής. Στο τέλος κάθε εβδομάδας πρέπει τα κόσκινα που υπάρχουν για την αφύγρανση του αέρα να τοποθετούνται στους 150 °C για τουλάχιστον 24 ώρες, ώστε να αποβάλλεται η υγρασία που δεσμεύουν (ειδικά κατά τους χειμερινούς μήνες). Όταν γίνεται αυτό πρέπει τα διαλύματα να σκεπάζονται ώστε να μη δεσμεύουν υγρασία από το περιβάλλον. Τέλος εάν η συσκευή πρόκειται να μείνει ανενεργή για μεγάλο χρονικό διάστημα, πρέπει να εκπλένεται όλη με μεθανόλη ώστε να μην υπάρχουν υπολείμματα στο έμβολο

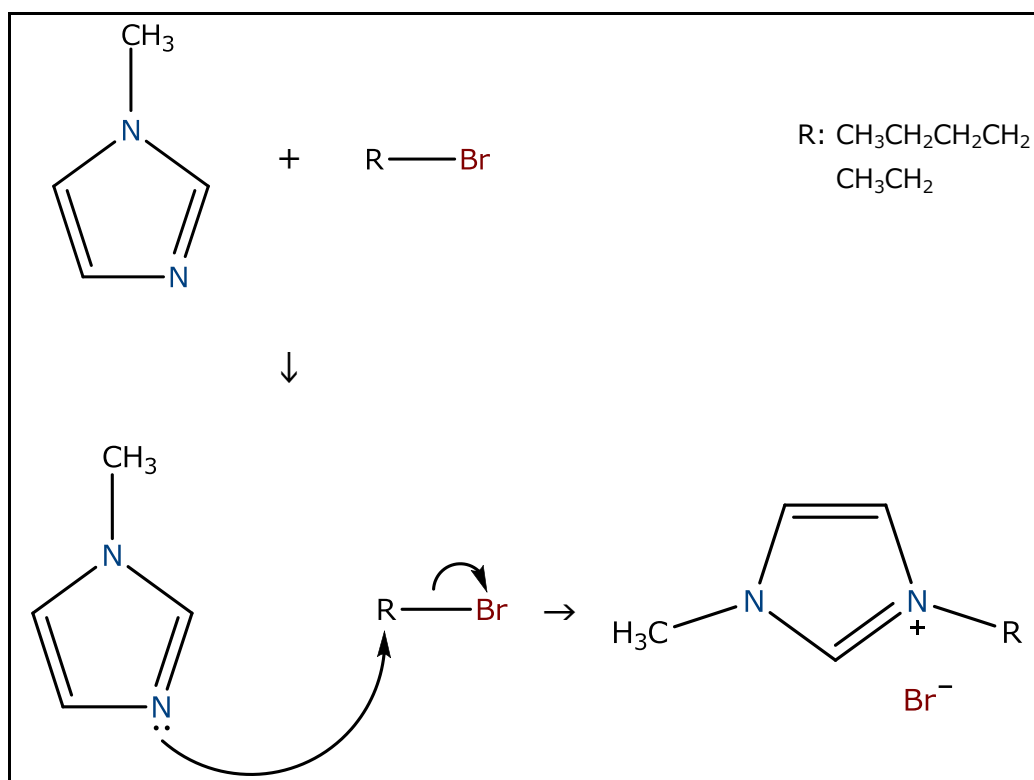
και τις σωληνώσεις ενώ το δοχείο τιτλοδότησης πρέπει να μένει άδειο. Κατά την επανένταξη στη λειτουργία συνδέονται τα διαλύματα και η διαδικασία "Rinsing" γίνεται 2 -3 φορές.

2.2.2 Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων

- 1.** Γίνεται έλεγχος για ύπαρξη διαρροών, εάν τα δοχεία είναι καλά βιδωμένα, καθώς και αν οι σφικτήρες στα λάστιχα σιλικόνης είναι σφικτοί, ώστε να μην επιτρέπεται η ελεύθερη κίνησή τους μέσα στα δοχεία. Επίσης ελέγχεται το ηλεκτρόδιο δια οφθαλμού, ώστε να βρίσκεται στην προβλεπόμενη θέση και να μην ακουμπάνε οι ακροδέκτες μεταξύ τους.
- 2.** Γίνεται έλεγχος του δοχείου συγκέντρωσης αποβλήτων, στο οποίο η στάθμη δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να υπερβεί την στάθμη των 700 mL. Κατά την απόρριψη από το δοχείο τιτλοδότησης, προκαλείται έντονη ανάδευση και αφρισμός και μπορεί να υπάρξει αναρρόφηση απορριφθέντος υλικού στο δοχείο με αποτέλεσμα την μόλυνση του δείγματος. Τα απόβλητα πρέπει να αδειάζονται σε ελεύθερα δοχεία και να μην απορρίπτονται στην αποχέτευση διότι είναι τοξικά.
- 3.** Ενεργοποιείται η συσκευή και ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας περίπου στο 3. Μικρότερη ταχύτητα δεν επιτυγχάνει την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο, ενώ μεγαλύτερη προκαλεί ταλαντώσεις του μαγνήτη με κίνδυνο να σπάσει το ηλεκτρόδιο.
- 4.** Γεμίζεται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη μέχρι την πρώτη χαραγή.
- 5.** Πιέζεται το πλήκτρο "Start" και αρχίζει η διαδικασία σταθεροποίησης του δυναμικού στο δοχείο τιτλοδότησης (Conditioning). Αυτό επιτυγχάνεται με τη δέσμευση της υγρασίας που υπάρχει στο δοχείο, καθώς και εκείνης που μπορεί να περιέχει ο διαλύτης. Στην κατάσταση αυτή η συσκευή μπορεί να παραμείνει για όσο χρόνο χρειαστεί.
- 6.** Με την κατάλληλη σύριγγα λαμβάνεται ποσότητα δείγματος τέτοια ώστε, ανάλογα με την υγρασία που περιέχει, να καταναλωθεί τίτλος από 0.5 μέχρι 5 mL για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα. Στη συνέχεια η σύριγγα μαζί με το δείγμα ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και πιέζεται το "Tare".
- 7.** Πιέζεται το πλήκτρο "Start" για να αρχίσει η διαδικασία. Στην οθόνη φαίνεται ο αύξων αριθμός του δείγματος (έχει απλά ενημερωτικό χαρακτήρα), πιέζεται το πλήκτρο "F1" και εμφανίζεται η οθόνη στην οποία πρέπει να εισαχθεί η μάζα του δείγματος.
- 8.** Γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στο δοχείο τιτλοδότησης. Αδειάζεται η σύριγγα με μια απότομη ώθηση του εμβόλου μέχρι τέρμα, στη συνέχεια έλκεται το έμβολο λίγο, ώστε να απορροφηθούν τυχόν σταγόνες και κατόπιν απομακρύνεται η σύριγγα από το δοχείο.
- 9.** Ζυγίζεται η σύριγγα στον αναλυτικό ζυγό όπως αυτός είχε αφεθεί πριν κατά το βήμα 7 και σημειώνεται η ένδειξη (αρνητική) η οποία αποτελεί και τη μάζα της ποσότητας που εισήχθη τελικά στο δοχείο τιτλοδότησης.
- 10.** Η μάζα εισάγεται με τα βελάκια και πιέζεται το πλήκτρο "F1". Ξεκινά η τιτλοδότηση και όταν ολοκληρωθεί ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος ενώ στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Αυτά καταγράφονται και επαναλαμβάνεται η διαδικασία όσες φορές είναι επιθυμητό.

2.3 Αντιδράσεις σύνθεσης ιοντικών υγρών

Η σύνθεση των ιοντικών υγρών βασίζεται σε αντίδραση εξουδετέρωσης μεταξύ μιας βάσης και ενός οξέος κατά Lewis. Η βάση που χρησιμοποιήθηκε και στα δύο ιοντικά υγρά ήταν το μεθυλιμιδαζόλιο ($C_4H_6N_2$) ενώ τα οξέα ήταν το 1-βρωμοβουτάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2Br$) και το βρωμοαιθάνιο (CH_3CH_2Br). Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται η γενική μορφή των αντιδράσεων σύνθεσης.



Σχήμα 2.3: Γενικό σχήμα αντίδρασης σύνθεσης ιοντικών υγρών.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- 1-Methylimidazol, 99% (Sigma-Aldrich)
- 1-Bromobutan, 99% (Sigma-Aldrich)
- Bromoethane, 99+%, extra pure (Acros Organics)

Η διαδικασία της σύνθεσης είναι η ακόλουθη:

1. Τοποθετείται σφαιρική φιάλη σε παγόλουτρο (η αντίδραση είναι εξώθερμη)
2. Προστίθεται στη φιάλη το μεθυλιμιδαζόλιο (βάση)
3. Προστίθεται το οξύ στάγδην στη φιάλη με τη βοήθεια σύριγγας σε περίσσεια 1.05:1
4. Η φιάλη συνδέεται με συμπυκνωτήρα και από το σύστημα περνάει αέριο άζωτο για την απομάκρυνση ατμοσφαιρικού οξυγόνου και τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας
5. Η διάταξη μεταφέρεται σε θερμαινόμενη βάση με ανάδευση η οποία τίθεται σε λειτουργία

- Για οξύ το 1-βρωμοβουτάνιο, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 70 °C
- Για το βρωμοαιθάνιο, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 64 °C

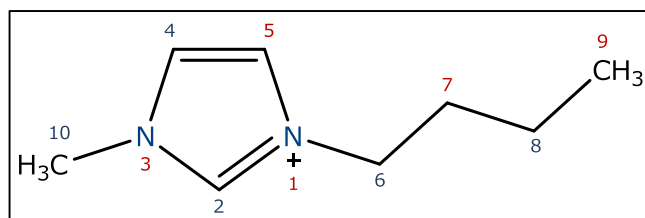
- Χρησιμοποιείται έντονη ανάδευση για αποφυγή διαχωρισμού φάσεων στα αρχικά στάδια της αντίδρασης
- Η αντίδραση παραμένει υπό θέρμανση και ανάδευση για 24 ώρες
- Με το πέρας της αντίδρασης το ιοντικό υγρό αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εκχυλίζεται 3 φορές με ίσο περίπου όγκο οξικού αιθυλεστέρα για απομάκρυνση αντιδρώντων που πιθανώς παρέμειναν (σημειώνεται ότι αν η επεξεργασία του [BMIM][Br] με τον οξικό αιθυλεστέρα γίνει αμέσως μετά το πέρας της αντίδρασης όπου το ιοντικό υγρό βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, αυτό στερεοποιείται)
- Το ιοντικό υγρό μεταφέρεται σε φούρνο κενού σε συνθήκες 60 °C και 100 mbar για την εξάτμιση ιχνών διαλύτη και ατμοσφαιρικής υγρασίας

Η φυσική κατάσταση των ιοντικών που συντέθηκαν καθώς και η διαλυτότητά τους σε διάφορους διαλύτες παρουσιάζεται στον επόμενο πίνακα.

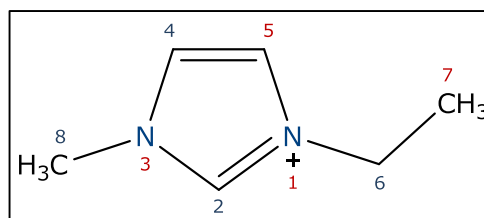
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά ιοντικών υγρών.

Χαρακτηριστικό	[BMIM][Br]	[EMIM][Br]
	βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	βρωμιούχο 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο
Κατάσταση	Υγρό	Στερεό
Χρώμα	Καφέ-κίτρινο	Λευκό
Αναμιξιμότητα με νερό	✓	✓
Αναμιξιμότητα σε αιθανόλη	✓	✓
Αναμιξιμότητα σε κ-εξάνιο	✗	✗

Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός της δομής των ιοντικών υγρών έγινε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε όργανο συχνότητας 300 MHz (Varian Gemini). Λήφθηκαν φάσματα πρωτονίου και άνθρακα, σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃). Οι πίνακες που ακολουθούν συγκεντρώνουν τα δεδομένα των φασμάτων NMR. Η αντιστοίχιση κορυφών με ομάδες του μορίου γίνεται με βάση τις παρακάτω εικόνες, όπου η σειρά των ομάδων συμπίπτει με τη σειρά εμφάνισης των κορυφών από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη μετατόπιση.



Εικόνα 2.3: Αρίθμηση N και C για το [BMIM]⁺.



Εικόνα 2.4: Αρίθμηση N και C για το [EMIM]⁺.

Ο χαρακτηρισμός των κορυφών βασίζεται στην παρακάτω ταξινόμηση:

- s (singlet, απλή)
- d (double, διπλή)
- t (triplet, τριπλή)
- q (quartet, τετραπλή)
- m (multiplet, πολλαπλή)

Οι σταθερές σύζευξης (J) δίνονται σε Hz και οι κορυφές αναφοράς (CDCl₃) είναι 7.260 ppm στο ¹H και 77.230 ppm στο ¹³C (η μεσαία κορυφή από την τριάδα που εμφανίζεται).

1. [BMIM][Br]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.41 (s, 1H, **H-2**), 7.51 (s, 1H, **H-4**), 7.40 (s, 1H, **H-5**), 4.32 (t, J=7.4 Hz, 2H, **H-6**), 4.11 (s, 3H, **H-10**), 1.89 (m, J=15.1, 7.6 Hz, 2H, **H-7**), 1.37 (m, J=14.6, 7.4 Hz, 2H, **H-8**), 0.95 (t, J=7.3 Hz, 3H, **H-9**)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 138.21 (**C-2**), 123.42 (**C-4**), 121.85 (**C-5**), 50.17 (**C-6**), 36.99 (**C-10**), 32.35 (**C-7**), 19.70 (**C-8**), 13.63 (**C-9**)

2. [EMIM][Br]

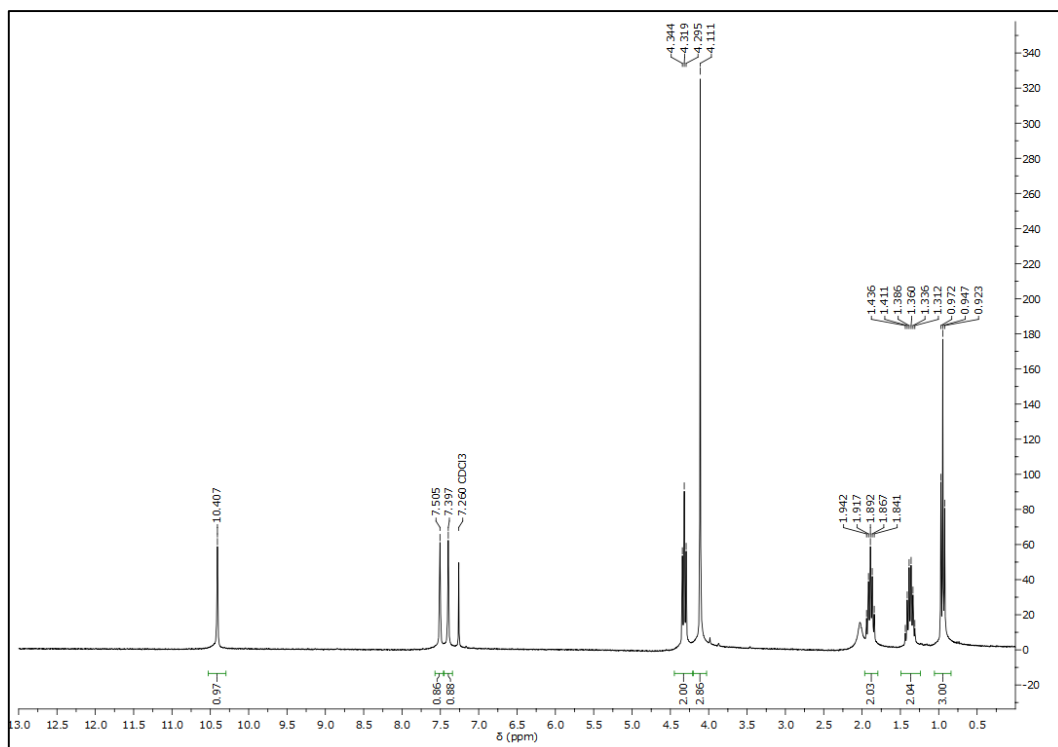
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.37 (s, 1H, **H-2**), 7.51 (d, J=2.2 Hz, 2H, **H-4,5**), 4.40 (q, J=7.4 Hz, 2H, **H-6**), 4.10 (s, 3H, **H-8**), 1.59 (t, J=7.4 Hz, 3H, **H-7**)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 137.46 (**C-2**), 123.70 (**C-4**), 121.90 (**C-5**), 45.50 (**C-6**), 36.90 (**C-8**), 15.81 (**C-7**)

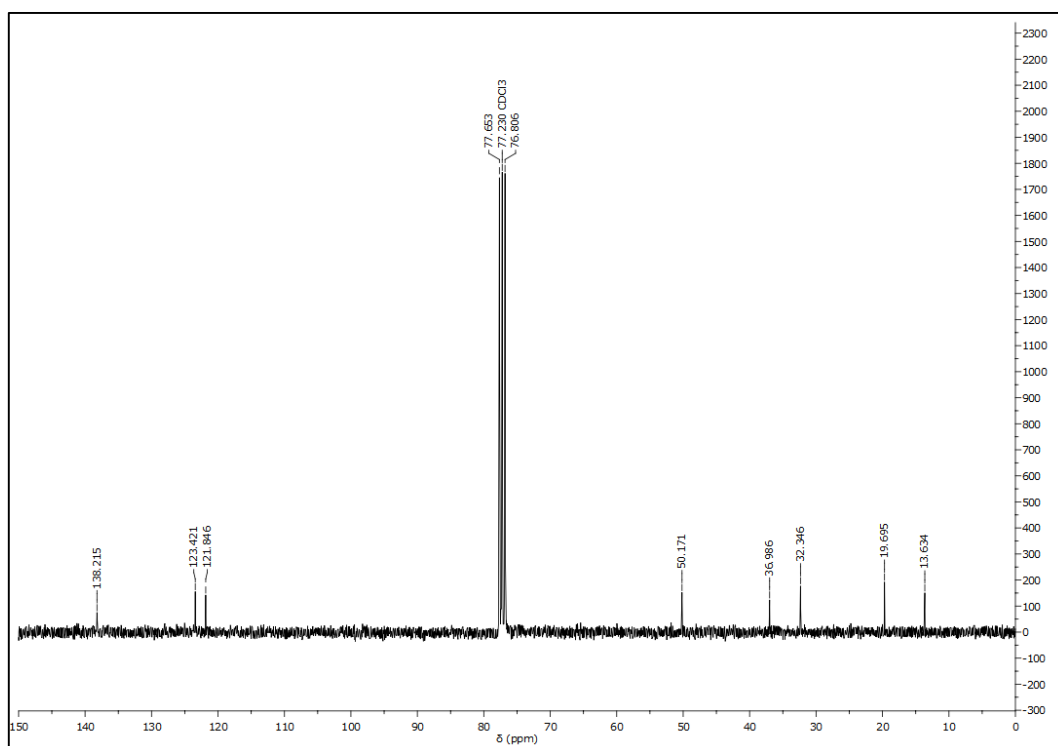
Οι αποκλίσεις από τον κανόνα n+1 (πρωτόνια με n ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια εμφανίζουν n+1 κορυφές στο φάσμα ¹H NMR) σημειώθηκαν για τα υδρογόνα 4 και 5:

- [BMIM][Br]: αναμένονταν 2 διπλές κορυφές αντί για 2 απλές
- [EMIM][Br]: αναμένονταν 2 διπλές κορυφές αντί για 1 διπλή

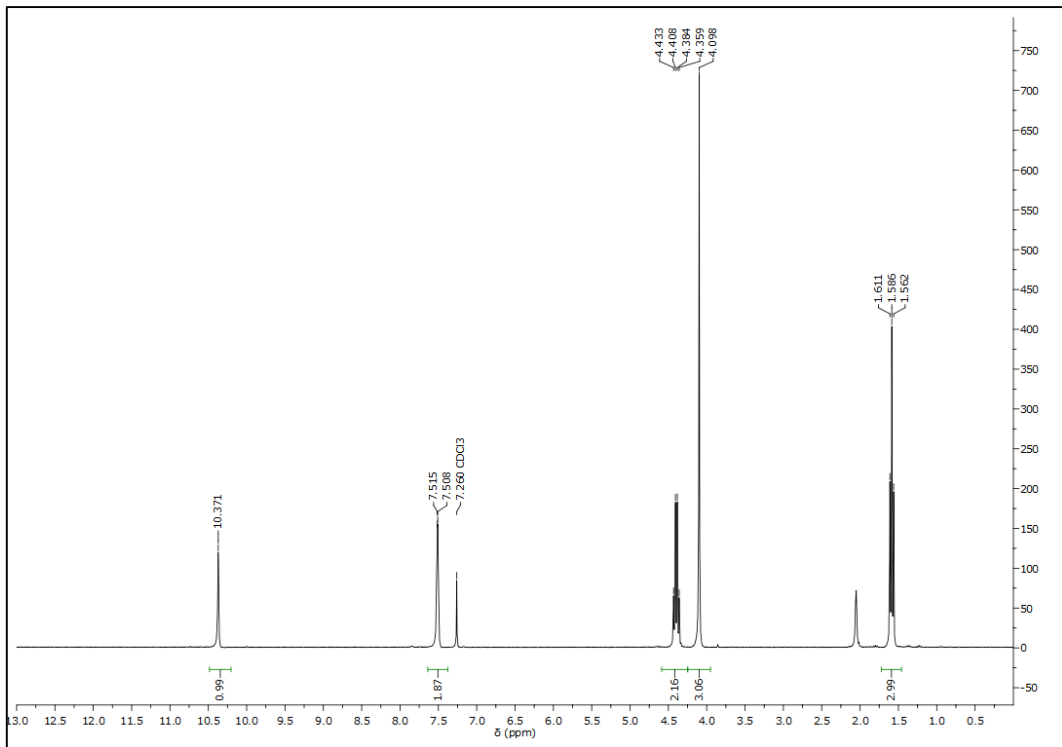
Ωστόσο αυτά δεν αποτελούν ενδείξεις για σύνθεση διαφορετικής ένωσης από την επιθυμητή. Πολλές φορές παράμετροι όπως η πυκνότητα του δείγματος, ο χρόνος λήψης του φάσματος, ή και η συχνότητα του οργάνου μπορούν να έχουν την παραπάνω επίδραση στα τελικά φάσματα. Μάλιστα στην περίπτωση του [EMIM][Br] η διπλή κορυφή αποδίδει σωστά 2 υδρογόνα, ένα για τον C-4 και ένα για τον C-5.



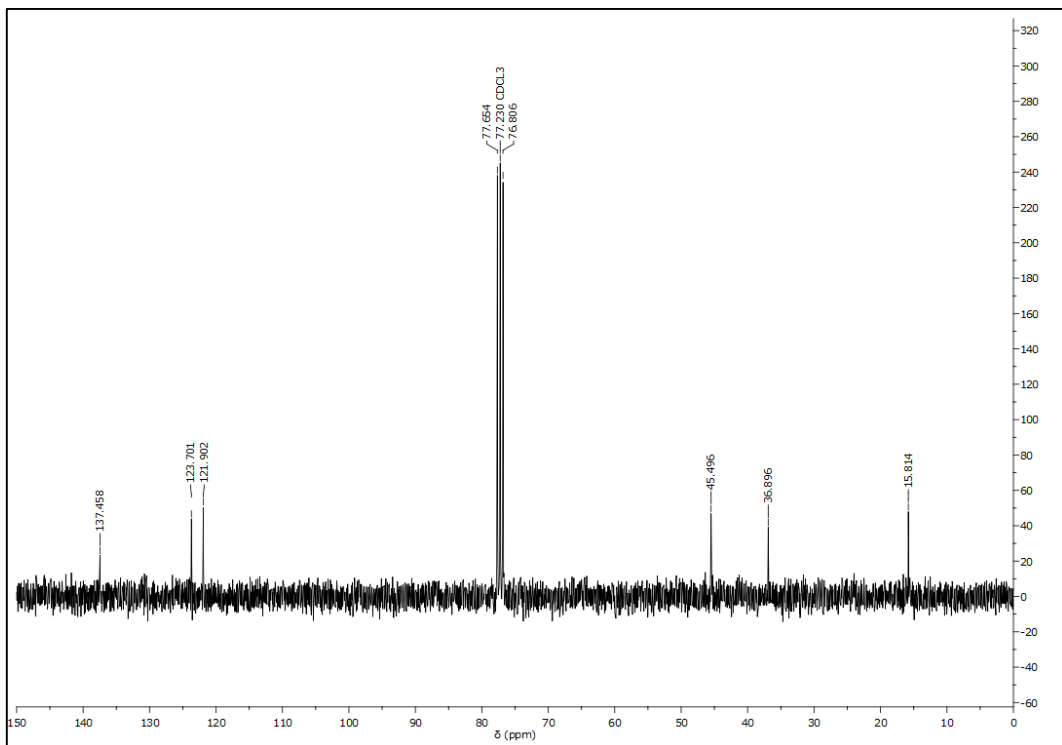
Εικόνα 2.5: Φάσμα ¹H NMR [BMIM][Br] σε CDCl₃.



Εικόνα 2.6: Φάσμα ¹³C NMR [BMIM][Br] σε CDCl₃.



Εικόνα 2.7: Φάσμα ¹H NMR [EMIM][Br] σε CDCl₃.



Εικόνα 2.8: Φάσμα ¹³C NMR [EMIM][Br] σε CDCl₃.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικές μετρήσεις καθαρών συστατικών και μίγματος αιθανόλης/νερού

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τις πρωτογενείς μετρήσεις που αναφέρονται στα καθαρά συστατικά, αιθανόλη και νερό, καθώς και την επεξεργασία τους, ώστε να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω ανάλυση σε επόμενο κεφάλαιο.

3.1 Καθαρά συστατικά

3.1.1 Πρωτογενείς μετρήσεις

Η μέτρηση της ισορροπίας καθαρών συστατικών γίνεται σε αρχικό στάδιο για τον έλεγχο ως προς την ακρίβεια και την αξιοπιστία στις μετρήσεις που πραγματοποιούνται από τη συσκευή VLE-602. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι το νερό και η αιθανόλη, καθώς αποτελούν τα συστατικά του μίγματος στο οποίο θα επιχειρηθεί διάσπαση αζεότροπου. Οι μετρήσεις γίνονται με τον ορισμό της πίεση λειτουργίας του κελιού ισορροπίας και προσδιορίζεται κάθε φορά η θερμοκρασία του διφασικού συστήματος. Τα αποτελέσματα διαμορφώθηκαν ως εξής:

Πίνακας 3.1: Πρωτογενείς μετρήσεις καθαρών συστατικών.

Αιθανόλη		Νερό	
p (mbar)	T (K)	p (mbar)	T (K)
200	315.46	400	349.17
400	329.71	500	354.61
600	338.84	600	359.19
800	345.68	700	363.17
1000	351.21	800	366.71
1200	355.87	898	369.85
1400	359.94	947	371.34
1600	363.55	1200	377.99
1800	366.79	1700	388.28
2000	369.77	2500	400.47

3.1.2 Μοντελοποίηση

Για τη μοντελοποίηση χρησιμοποιείται η εξίσωση DIPPR 101 (5 παραμέτρων):

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (3.1)$$

όπου

p (μονάδες): Pa

T (μονάδες): K

Οι αποδεκτές σταθερές της εξίσωσης (3.1) παρατίθενται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 3.2: Αποδεκτές σταθερές εξίσωσης (3.1) [27].

Συστατικό	A	B	C	D	E
Αιθανόλη	74.475	-7 164.3	-7.3270	3.1340×10^{-6}	2.0
Νερό	73.649	-7 258.2	-7.3037	4.1653×10^{-6}	2.0

Με τη χρήση του λογισμικού Mathcad προκύπτουν με μη-γραμμική παλινδρόμηση οι πειραματικές σταθερές της εξίσωσης και ο προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης, από την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης:

$$OF = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\ln p_i^{\text{calc}} - \ln p_i}{\ln p_i} \right)^2 \quad (3.2)$$

όπου

n: πλήθος δεδομένων δείγματος

calc: εκθέτης που αναφέρεται στις τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο

Οι αρχικές τιμές των παραμέτρων ορίζονται ίσες με τις αποδεκτές τους τιμές.

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα μη-γραμμικής παλινδρόμησης.

Συστατικό	A	B	C	D	E	R ² _{adj}
Αιθανόλη	74.475	-7 164.3	-7.3270	3.1340×10 ⁻⁶	2.0	1.00
Νερό	73.649	-7 258.2	-7.3037	4.1653×10 ⁻⁶	2.0	1.00

Σημειώνεται ότι στη μη-γραμμική παλινδρόμηση είναι ορθότερη η χρήση του προσαρμοσμένου συντελεστή συσχέτισης αντί του απλού συντελεστή συσχέτισης [28]. Όσο πιο κοντά στη μονάδα είναι ο συντελεστής, τόσο πιο επιτυχημένη θεωρείται η προσαρμογή της καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα. Με άλλα λόγια, τόσο περισσότερο "ταιριάζει" η μορφή του προτεινόμενου μοντέλου στα πειραματικά σημεία. Ο προσαρμοσμένος συντελεστής συσχέτισης δίνεται από τη σχέση:

$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-p} (1 - R^2) \quad (3.3)$$

όπου

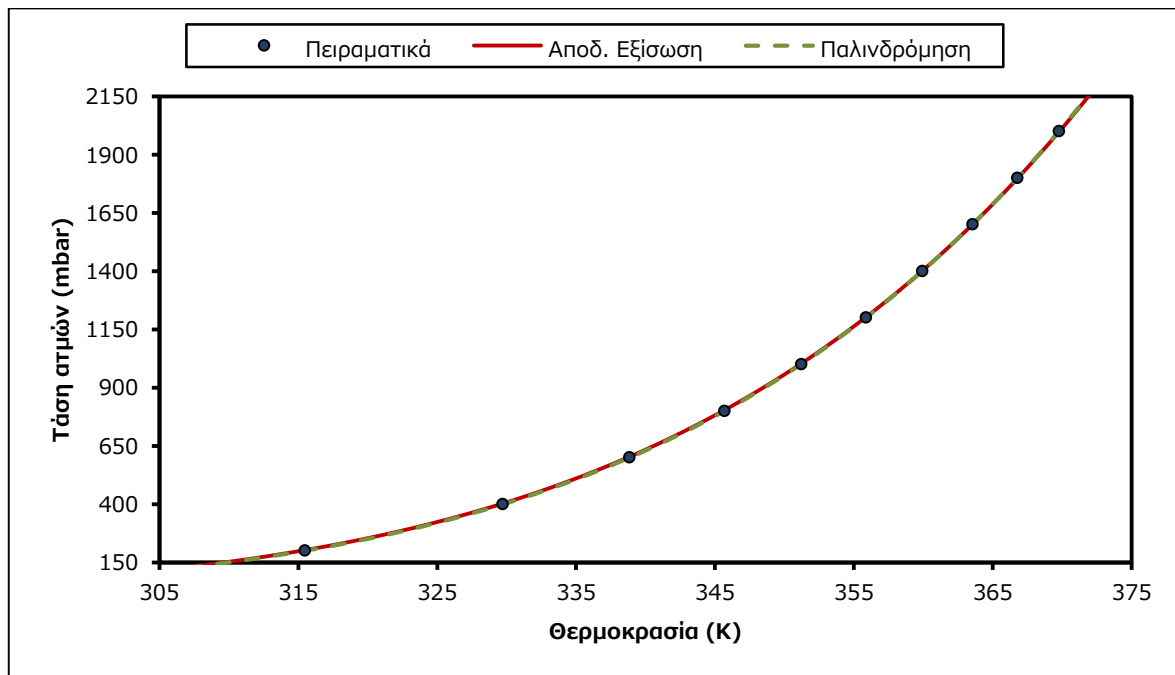
p: αριθμός παραμέτρων

και

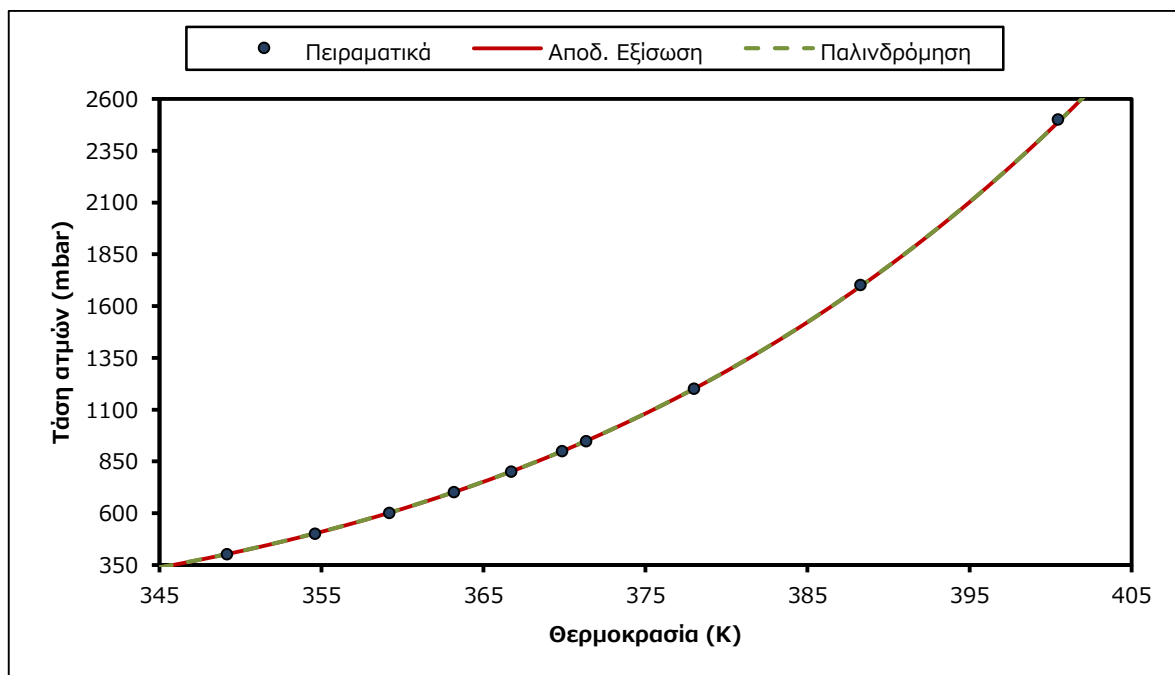
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.4)$$

όπου το σύμβολο "[^]" αναφέρεται στην τιμή που εκτιμάται από το χρησιμοποιούμενο μοντέλο, του οποίου οι σταθερές προέκυψαν από την παλινδρόμηση. Στη γραμμική παλινδρόμηση στον υπολογισμό του αριθμού παραμέτρων εξαιρείται η προστιθέμενη σταθερά ώστε ο παραπάνω τύπος να ανάγεται στον απλό υπολογισμό του R². Δεν έχει όμως την ίδια σημασία με τη γραμμική παλινδρόμηση και θα πρέπει να ερμηνεύεται με προσοχή.

Τα πειραματικά δεδομένα αναπαρίστανται μαζί με την αποδεκτή εξίσωση και την εξίσωση που προκύπτει από την παλινδρόμηση.



Διάγραμμα 3.1: Εξάρτηση τάσης ατμών της αιθανόλης από τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3.2: Εξάρτηση τάσης ατμών του νερού από τη θερμοκρασία.

Για τα σφάλματα των πειραματικών μετρήσεων γίνεται σύγκριση των πειραματικών τιμών πίεσης και θερμοκρασίας με εκείνες τις τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο με τη χρήση των αποδεκτών σταθερών. Ακολουθούν οι πίνακες που παρουσιάζουν τα απόλυτα, τα σχετικά και τα μέσα σφάλματα στις μετρούμενες μεταβλητές. Για λόγους αποσαφήνισης ορίζονται:

- απόλυτο σφάλμα (ΔX_i)

$$\Delta X_i = X_i - X_{i,ref} \quad (3.5)$$

- σχετικό σφάλμα ($\% \Delta X_i$)

$$\% \Delta X_i = \frac{X_i - X_{i,ref}}{X_{i,ref}} \quad (3.6)$$

όπου

$X_{i,ref}$: τιμή του μεγέθους X με βάση την οποία γίνεται η σύγκριση

X_i : τιμή του μεγέθους X για έλεγχο του σφάλματός της

- μέσο σφάλμα (ΔX_{av} , $\% \Delta X_{av}$)

$$\begin{aligned} \Delta X_{av} &= \frac{1}{n} \sum_i |\Delta X_i| \\ \% \Delta X_{av} &= \frac{1}{n} \sum_i |\% \Delta X_i| \end{aligned} \quad (3.7)$$

Τα απόλυτα και σχετικά σφάλματα επιλέγεται να διατηρούν το πρόσημό τους ώστε να είναι εμφανής η υπερεκτίμηση (θετικό) ή υποεκτίμηση (αρνητικό) ενός μεγέθους σε σχέση με το "αποδεκτό" με το οποίο συγκρίνεται. Το μέσο σφάλμα επιλέγεται να είναι η μέση τιμή των απόλυτων τιμών των αποκλίσεων για να αποφευχθούν τυχόν αλληλοαναιρέσεις των σφαλμάτων (θετικών με αρνητικά) που θα οδηγούσαν σε εσφαλμένη κριτική ενός μοντέλου ως περισσότερο αξιόπιστου ενώ παρουσιάζει πιθανώς αδυναμίες πρόβλεψης.

Συνηθέστερα γίνεται σύγκριση πειραματικών τιμών με τις τιμές που προκύπτουν από ένα μοντέλο πρόβλεψης. Στην περίπτωση αυτή οι πειραματικές τιμές αποτελούν την αναφορά για τη σύγκριση ($X_{i,ref}$) ενώ οι υπολογισμένες εκείνες που συγκρίνονται με τις αποδεκτές (X_i). Για τον έλεγχο των πειραματικών τιμών, θεωρήθηκαν ως αναφορά οι τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο με τις αποδεκτές σταθερές.

Στους πίνακες που ακολουθούν καταγράφονται οι συγκρίσεις πιέσεων και θερμοκρασιών τόσο μεταξύ "θεωρητικών" τιμών (μοντέλο με αποδεκτές σταθερές) – πειραματικών (δείκτης th), όσο και πειραματικών τιμών – υπολογισμένων τιμών από το μοντέλο (σταθερές παλινδρόμησης) (δείκτης reg).

Πίνακας 3.4: Σφάλματα πιέσεων καθαρών συστατικών.

Αιθανόλη					Νερό				
T (K)	Δp_{th} (mbar)	Δp_{reg} (mbar)	% Δp_{th}	% Δp_{reg}	T (K)	Δp_{th} (mbar)	Δp_{reg} (mbar)	% Δp_{th}	% Δp_{reg}
315.46	-2.61	0.28	-1.29%	0.14%	349.17	-2.38	2.38	-0.60%	0.60%
329.71	-2.59	-0.73	-0.64%	-0.18%	354.61	-2.37	2.37	-0.47%	0.47%
338.84	-3.29	-0.39	-0.55%	-0.07%	359.19	-1.97	1.97	-0.33%	0.33%
345.68	-3.53	-0.06	-0.44%	-0.01%	363.17	-1.45	1.45	-0.21%	0.21%
351.21	-3.38	0.26	-0.34%	0.03%	366.71	-1.11	1.11	-0.14%	0.14%
355.87	-2.31	-0.04	-0.19%	0.00%	369.85	-1.10	1.10	-0.12%	0.12%
359.94	-1.71	0.40	-0.12%	0.03%	371.34	-1.97	1.97	-0.21%	0.21%
363.55	-0.64	0.62	-0.04%	0.04%	377.99	-0.34	0.34	-0.03%	0.03%
366.79	1.62	-0.16	0.09%	-0.01%	388.28	4.18	-4.18	0.25%	-0.25%
369.77	2.52	0.65	0.13%	0.03%	400.47	12.1	-12.1	0.48%	-0.48%
	$\Delta p_{th,av}$ (mbar)	$\Delta p_{reg,av}$ (mbar)	% $\Delta p_{th,av}$	% $\Delta p_{reg,av}$		$\Delta p_{th,av}$ (mbar)	$\Delta p_{reg,av}$ (mbar)	% $\Delta p_{th,av}$	% $\Delta p_{reg,av}$
	2.42	0.36	0.38%	0.05%		2.89	2.89	0.28%	0.28%

Πίνακας 3.5: Σφάλματα θερμοκρασιών καθαρών συστατικών.

Αιθανόλη					Νερό				
p (mbar)	ΔT_{th} (K)	ΔT_{reg} (K)	% ΔT_{th}	% ΔT_{reg}	p (mbar)	ΔT_{th} (K)	ΔT_{reg} (K)	% ΔT_{th}	% ΔT_{reg}
200	0.26	-0.03	0.08%	-0.01%	400	0.14	-0.14	0.04%	-0.04%
400	0.14	0.04	0.04%	0.01%	500	0.12	-0.12	0.03%	-0.03%
600	0.13	0.02	0.04%	0.00%	600	0.08	-0.08	0.02%	-0.02%
800	0.11	0.00	0.03%	0.00%	700	0.05	-0.05	0.02%	-0.02%
1000	0.09	-0.01	0.02%	0.00%	800	0.04	-0.04	0.01%	-0.01%
1200	0.05	0.00	0.01%	0.00%	898	0.03	-0.03	0.01%	-0.01%
1400	0.03	-0.01	0.01%	0.00%	947	0.06	-0.06	0.02%	-0.02%
1600	0.01	-0.01	0.00%	0.00%	1200	0.01	-0.01	0.00%	0.00%
1800	-0.03	0.00	-0.01%	0.00%	1700	-0.08	0.08	-0.02%	0.02%
2000	-0.04	-0.01	-0.01%	0.00%	2500	-0.16	0.16	-0.04%	0.04%
	$\Delta T_{th,av}$ (K)	$\Delta T_{reg,av}$ (K)	% $\Delta T_{th,av}$	% $\Delta T_{reg,av}$		$\Delta T_{th,av}$ (K)	$\Delta T_{reg,av}$ (K)	% $\Delta T_{th,av}$	% $\Delta T_{reg,av}$
	0.09	0.01	0.03%	0.004%		0.08	0.08	0.02%	0.02%

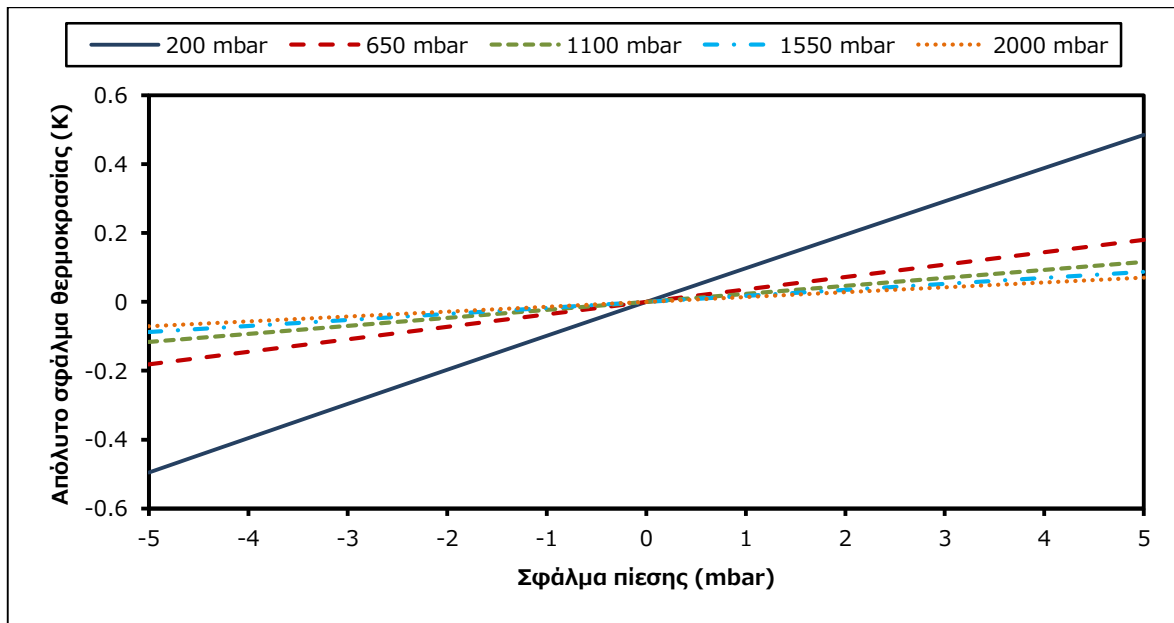
Σημειώνεται ότι δεν υπήρξαν απόλυτα μηδενικές τιμές σφαλμάτων αλλά δεν ήταν σημαντικές για τη χρησιμοποιούμενη ακρίβεια, ενώ επειδή στο νερό οι σταθερές που προέκυψαν από την παλινδρόμηση είναι ίδιες με τις αποδεκτές σταθερές, τα σφάλματα είναι αντίθετα. Επιπλέον, η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε είχε πολύ μικρή περιεκτικότητα νερού, γεγονός που οδήγησε σε ελαφρώς μεγαλύτερα σφάλματα στις συγκρίσεις με τις αποδεκτές τιμές. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι οι "θεωρητικές" συγκρίσεις έγιναν με μοντέλο (ακόμα και αν αυτό χρησιμοποιεί αποδεκτές σταθερές) το οποίο φυσικά δεν είναι απαλλαγμένο από σφάλματα.

3.1.3 Επίδραση σφάλματος πίεσης στη μέτρηση θερμοκρασίας

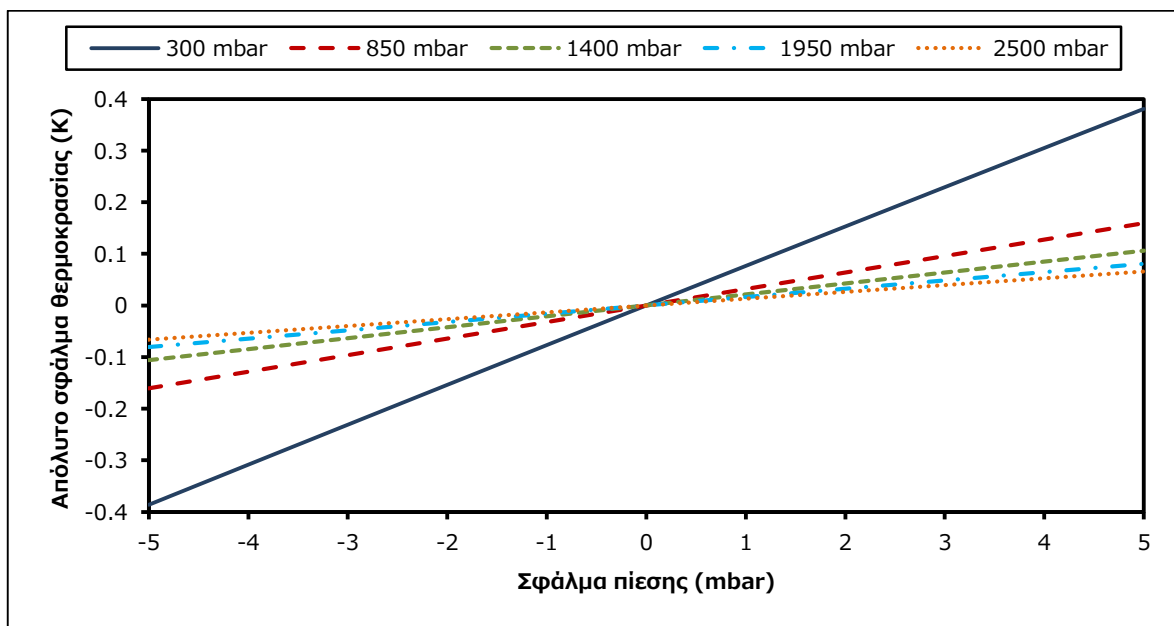
Για να μελετηθεί η απόκλιση της μέτρησης της θερμοκρασίας από το σφάλμα στην πίεση, θεωρείται μια πίεση p_m που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία T_m . Ένα σφάλμα Δp θα οδηγήσει σε σφάλμα ΔT , όπου

$$\Delta T = T(p_m + \Delta p) - T_m \quad (3.8)$$

Τα αποτελέσματα αναπαρίστανται για 5 κεντρικές τιμές πίεσης σε κάθε συστατικό, κατάλληλα επιλεγμένες ώστε να ανταποκρίνονται στο διάστημα μέτρησης.



Διάγραμμα 3.3: Επίδραση σφάλματος πίεσης στη θερμοκρασία για την αιθανόλη.



Διάγραμμα 3.4: Επίδραση σφάλματος πίεσης στη θερμοκρασία για το νερό.

Είναι φανερό ότι σε μεγαλύτερες πιέσεις ένα πιθανό σφάλμα πίεσης οδηγεί σε μικρότερο σφάλμα θερμοκρασίας, ενώ σε μικρότερες πιέσεις η ευαισθησία της θερμοκρασίας με τη μεταβολή της πίεσης δίνει μεγαλύτερα σφάλματα για τις ίδιες διακυμάνσεις.

3.2 Μίγμα αιθανόλης/νερού

3.2.1 Πρωτογενείς μετρήσεις

Σκοπός των συγκεκριμένων μετρήσεων είναι ο πειραματικός προσδιορισμός ισοβαρών καμπυλών ισορροπίας υγρού - ατμού του συστήματος αιθανόλης/νερού για γραμμομοριακή σύσταση αιθανόλης μεγαλύτερη από 0.70.

Η διαδικασία των μετρήσεων αποτελείται από 2 μέρη:

- Στο πρώτο μέρος καταγράφεται η θερμοκρασία ισορροπίας συστήματος αιθανόλης/νερού σε συγκεκριμένη αρχική σύσταση αιθανόλης. Στη θερμοκρασία αυτή συλλέγονται δείγματα από την υγρή και την ατμώδη φάση. Οι μετρήσεις αφορούν 2 πιέσεις – 1013.3 mbar και 666 mbar.
- Στο δεύτερο μέρος γίνεται προσδιορισμός κλάσματος μάζας νερού στα δείγματα που έχουν συλλεχθεί. Κάθε μέτρηση πραγματοποιείται 3 φορές για λόγους μεγαλύτερης αξιοπιστίας.

Η σύμβαση που θα γίνει για την ονοματολογία των ενώσεων αφορά στην αντιστοίχιση αριθμών στα ονόματα των συστατικών για την ευκολότερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Ορίζεται:

Αιθανόλη	Νερό
1	2

Πίνακας 3.6: Πρωτογενείς μετρήσεις.

1013.3 mbar			666 mbar		
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}
	15.497%	11.906%		15.583%	12.274%
351.85	15.202%	12.002%	341.66	15.598%	12.276%
	15.347%	11.991%		15.537%	12.190%
	12.125%	10.271%		12.694%	10.397%
351.71	12.217%	10.146%	341.46	12.621%	10.441%
	12.197%	10.206%		12.701%	10.487%
	9.853%	8.807%		10.028%	9.006%
351.56	9.872%	8.916%	341.36	10.224%	8.919%
	9.842%	8.911%		9.961%	8.855%
	7.081%	6.783%		6.856%	6.530%
351.49	7.096%	6.824%	341.25	6.918%	6.500%
	7.030%	6.780%		6.838%	6.588%
	4.990%	5.059%		5.111%	4.837%
351.32	4.961%	4.921%	341.19	4.925%	4.820%
	5.052%	5.022%		4.837%	4.846%
	2.303%	2.555%		2.356%	2.447%
351.45	2.315%	2.563%	341.20	2.321%	2.420%
	2.303%	2.570%		2.314%	2.423%
	1.586%	1.849%		1.354%	1.467%
351.47	1.609%	1.835%	341.25	1.401%	1.437%
	1.595%	1.847%		1.415%	1.469%

όπου

w_{2,L}: κλάσμα μάζας νερού υγρής φάσης

w_{2,V}: κλάσμα μάζας νερού ατμώδους φάσης

3.2.2 Επεξεργασία των μετρήσεων

Αρχικά εκτιμάται η πιθανότερη τιμή του κλάσματος μάζας κάθε δείγματος χρησιμοποιώντας την αριθμητική μέση τιμή σε κάθε σύνολο μετρήσεων. Για την αξιολόγηση κάθε τιμής παρατίθεται η τυπική απόκλιση (s) και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) που εκφράζει μια μέση τιμή σχετικού σφάλματος των μετρήσεων. Τα παραπάνω μεγέθη όταν αναφέρονται σε ένα μέγεθος X δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (3.9)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (3.10)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{X}} \quad (3.11)$$

Οι μετρήσεις κρίνονται επαναλήψιμες στην περίπτωση που η τιμή του RSD είναι μικρότερη του 3%.

Πίνακας 3.7: Κλάσμα μάζας δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar						
T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
351.85	15.349%	1.48×10 ⁻³	0.96%	11.966%	5.25×10 ⁻⁴	0.44%
351.71	12.180%	4.84×10 ⁻⁴	0.40%	10.208%	6.25×10 ⁻⁴	0.61%
351.56	9.856%	1.52×10 ⁻⁴	0.15%	8.878%	6.15×10 ⁻⁴	0.69%
351.49	7.069%	3.46×10 ⁻⁴	0.49%	6.796%	2.46×10 ⁻⁴	0.36%
351.32	5.001%	4.65×10 ⁻⁴	0.93%	5.001%	7.14×10 ⁻⁴	1.43%
351.45	2.307%	6.93×10 ⁻⁵	0.30%	2.563%	7.51×10 ⁻⁵	0.29%
351.47	1.597%	1.16×10 ⁻⁴	0.73%	1.844%	3.45×10 ⁻⁴	0.49%

666 mbar						
T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
341.66	15.573%	3.18×10 ⁻⁴	0.20%	12.247%	4.91×10 ⁻⁴	0.40%
341.46	12.672%	4.43×10 ⁻⁴	0.35%	10.442%	4.50×10 ⁻⁴	0.43%
341.36	10.071%	1.37×10 ⁻³	1.36%	8.927%	7.58×10 ⁻⁴	0.85%
341.25	6.871%	4.20×10 ⁻⁴	0.61%	6.539%	4.47×10 ⁻⁴	0.68%
341.19	4.958%	1.40×10 ⁻³	2.82%	4.834%	1.32×10 ⁻⁴	0.27%
341.20	2.330%	2.25×10 ⁻⁴	0.97%	2.430%	1.48×10 ⁻⁴	0.61%
341.25	1.390%	3.20×10 ⁻⁴	2.30%	1.458%	1.17×10 ⁻⁴	1.23%

3.2.3 Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας

Στην περίπτωση που ένα υγρό μίγμα βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, για το συστατικό i του μίγματος ισχύει [21]:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (3.12)$$

όπου

f: τάση διαφυγής

V: εκθέτης που αναφέρεται στην ατμώδη φάση

L: εκθέτης που αναφέρεται στην υγρή φάση

Με την προσέγγιση γ-φ η παραπάνω εξίσωση αναλύεται ως:

$$\begin{aligned} \gamma_i \hat{\phi}_i^V p &= x_i \gamma_i f_i^\circ \\ \gamma_i \hat{\phi}_i^V p &= x_i \gamma_i \phi_i^s p_i^s P_{e_i} \end{aligned} \quad (3.13)$$

όπου

γ_i: γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση

φ_i^V: συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα

p : ολική πίεση
 x_i : γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση
 γ_i : συντελεστής ενεργότητας
 f_i^o : τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης
 ϕ_i^s : συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού
 p_i^s : τάση ατμών
 P_{e_i} : επίδραση Poynting

Οι όροι που εκφράζουν τη συνεισφορά της μη ιδανικότητας της φάσης των ατμών και της επίδρασης της πίεσης συνδυάζονται σε έναν όρο που ορίζεται από τη σχέση:

$$F_i = \frac{\hat{\phi}_i^v}{\phi_i^s P_{e_i}} \quad (3.14)$$

Η εξίσωση ισορροπίας (3.13) μετασχηματίζεται στην:

$$\gamma_i p = \frac{x_i \gamma_i p_i^s}{F_i} \quad (3.15)$$

Η εξίσωση που υπολογίζει την τάση ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι η (3.1) με σταθερές από τη βιβλιογραφία και όχι εκείνες που προέκυψαν από την παλινδρόμηση (**Πίνακας 3.2**).

Η καταστατική εξίσωση, μέσω της οποίας θα γίνει ο υπολογισμός των τάσεων διαφυγής, επιλέγεται να είναι η Virial, καθώς όλα τα πειραματικά σημεία i (T-x-y) επαληθεύουν την εμπειρική ανίσωση:

$$p \leq \frac{T}{2} \frac{\sum_i y_i P_{c,i}}{\sum_i y_i T_{c,i}} \quad (3.16)$$

όπου

p_c : κρίσιμη πίεση
 T_c : κρίσιμη θερμοκρασία

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_{ii} p_i^s}{R T} \quad (3.17)$$

ενώ το B_{ii} από τη συσχέτιση Tsonopoulos [29]:

$$\frac{B_{ij} p_{c,i}}{R T_{c,i}} = f_i^{(0)} + \omega_i f_i^{(1)} + f_i^{(2)} \quad (3.18)$$

και

$$\begin{aligned} f_i^{(0)} &= 0.1445 - \frac{0.33}{T_{r,i}} - \frac{0.1385}{T_{r,i}^2} - \frac{0.0121}{T_{r,i}^3} - \frac{0.000607}{T_{r,i}^8} \\ f_i^{(1)} &= 0.0637 + \frac{0.331}{T_{r,i}^2} - \frac{0.423}{T_{r,i}^3} - \frac{0.008}{T_{r,i}^8} \\ f_i^{(2)} &= \frac{a_i}{T_{r,i}^6} - \frac{b_i}{T_{r,i}^8} \end{aligned} \quad (3.19)$$

όπου

T_r : ανηγμένη θερμοκρασία

a, b : σταθερές για πολικές ουσίες και ουσίες που αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου

Η σχέση υπολογισμού της επίδρασης Poynting είναι:

$$P e_i = \exp \left(\int_{p_i^s}^p \frac{V_i^L}{R T} dp \right) \approx \exp \left[\frac{\bar{V}_i^L (p - p_i^s)}{R T} \right] \quad (3.20)$$

όπου

V_i^L : γραμμομοριακός όγκος καθαρού υγρού

Για τον υπολογισμό της επίδρασης Poynting χρησιμοποιήθηκε για τον όγκο η παρακάτω έκφραση (εξίσωση DIPPR 105) που περιγράφει τη γραμμομοριακή πυκνότητα του καθαρού συστατικού συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$V = \frac{1}{\rho} = \left\{ \frac{a}{\beta \left[1 + \left(1 - \frac{T}{V} \right)^\delta \right]} \right\}^{-1} = \frac{\beta \left[1 + \left(1 - \frac{T}{V} \right)^\delta \right]}{a} \quad (3.21)$$

όπου

V : γραμμομοριακός όγκος ($m^3/kmol$)

ρ : γραμμομοριακή πυκνότητα ($kmol/m^3$)

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα ορίζεται:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) \frac{p}{R T} \quad (3.22)$$

όπου

B_{ii} : δεύτερος συντελεστής Virial για το καθαρό συστατικό

B_{ij} : δεύτερος συντελεστής ζεύγους Virial

B : δεύτερος συντελεστής Virial για το μίγμα από τη σχέση

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.23)$$

ενώ παρατίθενται και οι κανόνες ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του B_{12} από τη συσχέτιση Tsouporoulos:

$$T_{c,12} = \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}} \quad (3.24)$$

$$p_{c,12} = \frac{z_{c,12} R T_{c,12}}{V_{c,12}} \quad (3.25)$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad (3.26)$$

$$z_{c,12} = \frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2} \quad (3.27)$$

$$V_{c,12} = \left(\frac{V_{c,1}^{1/3} + V_{c,2}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (3.28)$$

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (3.29)$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (3.30)$$

Σε συνδυασμό με τη σχέση (3.23), η (3.22) για δυαδικό μίγμα γίνεται:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_1^V &= \left[B_{11} + y_2^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \frac{p}{RT} \\ \ln \hat{\phi}_2^V &= \left[B_{22} + y_1^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \frac{p}{RT} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Τέλος είναι γνωστό για το δυαδικό σύστημα ότι:

$$\begin{aligned} x_2 &= 1 - x_1 \\ y_2 &= 1 - y_1 \end{aligned} \quad (3.32)$$

και συνεπώς η σχέση υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας είναι:

$$Y_1 = \frac{y_1 F_1 p}{x_1 p_1^s} \quad \Bigg| \quad Y_2 = \frac{y_2 F_2 p}{x_2 p_2^s} \quad (3.33)$$

Πίνακας 3.8: Χρησιμοποιούμενες σταθερές για την αιθανόλη και το νερό.

Συστατικό	T _c (K) [27]	p _c (Pa) [27]	V _c (m ³ /mol) [27]	z _c [27]	ω [29]	a [29]	b [29]
Αιθανόλη	513.92	6.1480×10 ⁶	1.6700×10 ⁻⁴	0.240	0.635	0.0878	0.0572
Νερό	647.13	2.2055×10 ⁷	5.5948×10 ⁻⁵	0.229	0.344	0.0279	0.0229

	α [27]	β [27]	γ [27]	δ [27]
Αιθανόλη	1.6480	2.7627×10 ⁻¹	5.1392×10 ²	2.3310×10 ⁻¹
Νερό	4.9669	2.7788×10 ⁻¹	6.4713×10 ²	1.8740×10 ⁻¹

3.2.4 Διαγράμματα ισορροπίας

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων υγρού - ατμού είναι απαραίτητη η εύρεση του γραμμομοριακού κλάσματος του πτητικότερου συστατικού (αιθανόλη) στην υγρή και την ατμώδη φάση. Αυτό είναι δυνατό εφόσον είναι γνωστό το κλάσμα μάζας του νερού σε κάθε δείγμα. Η σχέσεις που χρησιμοποιούνται είναι:

$$x_1 = \frac{\frac{1 - w_{2,L}}{M_1}}{\frac{1 - w_{2,L}}{M_1} + \frac{w_{2,L}}{M_2}} \quad \Bigg| \quad y_1 = \frac{\frac{1 - w_{2,V}}{M_1}}{\frac{1 - w_{2,V}}{M_1} + \frac{w_{2,V}}{M_2}} \quad (3.34)$$

Πίνακας 3.9: Γραμμομοριακή μάζα αιθανόλης και νερού [27].

M ₁ (g/mol)	M ₂ (g/mol)
46.069	18.015

Για μια πιο εποπτική θεώρηση της καμπύλης ισορροπίας κρίνεται σκόπιμος και ο υπολογισμός της σχετικής πτητικότητας (α) σε κάθε πειραματικό σημείο, πράγμα που καθιστά πιο φανερή τη συμπεριφορά του συστήματος όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Η σχετική πτητικότητα στο δυαδικό σύστημα υπολογίζεται ως:

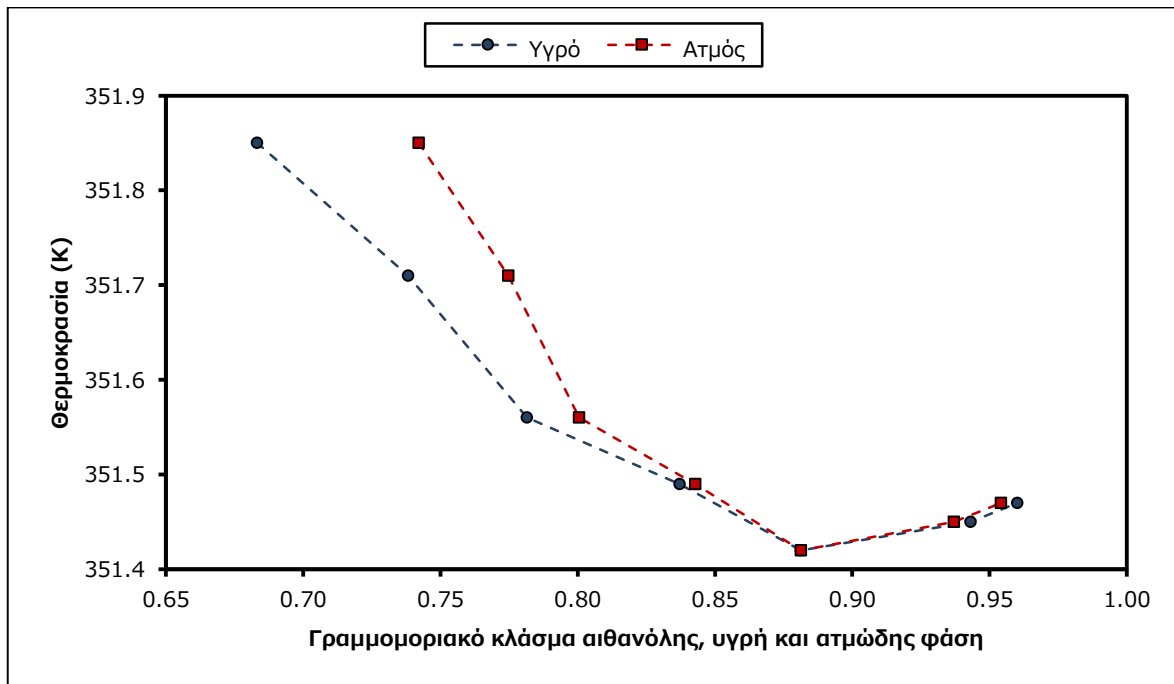
$$a_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{1 - y_1}{1 - x_1}} \quad (3.35)$$

Πίνακας 3.10: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού.

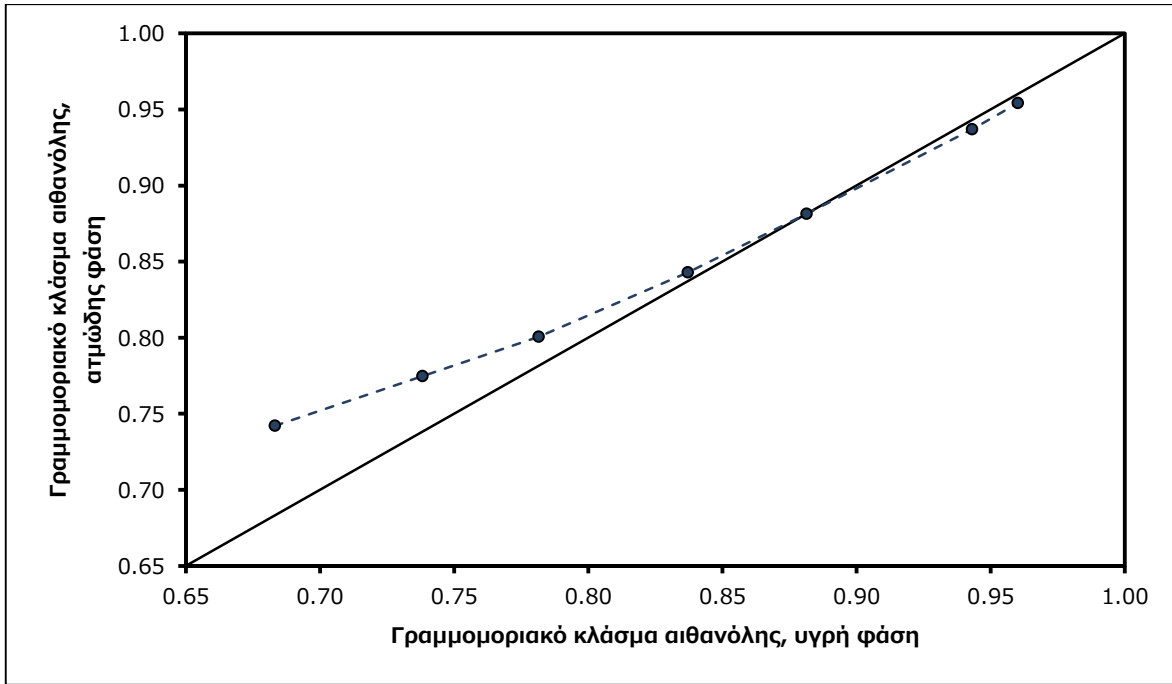
1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	x ₁	γ ₁	Υ ₁	Υ ₂	α ₁₂	T (K)	x ₁	γ ₁	Υ ₁	Υ ₂	α ₁₂
351.85	0.683	0.742	1.07	1.80	1.33	341.66	0.679	0.737	1.06	1.84	1.32
351.71	0.738	0.775	1.04	1.91	1.22	341.46	0.729	0.770	1.04	1.91	1.24
351.56	0.782	0.801	1.02	2.04	1.12	341.36	0.777	0.800	1.02	2.04	1.14
351.49	0.837	0.843	1.01	2.16	1.04	341.25	0.841	0.848	1.00	2.18	1.05
351.42	0.881	0.881	1.00	2.24	1.00	341.19	0.882	0.885	1.00	2.23	1.03
351.45	0.943	0.937	1.00	2.48	0.898	341.20	0.942	0.940	1.00	2.37	0.958
351.47	0.960	0.954	1.00	2.57	0.864	341.25	0.965	0.964	1.00	2.38	0.953

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα για κάθε πίεση.

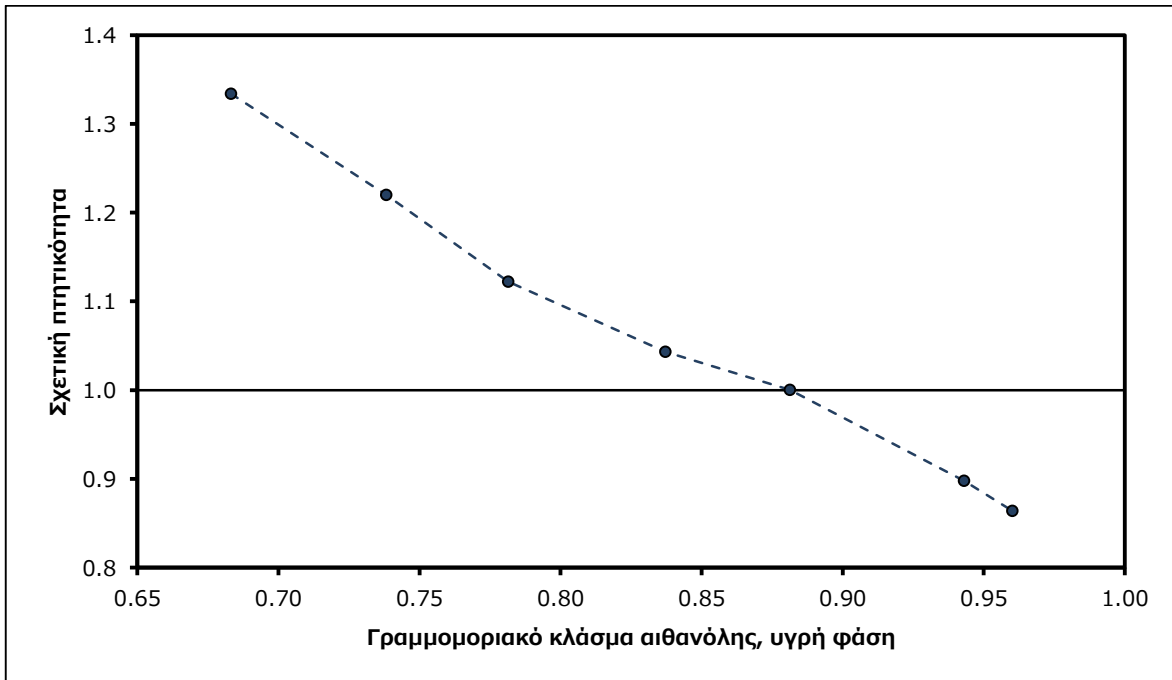
Πίεση 1013.3 mbar



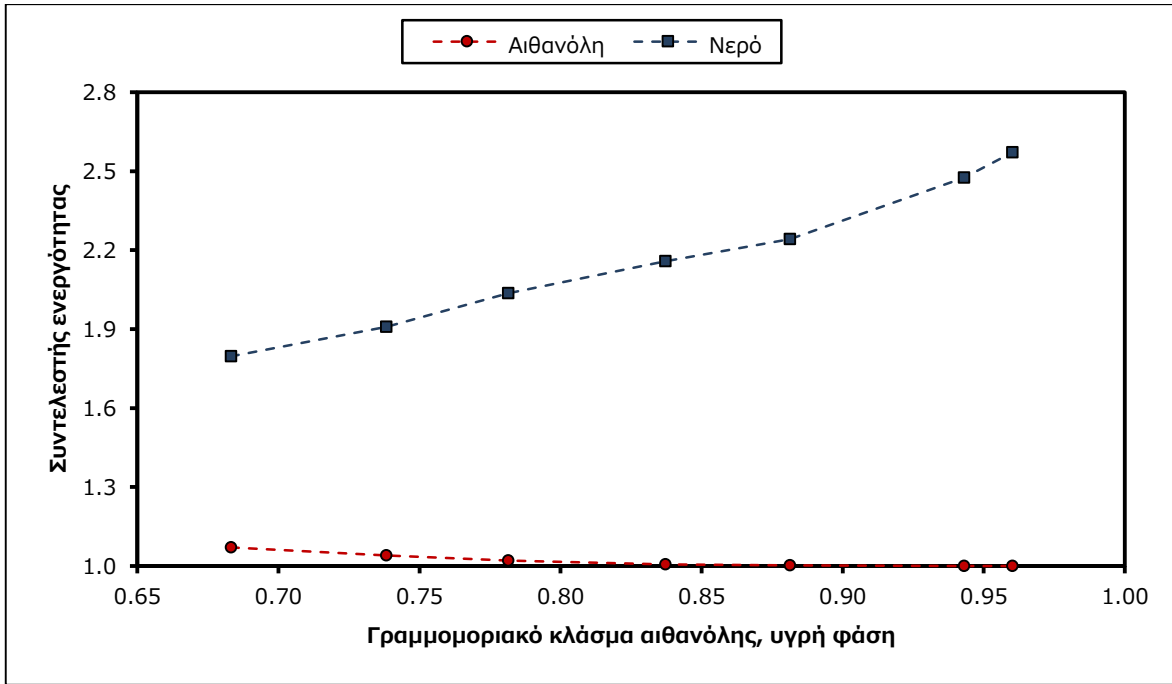
Διάγραμμα 3.5: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-γ για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 3.6: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.

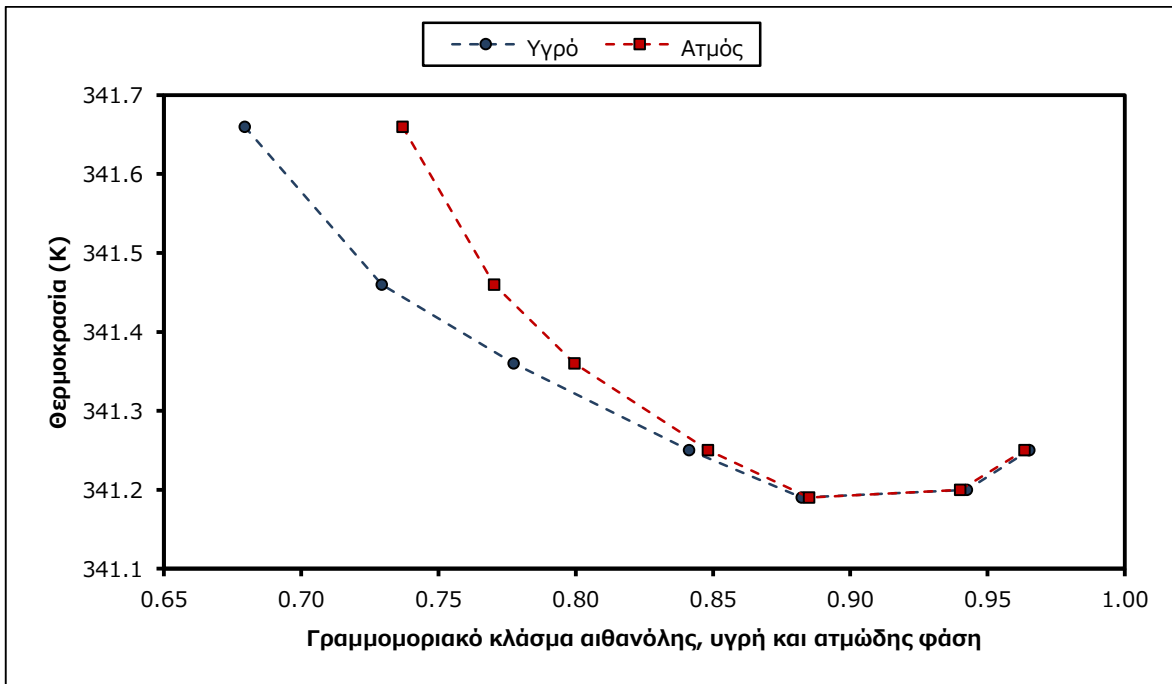


Διάγραμμα 3.7: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.

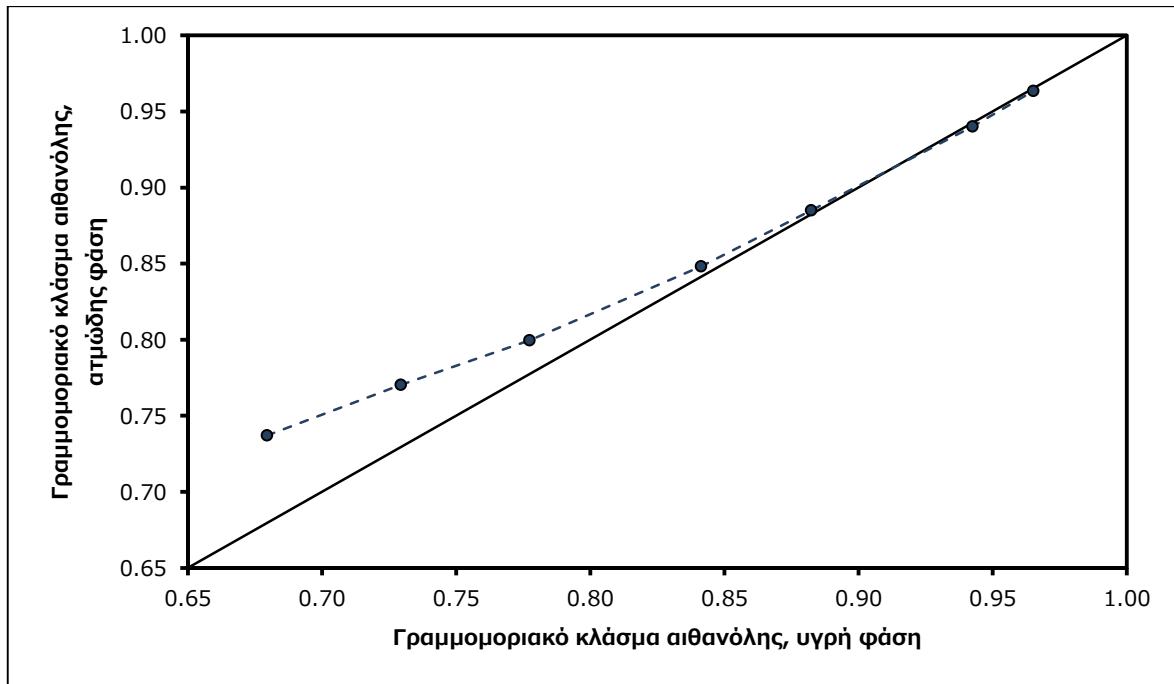


Διάγραμμα 3.8: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 1013.3 mbar.

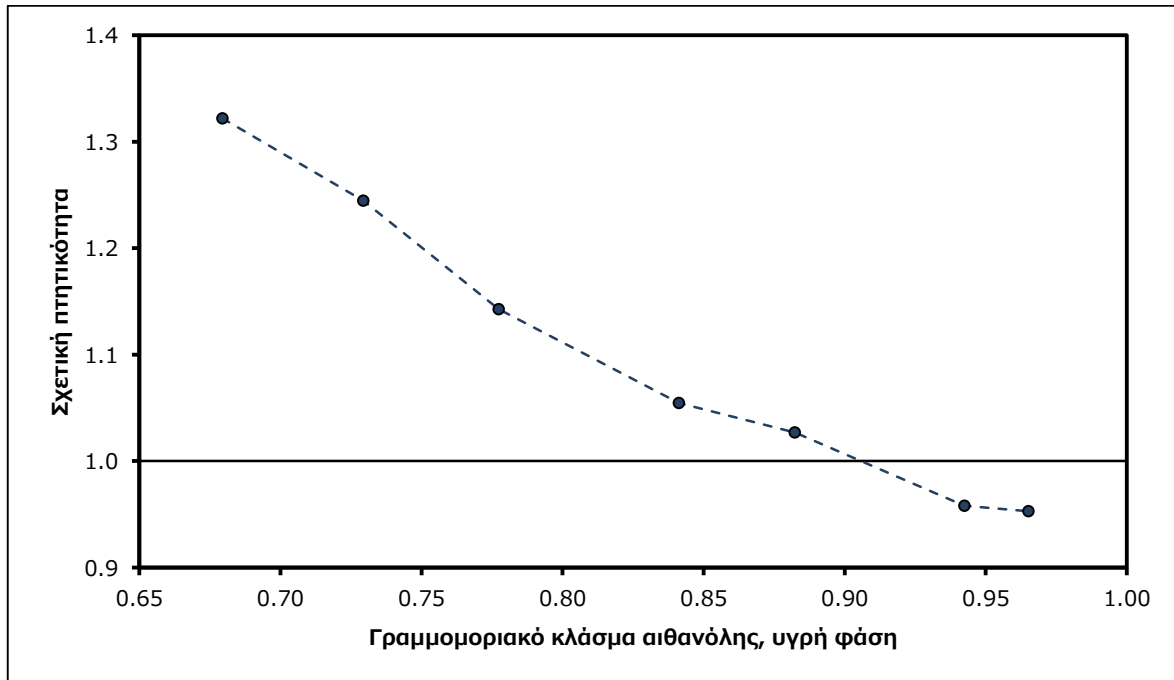
Πίεση 666 mbar



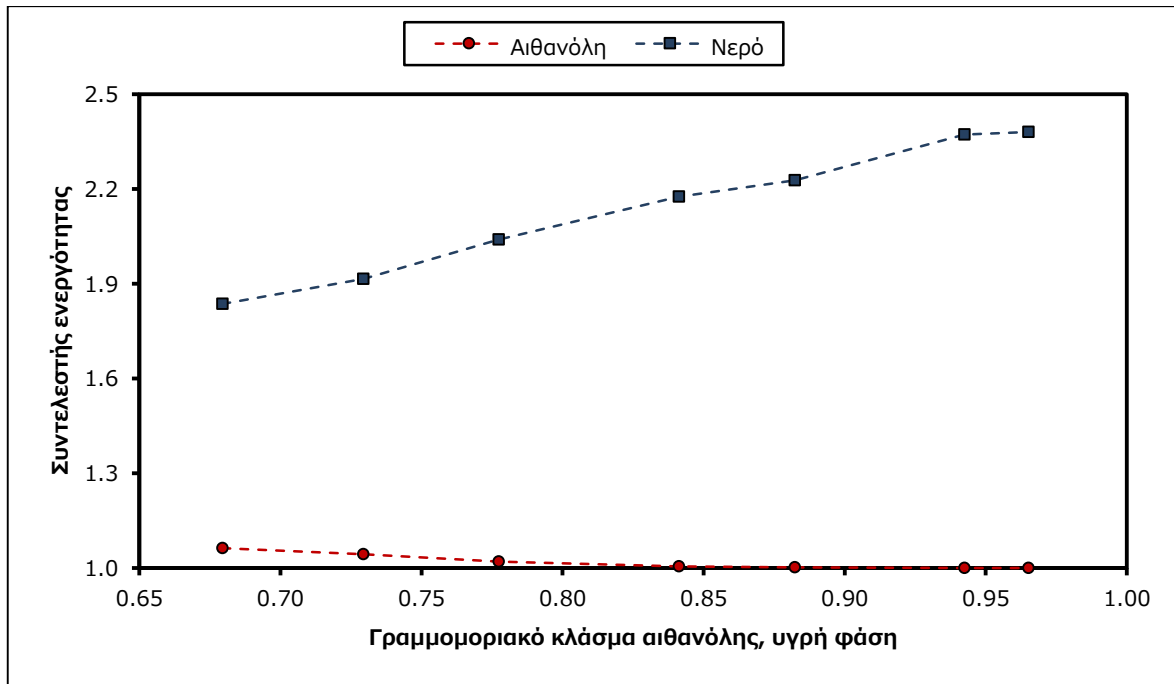
Διάγραμμα 3.9: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 3.10: Διάγραμμα ισορροπίας γ-χ για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 3.11: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 3.12: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού σε πίεση 666 mbar.

3.2.5 Έλεγχος θερμοδυναμικής συνέπειας

Είναι συνήθης πρακτική να εξετάζονται τα δεδομένα ως προς τη θερμοδυναμική τους συνέπεια [21,30]. Οι γραμμομοριακές ιδιότητες περιέσσειας πρέπει να ικανοποιούν την εξίσωση Gibbs-Duhem η οποία για την περιέσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι:

$$R T \sum_i x_i d \ln \gamma_i = V^E dp - S^E dT \quad (3.36)$$

Με άλλα λόγια, πραγματοποιείται ο έλεγχος γιατί οι συντελεστές ενεργότητας δεν μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα, πρέπει ικανοποιούν την παραπάνω σχέση ώστε να είναι αποδεκτά τα πειραματικά δεδομένα από θερμοδυναμική άποψη. Για ισοβαρή δεδομένα η σχέση γίνεται:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_0^1 \frac{H^E}{R T^2} \frac{dT}{dx_1} dx_1 \quad (3.37)$$

το δεύτερο μέλος της οποίας, λόγω έλλειψης δεδομένων, τίθεται συχνά ίσο με μηδέν.

Πλήθος αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων που έχουν υποστεί αυτόν τον έλεγχο με τη μέθοδο που ακολουθεί, έδειξαν ότι συμφωνούν με την εξίσωση (3.37). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως λόγω της ευκολίας εφαρμογής της. Για τον έλεγχο γίνεται υπολογισμός των γραμμομοριακών κλασμάτων της αιθανόλης στην αέρια φάση από γνωστή μορφή εξίσωση συντελεστών ενεργότητας, με δεδομένα τη θερμοκρασία και τα γραμμομοριακά κλάσματα της αιθανόλης στην υγρή φάση. Η έκφραση της περιέσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs θα προσεγγιστεί από την παρακάτω εξίσωση (συνάρτηση της μορφής πολυωνύμων Redlich-Kister):

$$g \equiv \frac{G^E}{RT} = x_1(1-x_1) \sum_{i=1}^k A_i(1-2x_1)^{i-1} \quad (3.38)$$

όπου

A_i : συντελεστές που προκύπτουν από μη γραμμική παλινδρόμηση

n : πλήθος συντελεστών

Ο συντελεστής ενεργότητας ενός συστατικού i σε ένα μίγμα ορίζεται ως:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial (NG^E / RT)}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} = \left(\frac{\partial (Ng)}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} \quad (3.39)$$

όπου ο δείκτης N_j αναφέρεται σε όλα τα συστατικά εκτός από το i .

Με τον παραπάνω ορισμό φαίνεται ότι ο λογάριθμος του συντελεστή ενεργότητας είναι η μερική γραμμομοριακή ιδιότητα της συνάρτησης g . Αλλάζοντας τη μεταβλητή των moles σε γραμμομοριακό κλάσμα προκύπτει:

$$\ln \gamma_i = g - \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial g}{\partial x_j} \quad (3.40)$$

Για το δυαδικό σύστημα οι συντελεστές ενεργότητας θα είναι:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= g + (1-x_1) \frac{dg}{dx_1} \\ \ln \gamma_2 &= g - x_1 \frac{dg}{dx_1} \end{aligned} \quad (3.41)$$

καθώς η g έχει εκφραστεί μόνο ως συνάρτηση του x_1 .

Η συνάρτηση g θα προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα συντελεστή ενεργότητας ώστε μέσω της μη γραμμικής παλινδρόμησης να προκύψουν οι συντελεστές A_i . Στην περίπτωση που τα γραμμομοριακά κλάσματα της αέριας φάσης που υπολογίζονται διαφέρουν από τα πειραματικά λιγότερο από 0.01, τα δεδομένα κρίνονται θερμοδυναμικά συνεπή. Όταν είναι πλέον γνωστή η μορφή της συνάρτησης g , μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του αζεοτροπικού σημείου που αντιστοιχεί στις πειραματικές μετρήσεις.

Για την εύρεση των συντελεστών, επιχειρείται η ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης:

$$OF = \sum_{i=1}^n \left\{ p - \left[\frac{x_{1,i} Y_1(x_{1,i}, A_j) p_1^s(T_i)}{F_1(y_{1,i}, T_i)} + \frac{x_{2,i} Y_2(x_{1,i}, A_j) p_2^s(T_i)}{F_2(y_{1,i}, T_i)} \right] \right\}^2 \quad (3.42)$$

Πίνακας 3.11: Συντελεστές πολυωνύμων A_i .

Πίεση (mbar)	A_1	A_2	A_3
1013.3	1.1325	-0.1016	-0.2358
666	1.0879	0.0783	-0.4010

Πίνακας 3.12: Έλεγχος θερμοδυναμικής συνέπειας ($k=3$).

1013.3 mbar					666 mbar				
T (K)	$y_{1,calc}$	p_{calc} (mbar)	$\Delta y_1 \times 1000$	Δp (mbar)	T (K)	$y_{1,calc}$	p_{calc} (mbar)	$\Delta y_1 \times 1000$	Δp (mbar)
351.85	0.743	1012.4	1.23	-0.91	341.66	0.751	666	14.48	0.39
351.71	0.774	1014.5	-0.73	1.20	341.46	0.773	665	2.26	-0.52
351.56	0.801	1013.2	0.28	-0.15	341.36	0.801	666	1.42	0.28
351.49	0.844	1013.9	1.07	0.63	341.25	0.848	666	-0.35	0.13
351.42	0.881	1012.3	0.05	-1.04	341.19	0.883	665	-2.08	-0.77
351.45	0.942	1013.2	5.37	-0.14	341.20	0.943	666	2.70	-0.15
351.47	0.960	1013.8	6.09	0.46	341.25	0.968	667	4.52	1.45
$\Delta y_{1,av} \times 1000$				Δp_{av} (mbar)	$\Delta y_{1,av} \times 1000$				Δp_{av} (mbar)
2.12				0.65	3.97				0.53

Τα δεδομένα συνεπώς κρίνονται ως θερμοδυναμικά συνεπή και στα επόμενα κεφάλαια θα αποτελέσουν τη βάση για τη διαπίστωση του βαθμού επίδρασης της εισόδου ενός ιοντικού υγρού στην ισορροπία.

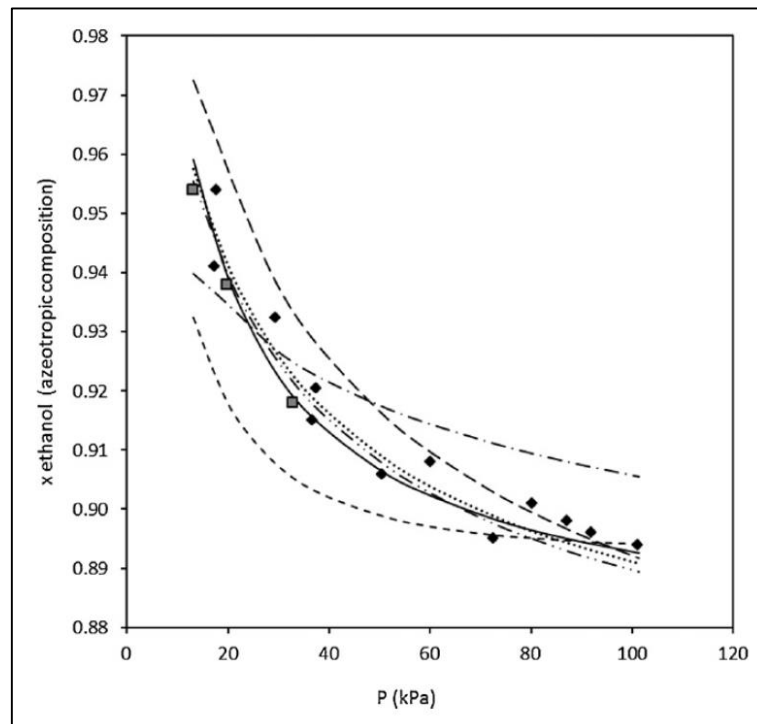
Με τις παραμέτρους που βρέθηκαν στο προηγούμενο βήμα, τα πολυώνυμα Redlich-Kister χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του αζεοτροπικού σημείου. Αν και δεν αποτελούν θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστών ενεργότητας, εφόσον οι παράμετροι έχουν βρεθεί δεν απαιτεί ιδιαίτερο υπολογιστικό χρόνο η χρήση τους στην εξίσωση ισορροπίας για εκτίμηση του αζεότροπου.

Πίνακας 3.13: Εκτίμηση αζεοτροπικού σημείου αιθανόλης/νερού για τις επιλεγμένες πιέσεις.

p (mbar)	T_{az} (K)	$y_{1,az}$
1013.3	351.45	0.898
666	341.21	0.924

Οι εκτιμήσεις αυτές συγκρίνονται με πειραματικές και υπολογισμένες τιμές από θερμοδυναμικά μοντέλα. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 3.13** τα εκτιμώμενα αζεότροπα δεν απέχουν ιδιαίτερα από τις τιμές του διαγράμματος. Σημειώνεται ότι σε πίεση 1013.3 mbar η αζεοτροπική σύσταση που υπολογίστηκε φαίνεται να συμφωνεί ακόμα περισσότερο με τις τιμές που απεικονίζονται σε σχέση με την αζεοτροπική σύσταση για 666 mbar. Ξεκαθαρίζεται ότι στη λεζάντα

του διαγράμματος οι τιμές/καμπύλες που συνοδεύονται από τη λέξη "βιβλιογραφία" αναφέρονται σε μελέτες εκτός της πηγής από την οποία βρέθηκε το διάγραμμα, οι τιμές/καμπύλες της οποίας δεν έχουν κάποιον χαρακτηρισμό.

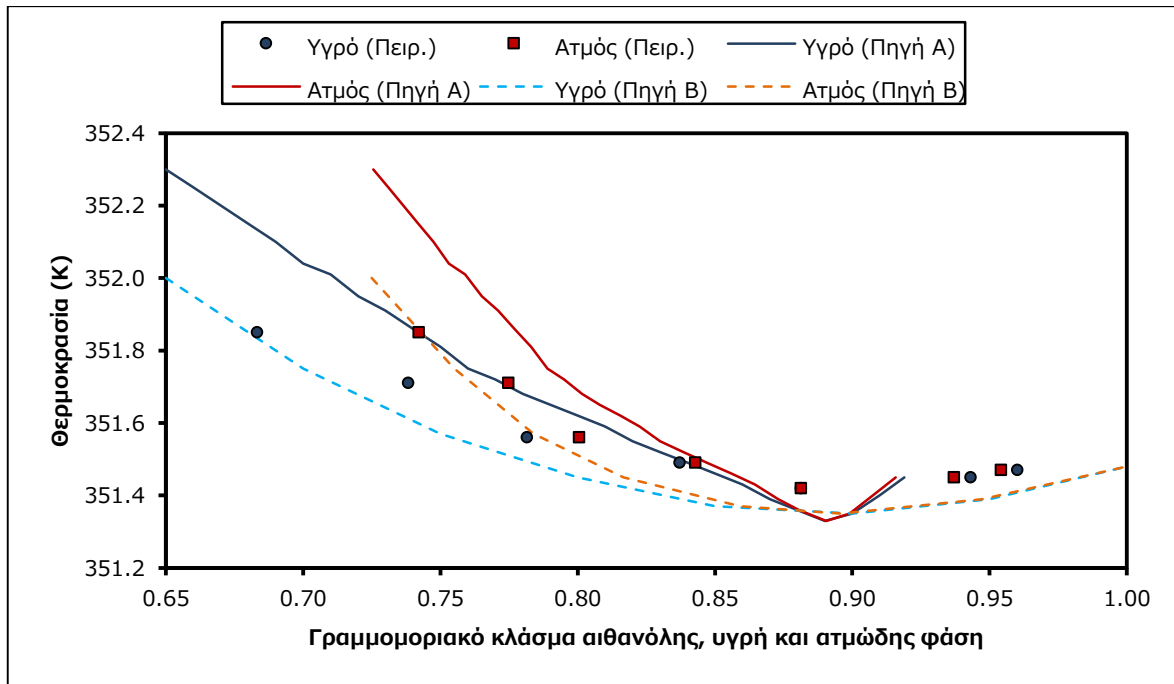


Διάγραμμα 3.13: Αζεοτροπική σύσταση αιθανόλης/νερού συναρτήσει της πίεσης [31].

[(◆) πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας, (■) πειραματικά δεδομένα, (—) UNIQUAC, (····) Wilson, (— · —) NRTL, (- - -) UNIQUAC βιβλιογραφίας, (---) Wilson βιβλιογραφίας, (-·-·-) NRTL βιβλιογραφίας]

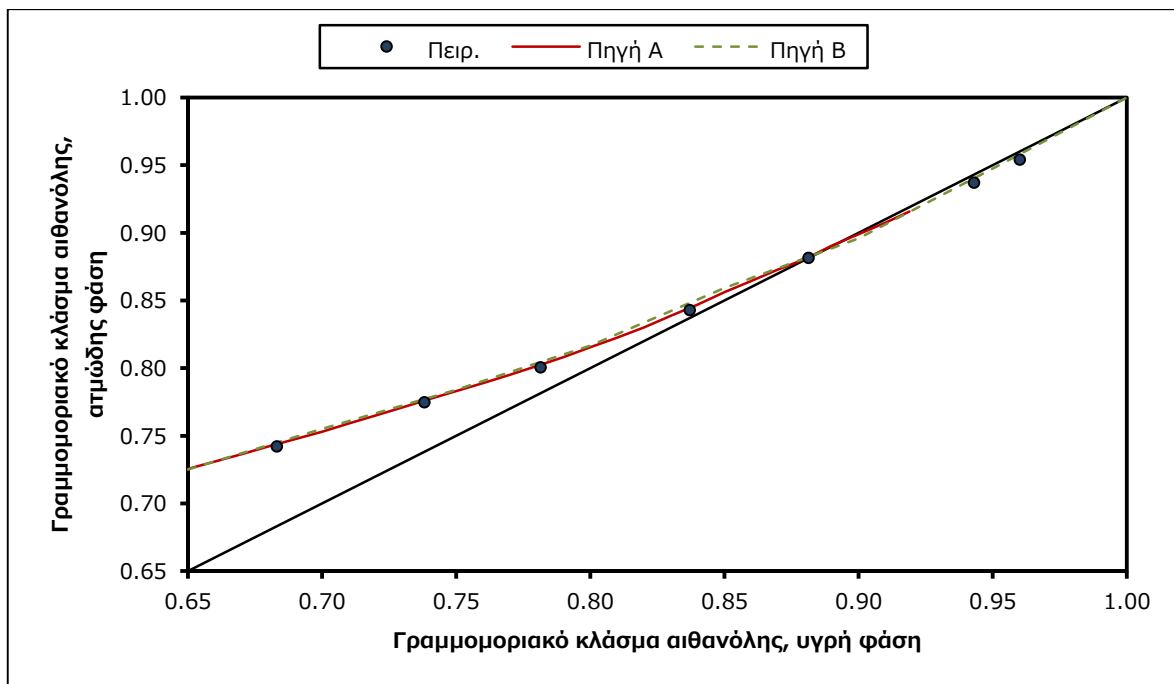
3.2.6 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Δεδομένα από τη βιβλιογραφία για πίεση 1013.3 mbar προστίθενται στα διαγράμματα ισορροπίας και συγκρίνονται με τα πειραματικά [32,33]. Οι τιμές αυτές επεξεργάζονται κατάλληλα για την εξαγωγή των σχετικών πτητικοτήτων και συντελεστών ενεργότητας, έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση σε όλα τα διαγράμματα που έχουν παρουσιαστεί παραπάνω. Οι συνεχείς γραμμές είναι ευθύγραμμα τμήματα που ενώνουν μεταξύ τους τα σημεία και δεν είναι προϊόν υπολογισμού μοντέλου, απλώς καθιστούν ευκολότερη την ανάγνωση των διαγραμμάτων.



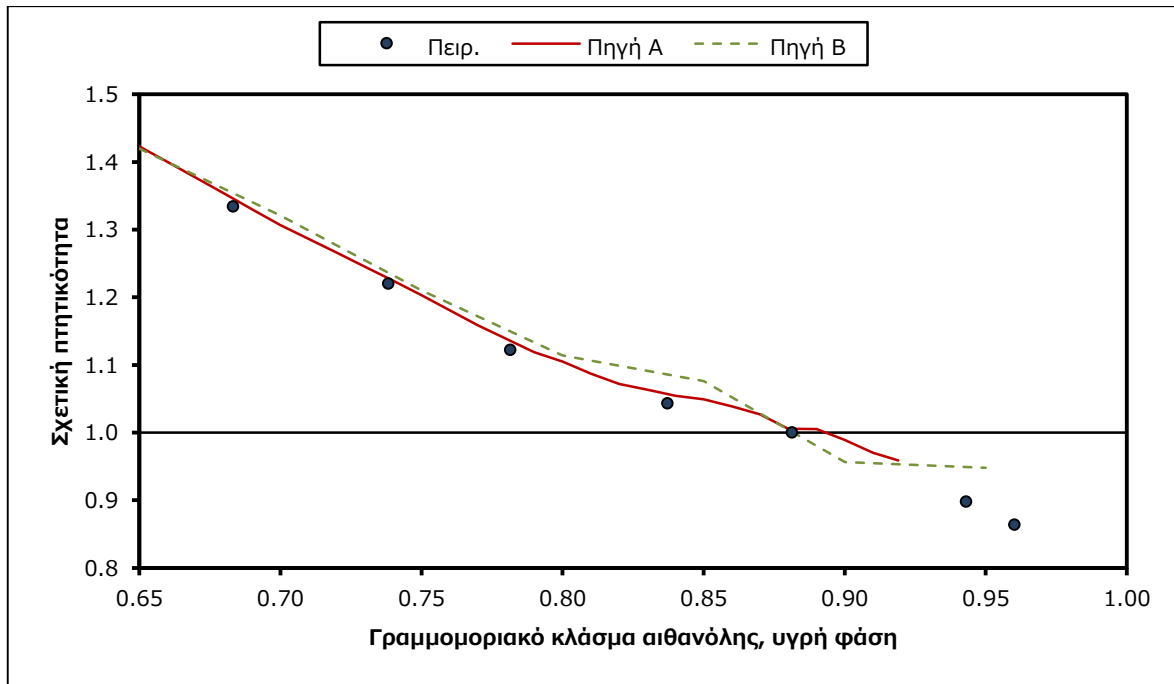
Διάγραμμα 3.14: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων T-x-γ με τα βιβλιογραφικά [32,33].

[Πηγή A: Stabnikov V. N., Matyushev B. Z., Protsyuk T. B., Yushchenko N. M., Pishch. Prom. (Kiev) 15, 49 (1972)
 | Πηγή B: Kojima K., Tochigi K., Seki H., Watase K., Kagaku Kogaku 32, 149 (1968)].



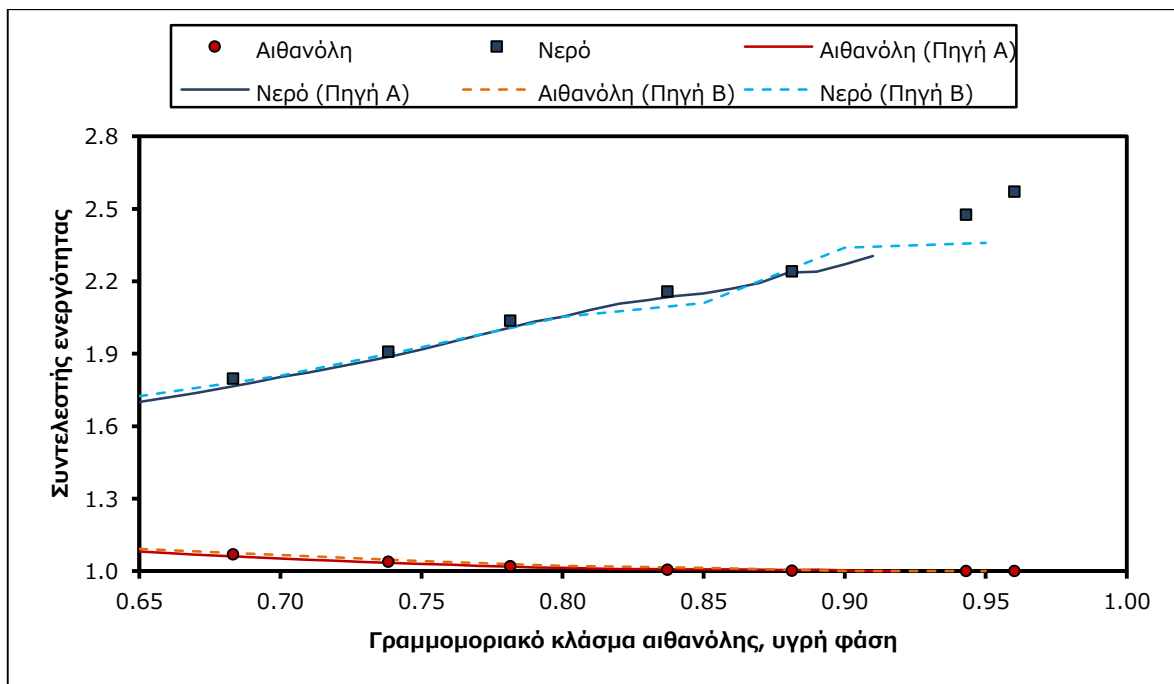
Διάγραμμα 3.15: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων γ-x με τα βιβλιογραφικά [32,33].

[Πηγή A: Stabnikov V. N., Matyushev B. Z., Protsyuk T. B., Yushchenko N. M., Pishch. Prom. (Kiev) 15, 49 (1972)
 | Πηγή B: Kojima K., Tochigi K., Seki H., Watase K., Kagaku Kogaku 32, 149 (1968)].



Διάγραμμα 3.16: Σχετική πτητικότητα πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων [32,33].

[Πηγή Α: Stabnikov V. N., Matyushev B. Z., Protsyuk T. B., Yushchenko N. M., Pishch. Prom. (Kiev) 15, 49 (1972)
| Πηγή Β: Kojima K., Tochigi K., Seki H., Watase K., Kagaku Kogaku 32, 149 (1968)]



Διάγραμμα 3.17: Συντελεστές ενεργότητας πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων [32,33].

[Πηγή Α: Stabnikov V. N., Matyushev B. Z., Protsyuk T. B., Yushchenko N. M., Pishch. Prom. (Kiev) 15, 49 (1972)
| Πηγή Β: Kojima K., Tochigi K., Seki H., Watase K., Kagaku Kogaku 32, 149 (1968)]

Τα πειραματικά δεδομένα στο διάγραμμα T-x-y φαίνονται σε ορισμένες περιοχές να περικλείονται από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Το γεγονός ότι τα σημεία σχεδόν ταυτίζονται στα επόμενα διαγράμματα αναδεικνύει τη μέτρηση της θερμοκρασίας, και όχι των γραμμομοριακών κλασμάτων, ως εκείνη τη μεταβλητή με τις μεγαλύτερες αποκλίσεις. Επειδή όμως οι πειραματικές τιμές της θερμοκρασίας βρίσκονται περίπου ανάμεσα από τις βιβλιογραφικές τιμές και οι διαφορές τείνουν στο σφάλμα μέτρησης της θερμοκρασίας (0.1 °C) δεν κρίνεται η διαφορά αυτή τόσο σοβαρή ώστε τα δεδομένα να θεωρηθούν ανακριβή ή αναξιόπιστα.

Κεφάλαιο 4

Επίδραση ιοντικών υγρών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού αιθανόλης/νερού

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται χρήση των ιοντικών υγρών που έχουν συντεθεί με σκοπό τη μελέτη της επίδρασής τους στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού του συστήματος αιθανόλης/νερού. Επιλέγονται δύο ιοντικά υγρά, [BMIM][Br] και [EMIM][Br], και παρασκευάζονται διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 5%, 10% και 15% w/w σε 2 πιέσεις (1013.3 mbar και 666 mbar).

4.1 Εισαγωγή

Η διαδικασία των μετρήσεων αποτελείται από τρία (3) μέρη:

- Στο πρώτο μέρος καταγράφεται η θερμοκρασία ισορροπίας συστήματος αιθανόλης/νερού/ιοντικού υγρού σε διάλυμα συγκεκριμένης αρχικής σύστασης ιοντικού υγρού και λόγω μοι αιθανόλης/νερού (όσο το δυνατόν πιο κοντά στα σημεία του δυαδικού συστήματος που μετρήθηκαν). Στη θερμοκρασία αυτή συλλέγονται δείγματα από την υγρή (2 δείγματα) και την ατμώδη φάση (1 δείγμα). Οι μετρήσεις αφορούν δύο (2) πιέσεις – 1013.3 mbar και 666 mbar.
- Στο δεύτερο μέρος γίνεται προσδιορισμός κλάσματος μάζας νερού στα δείγματα που έχουν συλλεχθεί (1 δείγμα από την υγρή φάση, 1 από την ατμώδη). Κάθε μέτρηση πραγματοποιείται τρεις (3) φορές για λόγους μεγαλύτερης αξιοπιστίας.
- Στο τρίτο μέρος γίνεται προσδιορισμός του κλάσματος μάζας ισορροπίας του ιοντικού υγρού στο δεύτερο δείγμα που έχει ληφθεί από την υγρή φάση.

Τα δύο πρώτα μέρη των μετρήσεων έχουν αναλυθεί σε προηγούμενη ενότητα. Το τρίτο μέρος περιλαμβάνει υπολογισμό της μάζας του ιοντικού υγρού που παραμένει σε ένα φιαλίδιο μετά την εξάτμιση όλων των συστατικών του αρχικού δείγματος που έχει δεδομένη μάζα. Για το σκοπό αυτό ακολουθείται η παρακάτω μεθοδολογία:

1. Ζυγίζεται φιαλίδιο με ετικέτα και πώμα.
2. Ποσότητα δείγματος από την υγρή φάση τοποθετείται στο φιαλίδιο.
3. Ζυγίζεται το φιαλίδιο με το πώμα του που περιέχει το δείγμα.
4. Το φιαλίδιο τοποθετείται ανοιχτό αλλά μαζί με το πώμα του σε φούρνο κενού στα 100 mbar και στους 60 °C μέχρι να σταθεροποιηθεί η μάζα του (περίπου 3 ώρες).
5. Ζυγίζεται το φιαλίδιο με το πώμα του που περιέχει το ιοντικό υγρό.

Το κλάσμα μάζας του ιοντικού υγρού στο δείγμα στην ισορροπία θα δίνεται από τη σχέση:

$$w_3 = \frac{m_{v+IL} - m_v}{m_{v+s} - m_v} \quad (4.1)$$

όπου

m_v : η μάζα που σημειώνεται στο βήμα 1 (φιαλίδιο και πώμα)

m_{v+s} : η μάζα που σημειώνεται στο βήμα 3 (φιαλίδιο, πώμα και δείγμα)

m_{v+IL} : η μάζα που σημειώνεται στο βήμα 5 (φιαλίδιο, πώμα και ιοντικό υγρό)

Δεδομένων των μεγεθών που μπορούν να μετρηθούν, τα ζητούμενα γραμμομοριακά κλάσματα της ισορροπίας θα δίνονται από τις εξισώσεις (συστατικό 3 είναι το ιοντικό υγρό):

$$x_1 = \frac{\frac{1 - w_{2,L} - w_3}{M_1}}{\frac{1 - w_{2,L} - w_3}{M_1} + \frac{w_{2,L}}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}} \quad \left| \quad x_2 = \frac{\frac{w_{2,L}}{M_2}}{\frac{1 - w_{2,L} - w_3}{M_1} + \frac{w_{2,L}}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}} \quad \left| \quad y_1 = \frac{\frac{1 - w_{2,V}}{M_1}}{\frac{1 - w_{2,V}}{M_1} + \frac{w_{2,V}}{M_2}} \quad (4.2)$$

Η γραμμομοριακή μάζα κάθε ιοντικού υγρού είναι γνωστή και κατά συνέπεια δεν υπάρχει κανένας άγνωστος στις παραπάνω σχέσεις, δεδομένου ότι έχει μετρηθεί η συγκέντρωση του νερού σε υγρή και ατμώδη φάση καθώς και του ιοντικού υγρού στην υγρή. Το ιοντικό υγρό, όπως έχει αναφερθεί, δε μεταφέρεται στην αέρια φάση.

Σημειώνεται πως στις επόμενες ενότητες όπου εμφανίζεται το τριαδικό σύστημα αιθανόλης/νερού/ιοντικού υγρού, τα γραμμομοριακά κλάσματα στους άξονες θα αναφέρονται σε ένα υποθετικό δυαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού στο οποίο θα ισχύει:

$$x_{1,IL-free} + x_{2,IL-free} = 1 \quad (4.3)$$

και

$$\frac{x_{1,IL-free}}{x_{2,IL-free}} = \frac{x_1}{x_2} \quad (4.4)$$

Από την επίλυση των εξισώσεων (4.3) και (4.4) ως προς τα άγνωστα γραμμομοριακά κλάσματα του ψευδοδυαδικού μίγματος προκύπτει:

$$x_{1,IL-free} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (4.5)$$

Οι τιμές αντικατοπτρίζουν την επίδραση της εισόδου του ιοντικού υγρού στην αναλογία αιθανόλης/νερού. Η συγκεκριμένη τακτική ακολουθείται γιατί με αυτόν τον τρόπο το δυαδικό και το τριαδικό σύστημα είναι άμεσα συγκρίσιμα. Επιπλέον, στα διαγράμματα που κατασκευάζονται υιοθετείται όπως συνηθίζεται, η ένδειξη "IL-free" όταν αναφέρεται σε καμπύλη να σημαίνει μίγμα χωρίς προσθήκη ιοντικού υγρού, δηλαδή μόνο αιθανόλη και νερό, μια καμπύλη που είναι απαραίτητη για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων χρήσης συνδιαλύτη.

Η σχετική πτητικότητα θα δίνεται από τη σχέση:

$$a_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{\frac{Y_1}{x_{1,IL-free}}}{\frac{1 - Y_1}{x_{2,IL-free}}} = \frac{\frac{Y_1}{x_{1,IL-free}}}{\frac{1 - Y_1}{1 - x_{1,IL-free}}} \quad (4.6)$$

και μπορεί να υπολογιστεί είτε συναρτήσει των πραγματικών γραμμομοριακών κλασμάτων, είτε εκείνων του ψευδοδυσιαδικού μίγματος.

Τέλος σημειώνονται και οι τιμές των γραμμομοριακών μαζών των χρησιμοποιούμενων ιοντικών υγρών.

Πίνακας 4.1: Γραμμομοριακές μάζες ιοντικών υγρών.

Ιοντικό υγρό	M (g/mol)
[BMIM][Br]	219.12
[EMIM][Br]	191.07

4.2 Σύγκριση ιοντικών υγρών

4.2.1 Αρχική συγκέντρωση 5% w/w

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] και αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] σε αρχική αναλογία ιοντικού υγρού 5% w/w. Τα δεδομένα αναπαρίστανται σε διαγράμματα για κάθε πίεση.

Πίνακας 4.2: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πηθικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 5% w/w.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}	T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}
351.87	0.689	0.756	1.09	1.75	1.40	341.88	0.682	0.751	1.08	1.75	1.41
351.67	0.783	0.815	1.04	1.92	1.22	341.59	0.783	0.815	1.03	1.94	1.22
351.60	0.834	0.852	1.03	2.01	1.14	341.53	0.833	0.853	1.02	2.01	1.16
351.52	0.883	0.889	1.02	2.13	1.07	341.46	0.881	0.889	1.01	2.14	1.07
351.54	0.938	0.940	1.01	2.20	1.03	341.47	0.940	0.943	1.00	2.18	1.05
351.66	0.971	0.970	1.00	2.35	0.955	341.58	0.971	0.971	1.00	2.31	0.983

Πίνακας 4.3: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πηθικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 5% w/w.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}	T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}
351.95	0.680	0.746	1.09	1.77	1.38	341.81	0.675	0.752	1.10	1.72	1.46
351.66	0.781	0.813	1.05	1.92	1.22	341.59	0.781	0.815	1.04	1.92	1.23
351.61	0.830	0.850	1.03	1.99	1.16	341.53	0.831	0.854	1.03	1.97	1.19
351.59	0.883	0.891	1.02	2.09	1.09	341.48	0.883	0.894	1.01	2.07	1.12
351.63	0.936	0.938	1.01	2.19	1.03	341.50	0.936	0.939	1.00	2.15	1.06
351.65	0.967	0.966	1.01	2.30	0.976	341.53	0.967	0.968	1.00	2.19	1.04

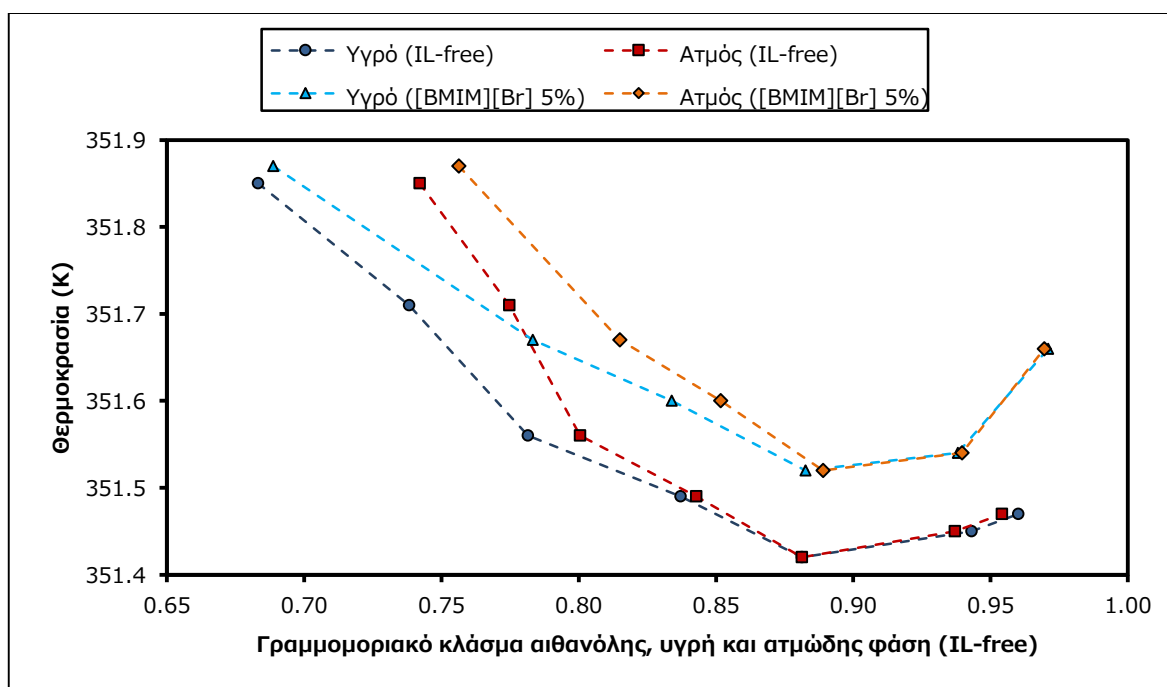
Οι θερμοκρασίες της ισορροπίας φαίνεται να ελαχιστοποιούνται στην ίδια αναλογία αιθανόλης/νερού με το δυαδικό σύστημα. Παρόλα αυτά έχουν μεταφερθεί σε υψηλότερες τιμές λόγω

της μεγαλύτερης αναλογίας νερού και του μη πτητικού ιοντικού υγρού στην υγρή φάση. Όταν η θερμοκρασία τριαδικού αναπαρίσταται συναρτησεί των συστάσεων IL-free, οι καμπύλες σημείων δρόσου μπορεί να βρεθούν και κάτω από τις καμπύλες σημείων φυσαλίδας, σε μεγάλες αναλογίες αιθανόλης.

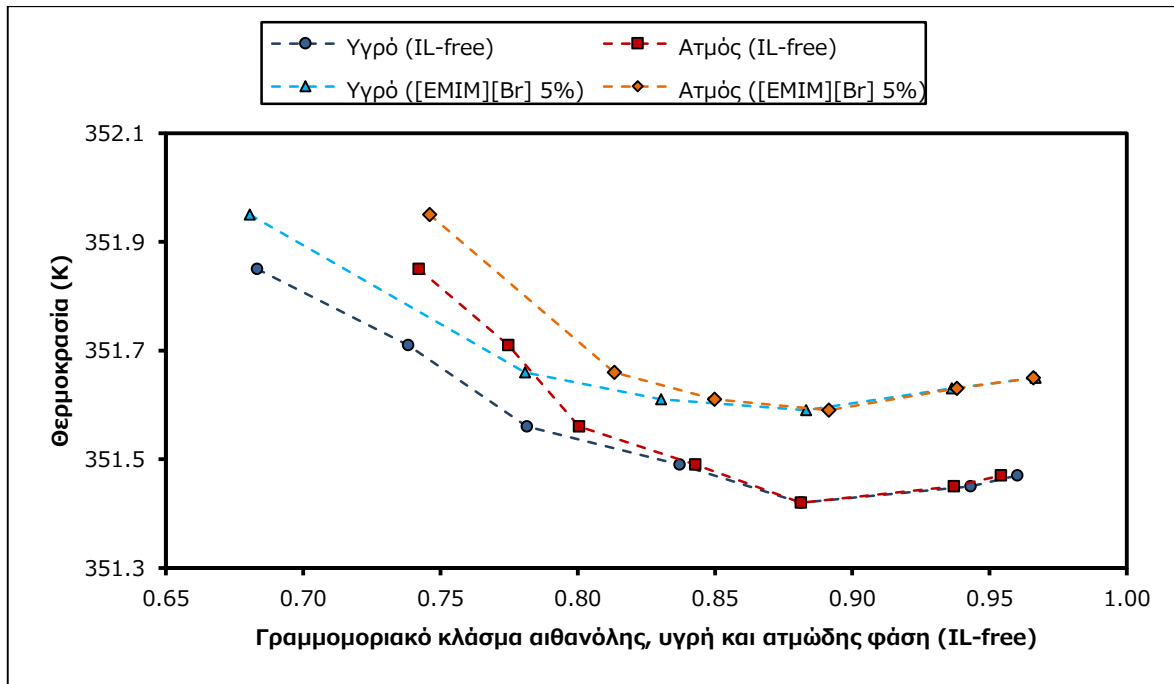
Τα διαγράμματα γ-χ αν και ευρέως χρησιμοποιούμενα στους διαχωρισμούς είναι δυσανάγνωστα. Στα διαγράμματα α-χ είναι ξεκάθαρη η μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου σε αναλογίες πλουσιότερες σε αιθανόλη. Το [EMIM][Br] έχει ελάχιστα μεγαλύτερη επίδραση στην ισορροπία σε πίεση 1013.3 mbar από το [BMIM][Br] ενώ είναι αξιοσημείωτη η αύξηση της επίδρασης αυτής με τη μείωση της πίεσης. Σε πίεση 666 mbar και συνδιαλύτη [EMIM][Br], μέχρι το σημείο των μετρήσεων, δε βρέθηκε αζεοτροπική αναλογία.

Οι συντελεστές ενεργότητας παρουσιάζουν την εξής τάση: μειώνονται για το νερό και αυξάνονται για την αιθανόλη. Με άλλα λόγια, η υγρή φάση του μίγματος γίνεται περισσότερο ιδανική για το νερό και λιγότερο ιδανική για την αιθανόλη. Αυτή είναι μια εναλλακτική θεώρηση της αυξημένης αναλογίας νερού που παραμένει στην υγρή φάση και επιτρέπει σε περισσότερο ποσοστό αιθανόλης να μεταφερθεί στην ατμώδη, μετατοπίζοντας συνεπώς και την αζεοτροπική αναλογία.

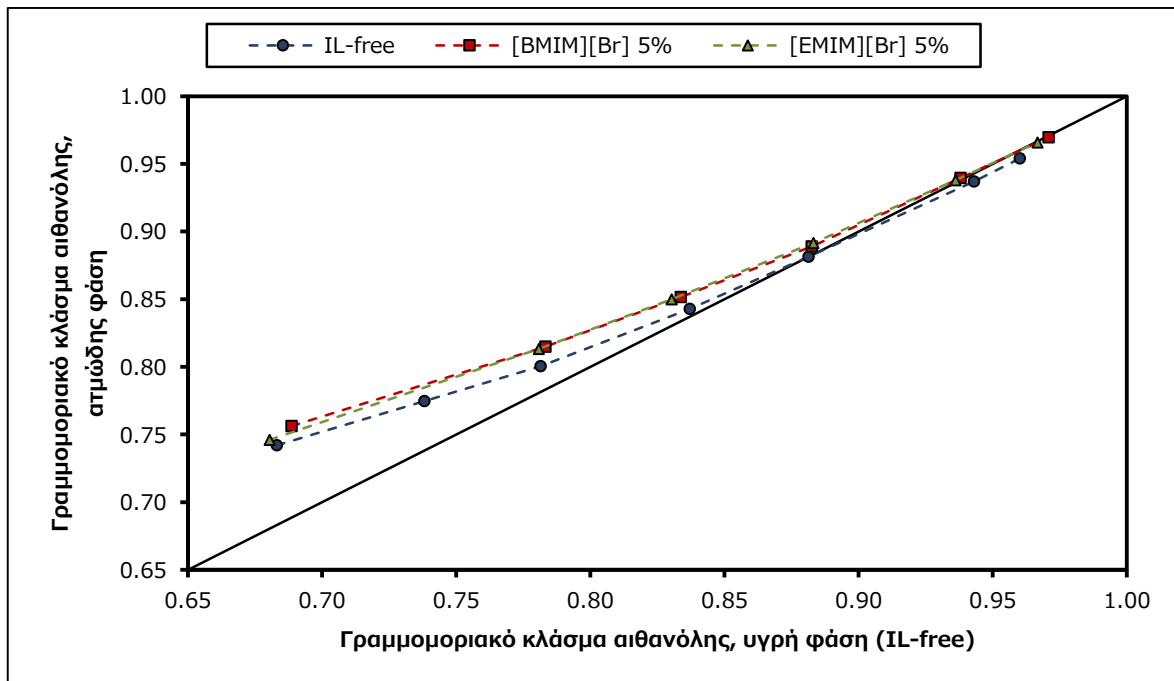
1013.3 mbar



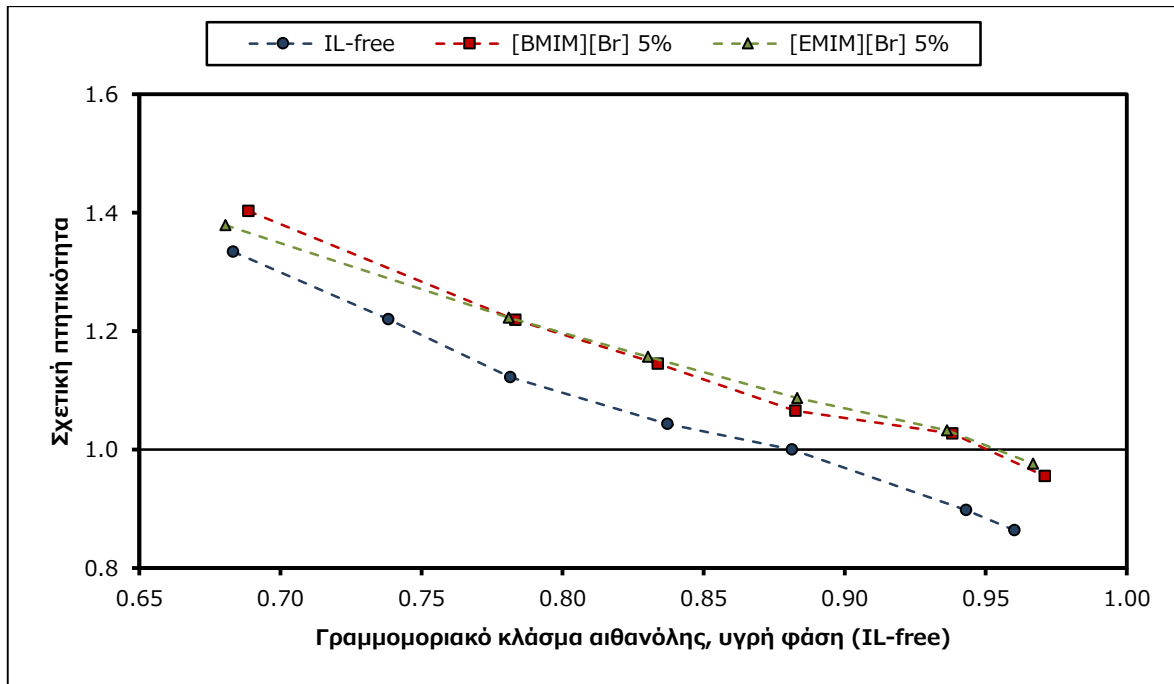
Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-γ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.



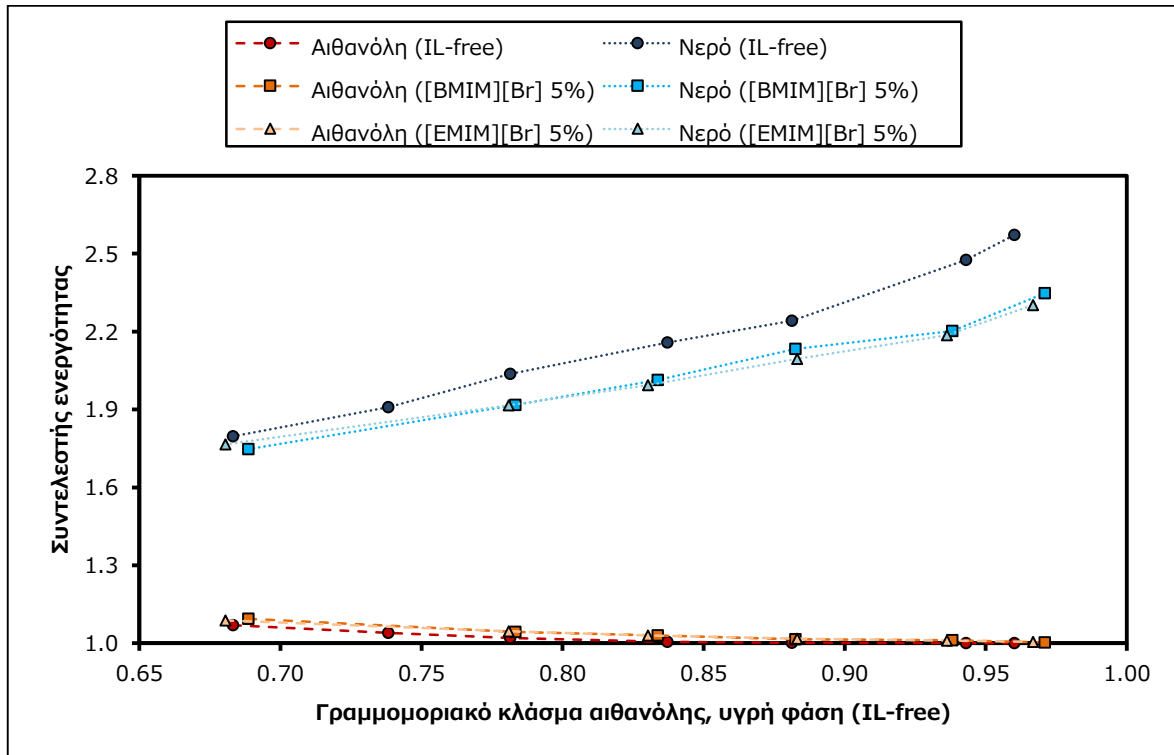
Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 4.3: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

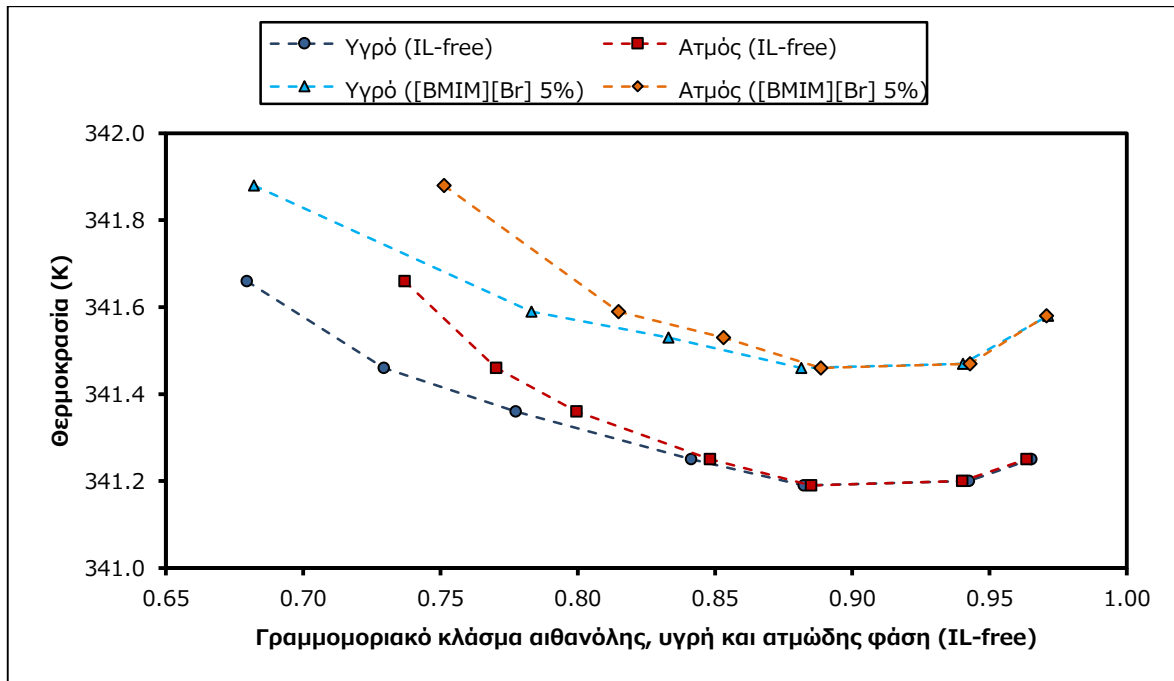


Διάγραμμα 4.4: Σχετική πητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

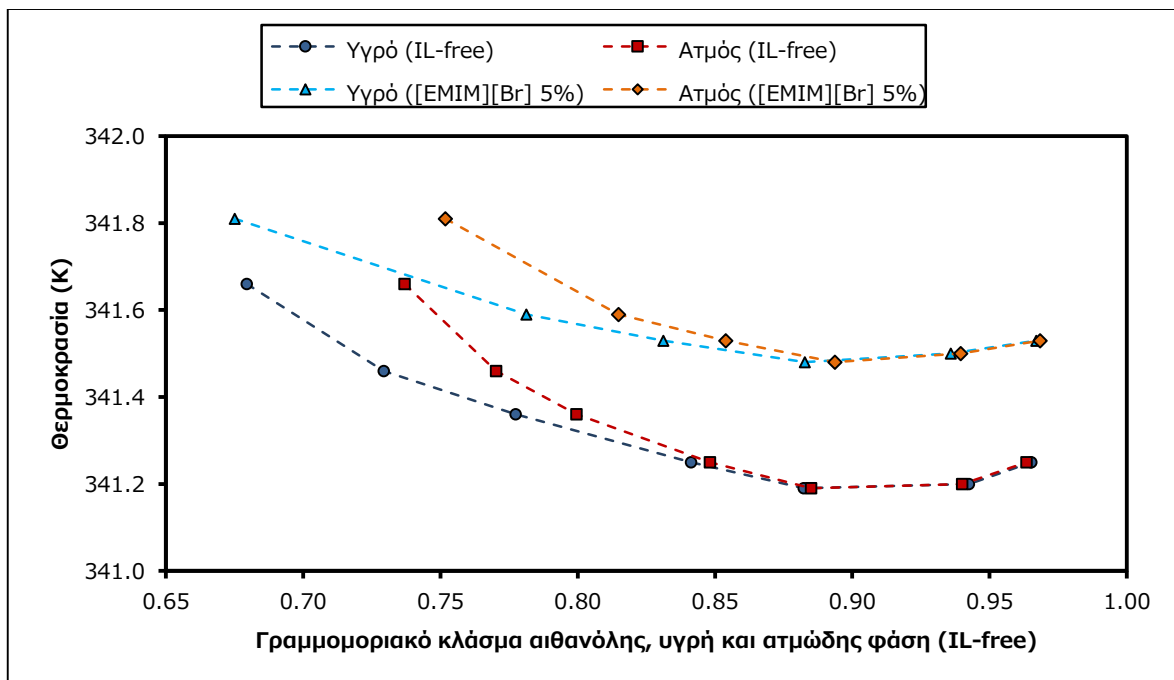


Διάγραμμα 4.5: Συντελεστής ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

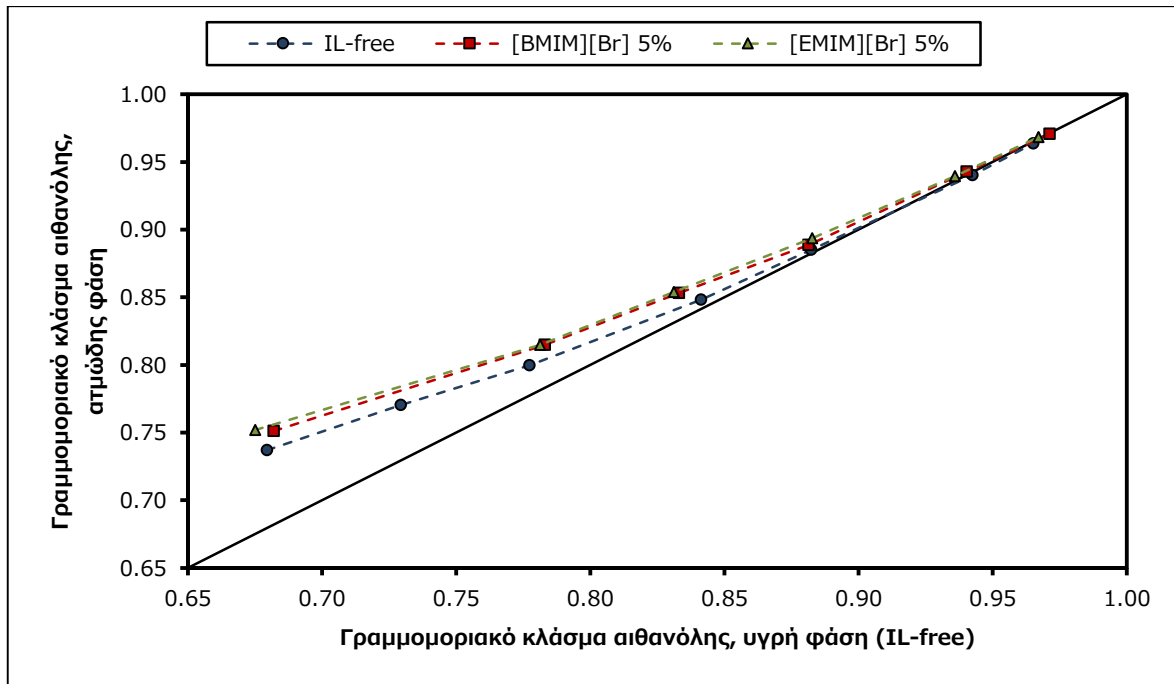
Πίεση 666 mbar



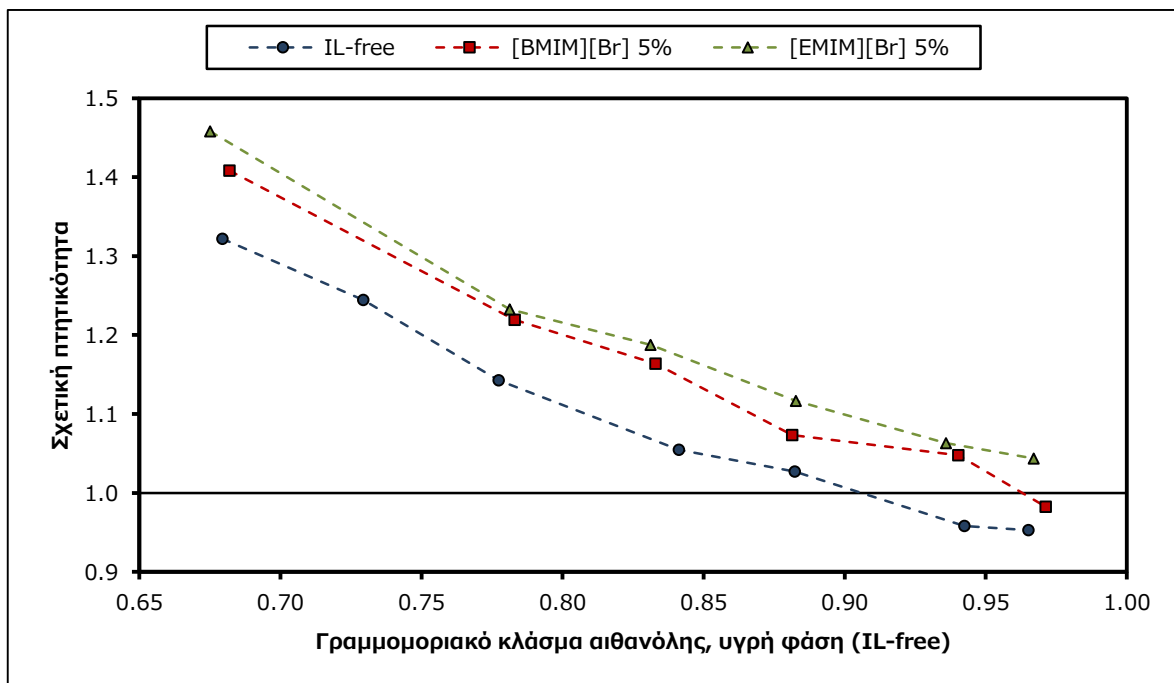
Διάγραμμα 4.6: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 666 mbar.



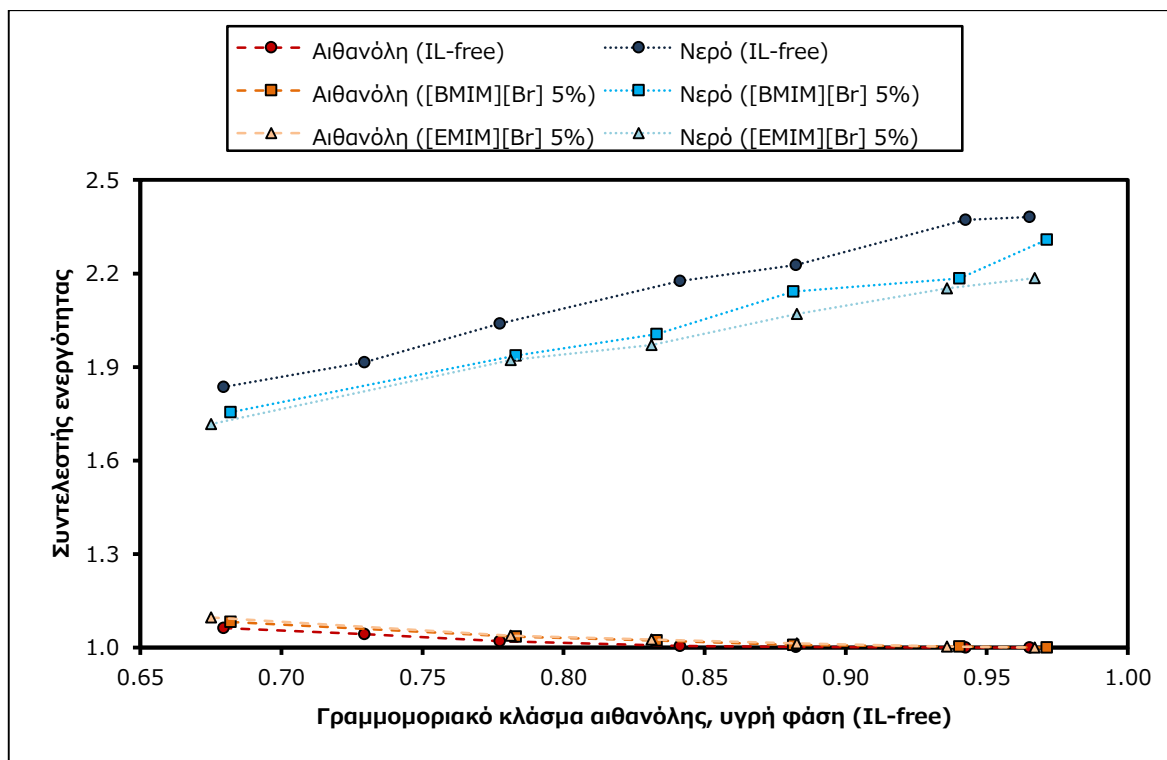
Διάγραμμα 4.7: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.9: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.10: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 5% w/w σε πίεση 666 mbar.

4.2.2 Αρχική συγκέντρωση 10% w/w

Η επόμενη συγκέντρωση που μελετάται είναι για 10% w/w συνδιαλύτη. Ακολουθούν οι αντίστοιχοι πίνακες και διαγράμματα.

Πίνακας 4.4: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 10% w/w.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}	T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}
352.20	0.671	0.751	1.11	1.68	1.48	342.18	0.666	0.748	1.10	1.69	1.49
351.75	0.770	0.813	1.07	1.84	1.30	341.75	0.767	0.811	1.06	1.85	1.31
351.64	0.827	0.848	1.04	2.00	1.17	341.64	0.823	0.854	1.04	1.88	1.26
351.63	0.878	0.890	1.03	2.06	1.12	341.63	0.878	0.892	1.02	2.03	1.15
351.65	0.928	0.931	1.02	2.17	1.05	341.66	0.924	0.930	1.01	2.11	1.09
351.69	0.968	0.969	1.02	2.24	1.01	341.73	0.968	0.971	1.00	2.12	1.08

Πίνακας 4.5: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 10% w/w.

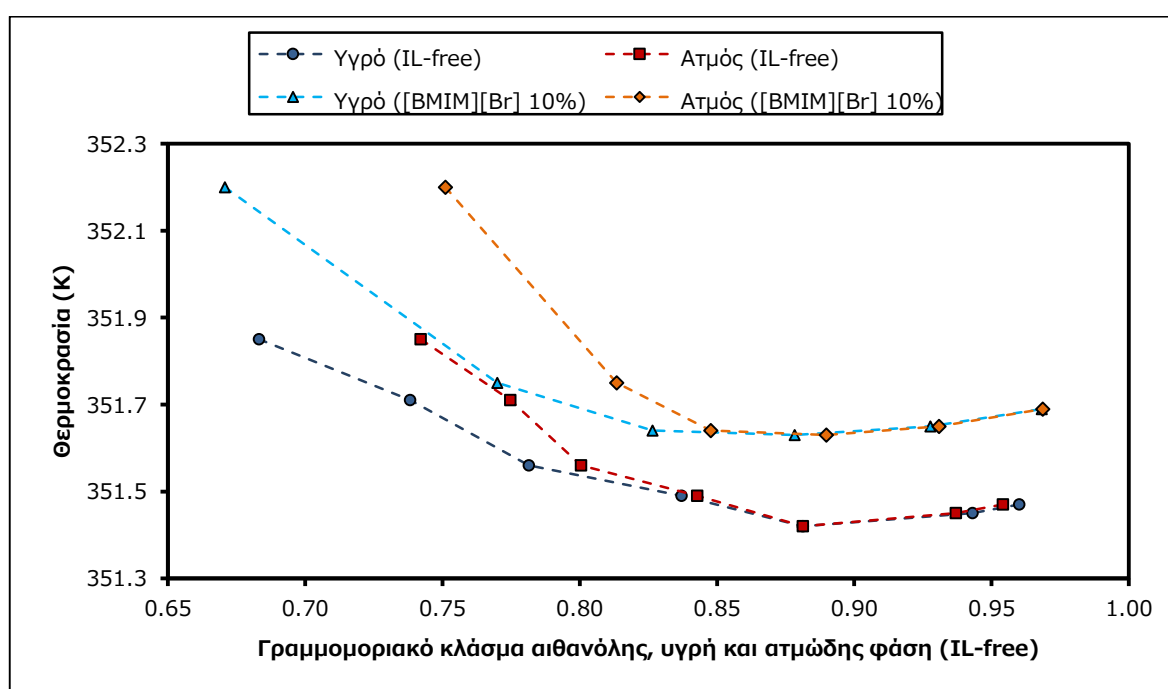
1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}	T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}
351.96	0.669	0.753	1.13	1.68	1.51	341.97	0.669	0.755	1.12	1.67	1.52
351.82	0.764	0.811	1.07	1.81	1.32	341.80	0.765	0.819	1.07	1.75	1.39
351.70	0.825	0.854	1.05	1.90	1.24	341.72	0.827	0.859	1.04	1.86	1.28
351.63	0.881	0.900	1.04	1.93	1.21	341.70	0.881	0.900	1.03	1.92	1.22
351.77	0.933	0.939	1.02	2.07	1.11	341.85	0.932	0.942	1.01	1.96	1.18
351.88	0.963	0.966	1.02	2.09	1.09	341.89	0.963	0.968	1.01	1.96	1.17

Με την αύξηση της συγκέντρωσης του συνδιαλύτη η αναλογία αιθανόλης/νερού στην ελάχιστη θερμοκρασία παραμένει ίδια ενώ οι θερμοκρασίες αυξάνονται καθώς περισσότερο νερό παραμένει στην υγρή φάση και μεγαλώνει το ποσοστό του ιοντικού υγρού.

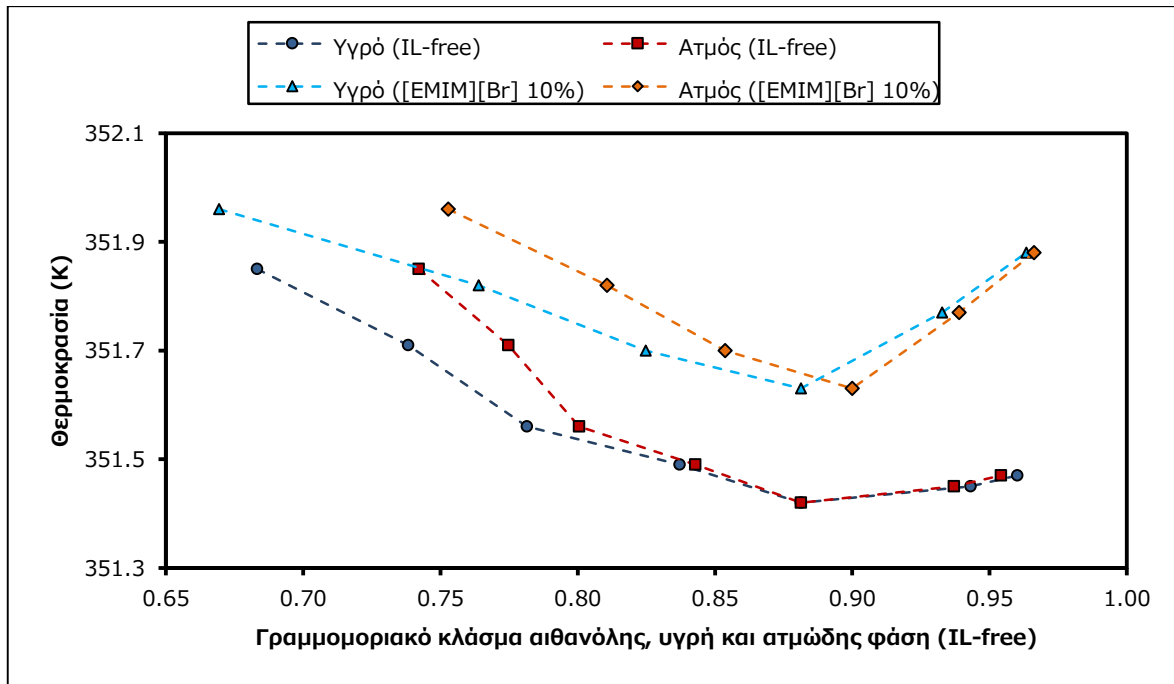
Η υπεροχή του [EMIM][Br] είναι ξεκάθαρη αφού οδηγεί σε υψηλότερη σχετική πτητικότητα. Σε καμία πίεση και στους δύο συνδιαλύτες δε σημειώθηκε αζεοτροπικό σημείο. Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι σε πίεση 1013.3 mbar για το [BMIM][Br] η μικρότερη σχετική πτητικότητα είναι πολύ κοντά στη μονάδα. Είναι βέβαιο ότι το αζεότροπο θα υπάρχει σε ελάχιστα μεγαλύτερη αναλογία αιθανόλης.

Οι συντελεστές ενεργότητας συνεχίζουν να έχουν την ίδια τάση με εντονότερη μετατόπιση, η αιθανόλη να απομακρύνεται και το νερό να προσεγγίζει τη μονάδα.

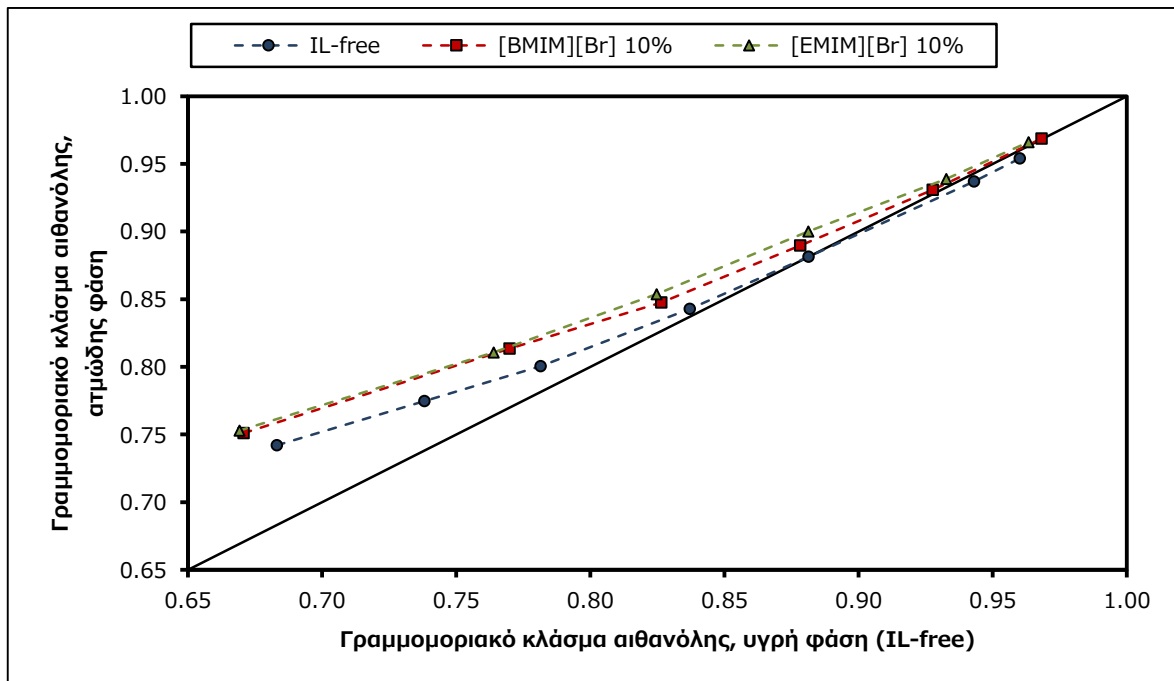
1013.3 mbar



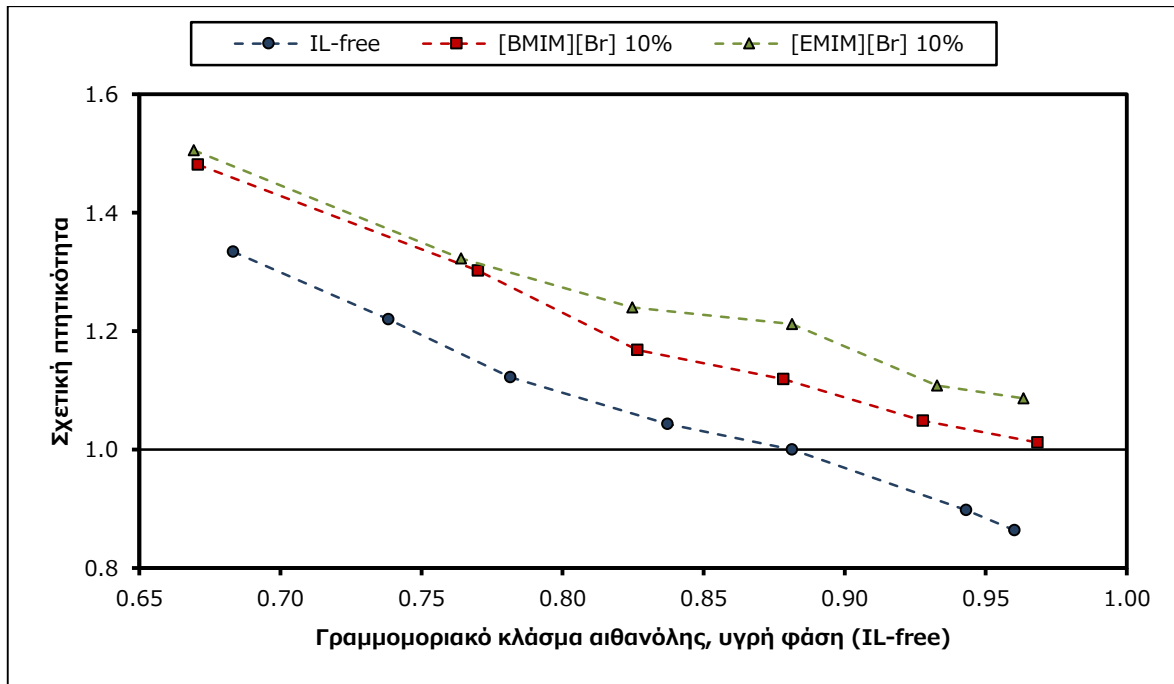
Διάγραμμα 4.11: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.



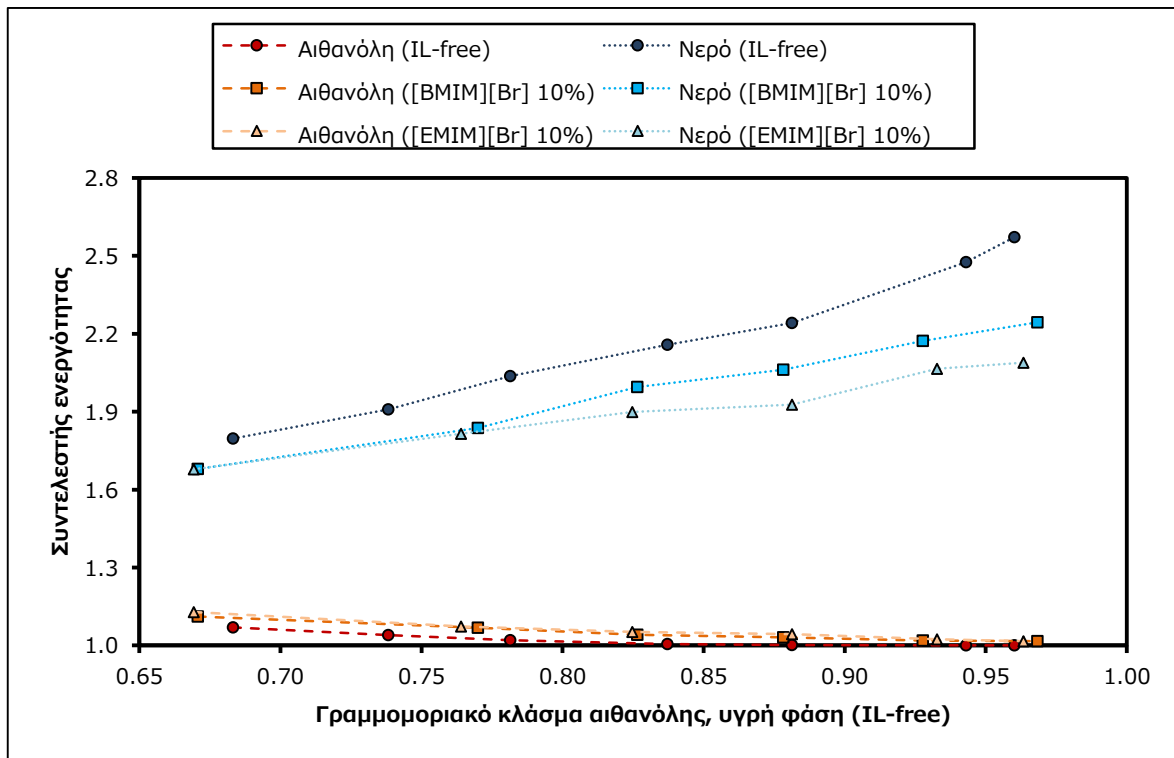
Διάγραμμα 4.12: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 4.13: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

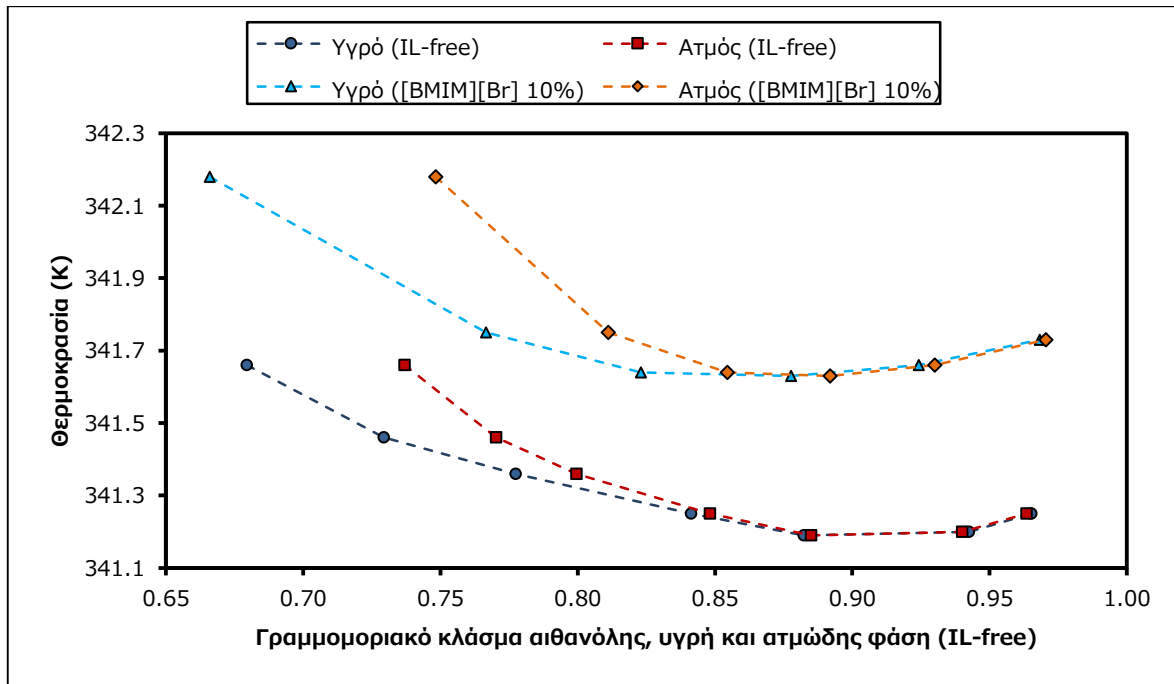


Διάγραμμα 4.14: Σχετική πητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

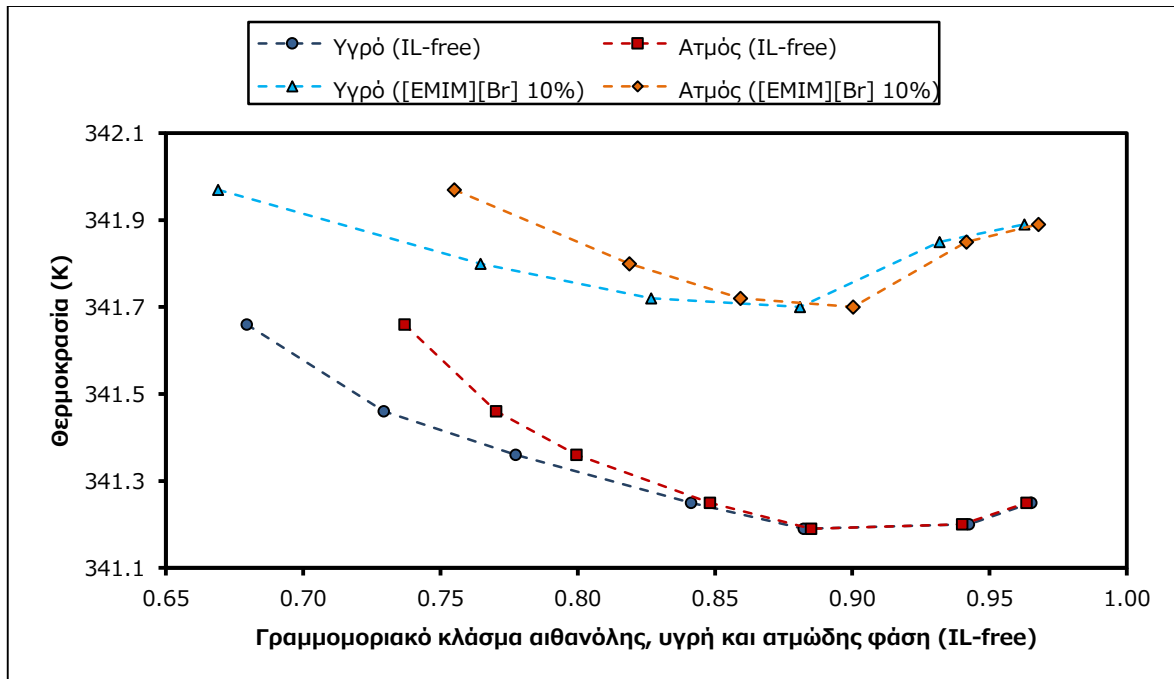


Διάγραμμα 4.15: Συντελεστής ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

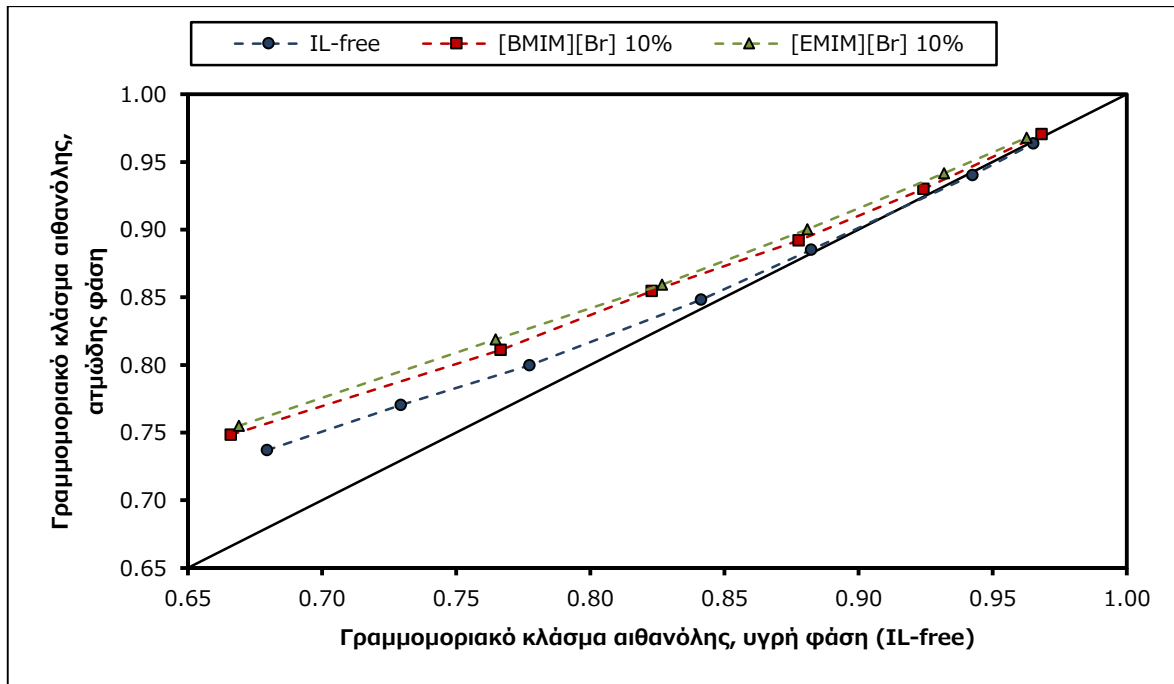
Πίεση 666 mbar



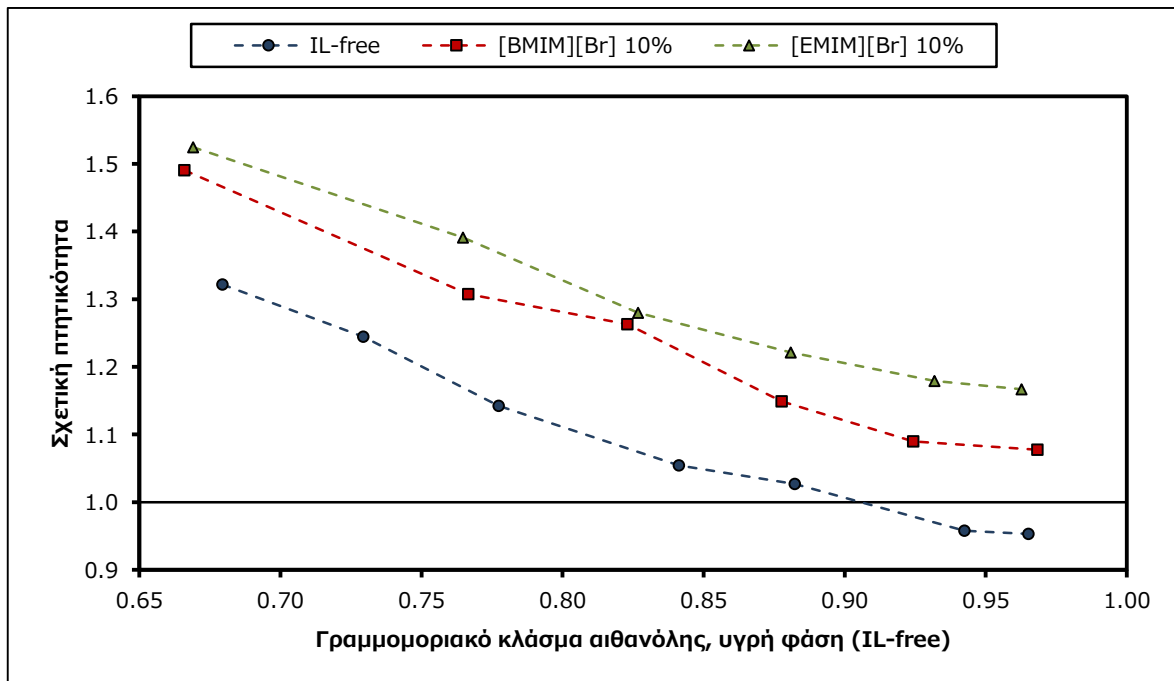
Διάγραμμα 4.16: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-γ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 666 mbar.



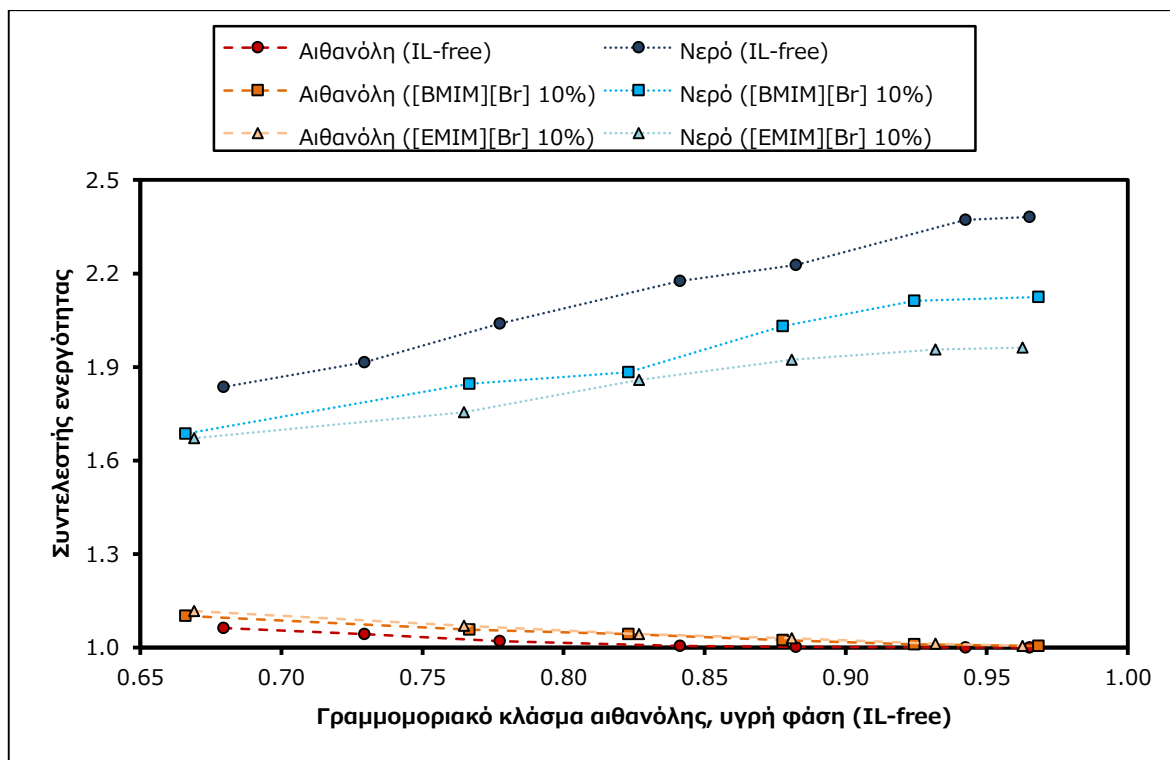
Διάγραμμα 4.17: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-γ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 10% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.18: Διάγραμμα ισορροπίας γ-χ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 666 mbar.

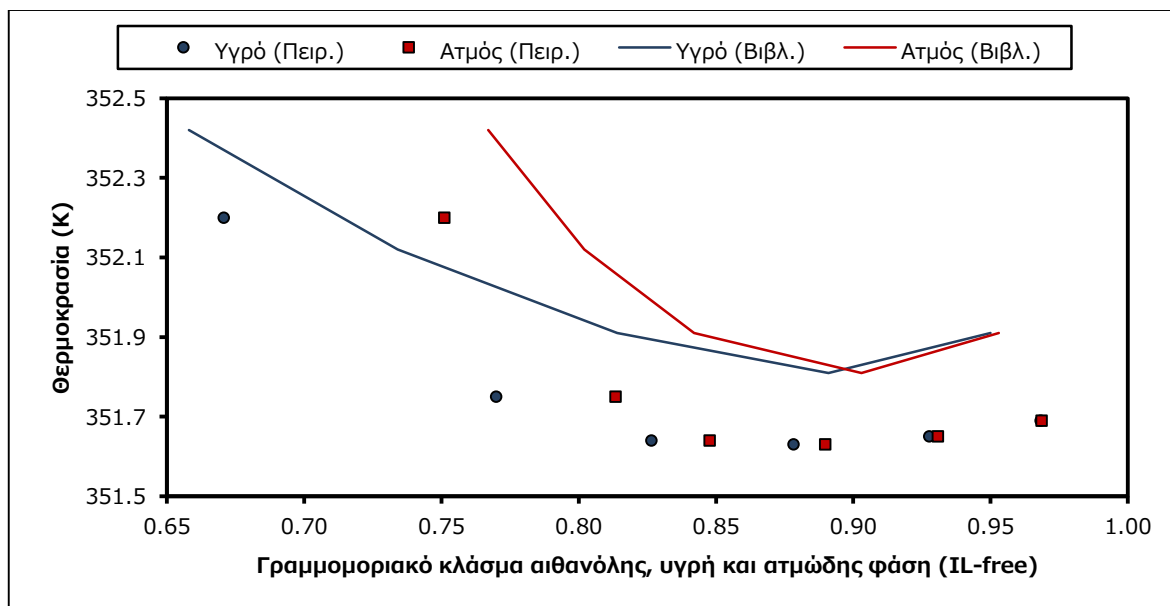


Διάγραμμα 4.19: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 666 mbar.

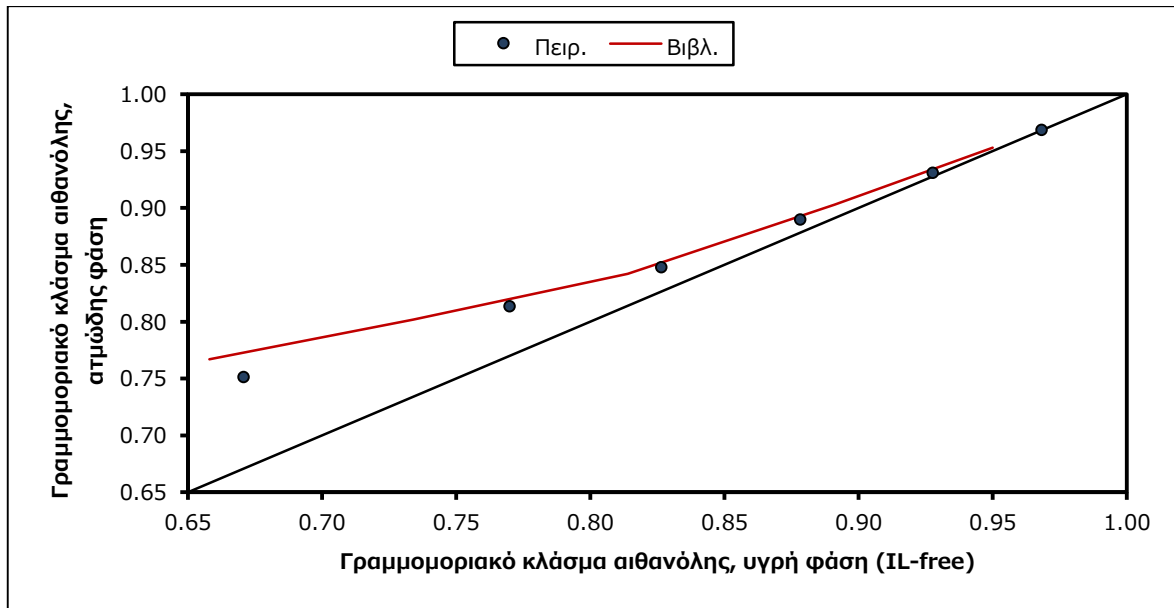


Διάγραμμα 4.20: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 10% w/w σε πίεση 666 mbar.

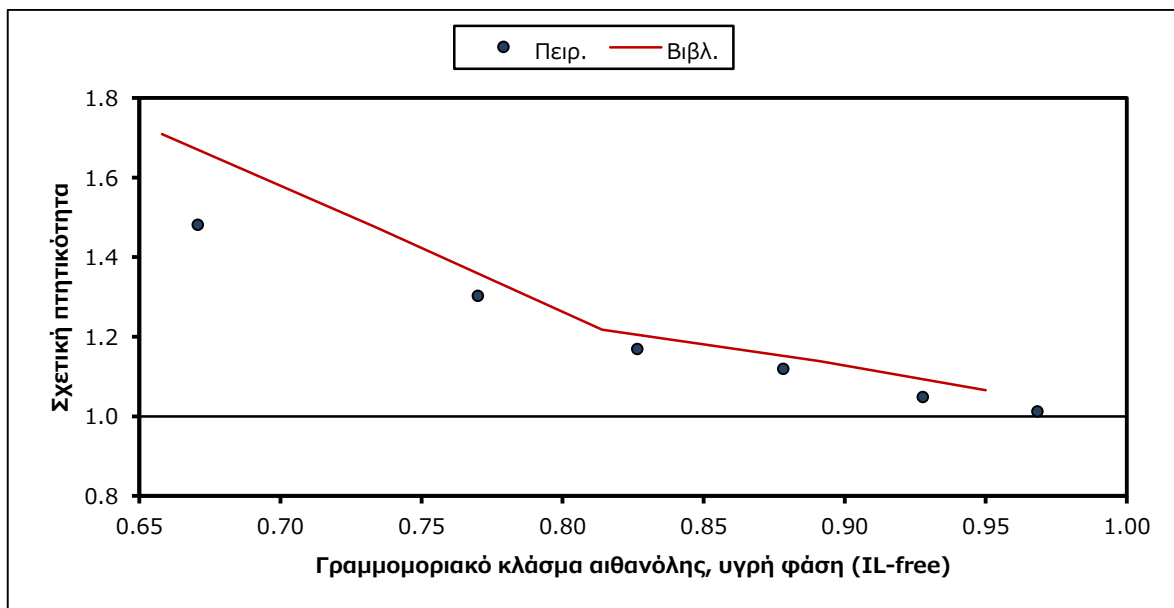
Στη βιβλιογραφία έχει μελετηθεί η επίδραση [BMIM][Br] αρχικής συγκέντρωσης 10% w/w στο σύστημα αιθανόλης/νερού σε ατμοσφαιρική πίεση και κρίνεται σκόπιμη η παράλληλη αναπαράστασή τους μαζί με τα πειραματικά σημεία για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων [34].



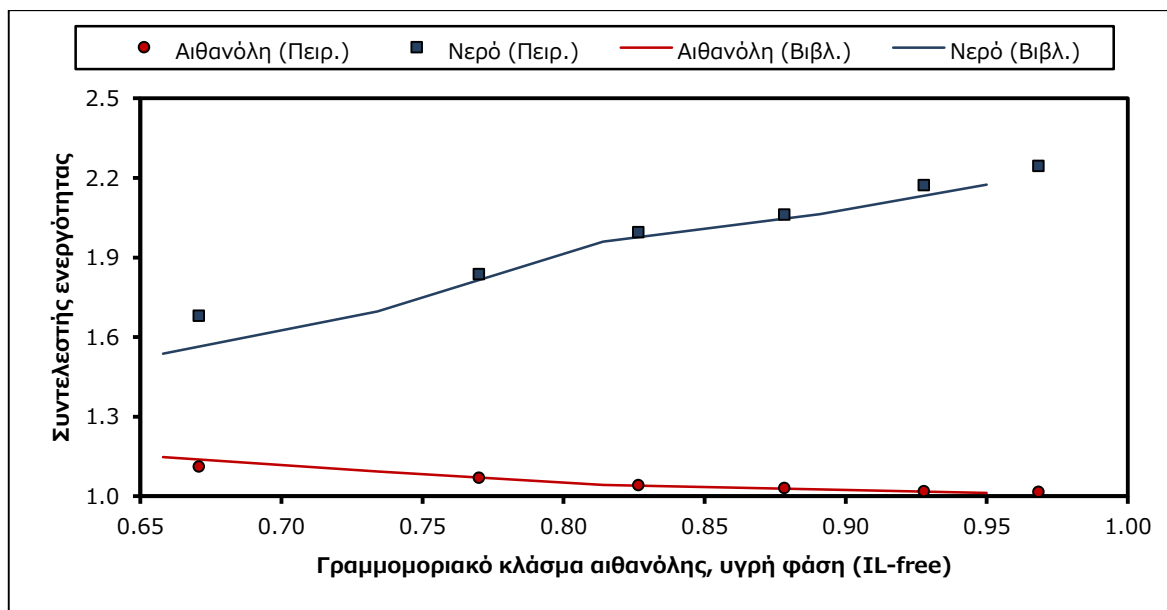
Διάγραμμα 4.21: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων T-x-γ με τα βιβλιογραφικά [34].



Διάγραμμα 4.22: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων γ-x με τα βιβλιογραφικά [34].



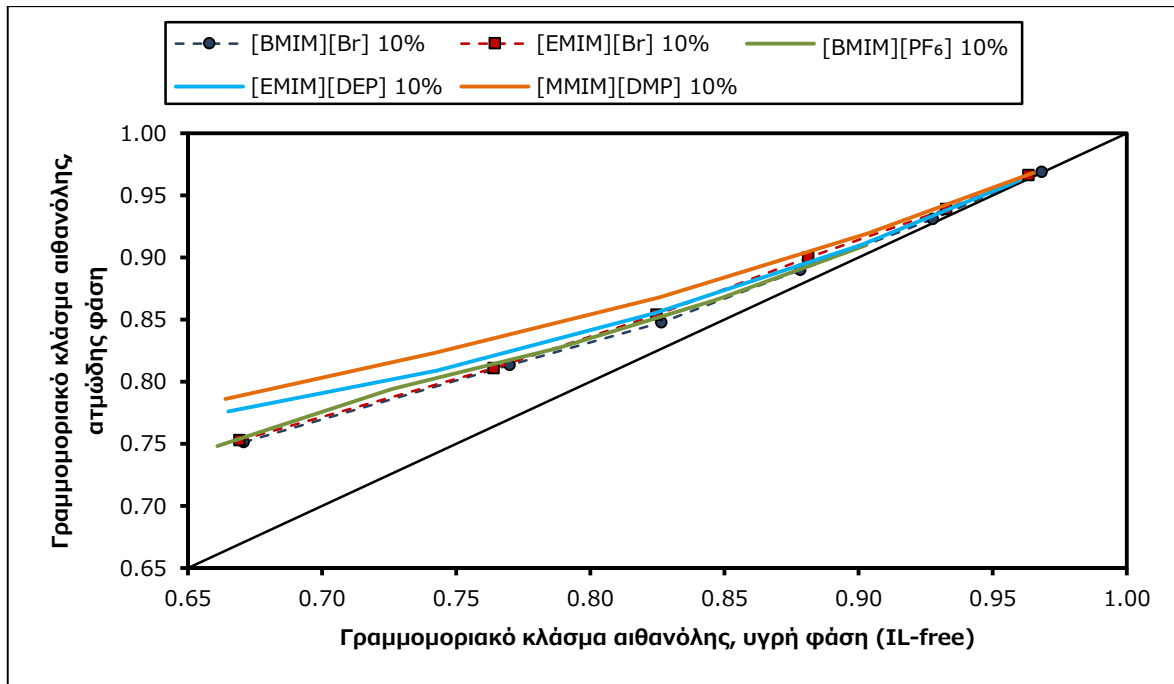
Διάγραμμα 4.23: Σχετική πτητικότητα πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων [34].



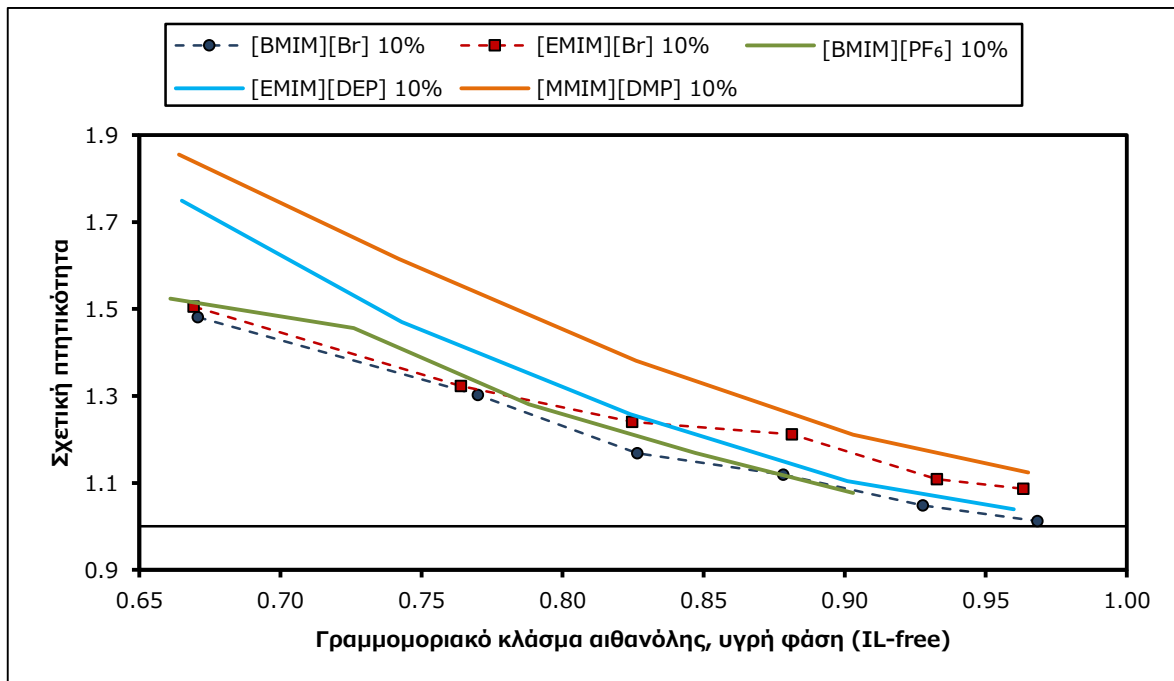
Διάγραμμα 4.24: Συντελεστές ενεργότητας πειραματικών και βιβλιογραφικών σημείων [34].

Όπως παρατηρείται, στη βιβλιογραφία οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες γεγονός που υποστηρίζεται από τις υψηλότερες τιμές σχετικής πτητικότητας ή διαφορετικά από τη μεγαλύτερη αναλογία νερού στην υγρή φάση. Οι συντελεστές ενεργότητας παρόλα αυτά, αν και περισσότερο ευαίσθητα μεγέθη στις συστάσεις και στη θερμοκρασία (πειραματικές μετρήσεις) δε φαίνεται να παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλες αποκλίσεις.

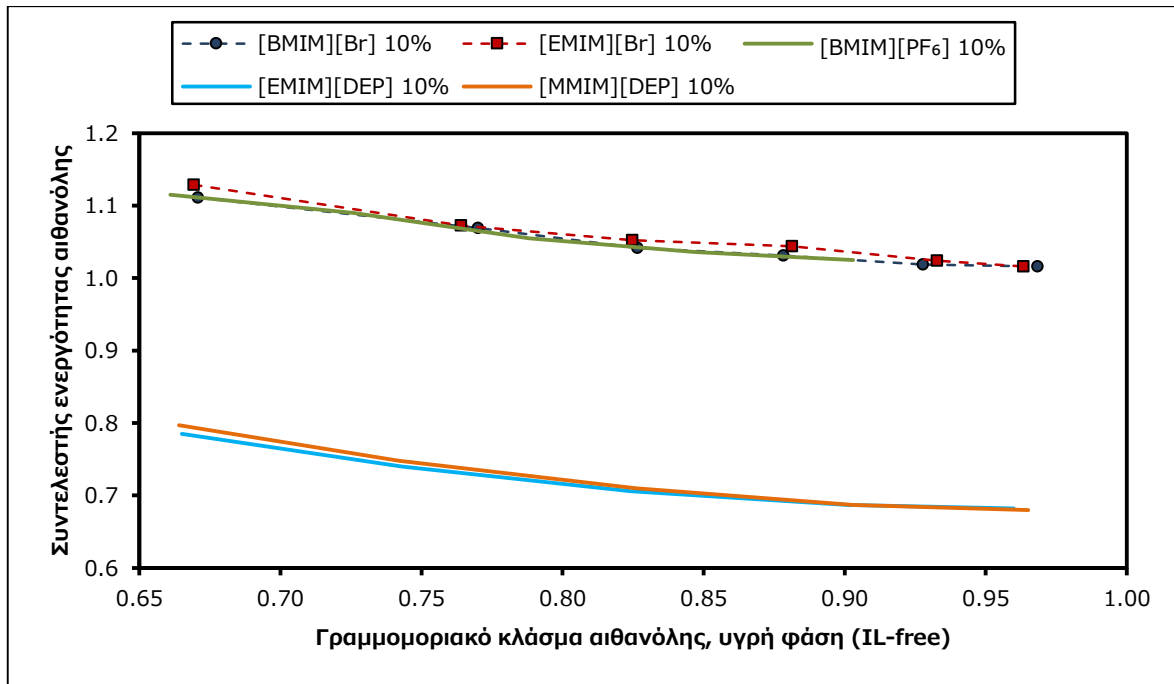
Οι συγκεντρώσεις 10% w/w συνδιαλύτη μπορούν να συγκριθούν με αντίστοιχες συγκεντρώσεις ιοντικών υγρών για να διαπιστωθεί εάν επιτυγχάνουν περισσότερο επιθυμητά αποτελέσματα ως προς το διαχωρισμό αιθανόλης-νερού [34]. Το [EMIM][Br] φαίνεται να επιτυγχάνει καλύτερα αποτελέσματα στην ισορροπία από τα [EMIM][DEP] και [BMIM][PF₆] πάνω από 80% κατά μολ σε αιθανόλη, ενώ το [BMIM][Br] οριακά καλύτερο από το [BMIM][PF₆] πάνω από 90% κατά μολ σε αιθανόλη. Το τελευταίο είναι εμφανές τόσο από την τιμή της σχετικής πτητικότητας όσο και από την τάση που δείχνουν οι συντελεστές ενεργότητας. Σε κάθε περίπτωση ο μικρότερος υποκαταστάτης στο ιμιδαζόλιο του [MMIM][DMP], ως λιγότερο υδρόφοβος, έχει τα καλύτερα αποτελέσματα και με μεγάλη διαφορά, ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.



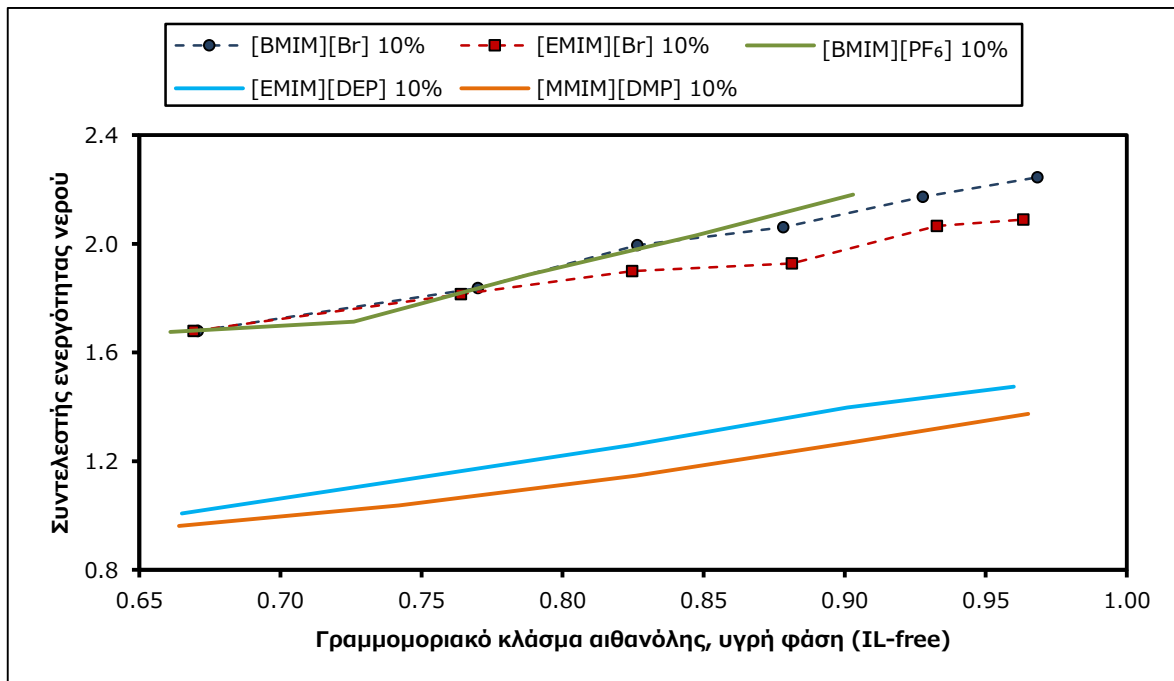
Διάγραμμα 4.25: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα σε διάγραμμα ισορροπίας x-y σε πίεση 1013.3 mbar [34].



Διάγραμμα 4.26: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς τη σχετική πτητικότητα σε πίεση 1013.3 mbar [34].



Διάγραμμα 4.27: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς το συντελεστή ενεργότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3 mbar [34].



Διάγραμμα 4.28: Σύγκριση ιοντικών υγρών 10% w/w με βιβλιογραφικά δεδομένα ως προς το συντελεστή ενεργότητας του νερού σε πίεση 1013.3 mbar [34].

4.2.3 Αρχική συγκέντρωση 15% w/w

Τελευταία και υψηλότερη συγκέντρωση συνδιαλύτη επιλέχθηκε για 15% w/w αρχική αναλογία στο μίγμα τροφοδοσίας. Τα αποτελέσματα των δύο πιέσεων παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 4.6: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πηθικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 15% w/w.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}	T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}
352.80	0.661	0.756	1.12	1.58	1.59	342.96	0.657	0.755	1.11	1.57	1.61
352.05	0.775	0.823	1.08	1.79	1.35	342.28	0.774	0.825	1.06	1.75	1.38
352.01	0.830	0.861	1.06	1.86	1.27	342.21	0.829	0.865	1.04	1.80	1.32
351.96	0.883	0.902	1.04	1.91	1.22	342.15	0.882	0.903	1.03	1.87	1.25
351.99	0.933	0.942	1.03	1.97	1.17	342.17	0.929	0.942	1.01	1.87	1.24
352.04	0.971	0.973	1.02	2.10	1.08	342.22	0.971	0.975	1.00	1.95	1.17

Πίνακας 4.7: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πηθικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 15% w/w.

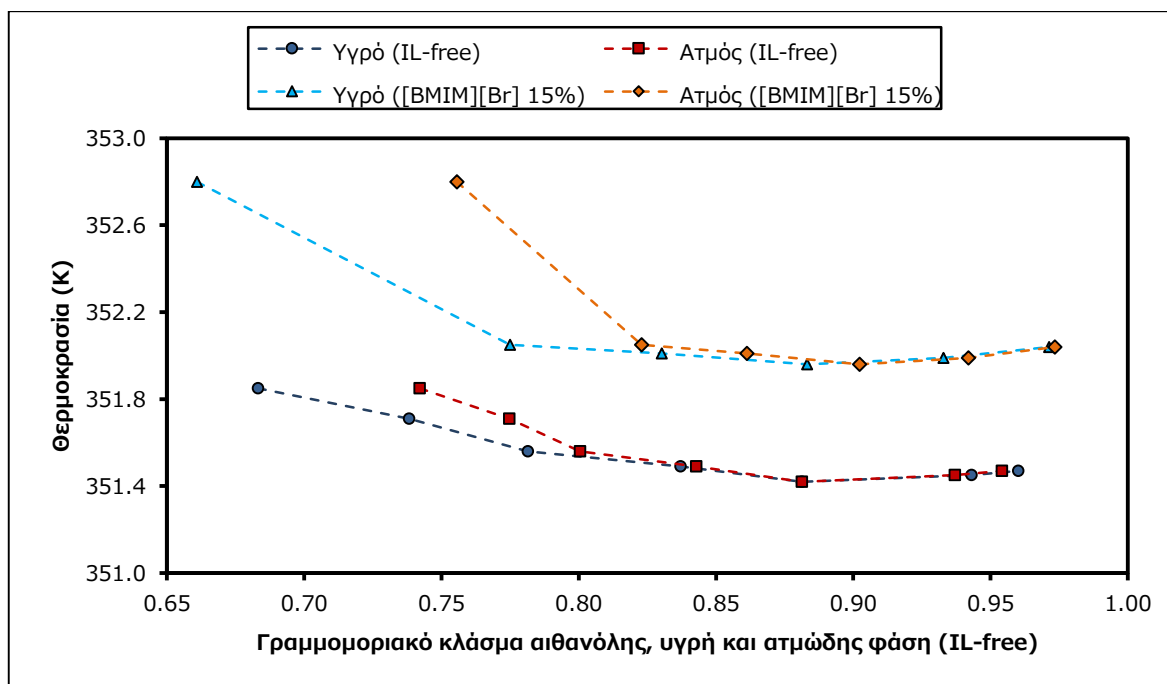
1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}	T (K)	$x_{1,IL-free}$	γ_1	γ_1	γ_2	α_{12}
352.37	0.645	0.753	1.17	1.56	1.68	342.43	0.645	0.756	1.16	1.55	1.70
352.13	0.755	0.818	1.10	1.69	1.46	342.18	0.758	0.821	1.08	1.68	1.47
352.03	0.811	0.856	1.08	1.75	1.38	342.06	0.812	0.861	1.07	1.70	1.43
351.95	0.868	0.895	1.06	1.83	1.29	341.96	0.869	0.899	1.05	1.78	1.34
352.03	0.928	0.939	1.04	1.94	1.19	342.10	0.929	0.945	1.03	1.81	1.29
352.10	0.960	0.964	1.03	2.02	1.13	342.18	0.956	0.965	1.01	1.85	1.25

Η ελάχιστη θερμοκρασία δεν μετατοπίζεται σε διαφορετική αναλογία αιθανόλης/νερού ακόμα και με την υψηλότερη συγκέντρωση ιοντικού υγρού που εξετάστηκε. Οι θερμοκρασίες έχουν αυξηθεί και επιβεβαιώνουν την πρόβλεψη ότι ακολουθούν αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας του ιοντικού υγρού.

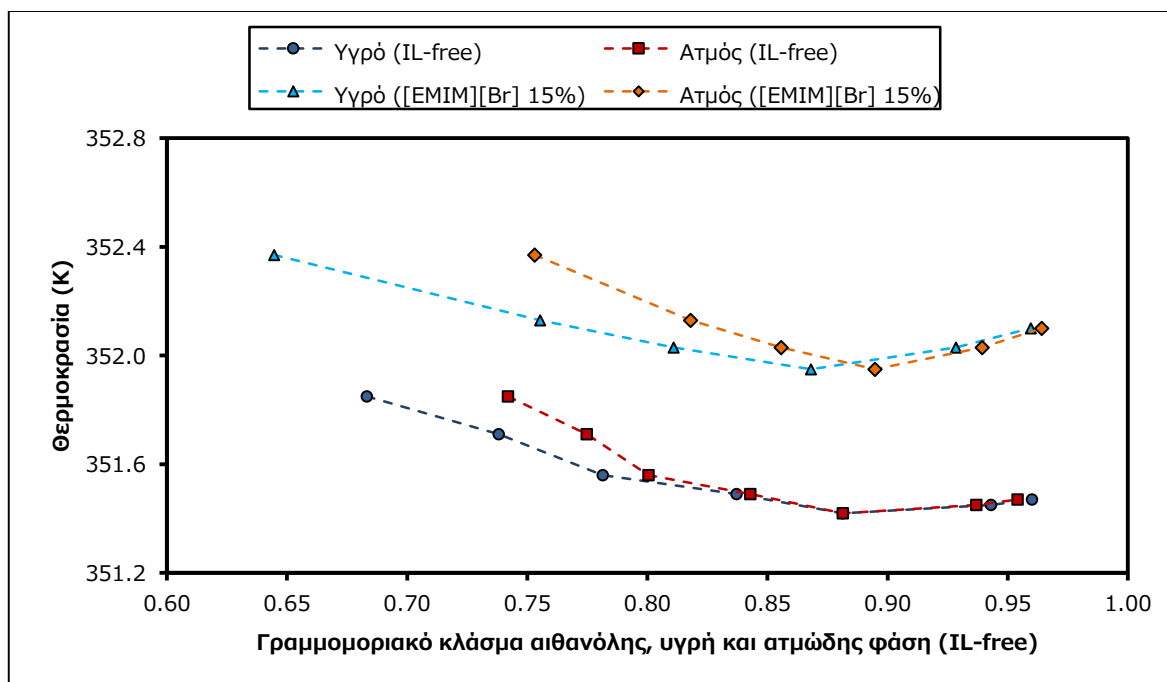
Είναι εμφανής η απουσία αζεοτροπικού σημείου για κάθε ιοντικό υγρό και πίεση. Ο διαχωρισμός είναι πλέον αρκετά πιο εύκολος και μάλιστα είναι σχεδόν απίθανη η παρουσία αζεότροπου σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης που δε μετρήθηκαν.

Οι συντελεστές ενεργότητας παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη μεταβολή ακολουθώντας την τάση που σημείωσαν και στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις συνδιαλύτη.

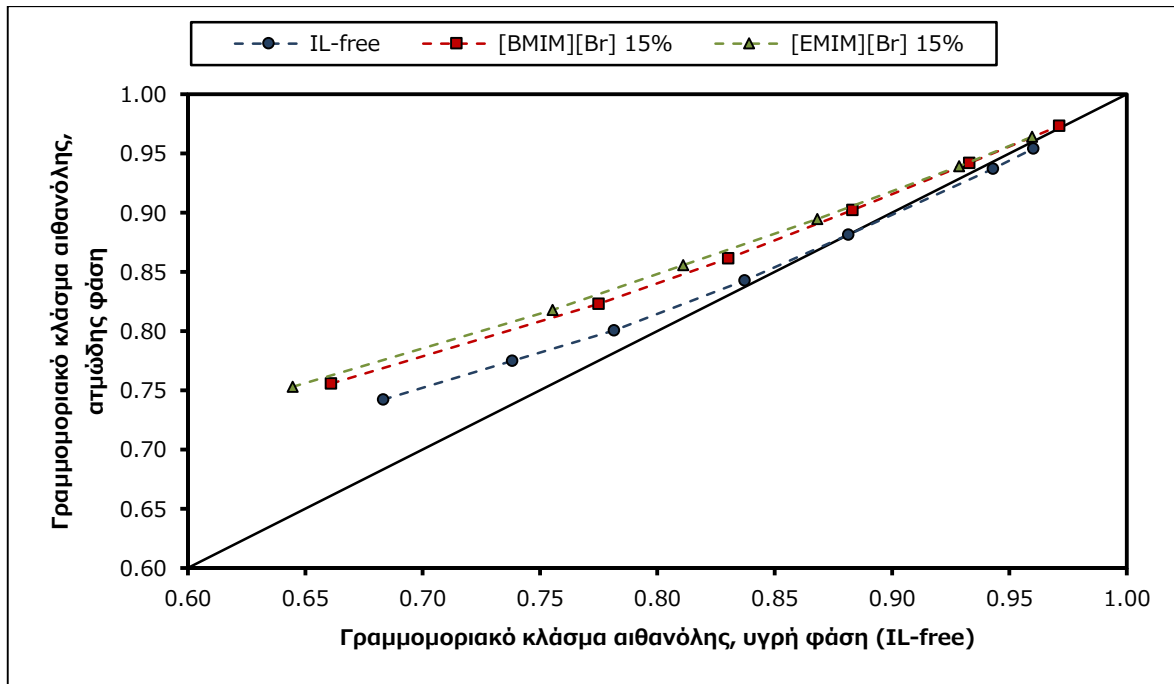
1013.3 mbar



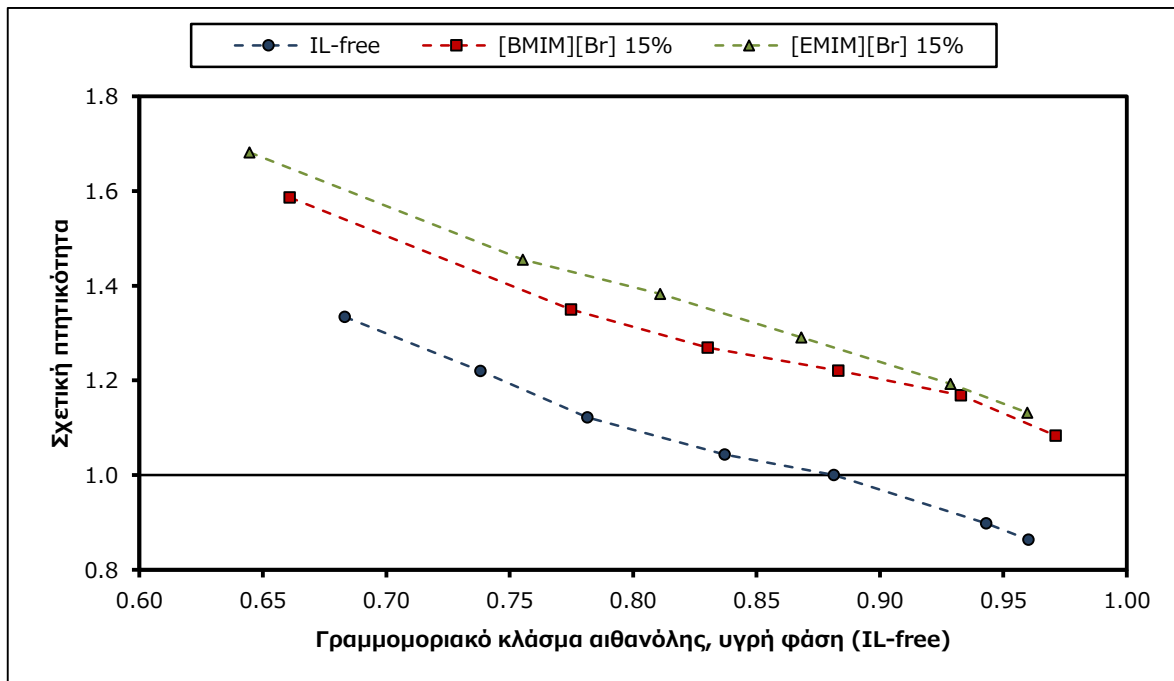
Διάγραμμα 4.29: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-γ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.



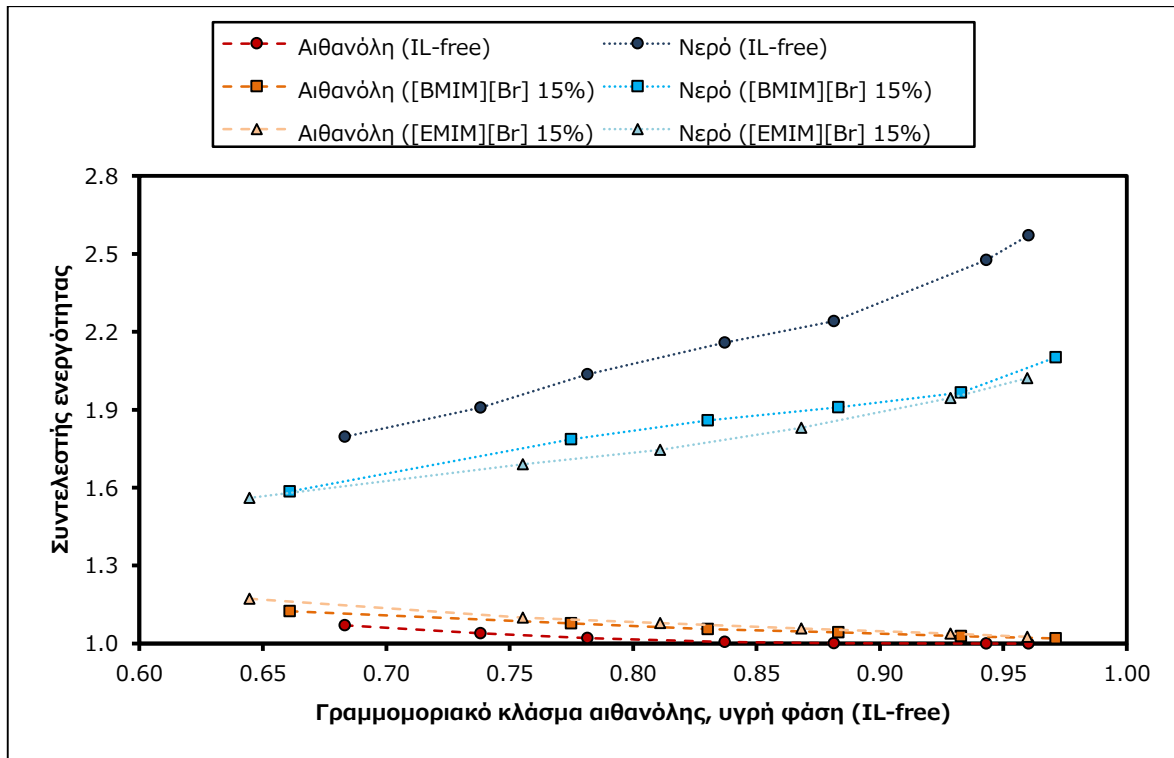
Διάγραμμα 4.30: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-γ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 4.31: Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

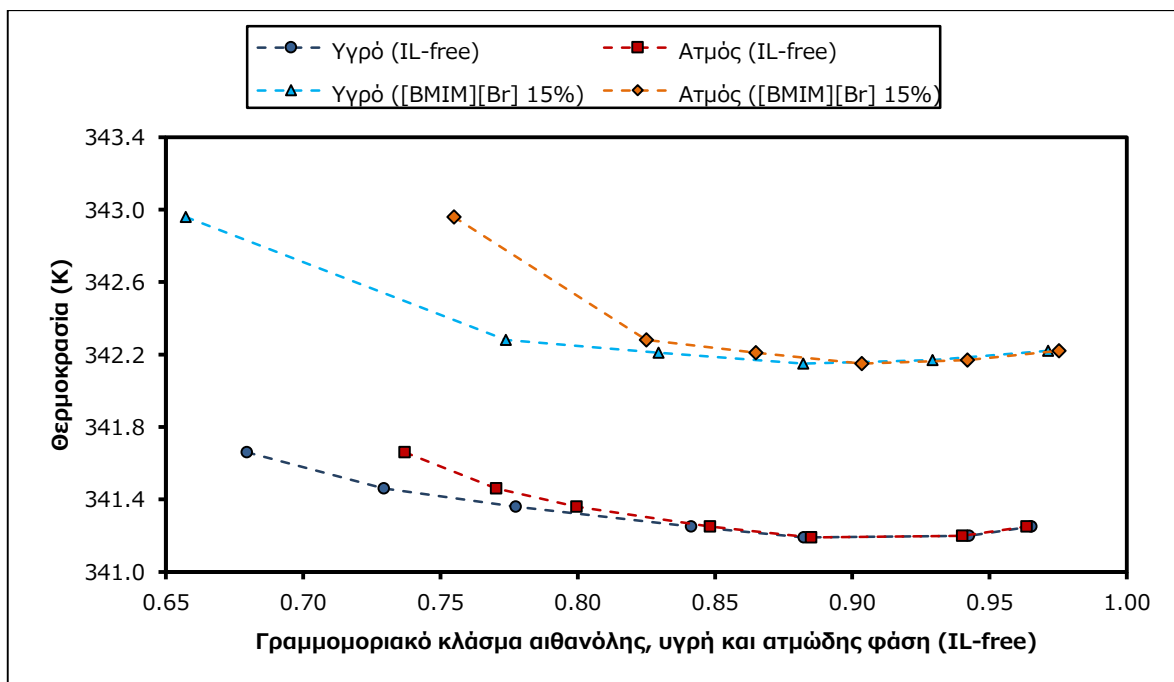


Διάγραμμα 4.32: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

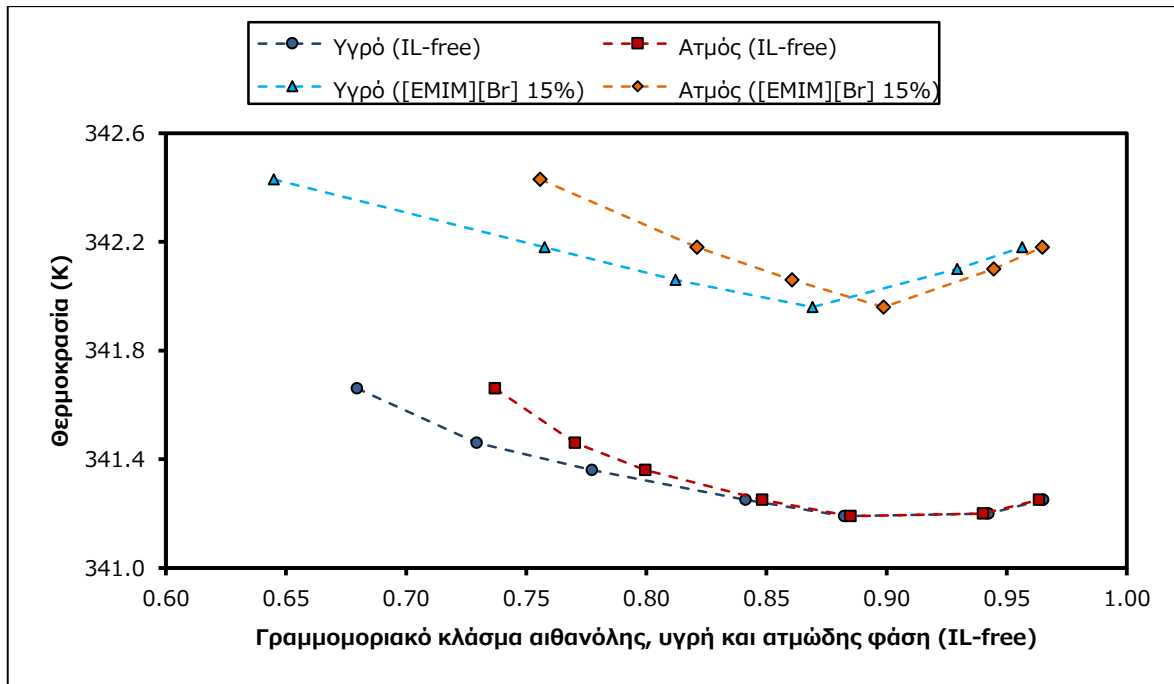


Διάγραμμα 4.33: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

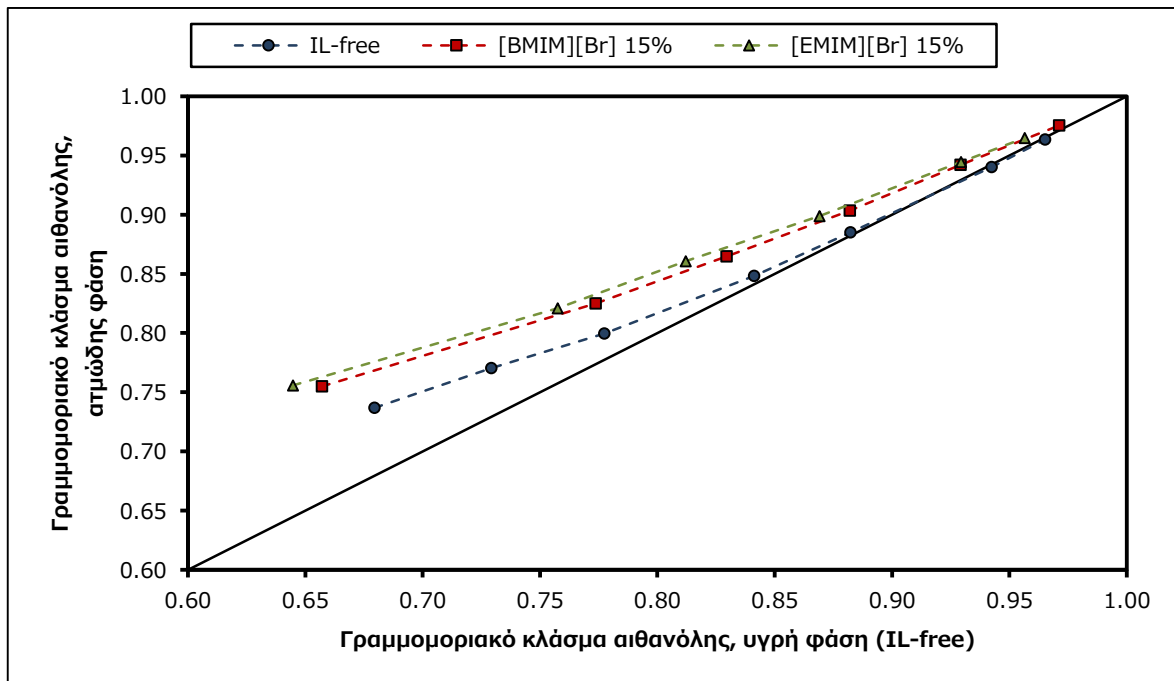
Πίεση 666 mbar



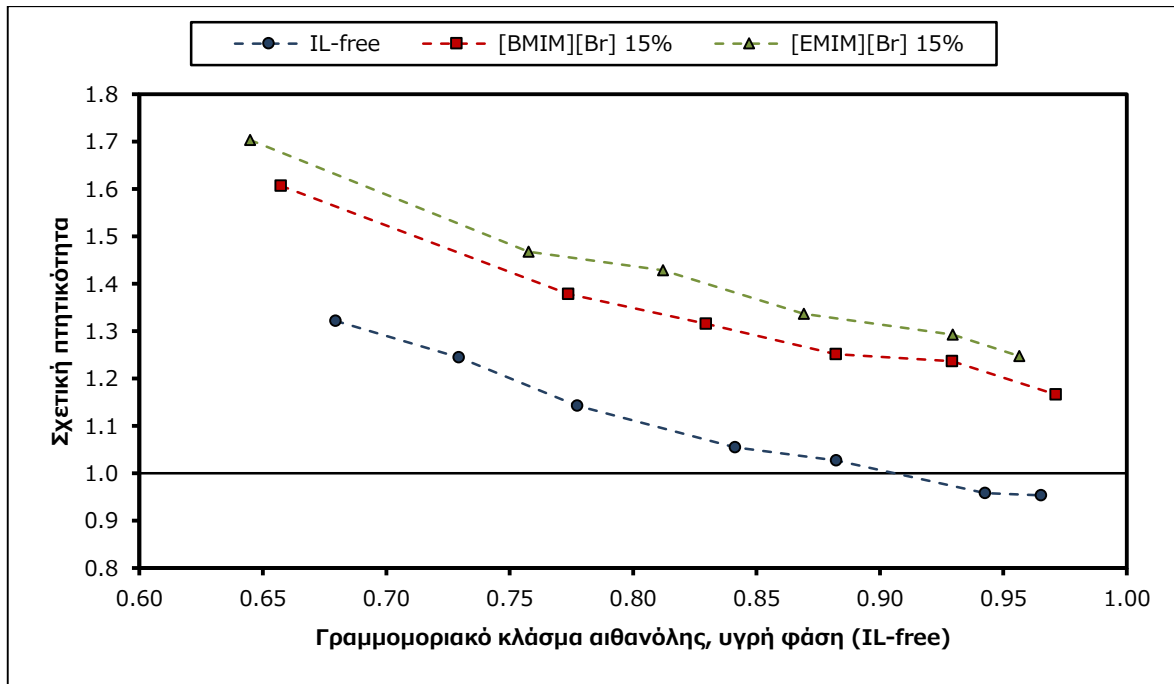
Διάγραμμα 4.34: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/ αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 666 mbar.



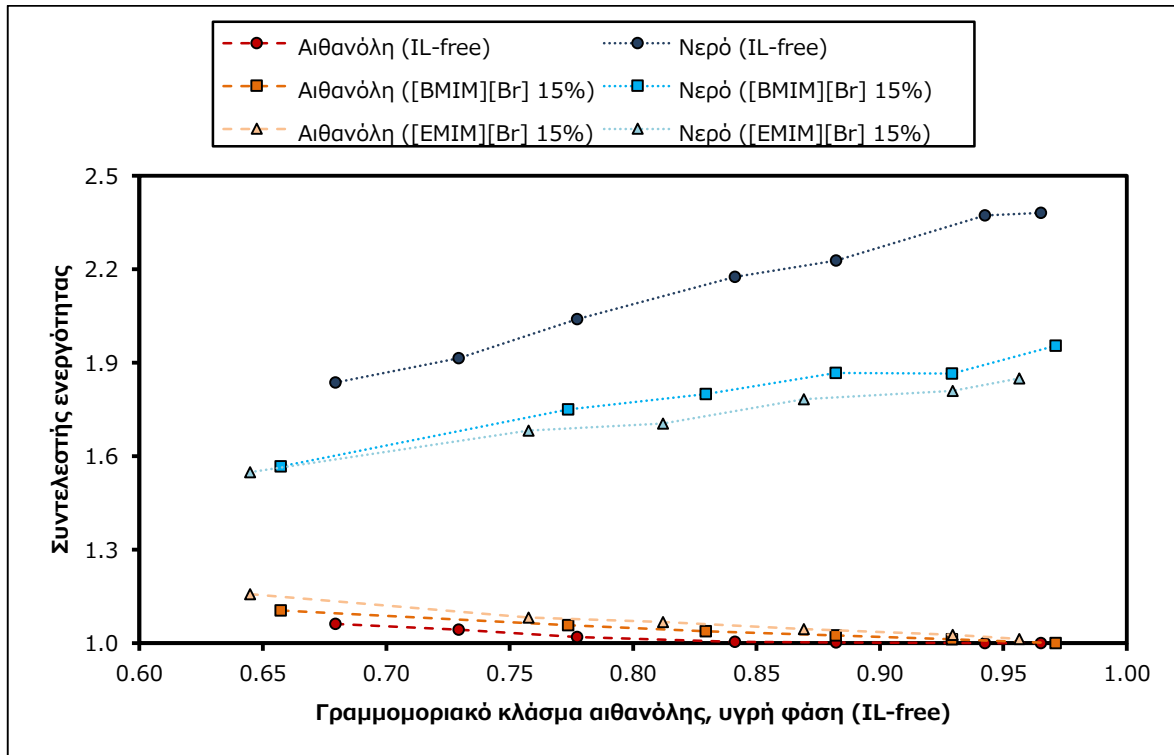
Διάγραμμα 4.35: Διάγραμμα ισορροπίας T-x-y για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] 15% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.36: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.37: Σχετική πητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.38: Συντελεστής ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη 15% w/w σε πίεση 666 mbar.

4.3 Επίδραση συγκέντρωσης ιοντικού υγρού

Για την άμεση παρατήρηση της επίδρασης της αύξησης της συγκέντρωσης του συνδιαλύτη στην ισορροπία ατμού-υγρού του συστήματος αιθανόλης/νερού, τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται σε κοινά διαγράμματα ισορροπίας. Παραλείπεται το διάγραμμα T-x-y καθώς το πλήθος των δεδομένων το καθιστά δυσανάγνωστο.

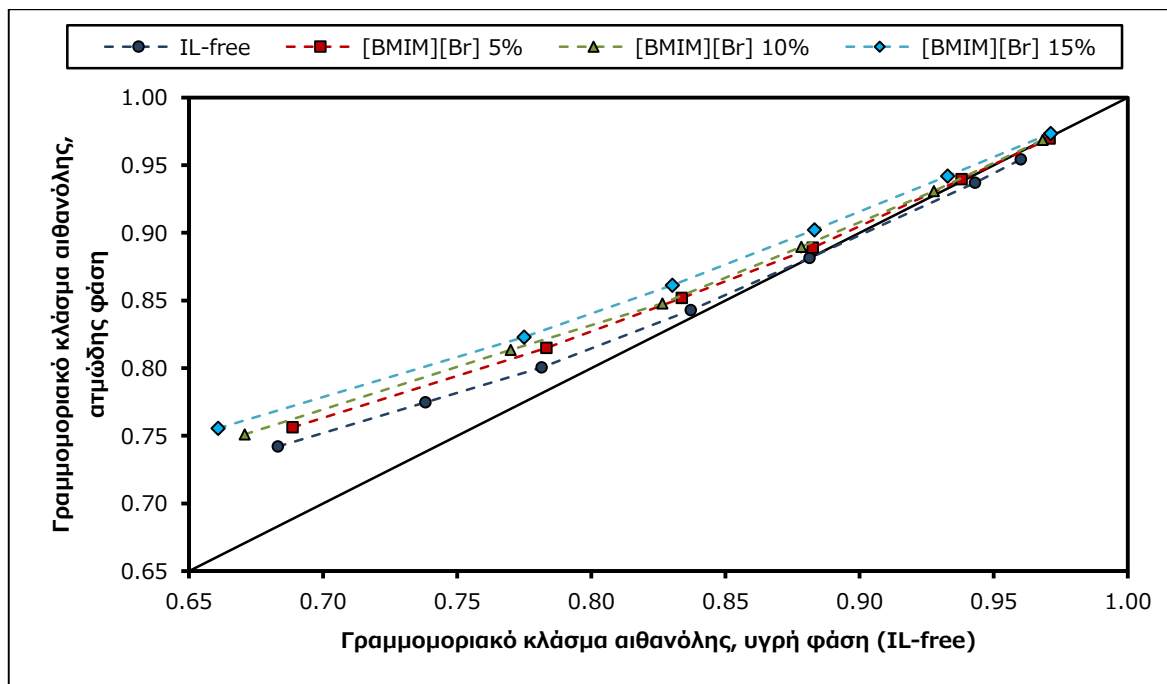
Στα διαγράμματα γ-x παρατηρείται η σταδιακή απομάκρυνση των σημείων γ από τη διαγώνιο με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού, γεγονός που αποδεικνύει τη διευκόλυνση του διαχωρισμού της αιθανόλης από το νερό με την εισαγωγή του συνδιαλύτη.

Η βελτίωση αυτή είναι περισσότερο ξεκάθαρη στα διαγράμματα α-x και την αύξηση της σχετικής πτητικότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η γενική τάση που παρουσιάζουν οι καμπύλες φαίνεται να είναι της ίδιας μορφής ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού μετατοπίζει την καμπύλη σε υψηλότερες τιμές.

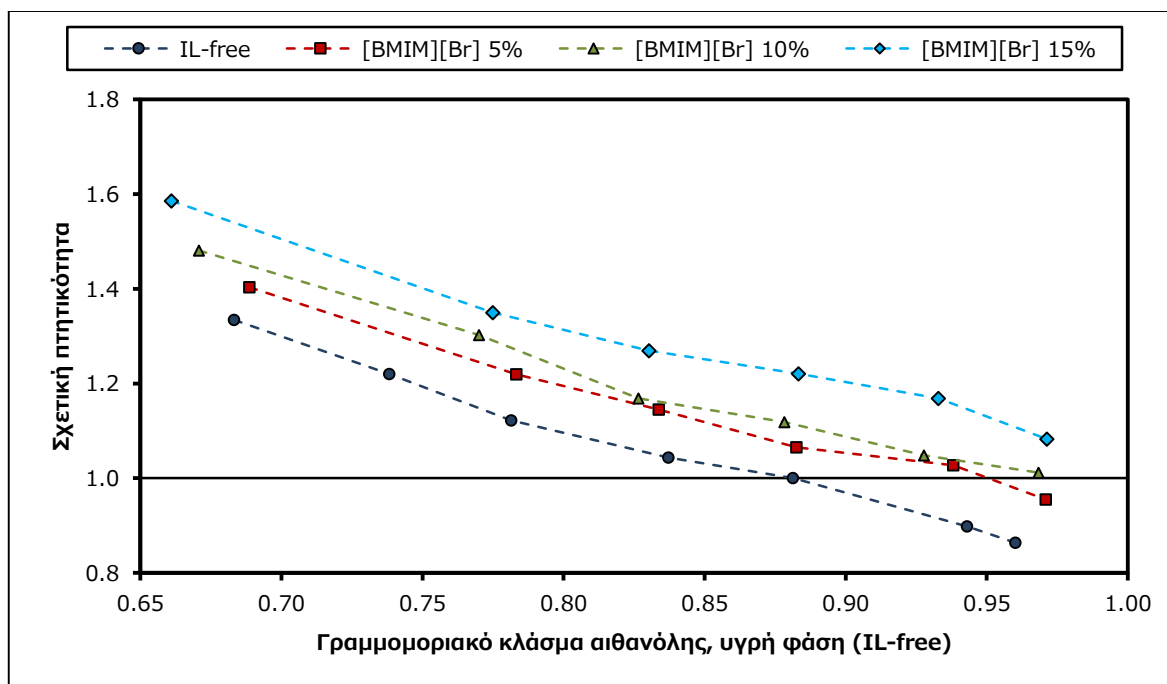
Τα διαγράμματα συντελεστών ενεργότητας επαληθεύουν τις προηγούμενες παρατηρήσεις. Οι μετατοπίσεις είναι αναμενόμενες, με την υγρή φάση να είναι περισσότερο ιδανική για το νερό και λιγότερο για την αιθανόλη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του συνδιαλύτη. Για το λόγο αυτό οι συντελεστές ενεργότητας του νερού πλησιάζουν σταδιακά τη μονάδα ενώ της αιθανόλης απομακρύνονται από αυτή.

4.3.1 Συγκεντρώσεις [BMIM][Br]

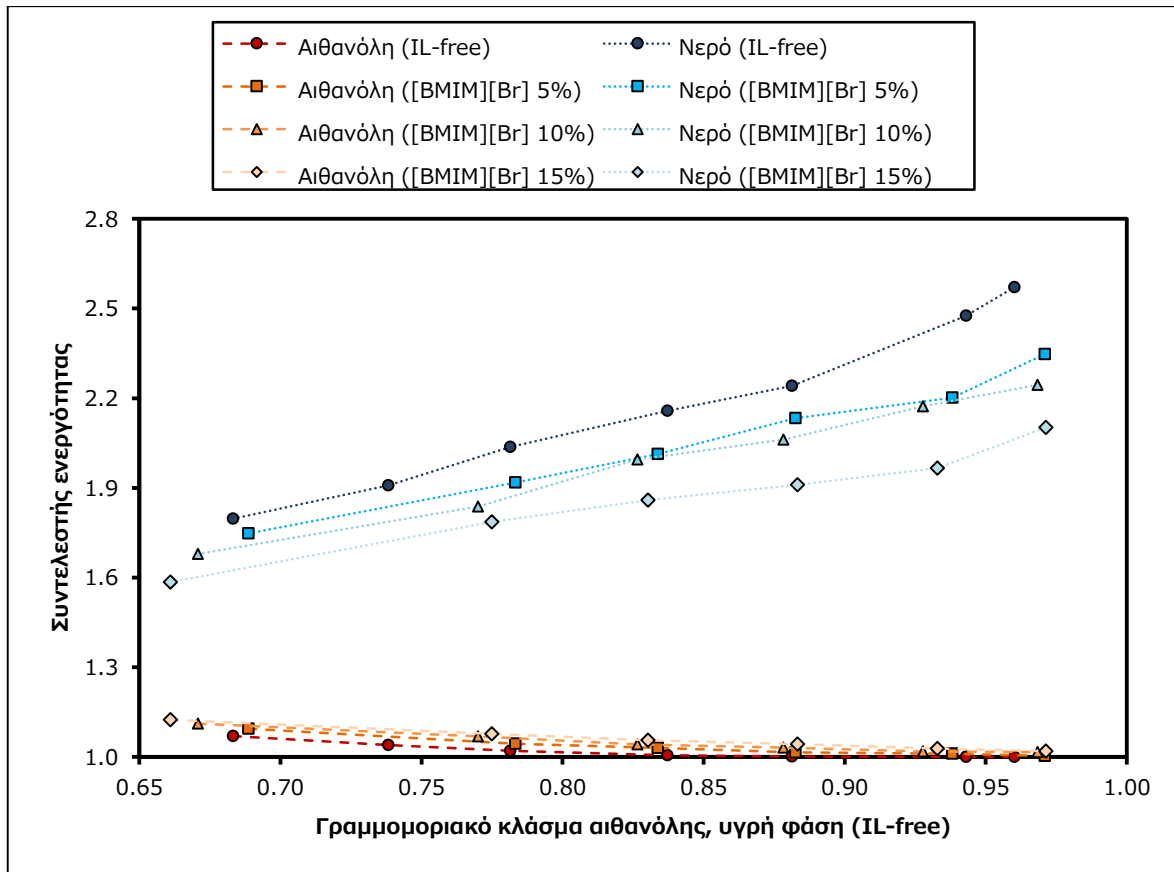
Πίεση 1013.3 mbar



Διάγραμμα 4.39: Διάγραμμα ισορροπίας γ-χ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar.

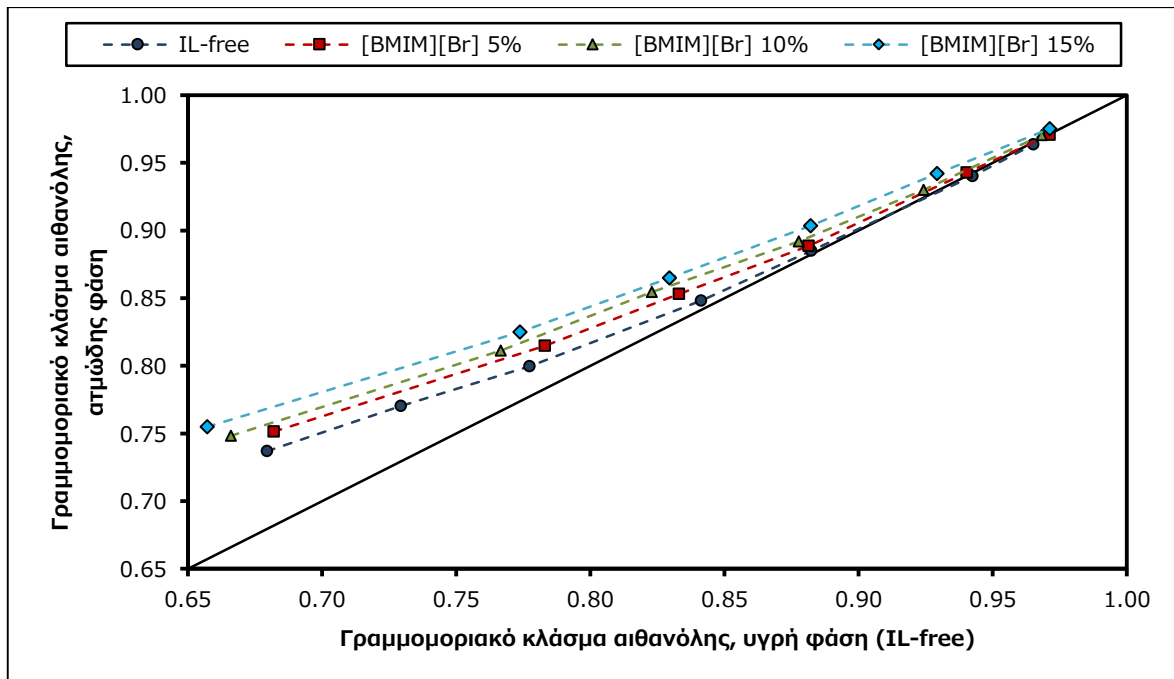


Διάγραμμα 4.40: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar.

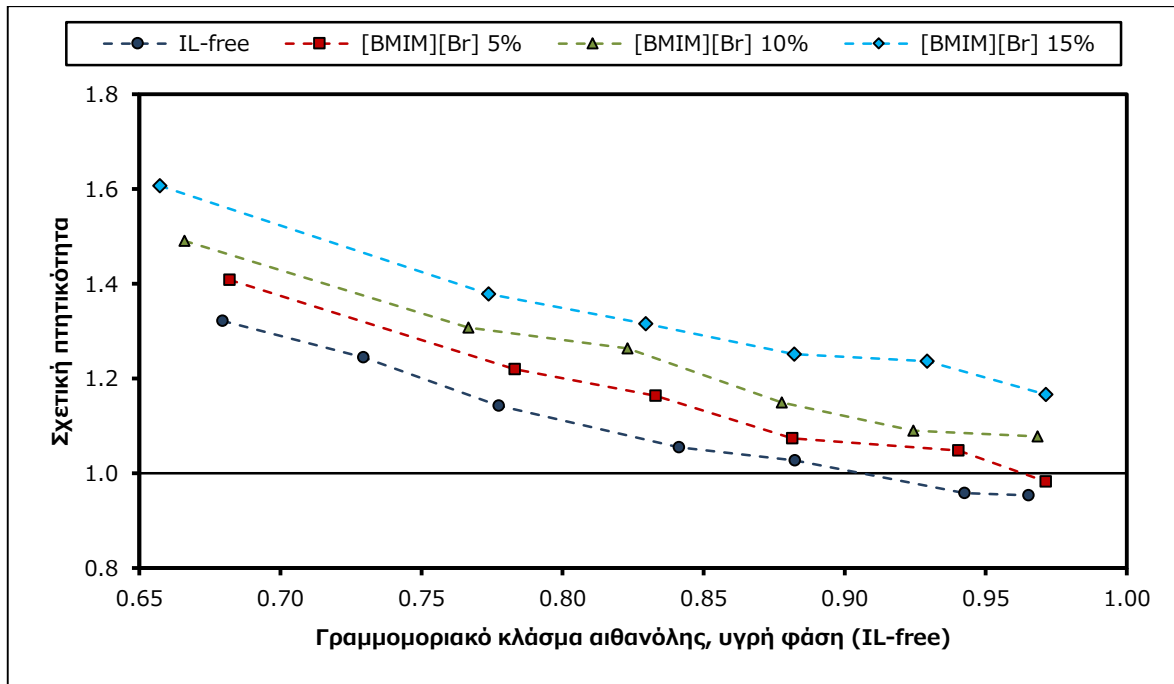


Διάγραμμα 4.41: Συντελεστής ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar.

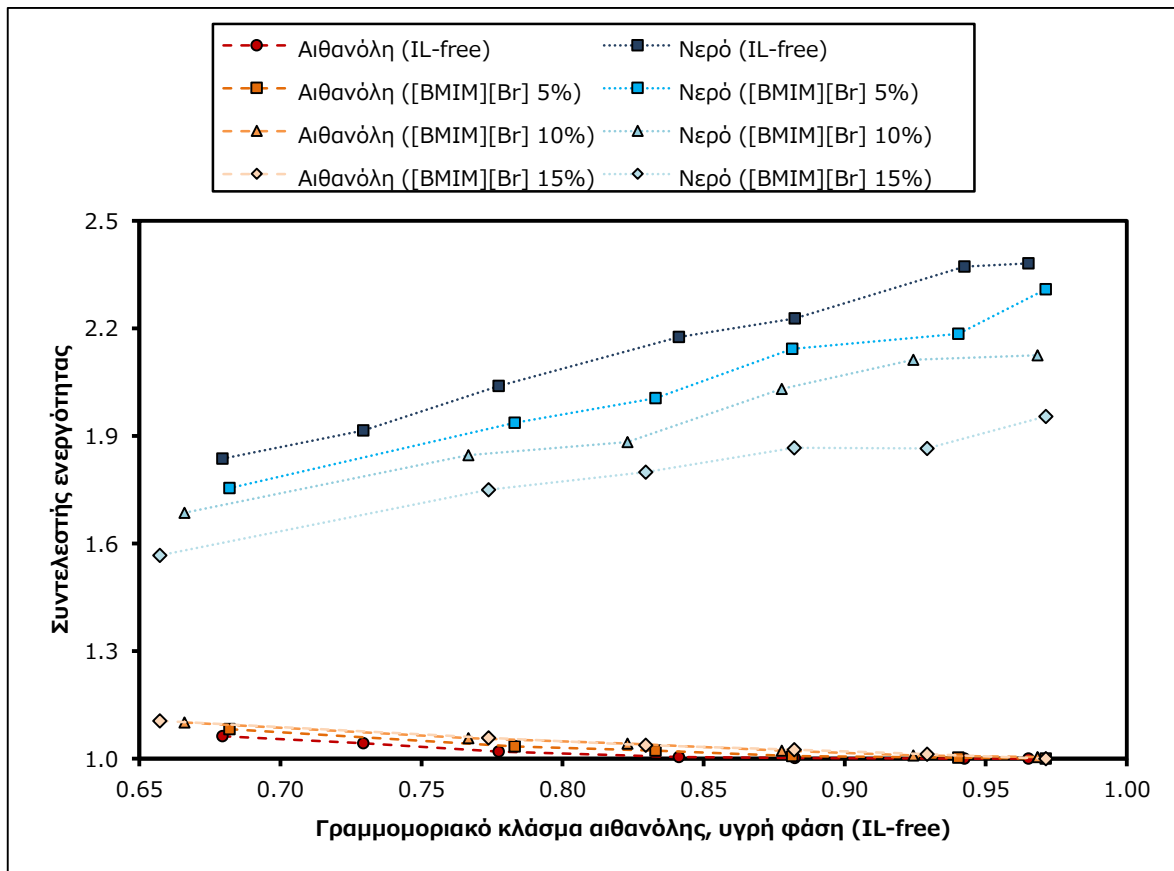
Πίεση 666 mbar



Διάγραμμα 4.42: Διάγραμμα ισορροπίας γ-χ για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar.



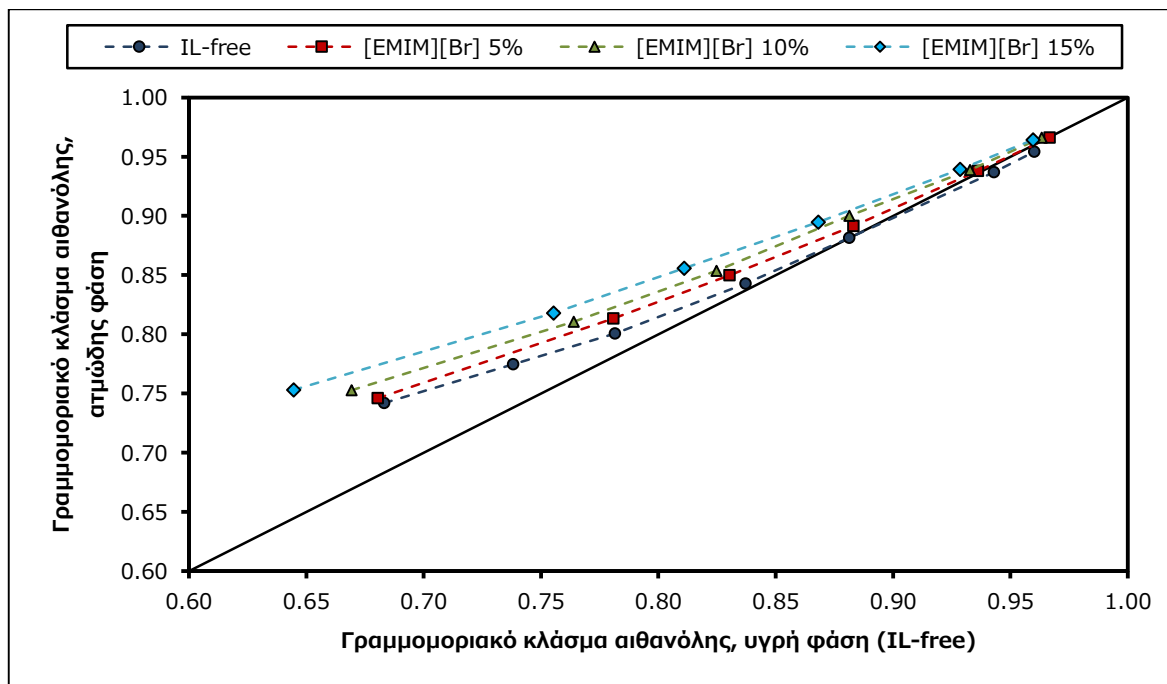
Διάγραμμα 4.43: Σχετική πητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar.



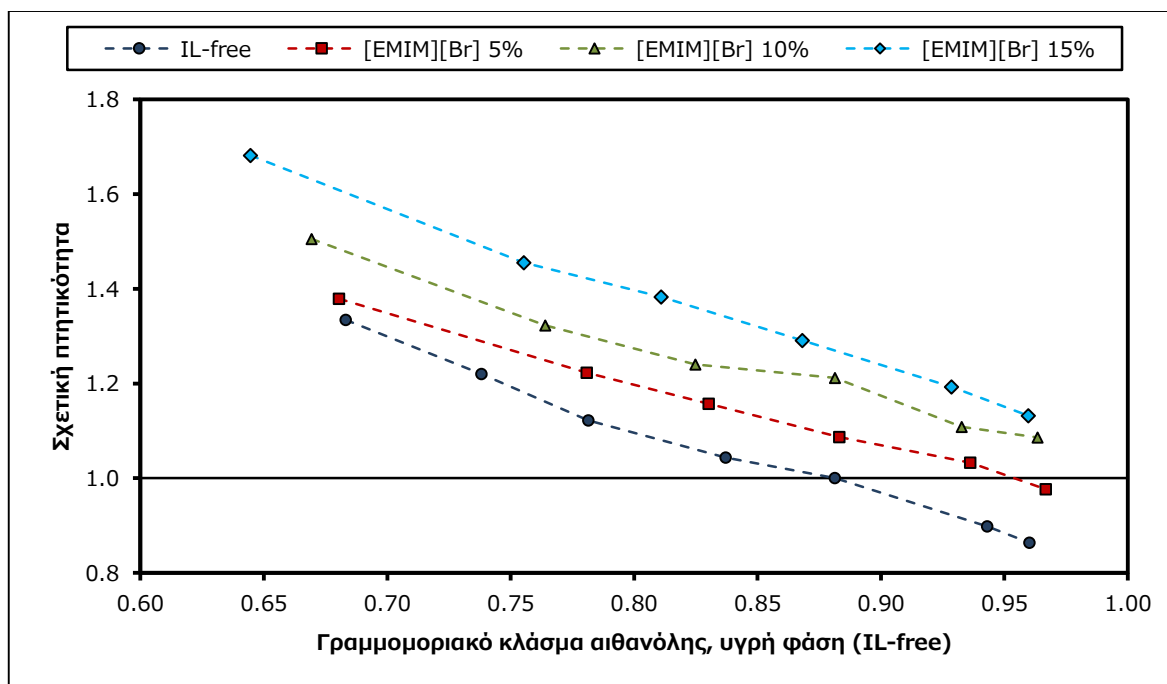
Διάγραμμα 4.44: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar.

4.3.2 Συγκεντρώσεις [EMIM][Br]

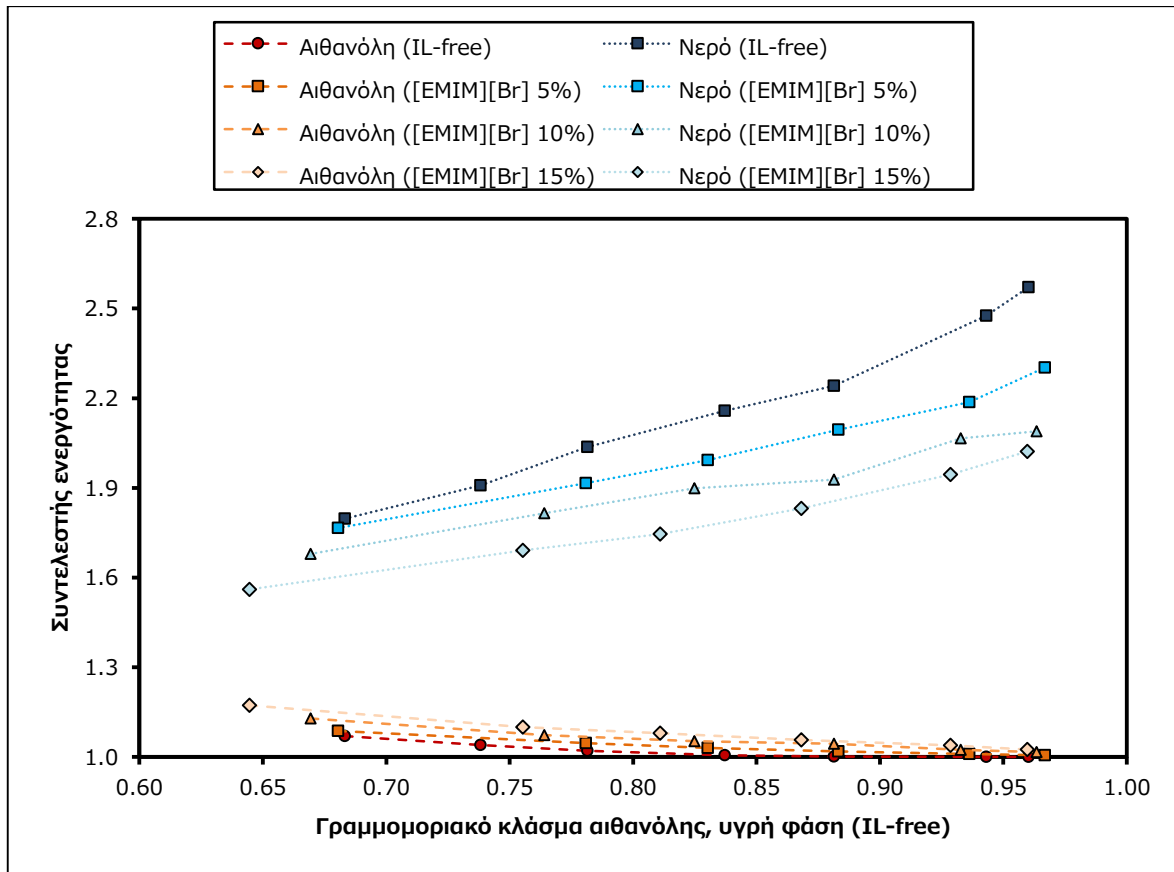
Πίεση 1013.3 mbar



Διάγραμμα 4.45: Διάγραμμα ισορροπίας γ-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar.

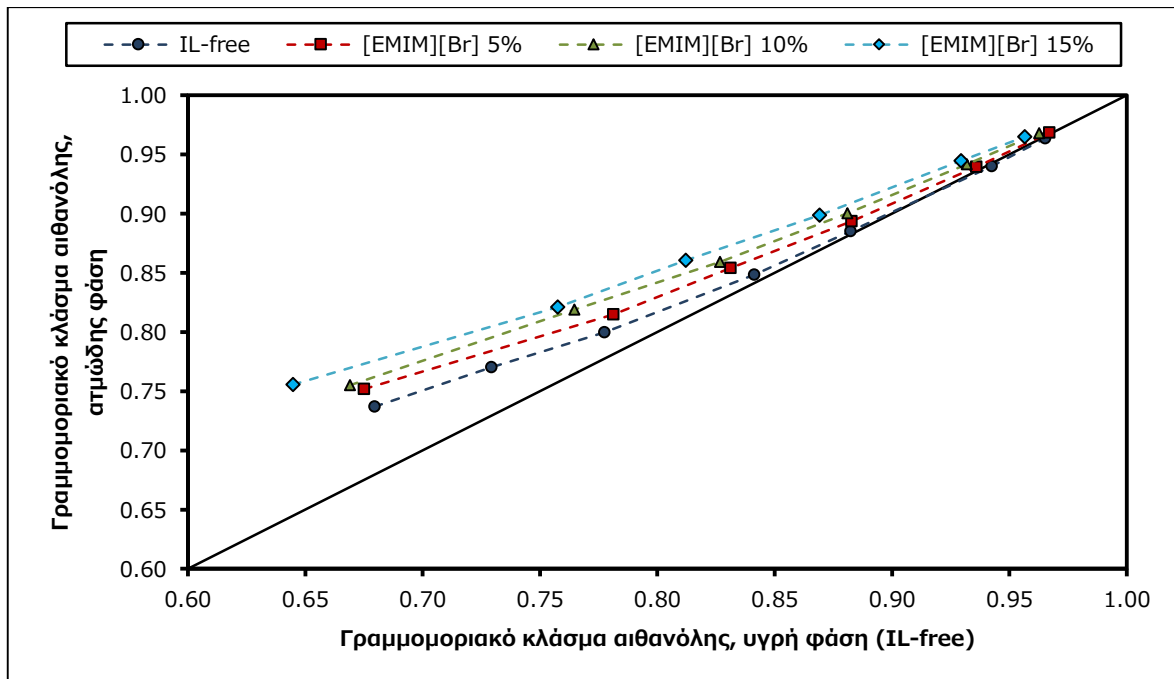


Διάγραμμα 4.46: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar.

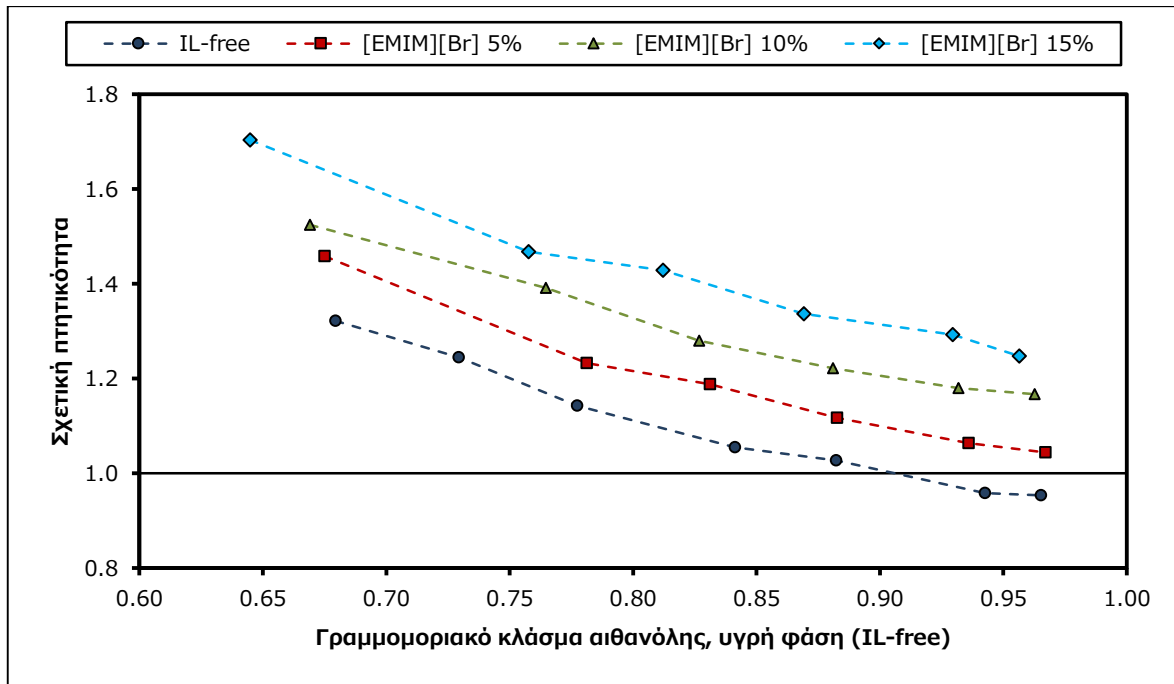


Διάγραμμα 4.47: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 1013.3 mbar.

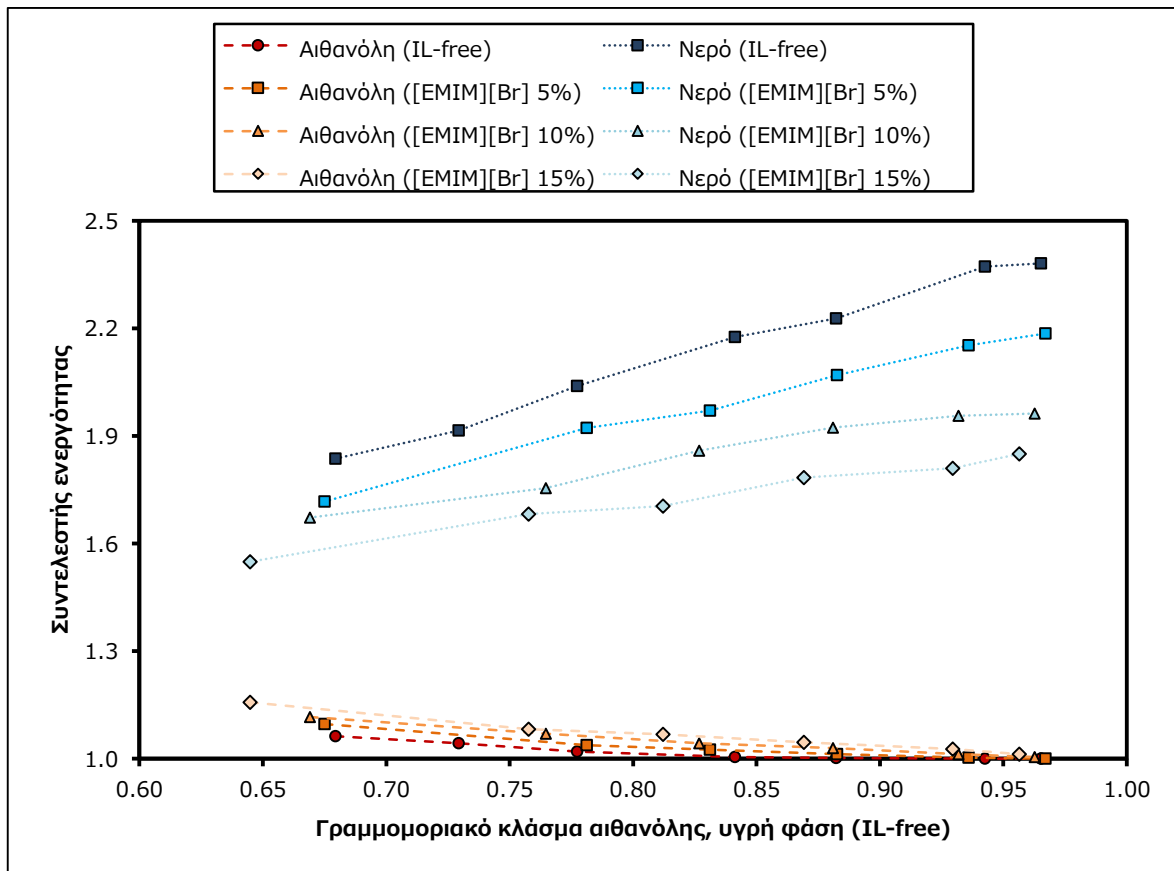
Πίεση 666 mbar



Διάγραμμα 4.48: Διάγραμμα ισορροπίας y-x για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.49: Σχετική πητικότητα για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar.



Διάγραμμα 4.50: Συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] όλων των συγκεντρώσεων σε πίεση 666 mbar.

Κεφάλαιο 5

Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Στην ενότητα αυτή επιχειρείται θερμοδυναμική μοντελοποίηση του τριαδικού συστήματος αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη με δύο από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα συντελεστών ενεργότητας: UNIQUAC και NRTL. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης αιθανόλης/νερού και νερού/αιθανόλης θεωρούνται δεδομένες ενώ με μη γραμμική παλινδρόμηση υπολογίζονται από τα πειραματικά δεδομένα οι υπόλοιπες παράμετροι που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις με το συνδιαλύτη.

5.1 Εισαγωγή

Τα μοντέλα συντελεστών ενεργότητας τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL χρησιμοποιούν παραμέτρους αλληλεπίδρασης συστατικών από δυαδικά μίγματα. Με άλλα λόγια, κάθε παράμετρος αφορά αποκλειστικά ενεργειακή αλληλεπίδραση δύο συστατικών. Στην παρούσα εργασία δεν εξετάστηκαν δυαδικά μίγματα αιθανόλης/συνδιαλύτη και νερού/συνδιαλύτη για τον υπολογισμό των παραμέτρων. Αντίθετα, οι παράμετροι βρέθηκαν από προσαρμογή των εξισώσεων των μοντέλων πάνω στα πειραματικά δεδομένα τριαδικών μιγμάτων αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη για όλες τις συγκεντρώσεις και για όλες τις πιέσεις.

Η εύρεση των παραμέτρων έγινε με τη βοήθεια κώδικα γραμμένο σε γλώσσα FORTRAN ενώ δε θεωρήθηκε εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Για τις αλληλεπιδράσεις του συστήματος αιθανόλης/νερού οι παράμετροι έχουν ληφθεί από μοντελοποίηση παλαιότερης διπλωματικής εργασίας του εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς Ε.Μ.Π. [31].

Η αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιείται είναι:

$$OF = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{2}{7} \left(\frac{Y_{1,i} - Y_{1,i}^{calc}}{Y_{1,i}} \right)^2 + \frac{2}{7} \left(\frac{Y_{2,i} - Y_{2,i}^{calc}}{Y_{2,i}} \right)^2 + \frac{3}{7} \left(\frac{a_{12,i} - a_{12,i}^{calc}}{a_{12,i}} \right)^2 \right\} \quad (5.1)$$

όπου οι όροι εμφανίζονται σε αναλογία 1:1:1.5 και η υπολογισμένη σχετική πτητικότητα λόγω περιορισμού του κώδικα προσεγγίζεται από τη σχέση:

$$a_{12,i}^{calc} = \frac{Y_{1,i}^{calc} P_1^s(T_i)}{Y_{2,i}^{calc} P_2^s(T_i)} \quad (5.2)$$

καθώς οι όροι μη ιδανικότητας επιβάλλουν πολλαπλάσιες επαναληπτικές διαδικασίες μέσα σε κάθε επανάληψη για την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης. Τα σημεία που χρησιμοποιούνται είναι 36 τριάδες, 36 ζεύγη συντελεστών ενεργότητας και 36 τιμές σχετικής πτητικότητας (στον κώδικα διαβάζονται ξεχωριστά τα σημεία συντελεστών ενεργότητας αιθανόλης και νερού και ξεχωριστά οι σχετικές πτητικότητες).

Με βάση τα μοντέλα υπολογίζεται η θερμοκρασία και το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης στην ατμώδη φάση με δεδομένα την πίεση και τα γραμμομοριακά κλάσματα της αιθανόλης και του νερού στην υγρή φάση. Με τον τρόπο αυτό εξετάζεται κατά πόσο το μοντέλο είναι δυνατό να προσεγγίσει ικανοποιητικά τις πειραματικές τιμές. Το σύστημα που λύνεται είναι:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p F_1} \\ \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p F_1} + \frac{x_2 \gamma_2 p_2^s}{p F_2} = 1 \end{array} \right\} \quad (\Sigma-1)$$

Πίνακας 5.1: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του συστήματος (Σ-1).

Δεδομένα εισόδου	Δεδομένα εξόδου
x_1	T
x_2	y_1
p	

Για κάθε πειραματικό σημείο παρασκευάστηκε διάλυμα τροφοδοσίας του κελιού ισορροπίας με δεδομένο κλάσμα μάζας ιοντικού υγρού. Ωστόσο κάθε σημείο που αντιστοιχούσε σε συγκεκριμένη ομάδα αρχικής συγκέντρωσης ιοντικού υγρού διέφερε στη συγκέντρωση ισορροπίας ιοντικού υγρού τόσο με την αρχική όσο και μεταξύ των υπολοίπων της ομάδας. Για παράδειγμα, τα σημεία που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 5% w/w και πίεση 1013.3 mbar δεν έχουν την ίδια συγκέντρωση ισορροπίας μεταξύ τους.

Για την αναπαράσταση των καμπυλών που προκύπτουν από τις εξισώσεις των μοντέλων επιλέγεται σταθερό κλάσμα μάζας ιοντικού υγρού σε όλο το εύρος των αναλογιών αιθανόλης/νερού. Το κλάσμα αυτό θα είναι ο αριθμητικός μέσος των συγκεντρώσεων ισορροπίας που μετρήθηκαν σε κάθε ομάδα αρχικής συγκέντρωσης κάθε πίεσης.

Πίνακας 5.2: Τιμές σταθερής μαζικής συγκέντρωσης ιοντικών υγρών για τις καμπύλες των μοντέλων ανά αρχική συγκέντρωση ανά πίεση.

Αρχική συγκέντρωση	[BMIM][Br]		[EMIM][Br]	
	1013.3 mbar	666 mbar	1013.3 mbar	666 mbar
5%	6.00%	6.18%	5.52%	5.60%
10%	10.81%	11.42%	10.97%	11.25%
15%	16.85%	17.26%	17.04%	17.21%

Με τις τιμές αυτές κατασκευάζονται τα διαγράμματα T-x-y, γ-x και α-x που προκύπτουν από τα μοντέλα μαζί με τα πειραματικά σημεία κάθε κατηγορίας. Επειδή οι καμπύλες αναφέρονται σε μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού, ακόμα και στην ιδανική περίπτωση μηδενικών σφαλμάτων, δε θα διέρχονται από τα πειραματικά σημεία. Τα διαγράμματα γίνονται για μια "μέση" εικόνα των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης.

Οι διάφοροι υπολογισμοί με χρήση των μοντέλων γίνονται με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (3.15), στην οποία δε θεωρείται ιδανική ατμώδης φάση και αμελητέα επίδραση της πίεσης. Εναλλακτικά σε χαμηλές πιέσεις θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η απλοποιημένη σχέση:

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^s \quad (5.3)$$

η οποία θεωρεί τους όρους F_i ίσους με τη μονάδα (ιδανική ατμώδης φάση και αμελητέα επίδραση πίεσης).

Αρχικά έγινε μοντελοποίηση με συντελεστές ενεργότητας από τη σχέση (3.15), η οποία αποτέλεσε και τη βάση για όλους τους υπολογισμούς. Στη συνέχεια εξετάστηκε η απόκλιση των μοντέλων στην περίπτωση που ληφθούν οι παραπάνω παραδοχές. Επειδή διαπιστώθηκαν μεγάλες διαφορές μεταξύ των δύο θεωρήσεων, για κάθε μοντέλο και ιοντικό υγρό παρουσιάζονται δύο ομάδες παραμέτρων, μια για τη μη ιδανική θεώρηση (non ideal) και μια για την ιδανική (ideal). Αυτό γίνεται γιατί στην παρούσα εργασία δεν έχει τόση σημασία να επισημανθούν οι αποκλίσεις των θεωρήσεων μεταξύ τους αλλά να δοθούν ανάλογα με την ακολουθούμενη μέθοδο παράμετροι που περιγράφουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του τριαδικού συστήματος. Στη μοντελοποίηση με την ιδανική θεώρηση υπολογίστηκαν διαφορετικοί συντελεστές ενεργότητας, κυρίως για το νερό, λόγω της μεγαλύτερης απόκλισης του F_2 από τη μονάδα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι και οι δύο μορφές της εξίσωσης ισορροπίας με τις αντίστοιχες παραμέτρους υπολογίζουν στα διαγράμματα T-x-y, όπως και τα πειραματικά σημεία θερμοκρασίας τριαδικού συστήματος όταν αναπαρίστανται συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων IL-free, την καμπύλη του ατμού σε μεγάλες αναλογίες αιθανόλης κάτω από την καμπύλη του υγρού.

Πίνακας 5.3: Συντελεστές ενεργότητας δυαδικού συστήματος με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (5.3).

1013.3 mbar			666 mbar		
x_1	y_1	y_2	x_1	y_1	y_2
0.683	1.07	1.84	0.679	1.06	1.87
0.738	1.04	1.95	0.729	1.04	1.95
0.782	1.02	2.08	0.777	1.02	2.08
0.837	1.01	2.21	0.841	1.00	2.22
0.881	1.00	2.30	0.882	1.00	2.27
0.943	1.00	2.54	0.942	1.00	2.42
0.960	1.00	2.63	0.965	1.00	2.43

Πίνακας 5.4: Συντελεστές ενεργότητας παρουσία [BMIM][Br] με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (5.3).

		1013.3 mbar			666 mbar		
W_3	$X_{1,IL-free}$	γ_1	γ_2	$X_{1,IL-free}$	γ_1	γ_2	
5%	0.689	1.09	1.79	0.682	1.08	1.79	
	0.783	1.04	1.96	0.783	1.03	1.97	
	0.834	1.03	2.06	0.833	1.02	2.04	
	0.883	1.02	2.18	0.881	1.01	2.18	
	0.938	1.01	2.26	0.940	1.00	2.23	
	0.971	1.00	2.41	0.971	1.00	2.36	
10%	0.671	1.11	1.72	0.666	1.10	1.72	
	0.770	1.07	1.88	0.767	1.06	1.88	
	0.827	1.04	2.04	0.823	1.04	1.92	
	0.878	1.03	2.11	0.878	1.02	2.07	
	0.928	1.02	2.23	0.924	1.01	2.15	
	0.968	1.02	2.30	0.968	1.00	2.17	
15%	0.661	1.12	1.62	0.657	1.10	1.59	
	0.775	1.08	1.83	0.774	1.06	1.78	
	0.830	1.05	1.90	0.829	1.04	1.83	
	0.883	1.04	1.95	0.882	1.02	1.90	
	0.933	1.03	2.01	0.929	1.01	1.90	
	0.971	1.02	2.15	0.971	1.00	1.99	

Πίνακας 5.5: Συντελεστές ενεργότητας παρουσία [EMIM][Br] με βάση την εξίσωση ισορροπίας από τη σχέση (5.3).

		1013.3 mbar			666 mbar		
W_3	$X_{1,IL-free}$	γ_1	γ_2	$X_{1,IL-free}$	γ_1	γ_2	
5%	0.680	1.09	1.80	0.675	1.10	1.75	
	0.781	1.05	1.96	0.781	1.04	1.96	
	0.830	1.03	2.04	0.831	1.02	2.01	
	0.883	1.02	2.14	0.883	1.01	2.11	
	0.936	1.01	2.24	0.936	1.00	2.20	
	0.967	1.01	2.36	0.967	1.00	2.23	
10%	0.669	1.13	1.72	0.669	1.12	1.70	
	0.764	1.07	1.86	0.765	1.07	1.79	
	0.825	1.05	1.94	0.827	1.04	1.89	
	0.881	1.04	1.97	0.881	1.03	1.96	
	0.933	1.02	2.12	0.932	1.01	2.00	
	0.963	1.02	2.14	0.963	1.00	2.00	
15%	0.645	1.17	1.59	0.645	1.16	1.58	
	0.755	1.10	1.73	0.758	1.08	1.71	
	0.811	1.08	1.79	0.812	1.07	1.74	
	0.868	1.06	1.87	0.869	1.04	1.82	
	0.928	1.04	1.99	0.929	1.03	1.85	
	0.960	1.02	2.07	0.956	1.01	1.89	

5.2 UNIQUAC

Η εξίσωση UNIQUAC είναι μια ειδική περίπτωση του μοντέλου UNIFAC όταν σε αυτό θεωρηθεί κάθε συστατικό σαν ξεχωριστή ομάδα. Κατά συνέπεια ισχύουν οι εξισώσεις (1.2), (1.3) και (1.4) οι οποίες συνδυάζονται με τις παρακάτω για το υπολειμματικό τμήμα του συντελεστή ενεργότητας:

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left(1 - \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (5.4)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) \quad (5.5)$$

Πίνακας 5.6: Παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi.

Συστατικό	Αιθανόλη	Νερό	[BMIM][Br]	[EMIM][Br]
q	1.9720	1.4000	5.8670	4.7870
r	2.1055	0.9200	8.8972	7.5484

Από την εύρεση των παραμέτρων είναι δυνατός ο υπολογισμός σφαλμάτων στις ζητούμενες μεταβλητές καθώς και στην τιμή της σχετικής πηχτικότητας. Τα αποτελέσματα κατηγοριοποιούνται ανά συγκέντρωση, ανά πίεση και ανά ιοντικό υγρό. Στο τέλος παρουσιάζεται και το ολικό σφάλμα ανά ιοντικό υγρό.

Πίνακας 5.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UNIQUAC.

		Non ideal		Ideal	
Συστατικό i	Αιθανόλη [31]	Αιθανόλη	Νερό	Αιθανόλη	Νερό
Συστατικό j	Νερό [31]	[BMIM][Br]	[BMIM][Br]	[BMIM][Br]	[BMIM][Br]
$\Delta u_{ij}/R$ (K)	-30.51	-363.86	-479.69	-336.83	-466.66
$\Delta u_{ji}/R$ (K)	201.78	39.87	-225.29	318.63	-66.49
Συστατικό i		Αιθανόλη	Νερό	Αιθανόλη	Νερό
Συστατικό j		[EMIM][Br]	[EMIM][Br]	[EMIM][Br]	[EMIM][Br]
$\Delta u_{ij}/R$ (K)		512.55	2 500.00	661.58	2 500.00
$\Delta u_{ji}/R$ (K)		-327.53	-601.42	-399.73	-602.06

Πίνακας 5.8: Σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με συνδιαλύτη [BMIM][Br].

		Non ideal				Ideal			
p (mbar)	w ₃	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ × 1000	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ × 1000	% $\Delta a_{12,av}$
1013.3	5%	0.06	0.02%	2.73	2.21%	0.11	0.03%	1.85	1.64%
	10%	0.29	0.08%	1.91	1.40%	0.27	0.08%	1.91	1.42%
	15%	0.49	0.14%	1.96	1.81%	0.34	0.10%	2.72	2.39%
666	5%	0.15	0.04%	1.52	1.43%	0.11	0.03%	1.19	1.12%
	10%	0.09	0.03%	1.28	1.39%	0.04	0.01%	1.96	1.99%
	15%	0.16	0.05%	1.91	2.65%	0.22	0.06%	3.51	4.18%

Πίνακας 5.9: Σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με συνδιαλύτη [EMIM][Br].

		Non ideal				Ideal			
p (mbar)	w ₃	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ × 1000	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ × 1000	% $\Delta a_{12,av}$
1013.3	5%	0.02	0.01%	0.83	0.89%	0.05	0.02%	0.61	0.91%
	10%	0.23	0.06%	1.74	1.38%	0.27	0.08%	1.73	1.35%
	15%	0.37	0.11%	3.60	2.86%	0.44	0.13%	4.45	3.26%
666	5%	0.16	0.05%	1.72	1.64%	0.12	0.04%	1.38	1.21%
	10%	0.08	0.02%	1.61	1.88%	0.08	0.02%	2.13	2.31%
	15%	0.07	0.02%	2.12	2.14%	0.13	0.04%	3.82	3.62%

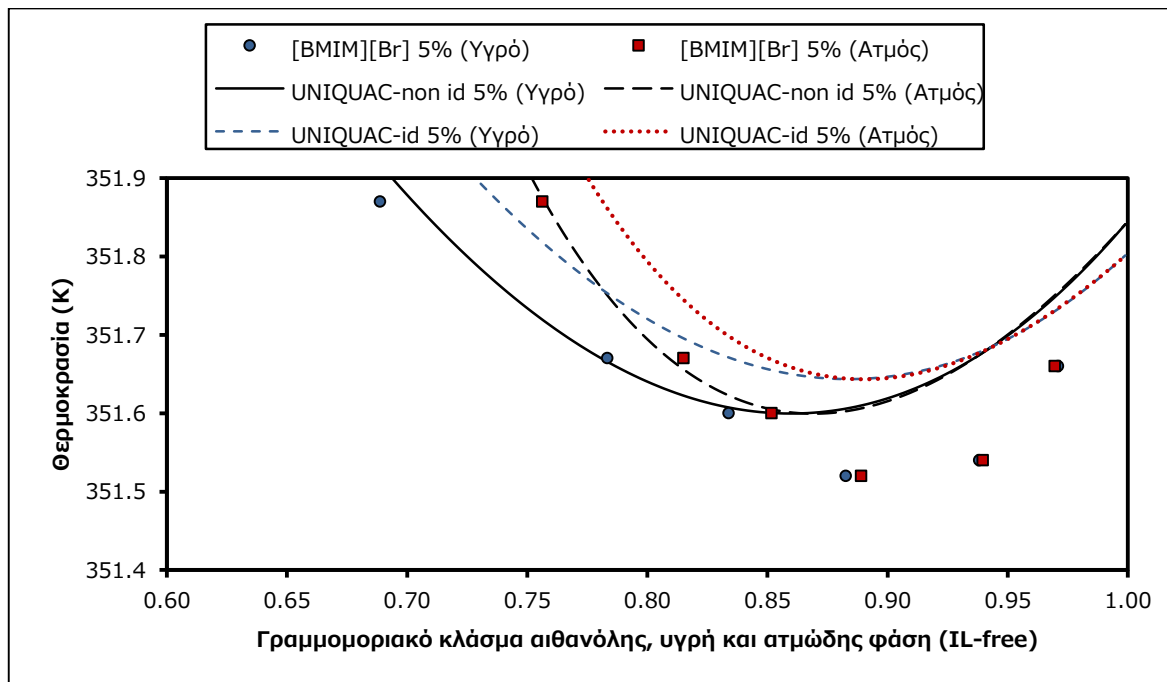
Πίνακας 5.10: Μέσα συνολικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC.

		Non ideal				Ideal			
Ιοντικό υγρό		ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ × 1000	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ × 1000	% $\Delta a_{12,av}$
[BMIM][Br]		0.21	0.06%	1.89	1.81%	0.18	0.05%	2.19	2.12%
[EMIM][Br]		0.16	0.04%	1.94	1.80%	0.18	0.05%	2.35	2.11%

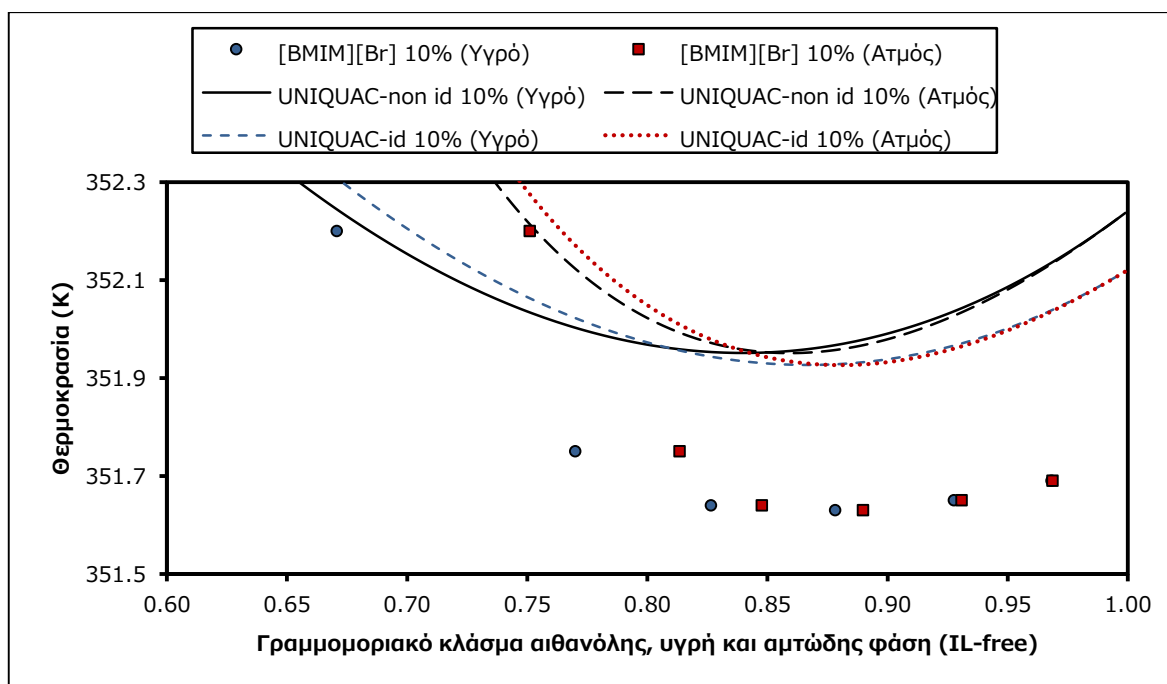
Το μοντέλο και με τις δύο θεωρήσεις δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Με τη χρήση της μη ιδανικής εξίσωσης ισορροπίας τα σφάλματα στη σχετική πτητικότητα είναι μικρότερα, εκτός από εκείνα που αφορούν τη συγκέντρωση IL 5% w/w. Στα σφάλματα θερμοκρασίας δε φαίνεται να υπάρχει μια σταθερή τάση καθώς ορισμένα είναι μεγαλύτερα με την ιδανική θεώρηση και τα υπόλοιπα μικρότερα, με μέση τιμή στους 0.2 K. Τα γραμμομοριακά κλάσματα απέχουν και με τις δύο εξισώσεις ισορροπίας κάτω από 0.005 από τα πειραματικά, με τα περισσότερα να βρίσκονται στο 0.002. Η γενική εικόνα των συνολικών σφαλμάτων αποκαλύπτει αποδεκτές αποκλίσεις σε όλα τα μεγέθη, ακόμα και στη σχετική πτητικότητα που παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στον υπολογισμό. Το [EMIM][Br] παρουσιάζει ελάχιστα μικρότερα σφάλματα από το [BMIM][Br].

Ακολουθούν τα διαγράμματα σύγκρισης των πειραματικών τιμών με τις συνεχείς καμπύλες των μοντέλων για μια μέση πειραματική συγκέντρωση ιοντικού υγρού και για το λόγο αυτό είναι ενδεικτικές της συμπεριφοράς του μοντέλου.

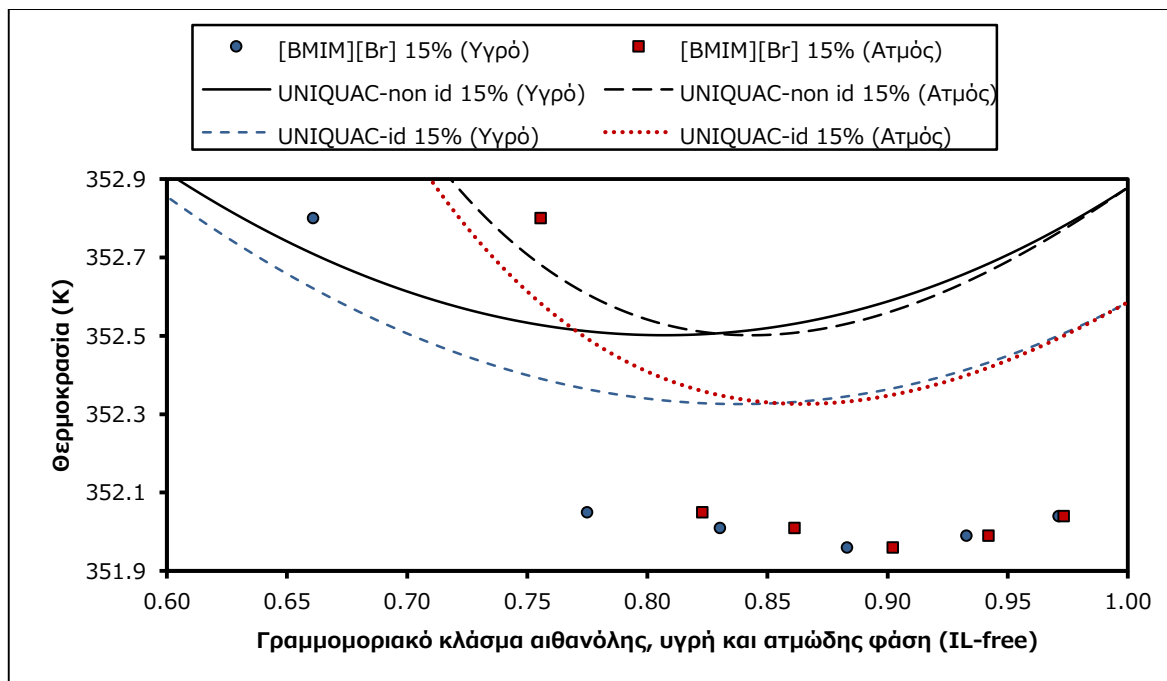
5.2.1 Διαγράμματα [BMIM][Br] – 1013.3 mbar



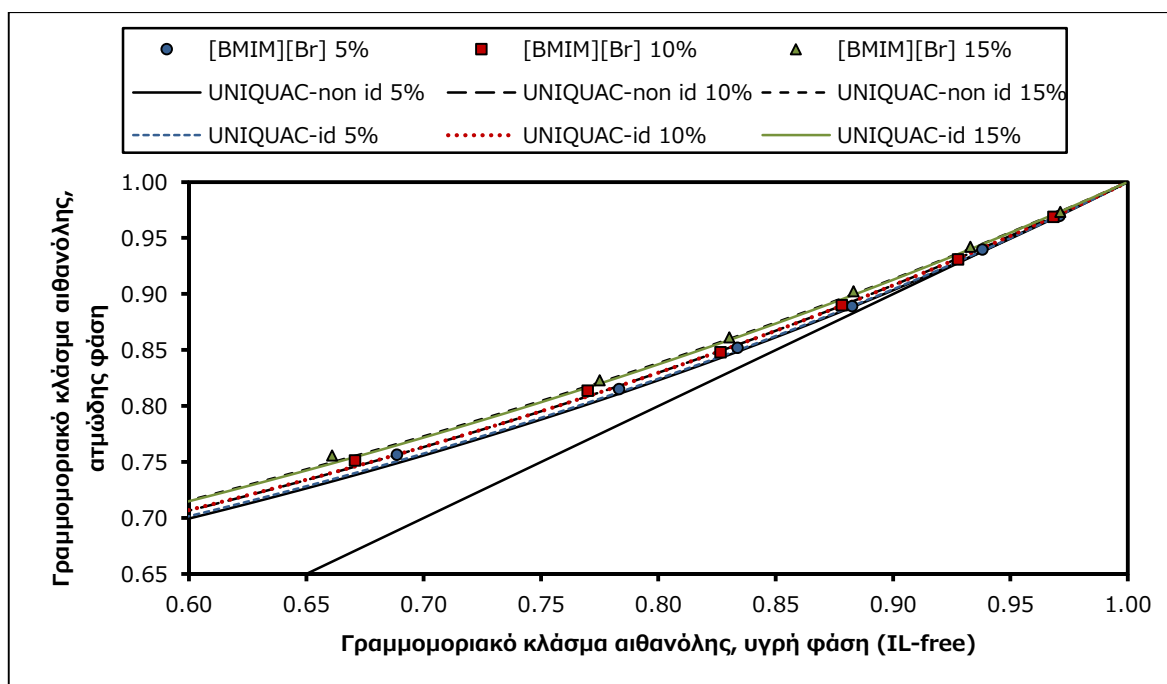
Διάγραμμα 5.1: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 1013.3 mbar.



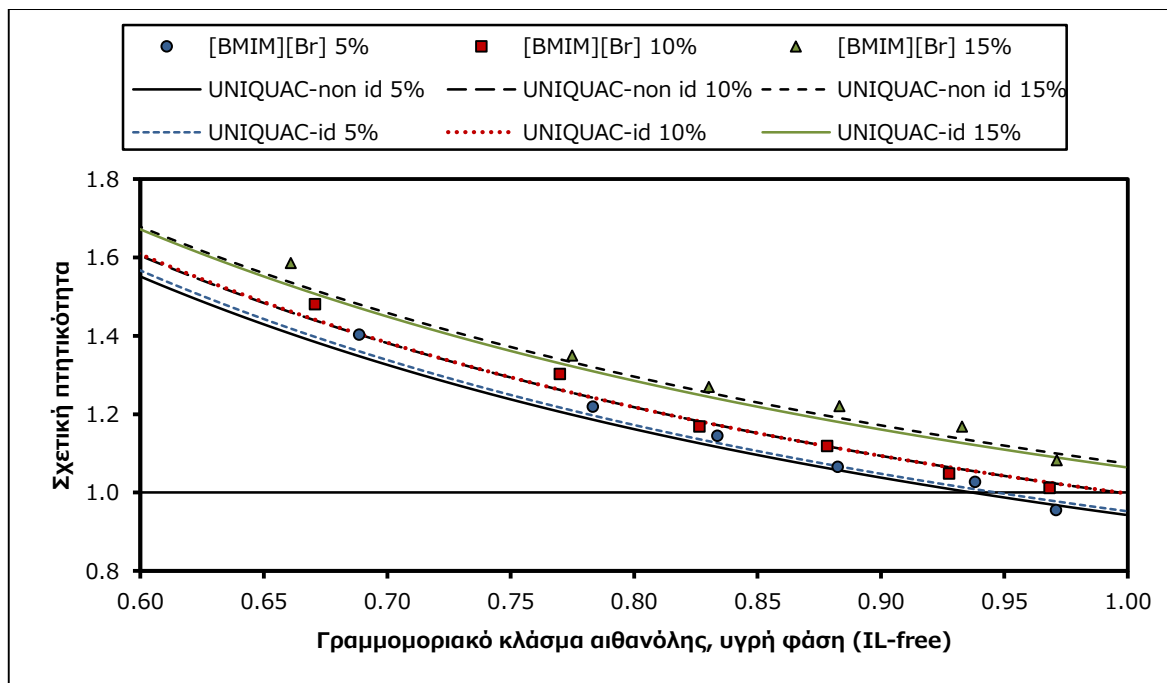
Διάγραμμα 5.2: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 5.3: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 1013.3 mbar.

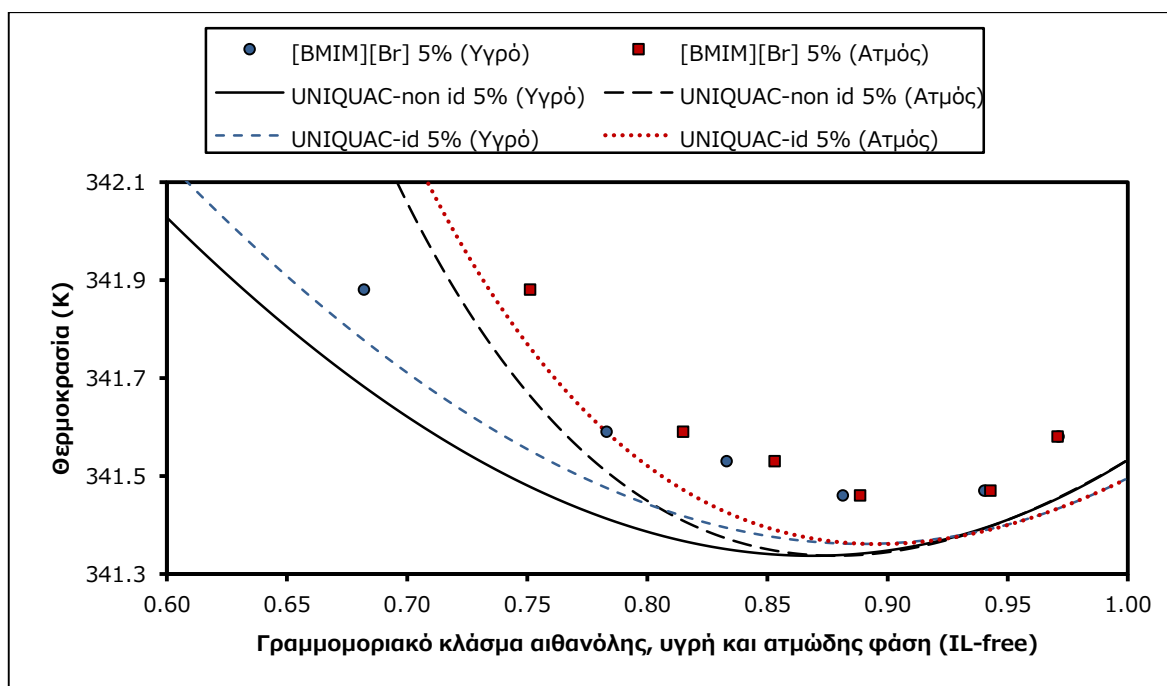


Διάγραμμα 5.4: Διάγραμμα γ -x τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

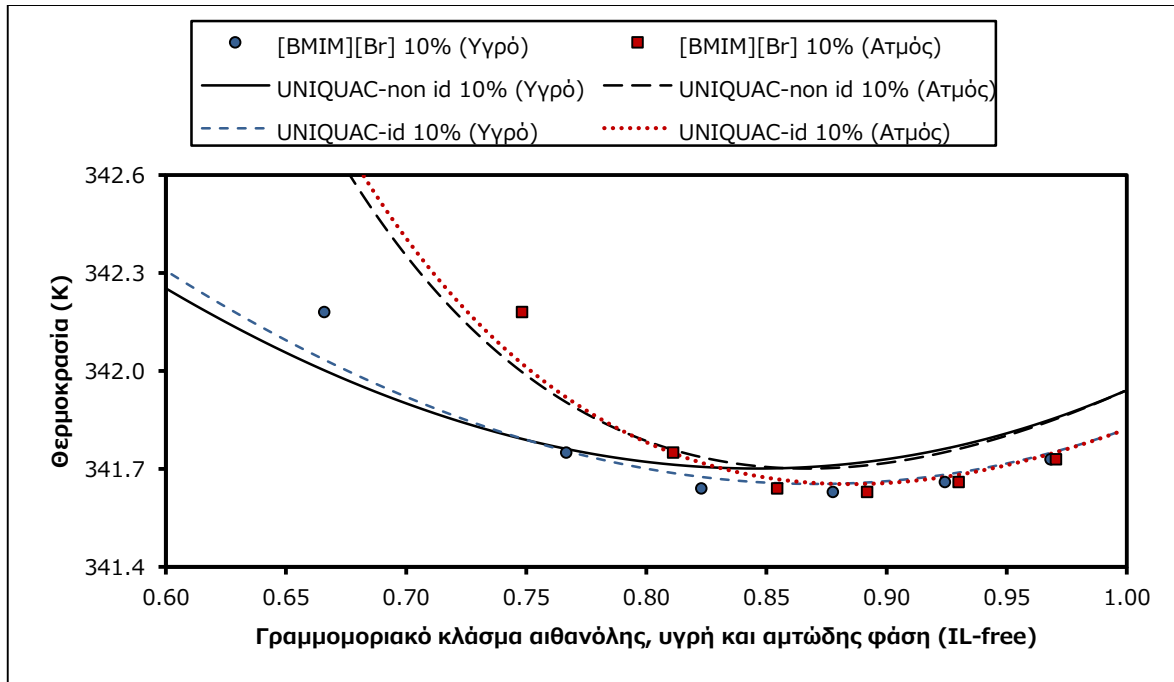


Διάγραμμα 5.5: Σχετική πητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

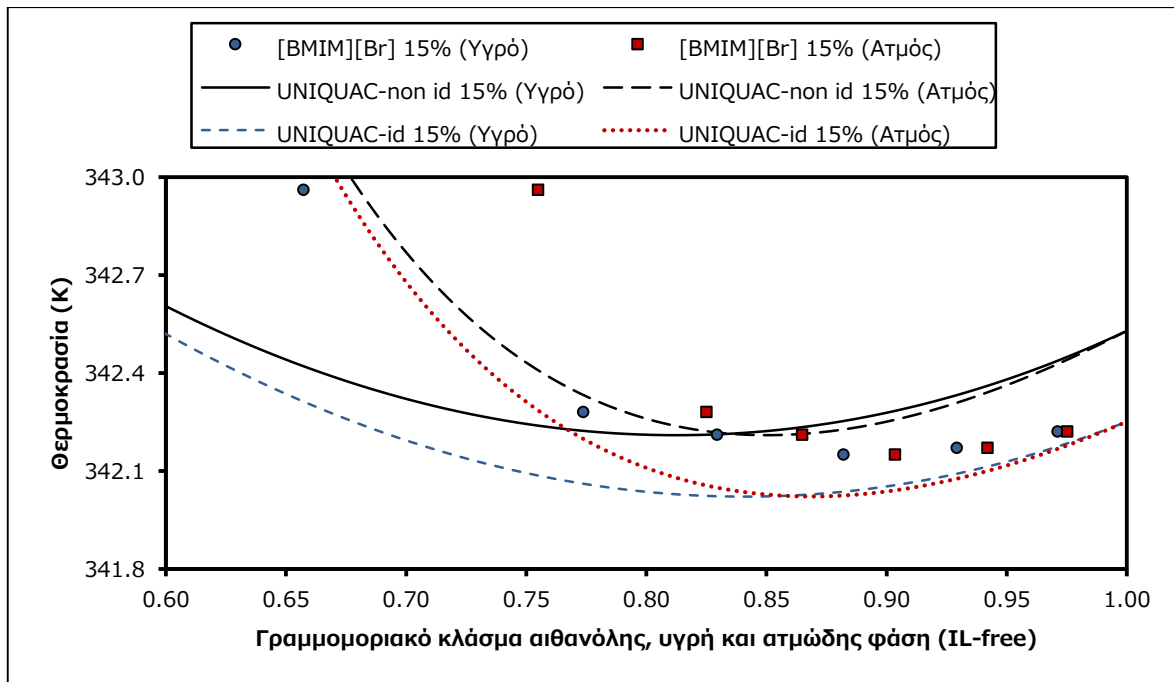
5.2.2 Διαγράμματα [BMIM][Br] – 666 mbar



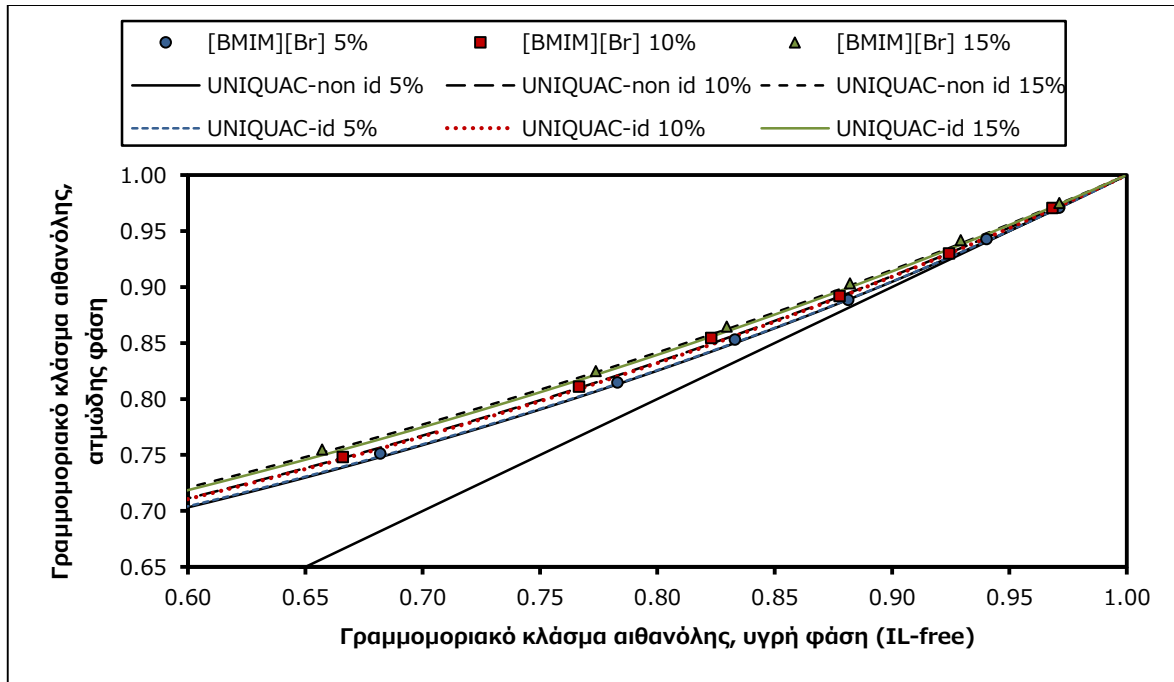
Διάγραμμα 5.6: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 666 mbar.



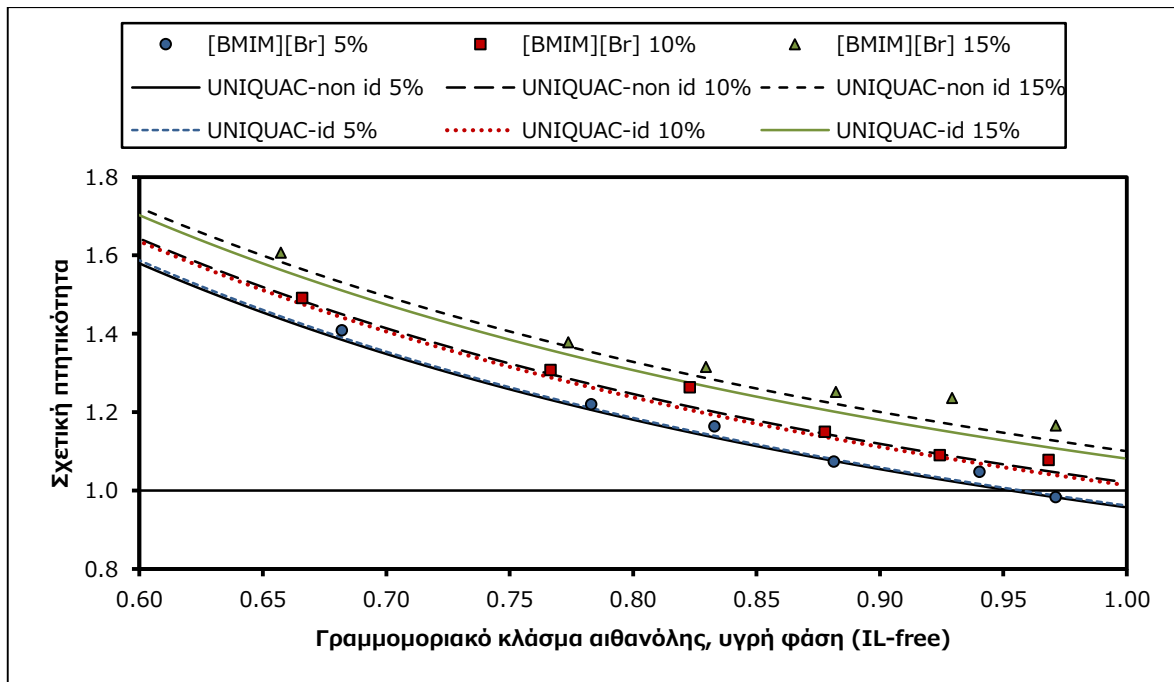
Διάγραμμα 5.7: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.8: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 666 mbar.

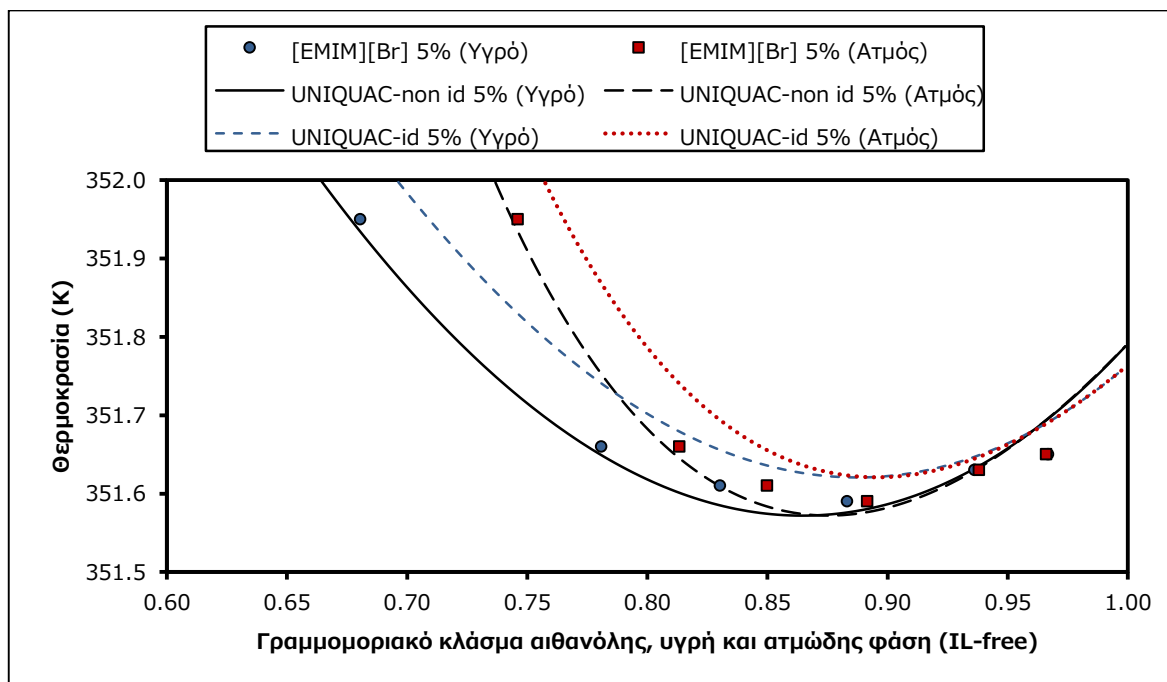


Διάγραμμα 5.9: Διάγραμμα γ - x τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.

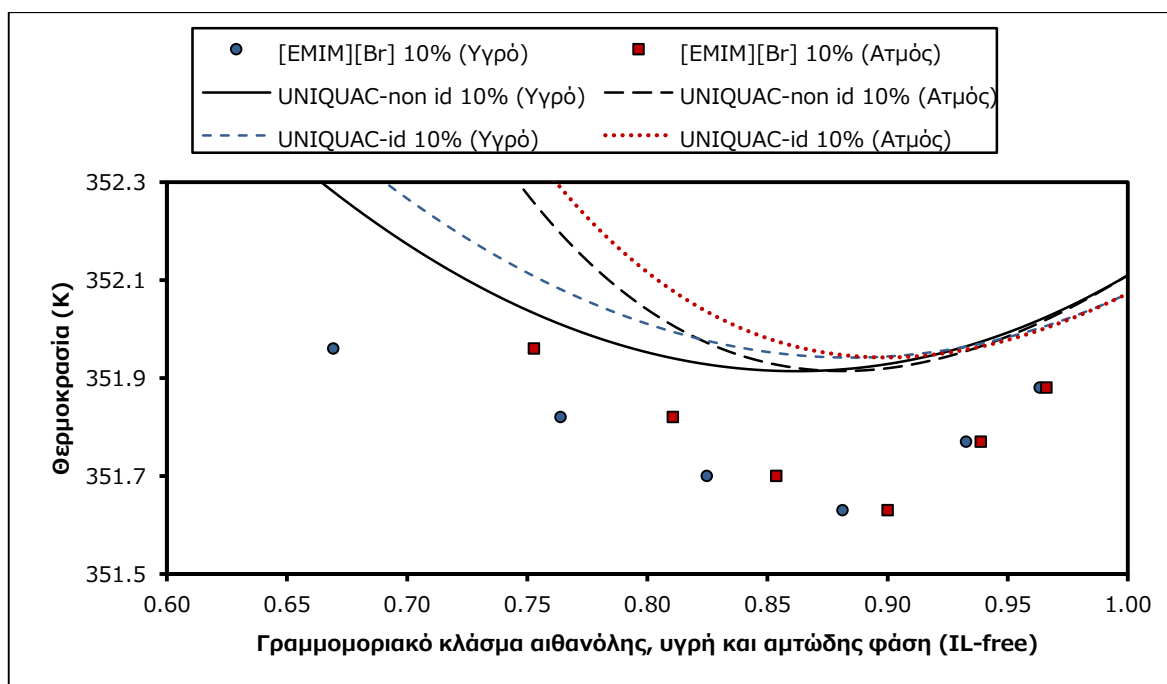


Διάγραμμα 5.10: Σχετική πτητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.

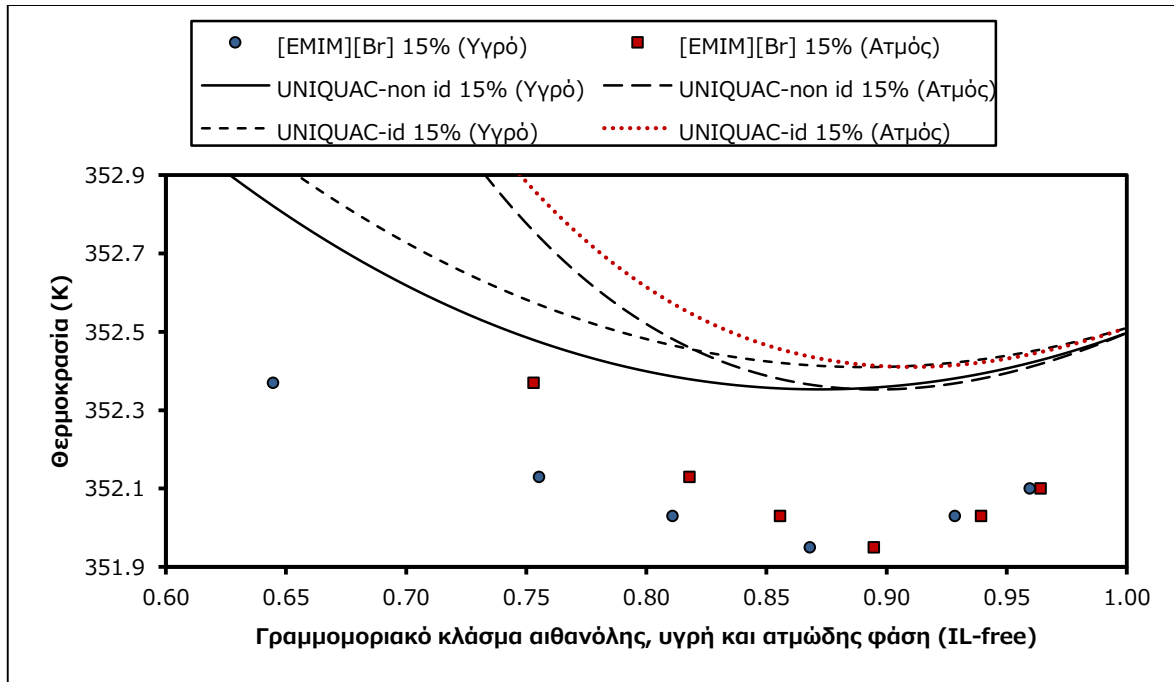
5.2.3 Διαγράμματα [EMIM][Br] – 1013.3 mbar



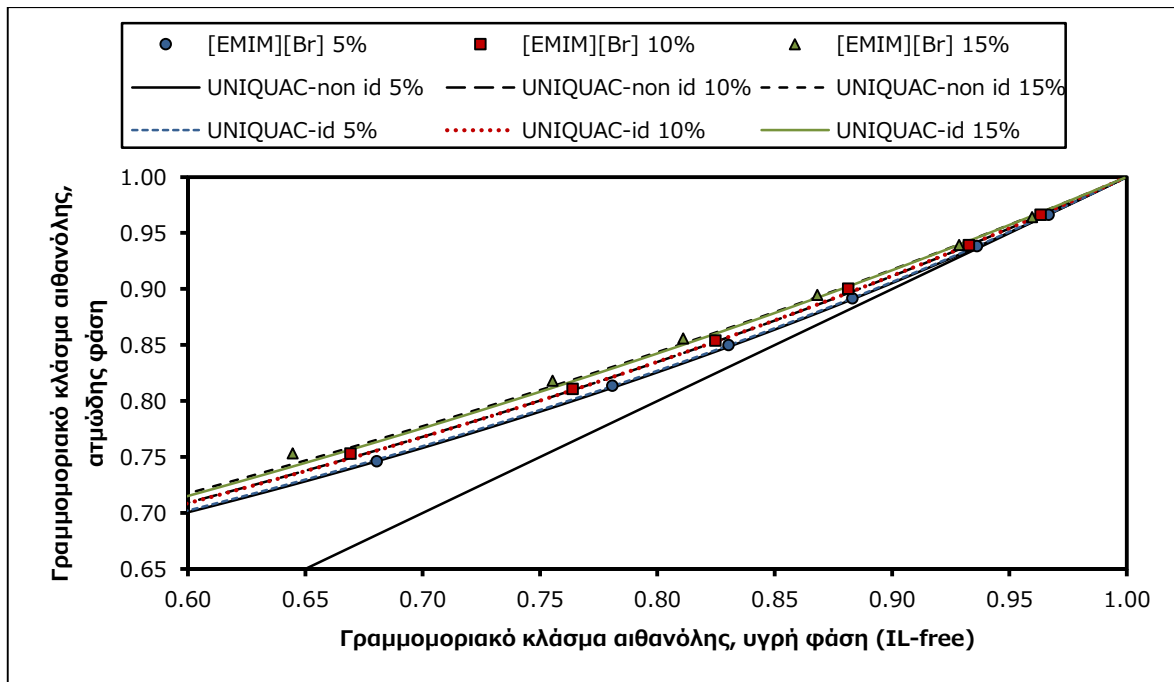
Διάγραμμα 5.11: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 1013.3 mbar.



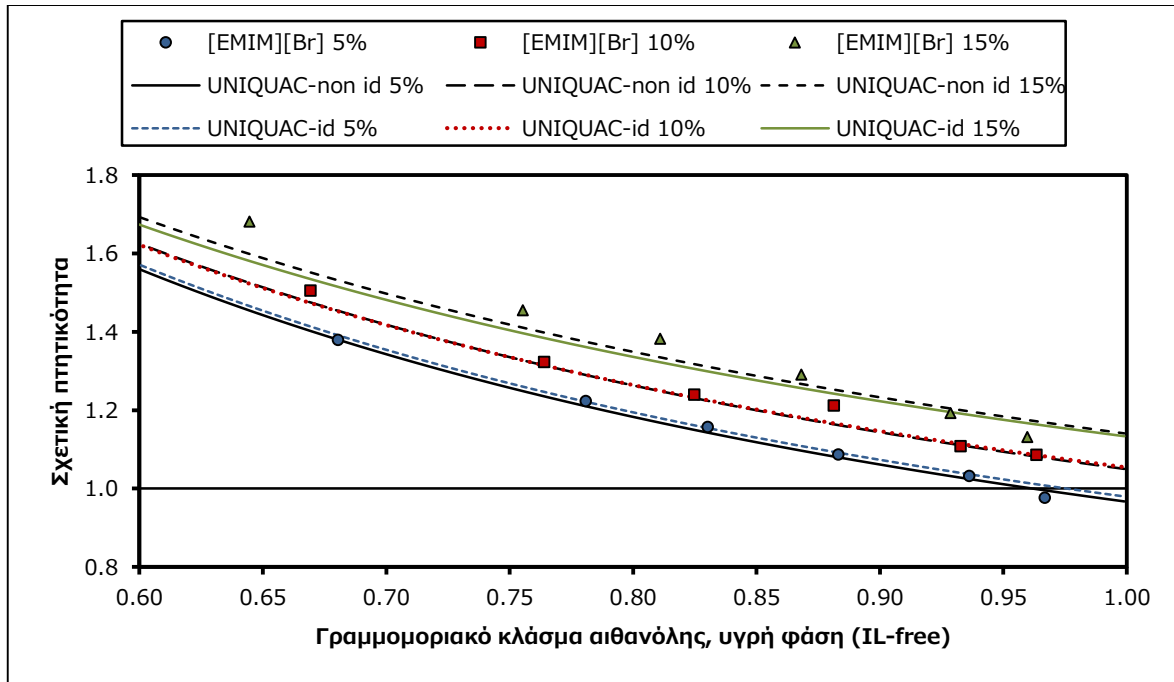
Διάγραμμα 5.12: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 5.13: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 1013.3 mbar.

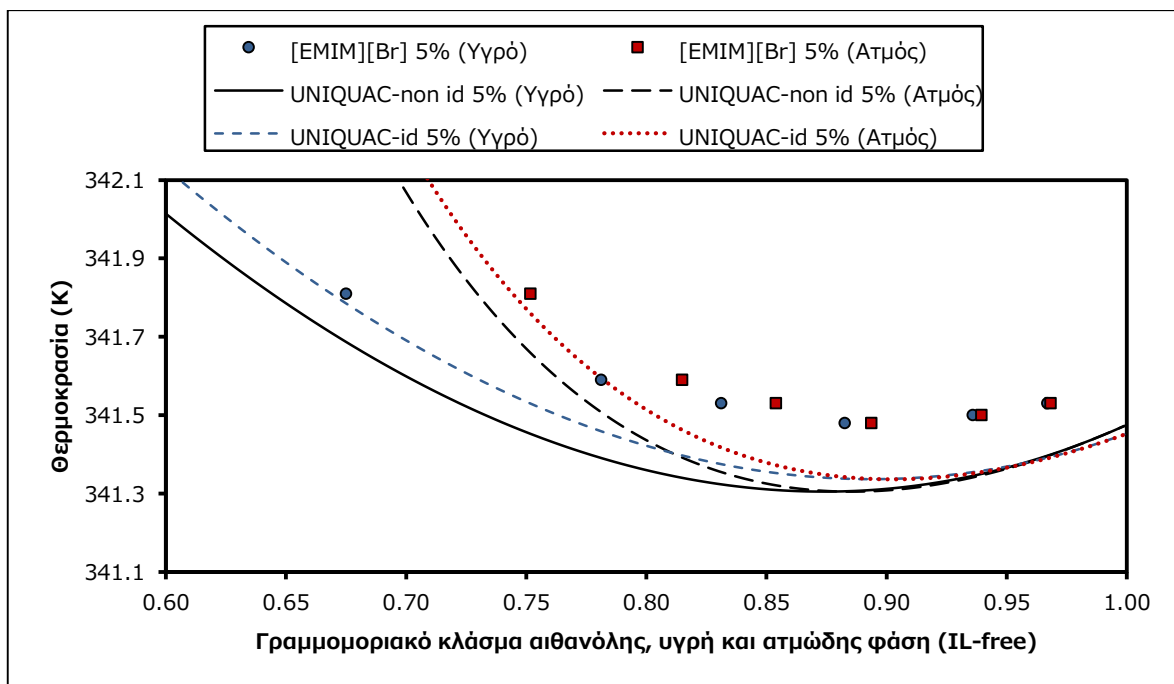


Διάγραμμα 5.14: Διάγραμμα γ-χ τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

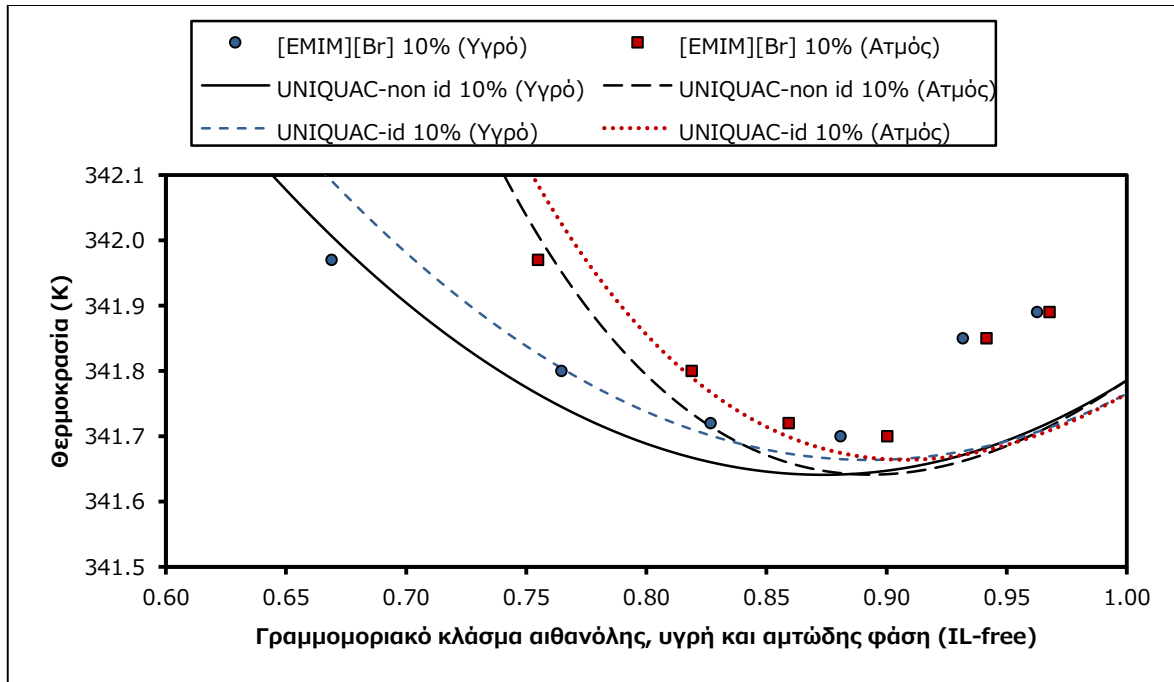


Διάγραμμα 5.15: Σχετική πτητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

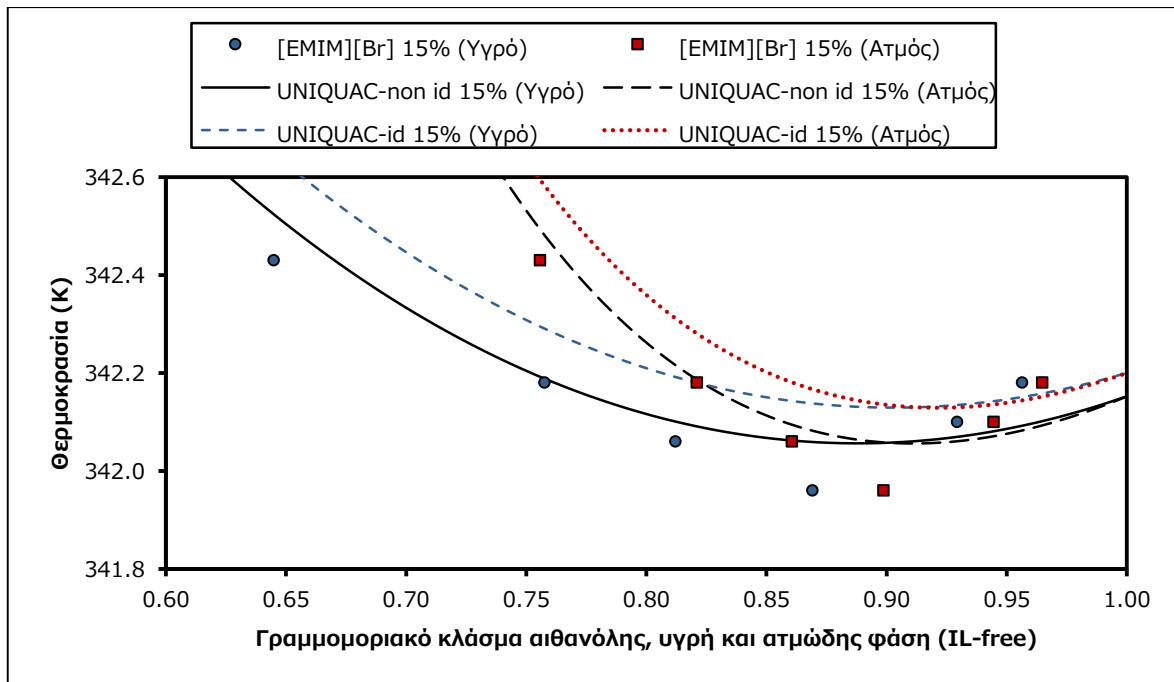
5.2.4 Διαγράμματα [EMIM][Br] – 666 mbar



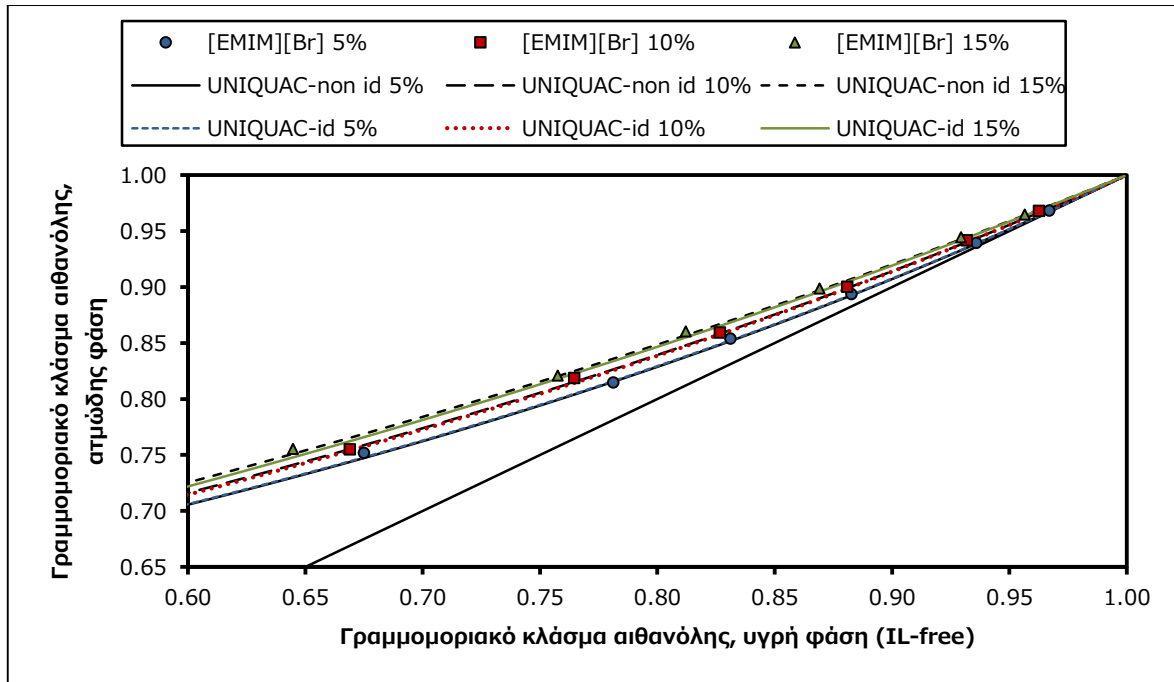
Διάγραμμα 5.16: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 666 mbar.



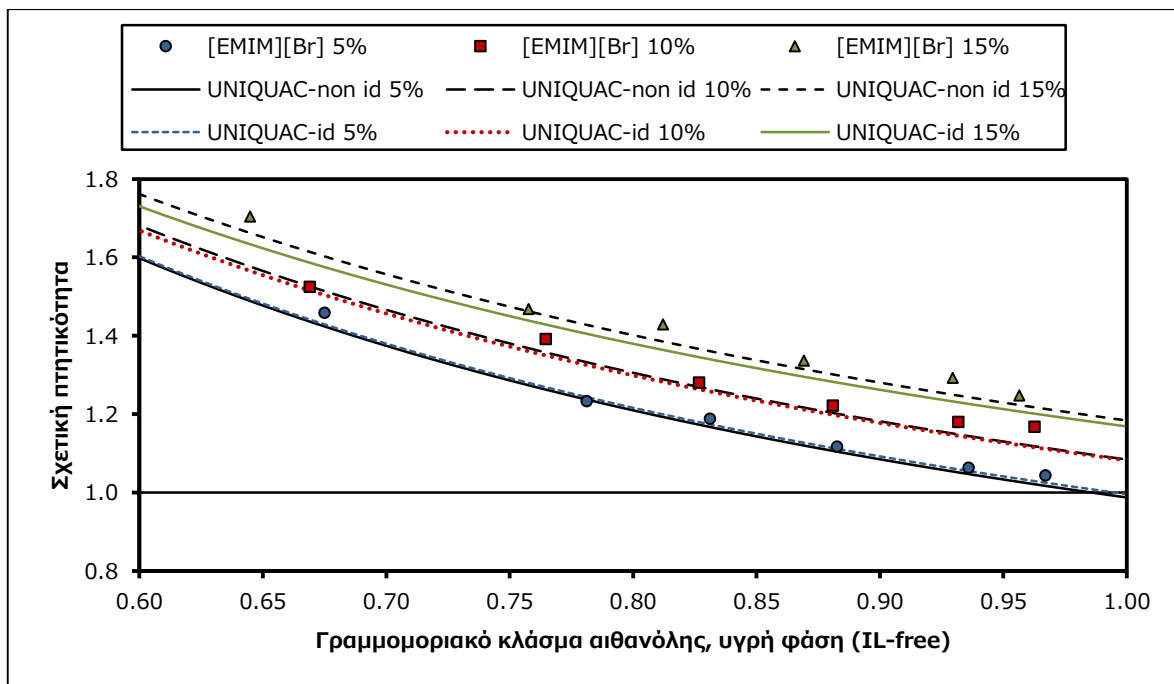
Διάγραμμα 5.17: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.18: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.19: Διάγραμμα γ-χ τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.20: Σχετική πτητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της UNIQUAC για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.

5.3 NRTL

Το μοντέλο NRTL δίνεται από τις εξισώσεις (1.12) και (1.13). Η παράμετρος μη-τυχαίας κατανομής θεωρείται σταθερή και δίνεται από τη σχέση:

$$a_{ij} = \begin{cases} 0, & i = j \\ 0.3, & i \neq j \end{cases} \quad (5.6)$$

Πίνακας 5.11: Παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο NRTL.

		Non ideal		Ideal	
Συστατικό i	Αιθανόλη [31]	Αιθανόλη	Νερό	Αιθανόλη	Νερό
Συστατικό j	Νερό [31]	[BMIM][Br]	[BMIM][Br]	[BMIM][Br]	[BMIM][Br]
$\Delta g_{ij}/R$ (K)	-34.59	1 089.56	2 361.08	-2 322.60	-2 930.74
$\Delta g_{ji}/R$ (K)	621.73	-961.22	-1 146.10	-228.40	-220.07
Συστατικό i		Αιθανόλη	Νερό	Αιθανόλη	Νερό
Συστατικό j		[EMIM][Br]	[EMIM][Br]	[EMIM][Br]	[EMIM][Br]
$\Delta g_{ij}/R$ (K)		1 928.00	2 195.68	1 971.72	2 788.28
$\Delta g_{ji}/R$ (K)		-1 152.35	-1 240.57	-1 080.38	-1 175.35

Με την ίδια λογική παρουσιάζονται τα αντίστοιχα σφάλματα για τον έλεγχο της ικανότητας υπολογισμού των πειραματικών σημείων από το μοντέλο.

Πίνακας 5.12: Σφάλματα για το μοντέλο NRTL με συνδιαλύτη [BMIM][Br].

		Non ideal				Ideal			
p (mbar)	w ₃	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ x 1000	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ x 1000	% $\Delta a_{12,av}$
1013.3	5%	0.05	0.02%	2.12	1.81%	0.10	0.03%	0.81	0.98%
	10%	0.28	0.08%	1.73	1.28%	0.28	0.08%	1.17	1.02%
	15%	0.45	0.13%	2.32	2.04%	0.33	0.09%	2.06	1.98%
666	5%	0.16	0.05%	1.14	1.29%	0.13	0.04%	0.89	1.04%
	10%	0.06	0.02%	1.22	1.33%	0.04	0.01%	1.80	1.96%
	15%	0.14	0.04%	2.17	2.63%	0.21	0.06%	3.30	4.05%

Πίνακας 5.13: Σφάλματα για το μοντέλο NRTL με συνδιαλύτη [EMIM][Br].

		Non ideal				Ideal			
p (mbar)	w ₃	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\frac{\Delta y_{1,av}}{\times 1000}$	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\frac{\Delta y_{1,av}}{\times 1000}$	% $\Delta a_{12,av}$
1013.3	5%	0.03	0.01%	1.23	1.09%	0.05	0.01%	1.08	0.91%
	10%	0.24	0.07%	1.25	1.19%	0.20	0.06%	0.95	0.95%
	15%	0.44	0.13%	2.36	2.24%	0.24	0.07%	2.41	2.26%
666	5%	0.18	0.05%	2.13	2.43%	0.14	0.04%	1.69	1.95%
	10%	0.08	0.02%	2.46	2.87%	0.14	0.04%	2.56	2.97%
	15%	0.09	0.03%	2.16	2.23%	0.15	0.04%	2.61	2.66%

Πίνακας 5.14: Μέσα συνολικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL.

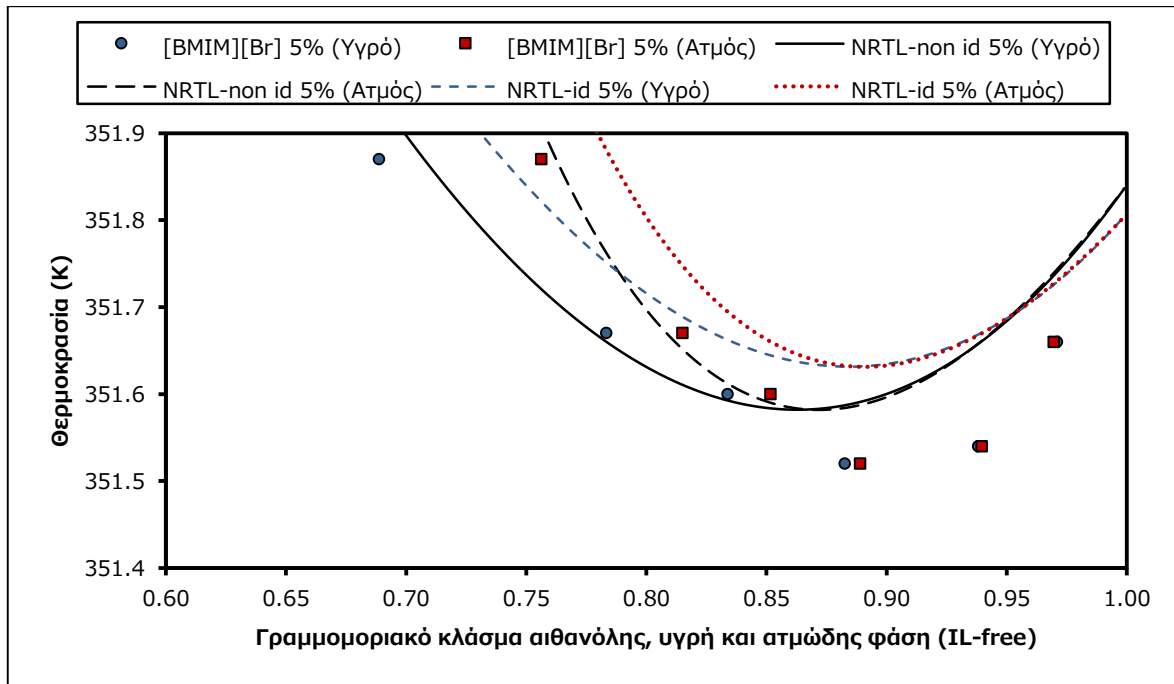
		Non ideal				Ideal			
Ιοντικό υγρό		ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\frac{\Delta y_{1,av}}{\times 1000}$	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\frac{\Delta y_{1,av}}{\times 1000}$	% $\Delta a_{12,av}$
[BMIM][Br]		0.19	0.05%	1.78	1.73%	0.18	0.05%	1.67	1.84%
[EMIM][Br]		0.18	0.05%	1.93	2.01%	0.15	0.04%	1.88	1.95%

Τα σφάλματα του μοντέλου είναι παρόμοια με εκείνα της UNIQUAC. Με εξαίρεση τη μη ιδανική θεώρηση του [EMIM][Br], τα υπόλοιπα συνολικά σφάλματα είναι μικρότερα από τη UNIQUAC. Μάλιστα, η ιδανική εξίσωση ισορροπίας με χρήση NRTL δίνει μικρότερα σφάλματα στο ίδιο ιοντικό υγρό, και αποτελεί τη μοναδική περίπτωση από εκείνες που εξετάστηκαν και στα δύο μοντέλα. Οι θερμοκρασίες παραμένουν γενικά σε αποκλίσεις γύρω στα 0.2 K. Τα γραμμομοριακά κλάσματα προσεγγίζονται με σφάλμα 0.003 περίπου και χαμηλότερα και για το λόγο αυτό οι σχετικές πτητικότητες έχουν αντίστοιχα αποδεκτά σφάλματα. Το [BMIM][Br] παρουσιάζει ελάχιστα μικρότερα σφάλματα από το [EMIM][Br].

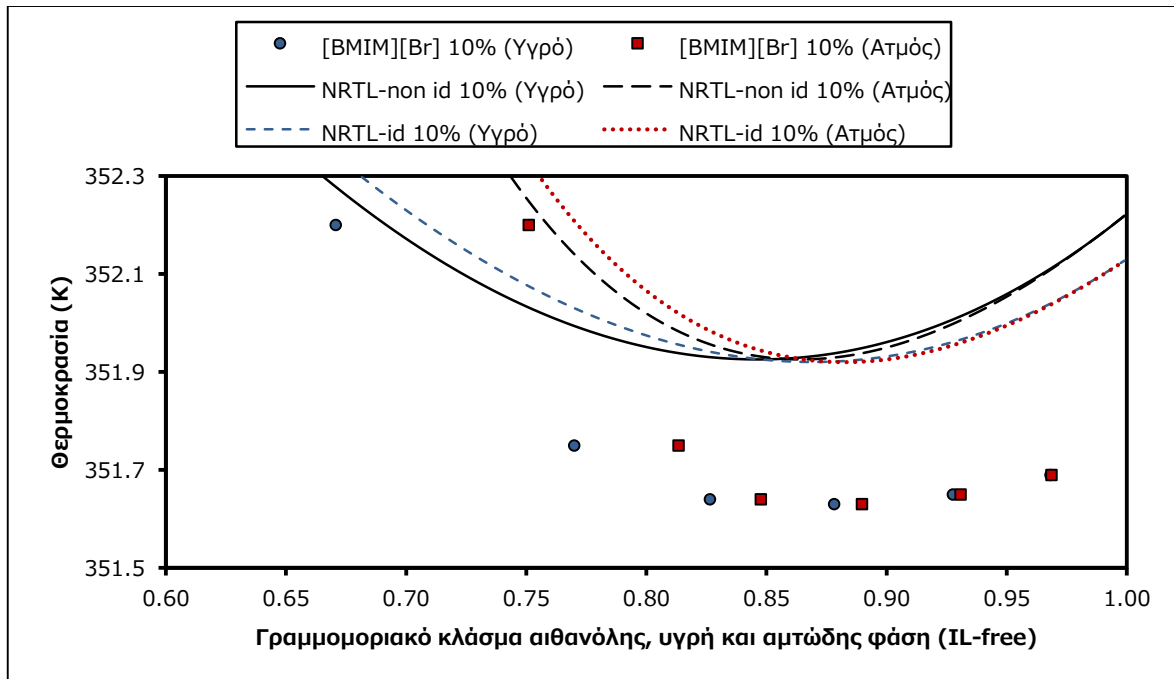
Η σύγκριση μη ιδανικής-ιδανικής εξίσωσης ισορροπίας με τη χρήση των μοντέλων ως προς τα μικρότερα σφάλματα αναδεικνύει καλύτερες προσεγγίσεις για το [BMIM][Br] τη NRTL-non ideal και για το [EMIM][Br] την NRTL-ideal. Τα σφάλματα είναι ωστόσο σε πολύ κοντινές τιμές και οι καλύτερες προσεγγίσεις αναφέρονται καθαρά σε θέμα μικρότερου αριθμητικού σφάλματος. Αυτό δε σημαίνει απαραίτητα και σημαντική βελτίωση σε περίπτωση που προτιμηθούν σε σχέση με άλλη προσέγγιση ή μοντέλο.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν αντίστοιχα και για τη UNIQUAC ώστε να παρουσιαστούν οι καμπύλες μιας ενδεικτικής συμπεριφοράς των μοντέλων με σταθερή αναλογία ιοντικού υγρού. Οι τιμές αυτές λαμβάνονται από τον πίνακα μέσω συγκεντρώσεων ιοντικού υγρού από τα πειραματικά σημεία (**Πίνακας 5.2**).

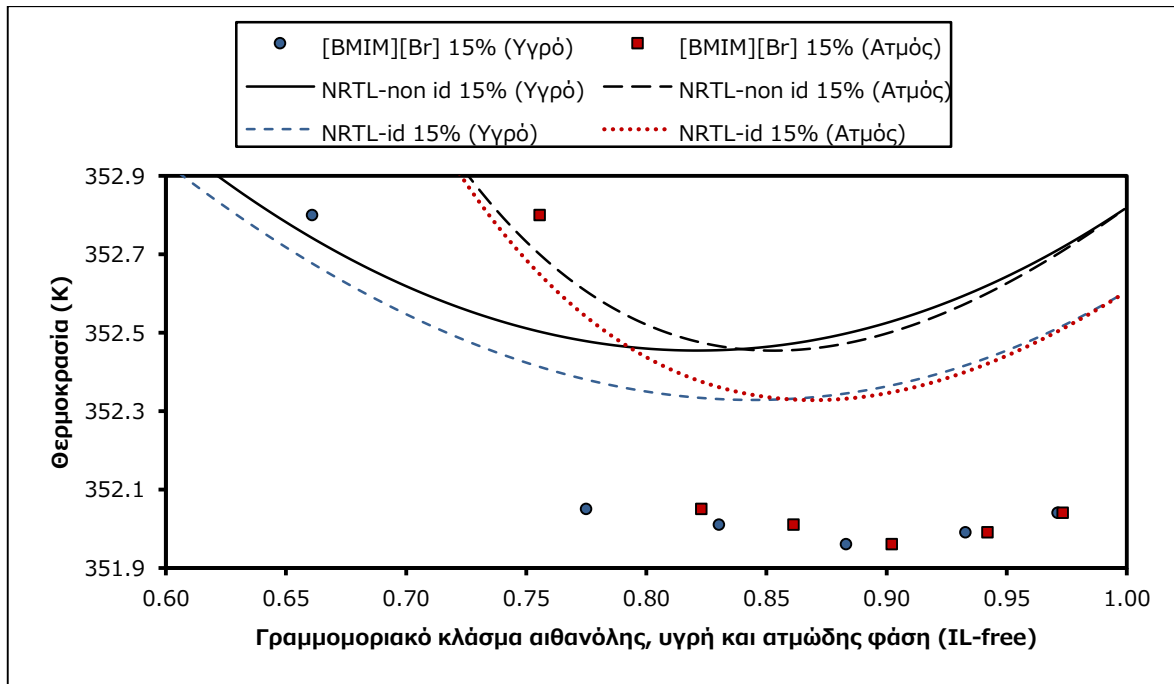
5.3.1 Διαγράμματα [BMIM][Br] – 1013.3 mbar



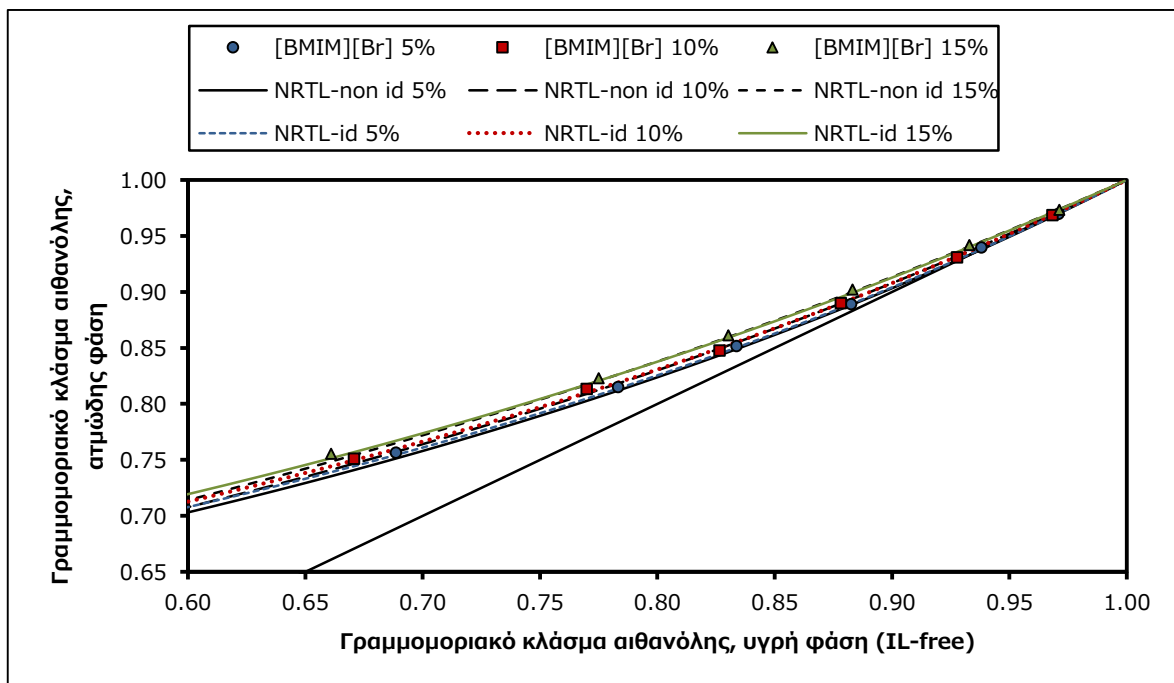
Διάγραμμα 5.21: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 1013.3 mbar.



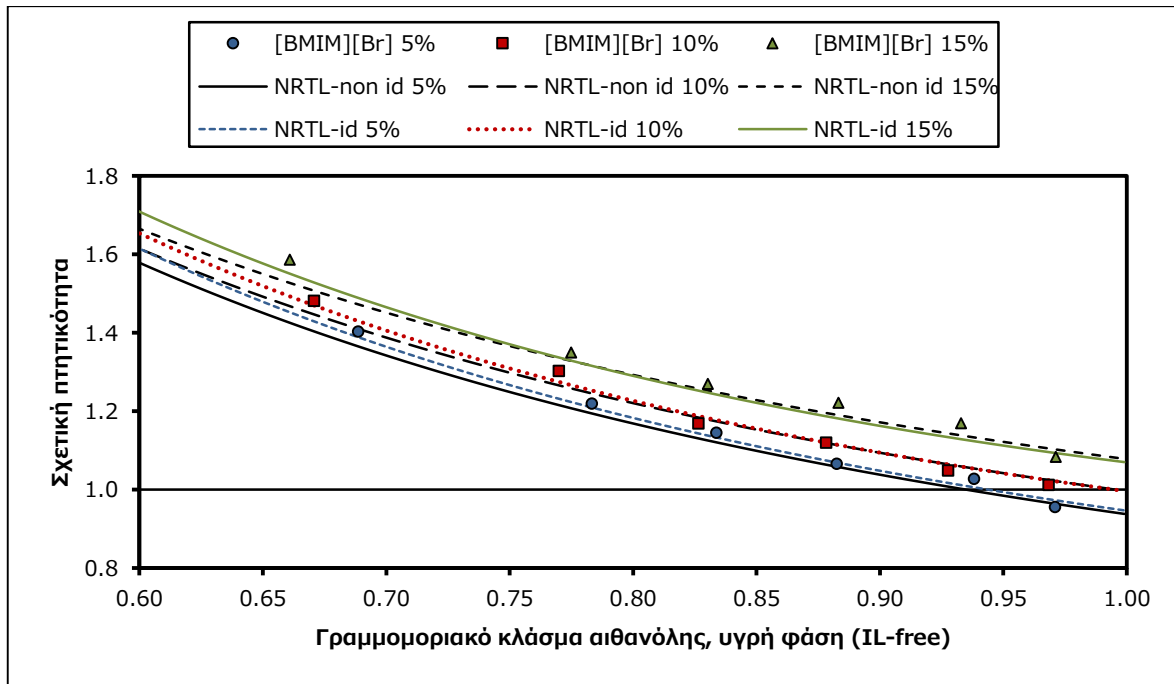
Διάγραμμα 5.22: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 5.23: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 1013.3 mbar.

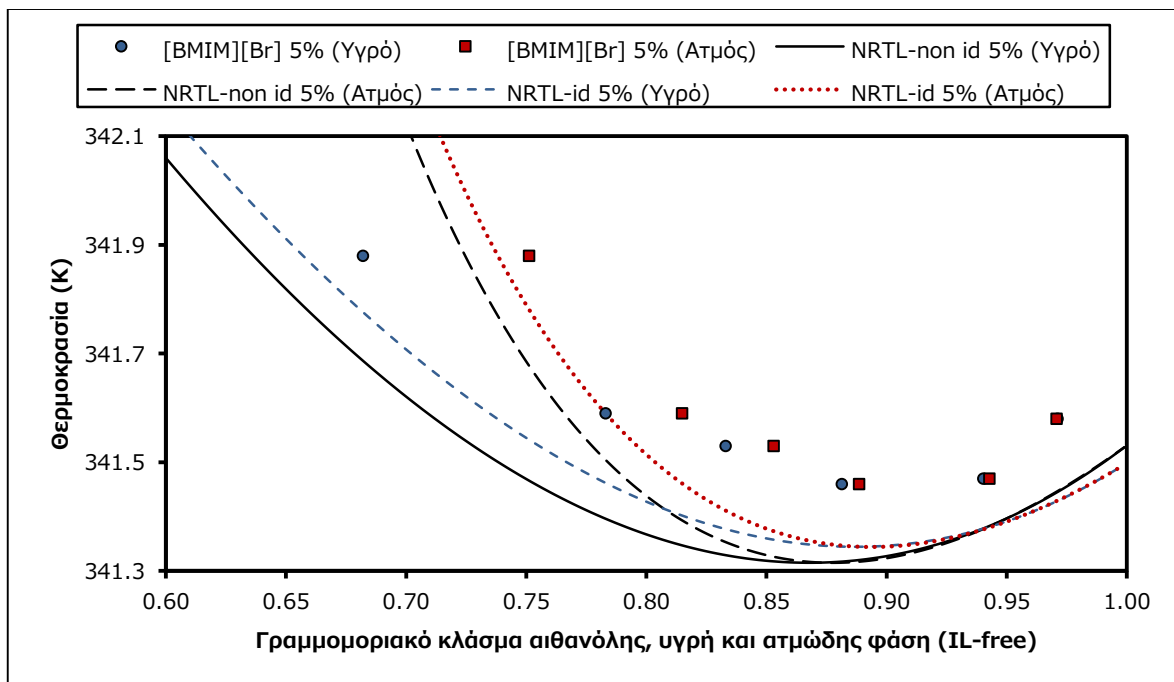


Διάγραμμα 5.24: Διάγραμμα γ - x τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

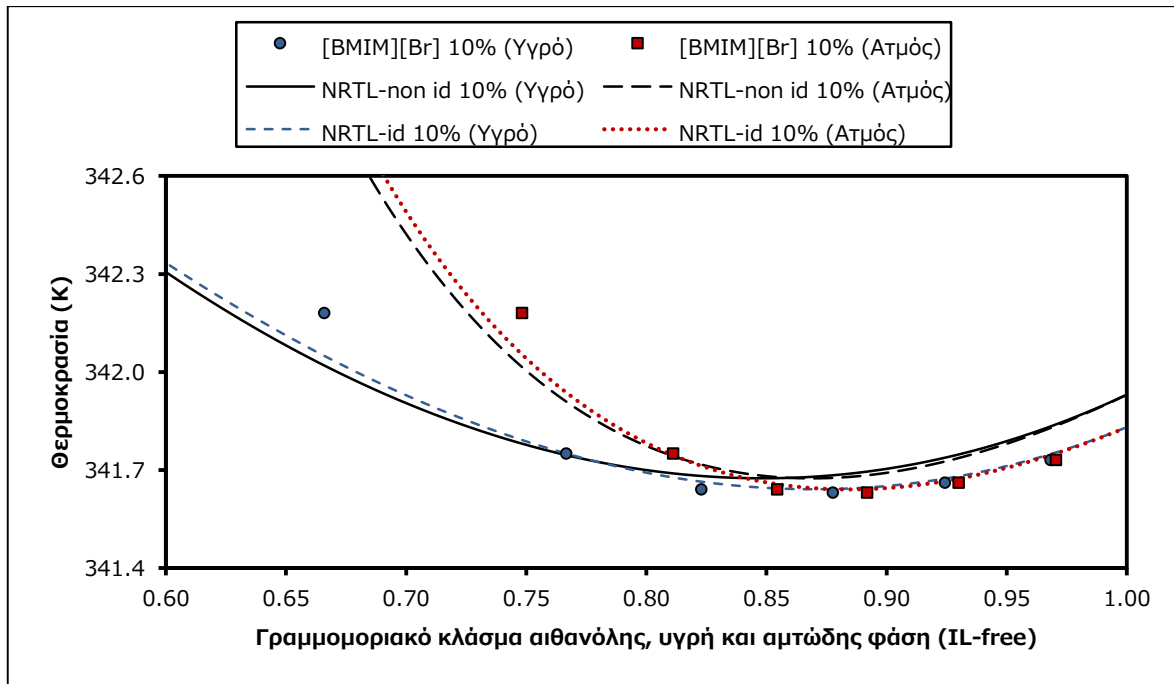


Διάγραμμα 5.25: Σχετική πιητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

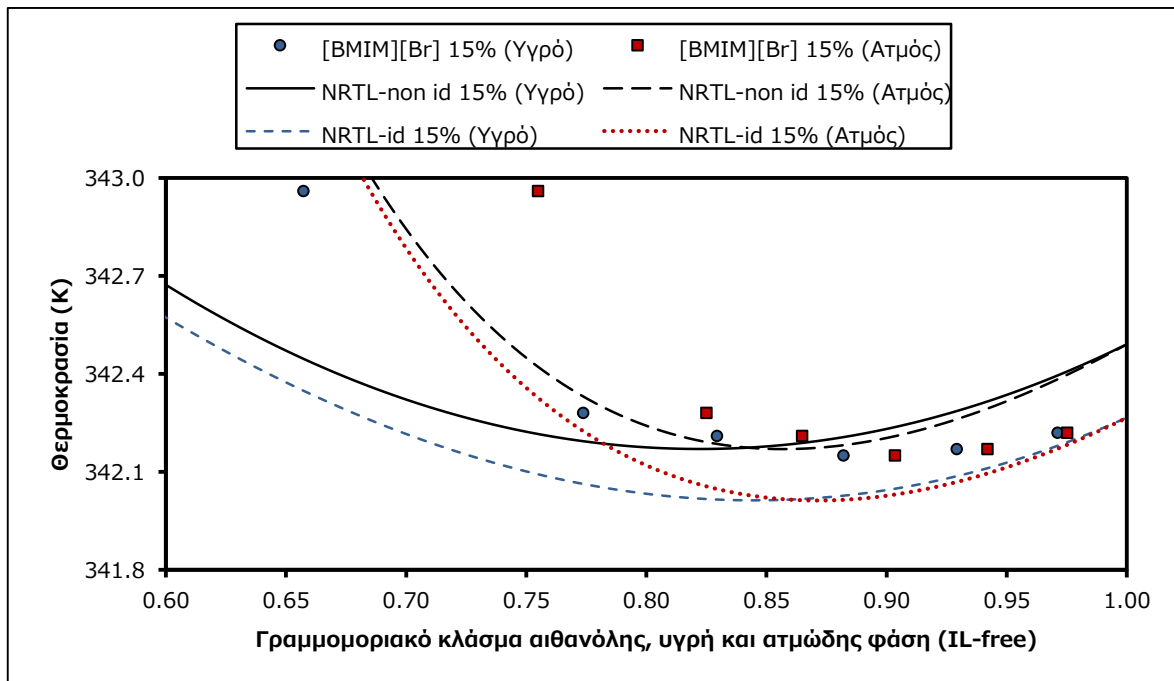
5.3.2 Διαγράμματα [BMIM][Br] – 666 mbar



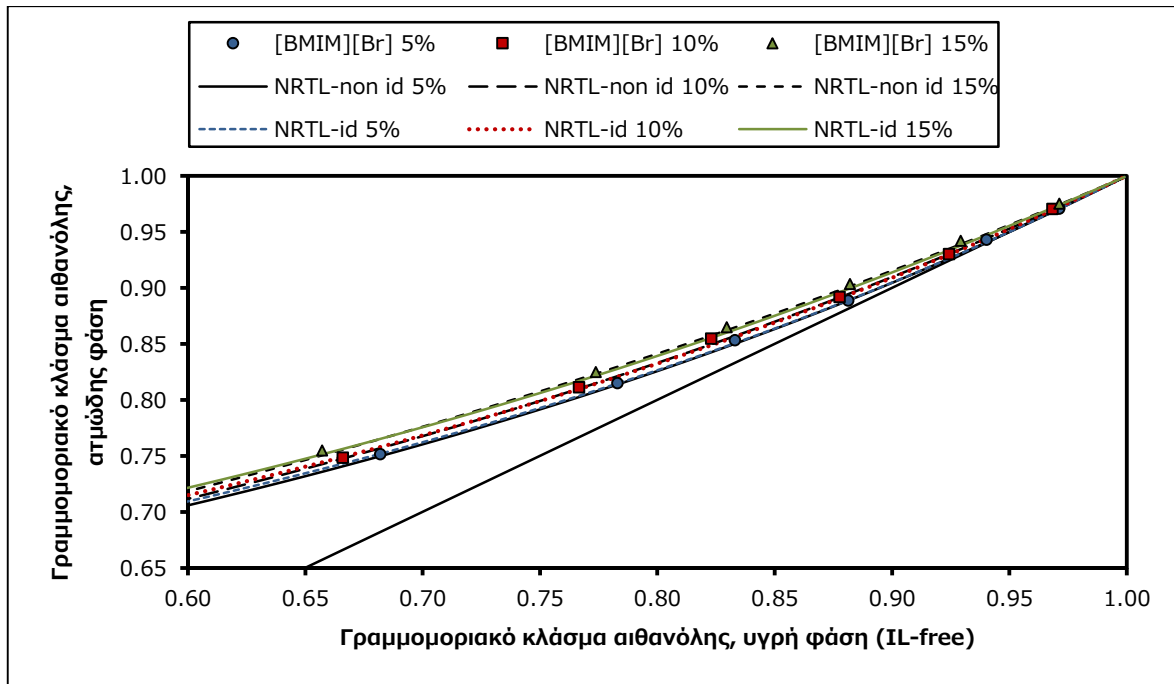
Διάγραμμα 5.26: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 666 mbar.



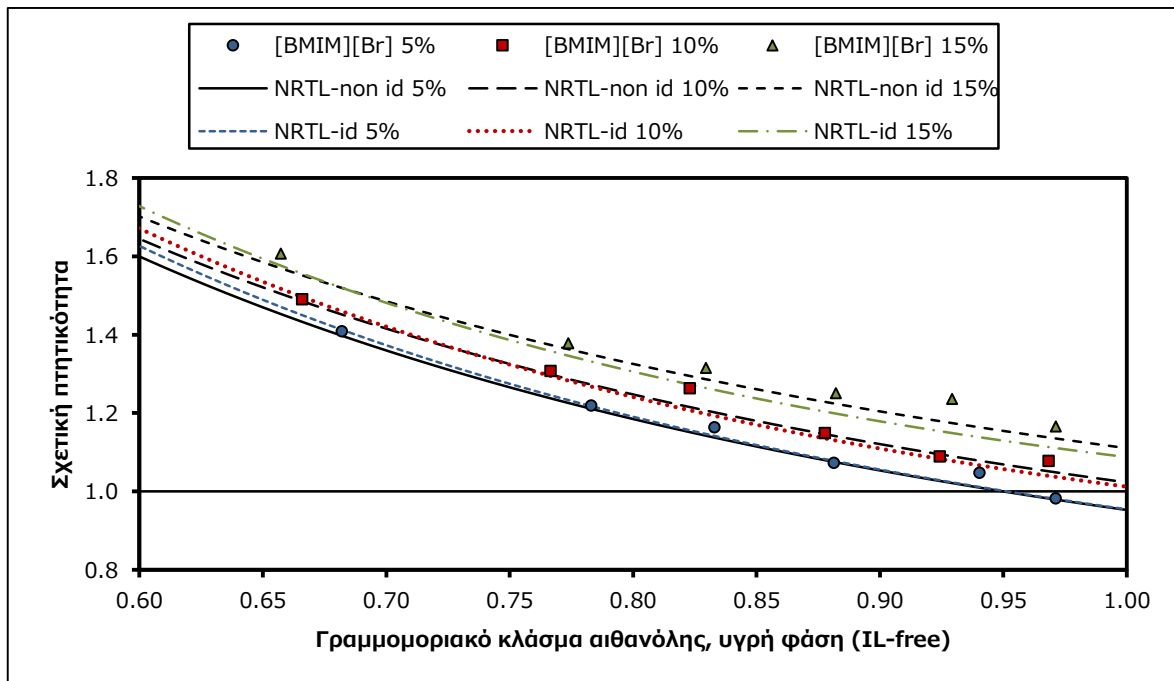
Διάγραμμα 5.27: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.28: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 666 mbar.

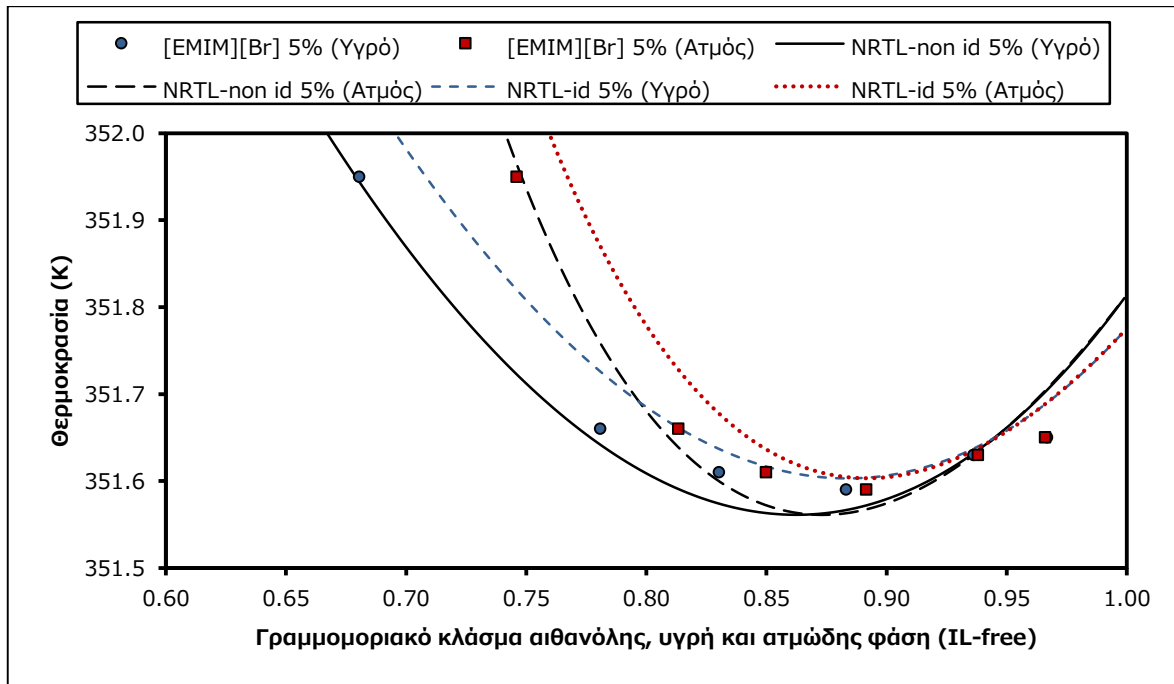


Διάγραμμα 5.29: Διάγραμμα γ-χ τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.

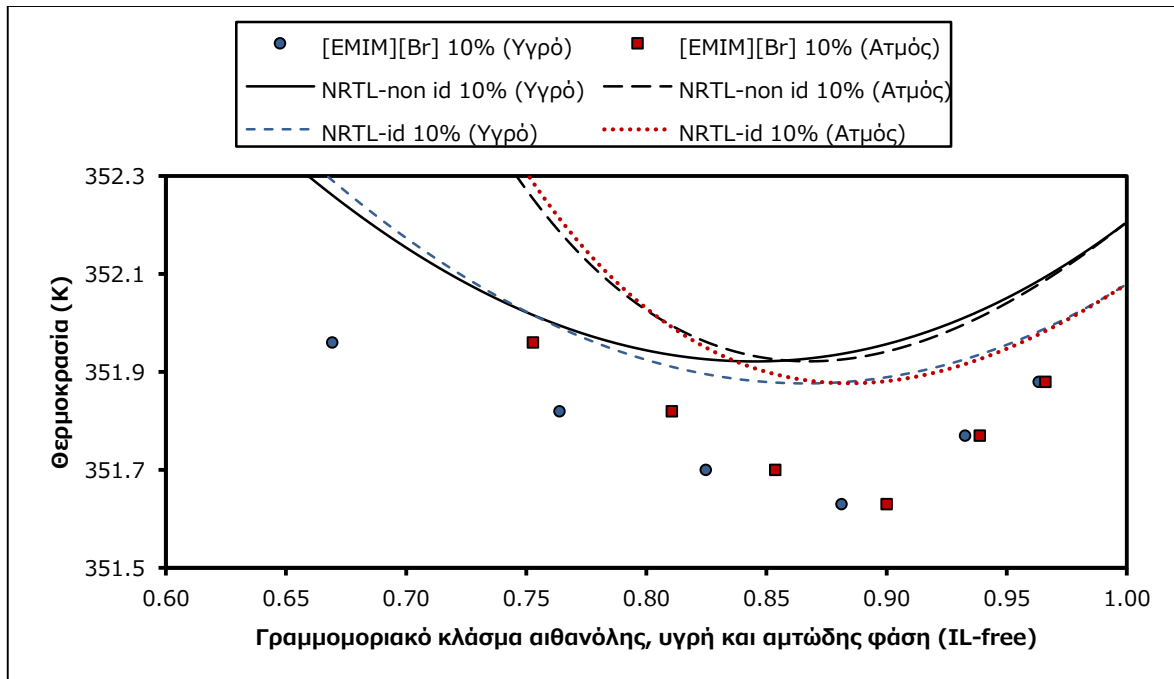


Διάγραμμα 5.30: Σχετική πητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[BMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.

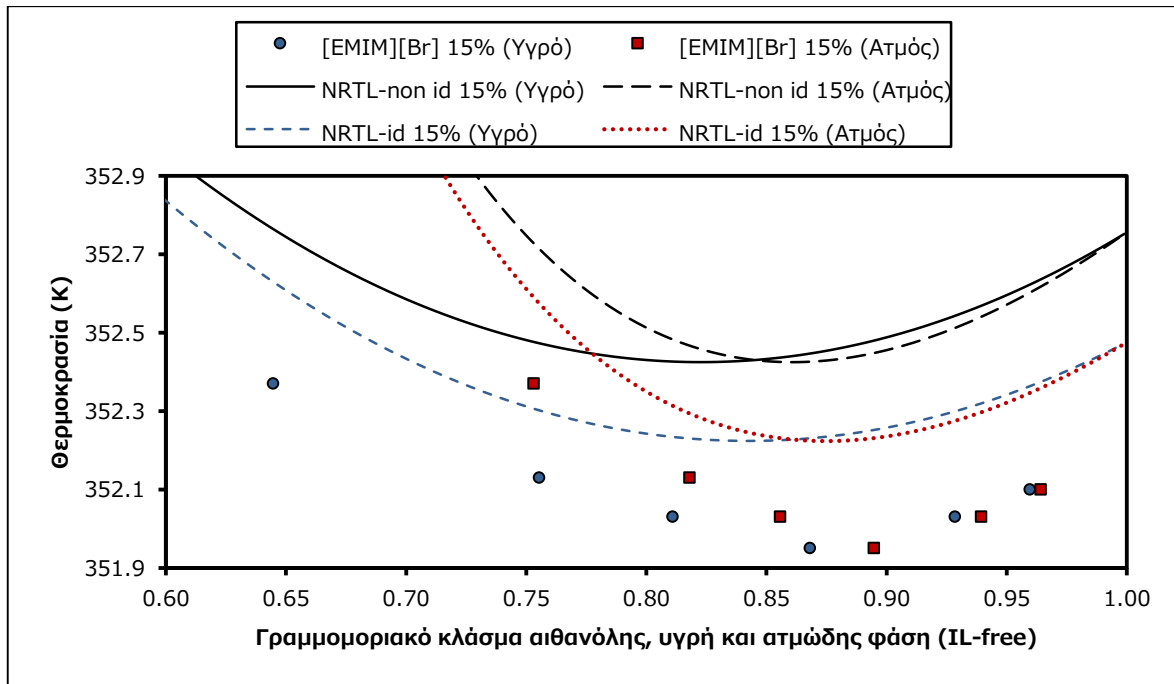
5.3.3 Διαγράμματα [EMIM][Br] – 1013.3 mbar



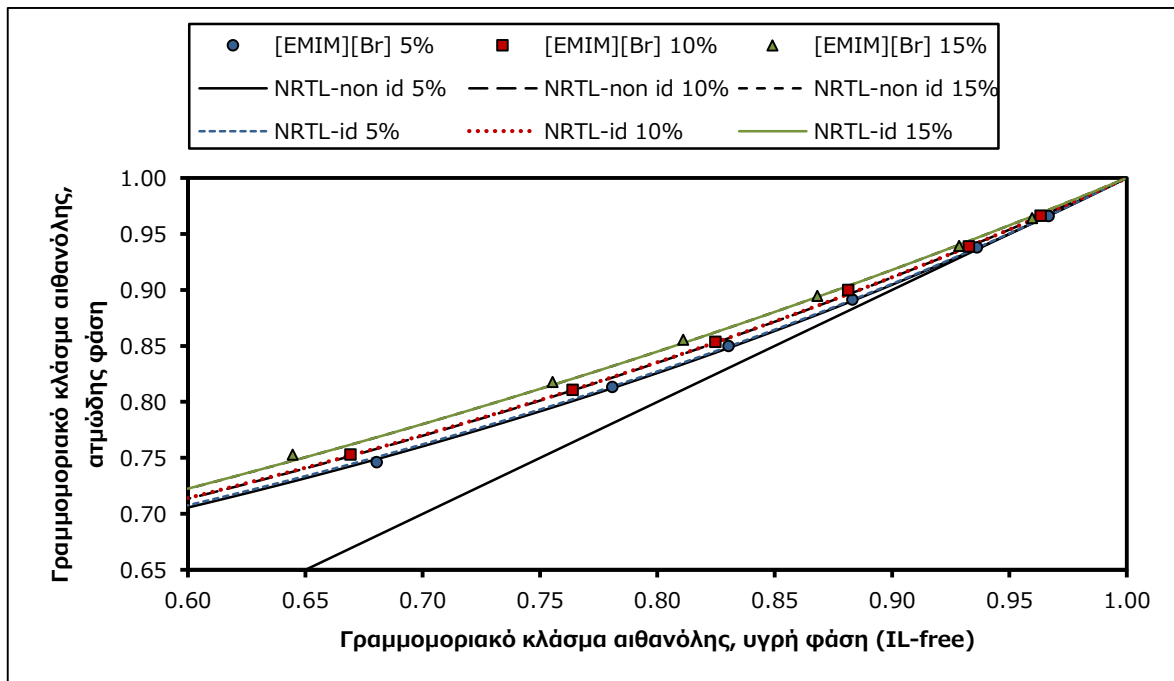
Διάγραμμα 5.31: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 1013.3 mbar.



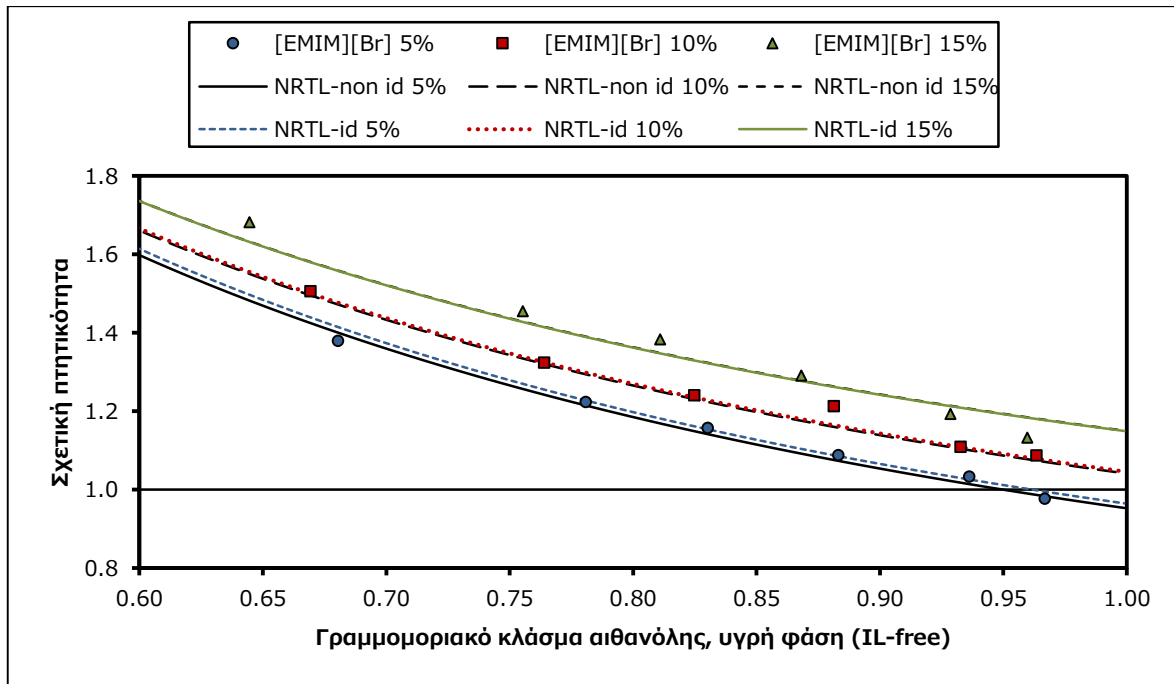
Διάγραμμα 5.32: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 1013.3 mbar.



Διάγραμμα 5.33: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 1013.3 mbar.

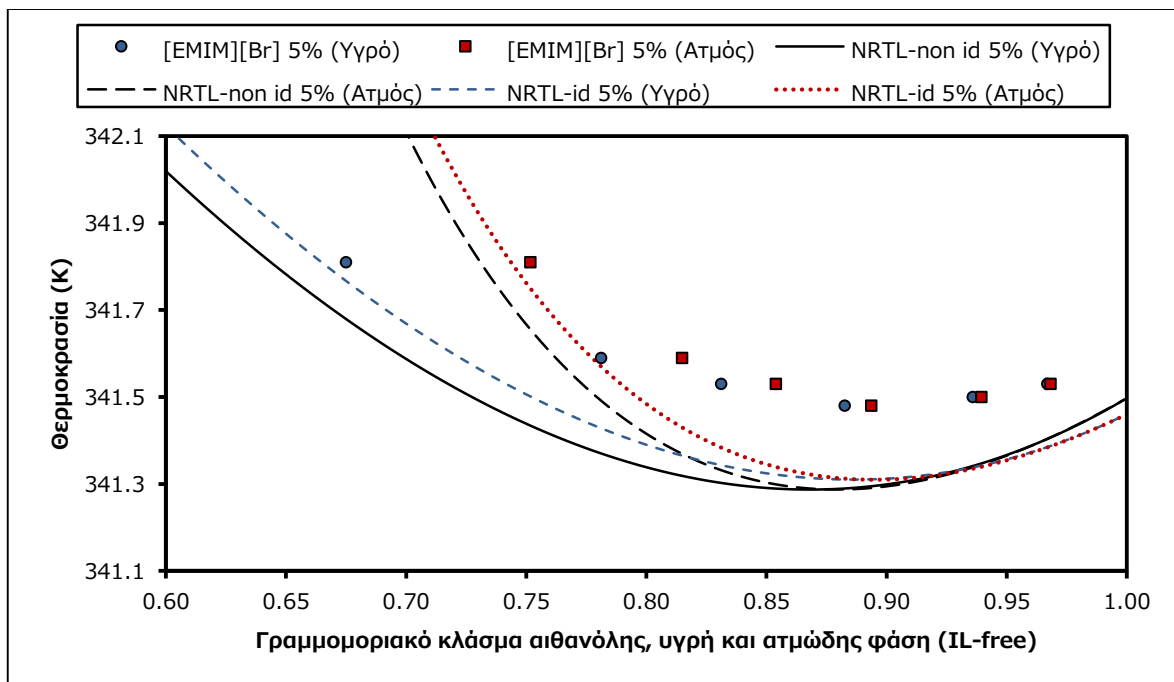


Διάγραμμα 5.34: Διάγραμμα γ - x τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

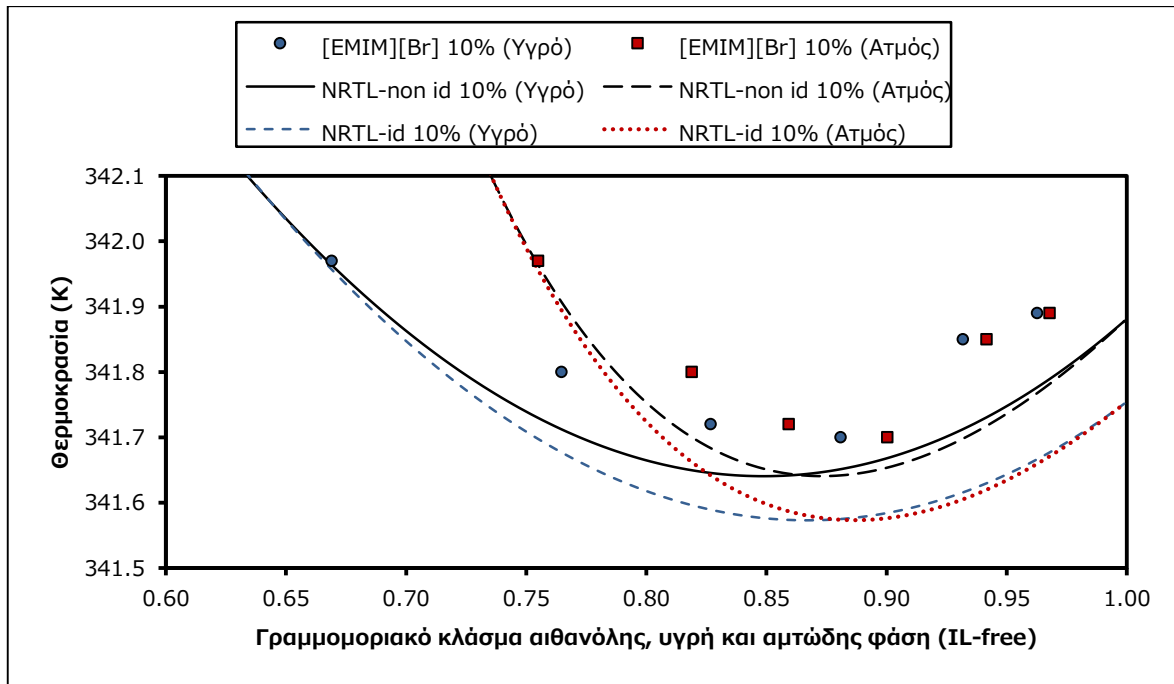


Διάγραμμα 5.35: Σχετική πιητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 1013.3 mbar.

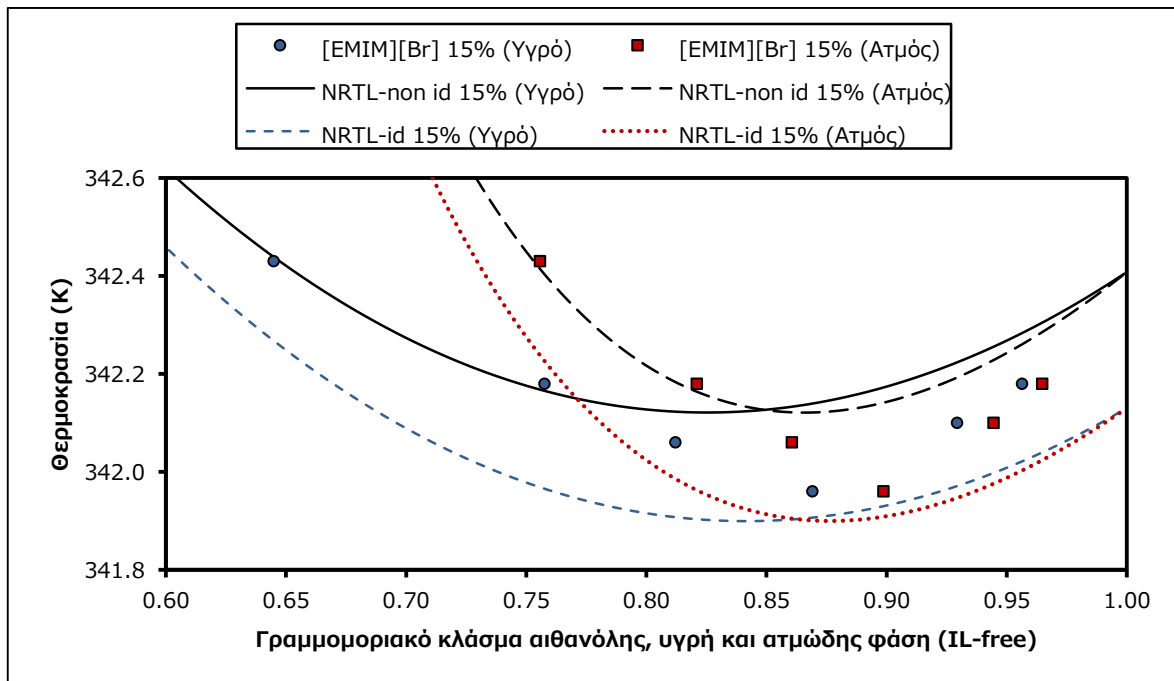
5.3.4 Διαγράμματα [EMIM][Br] – 666 mbar



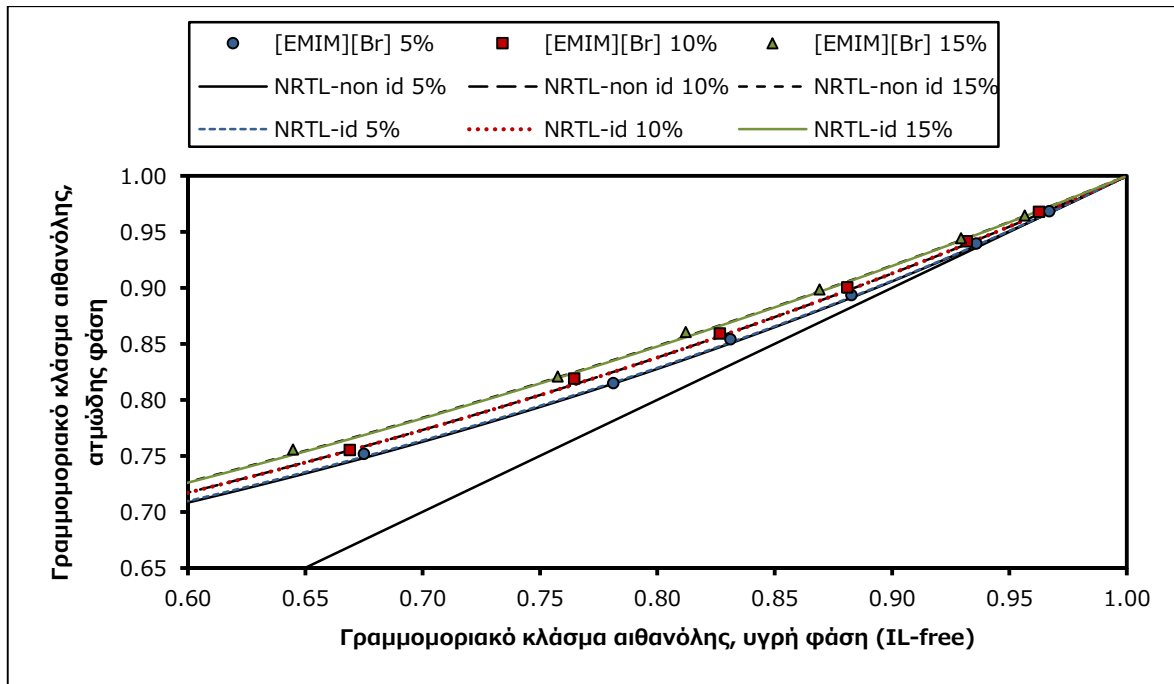
Διάγραμμα 5.36: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 5% w/w και 666 mbar.



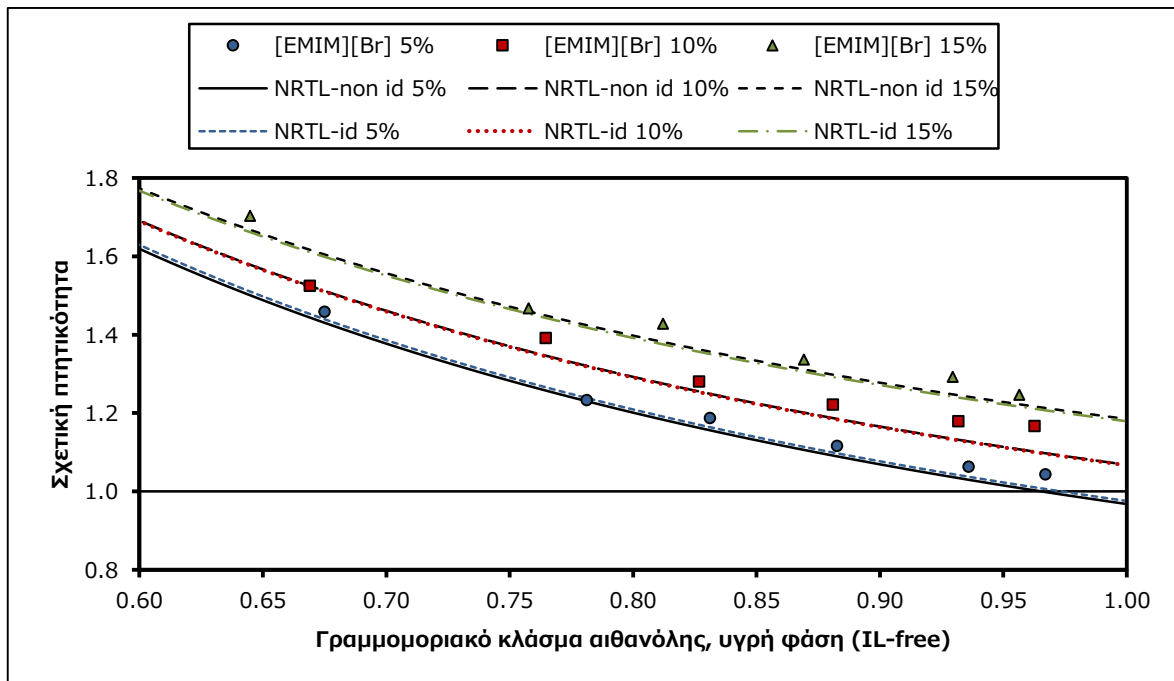
Διάγραμμα 5.37: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 10% w/w και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.38: Μεταβολή θερμοκρασίας τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέση συγκέντρωση ιοντικού υγρού της σειράς 15% w/w και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.39: Διάγραμμα γ-χ τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.



Διάγραμμα 5.40: Σχετική πτητικότητα στο τριαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού/[EMIM][Br] με χρήση της NRTL για μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού των τριών σειρών και 666 mbar.

5.4 Πρόβλεψη συμπεριφοράς τριαδικού συστήματος

5.4.1 Υπολογισμός αζεotropικής σύστασης αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού

Χρησιμοποιώντας τις αναλυτικές σχέσεις για τις εκφράσεις των συντελεστών ενεργότητας εφόσον προσδιορίστηκαν οι παράμετροι, είναι δυνατή η εκτίμηση των αζεotropικών σημείων που παρουσιάζει το σύστημα αιθανόλης/νερού συναρτήσει της περιεκτικότητας ιοντικού υγρού. Το σύστημα που περιλαμβάνει τις απαιτούμενες εξισώσεις που περιγράφουν το αζέοτροπο είναι:

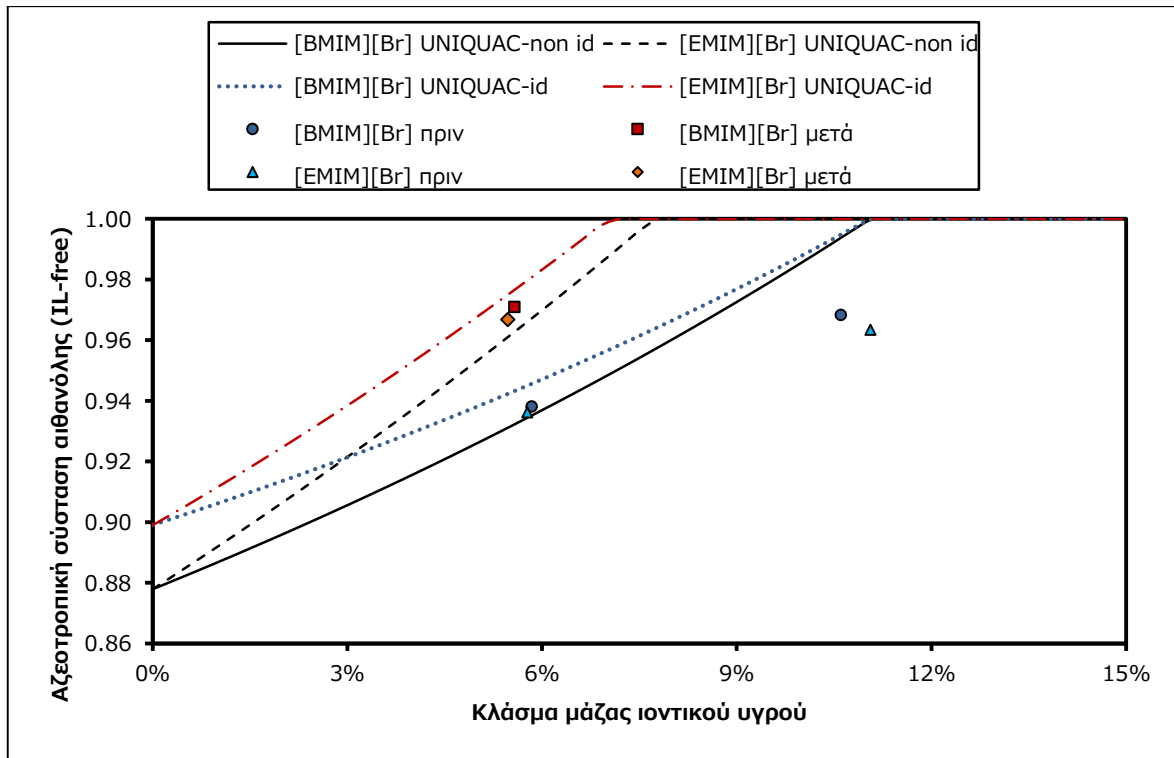
$$\left\{ \begin{array}{l} y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{pF_1} \\ \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{pF_1} + \frac{x_2 \gamma_2 p_2^s}{pF_2} = 1 \\ \frac{y_1}{x_1} = \frac{1 - y_1}{x_2} \\ w_3 = \frac{(1 - x_1 - x_2)M_3}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + (1 - x_1 - x_2)M_3} \end{array} \right. \quad (\Sigma-2)$$

Αντίστοιχα, για την ιδανική προσέγγιση τα F_i τίθενται ίσα με τη μονάδα.

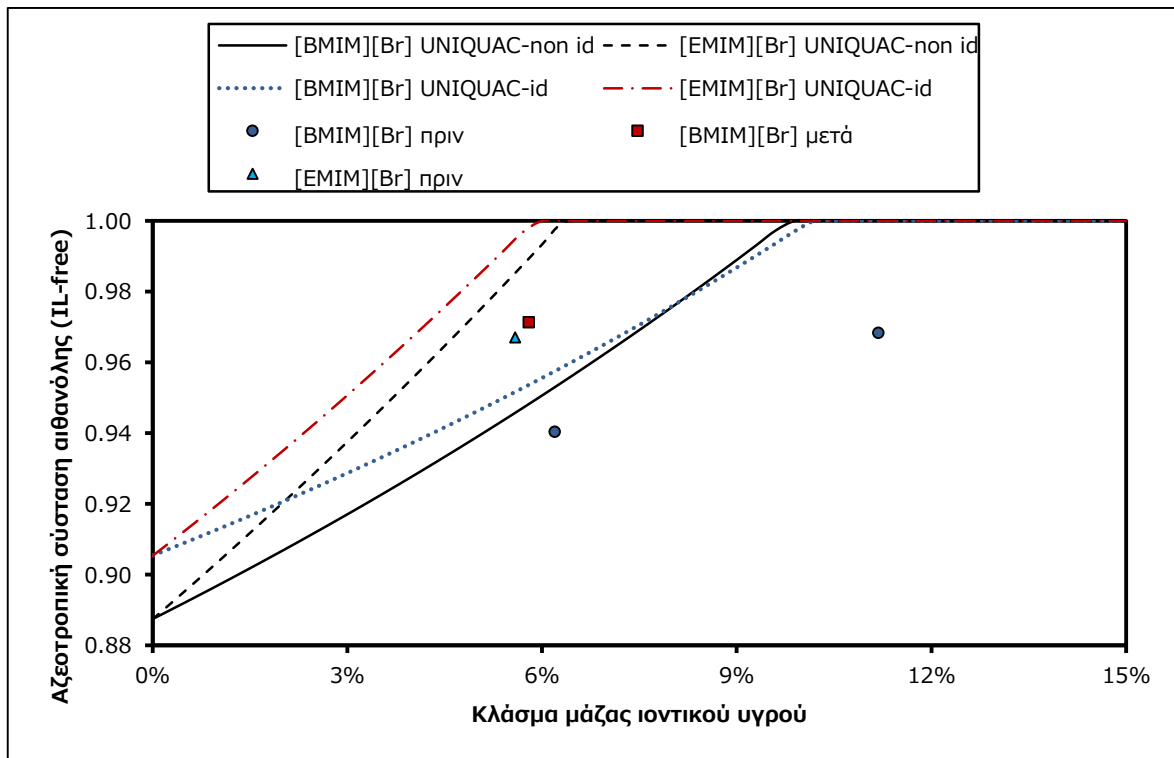
Πίνακας 5.15: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του συστήματος (Σ-2).

Δεδομένα εισόδου	Δεδομένα εξόδου
	T
w_3	x_1
p	x_2
	y_1

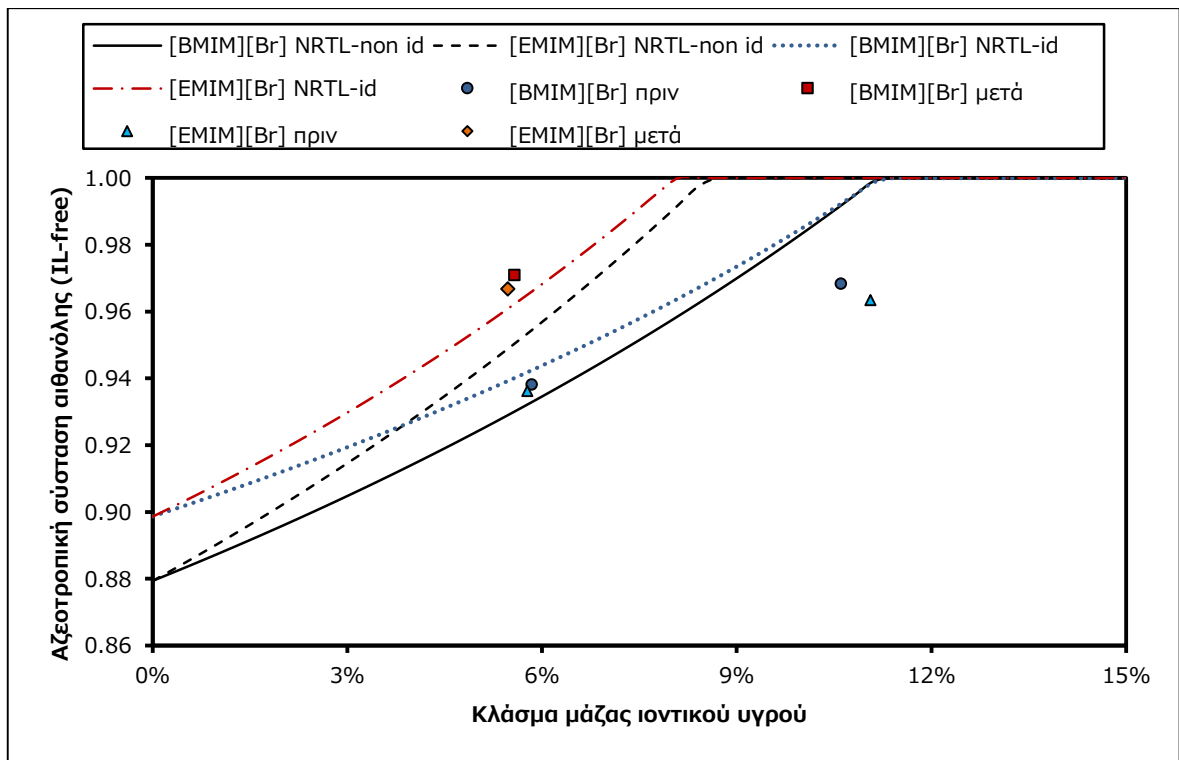
Στα παρακάτω διαγράμματα εκτός της μεταβολής του αζεotropικού σημείου έχουν παρατεθεί και τα πειραματικά σημεία που μετρήθηκαν πριν και μετά το αζέοτροπο. Τα πειραματικά σημεία πριν από το αζέοτροπο ($\alpha_{12} > 1$) αναμένεται να βρίσκονται κάτω από τις καμπύλες (μικρότερο γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης από την αζεotropική σύσταση) ενώ τα σημεία μετά το αζέοτροπο ($\alpha_{12} < 1$) πάνω από αυτή. Σημειώνεται ότι τα πειραματικά σημεία δεν είναι πειραματικά αζεotropικά σημεία, δεν πρέπει συνεπώς να βρίσκονται ακριβώς πάνω στις καμπύλες.



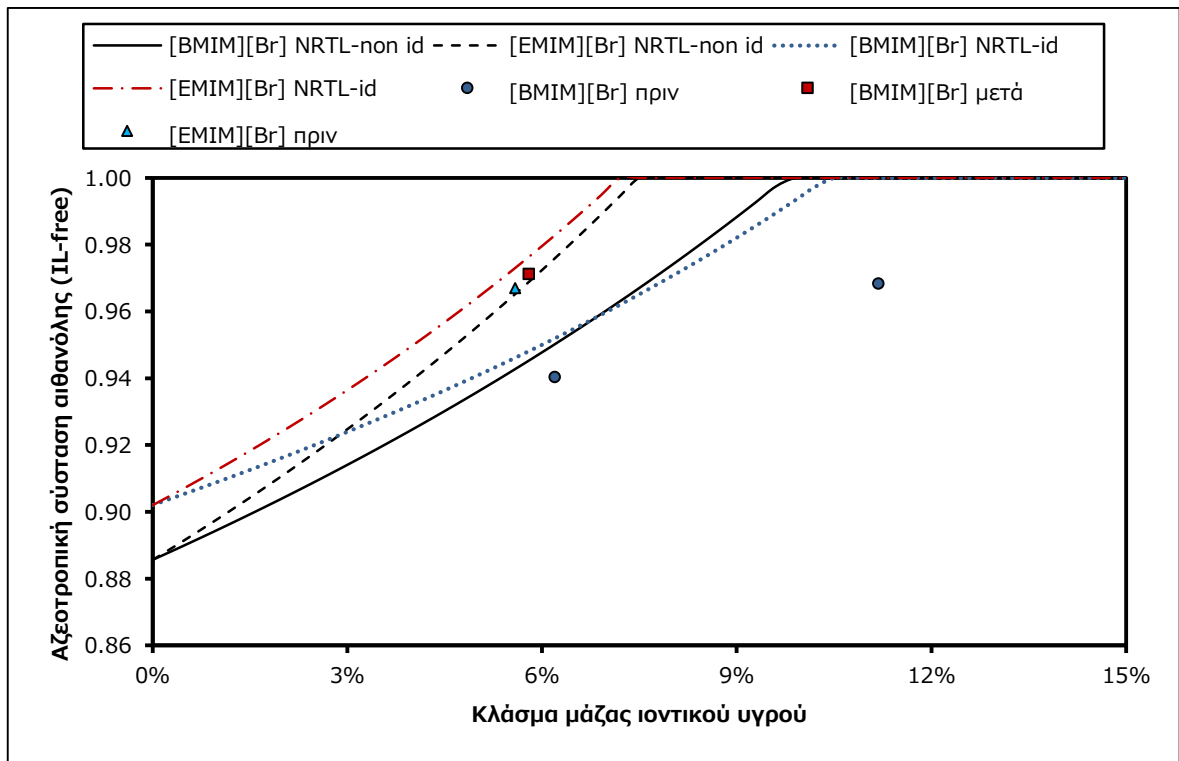
Διάγραμμα 5.41: Αζεωτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 1013.3 mbar με χρήση της UNIQUAC.



Διάγραμμα 5.42: Αζεωτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 666 mbar με χρήση της UNIQUAC.



Διάγραμμα 5.43: Αζεωτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 1013.3 mbar με χρήση της NRTL.



Διάγραμμα 5.44: Αζεωτροπική σύσταση αιθανόλης (IL-free) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιοντικού υγρού σε 666 mbar με χρήση της NRTL.

Η αζεοτροπική σύσταση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού, ενώ μετά από κάποια συγκέντρωση σταθεροποιούνται σε $x_{1,IL-free}=1$. Αυτό δηλώνει τη διάσπαση του αζεότροπου. Εξίσου αναμενόμενη είναι η σειρά με την οποία φτάνουν αυτή τη σταθερή τιμή: πρώτο είναι το [EMIM][Br] το οποίο έχει διαπιστωθεί και πειραματικά πως έχει διευκολύνει περισσότερο το διαχωρισμό και έπειτα το [BMIM][Br]. Επίσης, αύξηση της αζεοτροπικής σύστασης σημειώνεται και με τη μείωση της πίεσης. Η θεώρηση ideal φαίνεται να κάνει υπερεκτίμηση του αζεοτροπικού σημείου σε σχέση με τη non ideal. Η συμπεριφορά αυτή αντιστρέφεται σε μια ενδιάμεση συγκέντρωση ιοντικού υγρού μόνο σε πίεση 666 mbar για το [BMIM][Br] και στα δύο μοντέλα.

Οι υπολογισμοί των μοντέλων που έρχονται σε αντίθεση με τα πειραματικά σημεία είναι:

- [BMIM][Br]

1. UNIQUAC-non ideal: 5.84% w/w και 1013.3 mbar πριν το αζεότροπο – υπολογίζεται μετά
2. NRTL-non ideal: 5.84% w/w και 1013.3 mbar πριν το αζεότροπο – υπολογίζεται μετά

- [EMIM][Br]

1. UNIQUAC-ideal: 5.47% w/w και 1013.3 mbar μετά το αζεότροπο – υπολογίζεται πριν
2. NRTL-non ideal: 5.59% w/w και 666 mbar πριν το αζεότροπο – υπολογίζεται μετά

5.4.2 Υπολογισμός ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού υγρού για τη διάσπαση του αζεότροπου

Τα μοντέλα συντελεστών ενεργότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της ελάχιστης περιεκτικότητας ιοντικού υγρού που απαιτείται στο σύστημα ώστε να μην παρουσιάζει αζεοτροπικό σημείο. Η συνθήκη για την επίλυση είναι "σχετική πτητικότητα ίση με τη μονάδα σε πολύ υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης". Με άλλα λόγια, το αζεοτροπικό σημείο μεταφέρεται σε αναλογία αιθανόλης (IL-free) σχεδόν ίση με τη μονάδα. Οι εξισώσεις που πρέπει να ισχύουν είναι η σχέση (3.15) για την αιθανόλη και το νερό καθώς και:

$$a_{12} = \frac{y_1}{x_1} = 1 \quad (5.7)$$

$$\frac{y_2}{x_2}$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (5.8)$$

Από αυτές προκύπτει το παρακάτω σύστημα εξισώσεων του οποίου λύση αποτελούν η θερμοκρασία του συστήματος και τα γραμμομοριακά κλάσματα αιθανόλης και νερού στην υγρή φάση για την ελάχιστη συγκέντρωση ιοντικού υγρού.

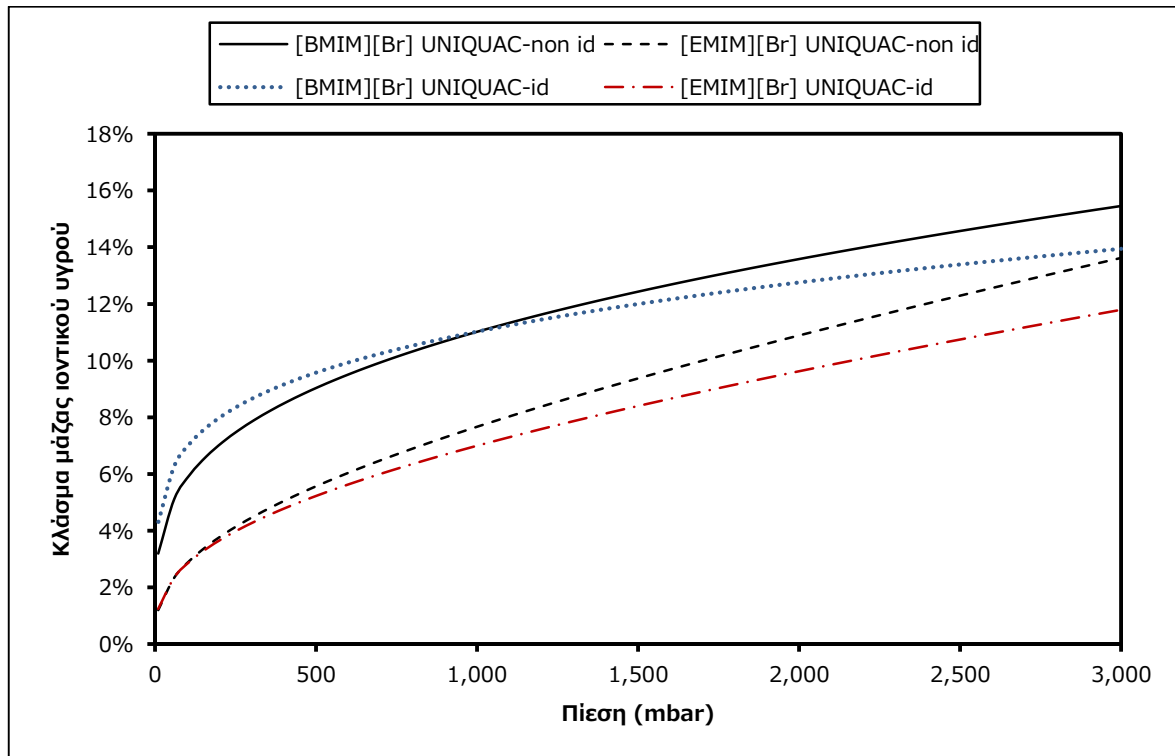
$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = \frac{y_1 \rho F_1}{Y_1 p_1^s} \\ x_2 = \frac{(1 - y_1) \rho F_2}{Y_2 p_2^s} \\ \frac{y_1}{x_1} = \frac{1 - y_1}{x_2} \end{array} \right. \quad (\Sigma-3)$$

Πίνακας 5.16: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του συστήματος (Σ-3).

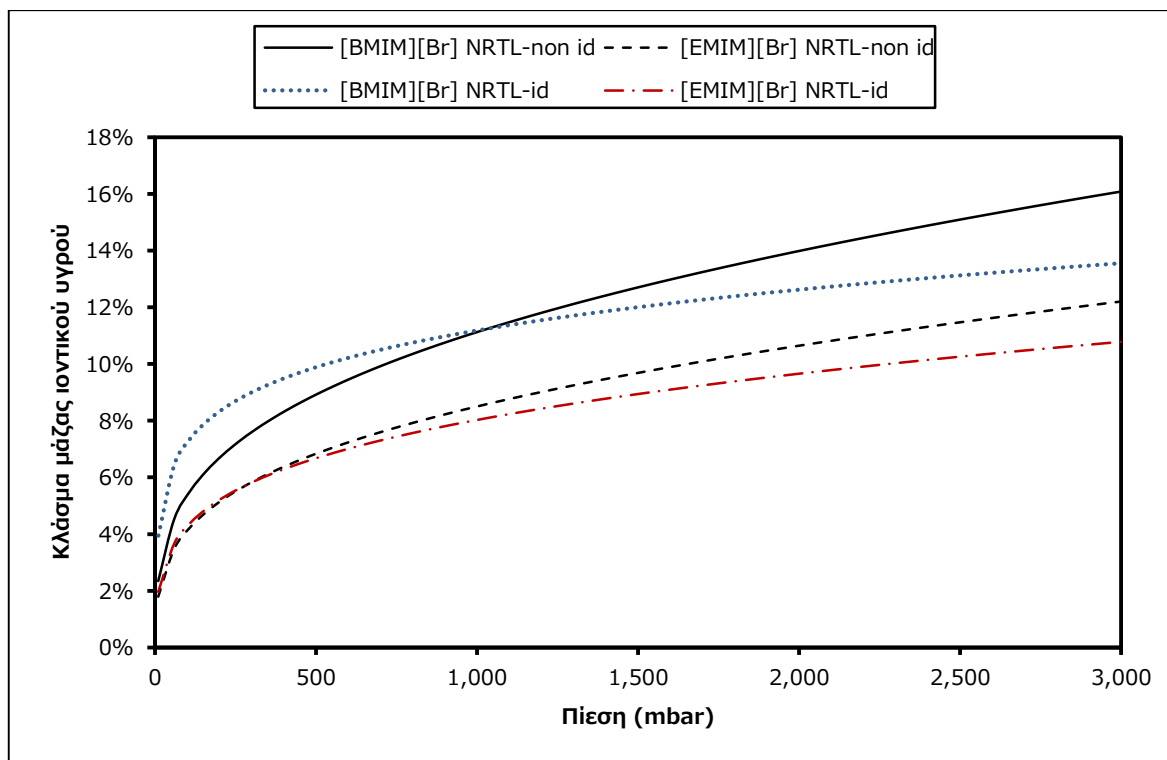
Δεδομένα εισόδου	Δεδομένα εξόδου
$y_1=0.999999$	T
ρ	x_1
	x_2

Πίνακας 5.17: Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού για τις πειραματικές πιέσεις.

p (mbar)	Non ideal		Ideal	
	[BMIM][Br] UNIQUAC	[BMIM][Br] NRTL	[BMIM][Br] UNIQUAC	[BMIM][Br] NRTL
1013.3	11.06%	11.17%	11.05%	11.20%
666	9.80%	9.77%	10.15%	10.40%
p (mbar)	[EMIM][Br]		[EMIM][Br]	
	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL
1013.3	7.72%	8.54%	7.04%	8.05%
666	6.34%	7.48%	5.88%	7.20%



Διάγραμμα 5.45: Ελάχιστη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού συναρτήσει της πίεσης με χρήση της UNIQUAC.



Διάγραμμα 5.46: Ελάχιστη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού συναρτήσει της πίεσης με χρήση της NRTL.

Όπως έχει αποδειχτεί και από τις πειραματικές μετρήσεις, τα μοντέλα επιβεβαιώνουν τη μεγαλύτερη ικανότητα του [EMIM][Br] να διευκολύνει το διαχωρισμό. Για την ίδια πίεση χρειάζεται μικρότερη περιεκτικότητα (άρα και ποσότητα) για τη διάσπαση του αζεότροπου από το λιγότερο υδρόφιλο [BMIM][Br]. Από την άλλη πλευρά, τα μοντέλα φαίνεται να έχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους, με τις μικρότερες για το [BMIM][Br]. Η μη ιδανική θεώρηση υπολογίζει μεγαλύτερες απαιτούμενες περιεκτικότητες για διάσπαση αζεότροπου σε μεγαλύτερες πιέσεις, ενώ η ιδανική θεώρηση για το [BMIM][Br] κάνει μια ελαφριά υπερεκτίμηση σε μικρές πιέσεις. Οι αποκλίσεις παρουσιάζουν ελάχιστο σε πίεση κοντά στην ατμοσφαιρική. Η ιδανική θεώρηση για το [EMIM][Br] δίνει χαμηλότερες τιμές σχεδόν σε όλο το εύρος των πιέσεων και οι αποκλίσεις αυξάνονται όσο αυξάνεται η πίεση (υποεκτίμηση ελάχιστης συγκέντρωσης IL).

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που υπολογίζουν τα μοντέλα για τις πειραματικές πιέσεις φαίνεται να δίνουν ρεαλιστικές τιμές, γεγονός που προκύπτει από τη σύγκριση με τα πειραματικά σημεία. Το [BMIM][Br] αναμένεται να σπάει το αζεότροπο σε συγκέντρωση λίγο μεγαλύτερη από 10.61% w/w (πρώτη πειραματική συγκέντρωση ιοντικού υγρού για απουσία αζεότροπου) ενώ η μικρότερη πίεση των 666 mbar με συγκέντρωση 11.18% w/w δεν εμφανίζει αζεότροπο. Το [EMIM][Br] σε 1013.3 mbar απαιτεί για τη διάσπαση του αζεότροπου συγκέντρωση μεγαλύτερη του 5.47% w/w (εμφάνιση αζεότροπου) και μικρότερη του 11.06% w/w (απουσία αζεότροπου). Για 666 mbar οι τιμές που υπολογίζονται πιθανώς υπερεκτιμούν την απαιτούμενη συγκέντρωση, καθώς ακόμα και για συγκέντρωση 5.59% w/w δεν εμφανίστηκε αζεότροπο.

Κεφάλαιο 6

Μελέτη ανάκτησης και βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών

Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζονται οι δυνατότητες ανάκτησης και βιοαποικοδόμησης των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιήθηκαν οι οποίες αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την κατανόηση των πλεονεκτημάτων ή των περιορισμών τους ως δυνητικοί βιομηχανικοί διαλύτες.

6.1 Μελέτη ανάκτησης ιοντικών υγρών

Στη βιομηχανία έχει μεγάλη σημασία η ικανότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης διαλυτών, ιδιαίτερα όταν η αξία αγοράς τους είναι σχετικά υψηλή. Στην περίπτωση που είναι δυνατή όμως η πλήρης ανάκτηση του διαλύτη, η αρχική αξία δεν παίζει μεγάλο ρόλο γιατί θεωρείται ως πάγιο κόστος. Η πλήρης ανάκτηση εξαλείφει κάθε πιθανό λειτουργικό κόστος για την αναπλήρωση χαμένου διαλύτη (make-up ρεύματα διεργασίας).

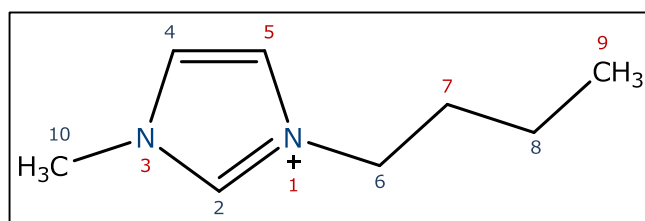
Για να προταθούν τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν ως βιομηχανικοί συνδιαλύτες σε διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης, πρέπει να είναι δυνατή η ανάκτησή τους από το ρεύμα του πυθμένα. Για να προσομοιαστούν οι συνθήκες του αναβραστήρα χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού (η αιθανόλη θεωρείται ότι θα βρίσκεται σε ίχνη). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

1. Συντίθεται το ιοντικό υγρό και λαμβάνεται φάσμα NMR
2. Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού περιεκτικότητας περίπου 5% w/w
3. Το διάλυμα ιοντικού υγρού αφήνεται να βράσει για 1.5 h περίπου (όσο διαρκεί τυπικά μια διεργασία απόσταξης) παρουσία συμπυκνωτήρα ώστε να μην διαφεύγει νερό στην ατμόσφαιρα
4. Μετά το πέρας του βρασμού, το διάλυμα μεταφέρεται σε φούρνο κενού για την εξάτμιση όλου του νερού
5. Από το ιοντικό υγρό που παραμένει λαμβάνεται δείγμα για φάσμα NMR για να διαπιστωθεί ότι το υπόλειμμα της εξάτμισης είναι ίδιο με το αρχικό ιοντικό υγρό που συντέθηκε
6. Το ανακτημένο ιοντικό υγρό χρησιμοποιείται για την παρασκευή υδατικού διαλύματος περιεκτικότητας περίπου 5% w/w και ακολουθείται η ίδια διαδικασία

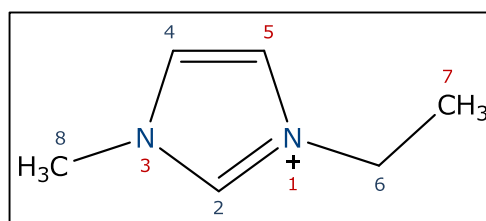
Έγιναν μέχρι και 5 ανακτήσεις κάθε ιοντικού υγρού. Για κάθε ομάδα του μορίου υπάρχει 1 κορυφή από το αρχικό NMR (μετά τη σύνθεση) και 5 από κάθε ανάκτηση. Κάθε κορυφή εμφανίζει διαφορετική πολλαπλότητα. Για να ποσοτικοποιηθούν οι αποκλίσεις μεταξύ των φασμάτων ακολουθείται η εξής τεχνική:

1. Λαμβάνεται η αντιπροσωπευτική κορυφή κάθε ομάδας του μορίου για κάθε φάσμα
 - αν η πολλαπλότητα είναι 1, τότε ως αντιπροσωπευτική κορυφή λαμβάνεται η μοναδική τιμή της κορυφής
 - αν η πολλαπλότητα είναι μεγαλύτερη από 1, τότε ως αντιπροσωπευτική κορυφή λαμβάνεται ο μέσος όρος των κορυφών της ομάδας ("κεντρική" τιμή)
2. Τα σφάλματα επαναληψιμότητας υπολογίζονται ξεχωριστά για κάθε αντιπροσωπευτική κορυφή μεταξύ των 6 φασμάτων

Σημειώνεται ότι η παραπάνω μέθοδος δεν ακολουθεί κάποια αποδεκτή μεθοδολογία αποτίμησης των σφαλμάτων φασμάτων NMR, αλλά είναι ένας διαισθητικός τρόπος για την άμεση ποσοτικοποίηση πιθανών μεταβολών στις κορυφές (άρα και στο μόριο). Γενικά, ακόμα και μεταβολές της τάξης των 0.5 ppm δε θεωρούνται σημαντικές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης.



Εικόνα 6.1: Αρίθμηση N και C για το [BMIM]⁺.



Εικόνα 6.2: Αρίθμηση N και C για το [EMIM]⁺.

Πίνακας 6.1: Σφάλματα επαναληψιμότητας φασμάτων ¹H NMR για την ανάκτηση [BMIM][Br] (μονάδες ppm).

Ομάδα

Ανάκτηση	H-2	H-4	H-5	H-6	H-10	H-7	H-8	H-9
0	10.376	7.558	7.440	4.310	4.100	1.881	1.360	0.933
1	10.325	7.542	7.427	4.310	4.098	1.880	1.360	0.934
2	10.356	7.572	7.452	4.306	4.095	1.877	1.355	0.927
3	10.318	7.556	7.438	4.307	4.095	1.876	1.356	0.929
4	10.370	7.551	7.434	4.311	4.101	1.883	1.362	0.935
5	10.370	7.558	7.441	4.312	4.100	1.883	1.363	0.936
Μέση τιμή	10.353	7.556	7.439	4.309	4.098	1.880	1.359	0.932
Τυπική απόκλιση	0.025	0.010	0.008	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004
RSD	0.24%	0.13%	0.11%	0.06%	0.06%	0.16%	0.23%	0.38%

Πίνακας 6.2: Σφάλματα επαναληψιμότητας φασμάτων ¹H NMR για την ανάκτηση [EMIM][Br] (μονάδες ppm).

Ομάδα

Ανάκτηση	H-2	H-4,5	H-6	H-8	H-7
0	10.336	7.530	4.389	2.423	1.553
1	10.336	7.533	4.389	2.423	1.553
2	10.335	7.524	4.391	2.425	1.555
3	10.321	7.522	4.391	2.425	1.555
4	10.331	7.509	4.394	2.428	1.558
5	10.341	7.516	4.393	2.428	1.558
Μέση τιμή	10.333	7.522	4.391	2.425	1.555
Τυπική απόκλιση	0.007	0.009	0.002	0.002	0.002
RSD	0.07%	0.12%	0.05%	0.09%	0.14%

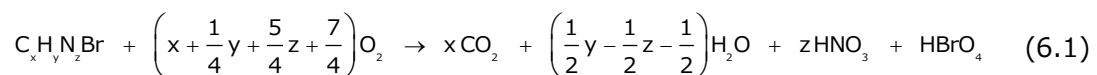
Τα σχετικά σφάλματα από τις μετατοπίσεις των κορυφών είναι κάτω του 0.4%. Η ανάκτηση κρίνεται επιτυχής αφού αποδεικνύεται πως η ένωση που συντέθηκε αρχικά είναι η ίδια με αυτό που λαμβάνεται μετά την τελευταία ανάκτηση. Οι μικρές μεταβολές αποδίδονται πιθανώς στη

διαφορετική περιεκτικότητα υγρασίας των δειγμάτων ή/και στην παρουσία ιχνών διαλύτη που δεν απομακρύνθηκαν με την ξήρανση.

6.2 Μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας

Η ανάγκη για χρήση περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών στη βιομηχανία γίνεται όλο και πιο επιτακτική. Για το σκοπό αυτό τα ιοντικά υγρά που συντέθηκαν υποβάλλονται σε δοκιμές βιοαποικοδομησιμότητας. Ο έλεγχος γίνεται με βάση τον προσδιορισμό του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου 5 ημερών (BOD₅) για την οξείδωση της ένωσης και σύγκριση με το θεωρητικό ποσό οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη οξείδωσή της.

Η γενική αντίδραση οξείδωσης των βρωμιούχων αλκυλο-μεθυλιμιδαζολίων είναι:



Πίνακας 6.3: Μοριακοί τύποι ιοντικών υγρών.

Ιοντικό υγρό	Μοριακός τύπος
[BMIM][Br]	C ₈ H ₁₅ N ₂ Br
[EMIM][Br]	C ₆ H ₁₁ N ₂ Br

Η χρησιμοποιούμενη μανομετρική συσκευή VELP BOD για τη μέτρηση του οξυγόνου βασίζεται στη σταθερή μείωση της πίεσης στο εσωτερικό ενός κλειστού συστήματος (διάλυμα θρεπτικών και μικροοργανισμοί) ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης οξυγόνου από τους μικροοργανισμούς. Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται δεσμεύεται από ένα ισχυρό αλκαλικό μέσο ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση.

Τα θρεπτικά συστατικά που χρησιμοποιούνται (1 mL διαλύματος θρεπτικού ανά 1 L διάλυματος) είναι:

- Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου FeCl₃: 0.25 g FeCl₃·6H₂O σε τελικό όγκο 1 L με απιονισμένο νερό
- Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου CaCl₂: 27.5 g CaCl₂ σε τελικό όγκο 1 L με απιονισμένο νερό
- Διάλυμα θειικού μαγνησίου MgSO₄: 22.5 g MgSO₄·7H₂O σε τελικό όγκο 1 L με απιονισμένο νερό
- Διάλυμα φωσφορικών αλάτων (ρυθμιστικό): 8.5 g KH₂PO₄, 21.7 g K₂HPO₄, 33.4 g Na₂HPO₄·7H₂O και 1.7 g NH₄Cl σε τελικό όγκο 1 L με απιονισμένο νερό
- Διάλυμα θειουρίας: 2g θειουρίας σε τελικό όγκο 1 L με απιονισμένο νερό

Η θειουρία αναστέλλει τη δράση των νιτροποιητικών βακτηρίων και για το λόγο αυτό οι τιμές του BOD θα αναφέρονται ως CBOD (οργανικός άνθρακας), καθώς δε λαμβάνεται υπόψη οξυγόνο που αφορά στην οξείδωση του αζώτου.

Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων της Ψυττάλειας. Στο στάδιο αυτό οι μικροοργανισμοί θεωρείται ότι βρίσκονται σε πλήρη ανάπτυξη.

Για τις μετρήσεις ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

1. Ζυγίζεται ποσότητα ιοντικού υγρού ώστε το απαιτούμενο θεωρητικό οξυγόνο να είναι περίπου στα 500 mg
2. Το ιοντικό υγρό μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη 500 mL στην οποία προστίθενται τα θρεπτικά συστατικά (500 μL) με ηλεκτρονική πιπέτα και πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή
3. Σε δεύτερη ογκομετρική φιάλη 500 mL προστίθενται μόνο τα θρεπτικά συστατικά και πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή (τυφλό δείγμα)
4. Λαμβάνονται 135 mL από την ογκομετρική φιάλη με το διάλυμα ιοντικού υγρού και μεταφέρονται σε μια σκουρόχρωμη φιάλη επώασης BOD της μανομετρικής συσκευής (επαναλαμβάνεται τρεις φιάλες συνολικά)
5. Λαμβάνονται 135 mL από το τυφλό δείγμα και μεταφέρονται σε μια σκουρόχρωμη φιάλη επώασης BOD της μανομετρικής συσκευής
6. Σε κάθε μια από τις τέσσερις φιάλες προστίθενται 500 μL θειουρίας και ένας μαγνητικός αναδευτήρας
7. Σε κάθε φιάλη προστίθενται 15 mL ανάμικτου υγρού από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (10% του τελικού όγκου)
8. Σε μικρά δοχεία που προσαρμόζονται στο στόμιο των φιαλών τοποθετείται υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε pellets για τη δέσμευση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα (μείωση πίεσης μόνο λόγω κατανάλωσης οξυγόνου)
9. Οι κλίμακες της συσκευής επιλέγονται για δείγματα όγκου 150 mL και η στάθμη του υδραργύρου των μανόμετρων ορίζεται στο μηδέν
10. Οι φιάλες τοποθετούνται στη μανομετρική συσκευή και κλείνονται ερμητικά με βιδωτά καπάκια, καθένα από τα οποία συνδέεται με ένα μανόμετρο
11. Η συσκευή παραμένει σε σκοτεινό χώρο σταθερής θερμοκρασίας (περίπου 20 °C) για 5 ημέρες και στο τέλος καταγράφονται οι ενδείξεις των μανόμετρων των τριών δειγμάτων του ιοντικού υγρού και του τυφλού δείγματος (οι μετρήσεις δίνονται απευθείας σε mg O₂ που καταναλώνεται ανά λίτρο διαλύματος)

Λόγω της προσθήκης θειουρίας και της αναστολής της δράσης των νιτροποιητικών βακτηρίων, το ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας δίνεται από το λόγο:

$$\frac{CBOD_5}{UCBOD} \quad (6.2)$$

όπου

CBOD₅: ένδειξη συσκευής αφού αφαιρεθεί το ποσό που αντιστοιχεί στην ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών (5 ημερών)

UCBOD: θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο για πλήρη οξείδωση αφού αφαιρεθεί το ποσό που αντιστοιχεί στην οξείδωση του αζώτου

Για τον υπολογισμό του CBOD₅ χρησιμοποιείται ο νόμος αραιώσης. Συνδυάζονται οι συνεισφορές των μικροοργανισμών (τυφλό δείγμα) και του ιοντικού υγρού για την τελική μέτρηση:

$$\begin{aligned}c_m V_m + \text{CBOD}_5 V_{\text{IL}} &= c_f V_f \\ \text{CBOD}_5 &= \frac{c_f V_f - c_m V_m}{V_{\text{IL}}}\end{aligned}\quad (6.3)$$

όπου:

c_m : η συγκέντρωση οξυγόνου απουσία ιοντικού υγρού (ενδογενής αναπνοή μικροοργανισμών)

V_m : όγκος προστιθέμενων μικροοργανισμών στα δοχεία

V_{IL} : όγκος διαλύματος ιοντικού υγρού πριν την προσθήκη μικροοργανισμών

c_f : μετρήσιμη συγκέντρωση οξυγόνου από τα δοχεία

V_f : όγκος διαλύματος μετά την προσθήκη μικροοργανισμών

Για τον υπολογισμό του UCBOD χρησιμοποιούνται οι σχέσεις:

$$\text{UCBOD} = \text{UBOD} - c_{\text{IL}} \frac{3}{2} V_{\text{HNO}_3} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{IL}}}\quad (6.4)$$

όπου

c_{IL} : συγκέντρωση ιοντικού υγρού αρχικού διαλύματος

v : στοιχειομετρικός συντελεστής εξίσωσης (6.1)

$$\text{UBOD} = c_{\text{IL}} V_{\text{O}_2} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{IL}}}\quad (6.5)$$

και

$$c_{\text{IL}} = \frac{m_{\text{IL}}}{V_s}\quad (6.6)$$

όπου

m_{IL} : ολική μάζα ιοντικού υγρού

V_s : όγκος αρχικού διαλύματος ιοντικού υγρού

Από την επεξεργασία των μετρήσεων (**Πίνακας 6.4**) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας των ιοντικών υγρών που συντέθηκαν (**Πίνακας 6.5**).

Πίνακας 6.4: Πρωτογενείς μετρήσεις ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας.

[BMIM][Br]			[EMIM][Br]		
m_{IL} (mg)	c_m (mg/L)	c_f (mg/L)	m_{IL} (mg)	c_m (mg/L)	c_f (mg/L)
		130			120
115.2	150	120	123.5	140	120
		125			115

M_{O_2} (g/mol) [35]	V_m (mL)	V_{IL} (mL)	V_f (mL)	V_s (L)
31.998	15	135	150	0.5

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα ελέγχου βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών.

[BMIM][Br]				[EMIM][Br]			
CBOD ₅ (mg/L)	UBOD (mg/L)	UCBOD (mg/L)	CBOD ₅ /UCBOD	CBOD ₅ (mg/L)	UBOD (mg/L)	UCBOD (mg/L)	CBOD ₅ /UCBOD
127.8			29.2%	117.8			28.5%
116.7	538.3	437.4	26.7%	117.8	537.7	413.6	28.5%
122.2			27.9%	112.2			27.1%

Για κάθε ιοντικό υγρό θεωρείται ως τελική μέτρηση η μέγιστη τιμή του λόγου που λαμβάνεται.

Πίνακας 6.6: Τελικοί λόγοι βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών.

[BMIM][Br]	[EMIM][Br]
CBOD ₅ /UCBOD	29.2%
	28.5%

Τα ποσοστά που υπολογίστηκαν είναι σχετικά μικρά όμως υπάρχει συμφωνία με τη βιβλιογραφία, στην οποία υποστηρίζεται γενικά ότι τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά δεν βιοαποικοδομούνται εύκολα. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα ILs δεν αποτελούν προϊόν προσεκτικού μοριακού σχεδιασμού με σκοπό την επίτευξη υψηλών ποσοστών βιοαποικοδομησιμότητας. Οι μετρήσεις αυτές συμπληρώνουν χαρακτηριστικά των επιλεγμένων ILs για τη μέτρηση ισορροπίας στο σύστημα αιθανόλης/νερού/IL και τη μοντελοποίησή του.

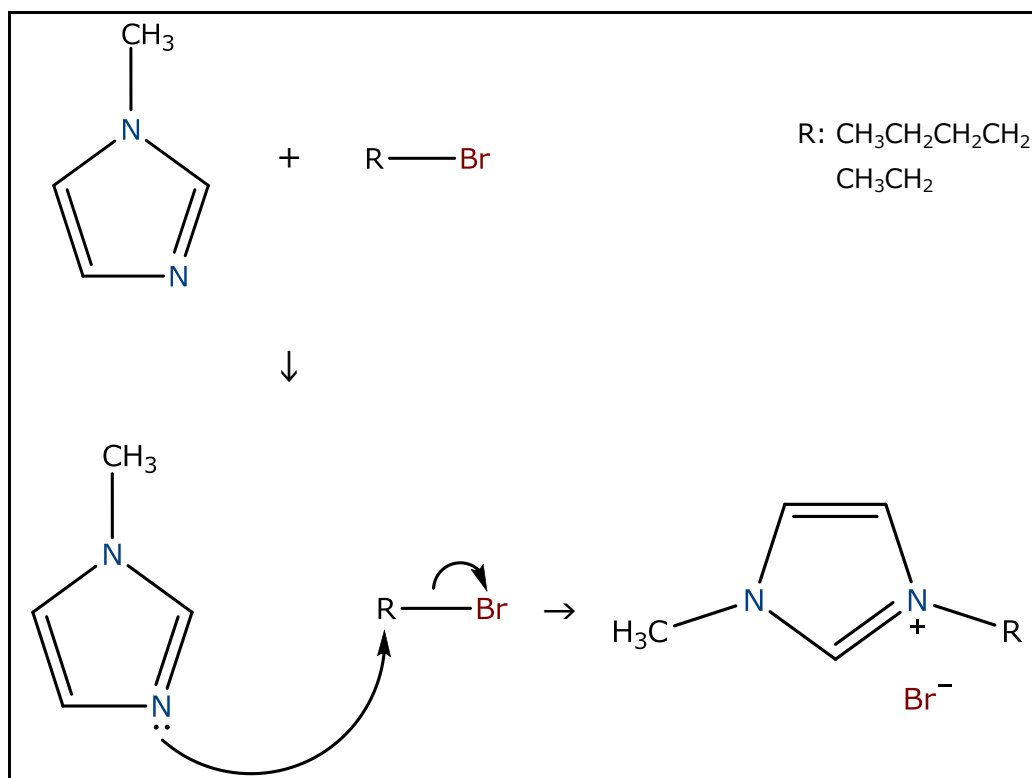
Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα- Μελλοντικές προτάσεις

Στο τελευταίο κεφάλαιο συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα της εργασίας και συνοψίζονται τα κυριότερα σημεία τους ενώ αναφέρονται ορισμένοι τομείς περαιτέρω έρευνας.

7.1 Αντιδράσεις σύνθεσης συνδιαλυτών

Τα ιοντικά υγρά επιλέχθηκαν ως μια νέα πολλά υποσχόμενη κλάση διαλυτών με σημαντικότερο πλεονέκτημα την απουσία τάσης ατμών και παραμονής πρακτικά μόνο στην υγρή φάση, αλληλεπιδρώντας εκλεκτικά με κάποιο συστατικό ενός μίγματος. Οι αντιδράσεις σύνθεσης των [BMIM][Br] και [EMIM][Br] που χρησιμοποιήθηκαν ως συνδιαλύτες αποτελούν απλές εξουδετερώσεις (κατά Lewis) και συνεπώς είναι πρακτικά ποσοτικές. Η επεξεργασία του προϊόντος αφορά μόνο εκχύλιση με οξικό αιθυλεστέρα (τρεις φορές) και ξήρανση υπό κενό για απομάκρυνση ιχών διαλύτη ή ατμοσφαιρικής υγρασίας. Δεν απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες, όμως το πιθανό μειονέκτημα είναι ότι η αντίδραση αφήνεται για 24 ώρες και ότι το προϊόν είναι σχετικά υγροσκοπικό. Στο παρακάτω σχήμα η αλυσίδα $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ αντιστοιχεί στο [BMIM][Br] και η CH_3CH_2^- στο [EMIM][Br].



Σχήμα 7.1: Σύνοψη αντίδρασης σύνθεσης ιοντικών υγρών.

7.2 Μέτρηση καθαρών συστατικών και δυαδικού μίγματος

Η μέτρηση ισορροπίας φάσεων αιθανόλης και νερού ξεχωριστά έδωσε πολύ κοντινές πειραματικές τιμές θερμοκρασίας βρασμού σε σύγκριση με τις αποδεκτές της βιβλιογραφίας. Η μοντελοποίηση της τάσης ατμών έγινε με την εξίσωση DIPPR 101 (3.1) και οι θερμοκρασίες βρασμού

με δεδομένη τάση ατμών ή το αντίστροφο έδωσαν μικρά σφάλματα τόσο στον έλεγχο των πειραματικών σημείων με σταθερές της βιβλιογραφίας όσο και στον έλεγχο του μοντέλου στα πειραματικά σημεία (καινούριες σταθερές).

Πίνακας 7.1: Σφάλματα μέτρησης καθαρών συστατικών.

[th: έλεγχος πειραματικών σημείων | reg: έλεγχος μοντέλου στα πειραματικά]

Συστατικό	$\Delta p_{th,av}$ (mbar)	$\Delta p_{reg,av}$ (mbar)	$\% \Delta p_{th,av}$	$\% \Delta p_{reg,av}$	$\Delta T_{th,av}$ (K)	$\Delta T_{reg,av}$ (K)	$\% \Delta T_{th,av}$	$\% \Delta T_{reg,av}$
Αιθανόλη	2.42	0.36	0.38%	0.05%	0.09	0.01	0.03%	0.004%
Νερό	2.89	2.89	0.28%	0.28%	0.08	0.08	0.02%	0.02%

Η μέτρηση του δυαδικού συστήματος έγινε σε δύο πιέσεις, 1013.3 και 666 mbar, αλλά ο έλεγχος ήταν δυνατός μόνο στην ατμοσφαιρική πίεση. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα έδειξαν συμφωνία στα γραμμομοριακά κλάσματα, στη σχετική πτητικότητα και στους συντελεστές ενεργότητας όμως ακόμα και αποκλίσεις θερμοκρασίας (της τάξης του 0.1 °C) που παρατηρήθηκαν, δε θεωρήθηκαν σημαντικές. Λόγω της δυνατότητας επαναληπτικών υπολογισμών, δεν έγιναν παραδοχές για ιδανική ατμώδη φάση (συντελεστές τάσης διαφυγής ατμών φάσης και κορεσμού υγρής φάσης) ή αμελητέα επίδραση πίεσης (επίδραση Poynting). Επιπλέον τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν ως προς τη θερμοδυναμική τους συνέπεια με χρήση των πολυωνύμων Redlich-Kister για την έκφραση της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs όπου και κρίθηκαν τελικά συνεπή. Οι τιμές των αζεοτροπικών σημείων που εκτιμήθηκαν δε φαίνεται να απέχουν πολύ από άλλες πηγές, με το αζεότροπο των 666 mbar να παρουσιάζει πιθανή υπερεκτίμηση.

Πίνακας 7.2: Εκτίμηση αζεοτροπικού σημείου αιθανόλης/νερού.

p (mbar)	T _{az} (K)	y _{1,az}
1013.3	351.45	0.898
666	341.21	0.924

7.3 Μέτρηση τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/ιοντικού υγρού

Η χρήση ιοντικού υγρού διευκόλυνε σημαντικά το διαχωρισμό μετατοπίζοντας το αζεότροπο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης. Τρεις αρχικές συγκεντρώσεις (5%, 10% και 15% w/w) και οι δύο πιέσεις μέτρησης του δυαδικού (1013.3 και 666 mbar) χρησιμοποιήθηκαν. Για τη σύγκριση με το δυαδικό, οι συστάσεις έπρεπε να κανονικοποιηθούν σε συστάσεις ενός ψευδοδυαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού που διατηρεί την αναλογία τους από το τριαδικό μίγμα.

Το [BMIM][Br] έδειξε στη συγκέντρωση 10% w/w να εξαφανίζει το αζεότροπο στη μικρότερη πίεση, ενώ για την ατμοσφαιρική να μην απέχει πολύ από την επιθυμητή. Σε συγκέντρωση

15% ήταν πλέον ξεκάθαρη η απουσία αζεοτροπικού σημείου. Το [EMIM][Br] ήδη από τις πρώτες συγκεντρώσεις φανερώνει την υπεροχή του ως συνδιαλύτης για το διαχωρισμό του συστήματος αιθανόλης/νερού σε σχέση με το [BMIM][Br]. Αυτό αποδίδεται στη μικρότερη αλκυλική αλυσίδα (αιθύλιο αντί για βουτύλιο) του ιμιδαζολίου, που καθιστά το συνδιαλύτη λιγότερο υδρόφοβο άρα και πιο αποτελεσματικό για την παραμονή του νερού στην υγρή φάση. Μάλιστα οι πειραματικές μετρήσεις δεν εντόπισαν αζεοτροπικό σημείο μέχρι και 96.7% κατά mol σε αιθανόλη παρουσία [EMIM][Br] 5% w/w σε πίεση 666 mbar. Από 36 πειραματικά σημεία για κάθε ιοντικό υγρό, μόνο ένα σημείο σχετικής πτητικότητας με το [BMIM][Br] βρέθηκε ψηλότερα από το αντίστοιχο του [EMIM][Br] (το πρώτο σημείο 5% w/w και 1013.3 mbar). Η χρήση και των δύο ιοντικών κρίνεται κατάλληλη για τη διευκόλυνση του διαχωρισμού της αιθανόλης από το νερό, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των οποίων οδηγούν ακόμα και σε διάσπαση του αζεότροπου. Η επίδραση της πίεσης φαίνεται μεγαλύτερη για το [EMIM][Br].

Η αύξηση της συγκέντρωσής τους οδηγεί σε ολοένα και μεγαλύτερες θερμοκρασίες ισορροπίας αλλά και σε απομάκρυνση της καμπύλης $y-x$ από τη διαγώνιο $y=x$. Με άλλα λόγια μεγαλύτερη συγκέντρωση ιοντικού υγρού οδηγεί σε αύξηση της σχετικής πτητικότητας με την μεταφορά λιγότερου νερού στην ατμώδη φάση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης IL-free οι θερμοκρασίες δρόσου βρίσκονται χαμηλότερα από τις θερμοκρασίες φουσαλίδας. Σύγκριση με παρόμοιες αναλύσεις της βιβλιογραφίας δείχνει παρόμοια επίδραση στην ισορροπία σε συγκέντρωση 10% w/w και πίεση 1013.3 mbar με τα [EMIM][DEP] και [BMIM][PF₆] ενώ το πιο υδρόφιλο ιοντικό υγρό [MMIM][DMP] δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα.

7.4 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς VLE του τριαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού/ιοντικού υγρού με δύο διαφορετικές θεωρήσεις στην εξίσωση ισορροπίας: μη θεωρώντας ιδανική ατμώδη φάση και αμελητέα την επίδραση της πίεσης (non ideal) και αυτές τις παραδοχές (ideal). Οι ενεργειακές παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ αιθανόλης και νερού θεωρούνται δεδομένες και εκείνες που αφορούν αλληλεπίδραση με το ιοντικό υγρό υπολογίζονται με τη βοήθεια των πειραματικών σημείων. Καμία παράμετρος δε θεωρείται θερμοκρασιακά εξαρτώμενη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ικανοποιητική προσέγγιση των μοντέλων στις πειραματικές τιμές με συνολικά σφάλματα θερμοκρασίας περίπου στους 0.2 K, τα γραμμομοριακά κλάσματα αιθανόλης στην ατμώδη φάση με διαφορά 0.002 περίπου, ενώ οι σχετικές πτητικότητες προβλέπονται με σφάλμα 1.7%-2%.

Πίνακας 7.3: Μέσα συνολικά σφάλματα για τη UNIQUAC.

Ιοντικό υγρό	Non ideal				Ideal			
	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ $\times 1000$	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ $\times 1000$	% $\Delta a_{12,av}$
[BMIM][Br]	0.21	0.06%	1.89	1.81%	0.18	0.05%	2.19	2.12%
[EMIM][Br]	0.16	0.04%	1.94	1.80%	0.18	0.05%	2.35	2.11%

Πίνακας 7.4: Μέσα συνολικά σφάλματα για την NRTL.

Ιοντικό υγρό	Non ideal				Ideal			
	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ $\times 1000$	% $\Delta a_{12,av}$	ΔT_{av} (K)	% ΔT_{av}	$\Delta y_{1,av}$ $\times 1000$	% $\Delta a_{12,av}$
[BMIM][Br]	0.19	0.05%	1.78	1.73%	0.18	0.05%	1.67	1.84%
[EMIM][Br]	0.18	0.05%	1.93	2.01%	0.15	0.04%	1.88	1.95%

Εξετάστηκε ακόμα η μεταβολή του αζεοτροπικού σημείου συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού με χρήση των μοντέλων. Προβλέπουν αναμενόμενα την αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην οποία παρουσιάζεται το αζεότροπο όσο αυξάνεται η αναλογία ιοντικού υγρού, ενώ μετά από κάποια αναλογία οι καμπύλες σταθεροποιούνται στην οριακή τιμή $x_{1,IL-free}=1$ (διάσπαση αζεότροπου).

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν εκτιμήσεις της ελάχιστης απαιτούμενης μαζικής συγκέντρωσης ιοντικού υγρού για διάσπαση του αζεοτροπικού σημείου συναρτήσει της πίεσης. Στο [BMIM][Br] η ιδανική θεώρηση παρουσιάζει ελάχιστες αποκλίσεις από τη μη ιδανική για πίεση κοντά στην ατμοσφαιρική. Στο [EMIM][Br] σχεδόν σε όλο το εύρος των πιέσεων με τη μη ιδανική θεώρηση υπολογίζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση για διάσπαση του αζεότροπου ενώ οι αποκλίσεις από την ιδανική θεώρηση αυξάνονται με την αύξηση της πίεσης. Όλες οι προβλέψεις φαίνονται να είναι λογικές, εκτός ίσως από το [EMIM][Br], όπου τα μοντέλα πιθανώς υπερεκτιμούν ελάχιστα τη συγκέντρωσή του για να εξαφανίσει το αζεότροπο σε πίεση 666 mbar.

Σε κάθε περίπτωση, τα μοντέλα περιγράφουν σωστά το σύστημα ποιοτικά, με τις καμπύλες του [EMIM][Br], σε σύγκριση με το [BMIM][Br], να δηλώνουν αζεοτροπική σύσταση πλουσιότερη σε αιθανόλη για ίδια συγκέντρωση ή μικρότερη συγκέντρωση για διάσπαση αζεότροπου στην ίδια πίεση.

Πίνακας 7.5: Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w ιοντικού υγρού.

	Non ideal		Ideal	
	[BMIM][Br]		[BMIM][Br]	
p (mbar)	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL
1013.3	11.06%	11.17%	11.05%	11.20%
666	9.80%	9.77%	10.15%	10.40%
	[EMIM][Br]		[EMIM][Br]	
p (mbar)	UNIQUAC	NRTL	UNIQUAC	NRTL
1013.3	7.72%	8.54%	7.04%	8.05%
666	6.34%	7.48%	5.88%	7.20%

7.5 Δυνατότητα ανάκτησης και βιοαποικοδομησιμότητα

Τα ιοντικά υγρά υποβλήθηκαν σε δοκιμασίες ανάκτησης για να διαπιστωθεί αν θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πραγματικές διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης. Κάθε ιοντικό υγρό πέρασε από μια σειρά κύκλων βρασμού: σε κάθε κύκλο διάλυμα ιοντικού υγρού που ανακτήθηκε από τον προηγούμενο κύκλο παραμένει σε βρασμό επί 1-1.5 ώρα. Ο πρώτος κύκλος γίνεται με ιοντικό υγρό που μόλις έχει συντεθεί. Έγιναν 5 κύκλοι βρασμών ενώ τα φάσματα NMR των ιοντικών υγρών μετά τη σύνθεση και μετά από κάθε κύκλο απέδειξαν ότι η ένωση που συντέθηκε στην αρχή είναι η ίδια με εκείνη που λήφθηκε στο τέλος της πέμπτης ανάκτησης. Τα ιοντικά υγρά κατά συνέπεια μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρκετά αδρανή για επαναχρησιμοποίηση με αμελητέες απώλειες και οδηγούν σε μειωμένο λειτουργικό κόστος ρεύματος αναπλήρωσης που πιθανώς θα χρειαζόταν ένας μη ανακτήσιμος συνδιαλύτης στη βιομηχανία.

Πραγματοποιείται επίσης δοκιμή βιοαποικοδομησιμότητας με χρήση μικροοργανισμών από δεξαμενή δευτερογενούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Τα αποτελέσματα δεν έδειξαν ικανοποιητικά ποσοστά αποικοδόμησης, τα ιοντικά υγρά όμως δεν προήλθαν από στοχευμένο μοριακό σχεδιασμό για να είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα.

Πίνακας 7.6: Τελικοί λόγοι βιοαποικοδομησιμότητας ιοντικών υγρών.

	[BMIM][Br]	[EMIM][Br]
CBOD ₅ /UCBOD	29.2%	28.5%

7.6 Μελλοντικές προτάσεις

Το [EMIM][Br] παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα στην ισορροπία λόγω του λιγότερου υδρόφοβου χαρακτήρα του. Είναι επιθυμητό λοιπόν να γίνουν δοκιμές υδρόφιλων ιοντικών υγρών, τέτοιων ώστε η επίδρασή τους στην ισορροπία του συστήματος αιθανόλης/νερού να προσεγγίζει ακόμα και εκείνη των ανόργανων αλάτων. Τα τελευταία παρουσιάζουν τη μέγιστη αύξηση σχετικής πτητικότητας, καθώς μπορούν να εφυδατωθούν σε μεγαλύτερο βαθμό.

Μελέτες βιοαποικοδομησιμότητας έχουν πραγματοποιηθεί σε έναν ικανοποιητικό αριθμό ιοντικών υγρών, μερικά από τα οποία χαρακτηρίζονται μάλιστα και ως εύκολα βιοαποικοδομήσιμα. Είναι μεγάλου ενδιαφέροντος συνεπώς να χρησιμοποιηθούν τέτοια ιοντικά υγρά στο σύστημα που μελετήθηκε για την αξιολόγηση της επίδρασής τους στην ισορροπία. Στην περίπτωση ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων, αυτά τα ιοντικά υγρά θα συνδυάζουν μεγάλη διευκόλυνση στο διαχωρισμό της αιθανόλης από το νερό μαζί με έναν περισσότερο περιβαλλοντικό χαρακτήρα.

Τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν θα πρέπει να εξεταστούν και από μια πιο τεχνική σκοπιά. Μια τέτοια μελέτη θα περιλαμβάνει έλεγχο πιθανούς διάβρωσης της στήλης από το συνδιαλύτη καθώς και την επίδρασή του στο ιξώδες του μίγματος. Το τελευταίο επηρεάζει την απόδοση των δίσκων, καθώς όσο αυξάνεται τόσο λιγότερο αναμιγνύεται το υγρό με τον ατμό σε έναν δίσκο. Με άλλα λόγια, οι συστάσεις των ρευμάτων που απομακρύνονται από έναν δίσκο βρίσκονται πιο μακριά από την ισορροπία με αποτέλεσμα να μειώνεται ο βαθμός απόδοσής του. Αυτό όμως μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των πραγματικών δίσκων ακόμα και αν αυξάνεται η σχετική πτητικότητα λόγω του συνδιαλύτη, που θα υποδείκνυε το αντίθετο.

Τέλος, θα μπορούσε να γίνει μια ανάλυση βελτιστοποίησης και ολοκλήρωσης της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης και της ανάκτησης του συνδιαλύτη μέσω προσομοίωσης. Σε συνδυασμό με μια οικονομική ανάλυση, θα έδινε τη δυνατότητα εκτίμησης διάφορων σημαντικών βιομηχανικών παραμέτρων όπως είναι η ενεργειακή κατανάλωση και το λειτουργικό κόστος. Μετά το πέρας αυτής της ανάλυσης θα μπορεί να αποφασιστεί κατά πόσο βιώσιμη φαίνεται να είναι η παραπάνω διεργασία με τους συνδιαλύτες που μελετήθηκαν, σε σχέση με τις ήδη εφαρμοζόμενες τεχνικές. Οι κυριότερες από αυτές είναι η απόσταξη μεταβαλλόμενης πίεσης και η συμβατική απόσταξη μέχρι το αζεότροπο και στη συνέχεια χρήση στήλης απορρόφησης για περαιτέρω αφυδάτωση της αιθανόλης.

Βιβλιογραφία

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2002.
- [2] M. L. Dietz, *Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand*, *Separation Science and Technology*, 41 (2006) 2047-2063.
- [3] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, *Chemical Society reviews*, 37 (2008) 123-150.
- [4] P. Kubisa, *Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes*, *Progress in Polymer Science*, 29 (2004) 3-12.
- [5] P. Kubisa, *Ionic liquids as solvents for polymerization processes - Progress and challenges*, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 1333-1347.
- [6] S. K. Karmee, U. Hanefeld, *Ionic Liquid Catalysed Synthesis of β -Hydroxy Ketones*, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1118-1123.
- [7] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Ionic liquids: applications in catalysis*, *Catalysis Today*, 74 (2002) 157-189.
- [8] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, J.-C. Plaquevent, *Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges*, *Tetrahedron: Asymmetry*, 14 (2003) 3081-3093.
- [9] C. D. Tran, S. Challa, M. Franko, *Ionic Liquids as an Attractive Alternative Solvent for Thermal Lens Measurements*, *Analytical Chemistry*, 77 (2005) 7442-7447.
- [10] H. Pfruender, R. Jones, D. Weuster-Botz, *Water immiscible ionic liquids as solvents for whole cell biocatalysis*, *Journal of biotechnology*, 124 (2006) 182-190.
- [11] Ν. Θ. Ρακιντζής, *Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1994, pp. 311-313.*
- [12] A. B. Pereiro, J. M. M. Araújo, J. M. S. S. Esperança, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, *Ionic liquids in separations of azeotropic systems - A review*, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46 (2012) 2-28.
- [13] J. D. Seader, E. J. Henley, D. K. Roper, *Separation Process Principles*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [14] S. Kumar, N. Singh, R. Prasad, *Anhydrous ethanol: A renewable source of energy*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 1830-1844.
- [15] L. O. Young, *Selecting Entrainers for Azeotropic Distillation*, *CEP (AIChE)*, (2009) 47-53.
- [16] W. F. Furter, *Extracting distillation by salt effect*, *Chemical Engineering Communications*, 116 (1992) 35-40.
- [17] Z. Lei, C. Li, B. Chen, *Extractive Distillation: A Review*, *Separation & Purification Reviews*, 32 (2003) 121-213.
- [18] M. Seiler, C. Jork, W. Schneider, W. Arlt, *Ionic liquids and hyperbranched polymers - Promising new classes of selective entrainers for extractive distillation*, (2002).
- [19] J. W. Kovach, W. D. Seider, *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results*, *AIChE Journal*, 33 (1987) 1300-1314.

- [20] Z. Lei, J. Zhang, Q. Li, B. Chen, UNIFAC Model for Ionic Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 2697-2704.
- [21] D. P. Tassios, *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001.
- [22] E. S. Sashina, D. A. Kashirskii, G. Janowska, M. Zaborski, Thermal properties of 1-alkyl-3-methylpyridinium halide-based ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 568 (2013) 185-188.
- [23] E. S. Sashina, D. A. Kashirskii, G. Janowska, M. Zaborski, Quantitative structure-property relationship for thermal decomposition temperature of ionic liquids, *Chemical Engineering Science*, 84 (2012) 557-563.
- [24] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G.-J. Witkamp, Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 465 (2007) 40-47.
- [25] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodríguez, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *Journal of hazardous materials*, 151 (2008) 268-273.
- [26] K. M. Docherty, J. K. Dixon, C. F. Kulpa, Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community, *Biodegradation*, 18 (2007) 481-493.
- [27] T. E. Daubert, R. P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, Data Compilation, AIChE, 1992.
- [28] A.-N. Spiess, N. Neumeyer, An evaluation of R^2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach, *BMC pharmacology*, 10 (2010) 1-11.
- [29] C. Tsonopoulos, An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients, *AIChE Journal*, 20 (1974) 263-272.
- [30] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group-contribution method*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977, pp. 68-75.
- [31] E. C. Voutsas, C. Pamouktsis, D. Argyris, G. D. Pappa, Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol-water system with emphasis to the azeotropic region, *Fluid Phase Equilibria*, 308 (2011) 135-141.
- [32] J. Gmehling, U. Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Aqueous-Organic Systems, Vol. I, Part 1a*, Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt am Main, p. 133.
- [33] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)*, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1981, pp. 184, 186.
- [34] J. Zhao, C.-C. Dong, C.-X. Li, H. Meng, Z.-H. Wang, Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006) 147-153.
- [35] Α. Θ. Παππαϊωάννου, *Θερμοφυσικές Ιδιότητες Χημικών Ουσιών και Συστήματα Μονάδων*, Εκδόσεις Κοράλι, Αθήνα, 2002, p. 17.

Παράρτημα

Θερμοκρασιακά όρια εξισώσεων και μέσες τιμές παραμέτρων εξισώσεων UNIQUAC/NRTL

Πίνακας 1: Θερμοκρασιακά όρια ισχύος εξισώσεων (3.1) και (3.21).

Συστατικό	Εξίσωση	Θερμοκρασιακό εύρος
Αιθανόλη	(3.1)	159.05 K – 513.92 K
	(3.21)	
Νερό	(3.1)	273.16 K – 647.13 K
	(3.21)	

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta u_{ij}}{R} \\ \frac{\Delta g_{ij}}{R} \end{array} \right\} = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} (a_{ij} + b_{ij} T + c_{ij} T^2) dT \quad (1)$$

Πίνακας 2: Σταθερές εξίσωσης (1) και για τα δύο μοντέλα [31].
[i=1,2 | j=1,2]

Εξίσωση	a_{ij} (K)	a_{ji} (K)	b_{ij}	b_{ji}	c_{ij} (K ⁻¹)	c_{ji} (K ⁻¹)	T_{\min} (K)	T_{\max} (K)
UNIQUAC	1030.38	-1881.18	-4.4853	9.2619	0.004108	-0.009380	341.46	351.52
NRTL	-508.37	-763.53	3.3910	5.1484	-0.005840	-0.003320		

Πρωτογενείς μετρήσεις

[BMIM][Br] 5% w/w

Πίνακας 3: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)
351.87	13.976%	11.258%	9.7876	11.0670	9.8748	341.88	14.374%	11.463%	9.7289	10.7299	9.7948
	13.947%	11.137%					14.413%	11.454%			
	14.070%	11.177%					14.431%	11.470%			
351.67	9.170%	8.188%	9.7571	11.2884	9.8483	341.59	9.119%	8.137%	9.7591	10.7714	9.8201
	9.174%	8.089%					9.225%	8.188%			
	9.202%	8.180%					9.210%	8.154%			
351.60	6.711%	6.339%	9.7752	10.0735	9.7952	341.53	6.768%	6.307%	9.7132	10.6448	9.7760
	6.747%	6.407%					6.789%	6.332%			
	6.779%	6.379%					6.780%	6.295%			
351.52	4.676%	4.672%	9.4303	10.1533	9.4673	341.46	4.712%	4.648%	8.8964	10.4459	8.9853
	4.704%	4.665%					4.708%	4.687%			
	4.697%	4.631%					4.719%	4.688%			
351.54	2.384%	2.473%	8.7902	10.2392	8.8748	341.47	2.284%	2.303%	8.8627	10.0602	8.9369
	2.361%	2.450%					2.248%	2.321%			
	2.357%	2.426%					2.281%	2.317%			
351.66	1.090%	1.217%	8.9263	10.0058	8.9865	341.58	1.079%	1.170%	8.9366	10.4254	9.0229
	1.093%	1.205%					1.072%	1.157%			
	1.096%	1.212%					1.081%	1.164%			

Πίνακας 4: Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,v}	s _{2,v}	RSD _{2,v}
351.87	13.998%	6.43×10 ⁻⁴	0.46%	6.82%	11.191%	6.16×10 ⁻⁴	0.55%
351.67	9.182%	1.74×10 ⁻⁴	0.19%	5.96%	8.152%	5.50×10 ⁻⁴	0.67%
351.60	6.746%	3.40×10 ⁻⁴	0.50%	6.70%	6.375%	3.42×10 ⁻⁴	0.54%
351.52	4.692%	1.46×10 ⁻⁴	0.31%	5.12%	4.656%	2.19×10 ⁻⁴	0.47%
351.54	2.367%	1.46×10 ⁻⁴	0.62%	5.84%	2.450%	2.35×10 ⁻⁴	0.96%
351.66	1.093%	3.00×10 ⁻⁵	0.27%	5.58%	1.211%	6.03×10 ⁻⁵	0.50%

666 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,v}	s _{2,v}	RSD _{2,v}
341.88	14.406%	2.91×10 ⁻⁴	0.20%	6.58%	11.462%	8.02×10 ⁻⁵	0.07%
341.59	9.185%	5.74×10 ⁻⁴	0.62%	6.03%	8.160%	2.60×10 ⁻⁴	0.32%
341.53	6.779%	1.05×10 ⁻⁴	0.16%	6.74%	6.311%	1.89×10 ⁻⁴	0.30%
341.46	4.713%	5.57×10 ⁻⁴	0.12%	5.74%	4.674%	2.28×10 ⁻⁴	0.49%
341.47	2.271%	2.00×10 ⁻⁴	0.88%	6.20%	2.314%	9.45×10 ⁻⁵	0.41%
341.58	1.077%	4.73×10 ⁻⁵	0.44%	5.80%	1.164%	6.51×10 ⁻⁵	0.56%

[BMIM][Br] 10% w/w

Πίνακας 5: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)
352.20	14.306%	11.605%	8.8321	10.5908	9.0251	342.18	14.540%	11.646%	8.5950	10.2975	8.7943
	14.377%	11.438%					14.460%	11.629%			
	14.325%	11.378%					14.434%	11.608%			
351.75	9.234%	8.199%	8.8175	10.2450	8.9795	341.75	9.369%	8.309%	8.5681	10.0111	8.7373
	9.284%	8.215%					9.397%	8.324%			
	9.301%	8.280%					9.406%	8.403%			
351.64	6.742%	6.536%	8.9441	10.4361	9.1040	341.64	6.852%	6.222%	8.1628	9.7834	8.3465
	6.742%	6.561%					6.883%	6.238%			
	6.834%	6.596%					6.906%	6.272%			
351.63	4.525%	4.577%	8.1518	9.3859	8.2884	341.63	4.542%	4.492%	8.9283	10.2694	9.0880
	4.553%	4.638%					4.551%	4.542%			
	4.640%	4.647%					4.559%	4.545%			
351.65	2.664%	2.839%	8.7770	10.5813	8.9598	341.66	2.781%	2.880%	8.9218	9.9591	9.0325
	2.651%	2.806%					2.762%	2.867%			
	2.659%	2.830%					2.777%	2.823%			
351.69	1.124%	1.246%	8.1245	9.2549	8.2444	341.73	1.124%	1.166%	8.9503	10.3495	9.1068
	1.132%	1.266%					1.118%	1.183%			
	1.134%	1.237%					1.125%	1.172%			

Πίνακας 6: Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
352.20	14.336%	3.68×10 ⁻⁴	0.26%	10.97%	11.474%	1.18×10 ⁻³	1.03%
351.75	9.273%	3.48×10 ⁻⁴	0.38%	11.35%	8.231%	4.29×10 ⁻⁴	0.52%
351.64	6.773%	5.31×10 ⁻⁴	0.78%	10.72%	6.564%	3.01×10 ⁻⁴	0.46%
351.63	4.573%	6.00×10 ⁻⁴	1.31%	11.07%	4.621%	3.81×10 ⁻⁴	0.82%
351.65	2.658%	6.56×10 ⁻⁵	0.25%	10.13%	2.825%	1.71×10 ⁻⁴	0.60%
351.69	1.130%	5.29×10 ⁻⁵	0.47%	10.61%	1.250%	1.48×10 ⁻⁴	1.19%

666 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
342.18	14.478%	5.52×10 ⁻⁴	0.38%	11.71%	11.628%	1.90×10 ⁻⁴	0.16%
341.75	9.391%	1.93×10 ⁻⁴	0.21%	11.73%	8.345%	5.05×10 ⁻⁴	0.61%
341.64	6.880%	2.71×10 ⁻⁴	0.39%	11.34%	6.244%	2.55×10 ⁻⁴	0.41%
341.63	4.551%	8.50×10 ⁻⁵	0.19%	11.91%	4.526%	2.98×10 ⁻⁴	0.66%
341.66	2.773%	1.00×10 ⁻⁴	0.36%	10.67%	2.857%	2.99×10 ⁻⁴	1.05%
341.73	1.122%	3.79×10 ⁻⁵	0.34%	11.18%	1.174%	8.62×10 ⁻⁵	0.73%

[BMIM][Br] 15% w/w

Πίνακας 7: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)
352.80	13.798%	11.262%	8.8065	9.5585	8.9359	342.96	14.009%	11.270%	8.9194	10.4587	9.1908
	13.872%	11.215%					13.979%	11.289%			
	13.836%	11.213%					13.873%	11.229%			
352.05	8.489%	7.774%	8.1143	10.0105	8.4409	342.28	8.414%	7.709%	9.0251	10.5841	9.2994
	8.404%	7.727%					8.489%	7.651%			
	8.436%	7.788%					8.462%	7.623%			
352.01	6.174%	5.888%	8.0325	9.3734	8.2612	342.21	6.131%	5.795%	8.7908	10.1342	9.0229
	6.121%	5.955%					6.180%	5.741%			
	6.128%	5.932%					6.156%	5.744%			
351.96	4.056%	4.075%	8.6099	9.7214	8.8012	342.15	4.078%	4.011%	9.0293	10.3159	9.2580
	4.074%	4.047%					4.108%	4.005%			
	4.084%	4.071%					4.069%	4.016%			
351.99	2.285%	2.357%	8.9204	9.9623	9.0894	342.17	2.382%	2.357%	8.7664	9.8329	8.9464
	2.306%	2.341%					2.408%	2.341%			
	2.290%	2.358%					2.421%	2.358%			
352.04	0.965%	1.061%	8.6116	9.6044	8.7720	342.22	0.971%	0.990%	8.8003	10.0710	9.0090
	0.949%	1.046%					0.937%	0.971%			
	0.963%	1.064%					0.959%	0.986%			

Πίνακας 8: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
352.80	13.835%	3.70×10 ⁻⁴	0.27%	17.21%	11.230%	2.77×10 ⁻⁴	0.25%
352.05	8.443%	4.29×10 ⁻⁴	0.51%	17.22%	7.763%	3.20×10 ⁻⁴	0.41%
352.01	6.141%	2.88×10 ⁻⁴	0.47%	17.06%	5.925%	3.40×10 ⁻⁴	0.57%
351.96	4.071%	1.42×10 ⁻⁴	0.35%	17.21%	4.064%	1.51×10 ⁻⁴	0.37%
351.99	2.294%	1.10×10 ⁻⁴	0.48%	16.22%	2.352%	9.54×10 ⁻⁵	0.41%
352.04	0.959%	8.72×10 ⁻⁵	0.91%	16.16%	1.057%	9.64×10 ⁻⁵	0.91%

666 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
341.66	13.954%	7.15×10 ⁻⁴	0.51%	17.63%	11.263%	3.07×10 ⁻⁴	0.27%
341.46	8.455%	3.80×10 ⁻⁴	0.45%	17.59%	7.661%	4.39×10 ⁻⁴	0.57%
341.36	6.156%	2.45×10 ⁻⁴	0.40%	17.28%	5.760%	3.03×10 ⁻⁴	0.53%
341.25	4.085%	2.04×10 ⁻⁴	0.50%	17.78%	4.011%	5.51×10 ⁻⁴	0.14%
341.19	2.404%	1.99×10 ⁻⁴	0.83%	16.88%	2.352%	9.54×10 ⁻⁴	0.41%
341.20	0.956%	1.72×10 ⁻⁴	1.80%	16.42%	0.982%	1.00×10 ⁻⁴	1.02%

[EMIM][Br] 5% w/w

Πίνακας 9: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)
351.95	14.743%	11.772%	8.8558	10.0448	8.9182	341.81	14.938%	11.431%	8.8300	10.7816	8.9359
	14.599%	11.783%					15.008%	11.402%			
351.66	14.755%	11.696%	8.5921	10.0542	8.6742	341.59	15.007%	11.473%	8.8282	10.6341	8.9313
	9.364%	8.205%					9.303%	8.154%			
351.61	9.376%	8.272%	8.7577	10.6068	8.8579	341.53	9.280%	8.147%	8.5672	10.1391	8.6564
	9.264%	8.230%					9.336%	8.175%			
351.59	6.954%	6.498%	8.8326	10.3144	8.9156	341.48	6.900%	6.224%	8.7559	10.1513	8.8358
	7.042%	6.444%					6.943%	6.299%			
351.63	7.004%	6.444%	8.1138	9.6590	8.2030	341.50	6.981%	6.286%	8.7775	9.9613	8.8425
	4.641%	4.564%					4.692%	4.415%			
351.65	4.615%	4.534%	8.9136	10.3287	8.9910	341.53	4.633%	4.451%	7.9973	9.3219	8.0713
	4.676%	4.534%					4.651%	4.480%			
	2.488%	2.470%					2.488%	2.471%			
	2.409%	2.526%					2.452%	2.435%			
	2.441%	2.553%					2.457%	2.467%			
	1.257%	1.358%					1.245%	1.272%			
	1.250%	1.355%					1.238%	1.260%			
	1.255%	1.362%					1.245%	1.254%			

Πίνακας 10: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,v}	s _{2,v}	RSD _{2,v}
351.95	14.699%	8.68×10 ⁻⁴	0.59%	5.25%	11.750%	4.74×10 ⁻⁴	0.40%
351.66	9.335%	6.15×10 ⁻⁴	0.66%	5.62%	8.236%	3.39×10 ⁻⁴	0.41%
351.61	7.000%	4.41×10 ⁻⁴	0.63%	5.42%	6.462%	3.12×10 ⁻⁴	0.48%
351.59	4.644%	3.06×10 ⁻⁴	0.66%	5.60%	4.544%	1.73×10 ⁻⁴	0.38%
351.63	2.446%	3.97×10 ⁻⁴	1.62%	5.77%	2.516%	4.23×10 ⁻⁴	1.68%
351.65	1.254%	3.61×10 ⁻⁵	0.29%	5.47%	1.358%	3.51×10 ⁻⁵	0.26%

666 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,v}	s _{2,v}	RSD _{2,v}
341.81	14.984%	4.01×10 ⁻⁴	0.27%	5.43%	11.435%	3.57×10 ⁻⁴	0.31%
341.59	9.306%	2.81×10 ⁻⁴	0.30%	5.71%	8.159%	1.46×10 ⁻⁴	0.18%
341.53	6.941%	4.05×10 ⁻⁴	0.58%	5.67%	6.270%	4.01×10 ⁻⁴	0.64%
341.48	4.659%	3.02×10 ⁻⁴	0.65%	5.73%	4.449%	3.26×10 ⁻⁴	0.73%
341.50	2.466%	1.95×10 ⁻⁴	0.79%	5.49%	2.458%	1.97×10 ⁻⁴	0.80%
341.53	1.243%	4.04×10 ⁻⁵	0.33%	5.59%	1.262%	9.17×10 ⁻⁵	0.73%

[EMIM][Br] 10% w/w

Πίνακας 11: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)
351.96	14.481%	11.393%	8.8257	10.3811	8.9900	341.97	14.480%	11.258%	8.8302	10.6611	9.0248
	14.429%	11.368%					14.482%	11.280%			
	14.541%	11.368%					14.502%	11.247%			
351.82	9.661%	8.347%	8.7758	10.1059	8.9190	341.80	9.582%	8.000%	8.8648	10.1828	9.0095
	9.621%	8.361%					9.556%	7.908%			
	9.579%	8.401%					9.554%	7.978%			
351.70	6.847%	6.281%	8.1137	9.8528	8.3010	341.72	6.726%	6.045%	8.0218	10.0923	8.2500
	6.881%	6.283%					6.758%	6.003%			
	6.809%	6.277%					6.738%	6.006%			
351.63	4.441%	4.161%	8.8144	10.0341	8.9548	341.70	4.390%	4.125%	8.5695	10.3766	8.7851
	4.420%	4.177%					4.418%	4.171%			
	4.418%	4.154%					4.459%	4.150%			
351.77	2.422%	2.491%	8.8138	9.6634	8.9088	341.85	2.448%	2.377%	8.0302	9.6473	8.2186
	2.442%	2.486%					2.460%	2.359%			
	2.446%	2.470%					2.466%	2.371%			
351.88	1.313%	1.361%	8.9090	10.4943	9.0843	341.89	1.332%	1.294%	8.5193	10.0923	8.6967
	1.290%	1.342%					1.317%	1.279%			
	1.305%	1.346%					1.325%	1.273%			

Πίνακας 12: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
351.96	14.484%	5.60×10 ⁻⁴	0.39%	10.56%	11.376%	1.44×10 ⁻⁴	0.13%
351.82	9.620%	4.10×10 ⁻⁴	0.43%	10.77%	8.370%	2.80×10 ⁻⁴	0.33%
351.70	6.846%	3.60×10 ⁻⁴	0.53%	10.77%	6.280%	3.06×10 ⁻⁵	0.05%
351.63	4.426%	1.27×10 ⁻⁴	0.29%	11.51%	4.164%	1.18×10 ⁻⁴	0.28%
351.77	2.437%	1.29×10 ⁻⁴	0.53%	11.18%	2.482%	1.10×10 ⁻⁴	0.44%
351.88	1.303%	1.17×10 ⁻⁴	0.90%	11.06%	1.350%	1.00×10 ⁻⁴	0.74%

666 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
341.97	14.488%	1.22×10 ⁻⁴	0.08%	10.63%	11.262%	1.68×10 ⁻⁴	0.15%
341.80	9.564%	1.56×10 ⁻⁴	0.16%	10.98%	7.962%	4.80×10 ⁻⁴	0.60%
341.72	6.741%	1.62×10 ⁻⁴	0.24%	11.02%	6.018%	2.34×10 ⁻⁴	0.39%
341.70	4.422%	3.47×10 ⁻⁴	0.78%	11.93%	4.149%	2.30×10 ⁻⁴	0.56%
341.85	2.458%	9.17×10 ⁻⁵	0.37%	11.65%	2.369%	9.17×10 ⁻⁵	0.39%
341.89	1.325%	7.51×10 ⁻⁵	0.57%	11.28%	1.282%	1.08×10 ⁻⁴	0.84%

[EMIM][Br] 15% w/w

Πίνακας 13: Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

1013.3 mbar						666 mbar					
T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)	T (K)	w _{2,L}	w _{2,V}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL} (g)
352.37	14.665%	11.353%	8.8150	10.4798	9.1023	342.43	14.604%	11.223%	8.7542	10.4077	9.0441
	14.648%	11.372%					14.605%	11.240%			
	14.720%	11.369%					14.638%	11.207%			
352.13	9.328%	8.037%	8.7906	10.5544	9.0893	342.18	9.261%	7.852%	8.8273	9.9073	9.0086
	9.349%	8.004%					9.271%	7.857%			
	9.338%	7.980%					9.231%	7.860%			
352.03	6.885%	6.208%	8.0281	9.1369	8.2219	342.06	6.850%	5.931%	8.9234	10.1560	9.1402
	6.896%	6.157%					6.806%	5.961%			
	6.903%	6.193%					6.862%	5.983%			
351.95	4.659%	4.378%	8.8328	10.5493	9.1229	341.96	4.621%	4.206%	8.4977	9.6388	8.6898
	4.655%	4.411%					4.610%	4.231%			
	4.669%	4.413%					4.644%	4.221%			
352.03	2.419%	2.464%	8.7785	9.7361	8.9460	342.10	2.368%	2.237%	8.5576	9.5593	8.7362
	2.411%	2.448%					2.351%	2.252%			
	2.406%	2.474%					2.390%	2.249%			
352.10	1.378%	1.430%	7.9926	9.7060	8.2695	342.18	1.488%	1.395%	8.8977	10.2714	9.1267
	1.354%	1.436%					1.443%	1.403%			
	1.339%	1.431%					1.442%	1.425%			

Πίνακας 14: Κλάσματα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

1013.3 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
352.37	14.678%	3.76×10 ⁻⁴	0.26%	17.26%	11.365%	1.02×10 ⁻⁴	0.09%
352.13	9.338%	1.05×10 ⁻⁴	0.11%	16.94%	8.007%	2.86×10 ⁻⁴	0.36%
352.03	6.895%	9.07×10 ⁻⁵	0.13%	17.48%	6.186%	2.62×10 ⁻⁴	0.42%
351.95	4.661%	7.21×10 ⁻⁵	0.15%	16.90%	4.401%	1.97×10 ⁻⁴	0.45%
352.03	2.412%	6.56×10 ⁻⁵	0.27%	17.49%	2.462%	1.31×10 ⁻⁴	0.53%
352.10	1.357%	1.97×10 ⁻⁴	1.45%	16.16%	1.432%	3.21×10 ⁻⁵	0.22%

666 mbar

T (K)	w _{2,L}	s _{2,L}	RSD _{2,L}	w ₃	w _{2,V}	s _{2,V}	RSD _{2,V}
342.43	14.616%	1.93×10 ⁻⁴	0.13%	17.53%	11.223%	1.65×10 ⁻⁴	0.15%
342.18	9.254%	2.08×10 ⁻⁴	0.22%	16.79%	7.856%	4.04×10 ⁻⁵	0.05%
342.06	6.839%	2.95×10 ⁻⁴	0.43%	17.59%	5.958%	2.61×10 ⁻⁴	0.44%
341.96	4.625%	1.73×10 ⁻⁴	0.38%	16.83%	4.219%	1.26×10 ⁻⁴	0.30%
342.10	2.370%	1.96×10 ⁻⁴	0.83%	17.83%	2.246%	7.94×10 ⁻⁵	0.35%
342.18	1.458%	2.63×10 ⁻⁴	1.80%	16.67%	1.408%	1.55×10 ⁻⁴	1.10%

Αναλυτικά σφάλματα θερμοδυναμικών μοντέλων

UNIQUAC-Non ideal

Πίνακας 15: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	351.96	0.09	0.750	-6.19	-3.28%	341.70	-0.18	0.749	-2.54	-1.35%
	351.66	-0.01	0.811	-4.24	-2.75%	341.40	-0.19	0.813	-1.92	-1.26%
	351.65	0.05	0.849	-2.31	-1.80%	341.38	-0.15	0.851	-2.39	-1.87%
	351.55	0.03	0.887	-1.66	-1.66%	341.31	-0.15	0.888	-0.28	-0.28%
	351.66	0.12	0.938	-1.70	-2.92%	341.39	-0.08	0.941	-1.87	-3.36%
	351.72	0.06	0.970	0.25	0.86%	341.43	-0.15	0.971	-0.13	-0.45%
10%	352.25	0.05	0.746	-5.12	-2.68%	342.02	-0.16	0.748	-0.42	-0.22%
	352.04	0.29	0.809	-4.02	-2.59%	341.78	0.03	0.810	-0.76	-0.49%
	351.95	0.31	0.849	1.33	1.04%	341.70	0.06	0.849	-5.12	-3.98%
	351.99	0.36	0.890	0.20	0.20%	341.75	0.12	0.892	0.18	0.19%
	351.98	0.33	0.931	0.49	0.77%	341.70	0.04	0.930	-0.37	-0.57%
	352.12	0.43	0.969	0.33	1.10%	341.83	0.10	0.970	-0.86	-2.92%
15%	352.74	-0.06	0.750	-5.32	-2.82%	342.45	-0.51	0.753	-2.09	-1.12%
	352.55	0.50	0.822	-1.29	-0.88%	342.25	-0.03	0.824	-0.60	-0.41%
	352.53	0.52	0.860	-1.12	-0.93%	342.21	0.00	0.862	-2.57	-2.15%
	352.60	0.64	0.900	-1.89	-2.10%	342.31	0.16	0.902	-1.62	-1.83%
	352.59	0.60	0.940	-1.95	-3.45%	342.29	0.12	0.939	-3.44	-5.95%
	352.69	0.65	0.974	0.17	0.65%	342.34	0.12	0.974	-1.12	-4.43%

Πίνακας 16: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	351.92	-0.03	0.746	-0.41	-0.21%	341.68	-0.13	0.747	-4.87	-2.56%
	351.65	-0.01	0.812	-1.43	-0.93%	341.40	-0.19	0.816	0.76	0.51%
	351.58	-0.03	0.848	-1.77	-1.37%	341.33	-0.20	0.852	-2.03	-1.61%
	351.58	-0.01	0.891	-0.54	-0.55%	341.31	-0.17	0.893	-0.88	-0.92%
	351.65	0.02	0.938	-0.24	-0.41%	341.34	-0.16	0.938	-0.98	-1.70%
	351.69	0.04	0.967	0.61	1.88%	341.40	-0.13	0.968	-0.81	-2.57%
10%	352.25	0.29	0.748	-4.46	-2.35%	341.97	0.00	0.754	-1.01	-0.54%
	352.00	0.18	0.809	-1.33	-0.86%	341.73	-0.07	0.815	-4.21	-2.77%
	351.91	0.21	0.852	-1.21	-0.96%	341.65	-0.07	0.858	-1.39	-1.14%
	351.95	0.32	0.897	-3.05	-3.28%	341.69	-0.01	0.900	-0.52	-0.58%
	351.98	0.21	0.939	0.29	0.51%	341.70	-0.15	0.940	-1.16	-2.08%
	352.02	0.14	0.966	-0.11	-0.33%	341.71	-0.18	0.967	-1.36	-4.18%
15%	352.84	0.47	0.744	-9.25	-4.80%	342.55	0.12	0.752	-4.09	-2.18%
	352.47	0.34	0.813	-4.85	-3.17%	342.15	-0.03	0.820	-1.17	-0.79%
	352.42	0.39	0.852	-3.83	-3.02%	342.13	0.07	0.857	-3.20	-2.61%
	352.34	0.39	0.893	-1.93	-2.01%	342.03	0.07	0.897	-1.95	-2.10%
	352.42	0.39	0.940	0.83	1.48%	342.12	0.02	0.943	-1.36	-2.54%
	352.36	0.26	0.965	0.89	2.65%	342.05	-0.13	0.964	-0.92	-2.63%

UNIQUAC-Ideal

Πίνακας 17: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	352.07	0.20	0.752	-4.73	-2.52%	341.79	-0.09	0.749	-1.92	-1.02%
	351.75	0.08	0.812	-2.83	-1.85%	341.47	-0.12	0.814	-1.29	-0.85%
	351.71	0.11	0.850	-1.31	-1.03%	341.42	-0.11	0.851	-2.06	-1.62%
	351.59	0.07	0.888	-0.53	-0.54%	341.34	-0.12	0.889	0.21	0.22%
	351.67	0.13	0.939	-1.11	-1.92%	341.39	-0.08	0.941	-1.63	-2.95%
	351.71	0.05	0.970	0.57	1.98%	341.41	-0.17	0.971	0.02	0.08%
10%	352.31	0.11	0.746	-4.90	-2.57%	342.05	-0.13	0.747	-1.51	-0.80%
	352.05	0.30	0.809	-4.09	-2.64%	341.77	0.02	0.809	-1.85	-1.20%
	351.94	0.30	0.849	1.37	1.07%	341.67	0.03	0.848	-5.99	-4.63%
	351.94	0.31	0.890	0.16	0.16%	341.68	0.05	0.891	-0.60	-0.61%
	351.92	0.27	0.931	0.58	0.91%	341.64	-0.02	0.929	-0.74	-1.13%
15%	352.02	0.33	0.969	0.35	1.17%	341.73	0.00	0.969	-1.05	-3.56%
	352.64	-0.16	0.749	-6.45	-3.40%	342.33	-0.63	0.750	-4.58	-2.43%
	352.39	0.34	0.820	-2.50	-1.69%	342.08	-0.20	0.822	-2.90	-1.98%
	352.34	0.33	0.859	-2.18	-1.80%	342.02	-0.19	0.860	-4.50	-3.73%
	352.37	0.41	0.900	-2.73	-3.01%	342.07	-0.08	0.900	-3.17	-3.52%
	352.36	0.37	0.940	-2.42	-4.25%	342.06	-0.11	0.938	-4.40	-7.48%
	352.44	0.40	0.973	-0.04	-0.17%	342.11	-0.11	0.974	-1.52	-5.93%

Πίνακας 18: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο UNIQUAC με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	352.05	0.10	0.747	1.24	0.66%	341.78	-0.03	0.748	-4.10	-2.16%
	351.75	0.09	0.813	-0.01	-0.01%	341.46	-0.13	0.816	1.49	0.99%
	351.65	0.04	0.849	-0.43	-0.34%	341.38	-0.15	0.853	-1.33	-1.05%
	351.63	0.04	0.892	0.52	0.54%	341.34	-0.14	0.893	-0.28	-0.29%
	351.66	0.03	0.939	0.43	0.74%	341.35	-0.15	0.939	-0.54	-0.95%
10%	351.69	0.04	0.967	1.01	3.18%	341.39	-0.14	0.968	-0.56	-1.80%
	352.36	0.40	0.748	-4.59	-2.42%	342.05	0.08	0.753	-2.07	-1.11%
	352.07	0.25	0.809	-1.31	-0.85%	341.79	-0.01	0.814	-4.98	-3.27%
	351.96	0.26	0.853	-1.08	-0.86%	341.69	-0.03	0.857	-1.92	-1.56%
	351.98	0.35	0.897	-2.97	-3.21%	341.71	0.01	0.899	-0.98	-1.08%
	351.98	0.21	0.939	0.42	0.73%	341.70	-0.15	0.940	-1.37	-2.44%
15%	352.01	0.13	0.966	-0.01	-0.02%	341.71	-0.18	0.966	-1.44	-4.42%
	352.96	0.59	0.742	-11.45	-5.89%	342.68	0.25	0.748	-7.47	-3.93%
	352.56	0.43	0.812	-6.36	-4.12%	342.25	0.07	0.818	-3.47	-2.32%
	352.51	0.48	0.851	-5.11	-3.99%	342.23	0.17	0.855	-5.20	-4.18%
	352.40	0.45	0.892	-2.72	-2.81%	342.10	0.14	0.895	-3.26	-3.47%
	352.46	0.43	0.940	0.37	0.65%	342.19	0.09	0.942	-2.17	-3.99%
	352.38	0.28	0.965	0.71	2.09%	342.10	-0.08	0.963	-1.35	-3.82%

NRTL-Non ideal

Πίνακας 19: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	351.98	0.11	0.752	-4.07	-2.17%	341.71	-0.17	0.750	-0.93	-0.50%
	351.66	-0.01	0.812	-3.19	-2.08%	341.39	-0.20	0.814	-1.25	-0.82%
	351.64	0.04	0.850	-1.89	-1.48%	341.36	-0.17	0.851	-2.14	-1.69%
	351.53	0.01	0.887	-1.59	-1.58%	341.29	-0.17	0.888	-0.30	-0.30%
	351.65	0.11	0.938	-1.85	-3.16%	341.38	-0.09	0.941	-2.00	-3.58%
	351.71	0.05	0.970	0.12	0.39%	341.42	-0.16	0.971	-0.24	-0.84%
10%	352.29	0.09	0.747	-4.22	-2.22%	342.04	-0.14	0.748	-0.28	-0.15%
	352.03	0.28	0.810	-3.69	-2.39%	341.77	0.02	0.810	-0.64	-0.42%
	351.92	0.28	0.849	1.51	1.18%	341.68	0.04	0.849	-4.99	-3.88%
	351.96	0.33	0.890	0.22	0.22%	341.72	0.09	0.892	0.31	0.32%
	351.95	0.30	0.931	0.44	0.68%	341.68	0.02	0.930	-0.30	-0.46%
	352.09	0.40	0.969	0.29	0.96%	341.81	0.08	0.970	-0.81	-2.74%
15%	352.77	-0.03	0.749	-6.60	-3.48%	342.48	-0.48	0.751	-3.87	-2.06%
	352.51	0.46	0.821	-1.85	-1.25%	342.22	-0.06	0.824	-1.09	-0.75%
	352.48	0.47	0.860	-1.38	-1.15%	342.17	-0.04	0.862	-2.60	-2.18%
	352.54	0.58	0.900	-1.95	-2.16%	342.26	0.11	0.902	-1.38	-1.57%
	352.53	0.54	0.940	-1.91	-3.38%	342.25	0.08	0.939	-3.15	-5.47%
	352.64	0.60	0.974	0.22	0.84%	342.31	0.09	0.974	-0.94	-3.75%

Πίνακας 20: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με μη ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	351.93	-0.02	0.748	2.42	1.29%	341.67	-0.14	0.748	-3.92	-2.07%
	351.65	-0.01	0.812	-0.89	-0.58%	341.38	-0.21	0.815	-0.10	-0.06%
	351.57	-0.04	0.848	-1.92	-1.49%	341.31	-0.22	0.851	-3.26	-2.56%
	351.57	-0.02	0.890	-1.13	-1.16%	341.30	-0.18	0.891	-2.17	-2.24%
	351.65	0.02	0.937	-0.85	-1.44%	341.33	-0.17	0.938	-1.94	-3.31%
	351.70	0.05	0.966	0.20	0.61%	341.40	-0.13	0.967	-1.39	-4.34%
10%	352.24	0.28	0.751	-1.91	-1.02%	341.93	-0.04	0.754	-1.12	-0.60%
	351.98	0.16	0.810	-0.66	-0.43%	341.70	-0.10	0.813	-5.42	-3.55%
	351.91	0.21	0.852	-1.26	-1.00%	341.63	-0.09	0.857	-2.78	-2.26%
	351.98	0.35	0.897	-3.32	-3.57%	341.70	0.00	0.899	-1.65	-1.81%
	352.03	0.26	0.939	-0.04	-0.07%	341.74	-0.11	0.940	-1.94	-3.41%
	352.09	0.21	0.966	-0.34	-1.04%	341.78	-0.11	0.966	-1.83	-5.57%
15%	352.78	0.41	0.748	-5.23	-2.75%	342.46	0.03	0.752	-3.42	-1.83%
	352.46	0.33	0.815	-2.94	-1.94%	342.13	-0.05	0.819	-1.55	-1.04%
	352.47	0.44	0.853	-2.41	-1.92%	342.16	0.10	0.857	-3.42	-2.78%
	352.43	0.48	0.894	-1.13	-1.18%	342.10	0.14	0.896	-2.26	-2.43%
	352.59	0.56	0.941	1.37	2.46%	342.29	0.19	0.943	-1.32	-2.46%
	352.53	0.43	0.965	1.07	3.20%	342.23	0.05	0.964	-0.99	-2.82%

NRTL-Ideal

Πίνακας 21: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [BMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

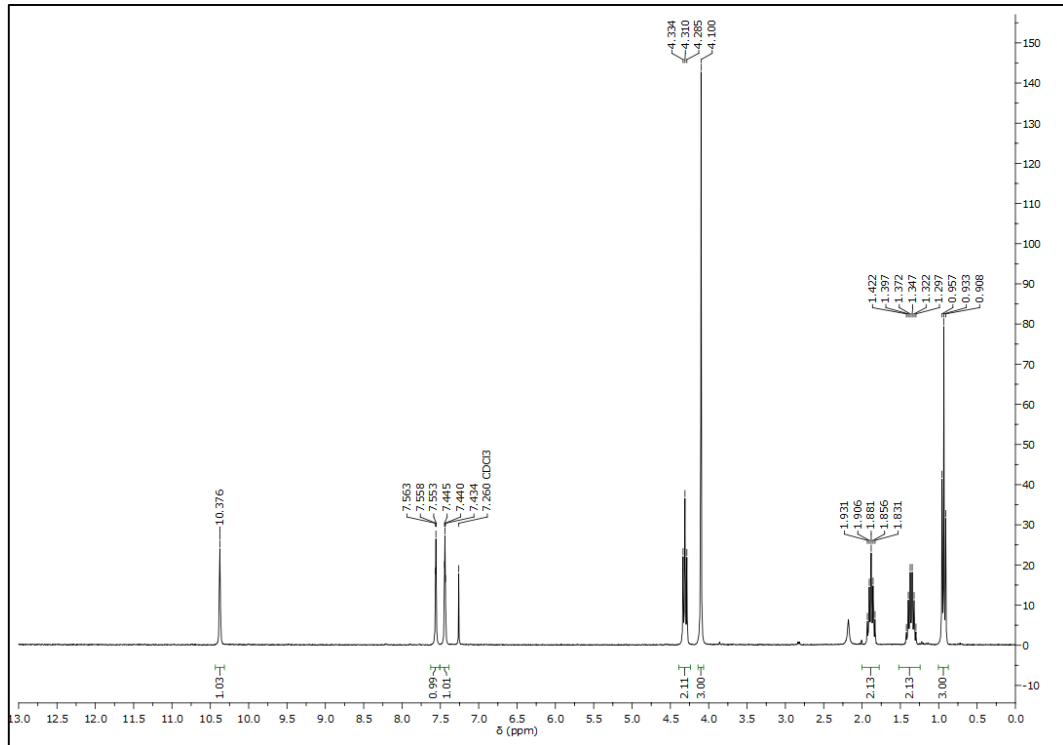
Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	352.09	0.22	0.755	-0.97	-0.52%	341.79	-0.09	0.752	1.04	0.56%
	351.75	0.08	0.814	-1.22	-0.80%	341.45	-0.14	0.815	-0.34	-0.22%
	351.70	0.10	0.851	-0.61	-0.48%	341.40	-0.13	0.851	-1.82	-1.43%
	351.58	0.06	0.889	-0.39	-0.39%	341.32	-0.14	0.889	0.07	0.08%
	351.66	0.12	0.938	-1.27	-2.20%	341.38	-0.09	0.941	-1.90	-3.41%
	351.70	0.04	0.970	0.42	1.46%	341.41	-0.17	0.971	-0.16	-0.55%
10%	352.35	0.15	0.750	-1.23	-0.66%	342.06	-0.12	0.749	1.05	0.56%
	352.06	0.31	0.811	-2.68	-1.74%	341.77	0.02	0.810	-1.16	-0.75%
	351.94	0.30	0.850	1.99	1.57%	341.66	0.02	0.849	-5.86	-4.53%
	351.94	0.31	0.890	0.31	0.32%	341.67	0.04	0.891	-0.72	-0.75%
	351.92	0.27	0.931	0.53	0.83%	341.63	-0.03	0.929	-0.91	-1.38%
15%	352.03	0.34	0.969	0.30	0.99%	341.73	0.00	0.969	-1.12	-3.79%
	352.70	-0.10	0.752	-3.71	-1.98%	342.37	-0.59	0.752	-3.08	-1.64%
	352.41	0.36	0.821	-1.79	-1.22%	342.08	-0.20	0.822	-2.93	-2.00%
	352.35	0.34	0.859	-1.90	-1.57%	342.02	-0.19	0.860	-4.69	-3.87%
	352.37	0.41	0.900	-2.61	-2.88%	342.06	-0.09	0.900	-3.28	-3.64%
	352.37	0.38	0.940	-2.34	-4.11%	342.06	-0.11	0.938	-4.38	-7.46%
	352.45	0.41	0.973	0.02	0.09%	342.11	-0.11	0.974	-1.45	-5.69%

Πίνακας 22: Αναλυτικά σφάλματα για το μοντέλο NRTL με χρήση συνδιαλύτη [EMIM][Br] με ιδανική εξίσωση ισορροπίας.

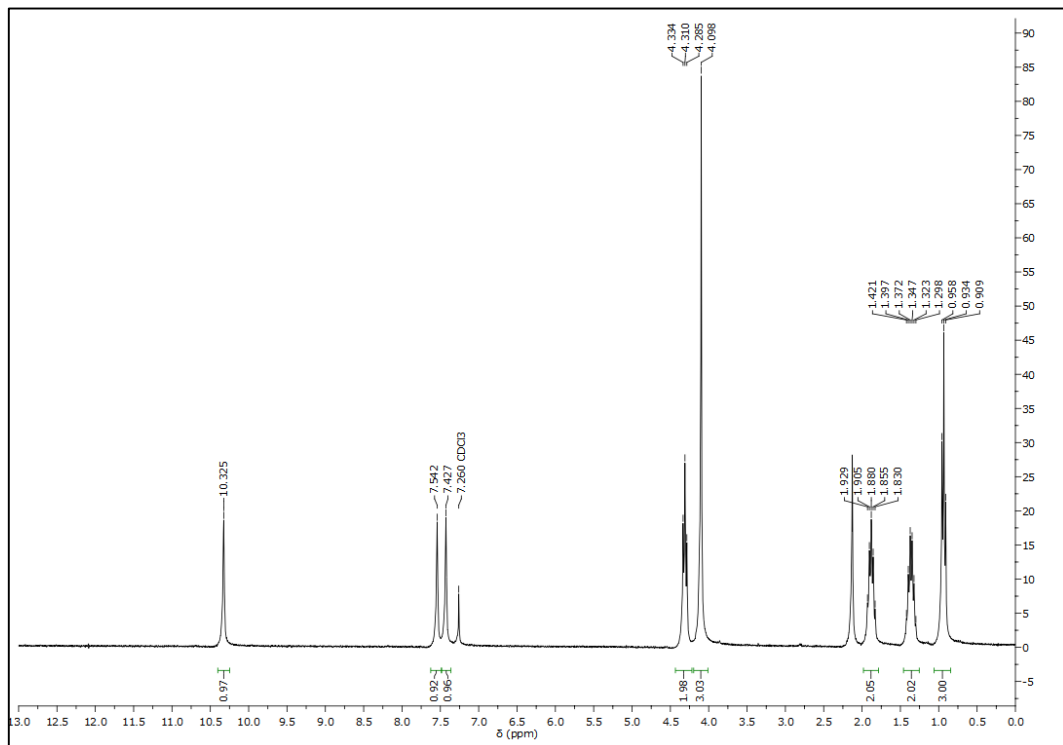
Αρχικό w_3	1013.3 mbar					666 mbar				
	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$	T_{calc} (K)	ΔT (K)	$y_{1,calc}$	$\Delta y_1 \times 1000$	$\% \Delta a_{12}$
5%	352.05	0.10	0.750	4.43	2.38%	341.76	-0.05	0.749	-2.68	-1.42%
	351.73	0.07	0.814	0.70	0.46%	341.43	-0.16	0.816	0.85	0.57%
	351.63	0.02	0.849	-0.50	-0.39%	341.35	-0.18	0.851	-2.43	-1.92%
	351.61	0.02	0.891	-0.05	-0.05%	341.32	-0.16	0.892	-1.53	-1.58%
	351.65	0.02	0.938	-0.19	-0.32%	341.33	-0.17	0.938	-1.51	-2.59%
	351.69	0.04	0.967	0.59	1.83%	341.38	-0.15	0.967	-1.15	-3.62%
10%	352.28	0.32	0.752	-1.27	-0.68%	341.94	-0.03	0.754	-1.19	-0.64%
	351.98	0.16	0.810	-0.16	-0.10%	341.67	-0.13	0.813	-5.55	-3.63%
	351.89	0.19	0.853	-0.83	-0.66%	341.58	-0.14	0.856	-2.89	-2.35%
	351.91	0.28	0.897	-3.06	-3.30%	341.61	-0.09	0.899	-1.81	-1.98%
	351.94	0.17	0.939	0.15	0.26%	341.64	-0.21	0.940	-2.02	-3.55%
15%	351.99	0.11	0.966	-0.22	-0.68%	341.67	-0.22	0.966	-1.87	-5.67%
	352.64	0.27	0.748	-5.31	-2.80%	342.28	-0.15	0.752	-4.07	-2.17%
	352.30	0.17	0.815	-3.05	-2.02%	341.94	-0.24	0.819	-2.16	-1.45%
	352.26	0.23	0.853	-2.53	-2.01%	341.93	-0.13	0.857	-3.97	-3.22%
	352.22	0.27	0.893	-1.21	-1.27%	341.88	-0.08	0.896	-2.69	-2.88%
	352.33	0.30	0.941	1.31	2.34%	342.02	-0.08	0.943	-1.60	-2.96%
	352.30	0.20	0.965	1.05	3.14%	341.98	-0.20	0.964	-1.16	-3.30%

Φάσματα ^1H NMR ανάκτησης

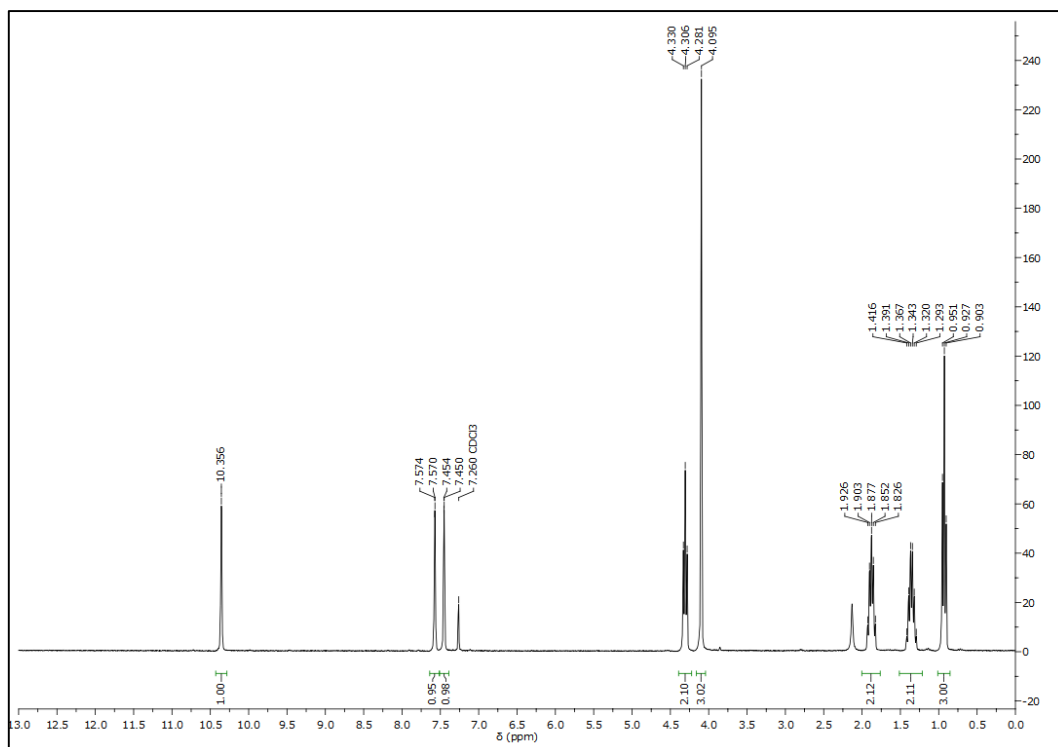
[BMIM][Br]



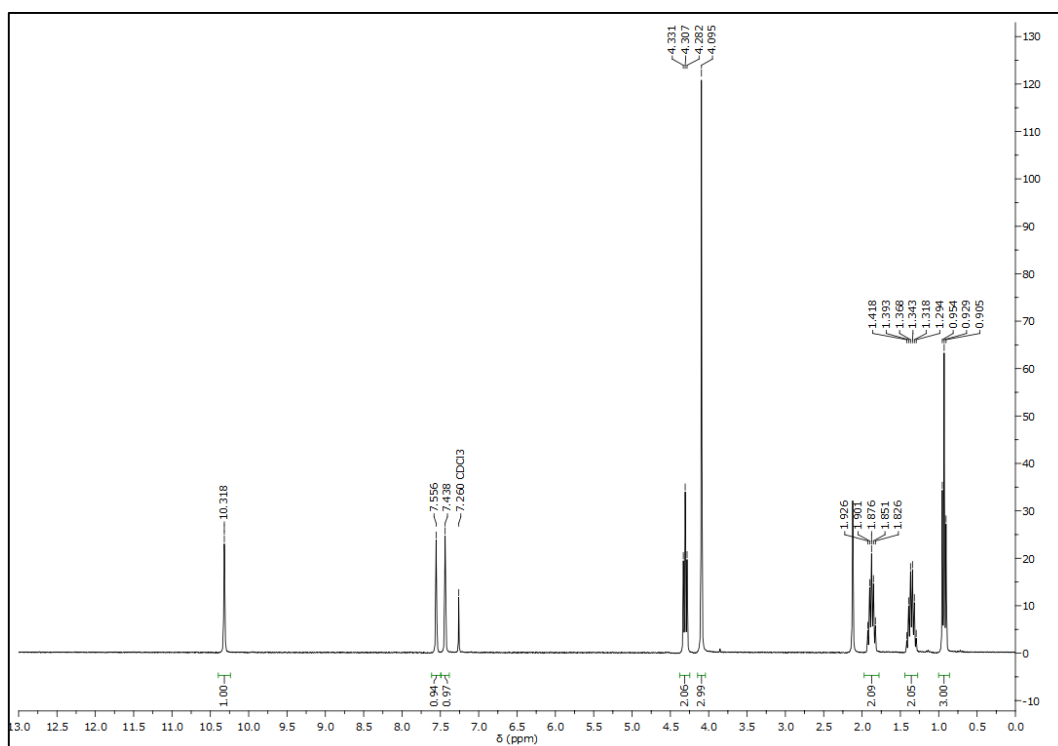
Εικόνα 1: Αρχικό φάσμα ^1H NMR [BMIM][Br].



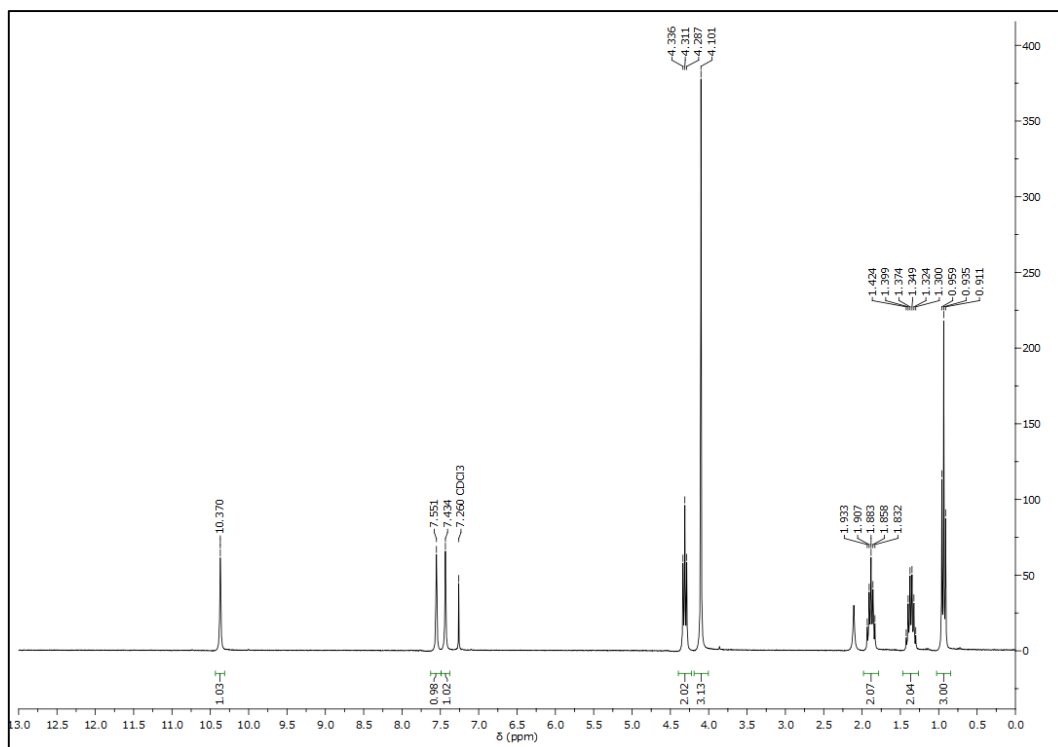
Εικόνα 2: Φάσμα ^1H NMR [BMIM][Br] στην πρώτη ανάκτηση.



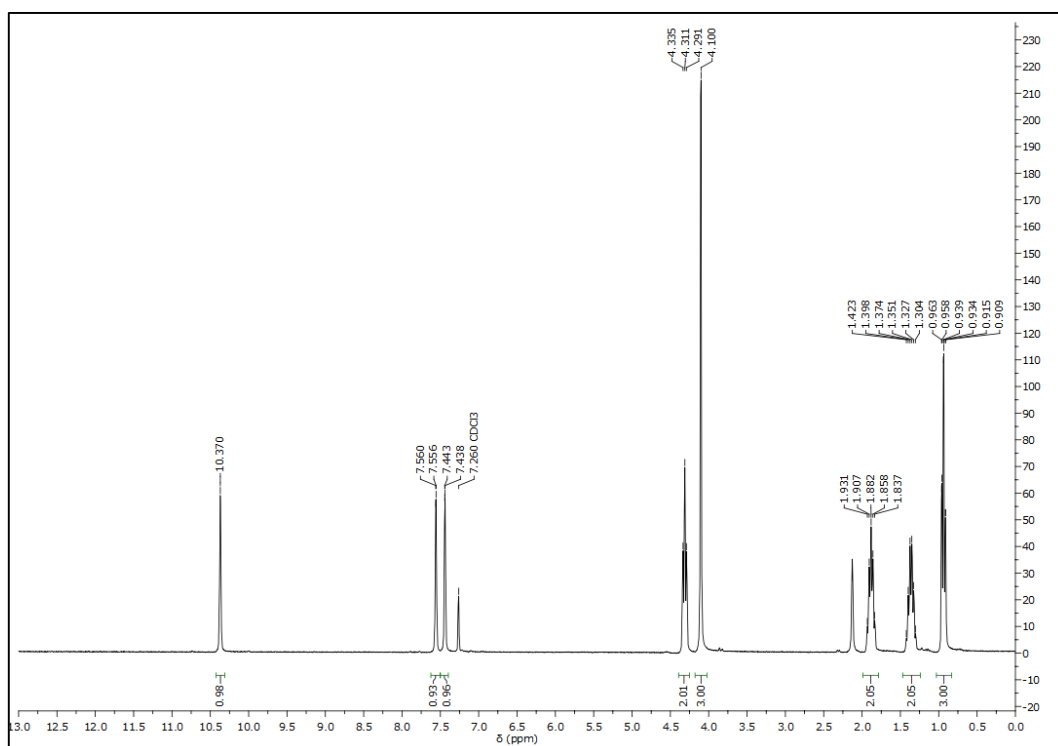
Εικόνα 3: Φάσμα ^1H NMR [BMIM][Br] στη δεύτερη ανάκτηση.



Εικόνα 4: Φάσμα ^1H NMR [BMIM][Br] στην τρίτη ανάκτηση.

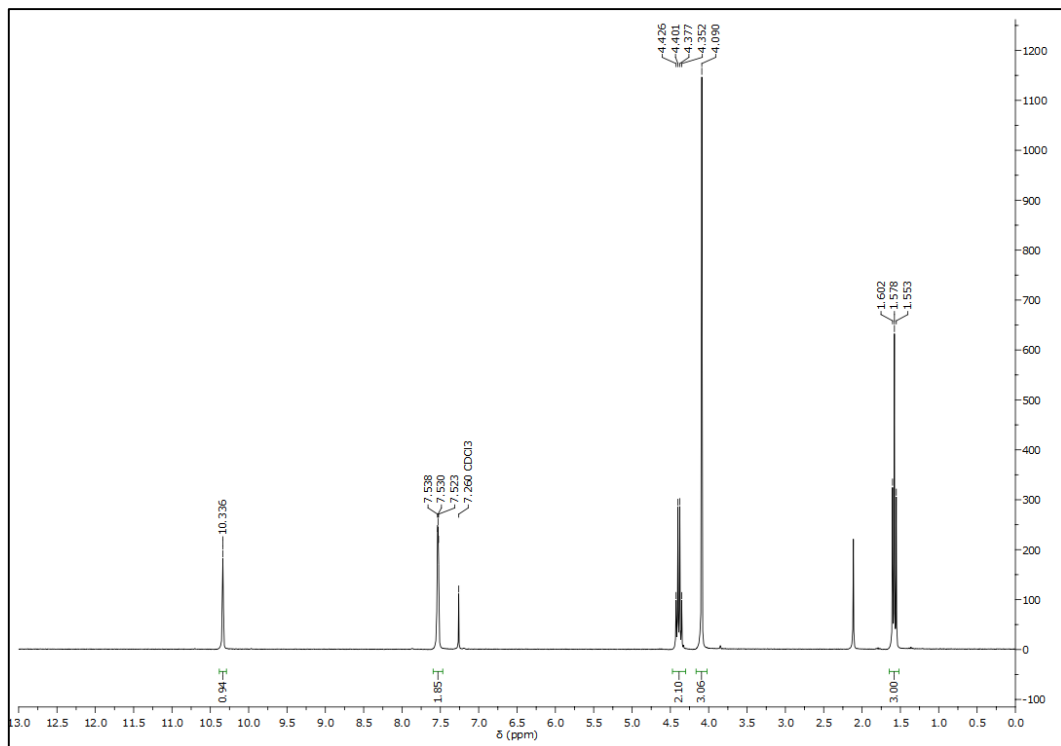


Εικόνα 5: Φάσμα ^1H NMR [BMIM][Br] στην τέταρτη ανάκτηση.

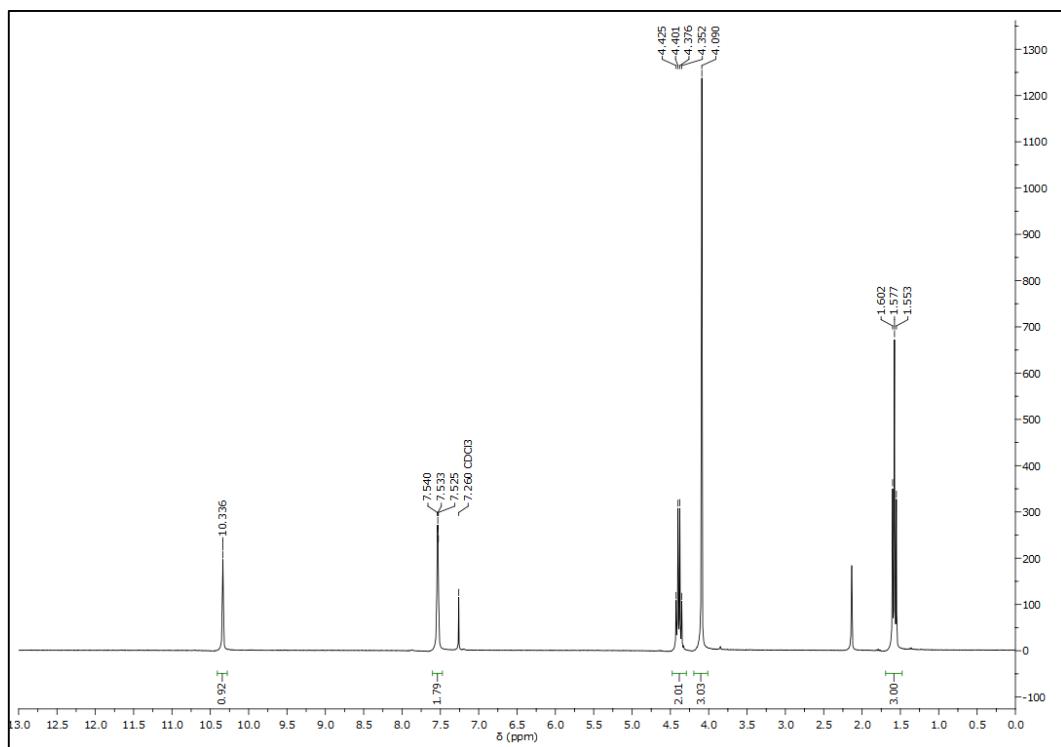


Εικόνα 6: Φάσμα ^1H NMR [BMIM][Br] στην πέμπτη ανάκτηση.

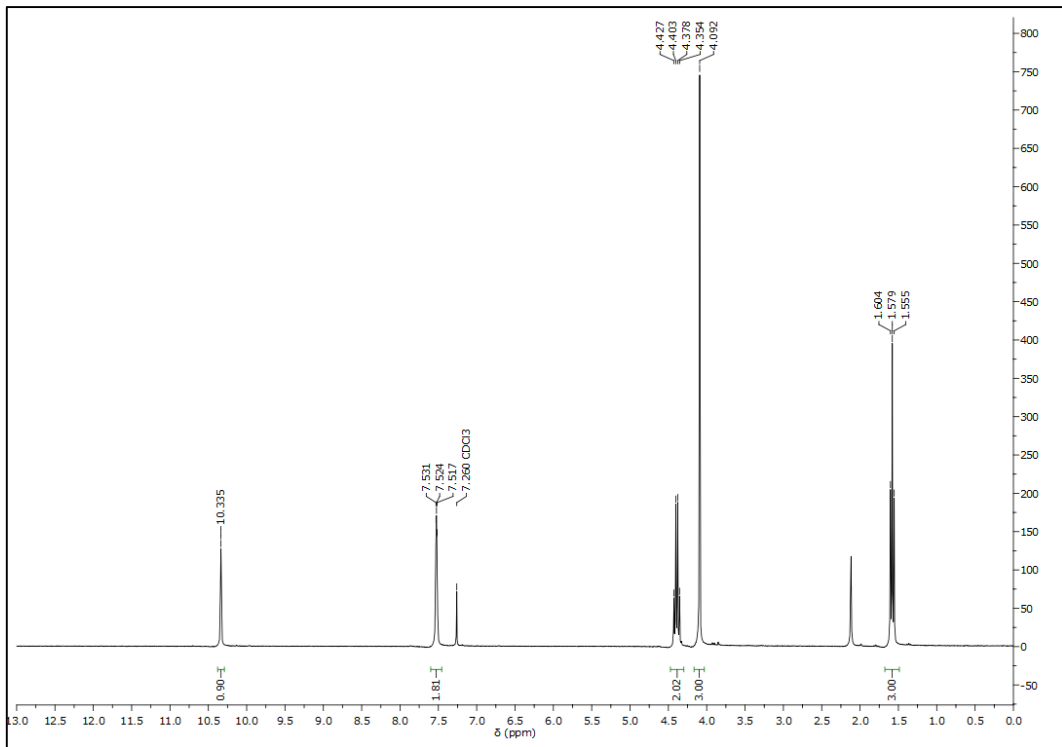
[EMIM][Br]



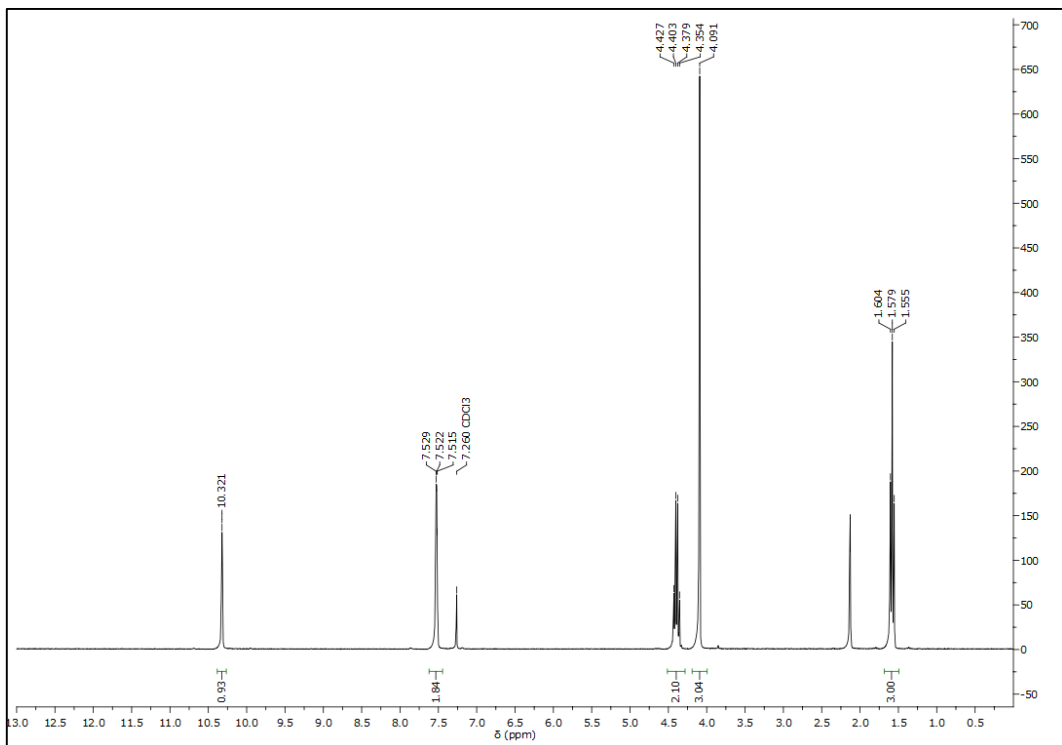
Εικόνα 7: Αρχικό φάσμα ¹H NMR [EMIM][Br].



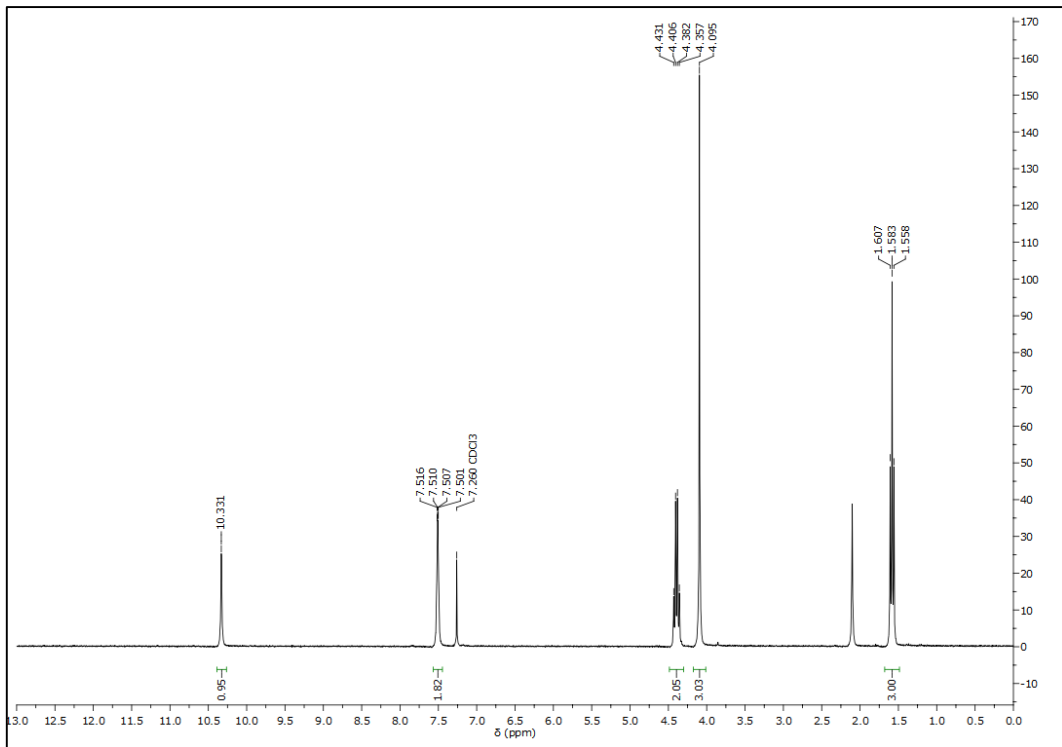
Εικόνα 8: Φάσμα ¹H NMR [EMIM][Br] στην πρώτη ανάκτηση.



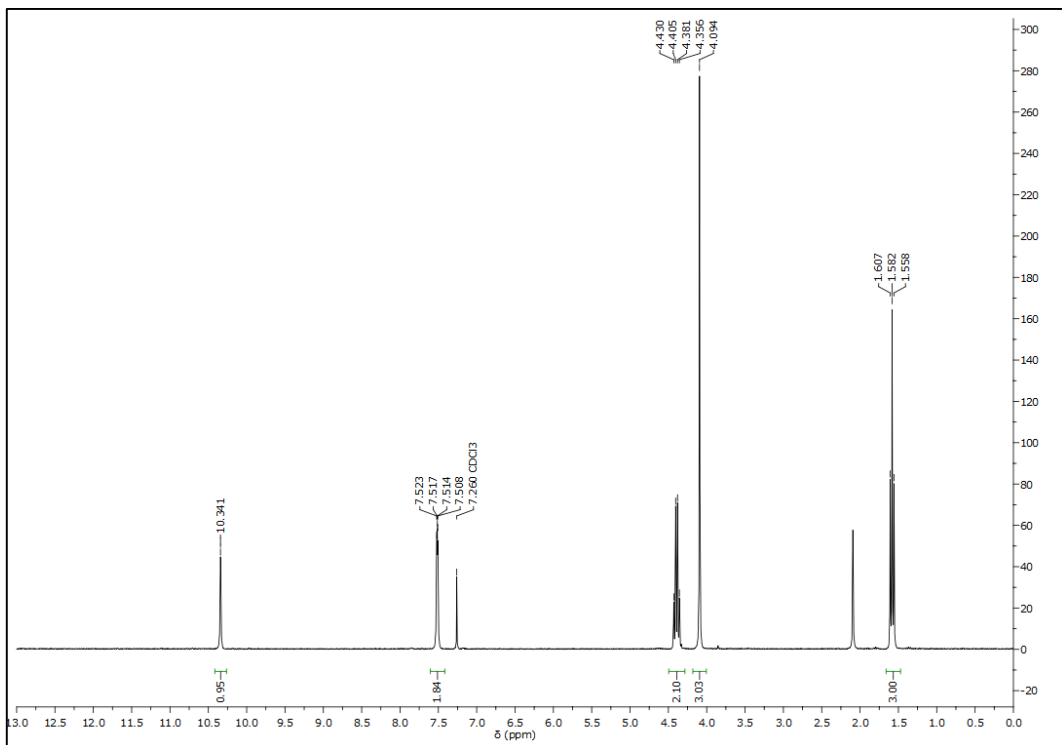
Εικόνα 9: Φάσμα ^1H NMR [EMIM][Br] στη δεύτερη ανάκτηση.



Εικόνα 10: Φάσμα ^1H NMR [EMIM][Br] στην τρίτη ανάκτηση.



Εικόνα 11: Φάσμα ^1H NMR [EMIM][Br] στην τέταρτη ανάκτηση.



Εικόνα 12: Φάσμα ^1H NMR [EMIM][Br] στην πέμπτη ανάκτηση.