



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ  
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ**

Διπλωματική εργασία

**Σύνθεση ιοντικών υγρών και βαθέων ευτηκτικών διαλυτών  
και εφαρμογή τους στο διαχωρισμό του αζεοτροπικού  
μίγματος αιθανόλης/νερού**

Γκινέτσι Νάνσι

**Επιβλέπων** Δρ Επαμεινώνδας Βουτσάς

Αναπληρωτής καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2014



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας γνώρισα πολλούς και αξιόλογους ανθρώπους, χωρίς την βοήθεια και την καθοδήγηση των οποίων η παρούσα εργασία δεν θα είχε την ίδια εξέλιξη.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, Δρ Ελαμεινώνδα Βουτσά, Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π. για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου το συγκεκριμένο θέμα. Η υποστήριξη και η καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας στάθηκαν πολύτιμα εργαλεία σ' αυτό το εγχείρημα ενώ η αστείρευτη διάθεση του να βοηθήσει σε κάθε πρόβλημα που προέκυπτε μου έδωσε αισιοδοξία και θέληση να ασχοληθώ περισσότερο με το θέμα και να δουλέψω μεθοδικά και αποτελεσματικά μέχρι την επιτυχή ολοκλήρωσή του.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Κωστή Μαγουλά και την Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Αναστασία Δέτση για το χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση της διπλωματικής μου εργασίας και κυρίως για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ με όλη μου την καρδιά τα μέλη του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς για το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν κατά την παραμονή μου εκεί καθώς και για τη συνεχή ενθάρρυνση και υποστήριξη που μου προσέφεραν. Ιδιαίτερα οφείλω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μπόλη Ελένη για την πολύτιμη βοήθειά της όλους αυτούς τους μήνες. Η βοήθειά της ήταν καταλυτική, τόσο κατά την πειραματική διαδικασία όσο και κατά τη συγγραφή, ενώ οι γνώσεις, η εμπειρία και οι υποδείξεις της με βοήθησαν να κατανοήσω το θέμα και να ανταποκριθώ όσον το δυνατόν καλύτερα σε αυτό.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ανδρομάχη Τζάνη, από το εργαστήριο της Οργανικής Χημείας όπου και έγινε η σύνθεση. Η προθυμία της να βοηθήσει ήταν αξιοθαύμαστη και έδωσε λύση σε αρκετά προβλήματα που είχαμε κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Επίσης την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την πολύτιμη βοήθεια της στην λήψη και την αξιολόγηση των φασμάτων NMR.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με βοήθησε και με στήριξε μέχρι τώρα σε κάθε μου βήμα, καθώς και τους φίλους μου για τη συνεχή συμπαράσταση και ενθάρρυνσή τους.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού του συστήματος αιθανόλης/νερού παρουσία τεσσάρων διαλυτών, δύο βαθέως ευτηκτικών διαλυτών και δύο ιοντικών υγρών. Και οι τέσσερις διαλύτες αλληλεπιδρούν εκλεκτικά με το νερό αναγκάζοντάς το να παραμένει στην υγρή φάση με αποτέλεσμα να εμπλουτίζεται η ατμώδης φάση με αιθανόλη και να μετατοπίζεται το αζεότροπο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης.

Τα ιοντικά υγρά είναι ουσίες που αποτελούνται από ιόντα, βρίσκονται σε υγρή φάση ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαρακτηρίζονται από ένα πλήθος ιδιοτήτων με κυριότερες την αμελητέα τάση ατμών, την υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και τη μη ευφλεκτότητα. Μια υποκατηγορία των ιοντικών υγρών είναι οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες που σχηματίζονται, συνήθως, από δύο ή τρία φτηνά και ασφαλή υλικά, τα οποία έχουν την ικανότητα να συνδέονται μεταξύ τους, κυρίως με δεσμούς υδρογόνου, ενώ το τελικό προϊόν που προκύπτει (ευτηκτικό μίγμα) έχει σημείο τήξης χαμηλότερο από το σημείο τήξης των συστατικών του μίγματος. Εμφανίζουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τα ιοντικά υγρά, υπερτερώντας σε τομείς όπως η οικονομία των πρώτων υλών και η φιλικότητα προς το περιβάλλον.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε σύνθεση των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-: [\text{NH}_2\text{CONH}_2]$  σε μοριακή αναλογία (1:2) (DES1) και  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-: [\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  σε αναλογία (1:3) (DES2) καθώς και των ιοντικών υγρών  $[\text{CH}_3\text{COO}]^-[\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  (IL1) και  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}]^-[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  (IL2) σε ισομοριακή αναλογία. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση τους στην ισοβαρή ισορροπία ατμού-υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό. Το DES1 χρησιμοποιήθηκε σε αρχική περιεκτικότητα 5% και 10% w/w ενώ τα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκαν και σε 15% w/w αρχική συγκέντρωση. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε πίεση 1013.3 mbar. Τέλος, έγινε θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθανόλη/νερό/συνδιαλύτης με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου τοπικής σύστασης UNIQUAC και υπολογίστηκαν οι ελάχιστες συγκεντρώσεις ανά διαλύτη που απαιτούνται για τον διαχωρισμό του αζεότροπου μίγματος.

Και οι τέσσερις διαλύτες οδήγησαν σε αύξηση της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης και επομένως σε μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης ή ακόμα και στην εξαφάνιση του αζεοτρόπου. Για όλους τους διαλύτες, συγκέντρωση 10% ήταν αρκετή για την πλήρη εξαφάνιση του αζεοτρόπου. Όσον αφορά τη μοντελοποίηση, τα σχετικά σφάλματα στη θερμοκρασία βρασμού( $T$ ), τη γραμμομοριακή συγκέντρωση στην ατμώδη φάση( $y_1$ ) και τη σχετική πτητικότητα( $\alpha_{12}$ ) της αιθανόλης ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Πιο συγκεκριμένα: Για το DES1,  $\Delta T\% = 0.05$ ,  $\Delta y_1\% = 0.08$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.18$ . Για το DES2,  $\Delta T\% = 0.08$ ,  $\Delta y_1\% = 0.2$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.68$ . Για το IL1,  $\Delta T\% = 0.12$ ,  $\Delta y_1\% = 0.11$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.22$  ενώ για το IL2,  $\Delta T\% = 0.16$ ,  $\Delta y_1\% = 0.098$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.33$ . Καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με τα DES1 και IL1 ενώ μικρότερη ικανότητα είχαν τα DES2 και IL2. Τέλος, οι υπολογισμένες τιμές για την ελάχιστη συγκέντρωση διαλύτη που απαιτείται επιβεβαίωσαν την τάση των τεσσάρων διαλυτών να σχηματίζουν δύο διακριτές «ομάδες», όσον αφορά την επίδρασή τους στο σύστημα αιθανόλη/νερό. Υπολογίστηκε

ότι απαιτείται αρχική προσθήκη της τάξης του 5.5% για τα DES1 και IL1 και 8.6% για τα DES2 και IL2.

Λέξεις κλειδιά: Ιοντικά υγρά, βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες, πράσινοι διαλύτες, ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, αζεοτροπικά μίγματα, θερμοδυναμική μοντελοποίηση, διαχωρισμοί, εκχυλιστική απόσταξη, αιθανόλη, νερό

## Abstract

The aim of this diploma thesis is to measure the isobaric vapor-liquid equilibrium (VLE) of the ethanol/water system in the presence of four solvents, two deep eutectic solvents and two ionic liquids. All four entrainers interact selectively with water forcing it to remain in the liquid phase in a greater proportion, while the vapor phase is enriched in ethanol leading in an increase of relative volatility of the ethanol.

Ionic liquids, which consist of ions, can remain in the liquid phase even at room temperature and they exhibit unique properties compared to other solvents such as negligible vapor pressure, high thermal and chemical stability and non-flammability. Deep eutectic solvents (DESs) are considered as third generation ionic liquids. They are usually formed by combining two or three cheap and safe materials which have the ability to bind to each other mainly by hydrogen bonds, resulting in a final product (eutectic mixture) whose melting point is lower than the melting points of the original components. They exhibit similar physicochemical properties to ionic liquids, outperforming in areas such as the economy of raw materials and environmental friendliness.

Two deep eutectic solvents were synthesized in this study:  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-: [\text{NH}_2\text{CONH}_2]$  in a molar ratio 1:2 (DES1) and  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-: [\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  in a molar ratio 1:3 (DES2). There were also synthesized two different ionic liquids:  $[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  (IL1) and  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  (IL2) in a molar ratio 1:1. After that, their effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the system ethanol/water was examined. All the entrainers, except from DES1, were used with an initial concentration of 5%, 10% and 15%w/w. DES1 was used only with an initial concentration of 5% and 10%w/w. All the measurements were performed at a pressure of 1013.3 mbar. Finally, the behavior of the ethanol/water/entrainer system was modeled with the local composition UNIQUAC model and the required concentration of each solvent to break the azeotrope in the atmospheric pressure was calculated.

All four entrainers led to an increase of relative volatility and the displacement of the azeotropic point or even breaking of the azeotrope. The azeotropic point had completely disappeared for an initial concentration of 10% for all the entrainers. Correlation results were very satisfactory with errors of bubble point temperature (T), mole fraction of the ethanol in the vapor phase ( $y_1$ ) and relative volatility ( $\alpha_{12}$ ) being significantly low. More specifically the errors were: for DES1,  $\Delta T\% = 0.05$ ,  $\Delta y_1\% = 0.08$  and  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.18$ . For DES2,  $\Delta T\% = 0.08$ ,  $\Delta y_1\% = 0.2$  and  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.68$ . For IL1,  $\Delta T\% = 0.12$ ,  $\Delta y_1\% = 0.11$  and  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.22$  and for IL2,  $\Delta T\% = 0.16$ ,  $\Delta y_1\% = 0.098$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.33$ . DES1 exhibited greater effect on the equilibrium than the other entrainers, except from the IL1 whose effect was close to that of DES1. Finally, the calculated minimum concentrations required to break the azeotrope, confirmed the trend of the four solvents to form two distinct areas, regarding their effect on the ethanol / water system. The minimum concentrations required for the four solvents were calculated approximately 5.5%w/w for DES1 and IL1 and 8.6%w/w for both DES2 and IL2.

key words: ionic liquids, deep eutectic solvents, green solvents, vapor liquid equilibrium, azeotropic mixtures, thermodynamic modeling, separations, extractive distillation, ethanol, water

<b>Κεφάλαιο 1 Θεωρητικό μέρος .....</b>	<b>12</b>
<b>ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....</b>	<b>13</b>
1.1 Εισαγωγή .....	14
1.2. Ορισμός.....	14
1.3. Διαφορά ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα.....	15
1.4. Διαφορά ιοντικών υγρών από τους κοινούς οργανικούς διαλύτες.....	15
1.5. Δομή ιοντικών υγρών .....	16
1.6. Κατηγοριοποίηση ιοντικών υγρών.....	17
1.7. Ιδιότητες ιοντικών υγρών.....	18
1.8. Εφαρμογές των ιοντικών υγρών .....	20
 <b>ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΒΑΘΕΙΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ .....</b>	<b>27</b>
1.9. Εισαγωγή .....	28
1.10. Ορισμός.....	28
1.11. Μοριακοί ή ιοντικοί σχηματισμοί: DESs εναντίον ιοντικών υγρών .....	30
1.12. Φυσικοχημικές Ιδιότητες .....	31
1.13. Τα DESs ως διαλύτες .....	37
 <b>ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ: Χρήση ιοντικών υγρών σε αζεοτροπικά συστήματα.....</b>	<b>40</b>
1.14. Εισαγωγή .....	41
1.15. Διαδικασίες διαχωρισμού .....	41
1.16. Αζεοτροπικά συστήματα .....	43
1.17. Άλλα αζεοτροπικά συστήματα.....	50
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>51</b>
 <b>Κεφάλαιο 2 Πειραματική διαδικασία.....</b>	<b>57</b>
2.1. Θερμοκρασία ισορροπίας ατμού-υγρού .....	58
2.2. Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού.....	62
2.3. Αντιδράσεις σύνθεσης .....	67
2.4. Ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός της δομής των διαλυτών .....	69
 <b>Κεφάλαιο 3 Πειραματικές μετρήσεις καθαρών συστατικών και μίγματος αιθανόλης/νερού .....</b>	<b>71</b>



3.1.	Μετρήσεις θερμοκρασίας βρασμού καθαρού νερού .....	72
3.2.	Μίγμα αιθανόλη/νερό .....	73
3.4.	Διαγράμματα ισορροπίας .....	77
3.5.	Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα .....	79
<b>Βιβλιογραφία .....</b>		<b>81</b>

**Κεφάλαιο 4 Επίδραση διαλυτών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού αιθανόλης/νερού .....** **82**

4.1.	Εισαγωγή .....	83
4.2.	Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθανόλη/νερό/διαλύτης .....	85
4.3.	Αποτελέσματα προσθήκης ιοντικών υγρών .....	90
4.4.	Σύγκριση της επίδρασης των διαλυτών στην ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό .....	94
4.5.	Σύγκριση με διαλύτες από τη βιβλιογραφία .....	96
<b>Βιβλιογραφία.....</b>		<b>97</b>

**Κεφάλαιο 5 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας συστήματος αιθανόλης – νερού παρουσία διαλύτη .....** **98**

5.1.	Εισαγωγή .....	99
5.2.	Αποτελέσματα μοντελοποίησης.....	102
5.3.	Υπολογισμός ελάχιστης συγκέντρωσης διαλύτη για τη διάσπαση του αζεότροπου .....	111
<b>Βιβλιογραφία .....</b>		<b>112</b>

**Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα – Μελλοντικές προτάσεις.....** **113**

6.1.	Συμπεράσματα.....	114
6.2.	Μελλοντικές προτάσεις.....	116

**Παράρτημα .....** **117**

<b>Φάσματα <sup>1</sup>H NMR.....</b>		<b>117</b>
<b>Πρωτογενείς μετρήσεις.....</b>		<b>122</b>

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

<b>Διάγραμμα 1.1</b> Επίδραση της φύσης του ανιόντος με κατιόν ημιδαζόλιο για γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης 0.95 και γραμμομοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού 0.1 .....	44
<b>Διάγραμμα 1.2</b> Επίδραση του μήκους της αλυσίδας του κατιόντος για ιοντικά υγρά με βάση το χλώριο και για γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης 0.95 .....	45
<b>Διάγραμμα 1.3</b> Επίδραση διάφορων ιοντικών υγρών στη σχετική πτητικότητα του συστήματος νερό/2-προπανόλη για γραμμομοριακό κλάσμα προπανόλης 0.95 .....	46
<b>Διάγραμμα 1.4</b> Επίδραση της φύσης του ανιόντος στη σχετική πτητικότητα του αζεοτροπικού συστήματος για γραμμομοριακό κλάσμα THF 0.817, γραμμομοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού 0.3 στους 337.15K. Το ανιόν είναι το [BMIM] <sup>+</sup> .....	47
<b>Διάγραμμα 1.5</b> Επίδραση του κατιόντος του ιοντικού υγρού [CnMIM][NTf <sub>2</sub> ] στην εκλεκτικότητα και στον συντελεστή διασποράς του συστήματος βενζολίου/εξανίου .....	49
<b>Διάγραμμα 3.1</b> Διάγραμμα ισορροπίας y-x για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.....	78
<b>Διάγραμμα 3.2</b> Σχετική πτητικότητα της αιθανόλης στο σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.....	79
<b>Διάγραμμα 3.3</b> Συντελεστές ενεργότητας της αιθανόλης και του νερού στο σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.....	79
<b>Διάγραμμα 3.4</b> Σύγκριση πειραματικών δεδομένων y-x με βιβλιογραφικά, για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar .....	80
<b>Διάγραμμα 3.5</b> Σύγκριση πειραματικών δεδομένων α-x με βιβλιογραφικά, για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar .....	80
<b>Διάγραμμα 4.1</b> Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 5%w/w και 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar .....	86
<b>Διάγραμμα 4.2</b> Διάγραμμα ισορροπίας y-x του συστήματος αιθανόλη/νερό/DES1 για 5% w/w και 10% w/w DES1 σε πίεση 1013.3 mbar .....	87
<b>Διάγραμμα 4.3</b> Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 5%w/w, 10%w/w και 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.....	89
<b>Διάγραμμα 4.4</b> Διάγραμμα ισορροπίας y/x του συστήματος αιθανόλη/νερό/DES2 για 10% w/w και 15% w/w DES2 σε πίεση 1013.3 mbar.....	89
<b>Διάγραμμα 4.5</b> Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar .....	91
<b>Διάγραμμα 4.6</b> Διάγραμμα ισορροπίας y-x του συστήματος αιθανόλη/νερό/IL1 για 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w IL1 σε πίεση 1013.3 mbar .....	91
<b>Διάγραμμα 4.7</b> Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.....	93
<b>Διάγραμμα 4.8</b> Διάγραμμα ισορροπίας y/x του συστήματος αιθανόλη/νερό/IL2 για 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w IL2 σε πίεση 1013.3 mbar .....	93
<b>Διάγραμμα 4.9</b> Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar .....	94
<b>Διάγραμμα 4.10</b> Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar .....	94
<b>Διάγραμμα 4.11</b> Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar.....	95
<b>Διάγραμμα 4.12</b> Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης 10% σε πίεση 1013.3 mbar.....	96
<b>Διάγραμμα 5.1</b> Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-DES1 5% & 10% σε πίεση 1013.3mbar .....	104
<b>Διάγραμμα 5.2</b> Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-DES2 5%, 10% & 15% σε πίεση 1013.3mbar.....	106
<b>Διάγραμμα 5.4</b> Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-IL1 5%, 10% & 15% σε πίεση 1013.3mbar.....	108
<b>Διάγραμμα 5.5</b> Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-IL2 5%, 10% & 15% σε πίεση 1013.3mbar.....	110

## Κατάλογος πινάκων

<b>Πίνακας 1.1</b> Σημεία πήξης $T_f$ μιγμάτων αμιδίων με $\text{ChCl}$ σε αναλογία 2:1 και σημεία τήξης $T_m$ του καθαρού αμιδίου .....	32
<b>Πίνακας 1.2</b> Σημεία πήξης μιγμάτων ουρίας με διάφορα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα της μορφής $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$ .....	32
<b>Πίνακας 1.3</b> Πυκνότητες των πιο συνηθισμένων DESs στους $25^\circ\text{C}$ .....	33
<b>Πίνακας 1.4</b> Ξώδη των πιο συνηθισμένων DESs σε διάφορες θερμοκρασίες .....	35
<b>Πίνακας 1.5</b> Ελάχιστο μοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού που χρειάζεται για να σπάσει το αζεότροπο αιθανόλης-νερού για γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης στην υγρή φάση 0.95 ...	44
<b>Πίνακας 1.6</b> Ιοντικά υγρά που έχουν χρησιμοποιηθεί στο διαχωρισμό αλκοολών και αλειφατικών υδρογονανθράκων .....	48
<b>Πίνακας 3.1</b> Σταθερές της εξίσωσης DIPPR 101 για το νερό και την αιθανόλη .....	72
<b>Πίνακας 3.2</b> Πειραματικές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, υπολογισμένες τιμές θερμοκρασίας από την εξίσωση DIPPR και απόλυτα και σχετικά σφάλματα της θερμοκρασίας.....	72
<b>Πίνακας 3.3</b> Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του συστήματος αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar .....	73
<b>Πίνακας 3.4</b> Κλάσματα μάζας δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar .....	74
<b>Πίνακας 3.5</b> Χρησιμοποιούμενες σταθερές για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας για την αιθανόλη και το νερό .....	77
<b>Πίνακας 3.6</b> Γραμμομοριακή μάζα αιθανόλης ( $M_1$ ) και νερού ( $M_2$ ).....	78
<b>Πίνακας 3.7</b> Γραμμομοριακά κλάσματα και σχετική πτητικότητα αιθανόλης για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar .....	78
<b>Πίνακας 4.1</b> Μοριακά βάρη DESs .....	85
<b>Πίνακας 4.2</b> Μοριακά βάρη ILs .....	85
<b>Πίνακας 4.3</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 5% σε πίεση 1013.3mbar .....	85
<b>Πίνακας 4.4</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 5% σε πίεση 1013.3mbar (βιβλιογραφία).....	85
<b>Πίνακας 4.5</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 10% σε πίεση 1013.3mbar .....	86
<b>Πίνακας 4.6</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 10% w/w σε πίεση 1013.3mbar .....	88
<b>Πίνακας 4.7</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 15% w/w σε πίεση 1013.3mbar.....	88
<b>Πίνακας 4.8</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 5% w/w σε πίεση 1013.3mbar (βιβλιογραφία).....	88
<b>Πίνακας 4.9</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 5% w/w σε πίεση 1013.3mbar .....	90
<b>Πίνακας 4.10</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 10% w/w σε πίεση 1013.3mbar.....	90
<b>Πίνακας 4.11</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 15% w/w σε πίεση 1013.3mbar .....	90
<b>Πίνακας 4.12</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 5% w/w σε πίεση 1013.3mbar σε πίεση 1013.3mbar .....	92
<b>Πίνακας 4.13</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 10% w/w σε πίεση 1013.3mbar .....	92
<b>Πίνακας 4.14</b> Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 15% w/w σε πίεση 1013.3mbar .....	92

<b>Πίνακας 5.1</b> Παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται από πίνακες της UNIQUAC.....	101
<b>Πίνακας 5.2</b> παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το DES1.....	102
<b>Πίνακας 5.3</b> Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1	102
<b>Πίνακας 5.4</b> Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC .....	103
<b>Πίνακας 5.5</b> Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης .....	103
<b>Πίνακας 5.6</b> παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το DES2 .....	105
<b>Πίνακας 5.7</b> Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2	105
<b>Πίνακας 5.8</b> Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC .....	105
<b>Πίνακας 5.9</b> Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης .....	106
<b>Πίνακας 5.10</b> παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το IL1 .....	107
<b>Πίνακας 5.11</b> Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1...	107
<b>Πίνακας 5.12</b> Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC .....	107
<b>Πίνακας 5.13</b> Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης .....	108
<b>Πίνακας 5.14</b> παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το IL2 .....	109
<b>Πίνακας 5.15</b> Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2.	109
<b>Πίνακας 5.16</b> Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC .....	109
<b>Πίνακας 5.17</b> Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης .....	110
<b>Πίνακας 5.18</b> Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του παραπάνω συστήματος ....	111
<b>Πίνακας 5.19</b> Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w διαλύτη .....	111

## Κατάλογος εικόνων

<b>Εικόνα 1.1</b> Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών (4).....	15
<b>Εικόνα 1.2</b> Η διεργασία BASF. Δημιουργία δύο φάσεων: Η πάνω φάση είναι το καθαρό προϊόν ενώ η κάτω το ιοντικό υγρό [IMIM][Cl].....	22
<b>Εικόνα 1.3</b> Συνδυασμένη διεργασία Dimersol –Difasol.....	23
<b>Εικόνα 1.4</b> Ψεκαστήρας υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου(αριστερά) και υδρόφιλων ιοντικών υγρών (δεξιά) μετά από 10 ώρες λειτουργίας.....	25
<b>Εικόνα 1.5</b> Τυπικές δομές των αμμωνιακών αλάτων και των δοτών δεσμού υδρογόνου που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των DES.....	29
<b>Εικόνα 2.1</b> Συσκευή μέτρησης θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού.....	58
<b>Εικόνα 2.2</b> Συσκευή μέτρησης περιεκτικότητας νερού.....	63
<b>Εικόνα 2.3</b> Αντίδραση σύνθεσης DES1.....	67
<b>Εικόνα 2.4</b> Αντίδραση σύνθεσης DES2.....	68
<b>Εικόνα 2.5</b> Αντίδραση σύνθεσης IL1.....	69
<b>Εικόνα 2.6</b> Αντίδραση σύνθεσης IL2.....	69
<b>Εικόνα Π.1</b> Αρχικό φάσμα $^1\text{H NMR}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}] : 2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$ πριν τη χρήση.....	117
<b>Εικόνα Π.2</b> Αρχικό φάσμα $^1\text{H NMR}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}] : 2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$ μετά τη χρήση.....	118
<b>Εικόνα Π.3</b> Φάσμα $^1\text{H NMR}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}] : [\text{OHCH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ .....	119
<b>Εικόνα Π.4</b> Φάσμα $^1\text{H NMR}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ .....	120
<b>Εικόνα Π.5</b> Φάσμα $^1\text{H NMR}$ $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ .....	121

# ***Κεφάλαιο 1***

## **Θεωρητικό μέρος**

Το κεφάλαιο αυτό υποδιαιρείται σε 3 ενότητες. Στην πρώτη και τη δεύτερη ενότητα γίνεται μια γενική επισκόπηση των ιοντικών υγρών και των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών, των ιδιοτήτων και των εφαρμογών τους. Στην τρίτη ενότητα γίνεται αναφορά στις διεργασίες διαχωρισμού και στις εφαρμογές των ιοντικών υγρών σε αζεοτροπικά συστήματα

***ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ***

***ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ***

## 1.1 Εισαγωγή

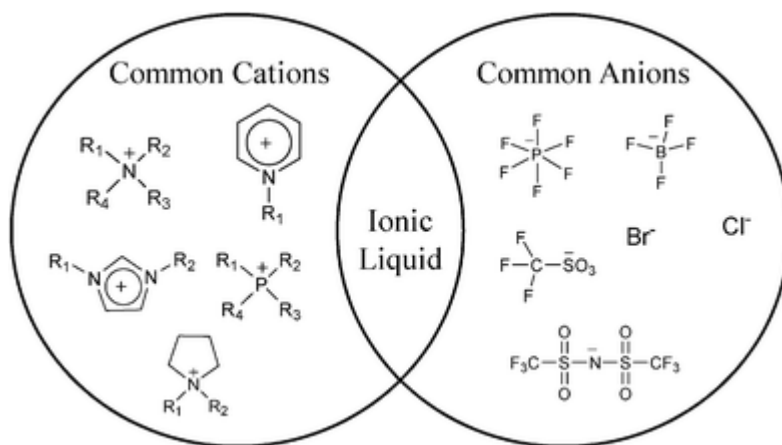
Οι περισσότεροι οργανικοί πτητικοί διαλύτες (VOCs) που χρησιμοποιούνται σήμερα σε βιομηχανικές εφαρμογές προκαλούν όλο και πιο αυξανόμενο προβληματισμό στη χημική βιομηχανία. Η τοξικότητα των πτητικών αυτών διαλυτών κρίνεται εξαιρετικά επικίνδυνη τόσο για το φυσικό περιβάλλον όσο και για τους εργαζομένους ενώ η πτητικότητα και η ευφλεκτότητα τους τα καθιστά εξαιρετικά εκρηκτικά μίγματα. Υπολογίζεται ότι μόνο οι βιομηχανίες που εδράζονται στις Ηνωμένες Πολιτείες παράγουν γύρω στα 350 εκατομμύρια τόνους τοξικών αποβλήτων τον χρόνο, των οποίων η ασφαλής διάθεση κοστίζει περίπου 20 δις δολάρια τον χρόνο. Έτσι, πολλοί ερευνητές στρέφονται πλέον στην «πράσινη χημεία» με την ανάπτυξη νέων, περιβαλλοντικά φιλικών διαλυτών.

Τα ιοντικά υγρά θεωρούνται μια νέα και αξιοσημείωτη τάξη διαλυτών. Όμως, όπως η ιστορία δείχνει, η ανακάλυψή τους δεν είναι τόσο πρόσφατη όσο νομίζουμε, παρότι τα τελευταία χρόνια υπήρξε μια έκρηξη ενδιαφέροντος γύρω από αυτά. Η πρώτη ένωση που ανταποκρίνεται σ' αυτό που ονομάζουμε σήμερα ιοντικό υγρό εμφανίστηκε στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα, ως μια ξεχωριστή, διακριτή, υγρή φάση, αποκαλούμενη ως «κόκκινο έλαιο» στις αντιδράσεις Friedel-Crafts. Τα ιοντικά υγρά, όπως τα γνωρίζουμε σήμερα, εμφανίστηκαν το 1914 ύστερα από παρατηρήσεις του Paul Walden πάνω στις φυσικές ιδιότητες του νιτρικού αιθυλαμμωνίου ( $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_2]$  σ.τ. 13-14°C), το οποίο συνέθεσε με αντίδραση εξουδετέρωσης αιθυλαμίνης με συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ (1). Μέχρι το 1995 οι αναφορές σε ιοντικά υγρά δεν ξεπερνούσαν τις είκοσι κάθε χρόνο, ανήλθαν όμως σε 140 στην αρχή της νέας χιλιετίας και έφτασαν τις 1500 το 2005. Έτσι, ενώ αρχικά οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών ήταν περιορισμένες μόνο στην ηλεκτροχημεία, άρχισε να επεκτείνεται η χρήση τους και σε άλλους τομείς αφού αποδείχτηκαν πολύτιμα ως διαλύτες για χημικές αντιδράσεις, ως μέσα εκχύλισης ή ως υγρά σε μηχανολογικές διατάξεις.

## 1.2. Ορισμός

Τα ιοντικά υγρά (παλαιότερα γνωστά ως τηγμένα άλατα) αποτελούν έναν από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς στη χημική βιομηχανία. Αποτελούν συνδυασμό ενός ασύμμετρου οργανικού κατιόντος και ενός μικρότερου οργανικού ή ανόργανου ανιόντος και έχουν την ικανότητα να βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασίες κάτω από τους 100°C (2) (στην πράξη, τα περισσότερα ιοντικά υγρά που έχουν χρησιμοποιηθεί παραμένουν σε υγρή φάση ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος). Αυτό, λοιπόν, που διαφοροποιεί τα ιοντικά υγρά από τους υπόλοιπους, κοινούς, οργανικούς διαλύτες, είναι ο ιοντικός τους χαρακτήρας, ενώ η ασυμμετρία ανάμεσα στο ανιόν και στο κατιόν τους οδηγεί σε μείωση της ενέργειας πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος με συνέπεια να χαμηλώνει το σημείο τήξης (3).





Εικόνα 1.1 Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών (4)

### 1.3. Διαφορά ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα

Τα ιοντικά υγρά είναι μια ομάδα νέων οργανικών αλάτων που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C). Ο ορισμός αυτός είναι αυθαίρετος, όσον αφορά τη θερμοκρασία, και δεν φανερώνει τίποτα για τη σύνθεση των ιοντικών υγρών. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα ιοντικά υγρά που πληρούν τον παραπάνω ορισμό είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρότι δεν είναι λίγες οι φορές που έχει παρατηρηθεί υαλώδης συμπεριφορά. Η ιδιότητα εκείνη που διαφοροποιεί τα ιοντικά υγρά από τους υπόλοιπους μοριακούς διαλύτες - ιδιότητα που μοιράζονται με τα τηγμένα άλατα - είναι το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών της υγρής φάσης. Η διαφορά των ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα έχει να κάνει με το που ακριβώς βρίσκεται το υγρό φάσμα στην κλίμακα της θερμοκρασίας. Ωστόσο, η διαφοροποίηση μεταξύ ιοντικών υγρών και τηγμένων αλάτων δεν είναι απλά θέμα θερμοκρασιακών βαθμών. Θεμελιώδη χαρακτηριστικά όπως οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος, που δεν παρατηρούνται σε τηγμένα άλατα υψηλότερης θερμοκρασίας τήξης, κατατάσσουν τα ιοντικά σε ξεχωριστή κατηγορία. Συνώνυμα στη βιβλιογραφία που αναφέρονται στα ILs είναι: τηγμένο άλας θερμοκρασίας δωματίου, τηγμένο άλας θερμοκρασίας περιβάλλοντος, υγρά οργανικά άλατα.

### 1.4. Διαφορά ιοντικών υγρών από τους κοινούς οργανικούς διαλύτες

Αυτό που διαφοροποιεί τα ιοντικά υγρά από τους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η πολύ μικρή-σχεδόν αμελητέα- τάση ατμών τους. Γι' αυτόν τον λόγο ονομάζονται και «πράσινοι διαλύτες» σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς πτητικούς οργανικούς διαλύτες (volatile organic compounds – VOCs). Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται εξολοκλήρου από ιόντα. Είναι συνήθως άλατα ασύμμετρων οργανικών κατιόντων (ιμιδαζόλιο, πυρολιδίνιο, πυριδίνιο, αμμώνιο ή φωσφόνιο) και πολλών διαφορετικών οργανικών ή ανόργανων ανιόντων. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν ελκυστικά μέσα για τη διεξαγωγή πράσινων καταλυτικών αντιδράσεων. Κάποιες πολύ σημαντικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών είναι η χημική

και θερμική τους σταθερότητα, η μη αναφλεξιμότητα και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η εξαιρετική τους θερμική σταθερότητα οδήγησε στη χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες λιθίου, αυξάνοντας την ασφάλεια σε εφαρμογές όπως οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και άλλες ηλεκτροχημικές διατάξεις. Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι οι φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών ( ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα) καθορίζονται από το μήκος της αλυσίδας του κατιόντος ενώ οι χημικές ιδιότητες( διαλυτότητα, χημική και θερμική σταθερότητα κλπ.) καθορίζονται από το ανιόν (5).

## 1.5. Δομή ιοντικών υγρών

Σε γενικές γραμμές η δομή των ιοντικών υγρών μπορεί να θεωρηθεί αρκετά τυπική, παρότι μικρές αλλαγές προκαλούν πολύ μεγάλες αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα που προκύπτει από την χημική δομή των ιοντικών υγρών είναι ότι μια αλλαγή στη δομή του κατιόντος ή του ανιόντος μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλαγές σε ιδιότητες του ιοντικού υγρού, όπως είναι το ιξώδες, το σημείο τήξης, η διαλυτότητα στο νερό και η πυκνότητα. Γι' αυτό και τα ιοντικά υγρά πολλές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως *designer solvents* (διαλύτες σχεδιασμού) (6) . Για παράδειγμα, αντικαθιστώντας το ανιόν  $\text{PF}_6^-$  με το  $\text{BF}_4^-$  (στο ίδιο κατιόν) αυξάνεται δραματικά η διαλυτότητα του ιοντικού υγρού στο νερό ενώ αντίθετη επίδραση έχει το ανιόν  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ . Επιπλέον, μια αύξηση στην αλυσίδα του κατιόντος επιφέρει μείωση της διαλυτότητας του ιοντικού υγρού στο νερό (7).

Όσον αφορά το είδος και τη φύση των δεσμών που αναπτύσσονται στα ιοντικά υγρά, εκτός από τους συνηθισμένους δεσμούς που συναντάμε σε όλους τους οργανικούς διαλύτες (δεσμοί υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και van der Waals) τα ιοντικά υγρά έχουν και ιοντικές αλληλεπιδράσεις (αμοιβαία ηλεκτροστατική έλξη ή άπωση των φορτισμένων σωματιδίων) γεγονός που τα καθιστά διαλυτά σε πολικές ενώσεις. Παράλληλα, η παρουσία αλκυλικής αλυσίδας στο κατιόν καθορίζει τη διαλυτότητά τους σε λιγότερο πολικά ρευστά.

Έτσι έχει διερευνηθεί η εφαρμογή τους ως διαλύτες ή συν-καταλύτες σε διάφορες διεργασίες όπως η οργανική κατάλυση, η ανόργανη σύνθεση, η βιοκατάλυση και ο πολυμερισμός. Ακόμα, εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών στους διαχωρισμούς. Για παράδειγμα, τα ιοντικά υγρά αλκυλ-ιμιδαζολικής βάσης χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία ως στατική φάση (8) (9) και στη χρωματογραφία αντίστροφης φάσης ως κινητή φάση αναμεμιγμένα με άλλους διαλύτες χαμηλότερου ιξώδους.

## 1.6. Κατηγοριοποίηση ιοντικών υγρών

Ο διαχωρισμός των ιοντικών υγρών σε κατηγορίες μπορεί να γίνει βάσει διαφόρων παραγόντων. Συνήθως κατηγοριοποιούνται με βάση το είδος του κατιόντος τους σε τέσσερις κατηγορίες :

1. αλκυλαμμωνιακής βάσης IY (alkylammonium)
2. διαλκυμιδαζολικής βάσης IY
3. φωσφονικής βάσης IY(phosphonium)
4. N-αλκυλοπυριδινικής βάσης IY

Μια πολύ σημαντική κατηγορία είναι τα ειδικής αποστολής IY ( task specific ή multifunctional IL), που σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να κατέχουν κάποιες επιθυμητές ιδιότητες (10). Μια υποκατηγορία των παραπάνω IY είναι τα χειρόμορφα ιοντικά υγρά, το χειρόμορφο τμήμα των οποίων μπορεί να βρίσκεται στο κατιονικό ή στο ανιονικό τμήμα του ιοντικού ή και στα δυο. Η κατηγορία αυτή των ιοντικών υγρών βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην ασύμμετρη κατάλυση καθώς και στη φασματοσκοπία και τη χρωματογραφία (11). Επιπλέον, τα χειρόμορφα IY μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ιδιαίτερη επιτυχία στην εκχύλιση μεταλλικών ιόντων (κυρίως τοξικών, όπως για παράδειγμα ο υδράργυρος) από υδατικά απόβλητα (12), ενισχύοντας έτσι τον “πράσινο” χαρακτήρα των ιοντικών υγρών.

Μια άλλη κατηγορία ιοντικών υγρών είναι τα εναλλασσόμενης πολικότητας IY (SPS ILs) που ισορροπούν ανάμεσα σε υψηλή και χαμηλή πολικότητα ανάλογα με την εφαρμογή. Μια πολύ σημαντική εφαρμογή των παραπάνω ιοντικών είναι η απορρόφηση του CO<sub>2</sub>, από SPS που συντίθενται από δευτεροταγείς αμίνες με δυνατότητα αντιστροφής της πολικότητας τους όταν εκτεθούν σε CO<sub>2</sub> (13).

Άλλο ένα είδος ιοντικών υγρών, παρότι λιγότερο μελετημένο αλλά πολλά υποσχόμενο είναι τα ιοντικά υγρά μεταλλικών ιόντων. Συμπεριφέρονται ως οξέα, δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ακινητοποίηση καταλυτών, στην παρασκευή νανοϋλικών και στην ηλεκτροχημεία (14).

Η κατηγορία εκείνη όμως που φαίνεται να προκαλεί μεγάλο ενδιαφέρον στους ερευνητές τα τελευταία χρόνια είναι πρωτικά IY. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά είναι μια υποκατηγορία των ιοντικών υγρών και σχηματίζονται από τον συνδυασμό ισομοριακών ποσοτήτων ενός οξέος και μιας βάσης κατά Brønsted. Το χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τα πρωτικά ιοντικά υγρά από τα υπόλοιπα είναι η μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στη βάση οδηγώντας έτσι στη δημιουργία περιοχών που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου. Όπως το νερό διαφέρει από τα υπόλοιπα «κανονικά» μοριακά υγρά έτσι και τα πρωτικά ιοντικά υγρά εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες σε σχέση με τα άλλα ιοντικά υγρά. Για παράδειγμα, ο δεσμός υδρογόνου που αναπτύσσεται μεταξύ αμμωνιακών κατιόντων και νιτρικών ανιόντων φαίνεται να δημιουργεί ένα δίκτυο που προσομοιάζει κατά κάποιον τρόπο το τρισδιάστατο δίκτυο δεσμών υδρογόνου του νερού (15) (16) (17). Λόγω των ιδιαιτεροτήτων τους εμφανίζουν πολύ καλές προοπτικές στα πεδία εφαρμογής τους. Ως δότες ηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη χημεία καυσίμων και πετρελαίου καθώς και στις μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων στις κυψέλες καυσίμων (18). Επιπλέον, λόγω της καλής

αγωγιμότητάς τους έχουν χρησιμοποιηθεί και ως ηλεκτρολύτες στις μπαταρίες ιόντος-λιθίου (19).

Τέλος, υπάρχουν και τα πολυμερικά ιοντικά υγρά, που αναφέρονται σε έναν ειδικό τύπο πολυμερών ηλεκτρολυτών, οι οποίοι φέρουν κάποιο ιοντικό υγρό στις επαναλαμβανόμενες μονάδες τους. Ενώ τα ενσωματωμένα ΙΥ είναι σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα αντίστοιχα πολυμερή ιοντικά υγρά που τα περιέχουν είναι στην πλειοψηφία τους στερεά. Ωστόσο, έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τους συνηθισμένους στερεούς πολυηλεκτρολύτες (20).

## 1.7. Ιδιότητες ιοντικών υγρών

Όπως προαναφέρθηκε, η πιο σημαντική ιδιότητα που έχει προκαλέσει και την αύξηση του ενδιαφέροντος γύρω από τη νέα αυτή τάξη διαλυτών είναι η αμελητέα τάση ατμών τους. Η ιδιότητα αυτή επέτρεψε την αντικατάσταση των κοινών, πτητικών και εξαιρετικά επικίνδυνων, ορισμένες φορές, οργανικών διαλυτών σε διεργασίες της οργανικής χημείας αλλά και σε μεγαλύτερης κλίμακας διεργασίες όπως οι εκχυλιστικές αποστάξεις. Ωστόσο, πρόσφατες αναφορές θέτουν την ιδιότητα αυτή υπό αμφισβήτηση όσο η θερμοκρασία φτάνει σε μεγάλες τιμές. (49) (50).

Άλλη μια σημαντική ιδιότητα που έχει συμβάλλει στον χαρακτηρισμό των ιοντικών υγρών ως φιλική προς το περιβάλλον διαλύτες είναι και η μη ευφλεκτότητα τους, η οποία βέβαια συνεπάγεται από τη μη πτητικότητα τους. Τα ιοντικά υγρά μπορεί να είναι βραχυπρόθεσμα σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι και 450°C αλλά μακροπρόθεσμα έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί αναπόφευκτα σε αποσύνθεση. Βέβαια, η μη ευφλεκτότητα δεν σημαίνει ότι τα ΙΥ δεν καίγονται. Άλλωστε τα ιοντικά υγρά συμπεριφέρονται ως καύσιμα με εξαιρετικό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγα της (21).

Άλλες ιδιότητες, όπως το σημείο τήξης, η πυκνότητα, το ιξώδες και η διαλυτότητα τους διαφοροποιούνται ανάλογα με τη δομή των ιοντικών υγρών. Το σημείο τήξης τους εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των ιόντων που συνθέτουν το ιοντικό υγρό. Αύξηση στο μέγεθος του ανιόντος ή παρουσία μεγάλων, ασύμμετρων κατιόντων ελαττώνει τη θερμοκρασία τήξης και επιτρέπει τη χρήση των ιοντικών υγρών ακόμα και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 25°C (22). Όσον αφορά την πυκνότητα τους, αυτή είναι μεγαλύτερη από εκείνη των κοινών οργανικών διαλυτών, ενώ μειώνεται με αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος. Το ιξώδες τους είναι αρκετά μεγάλο με τιμές από 10mPas έως 500mPas (συγκριτικά, το νερό στους 20°C έχει ιξώδες 1.002 mPas). Έτσι, λόγω του υψηλού ιξώδους τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε αντίδραση (π.χ. πολυμερισμοί). Ωστόσο, όλα τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν σημαντική ελάττωση του ιξώδους τους με αύξηση της θερμοκρασίας (23).

Η πολικότητα των ιοντικών υγρών μπορεί να σχεδιαστεί σε μεγάλο βαθμό με την κατάλληλη επιλογή των ιόντων. Τα ιοντικά υγρά είναι στην πλειοψηφία τους υδρόφιλα αλλά με κατάλληλη τροποποίηση, κυρίως της αλυσίδας του κατιόντος (αύξηση των

μεθυλομάδων), μπορούν να μετατραπούν σε λιπόφιλα. Διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της πολικότητας των ιοντικών υγρών όπως χρωματογραφικές μέθοδοι, φάσματα απορρόφησης, φάσματα φθορισμού, μετρήσεις του δείκτη διάθλασης κ.ά. (24)

Οι ιδιότητες εκείνες που δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως είναι η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών. Αρχικά, τα ιοντικά υγρά θεωρήθηκαν «πράσινα» λόγω της μηδενικής τάσης ατμών τους με συνέπεια να μη μολύνουν τον αέρα και να μην γίνονται επικίνδυνα για την υγεία. Όμως, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας τους στο νερό, τα ιοντικά υγρά μπορούν να μεταφερθούν στον υδροφόρο ορίζοντα με άγνωστες επιπτώσεις. Επιπλέον, μπορεί τα περισσότερα ιοντικά υγρά να είναι θερμικά και χημικά σταθερά, ωστόσο δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για να γενικευτεί το συμπέρασμα αυτό και να μπορεί να προβλεφθεί με ασφάλεια η συμπεριφορά ενός ιοντικού υγρού στο νερό και τις προσμίξεις (αλογονίδια – νερό) που προκύπτουν κατά την προετοιμασία τους.

Από μελέτες τοξικότητας έχουν προκύψει κάποια γενικά συμπεράσματα σχετικά με πιθανές δομές που αυξάνουν την τοξικότητα στα ιοντικά υγρά. Έτσι, βρέθηκε ότι ιοντικά υγρά που διαθέτουν υποκατεστημένο κατιόν με αλκυλική αλυσίδα μεγαλύτερη των 8 ανθράκων, καθώς και αυτά με λιπόφιλα ανιόντα ( όπως  $[NTf_2]$ ,  $[PF_6]$  ) εμφανίζουν ανεπιθύμητη τοξικότητα.

Οι Boethling et al. βρήκαν ότι αυξάνεται η αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα για τα συστατικά εκείνα που περιέχουν τα παρακάτω δομικά μοτίβα (25) (26) :

- Παρουσία μη υποκατεστημένων γραμμικών αλκυλικών αλυσίδων και φαινυλικών δακτυλίων
- Ομάδες που περιέχουν πιθανές θέσεις ενζυμικής υδρόλυσης και συγκεκριμένα άτομα οξυγόνου ( στη μορφή υδροξυλίων, αλδεϋδών ή καρβοξυλικών οξέων)
- Οι αιθέρες ως υποκαταστάτες μειώνουν τη βακτηριακή τοξικότητα

Ενώ προέκυψε αντίσταση στην αερόβια βιοαποικοδόμηση για συστατικά τα οποία περιλαμβάνουν τα παρακάτω δομικά μοτίβα :

- Αλογόνα : κυρίως το χλώριο και το φθόριο είναι εξαιρετικά επίμονα
- Διακλαδισμένες αλυσίδες: ιδιαίτερα όταν μέρος της δομής αποτελούν τριτοταγή άτομα αζώτου ή τεταρτοταγείς άνθρακες
- Νιτρο-ομάδες, nitroso-ομάδες, αζωτο-ομάδες και αρυλαμιν-ομάδες
- Πολυκυκλικά πλαίσια όπως αυτά που σχηματίζονται σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (π.χ. βενζο-α-πυρένιο)
- Ετεροκυκλικά π.χ. δακτύλιοι πυριδινίου
- Αλειφατικοί αιθέρες
- Μεγάλη ανθρακική αλυσίδα ανιόντος

Η εισαγωγή μιας επιπλέον πολικής λειτουργικής ομάδας στην αλκυλική αλυσίδα έχει φανεί ότι μειώνει την τοξικότητα των ιοντικών υγρών και παράλληλα προκαλεί αύξηση της δυνατότητας βιοαποικοδόμησης, μέχρι κάποιο βαθμό. Επίσης, μια αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας παρότι αυξάνει την βιοαποικοδομησιμότητα οδηγεί και σε παράλληλη αύξηση της τοξικότητας προκαλώντας έτσι προβληματισμό για την τάξη αυτή των ιοντικών υγρών. Τέλος, το πιο φιλικό κατιόν φαίνεται να είναι το πυριδίνιο, ξεπερνώντας το ιμιδαζόλιο σε όλους τους δείκτες.

## 1.8. Εφαρμογές των ιοντικών υγρών

### 1.8.1. Τα ιοντικά υγρά ως αντιδραστήρια σε βιοχημικές αντιδράσεις

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στη διεξαγωγή βιοκαταλυτικών μετασχηματισμών σε ιοντικά υγρά. Η πρώτη αναφορά ενζυμικής κατάλυσης (λιπάση) σε ιοντικά υγρά έγινε το 2000 και περιελάμβανε αντιδράσεις μετεστεροποίησης, αμμωνιόλυσης και υπερυδρόλυσης που καταλύονταν από τη λιπάση *Candida Antarctica*, στην ακινητοποιημένη μορφή της, *Novozyme 435*. Σήμερα εφαρμόζονται σε μια πληθώρα βιοχημικών αντιδράσεων όπως ο ενζυμικός πολυμερισμός, η εκχύλιση πρωτεϊνών και ενζύμων και η παραγωγή βιοκαυσίμων.

Η πιο σημαντική εφαρμογή των ιοντικών υγρών στις βιοχημικές διεργασίες είναι η βιοκαταλυτική ανακύκλωση και η ανάκτηση των προϊόντων. Τα ιοντικά υγρά επιτρέπουν την απομάκρυνση προϊόντων και αντιδραστηρίων σε περίσσεια με απλή έκπλυση με διέθυλ-αιθέρα και εξάνιο ή ακόμα και με υπερκρίσιμη εκχύλιση (27).

### 1.8.2. Τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες

#### 1.8.2.1. Αποθείωση καυσίμων

Η συμβατική αποθείωση του πετρελαίου γίνεται με καταλυτική υδρογονοκατεργασία. Ωστόσο, για να επιτευχθεί υψηλό βαθμό αποθείωσης απαιτούνται πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας και υδρογόνου ενώ, ακόμα κι αν γίνει, απομακρύνει μόνο οργανοθειικές αλειφατικές ή αλεικυκλικές ενώσεις. Οι αρωματικές ενώσεις του θείου όπως τα θειοφένια, τα διβενζοθειφένια και τα αλκυλιωμένα παράγωγά τους μετατρέπονται πολύ δύσκολα σε  $H_2S$ .

Μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι η εκχυλιστική αποθείωση, λόγω του χαμηλού ενεργειακού κόστους, της αποδέσμευσης από την κατανάλωση υδρογόνου, της διατήρησης της χημικής δομής των καυσίμων και της μη απαίτησης σε νέο εξοπλισμό. Τελευταίες μελέτες δείχνουν μια προτίμηση στα ιοντικά υγρά έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών (28).

#### 1.8.2.2. Εκχυλίσεις ιοντικού υγρού- υπερκρίσιμου $CO_2$

Η χαμηλή πτητικότητα των ιοντικών υγρών, παρότι τα κατατάσσει στην κατηγορία των «πράσινων» διαλυτών, αποτελεί ένα επιπλέον πρόβλημα για το περαιτέρω διαχωρισμό τους. Εάν το προϊόν είναι πτητικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκχυλιστική απόσταξη για να απομακρυνθεί το ιοντικό υγρό. Η μεγάλη πρόκληση είναι η ανάκτηση μη πτητικών και θερμοευαίσθητων προϊόντων. Για να υπερνικηθεί και αυτό το εμπόδιο χρησιμοποιείται μια άλλη ομάδα «πράσινων» διαλυτών, τα υπερκρίσιμα ρευστά. Ανάμεσα στα υπερκρίσιμα ρευστά, το πιο διαδεδομένο είναι το  $CO_2$ , που χρησιμοποιείται ήδη στην εκχύλιση της καφεΐνης και άλλων φυσικών προϊόντων. Το πτητικό και άπολο υπερκρίσιμο  $CO_2$  δημιουργεί διφασικά συστήματα με τα μη πτητικά και πολικά ιοντικά υγρά. Η αρχή της ανάκτησης του προϊόντος βασίζεται στη διαλυτότητα του διοξειδίου στο ιοντικό υγρό, η οποία ελέγχεται από την

πίεση, για να μεταφέρει τα οργανικά συστατικά στην φάση του υπερκρίσιμου διοξειδίου. Επίσης, έχει βρεθεί ότι χρησιμοποιώντας χαμηλής πίεσης διοξείδιο, (μικρότερη από 5.2MPa) τόσο τα υδρόφοβα όσο και τα υδρόφιλα ιοντικά υγρά μπορούν να διαχωριστούν από το υδατικό διάλυμα. Το συμπέρασμα αυτό είναι σημαντικό για τον διαχωρισμό των ιοντικών υγρών από τα υδατικά διαλύματα.

### *1.8.2.3. Απορρόφηση αερίων*

Λόγω της υψηλής διαλυτότητας πολλών αερίων στα ιοντικά υγρά, έχει διερευνηθεί, τα τελευταία χρόνια, η δυνατότητα εφαρμογής τους σε διεργασίες απορρόφησης αερίων. Η απορρόφηση CO<sub>2</sub> από ρεύματα ατμών είναι ένα θέμα που κερδίζει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί γίνονται πιο αυστηροί, ενώ και ο καθαρισμός του βιοαερίου με ιοντικά υγρά είναι άλλη μια καινοτόμα εφαρμογή που απομακρύνει με οικονομικό τρόπο το μεθάνιο για ενσωμάτωση του βιοαερίου στο δίκτυο του φυσικού αερίου. SLIMs (Supported Ionic Liquid Membranes) έχουν μελετηθεί με επιτυχία για τον εμπλουτισμό αερίων ρευμάτων σε υδρογόνο με παράλληλη απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) (29), για την απομάκρυνση όξινων αερίων από το φυσικό αέριο (30) καθώς και για την απομάκρυνση CO<sub>2</sub> από απαέρια (31).

### *1.8.3. Τα ιοντικά υγρά στην οργανική σύνθεση*

Τα ιοντικά υγρά έχουν μελετηθεί διεξοδικά τα τελευταία χρόνια ως μέσα για οργανική σύνθεση και κατάλυση (32) προσφέροντας πολλά νέες δυνατότητες, όπως : έλεγχο της κατανομής των προϊόντων, αύξηση του ρυθμού των οργανικών αντιδράσεων, διευκόλυνση στην ανάκτηση του προϊόντος, ακινητοποίηση καταλυτών και ανακύκλωση (33). Επίσης, τα ιοντικά πλεονεκτούν έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών αφού λόγω της αμελητέας τάσης ατμών τους δεν χρειάζονται συστήματα ελέγχου εκπομπής των αερίων ρύπων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν άφοβα σε εφαρμογές που απαιτούν συμπίεση αφού δεν είναι εύφλεκτα.

### *1.8.4. Βιομηχανικές εφαρμογές ιοντικών υγρών*

#### *1.8.4.1. BASF*

Απ' όλους τους βιομηχανικούς γίγαντες που ασχολούνται σήμερα με τα ιοντικά υγρά, η BASF υπήρξε πρωτοπόρα, και σήμερα διαθέτει το μεγαλύτερο χαρτοφυλάκιο ευρεσιτεχνιών, καλύπτοντας ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών και χρηματοδοτώντας ανοιχτά πολλά καινοτόμα ερευνητικά προγράμματα. Οι πιο διάσημες εφαρμογές από την BASF είναι οι εξής:

#### *1.8.4.1.1. Η διεργασία BASIL™ (34)*

Αναπτύχθηκε στο Ludwigshafen της Γερμανίας το 2002 και αποτελεί την πιο επιτυχημένη βιομηχανική εφαρμογή ιοντικών υγρών σήμερα. Η διεργασία BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) χρησιμοποιείται στην παραγωγή των προδρόμων φωτοεκκινητών των αλκοξυ-φαινυλο-φωσφονών (BASF

Lucirines), οι οποίοι προστατεύουν επιστρώσεις χρωμάτων από την υπεριώδη ακτινοβολία.

Οι ερευνητές της BASF αντικατέστησαν τη τραιθυλαμίνη με το 1-μεθυλο-ιμιδαζόλιο, το οποίο αντιδρά με το χλωρίδιο, σχηματίζεται ιοντικό υγρό και έτσι διαχωρίζεται το μίγμα της αντίδρασης, αφού δημιουργούνται 2 ξεχωριστές φάσεις.



**Εικόνα 1.2** Η διεργασία BASF. Δημιουργία δύο φάσεων: Η πάνω φάση είναι το καθαρό προϊόν ενώ η κάτω το ιοντικό υγρό [IMIM][Cl]

Έτσι μειώθηκε ο όγκος του αντιδραστήρα, αυξήθηκε η απόδοση (από 50% σε 98%) και η ταχύτητα (γίνεται πλέον σε 1 sec) και επετεύχθη ανακύκλωση του ιοντικού υγρού ως καταλύτη με απλή πρωτονίωση και αποπρωτονίωση. Η αναγνώριση της σπουδαιότητας της διεργασίας BASIL ήταν αστραπιαία. Το 2004 η διεργασία κέρδισε το βραβείο καινοτομίας ECN.

#### 1.8.4.1.2. “Σπάσιμο” αζεοτρόπων (35)

Ως συνδιαλύτες, τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται στον διαχωρισμό αζεοτροπών συστημάτων όπως το σύστημα νερό/αιθανόλη και νερό/THF. Το κόστος του διαχωρισμού και της ανακύκλωσης μειώνεται σημαντικά σε σχέση με τους κοινούς διαλύτες ή τις τυπικές διεργασίες που ακολουθούνται. Η εταιρία BASF εφάρμοσε εκχυλιστική απόσταξη σε μια πιλοτική μονάδα για 3 μήνες. Παρόλο που το ιοντικό υγρό υπέστη θερμική επεξεργασία στους 250°C κατά την ανακύκλωση, η απόδοση του δεν επηρεάστηκε (36).

#### 1.8.4.1.3. Διάλυση κυτταρίνης

Η διάλυση της κυτταρίνης είναι από τις παλαιότερες εφαρμογές των ιοντικών υγρών, αφού χρονολογείται από το 1934 (37). Η κυτταρίνη θεωρείται το πιο άφθονο ανανεώσιμο υλικό με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, γεγονός που συνεπάγεται πως η επεξεργασία της και κυρίως η διάλυσή της πρέπει να διεξάγεται σε περισσότερο περιβαλλοντικά φιλικούς διαλύτες. Οι πρώτες προσπάθειες έγιναν με τηγμένα άλατα και εντάθηκαν με τη χρήση ιοντικών υγρών. (38) Η διαδικασία διάλυσης της κυτταρίνης σε ιοντικά υγρά δεν απαιτεί προετοιμασία και ανάδευση, παρά μόνο θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα ή σε φούρνο μικροκυμάτων, ενώ η βέλτιστη απόδοση της μεθόδου εξασφαλίζεται με την τήρηση κάποιων συνθηκών:



- θερμοκρασία 100-110°C
- ελεγχόμενη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων για αποφυγή αποσύνθεσης
- επιλογή κατάλληλου ιοντικού υγρού ως διαλύτη με μικρής αλυσίδας κατιόν και ανιόν που είναι ισχυρός αποδέκτης δεσμού υδρογόνου
- υψηλές συγκεντρώσεις κυτταρίνης διαλυμένης στο διαλύτη και
- απουσία νερού/υγρασίας

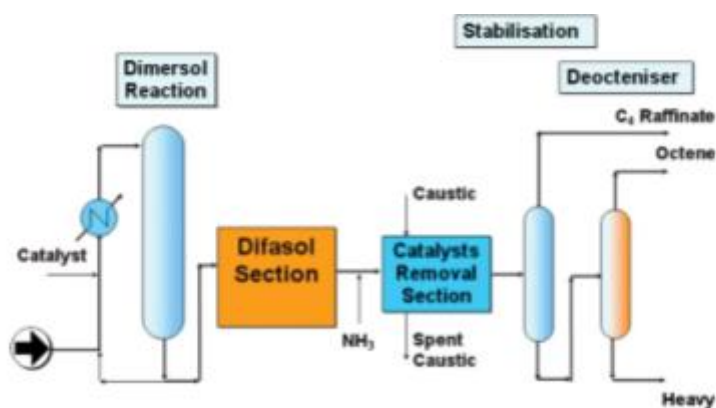
#### 1.8.4.2. Eastman Chemical Company

Μέχρι το 2004, η Eastman Chemical Company, παρήγαγε στο εργοστάσιο του Texas 2,5-δι-υδροφουράνιο ύστερα από ισομερισμό 3,4-εποξυ-1-βουτένιου. Το φωσφορικό ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε, υπερτερούσε των αντίστοιχων αμμωνιακών λόγω μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε από τον Δεκέμβριο του 1996 αλλά εγκαταλείφτηκε το 2004 λόγω περιορισμένης ζήτησης του προϊόντος (39).

#### 1.8.4.3. Institut Francais du Petrole (IFP) – Axens

Το γαλλικό ινστιτούτο πετρελαίου (IFP) χρησιμοποίησε πρώτο ιοντικά υγρά σε βιομηχανικές διεργασίες πλοτικής κλίμακας (40). Η διεργασία Dimersol, η οποία εφαρμόζεται κατά το διμερισμό αλκενίων (C<sub>3</sub> & C<sub>4</sub>, Dimerson G & Dimersol X, αντίστοιχα) προς διακλαδισμένα εξένια και οκτένια καταλύεται από κατιοντικό σύμπλεγμα νικελίου ( [LNiCH<sub>2</sub>R][AlCl<sub>4</sub>] L=PR<sub>3</sub> ) απουσία διαλύτη (41). Η δραστηριότητα του συγκεκριμένου καταλύτη αυξάνεται όταν διαλυθεί σε αρωματικούς ή αλογονωμένους υδρογονάνθρακες που είναι, όμως, ανεπιθύμητοι.

Έτσι λοιπόν η IFP οδηγήθηκε στη χρήση ιοντικών υγρών με τριχλωριούχο αργίλιο ως διαλύτες. Με την παραλλαγή αυτή δημιουργήθηκαν 2 φάσεις, σε θερμοκρασίες από -15°C έως 5°C: το σχηματισμένο προϊόν που εύκολα πια απομονώνεται και ο καταλύτης που βρίσκεται διαλυμένος στη φάση του ιοντικού υγρού. Παρατηρήθηκε επίσης ότι τόσο η εκλεκτικότητα όσο και η δραστηριότητα του καταλύτη αυξήθηκαν. Η καινοτομία αυτή αποτελεί μια νέα διεργασία, τη Difasol, ενώ πλέον εφαρμόζεται μια συνδυασμένη διεργασία Dimersol-difasol (42).



**Εικόνα 1.3** Συνδυασμένη διεργασία Dimersol –Difasol

#### 1.8.4.4. *Degussa*

##### 1.8.4.4.1. *Υδροπυριτιλίωση (43)*

Η υδροπυριτιλίωση είναι μια διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρασκευή σιλανών και σιλοξανών. Η εταιρία Degussa κατάφερε να αναπτύξει μια διαφασική διεργασία για να πραγματοποιήσει την υδροπυριτιλίωση κατά την οποία ο καταλύτης διασπείρεται στην φάση του ιοντικού υγρού, από την οποία διαχωρίζεται το καθαρό προϊόν και μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα. Ο καταλύτης που βρίσκεται στη φάση του ιοντικού υγρού παραμένει ενεργός και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Η Degussa χρησιμοποιεί τη συγκεκριμένη αντίδραση σε πιλοτική κλίμακα πετυχαίνοντας μετατροπές >99% .

##### 1.8.4.4.2. *Πρόσθετα βαφών*

Η Degussa χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά ως πρόσθετα σε ένα νέο είδος βαφών, για πιο ομοιόμορφο τελείωμα, καλύτερη εμφάνιση και μεγαλύτερη σταθερότητα του χρώματος. Οι βαφές αυτές κυκλοφορούν στο εμπόριο με την εμπορική ονομασία TEGO® και ανήκουν στη σειρά Pliolite®. Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται επίσης ως παράγοντες διασποράς/διάχυσης, ώστε οι βαφές με βάση το νερό και οι σχηματιζόμενες πάστες αυτών να εφαρμόζονται σε όλους τους τύπους χρωμάτων και επικαλύψεων, περιορίζοντας έτσι τη χρήση πτητικών οργανικών ουσιών (43).

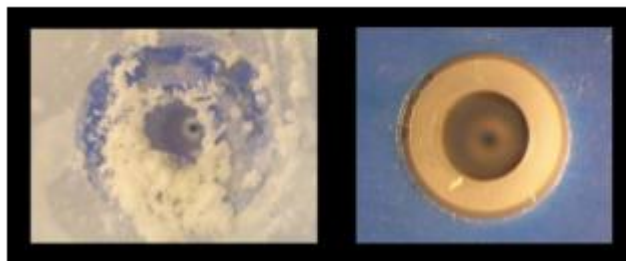
##### 1.8.4.4.3. *Αέρια προϊόντα*

Η εφαρμογή των ιοντικών υγρών που κερδίζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον αφορά την τεχνολογία παραγωγής αέριων προϊόντων, που στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση δραστικών αερίων από το ιοντικό υγρό με απόδοση τουλάχιστον διπλάσια της κανονικής διαδικασίας, που στηρίζεται στη φυσική προσρόφηση αερίων σε στερεά. Η μέθοδος επιτρέπει τη μεταφορά δραστικών και επικίνδυνων αερίων με ασφαλή, αποδοτικότερο και εύκολα διαχειρίσιμο τρόπο, μειώνοντας έτσι την επικινδυνότητα και τους κινδύνους στους χώρους εργασίας. Σε αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει και το γεγονός ότι τα αέρια αποθηκεύονται και μεταφέρονται σε υποατμοσφαιρική πίεση, σε αντίθεση με τους συνήθεις κυλίνδρους πίεσης. Η φιλοσοφία της εφαρμογής αυτής υπακούει στο νόμο οξύτητας ή βασικότητας κατά Lewis, καθώς τα όξινα αέρια αποθηκεύονται σε βασικά ιοντικά υγρά και τα βασικά αέρια αντιστρόφως. Στο εμπόριο κυκλοφορεί υπό την ονομασία Gasgurd® Sub-Atmospheric System, Complexed Gas Technology(GGT) (44).

##### 1.8.4.5. *IoLiTec*

Η εταιρία IoLiTec (Ionic Liquids Technology) δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη εφαρμογών και στην προώθηση των ιοντικών υγρών (45). Στην εταιρία αυτή έχουν αναπτύξει έναν πρακτικό και λειτουργικό τρόπο καθαρισμού ευαίσθητων και μεγάλης αξίας επιφανειών, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως αντιστατικούς παράγοντες. Η

σύγκριση με την προηγούμενη μέθοδο, όπου χρησιμοποιούνταν υδατικά διαλύματα χλωριούχου νατρίου ως παράγοντες διαβροχής αποδεικνύει μια σαφή υπεροχή των ιοντικών υγρών, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα :



**Εικόνα 1.4** Ψεκαστήρας υδατικών διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου(αριστερά) και υδρόφιλων ιοντικών υγρών (δεξιά) μετά από 10 ώρες λειτουργίας

Η IoLiTec ενδιαφέρεται και για τις εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην ιατρική (επικαλυμμένα εμφυτεύματα), στην ανάλυση τροφίμων, στους ανιχνευτές και στις αντλίες θερμότητας ενώ ασχολείται με την ανάπτυξη κι άλλων πράσινων εφαρμογών με ιοντικά υγρά όπως ηλεκτρολύτες για ευαίσθητα στις βαφές ηλιακά κελιά( Gratzel cells ή DSSCs) (46) και υλικά που αλλάζουν φάση (47) (PCMs - phase changing materials) για αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας.

#### 1.8.4.6. SASOL

Η νοτιοαφρικανική εταιρία SASOL δραστηριοποιείται στη χρήση ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις όπως η μετάθεση και ο τριμερισμός των ολεφινών (48). Επίσης, μελέτησαν την επίδραση του μήκους της αλυσίδας της αλκυλικής ομάδας του κατιόντος, καταλήγοντας πως μικρότερες αλυσίδες συνεπάγονται καλύτερα αποτελέσματα. Η αντίδραση είναι ομογενής, πολύ εκλεκτική με λίγο ή καθόλου ισομερισμό.

#### 1.8.4.7. BP

Η BP χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά λόγω της δυνατότητας τους να λειτουργούν απευθείας και άμεσα σε διεργασίες όπως διύλιση, παραγωγή πετροχημικών και γενικότερα σε δραστηριότητες που αφορούν στην έρευνα, στην εξόρυξη καθώς και τη μετέπειτα επεξεργασία του (διαχωρισμοί, μετατροπές, αναμίξεις, εμπορία) (49).

#### 1.8.4.8. ExxonMobil

Οι ερευνητικές περιοχές που ενδιαφέρουν την ExxonMobil είναι η διαφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση (50), η ηλεκτροχημική οξείδωση θεικών ενώσεων σε νάφθα (51)· η χρήση ενισχυμένων ιοντικών υγρών (52) (53)·η καταλυόμενη υδροφορμυλίωση (54) (55), οι αλδολικές συμπυκνώσεις (56) και η σύνθεση ιοντικών υγρών(57).

#### 1.8.4.9. Chevron & Chevron Phillips

Η Chevron Phillips χρησιμοποιεί όξινα ιοντικά υγρά για ολιγομερισμό ολεφινών (58) (59). Με τη διαδικασία αυτή παράγονται συνθετικά λιπαντικά έλαια τα οποία χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών. Το CPChem's Synfluid PAO 25cSt, το οποίο

παράγεται με καταλύτη ιοντικό υγρό έχει ιξώδες 25cSt στους 100°C , κάτι που το καθιστά μοναδικό στη χημική βιομηχανία. Πριν τη χρήση ιοντικών υγρών PAOs 25cst παράγονταν μόνο με ανάμιξη PAOs υψηλού και χαμηλού ιξώδους. Ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ακόμα στις διυλιστηριακές αλκυλιώσεις (60),στις γαλακτωματοποιήσεις (61) καθώς και στην απομάκρυνση CO<sub>2</sub> από τα βιομηχανικά απαέρια (62).

#### 1.8.4.10. *PetroChina*

Πρώτη η PetroChina ανακοίνωσε ότι χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά σε βιομηχανική κλίμακα (63) (64). Η διεργασία Ionikylation δοκιμάστηκε σε πιλοτική μονάδα και στη συνέχεια σε μια μονάδα αλκυλίωσης θειικού οξέος δυναμικότητας 65.000 τόνων τον χρόνο, στην Κίνα. Η εφαρμογή αυτή είναι η μεγαλύτερη εφαρμογή ιοντικών υγρών που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα ενώ σίγουρα ανοίγει τον δρόμο και για άλλες εμπορικές εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην πετρελαϊκή βιομηχανία.

#### 1.8.4.11. *Elli Lilly*

Η φαρμακευτική Eli Lilly έχει δημοσιεύσει την απομεθυλίωση αρωματικών μεθοξυ ομάδων σε ιοντικό υγρό (65).

#### 1.8.4.12. *Pionics*

Η ιαπωνική εταιρία Pionics εξειδικεύεται στις μπαταρίες λιθίου. Σε συνεργασία με την Trekion (66) ανέπτυξαν μια νέα αποτελεσματική και ασφαλή μπαταρία λιθίου ενώ κατασκευάζει στη Shiga της Ιαπωνίας ένα μαζικής παραγωγής, εμπορικό εργοστάσιο για να παράξει αυτοσβηνούμενες, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου (67).

#### 1.8.4.13. *Scionix*

Η Scionix ανέπτυξε έναν νέο τρόπο σχηματισμού ευτηκτικών ιοντικών υγρών συνδυάζοντας χλωρίδιο χολίνης μαζί με ενώσεις που περιέχουν δεσμούς υδρογόνου αντί για αλογονίδιο μετάλλων (68). Επιπλέον, η Scionix σε συνεργασία με τη Anopol Ltd αναπτύσσει ένα εμπορικό μεσαίας κλίμακας εργοστάσιο που χρησιμοποιεί τέτοιους πρωτοποριακούς ηλεκτρολύτες (69). Η νέα διεργασία μειώνει σημαντικά το συνολικό όγκο των αποβλήτων καθώς και την τοξικότητά τους. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε μονάδα επίδειξης 1200L στο Birmingham.

#### 1.8.4.14. *Arkema*

Η Arkema ανέπτυξε ένα πιλοτικό στάδιο στο οποίο ένα ιοντικό υγρό βασισμένο στο μιδαζόλιο μαζί με το ιόν [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> μπορεί να μηδενίσει την απενεργοποίηση του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Η πιλοτική αυτή αντίδραση διεξάγεται για περισσότερες από 400h πετυχαίνοντας εκλεκτικότητα 99.5% χωρίς καμία απενεργοποίηση.

**ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ**

**ΒΑΘΕΙΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**

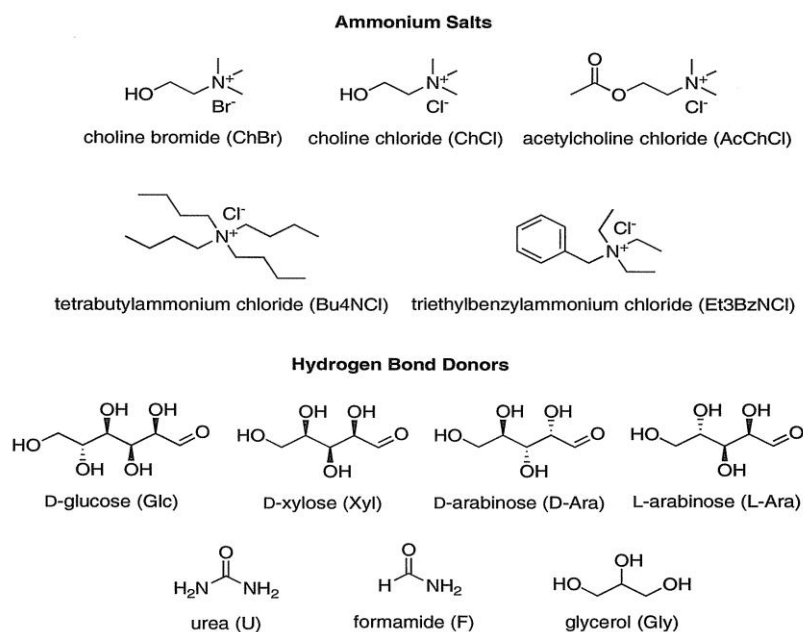
## 1.9. Εισαγωγή

Τα ιοντικά υγρά παρά το μεγάλο εύρος των ιδιοτήτων συνεχίζουν να παρουσιάζουν αρκετά προβλήματα. Το υψηλό τους κόστος σε συνδυασμό με την έλλειψη δεδομένων τοξικότητας και βιοαποικοδόμησης στέκονται εμπόδιο στην ευρεία εφαρμογή τους. Υπερνικώντας τα προβλήματα αυτά, μια νέα κατηγορία εμφανίστηκε στις αρχές της νέας χιλιετίας. Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες ( Deep Eutectic Solvents ή DESs) σχηματίζονται συνήθως από απλή ανάμιξη δύο φτηνών και φιλικών προς το περιβάλλον ουσιών, οι οποίες σχηματίζουν ευτηκτικό μίγμα. Ένα από τα πιο διαδεδομένα συστατικά που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό DESs είναι το χλωρίδιο της χολίνης (ChCl). Το ChCl είναι ένα φτηνό, βιοαποικοδομήσιμο και μη τοξικό τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας το οποίο είτε προέρχεται απευθείας από βιομάζα είτε παρασκευάζεται με απλές και οικονομικές μεθόδους από ορυκτά αποθέματα. Το χλωρίδιο της χολίνης σε συνδυασμό με δότες δεσμού υδρογόνου όπως η ουρία, κάποια ανανεώσιμα καρβοξυλικά οξέα (οξαλικό, κιτρικό, αμινοξέα) ή ανανεώσιμες πολυόλες (γλυκερόλη, υδατάνθρακες) μπορεί να σχηματίσει ευτηκτικά μίγματα.

Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά ιοντικά υγρά, οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες που σχηματίζονται από το χλωρίδιο της χολίνης εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως: μειωμένο κόστος, ευκολία σύνθεσης, βιοαποικοδομησιμότητα, βιοσυμβατότητα και μη τοξικότητα ενισχύοντας έτσι τον πράσινο χαρακτήρα τους. Οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες μοιάζουν αρκετά με εκείνες των ιοντικών υγρών γι' αυτό και τα DESs αναφέρονται και ως βιο-ανανεώσιμα ιοντικά υγρά σε νεότερες μελέτες.

## 1.10. Ορισμός

Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες αποτελούν μια νέα κατηγορία διαλυτών, που συντίθενται από την ανάμιξη δύο ή τριών συστατικών ικανών να σχηματίσουν ευτηκτικά μίγματα αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (70). Τα μίγματα που προκύπτουν βρίσκονται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το σημείο τήξης τους είναι χαμηλότερο από τα σημεία τήξης των συστατικών τους (71). Συνήθως για την παρασκευή τους χρησιμοποιείται ένα αλογονούχο άλας και ένας δότης δεσμού υδρογόνου (HBD), ικανός να σχηματίσει ένα σύμπλοκο με το αλογονούχο ανιόν του άλατος. Μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα συστατικά για των σχηματισμό των DES φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 1.5** Τυπικές δομές των αμμωνιακών αλάτων και των δοτών δεσμού υδρογόνου που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των DES

Το 2007 ο Abbott και οι συνεργάτες του περιέγραψαν τα DESs με βάση τον γενικό τύπο  $R_1R_2R_3R_4N^+X^-Y^-$  (72) ενώ χώρισαν τα DESs σε 3 είδη :

Είδος I ευτηκτικού :  $Y=MCl_x$ ,  $M=Zn,Sn,Fe,Al,Ga$

Είδος II ευτηκτικού:  $Y=MCl_x \cdot yH_2O$ ,  $M=Cr,Co,Cu,Ni,Fe$

Είδος III ευτηκτικού :  $Y=R_5Z$ ,  $Z=-CONH, -COOH, -OH$

Στον τομέα των DES το πιο συνηθισμένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο τεταρτοταγές άλας αμμωνίου είναι το χλωρίδιο χολίνης (Choline Chloride, ChCl). Ο κύριος λόγος που το ChCl είναι ένα τόσο χρήσιμο άλας έχει να κάνει όχι μόνο με το ότι είναι ένα ασύμμετρο μόριο με μια πολική χαρακτηριστική ομάδα, αλλά και με το γεγονός ότι αποτελεί ένα μικρό σε μέγεθος μόριο. Παρόλο που το χλωρίδιο χολίνης θεωρείται ιοντική ένωση και χρησιμοποιείται ως συστατικό για τον σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού DESs, τα DESs δεν μπορούν να θεωρηθούν ιοντικά υγρά αφού δεν αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιοντικά είδη και μπορούν να σχηματιστούν κι από μη ιοντικά είδη.

Τα ευτηκτικά μίγματα περιλαμβάνουν ένα κατιόν και ένα ανιόν και το πιο σημαντικό, υπάρχει δότης δεσμού υδρογόνου. Παρότι οι δεσμοί υδρογόνου είναι κυρίως γνωστοί ως δεσμοί μεταξύ ατόμων υδρογόνου και ηλεκτραρνητικών ατόμων όπως το οξυγόνο, άζωτο, φθόριο κ.α., στα DESs οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ ατόμων υδρογόνου και ηλεκτραρνητικών σωματιδίων, όπως για παράδειγμα ιόντα χλωρίου. Τα άτομα υδρογόνου του παράγοντα συμπλοκοποίησης συνδέονται με τα ιόντα χλωρίου του τεταρτοταγούς άλατος και η συμπλοκοποίηση αυτή προκαλεί μείωση της ενέργειας του πλέγματος του συστήματος και ταυτόχρονη μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας μεταξύ ανιόντος και κατιόντος. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων χλωρίου και υδρογόνου εξασθενεί τον ιοντικό δεσμό του ChCl, οδηγώντας σε ταπείνωση του σημείου τήξης του συστήματος. Αυτός είναι και ο λόγος που τα καθαρά συστατικά έχουν πολύ υψηλότερα σημεία τήξης από τα DES που

σχηματίζονται, καθώς είναι γνωστό ότι οι ιοντικοί δεσμοί είναι πιο ισχυροί από τους δεσμούς υδρογόνου.

Από τη στιγμή που δημοσιεύτηκε το πρώτο άρθρο πάνω στα DESs το 2003 (73) υπήρξε μια έκρηξη του ενδιαφέροντος γύρω από αυτά. Τα DESs χλωριδίου χολίνης και ουρίας σύντομα σκαρφάλωσαν στην κορυφή των προτιμήσεων. Το χλωρίδιο της χολίνης είναι σημαντικό θρεπτικό συστατικό και συχνά αναφέρεται ως σύμπλοκο βιταμίνης B (74). Η ουρία διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον μεταβολισμό του αζώτου στα θηλαστικά και είναι το πιο συνηθισμένο αζωτούχο λίπασμα.

Από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα των DESs αποτελεί η ευκολία παρασκευής τους με απλή ανάμιξη των συστατικών σε ευτηκτική αναλογία, θέρμανση (70-80°C) και ταυτόχρονη έντονη ανάδευση. Συνήθως, τα συστατικά που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία DESs είναι πολύ χαμηλού κόστους καθιστώντας, έτσι, δυνατή την παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα. Τα DESs έχουν χαμηλή πτητικότητα, δεν είναι εύφλεκτα και δεν αντιδρούν με το νερό. Τα περισσότερα από αυτά είναι μη-τοξικά, βιοσυμβατά και βιοδιασπώμενα, ανάλογα με την επιλογή των HBD (hydrogen bond donor) (75) (76) (77).

### **1.11. Μοριακοί ή ιοντικοί σχηματισμοί: DESs εναντίον ιοντικών υγρών**

Σίγουρα τα DESs μοιράζονται πολλές από τις πολλά υποσχόμενες ιδιότητες των ιοντικών υγρών ως διαλύτες αλλά παράλληλα υπερνικούν κάποια από τα πιο σημαντικά τους μειονεκτήματα όσον αφορά την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Τα DESs μοιράζονται ίσως την πιο αξιοθαύμαστη ιδιότητα των ιοντικών υγρών: την ικανότητα να προσαρμόζουν τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες με επιλογή κατάλληλων πρώτων υλών. Η ικανότητα αυτή είναι ακόμα πιο σημαντική για τα DESs καθώς σε αντίθεση με τα ιοντικά υγρά δεν απαιτούν αυστηρές στοιχειομετρικές αναλογίες κατά τον σχηματισμό τους κι έτσι τα DESs έχουν ακόμα έναν βαθμό ελευθερίας για τον σχεδιασμό ειδικής αποστολής (task specific) διαλυτών.

Μια μεγάλη διαφορά των DESs από τα ιοντικά υγρά είναι ότι κατά τη σύνθεση τους δε λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση καθώς οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στον σχηματισμό ενός υγρού χωρίς αυστηρή στοιχειομετρική αναλογία (78) (79). Ακόμα, τα DESs σχηματίζονται πιο γρήγορα, από υλικά οικονομικά, υψηλής καθαρότητας και άμεσα διαθέσιμα. Η σύνθεση περιλαμβάνει απλή ανάμιξη των πρώτων υλών υπό θέρμανση και δεν απαιτεί επιπλέον καθαρισμό.

Η πιο σημαντική διαφορά όμως βρίσκεται στη φύση των δύο αυτών ειδών. Τα DESs είναι μίγματα, όχι ιοντικές ενώσεις. Η σύνδεση, με δεσμούς υδρογόνου και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals, αποτρέπουν την κρυστάλλωση των αρχικών συστατικών, με αποτέλεσμα τα μίγματα να παραμένουν στην υγρή κατάσταση. Μόνο στην περίπτωση προσθήκης παράγοντα ο οποίος είναι σε θέση να διαταράξει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προκύπτει ανακρυστάλλωση του ενός ή και των δυο συστατικών. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, καθίσταται εύκολη η ανάκτηση των DESs έπειτα από χρήση τους, ως διαλύτες (80).

Τέλος, μια πολύ ενδιαφέρουσα διαφορά των DESs από τα ιοντικά υγρά είναι ότι τα πρώτα συμπεριφέρονται ως μέσα ανεκτά από τα ένζυμα. Η πιθανότητα μεταβολής



του pH με αλλαγή της σύστασης ή της θερμοκρασίας δημιουργεί ένα περιβάλλον φιλικό προς τα ένζυμα. Επιπλέον, η συγκέντρωση του άλατος μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να μην επηρεάζει τη δραστηριότητα των ενζύμων. Για τον λόγο αυτόν, ο Lindberg και οι συνεργάτες του (81) υποστηρίζουν τη χρήση DESs ως συνδιαλύτες στη βιοκατάλυση.

## 1.12. Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Όπως τα ιοντικά υγρά, έτσι και τα DESs μπορούν να σχεδιαστούν κατάλληλα συνδυάζοντας συγκεκριμένα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα με διαφορετικούς δότες δεσμού υδρογόνου ώστε να αποκτήσουν τις επιθυμητές ιδιότητες. Λόγω των πολλά υποσχόμενων εφαρμογών τους έχουν γίνει αρκετές μελέτες πάνω στον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των DESs.

### 1.12.1. Σημείο τήξης

Όπως ειπώθηκε και παραπάνω, τα DESs εμφανίζουν χαμηλότερο σημείο τήξης από τα αρχικά συστατικά τους. Για παράδειγμα, όταν αναμιγνύονται  $\text{ChCl}:\text{urea}$  σε αναλογία 1:2, το σημείο τήξης του ευτηκτικού μίγματος που προκύπτει είναι  $12^{\circ}\text{C}$  το οποίο είναι σημαντικό μικρότερο από τους  $302^{\circ}\text{C}$  για το  $\text{ChCl}$  και τους  $133^{\circ}\text{C}$  για την ουρία. Για όλα τα γνωστά μέχρι στιγμής DES, έχουν αναφερθεί σημεία τήξεως κάτω των  $150^{\circ}\text{C}$ . Αν και ένα ευρύ φάσμα αμιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το χλωρίδιο της χολίνης για την παραγωγή ευτηκτικών μιγμάτων με σημείο πήξης χαμηλότερο των  $100^{\circ}\text{C}$ , θα πρέπει να τονιστεί ότι ο αριθμός των ευτηκτικών μιγμάτων που βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου είναι ακόμη πολύ περιορισμένος. Μεταξύ αυτών, η ουρία και το 2,2,2 – τριφθοροακεταμίδιο (σε συνδυασμό με το χλωρίδιο της χολίνης) μπορούν να σχηματίσουν DESs που βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω της αυξημένης ικανότητας να αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου με το  $\text{ChCl}$ . Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση του  $\text{ChCl}$ , η επιλογή του δότη δεσμού υδρογόνου αποτελεί ένα κρίσιμο σημείο για το σχηματισμό DES με χαμηλό σημείο τήξης (71).

Όταν καρβοξυλικά οξέα, όπως για παράδειγμα το λεβουλινικό οξύ, το μαλονικό οξύ και το φαινυλοπροπιονικό οξύ ή πολυόλες που προέρχονται από τα σάκχαρα (π.χ. ξυλιτόλη,  $\ddot{\text{u}}$ -ισοσορβίδιο, και D-σορβιτόλη) χρησιμοποιηθούν ως δότες δεσμού υδρογόνου επιτυγχάνεται ο σχηματισμός DES με χαμηλό σημείο τήξης. Επίσης, ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στο σημείο τήξης των DESs είναι η φύση των οργανικών αλάτων (π.χ. τα άλατα αμμωνίου ή φωσφονίου). Έτσι, όταν η ουρία επιλεγεί ως HBD και αναμειχθεί με διάφορα άλατα αμμωνίου σε μοριακή αναλογία 2: 1 (ουρία:άλας), τα DESs που προκύπτουν παρουσιάζουν πολύ διαφορετικά σημεία τήξης που κυμαίνονται από  $-38^{\circ}\text{C}$  έως  $113^{\circ}\text{C}$ . Στη λίστα με τους παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης των DESs θα πρέπει να προστεθεί και το ανιόν του άλατος της χολίνης. Σε συνδυασμό με την ουρία, το σημείο πήξης των DESs με τα προαναφερθέντα συστατικά μειώνεται ως ακολούθως:  $\text{F} \rightarrow \text{NO}_3 \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{BF}_4^-$ , υποδεικνύοντας μία συσχέτιση με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου. Τέλος, η μοριακή αναλογία οργανικού άλατος/HBD επηρεάζει

επίσης σημαντικά το σημείο τήξης των DESs. Για παράδειγμα, όταν το ChCl αναμιγνύεται με ουρία σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1 και 1:2, τα DES που προκύπτουν εμφανίζουν σημεία πήξης >50°C και 12°C, αντίστοιχα.

Ακόμα, έχει βρεθεί ότι όταν χρησιμοποιούνται οξέα ως HBD, το οξύ με το χαμηλότερο μοριακό βάρος εμφανίζει τη μεγαλύτερη μείωση του σημείου πήξεως. Παρά τα πολλά παραδείγματα δεν έχει διαπιστωθεί ακόμη μια σαφή συσχέτιση μεταξύ σημείου τήξης των DESs και των σημείων τήξης των καθαρών συστατικών (HBD και ChCl). Όσον αφορά τα κατιόντα των τεταρτοταγών αλάτων αμμωνίου, έχει αποδειχθεί πως καθώς η συμμετρία τους μειώνεται, μειώνεται και το σημείο τήξης των μειγμάτων. Η μείωση αυτή είναι ανάλογη με αυτήν των ιοντικών υγρών (82) (83).

Σύμφωνα με τον Abbott (84) το σημείο πήξης των DES, θα πρέπει να εξαρτάται από την ενέργεια πλέγματος των DES, τον τρόπο με τον οποίο οι HBD και τα ανιόντα αλληλεπιδρούν καθώς και τις μεταβολές της εντροπίας που προκύπτουν από το σχηματισμό υγρής φάσης. Σε μία πρώτη προσέγγιση, η ταπείνωση του σημείου τήξης μπορεί να είναι ένα ένδειξη μεταβολής της εντροπίας.

**Πίνακας 1.1** Σημεία πήξης  $T_f$  μιγμάτων αμιδίων με ChCl σε αναλογία 2:1 και σημεία τήξης  $T_m$  του καθαρού αμιδίου (82)

Αμίδια	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
ουρία $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	12	134
1-μεθυλ-ουρία $\text{CH}_3\text{NHCO NH}_2$	29	93
1,3-διμεθυλ-ουρία $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{CO}$	70	102
1,1 διμεθυλ-ουρία $(\text{CH}_3)_2\text{NCO NH}_2$	149	180
θειουρία $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	69	175
ακεταμίδιο $\text{CH}_3\text{CO NH}_2$	51	80
βενζαμίδιο $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	92	129
τετραμέθυλ-ουρία $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{CO}$	δε σχηματίζεται ομογενές υγρό	-1

**Πίνακας 1.2** Σημεία πήξης μιγμάτων ουρίας με διάφορα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα της μορφής  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$  (85)

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	$\text{X}^-$	$T_f/^\circ\text{C}$
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Br	113
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Cl	12
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{BF}_4$	67
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{NO}_3$	4
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	F	1
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Cl	-33
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Cl	-38
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Ph $\text{CH}_2$	Cl	26
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OAc}$	Cl	-14
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	Cl	15
$\text{CH}_3$	Ph $\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	Cl	-6
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}$	Br	55

### 1.12.2. Πυκνότητα

Η πυκνότητα είναι μια από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες ενός διαλύτη. Η συνήθης πρακτική για τον προσδιορισμό των πυκνοτήτων των DES είναι η χρήση ενός ειδικού μετρητή βαρύτητας. Τα περισσότερα DESs παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό. Ωστόσο μεγάλες διαφορές στην πυκνότητα παρατηρούνται και από DES σε DES. Για παράδειγμα, η πυκνότητα του μίγματος ZnCl<sub>2</sub>-urea (1:3.5) είναι 1.63 g/cm<sup>3</sup> ενώ του ZnCl<sub>2</sub>-acetamide (1:4) είναι 1.36 g/cm<sup>3</sup> ενώ και η πυκνότητα του DES είναι μεγαλύτερη από την πυκνότητα του αντίστοιχου HBD (acetamide: 1.16 g/cm<sup>3</sup>, urea:1.32 g/cm<sup>3</sup>). Γενικά, οι τιμές των πυκνοτήτων τους βρίσκονται ανάμεσα στις πυκνότητες των αντιστοιχών αλάτων και των HBD που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται βάσει της θεωρίας "οπών" (hole theory). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η δομή των ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών, όπως και τα DESs, αποτελείται από κενές θέσεις ή οπές. Έτσι, όταν λ.χ. το ZnCl αναμιχθεί με την ουρία για την παρασκευή DES, τότε προκαλείται μια μείωση του μεγέθους των κενών που υπάρχουν στη μοριακή δομή της ουρίας με αποτέλεσμα μια ελαφριά αύξηση της πυκνότητας σε σύγκριση με αυτήν της ουρίας (72).

Η μοριακή αναλογία των συστατικών που αποτελούν ένα ευτηκτικό μίγμα παίζει καθοριστικό ρόλο στις τιμές των πυκνοτήτων τους, όπως δείχνει και ο παρακάτω πίνακας.

**Πίνακας 1.3** Πυκνότητες των πιο συνηθισμένων DESs στους 25°C (82)

Άλατα	HBD	Άλας:HBD (mol:mol)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )
EtNH <sub>3</sub> Cl	CF <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	1:1.5	1.273
EtNH <sub>3</sub> Cl	ακεταμίδιο	1:1.5	1.041
EtNH <sub>3</sub> Cl	ουρία	1:1.5	1.140
ChCl	CF <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	1:2	1.342
AcChCl	ουρία	1:2	1.206
ZnCl <sub>2</sub>	ουρία	1:2	1.25
ZnCl <sub>2</sub>	ουρία	1:3.5	1.63
ZnCl <sub>2</sub>	ακεταμίδιο	1:4	1.36
ZnCl <sub>2</sub>	EG	1:4	1.45
ChCl	εξανοδιόλη	1:3	1.38
ChCl	γλυκερόλη	1:2	1.18
ChCl	γλυκερόλη	1:3	1.20
ChCl	γλυκερόλη	1:1	1.16
ChCl	γλυκερόλη	1:3	1.20
ChCl	EG	1:2	1.12
ChCl	EG	1:3	1.12
Et <sub>2</sub> (EtOH)NCl	μαλοϊκό οξύ	1:2	1.25
Et <sub>2</sub> (EtOH)NCl	γλυκερόλη	1:2	1.17
Et <sub>2</sub> (EtOH)NCl	γλυκερόλη	1:3	1.21
Et <sub>2</sub> (EtOH)NCl	γλυκερόλη	1:4	1.22
Et <sub>2</sub> (EtOH)NCl	EG	1:2	1.10
Et <sub>2</sub> (EtOH)NCl	EG	1:3	1.10
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	EG	1:4	1.10
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	γλυκερόλη	1:2	1.31
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	γλυκερόλη	1:3	1.30
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	γλυκερόλη	1:4	1.30
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	EG	1:3	1.25
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	EG	1:4	1.23
Me(Ph) <sub>3</sub> PBr	EG	1:6	1.22

Είναι, πολλές φορές, δύσκολο να πραγματοποιηθούν πειραματικές μετρήσεις των πυκνοτήτων των DES συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, έχει δοθεί έμφαση στην ανάπτυξη μεθόδων εκτίμησης των πυκνοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, ικανών να παρέχουν δεδομένα με μέγιστη ακρίβεια. Η εξίσωση Rackett τροποποιημένη από τους Spencer και Danner μπορεί να προβλέψει την πυκνότητα των DESs με ένα σφάλμα της τάξης του  $\pm 1.9\%$  (86). Για την εύρεση των κρίσιμων ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών έχει χρησιμοποιηθεί η τροποποιημένη μέθοδος Lydersen–Joback–Reid, ενώ για αυτές του μίγματος έγινε χρήση της εξίσωσης Lee–Kesler αφού δεν μπορούν να μετρηθούν πειραματικά καθώς τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα DESs αρχίζουν να αποσυντίθενται πριν φθάσουν την θερμοκρασία ζέσεως του DES.

### 1.12.3. Ιξώδες

Το μεγάλο ιξώδες των DESs ( $>100\text{cP}$ ) αποτελεί ένα από τα μεγάλα μειονεκτήματα τους. Το υψηλό αυτό ιξώδες συχνά αποδίδεται στην παρουσία του εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών του DES, που οδηγεί σε μείωση της κινητικότητας των μορίων. Το μεγάλο μέγεθος των ιόντων σε συνδυασμό με τον μικρό κενό όγκο των περισσοτέρων DESs όπως επίσης και η συμβολή των δυνάμεων αλληλεπίδρασης (ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δυνάμεις van der Waals) συνεισφέρουν στα υψηλά ιξώδη των DESs. Λόγω των δυνητικά πολλών «πράσινων» εφαρμογών τους, γίνονται πολλές προσπάθειες για τη σύνθεση DESs χαμηλού ιξώδους. Γενικά, τα ιξώδη των ευτηκτικών μιγμάτων επηρεάζονται κυρίως από την χημική φύση των συστατικών του DESs (τύπος των αλάτων αμμωνίου και των HBD, τη γραμμομοριακή αναλογία οργανικού άλατος/HBD, κλπ.), τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα σε νερό. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, το ιξώδες εξαρτάται και από τον ελεύθερο όγκο και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί η θεωρία των οπών στο σχεδιασμό DESs χαμηλού ιξώδους. Για παράδειγμα, η χρησιμοποίηση των μικρών σε μέγεθος κατιόντων ή των φθοριούχων HBD μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό DESs με χαμηλά ιξώδη (87).

Το ιξώδες των δυαδικών ευτηκτικών μιγμάτων εξαρτάται από τους δεσμούς υδρογόνου, τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις καθώς και τις αλληλεπιδράσεις van der Waals. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα ιξώδη των πιο κοινών DESs σε διάφορες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 1.4** Ιξώδη των πιο συνηθισμένων DESs σε διάφορες θερμοκρασίες (82)

Οργανικό άλας	HBD	άλας:HBD	Ιξώδη (cP)
ChCl	ουρία	1:2	750 (25 <sup>0</sup> C)
ChCl	ουρία	1:2	169 (40 <sup>0</sup> C)
ChCl	EG	1:2	36 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	EG	1:2	37 (25 <sup>0</sup> C)
ChCl	EG	1:3	19 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	EG	1:4	19 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	γλυκόζη	1:1	34400 (50 <sup>0</sup> C)
ChCl	γλυκερόλη	1:2	376 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	γλυκερόλη	1:2	259 (25 <sup>0</sup> C)
ChCl	γλυκερόλη	1:3	450 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	γλυκερόλη	1:4	503 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	1,4-βουταν-διόλη	1:3	140 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	1,4 βουταν-διόλη	1:4	88 (20 <sup>0</sup> C)
ChCl	CF <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	1:2	77 (40 <sup>0</sup> C)
ChCl	ιμιδαζόλιο	3:7	15 (70 <sup>0</sup> C)
ChCl	ZnCl <sub>2</sub>	1:2	85000 (25 <sup>0</sup> C)
ChCl	ξυλιτόλη	1:1	5230 (30 <sup>0</sup> C)
ChCl	σορβιτόλη	1:1	12730 (30 <sup>0</sup> C)
ChCl	μαλοϊκό οξύ	1:2	1124 (25 <sup>0</sup> C)
ZnCl <sub>2</sub>	ουρία	1:3.5	11340 (25 <sup>0</sup> C)
Bu <sub>4</sub> NBr	ιμιδαζόλιο	3:7	810 (20 <sup>0</sup> C)
EtNH <sub>3</sub> Cl	CF <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	1:1.5	256 (40 <sup>0</sup> C)
EtNH <sub>3</sub> Cl	ακεταμίδιο	1:1.5	64 (40 <sup>0</sup> C)
EtNH <sub>3</sub> Cl	ουρία	1:1.5	128 (40 <sup>0</sup> C)
AcChCl	ουρία	1:2	2214 (40 <sup>0</sup> C)
Bu <sub>4</sub> NBr	ιμιδαζόλιο	3:7	810 (20 <sup>0</sup> C)

Όπως φαίνεται, το ιξώδες των DESs με βάση το ChCl εξαρτάται πολύ από τη φύση του HBD. Για παράδειγμα το ChCl/EG (1:4) εμφανίζει το χαμηλότερο ιξώδες σε αντίθεση με HBDs που προέκυψαν από σάκχαρα ή καρβοξυλικά οξέα που εμφάνισαν ιξώδες μέχρι και 12730cP στους 30<sup>0</sup>C. Το γεγονός αυτό πιθανότατα υποδεικνύει το σχηματισμό ισχυρότερων δεσμών υδρογόνου σε αυτά τα συστήματα σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Τέλος, η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία είναι αρκετά έντονη και παρουσιάζει κλασική συμπεριφορά Arrhenius, δηλαδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το ιξώδες.

#### 1.12.4. Ιοντική αγωγιμότητα

Εξαιτίας του υψηλού ιξώδους τους, τα περισσότερα DESs δεν παρουσιάζουν καλή ιοντική αγωγιμότητα (μικρότερη από 2 mS cm<sup>-1</sup>, σε θερμοκρασία δωματίου). Οι αγωγιμότητες των DESs αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω μείωσης του ιξώδους. Έτσι, εξισώσεις της μορφής του Arrhenius μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της αγωγιμότητας. Θεωρώντας ότι οι μεταβολές της γραμμομοριακής αναλογίας οργανικού άλατος/HBD επηρεάζουν σημαντικά τα ιξώδη των DESs, είναι σαφές ότι αυτή η παράμετρος επηρεάζει επίσης δραματικά τις αγωγιμότητες τους (84). Η αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ChCl (88).

#### *1.12.5. Διαλυτότητα*

Τα DESs εμφανίζουν μοναδικές διαλυτικές ικανότητες που σχετίζονται με την ύπαρξη του δεσμού υδρογόνου. Σε γενικές γραμμές, ενώσεις που έχουν τη δυνατότητα να δρουν σα δότες ή δέκτες πρωτονίων ή ηλεκτρονίων σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου παρουσιάζουν αρκετά υψηλές διαλυτότητες. Επιπλέον, επειδή έχουν υψηλή συγκέντρωση ανιόντος μπορούν να διαλύσουν μεταλλικά οξείδια. Οι διαλυτικές τους ικανότητες παρομοιάζουν εκείνες των ιοντικών υγρών ενώ δε μοιάζουν καθόλου με τους μοριακούς διαλύτες.

#### *1.12.6. Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα*

Τα DESs εμφανίζονται σε πολλές δημοσιεύσεις ως μη τοξικοί, φιλικό προς το περιβάλλον και βιοδιασπώμενοι διαλύτες. Ωστόσο λόγω των παρερμηνειών που έγιναν στα ιοντικά υγρά και αφού πλέον ο πράσινος χαρακτήρας τους άρχισε να αμφισβητείται πολλά ερωτηματικά εγείρονται και για τις ιδιότητες των DESs, από τη στιγμή μάλιστα που είναι πολύ πιο πρόσφατοι διαλύτες. Παρότι έχουν γίνει αρκετές μελέτες πάνω στην επίδραση των συστατικών των DESs σε ζωντανούς οργανισμούς (89) δεν υπάρχει κάποια επίσημη θεωρία για τη συνδυαστική επίδρασή τους, η οποία αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των επιμέρους συστατικών. Σε κάθε περίπτωση ο χαρακτηρισμός των DES ως “πράσινων” διαλυτών καθιστά αναγκαία την μελέτη των παραπάνω αναφερθέντων παραμέτρων.

#### *1.12.7. Επίδραση του νερού*

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της τεχνολογίας των ιοντικών υγρών και κατ' επέκταση και των DESs είναι η απαίτηση για υψηλή καθαρότητα του διαλύτη. Το νερό είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας επιμόλυνσης. Σε πραγματικές εφαρμογές, η απορρόφηση νερού υπό τη μορφή της υγρασίας από τον διαλύτη δεν μπορεί να αποφευχθεί. Επίσης, τα πρόδρομα συστατικά των DESs έχουν αποδειχτεί ότι είναι αρκετά υγροσκοπικά και συγκρατούν την υγρασία στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Έτσι, σημαντικό κομμάτι των ερευνών στρέφεται στην επίδραση που προκαλούν τα μόρια του νερού στις ιδιότητες των νέων αυτών διαλυτών (90).

Η υπεροχή του νερού ως διαλυτικό μέσο οφείλεται εν μέρει και στην ικανότητα του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με μια μεγάλη ποικιλία διαλυμάτων. Επίσης, λόγω της υψηλής του πολικότητας, το νερό μπορεί να δράσει και ως δότης και ως δέκτης δεσμού υδρογόνου. Έτσι λοιπόν, όταν σχηματίζεται ένα DES το νερό ανταγωνίζεται τα άλλα συστατικά στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και με αυτόν τον τρόπο το νερό μπορεί να αποτελέσει τμήμα του DES που σχηματίζεται. Ο εγκλεισμός του νερού μέσα στη δομή έχει την ίδια επίδραση με την αλλαγή της αναλογίας των συστατικών. Γι' αυτό θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή κατά τη σύνθεση του DES καθώς διαφοροποιούνται οι αναλογίες όταν τα συστατικά δεν είναι άνυδρα.

Το νερό αλλάζει αρκετά τα όρια της περιοχής στην οποία το DES είναι σε υγρή φάση. Επίσης, λόγω της χαμηλής πυκνότητας και του μικρού ιξώδους του προκαλεί μια μείωση και των δυο αυτών ιδιοτήτων.

## 1.13. Τα DESs ως διαλύτες

### 1.13.1. Διάλυση CO<sub>2</sub>

Είναι πλέον γνωστό ότι πολλά ιοντικά υγρά έχουν την ικανότητα να διαλύουν το CO<sub>2</sub>. Όπως τα ιοντικά υγρά, έτσι και τα DESs αποτελούνται κυρίως από ιοντικά είδη και έτσι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες στη διάλυση CO<sub>2</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο συνδυασμός του CO<sub>2</sub> με τα DES παρουσιάζει εξαιρετικές δυνατότητες για μια ποικιλία χημικών διεργασιών (διαχωρισμός και καθαρισμός αερίου, κατάλυση, χημική δέσμευση του CO<sub>2</sub>, κ.λπ.), οι μελέτες σχετικά με την διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα DES είναι πρωταρχικής σημασίας. Πρόσφατα έχει προσδιοριστεί η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> σε μίγμα ChCl:urea σε διάφορες θερμοκρασίες, πιέσεις και μοριακές αναλογίες (91).

Η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στο μίγμα ChCl:urea εξαρτάται από τρεις παράγοντες:

1. την πίεση. Οι τιμές διαλυτότητας αυξήθηκαν με αύξηση της πίεσης (η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> είναι πιο ευαίσθητη στην πίεση στις περιοχές χαμηλής πίεσης).
2. τη θερμοκρασία. Οι τιμές διαλυτότητας μειώθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας ανεξαρτήτως της πίεσης.
3. τη μοριακή αναλογία. Για παράδειγμα, στην ίδια πίεση και θερμοκρασία, στο μίγμα ChCl:urea αναλογίας 2:1 εμφανίστηκε μεγαλύτερη διαλυτότητα CO<sub>2</sub> απ' ό,τι στο ίδιο μίγμα αναλογίας 1:1.5 και 1:1.25.

Επειδή το ChCl είναι υγροσκοπικό, τα περισσότερα DESs περιέχουν μικρή ποσότητα νερού στη δομή τους. Το νερό λειτουργεί ως αντιδιαλύτης που οδηγεί το CO<sub>2</sub> έξω από τα διαλύματα, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>. Ο προσδιορισμός της ενθαλπίας της απορρόφησης του CO<sub>2</sub> έδειξε ότι σε ένα μοριακό κλάσμα DES/νερού μεγαλύτερο από 0.231, η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> παρουσιάζεται ως ενδόθερμη. Κάτω από αυτή την αναλογία, η απορρόφηση του CO<sub>2</sub> ήταν εξώθερμη. Τα δεδομένα αυτά είναι πολύ χρήσιμα για την εκτίμηση και την ανάπτυξη μιας διεργασίας συνδυασμού απορρόφησης-εκρόφησης για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> (92).

### 1.13.2. Διάλυση μεταλλικών οξειδίων

Τα DESs μπορούν να προσφέρουν και να δεχτούν ηλεκτρόνια ή πρωτόνια έτσι ώστε να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου γεγονός που τους προσδίδει πολύ καλές διαλυτικές ικανότητες (93). Τα DES έχουν, επίσης, την ικανότητα να διαλύουν διάφορα οξείδια μετάλλων, οδηγώντας έτσι σε καινούργιες μεθόδους για τον διαχωρισμό και την ανακύκλωση των μετάλλων, ένα σημείο-κλειδί στον τομέα της ηλεκτροχημείας. Η διαλυτότητα των οξειδίων μετάλλου σε DESs εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, ειδικά για το Cu<sub>2</sub>O και το ZnO. Λόγω της ικανότητάς τους να διαλύουν

οξειδία μετάλλων, η εφαρμογή των DESs στον καθαρισμό επιφανειών, στη μεταλλουργία κλπ., έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

#### *1.13.3. Διάλυση φαρμακευτικών ουσιών*

Η έρευνα σχετικά με τη διαλυτότητα διαφόρων φαρμακευτικών ουσιών βρίσκεται ακόμα σε πρωταρχικό στάδιο. Ο Morrison (89) διερεύνησε την διαλυτότητα μερικών ελάχιστα διαλυτών φαρμάκων όπως το βενζοϊκό οξύ, η γκριζεοφουλβίνη, η δαναζόλη, η ιπρακοναζόλη και το AMG517 σε ευτηκτικό μίγμα  $\text{ChCl}$ /ουρίας και  $\text{ChCl}$ /μηλονικού οξέος. Μετρήθηκαν οι διαλυτότητες σε καθαρά DES, σε μίγμα DES-νερού (75:25 και 50:50 κατά βάρος) και σε καθαρό νερό και προέκυψε ότι οι φαρμακευτικές ουσίες που δοκιμάστηκαν ήταν από 5 έως 22000 φορές πιο διαλυτές στα ευτηκτικά μίγματα απ' ό,τι στο καθαρό νερό. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε υδατικά διαλύματα  $\text{ChCl}$ , ουρίας και μηλονικού οξέος ξεχωριστά, αλλά, σε αυτή την περίπτωση, οι διαλυτότητες ήταν ίδιες με αυτές στο καθαρό νερό, προβάλλοντας έτσι την ιδιαίτερη συμπεριφορά των ευτηκτικών μιγμάτων για τη διάλυση των φαρμάκων. Επίσης, πρόσφατα, αποδείχθηκε ότι τα DES είναι πολλά υποσχόμενοι άνυδροι διαλύτες και για τα νουκλεϊκά οξέα. Ο Hud και οι συνεργάτες του (94), έδειξαν ότι τα νουκλεϊκά οξέα μπορούν να σχηματίσουν πολλές δευτερεύουσες δομές που είναι αντιστρεπτά μετουσιωμένες κατά τη θέρμανση τους σε DES.

#### *1.13.4. Καθαρισμός βιοντίζελ*

Η ικανότητα της γλυκερόλης να σχηματίζει ευτηκτικό μίγμα όταν αναμιγνύεται με ένα τεταρτοταγές άλας αμμωνίου δημιούργησε την δυνατότητα χρήσης ενός τέτοιου είδους DES για τον καθαρισμό του βιοντίζελ από τη γλυκερόλη. Σύμφωνα με τον Abbott (95), χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά άλατα:  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ ,  $\text{EtNH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{ClEtMe}_3\text{NCl}$ ,  $\text{ChCl}$  και  $\text{AcChCl}$  ικανά να σχηματίσουν DES σε συνδυασμό με τη γλυκερόλη. Αυτά τα DESs είναι αναμίξιμα με το νερό και μη αναμίξιμα με το βιοντίζελ. Η πρώτη απόπειρα περιελάμβανε την προσθήκη των παραπάνω αλάτων κατευθείαν στο ακατέργαστο βιοντίζελ προκειμένου να εκτιμηθεί η δημιουργία DES με την εναπομένουσα ποσότητα γλυκερόλης που περιέχεται στο βιοντίζελ με αποτέλεσμα την αποτυχία αυτής της διαδικασίας.

Στη συνέχεια προστέθηκε DES (άλας αμμωνίου/γλυκερόλη) σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1. Σε αυτήν την περίπτωση, η αναλογία DES/βιοντίζελ ρυθμίστηκε με σκοπό την απόκτηση, μετά την εκχύλιση του υπολείμματος γλυκερόλης και ενός DES (άλας αμμωνίου/γλυκερόλη) με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 (το άθροισμα της γλυκερόλης στο αρχικό ευτηκτικό μίγμα με την εναπομένουσα γλυκερόλη που περιέχεται στο βιοντίζελ). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό της γλυκερόλης που απομακρύνθηκε έφτασε το 99%. Βέβαια ανάλογα με τη φύση του άλατος που χρησιμοποιήθηκε, η απόδοση του διαχωρισμού παρουσίασε διαφοροποιήσεις.

Ομοίως, ο Hayyan και οι συνεργάτες του πρότειναν το DES  $\text{ChCl}$ :γλυκερόλης για την εξαγωγή γλυκερόλης από βιοντίζελ προερχόμενο από φοινικέλαιο με μία συνεχή διαδικασία (96). Πρόσφατα, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και άλλα DESs για την διεργασία καθαρισμού του βιοντίζελ. Για παράδειγμα, η χρήση των DESs  $\text{ChCl}$ :EG και  $\text{ChCl}$ :2,2,2-trifluoroacetamide διαπιστώθηκε ότι είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα.



Συγκεκριμένα, μεγαλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε από τη χρήση DES ChCl:EG (1:2.5) και ChCl:2,2,2-trifluoroacetamide (1:1.75) και αναλογία DES/βιοντίζελ (2.5:1) και (3:1), αντίστοιχα.

Άλλο ένα δημοσίευμα, αναφέρει τη χρήση DES που ελήφθησαν με ανάμιξη του MTPB με τρεις διαφορετικούς HDB όπως γλυκερόλη, EG και TEG για τον καθαρισμό του βιοντίζελ που προέρχεται από φοινικέλαιο (97) Αυτή η έρευνα αποκάλυψε ότι τα DESs με βάση την EG και την TEG ήταν πολύ αποτελεσματικά για την απομάκρυνση της γλυκερόλης. Η βέλτιστη αναλογία DES/βιοντίζελ ήταν 0.75:1. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι, όλα τα DESs που εξετάστηκαν προκάλεσαν μείωση του περιεχόμενου των μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων που περιέχονται στο ακατέργαστο βιοντίζελ, παρέχοντας, κατά συνέπεια, βιοντίζελ με τις απαιτούμενες προδιαγραφές.

## **ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ**

### **Χρήση ιοντικών υγρών σε αζεοτροπικά συστήματα**

## 1.14. Εισαγωγή

Αζεοτροπικά μίγματα ονομάζονται τα μη ιδανικά μίγματα τα οποία σε κάποια αναλογία των συστατικών τους η σύσταση του υγρού και των ατμών είναι η ίδια. Η αναλογία αυτή ονομάζεται αζεοτροπική. Το όνομα αυτό έχει δοθεί γιατί κατά το βρασμό δεν μεταβάλλεται το σημείο βρασμού τους. 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. Υπάρχουν δύο είδη αζεότροπων: ελαχίστου και μεγίστου σημείου βρασμού. Τα διαλύματα τα οποία εμφανίζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult σχηματίζουν αζεότροπο ελαχίστου σε συγκεκριμένη σύσταση όπως π.χ. το σύστημα νερού-αιθανόλης. Ενώ αντιθέτως τα διαλύματα που εμφανίζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult σχηματίζουν αζεότροπο μεγίστου σε συγκεκριμένη σύσταση όπως π.χ. το σύστημα χλωροφόρμιο-νερό.

Τα αζεότροπα εμφανίζονται σε πλήθος συνηθισμένων χημικών διεργασιών όπως π.χ. στη σύνθεση οξικού μεθυλεστέρα, THF, τετρα-μεθυλ-αμυλ-αιθέρα, ισοπροπανόλης και οξικού βινυλίου. Ακόμα, οι διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων συνήθως παράγουν προϊόντα που έχουν υποστεί ζύμωση και τα οποία σχηματίζουν αζεότροπα με το νερό που είναι άφθονο στο ζυμωτή. Ανάμεσα στα προϊόντα αυτά, η αιθανόλη είναι η πιο σημαντική, καθώς έχει εξαιρετικές δυνατότητες ως εναλλακτικό καύσιμο. Ωστόσο, κι άλλες ουσίες όπως π.χ. η βουτανόλη, επίσης σχηματίζουν υδατικά αζεότροπα μίγματα.

Για τον διαχωρισμό των αζεοτροπικών μιγμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές όπως αζεοτροπική απόσταξη, εκχυλιστική απόσταξη, απόσταξη με μεταβολή της πίεσης (pressure swing), εκχύλιση υγρού-υγρού, απορρόφηση, μεμβράνες. Η εκχυλιστική απόσταξη είναι η πιο συνηθισμένη διεργασία για την απομάκρυνση ενός από τα συστατικά του αζεοτροπικού μίγματος, όμως απαιτεί πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας. Γι' αυτό το λόγο η υγρή εκχύλιση που στηρίζεται στη μη διαλυτότητα ανάμεσα σε δυο φάσεις σε θερμοκρασία δωματίου, κερδίζει συνεχώς έδαφος ως μια πιο οικονομική και φιλική στο περιβάλλον λύση.

Είναι λοιπόν εμφανές ότι ο διαχωρισμός των αζεοτρόπων απασχολεί πολύ τους μηχανικούς στη χημική βιομηχανία. Τα ιοντικά υγρά φαίνεται πως έχουν μια αξιοθαύμαστη ικανότητα να διαχωρίζουν αζεοτροπικά μίγματα και σε συνδυασμό με τις μοναδικές τους ιδιότητες, όπως η μηδενική τάση ατμών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η ευκολία ανακύκλωσής τους, τα κατατάσσουν σε πιθανούς βιώσιμους, εναλλακτικούς διαλύτες σε τεχνικές διαχωρισμού.

## 1.15. Διεργασίες διαχωρισμού

Η απόσταξη είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος διαχωρισμού στη χημική βιομηχανία. Οι αποστακτικές στήλες μαζί με τις βοηθητικές διατάξεις αποτελούν περίπου το 1/3 του συνολικού πάγιου κόστους και καταναλώνουν το 50% των ενεργειακών απαιτήσεων μιας χημικής βιομηχανίας. Είναι λοιπόν σαφές ότι ο σχεδιασμός και η βελτιστοποίηση μιας αποστακτικής διεργασίας διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη βιωσιμότητα ολόκληρης της διεργασίας (5).

### *1.15.1. Εκχυλιστική απόσταξη*

Η εκχυλιστική απόσταξη είναι μια διαδεδομένη τεχνική για τον διαχωρισμό ενός συστατικού από ένα αζεοτροπικό μίγμα στο αζεοτροπικό σημείο ή κοντά σε αυτό. Περιλαμβάνει την προσθήκη μιας νέας βαρύτερης ουσίας (entrainer) η οποία αλληλεπιδρά με τα συστατικά του μίγματος μεταβάλλοντας τις σχετικές πτητικότητες τους. Ο διαλύτης δεν εξατμίζεται και μπορεί να ανακτηθεί από το υπόλειμμα του πυθμένα. Ακόμα, 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. Ο διαχωρισμός είναι εφικτός 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".

### *1.15.2. Αζεοτροπική απόσταξη*

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 μέθοδος 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 φάσεις, 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 αναροή ενώ το περισσότερο ή όλο το ρεύμα της υπόλοιπης υγρής φάσης συνεχίζει στην επόμενη στήλη για περαιτέρω επεξεργασία.

### *1.15.3. 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. 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 (98).

## 1.16. Αζεοτροπικά συστήματα

### 1.16.1. Σύστημα αιθανόλη/νερό

Λόγω της σπουδαιότητας του και της μεγάλης βιομηχανικής σημασίας του το σύστημα αιθανόλη/νερό είναι ένα από τα πιο μελετημένα αζεοτροπικά συστήματα. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως διαλύτης στην παραγωγή βερνικιών, μελανιών, βαφών και καθαριστικών. Επίσης, χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο στα καύσιμα και στη βενζίνη, ως αρωματικό στη βιομηχανία τροφίμων, ως απολυμαντικό στην ιατρική και τη φαρμακευτική καθώς και στην παραγωγή αρωμάτων. Επιπλέον, η αιθανόλη είναι ένα από τα σημαντικότερα ανανεώσιμα καύσιμα συνεισφέροντας κατά μεγάλο ποσοστό στην προσπάθεια που γίνεται παγκοσμίως για την υποκατάσταση των συμβατικών και ρυπογόνων ορυκτών καυσίμων. Παρά τη σπουδαιότητα της, όμως, η σύνθεση της αιθανόλης παραμένει ακόμα μια περίπλοκη διαδικασία. Η αιθανόλη παράγεται με δυο βασικές διεργασίες: όξινη καταλυτική ενυδάτωση του αιθυλενίου και ζύμωση σακχάρων (99). Η ενυδάτωση του αιθυλενίου είναι η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται σε βιομηχανικής κλίμακας σύνθεση της αιθανόλης ενώ η ζύμωση χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή οινοπνευματωδών ποτών.

Προκύπτει λοιπόν ότι η αιθανόλη είναι πολύ σημαντικό βιολογικό προϊόν. Εντούτοις, η μεγάλη συγγένεια της αιθανόλης με το νερό καθιστά δύσκολη τη σύνθεση της αιθανόλης από βιοδουλιστήρια. Η συγγένεια αυτή, παρότι χρήσιμη στις βιομηχανικές εφαρμογές, δημιουργεί πολλά προβλήματα στον καθαρισμό της αιθανόλης. Υπολογίζεται ότι ο καθαρισμός της αιθανόλης απαιτεί περίπου το 6% της ενεργειακής αξίας του ίδιου του προϊόντος, περιλαμβάνοντας διεργασίες διαχωρισμού και συμπύκνωσης της αλκοόλης από τον χυλό της ζύμωσης (fermentation broth) (100). Σε ατμοσφαιρική πίεση το σύστημα παρουσιάζει αζεότροπο ελαχίστου με γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης στην υγρή φάση 0.897 και θερμοκρασία βρασμού 351.25K.

Ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το διάλυμα απαιτεί μια σειρά δαπανηρών και ενεργοβόρων αποστακτικών στηλών. Έτσι, η ισορροπία ατμού – υγρού (VLE) του συγκεκριμένου συστήματος έχει απασχολήσει πάρα πολλές μελέτες. Πολλοί συνδιαλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί. Ανάμεσά τους τα ανόργανα άλατα, τα οποία λόγω της πολικότητάς τους μπορούν εύκολα να διαλυθούν στο μίγμα (101). Ωστόσο τα άλατα μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα διάβρωσης στην αποστακτική στήλη καθώς και άλλα προβλήματα που σχετίζονται με την περιορισμένη τους διαλυτότητα (102).

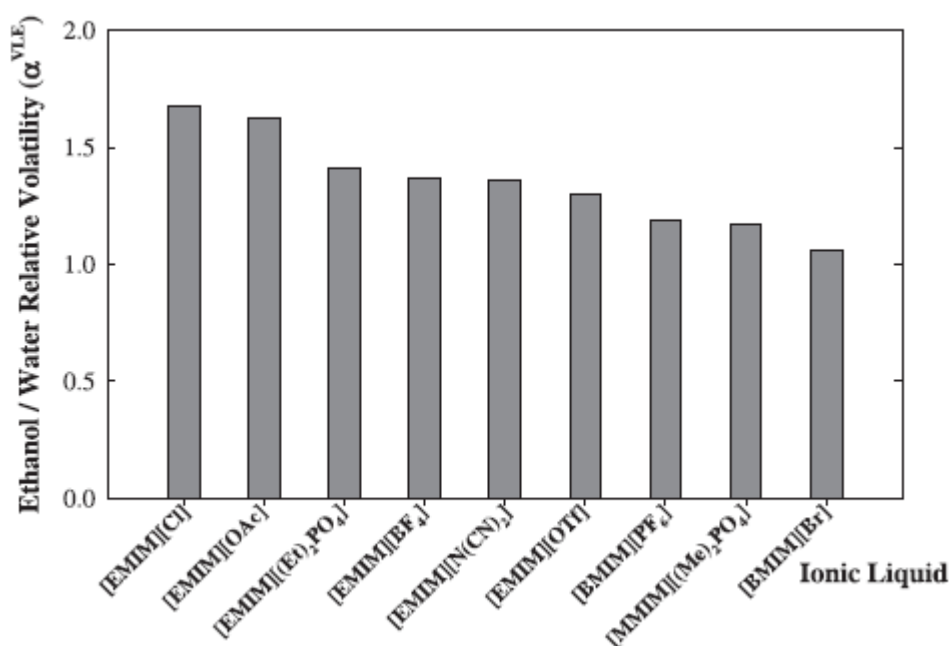
Σε μελέτες που έχουν γίνει με κατιόν ιμιδαζόλιο βρέθηκε ότι τα πιο υποσχόμενα ανιόντα στο αζεοτροπικό σημείο είναι τα  $[Cl]^-$  και  $[OAc]^-$ . Ωστόσο μετρήσεις του συντελεστή ενεργότητας διαφόρων ιοντικών υγρών με το νερό και με την αιθανόλη έδειξαν ότι ακολουθεί την ίδια σειρά  $[OAc]^- \approx [Cl]^- > [N(CN)_2]^- > [BF_4]^-$  ακυρώνοντας ένα μέρος της επίδρασης, καθώς ένας μικρός συντελεστής ενεργότητας υποδηλώνει δυσκολία διαχωρισμού. Το γεγονός αυτό εξηγεί ίσως γιατί δεν έχει παρατηρηθεί δραματική αύξηση της σχετικής πτητικότητας (103).

Όσον αφορά το μέγεθος των κατιόντων έχει βρεθεί ότι τα μικρότερα κατιόντα αλληλεπιδρούν γρηγορότερα με το νερό απ' ότι τα μεγαλύτερα, αναγκάζοντας έτσι την αιθανόλη να μεταβεί στην ατμώδη φάση και αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τη σχετική πτητικότητα. Ωστόσο το μήκος της αλυσίδας δεν έχει καμία επίδραση σε μικρές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού (γραμμομοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού < 0.03).

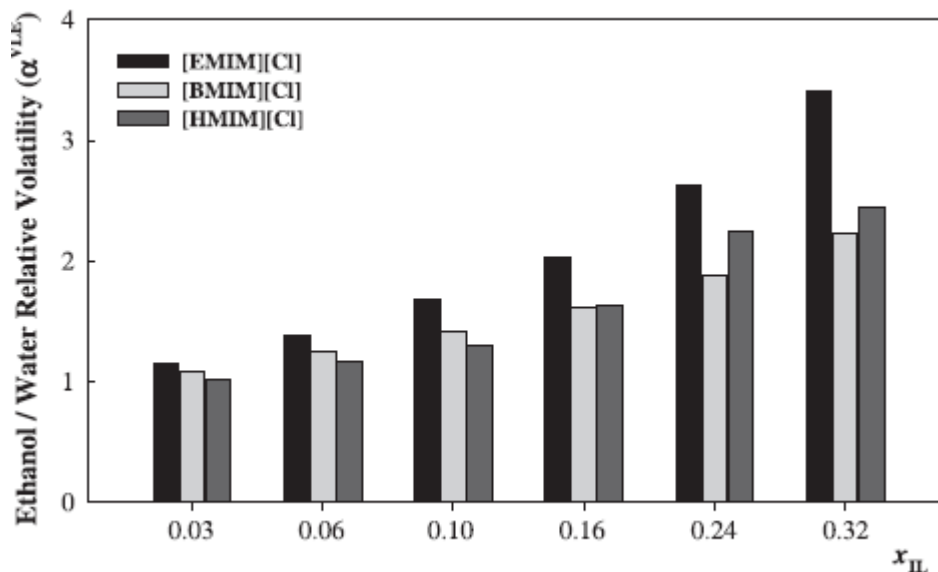
Τέλος δεν υπάρχει κάποια ευθεία σύνδεση της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού με τη σχετική πτητικότητα καθώς διαφοροποιείται η ανταπόκριση του συστήματος ανάλογα με το ιοντικό υγρό και αλλάζουν οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο ιοντικό υγρό και το νερό και ανάμεσα στο ιοντικό υγρό και την αιθανόλη (104).

**Πίνακας 1.5** Ελάχιστο μοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού που χρειάζεται για να σπάσει το αζεότροπο αιθανόλης-νερού για γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης στην υγρή φάση 0.95 (103) (105)

Cation	[Cl] <sup>-</sup>	[OAc] <sup>-</sup>	[N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[OTf] <sup>-</sup>
[EMIM] <sup>+</sup>	0.015	0.013	0.019	0.018	0.023
[BMIM] <sup>+</sup>	0.019	0.015	0.019	0.023	



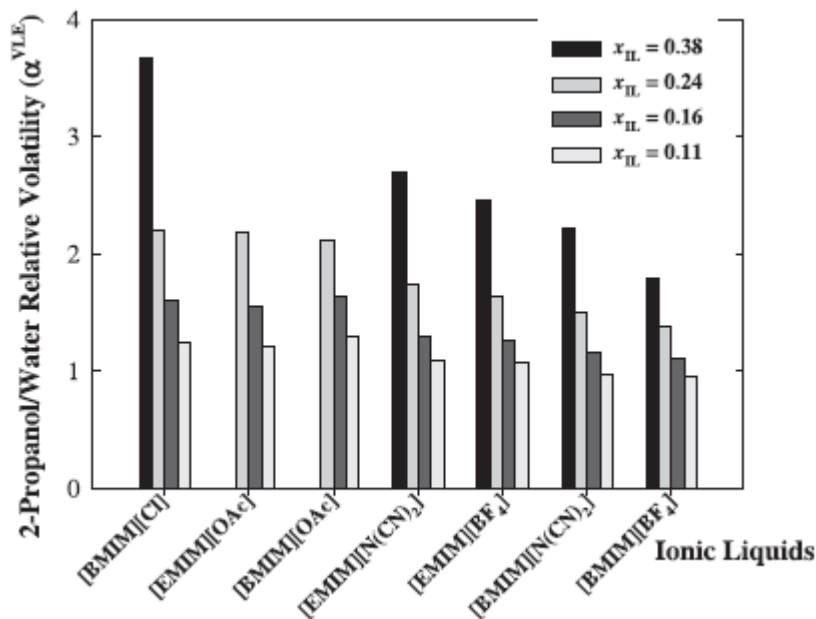
**Διάγραμμα 1.1** Επίδραση της φύσης του ανιόντος με κατιόν ημιδαζόλιο για γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης 0.95 και γραμμομοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού 0.1 (105) (103) (106) (107)



**Διάγραμμα 1.2** Επίδραση του μήκους της αλυσίδας του κατιόντος για ιοντικά υγρά με βάση το χλώριο και για γραμμομοριακό κλάσμα αιθανόλης 0.95 (103) (104)

#### 1.16.2. Συστήματα νερού /άλλων αλκοολών

Οι αλκοόλες οι οποίες έχουν ήδη μελετηθεί στη βιβλιογραφία είναι η : 1-προπανόλη, η 2-προπανόλη, η 2-μέθυλ-2-προπανόλη και η κανονική βουτανόλη. Μίγματα των παραπάνω αλκοολών με το νερό προκύπτουν συχνά ωστόσο η ανάκτησή τους από το διάλυμα είναι μείζονος σημασίας. Η μελέτη του συστήματος νερό/1-προπανόλη έχει πραγματοποιηθεί μόνο με 2 διαφορετικά ανιόντα, το  $[BF_4]^-$  και το  $[OTf]^-$ . Ωστόσο τα πειράματα έδειξαν ότι το  $[OTf]^-$  έχει μικρότερη επίδραση στη σχετική πτητικότητα απ' ότι το  $[BF_4]^-$  οπότε έχει μικρή ικανότητα διάλυσης. Επίσης για το συγκεκριμένο σύστημα έχει βρεθεί ότι τα κατιόντα που έχουν μικρότερη αλυσίδα είναι καταλληλότερα για το διαχωρισμό του συγκεκριμένου αζεοτρόπου. Αντιθέτως για το σύστημα νερό/2-προπανόλη έχουν μελετηθεί πολύ περισσότερα ανιόντα. Τα αποτελέσματα των ερευνών έδειξαν ότι η σχετική πτητικότητα της 2-προπανόλης στο νερό εξαρτάται από το ανιόν κατά σειρά :  $[Cl]^- > [OAc]^- > [N(CN)_2]^- > [BF_4]^-$ . Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί και το  $[EMIM][EtSO_4]$  αλλά έχει βρεθεί ότι το ανιόν  $[EtSO_4]^-$  δεν είναι καλή επιλογή για το σπάσιμο του συγκεκριμένου αζεοτρόπου (108).



**Διάγραμμα 1.3** Επίδραση διάφορων ιοντικών υγρών στη σχετική πτητικότητα του συστήματος νερό/2-προπανόλη για γραμμομοριακό κλάσμα προπανόλης 0.95 (108)

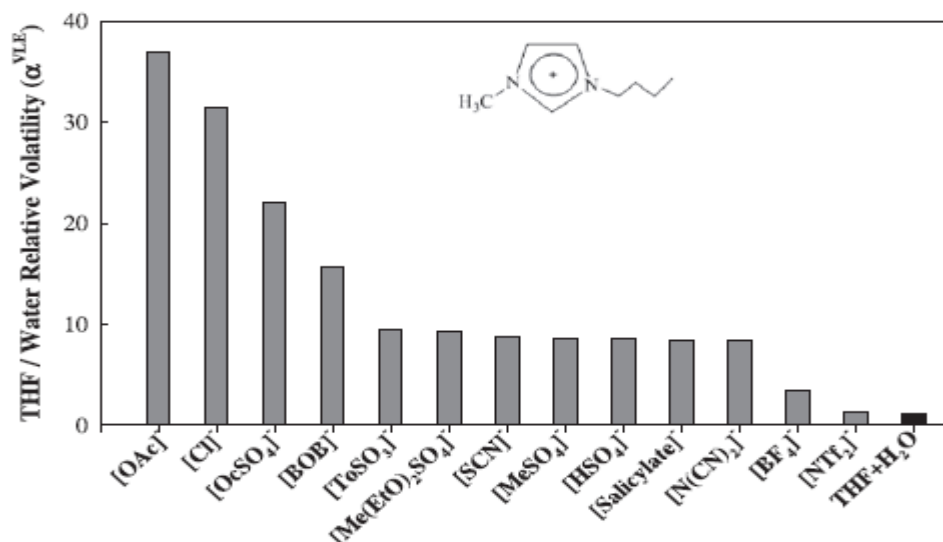
Όσον αφορά την επίδραση της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος του ιοντικού υγρού ισχύουν τα ίδια με το σύστημα 1-προπανόλη/νερό<sup>(5)</sup>.

#### 1.16.2.1. Σύστημα νερό /τετραδροφουράνιο (THF)

Το THF είναι ένα συστατικό πολύτιμο για τη χημική βιομηχανία και η πιο σημαντική εφαρμογή του είναι η παραγωγή τετραμεθυλενογλυκόλης, συστατικό απαραίτητο για τη σύνθεση πολυουρεθάνης, πολυεστερικού αιθέρα και ινών Spandex (109). Το αζεότροπο για το συγκεκριμένο σύστημα προκύπτει για γραμμομοριακό κλάσμα THF 0.817 ενώ απαιτείται για τις εφαρμογές γραμμομοριακό κλάσμα THF 0.999. Το αζεότροπο που προκύπτει σπάει συνήθως είτε με pressure swing ή με απόσταξη(εκχυλιστική ή αζεοτροπική).

Για να προκύψουν συμπεράσματα για την ικανότητα διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη του δυαδικού συστήματος νερού/THF μελετήθηκε η ισορροπία στην ατμώδη φάση του τριαδικού συστήματος νερό/THF/ιοντικό υγρό. Βρέθηκε ότι η σχετική πτητικότητα του THF αυξάνεται όσο μικραίνει η αλυσίδα του κατιόντος του ιοντικού υγρού. Όσον αφορά το ανιόν, από σχετική μελέτη έχει προκύψει ο παρακάτω πίνακας.





**Διάγραμμα 1.4** Επίδραση της φύσης του ανιόντος στη σχετική πτητικότητα του αζεοτροπικού συστήματος για γραμμομοριακό κλάσμα THF 0.817, γραμμομοριακό κλάσμα ιοντικού υγρού 0.3 στους 337.15K. Το ανιόν είναι το [BMIM]<sup>+</sup> (110)

Συμπερασματικά προκύπτει πως οι καταλληλότεροι συνδιαλύτες γι' αυτό το σύστημα είναι τα ιοντικά υγρά [BMIM][OAc], [BMIM][Cl] και [EMIM][OAc] με το [BMIM][OAc] να επιδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά.

### 1.16.3. Συστήματα αλκοολών

#### 1.16.3.1. Σύστημα αλκοόλης/εστέρα

Για τα συστήματα οξικού μεθυλεστέρα/μεθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα/αιθανόλης οι Ochilles et al (105) χρησιμοποίησαν [EMIM][OTf] ως συνδιαλύτη. Βρέθηκε ότι ο συνδιαλύτης αυτός αύξησε την τάση ατμών του εστέρα έναντι της αλκοόλης και εξαφάνισε το αζεότροπο για συγκεκριμένο γραμμομοριακό κλάσμα (0.129 για το σύστημα οξικού μεθυλεστέρα/μεθανόλης και 0.2 για το σύστημα αιθανόλης/οξικού αιθυλεστέρα).

Επίσης, συγκεκριμένα για το σύστημα αιθανόλης/οξικού αιθυλεστέρα έχουν δοκιμαστεί κι άλλα ιοντικά υγρά, με το [OMIM][BF<sub>4</sub>] να παρουσιάζει τις καλύτερες ιδιότητες για την εκχυλιστική απόσταξη ενώ για την υγρή εκχύλιση μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προέκυψε με χρήση του [(EtOH)-MIM][BF<sub>4</sub>] (111).

#### 1.16.3.2. Σύστημα αλκοολών /κετονών

Το [EMIM][OTf] έχει χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης ενώ τα υπόλοιπα σε υγρή εκχύλιση. Αξίζει να σημειωθεί ότι το [BMIM][PF<sub>6</sub>] διαλύεται στην κετόνη ενώ το [MMIM][MeSO<sub>4</sub>] στην αλκοόλη. Ακόμα, από μετρήσεις της εκλεκτικότητας έχει βρεθεί ότι το [MMIM][MeSO<sub>4</sub>] έχει καλύτερη συμπεριφορά στο σύστημα αιθανόλη/2-βουτανόνη ενώ το [BMIM][PF<sub>6</sub>] συμπεριφέρεται καλύτερα στο σύστημα 2-προπανόλη/2-βουτανόνη.

### 1.16.3.3. Σύστημα αλκοολών/αλειφατικών υδρογονανθράκων

Η απαγόρευση του μολύβδου στη βενζίνη οδήγησε σε αύξηση των διεργασιών στις οποίες αλκοόλες και αλκάνια συνδυάζονται για να παράγουν οξυγονούχα πρόσθετα στη βενζίνη. Στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνονται τα ιοντικά υγρά που έχουν χρησιμοποιηθεί στους διαχωρισμούς της κατηγορίας αυτής ( όλα έχουν δοκιμαστεί σε υγρή εκχύλιση).

**Πίνακας 1.6** Ιοντικά υγρά που έχουν χρησιμοποιηθεί στο διαχωρισμό αλκοολών και αλειφατικών υδρογονανθράκων (112)

Azeotrope	Ionic liquids
Methanol + heptane	[OMIM][Cl]
Ethanol + hexane	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] [HMM(EtOH)N][BF <sub>4</sub> ] [BMIM][MeSO <sub>4</sub> ] [MMIM][MeSO <sub>4</sub> ] [HMIM][PF <sub>6</sub> ] [OMIM][PF <sub>6</sub> ]
Ethanol + heptane	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] [MMIM][MeSO <sub>4</sub> ] [OMIM][PF <sub>6</sub> ] [BMIM][MeSO <sub>4</sub> ] [HMIM][PF <sub>6</sub> ] [OMIM][Cl]

Η υγρή εκχύλιση είναι μια περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος σε σύγκριση με την αζεοτροπική απόσταξη, την υπερεξάτμιση και την αντίστροφη όσμωση που χρησιμοποιούνται. Ακόμα βρέθηκε ότι όσο μικραίνει η αλκυλική αλυσίδα του κατιοντικού ιμιδαζολίου αυξάνεται η εκλεκτικότητα.

### 1.16.3.4. Σύστημα αλκοολών/αλογονωμένων υδρογονανθράκων

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο διαχωρισμός οργανικών αποβλήτων που σχηματίζονται κυρίως από μεθανόλη και χλωροφόρμιο, ένα διάλυμα που χρησιμοποιείται στην εκχύλιση βιοενεργών ουσιών από βιολογικές πηγές στη φαρμακοβιομηχανία και στη βιοτεχνολογία.

Μετρήσεις με χρήση του ίδιου ιοντικού υγρού ([EMIM][OTf]) έδειξαν ότι το αζεότροπο αιθανόλη/χλωροφόρμιο έσπασε σε μικρότερη αναλογία ιοντικού υγρού απ' ότι το αζεότροπο μεθανόλη/χλωροφόρμιο διότι η σχετική πητικότητα του χλωροφορμίου είναι μεγαλύτερη στο σύστημα χλωροφόρμιο/αιθανόλη. Παρότι η μεθανόλη ή η αιθανόλη είναι πιο πολικές ενώσεις από τον χλωροφόρμιο, σε μικρές συγκεντρώσεις χλωροφορμίου εμφανίζεται το φαινόμενο salting in, δηλαδή το χλωροφόρμιο απομακρύνεται μαζί με το ιοντικό υγρό. Αντίθετη συμπεριφορά (salting out) συμβαίνει για συστάσεις μεγαλύτερες από 0.4 για συστήματα με μεθανόλη και 0.5 για συστήματα αιθανόλης (113).

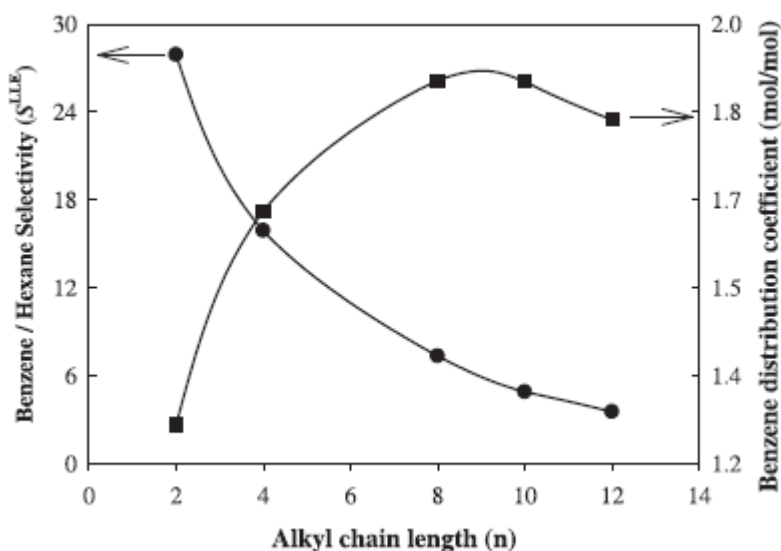
#### 1.16.4. Συστήματα αρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων

Για τον διαχωρισμό αρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές όπως : υγρή εκχύλιση για αρωματικά από 20 έως 65%, εκχυλιστική απόσταξη για αρωματικά 65 έως 90% και αζεοτροπική απόσταξη για αρωματικά πάνω από 90%. Τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην υγρή εκχύλιση είναι το σουλφολάνιο, η Ν-μεθυλοπυριδόνη, η φορμυλομορφορίνη, η αιθυλενογλυκόλη και το ανθρακικό προπυλένιο. Βέβαια, όταν χρησιμοποιούνται οι διαλύτες αυτοί το κόστος μεγαλώνει καθώς πρέπει να απομακρυνθούν με δαπανηρές διεργασίες ώστε να προκύψει το καθαρό προϊόν. Παρακάτω περιγράφονται τα αζεοτροπικά συστήματα στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ιοντικά υγρά.

##### 1.16.4.1. Σύστημα βενζολίου/εξανίου

Για το συγκεκριμένο σύστημα το ιοντικό υγρό πρέπει να καλύπτει τις εξής προϋποθέσεις: Ύπαρξη ενός συντελεστή διασποράς για το βενζόλιο ίσος ή μεγαλύτερος από αυτόν που προκύπτει με διαλύτη σουλφολάνη καθώς και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα. Τα πιο κατάλληλα ιοντικά υγρά για το συγκεκριμένο σύστημα βρέθηκε ότι είναι : [3MBr][C(CN)<sub>3</sub>], [BMIM][C(CN)<sub>3</sub>], [BMIM][C(CN)<sub>3</sub>], [3MBr][B(CN)<sub>4</sub>].

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η επίδραση του κατιόντος του ιοντικού υγρού [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] στην εκλεκτικότητα και στον συντελεστή διασποράς του συστήματος βενζολίου/εξανίου (114).



**Διάγραμμα 1.5** Επίδραση του κατιόντος του ιοντικού υγρού [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] στην εκλεκτικότητα και στον συντελεστή διασποράς του συστήματος βενζολίου/εξανίου (114)

Έτσι λοιπόν παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η αλκυλική αλυσίδα αυξάνεται μέχρι ενός ορίου ο συντελεστής κατανομής ενώ μειώνεται η εκλεκτικότητα.

#### 1.16.4.2. Σύστημα βενζολίου/επτανίου

Τα πιο κατάλληλα ιοντικά υγρά για τον διαχωρισμό βενζολίου-επτανίου είναι : [BMIM][SCN], [EMpy][EtSO<sub>4</sub>] και [BMpyr][NTf<sub>2</sub>].

#### 1.17. Άλλα αζεοτροπικά συστήματα

##### 1.17.1. Σύστημα μεθανόλης/διμέθυλαιθέρα

Ο διμέθυλαιθέρας παράγεται από την καταλυτική οξειδωτική καρβονυλίωση της μεθανόλης και σχηματίζει αζεότροπο με τη μεθανόλη. Ο διαχωρισμός του αζεοτρόπου αυτού έχει διερευνηθεί με εκχυλιστική απόσταξη και με μεμβράνες.

Οι Kim et al (115) μελέτησαν την επίδραση των [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] και [BMIM][BF<sub>4</sub>] στην διάσπαση του παραπάνω αζεότροπου. Και τα δύο ιοντικά υγρά ήταν αποτελεσματικά και διέσπασαν το αζεότροπο αυξάνοντας το γραμμομοριακό κλάσμα της μεθανόλης στην αέρια φάση. Δεν υπήρξε μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα δύο ιοντικά υγρά παρότι το [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] δέσμευσε πιο ισχυρά τον διμέθυλ-αιθέρα.

##### 1.17.2. Αιθανόλη/αιθυλ-τερτυλ-βουτυλ-αιθέρας(ETBE)

Η σύνθεση τριτοταγών αιθέρων σε βιομηχανικό επίπεδο διεξάγεται κυρίως με αντίδραση μια ολεφίνης και μιας αλκοόλης. Συγκεκριμένα ο αιθυλ-τερτυλ-βουτυλ-αιθέρας παράγεται από τον συνδυασμό ισοβουτενίου και αιθανόλης. Λόγω της απαιτούμενης περίσσειας της αιθανόλης στον αντιδραστήρα ως προϊόν προκύπτει ένα μίγμα αιθανόλης και ETBE. Έρευνες έχουν δείξει ότι η χρήση του [EMIM][MeSO<sub>3</sub>] οδηγεί σε υψηλούς βαθμούς εκλεκτικότητας στην υγρή εκχύλιση.

##### 1.17.3. Εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας

Από πειράματα LLE και VLE βρέθηκε ότι το [C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] έχει καλύτερες ιδιότητες από το [C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] όσον αφορά την απομάκρυνση του εξανίου από το αζεοτροπικό μίγμα.

## Βιβλιογραφία

1. **Walden, P.** *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg.* 1914, 8, σσ. 405-422.
2. **R. D. Rogers, K. R. Seddon.** USA : American Chemical Society, 2002. σ. 818 ed.
3. **Martyn J Earle, Kenneth R. Seddon.** *Pure Appl. Chem.* 72, 2002, Τόμ. Νο7, 1391-1392.
4. **Manishkumar D. Joshia, Jared L. Anderson.** *Royal Society of Chemistry.* 2012, 2, σσ. 5470-5484.
5. **A.B. Pereiro, J.M.M Araujo, J.M.S.S. Esperanca, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo.** *J.Chem. Thermodyn.* 2011, Review.
6. **K. Gong, H. L. Wang, D. Fang, Z. L. Liu.** *Catal. Commun.* 2008, 9, σ. 650.
7. **Dandan Han, Kyung Ho Row.** *Review Molecules.* 2010, 15, σσ. 2405-2426.
8. **Yao C., Anderson J.L.** *J. Chromatogr. Τόμ. A,* 1216, σσ. 1658-1712.
9. **C. Ragonese, P. Q. Tranchida, D. Sciarrone, L. Mondello.** *J. Chromatogr.* 2009, Τόμ. A, 1216, σσ. 8992-8997.
10. **James H. Davis, Jr.** *Chemistry Letters.* 2004, Τόμ. 9, 33, σσ. 1072-1077.
11. **Baudequinm C., Baudoux J., Levillian J., Cahard D., Gaumont A, Plaquevent J.** *Tetrahedron Asymmetry.* 2003, 14, σσ. 1081-1093.
12. **Germani R., Vincenza Mancini M., Savelli G., Spreti N.** *Tetrahedron Letters.* 2007, 46, σσ. 1767-1769.
13. **Lin I. J. B., Vasam C. S..** *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, σσ. 3498-3512.
14. **N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch.** *Bioresour. Technol.* 2005, 96, σσ. 673-686.
15. **H. Weing, A. Knocks, W. Schrader, U. Katze.** *J, Phys. Chem.* 2001, 105, σσ. 8646-8650.
16. **D. F. Evans, S. H. Chen, G. W. Schriver, E. M. Arnett.** *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, σσ. 481-482.
17. **D.F. Evans, E. W. Kaier, W. J. Benton.** *J. Phys. Chem.* 1983, 87, σσ. 533-535.
18. **H. Ye, J. Juang, J.J. Xu, N.K.A.C. Kodiweera, J.R.P. Jayakody, S.G. Greenbaum.** *Journal of power resources.* 2008, 178, σσ. 651-660.
19. **S. Menne, J. Pires, M. Anouti, A. Balducci.** *Electrochemistry Communications.* 2013, 31, σσ. 39-41.
20. **Ricks-Laskoski H.L., Snow A.W.** *J. Am. Chem Soc.* 2006, 28:12402e3.
21. **M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers.** *Chem. Commun.* 2006, σ. 2554.
22. **P. Wasserscheid, W. Keim.** *Chem. Int. Ed.* 2000, 39, σ. 3772.

23. **F. Endres, S. Zein El Abedin.** *Phys. Chem.* 2006, 8, σσ. 2101-2116.
24. **J.D. Holbrey, R. D. Rogers.** Ionic liquids in synthesis. *Wiley-VCH.* 2003.
25. **P.H. Howard, R.S. Boethling, W. Stiteler, W. Meylan, J. Beauman.** *Sci. Total Environ.* 1991, 635, σσ. 109-101.
26. **Boethling, R.S.** *Cationic Surfactants in Surfactant Science Series.* 1994, Τόμ. 53, σσ. 95-135.
27. **M. Moniruzzaman, K. Nakashima, N. Kamiya, M. Goto.** *Biochem. Eng. J.* 2010, 37, σ. 16.
28. **U. Domanska, M. Whazlo.** *Fuel.* 2014, 134, σσ. 114-125.
29. **L.A. Neves, N. Nemestothy, V.D. Alves, P. Cserjesi, K. B elafi-Bako, I.M. Coelho.** *Desalination.* 2009, 240, σσ. 311-315.
30. **You-In Park, Beom-Sik Kim, Yong-Hoon Byun, Sang-Hak Lee, Eun-Woo Lee, Jung-Min Lee.** *Desalination.* 2009, 236, σσ. 342-348.
31. **S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto.** *Journal of membrane science.* 2008, 314, σσ. 1-4.
32. **Sheldon, R.** *Green Chem.* 2005, 7, σσ. 267-278.
33. **C. Chowdhury, R.S. Mohan, J.L. Scott.** *Tetrahedron.* 2007, 63, σ. 2363.
34. **Freemantle, M.** *Chem. Eng. News.* 2003, 81.
35. **Y. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers.** *Chem. Ing. Tech.* 2005, 77, σσ. 1800-1808.
36. **W. Arlt, M. Seiler, C. Jork, T. Schneider.** *Ionic liquids as selective additives for the separation of close-boiling or azeotropic mixtures.* WO 2002 074718 2002.
37. **Graenacher, C.** *Cellulose solution.* 1943176 US. Pat., 1934.
38. **Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holbrey, Robin D. Rogers.** *Journal American Chemical Society.* 2002, 124, σσ. 4974-4975.
39. **G. W. Phillips, S. N. Falling, S. A. Godleski, J. R. Monnier.** *Continuous process for the manufacture of 2,5-dihydrofurans from c,d-epoxybutenes.* US Pat., 5,315,019 1994.
40. **IFP.** Annual Report. 2004.
41. **Y. Chauvin, J.F. Gaillard, D.V. Quang, J. W. Andrews.** *Chem. Ind.* 1974, σσ. 375-378.
42. **H. Olivier-Bourbigou, F. Hugues.** Green Industrial Applications of Ionic Liquids. *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry.* s.l. : R.D. Rogers, K.R. Seddon, S. Volkov, 2002.
43. **B. Weyershausen, K. Lehmann,.** *Green Chem.* 2005, 7, σσ. 15-19.
44. **Air Products.** 'A New System for Delivering Ion Implantation Gases. 2007.
45. **The Biotech/Life Sciences Portal.** *A new class of materials: Ionic liquids.* [Ηλεκτρονικό] 2007. <http://www.bio-pro.de/en/region/freiburg/magazin/01053/index.html>.

46. **M. Gratzel, M. K. Nazeerudin, B. O'Regan.** *Photovoltaic cells.* WO 91 16719 1991.
47. **M. Kenisarin, K. Mahkamov.** *Renew. Sust. Energy Rev.* 2007, 11, σσ. 1939-1965.
48. **Green, M. J.** *Ionic Liquids: A Road Map to Commercialisation.* Royal Society of Chemistry. 2004.
49. **Morgan, N.** Stanby for Supersolvents. *BP Frontriers.* August 2005, σσ. 6-10.
50. **Saleh, R. Y.** *Preparation of aromatic aldehydes from alkylaromatics and carbon monoxide in the presence of acidic ionic liquids.* WO 00 15594 2000.
51. **R. C. Schucker, W.C. Baird Jr.** *Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha.* US Pat. 6338788 2002.
52. **C.P. Mehnert, R.A. Cook.** *Supported ionic liquid compositions.* WO 2002 098560 2002.
53. **C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, E.J. Mozeleski.** *Chem. Commun.* 2002, σσ. 3010-3011.
54. **E. van Driessche, P. L. Buess, R. F. Caers, A. van Vliet, R. Y. Saleh, J. M. Vargas, K. L. Riley and M. Agosto.** *Process for the manufacture of alcohols by the catalytic hydroformylation and hydrogenation of alkenes.* WO 2005 058782 (2005) 2005.
55. **C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere and E. J. Mozeleski.** *Polyhedron.* 2004, 23, σσ. 2679-2688.
56. **Dispenziere, C. P. Mehnert and N. C.** *Process for conducting aldol condensation reactions in ionic liquid media, particularly imidazolium and pyridinium salts.* WO 2003 002502 (2003) 2003.
57. **C. P. Mehnert, N. C. Dispenziere and R. A. Cook.** *Method for preparing high-purity ionic liquids.* US Pat., 2004074842 2004.
58. **K. D. Hope, M. S. Driver and T. V. Harris.** *High-viscosity poly(alpha-olefins) prepared with ionic liquid catalysts.* US Pat., 6395948 2002.
59. **Krug, S. J. Miller and R. R. ,** *Two-stage dimerization of C5-11- alkene fractions for production of basestocks for lubricating oils.* WO 2002 055633 2002.
60. **S. Elomari, S. Trumbull, H. K. C. Timken and R. Cleverdon.** *Alkylation process using chloroaluminate ionic liquid catalysts.* US Pat., 2006 0135839 2006.
61. **L. H. Bergman, K. D. Hope, E. A. Benham and D. A. Stern.** *Method and system to add high shear to improve an ionic liquid catalyzed chemical reaction.* US Pat., 2005 0119423 2005.
62. **D. Chinn, D. Vu, M. S. Driver and L. C. Boudreau.** *Carbon dioxide removal from gas using ionic liquid absorbents.* US Pat., 2005129598 2005.
63. **Z. C. Liu, R. Zhang, C. M. Xu and R. G. Xia.** *Oil Gas J.* 2006, 104, σσ. 52-56.
64. **Z. Liu, C. Xu and C. Huang.** *Method for manufacturing alkylate oil with composite ionic liquid used as catalyst.* US Pat., 0133056 2004.
65. **C. R. Schmid, C. A. Beck, J. S. Cronin and M. A. Staszak.** *rg. Process Res. Dev.* 2004, 8, σσ. 670-673.
66. [Ηλεκτρονικό] [http://www.trekion.co.jp/English/e\\_home.html](http://www.trekion.co.jp/English/e_home.html).

67. *EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*. **D. Teramoto, R. Yokoyama, H. Kagawa, T. Sada and N. Ogata**. Hammamet, Tunisia : s.n., 16th– 22nd September 2006.
68. **A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, J. Archer and C. John**. *Trans. Inst. Met. Finish.* 2004, 82, σσ. 14-17.
69. **A. P. Abbott, D. L. Davies, G. Capper, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah**. *Ionic liquids and their use as solvents*. WO 2002 026701 2002.
70. **A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden, and M. D. Mantle**,. *Green Chemistry*. 2011, 13, σ. 82.
71. **Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jerome**. *Chemical Society Review*. 2012, 41, σσ. 7108-7146.
72. **A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder, D. Wilson**. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, σσ. 6495-6501.
73. **A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah**. *Chem. Commun.* 2003, σσ. 70-71.
74. **A. Yates, S.A. Schlicker, C.W. Sutor**. *J. Am. Diet. Assoc.* 1998, 98, σσ. 699-706.
75. **Y. Yu, X. Lu, Q. Zhou, K. Dong, H. Yao, and S. Zhang**. *Chemistry- A European Journal*. 2008, 44, σσ. 11174-11182.
76. **K. D. Weaver, H. J. Kim, J. Sun, D. R. MacFarlane, and G. D. Elliott**. *Green Chemistry*. 2010, 12, σσ. 507-513.
77. **F. Ilgen, D. Ott, D. Kralisch, C. Reil, A. Palmberger, and B. Konig**. *Green Chemistry*. 2009, 11, σσ. 1948-1954.
78. **M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M.C. Kroon**. *Green Chem.* 2012, 14, σσ. 2153-2157.
79. **H.M Abood, A.P. Abbott, A.D. Ballantyne, K.S. Ryder**. *Chem. Commun.* 2011, 47, σσ. 3523-3525.
80. **Z. Maugeri, P. Dominguez de Maria**. *RSC Adv.* 2012, 2, σσ. 421-425.
81. **D. Lindberg, M. de la Fuente Revenga, M. Widersten**. *J. Biotechnol.* 2010, 147, σσ. 169-171.
82. **Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jerome**. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41, σσ. 7108-7146.
83. **Konig, Ru and B**. *Green Chemistry*. 2012, 14, σσ. 2969-2982.
84. **A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed**. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126, σσ. 9142-9147.
85. **A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah**. *Chem. Commun.* 2003, σσ. 70-71.
86. **K. Shahbaz, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef**. *Thermochim. Acta.* 2012, 527, σσ. 67-72.
87. **A. P. Abbott, G. Capper, and S. Gray**. *Chemphyschem.* 2006, 7, σσ. 803-806.



88. **A.P. Abbott, R.C. Harris, K.S. Ryder.** *J. Phys. Chem. B.* 2007, 111, σσ. 4910-4913.
89. **Morrison H.G., Sun C.C., Neervannan S.** *Int. J. Pharm.* 2009, 378, σσ. 136-139.
90. **H. Rodriguez, J.F. Brennecke.** *J. Chem. Eng. Data.* 2006, 51, σσ. 2145-2155.
91. **X. Li, Z. Zhang, B. Han, S. Hu, J. Song, Y. Xie, X. Zhou.** *Green Chem.* 2008, 10, σσ. 1142-1145.
92. **W. C. Su, D. S. H. Wong, and M. H. Li.** *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2009, 54, σσ. 1951-1955.
93. **A.P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, K.S. Ryder.** *Green Chem.* 2011, 13, σσ. 471-481.
94. **I. Mamajanov, A.E. Engelhart, H.D. Bean, N.V. Hud.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, σσ. 6310-6314.
95. **A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, and E. Raven.** *Green Chem.* 2007, 9, σσ. 868-872.
96. **M. Hayyan, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef.** *J. Appl. Sci.* 2010, 91, σσ. 116-120.
97. **K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef.** Removal of residual KOH from palm oil based biodiesel using Deep Eutectic Solvents. 2011.
98. **J. D. Seader, E. J. Henley, D. K. Roper.** *Separation Process Principles.* 3. s.l. : John Wiley & Sons, 2010.
99. **C.A. Cardona, O.J. Sanches.** *Bioresour. Technol.* 2007, 98, σσ. 2415-2457.
100. **N. Qureshi, S. Hughes, I.S. Maddox, M.A. Cotta.** *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2005, 27, σσ. 215-222.
101. **I. Wichterle, J. Linek, Z. Wagner, H. V. Kehiaian.** Vapor liquid equilibrium in Mixtures and Solutions. *Bibliographic Database, EVLM, Electronic Data.* 2003.
102. **Zhao, C.C. Dong, C.X. Li, H. Meng, Z.H. Wang.** *Fluid Phase Equilib.* 2006, 242, σσ. 147-153.
103. **Y. Ge, LZ. Zhang, XC. Yuan, W. Geng, JB. Ji, J.** *Chem. Thermodyn.* 2008, 40, σσ. 1248-1252.
104. **L.Z. Zhang, Y. Ge, D.X. Ji, J.B. Ji, J.** *Chem. Eng. Data.* 2009, 54, σσ. 2322-2329.
105. **A.V. Orchilles, P.J. Miuel, E. Vercher, A. Martinez-Andreu.** *J. Chem. Eng. Data.* 2007, 52, σσ. 915-920.
106. **J. Zhao, C.C. Dong, C.X. Li, H. Meng, Z.H. Wang,.** *Fluid Phase Equilib.* 2006, 242, σσ. 147-153.
107. **N. Calvar, E. Gomez, B. Gonzalez, A. Dominguez.** *J. Chem. Eng. Data.* 2009, 54, σσ. 1004-1008.
108. **L.Z. Zhang, J.Z. Han, D.S. Deng, J.B. Ji.** *Fluid Phase Equilib.* 2007, 255, σσ. 179-185.
109. **G. Prukmayr, P. Dreyfuss, M.P. Dreyfuss.** Polyethers, tetrahydrofuran and oxetate polymers. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology.* s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 1996.

110. **C. Jork, C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y. A. Beste, W. Arlt.** *J. Chem. Thermodyn.* 2005, 37, σσ. 537-558.
111. **Q.S. Li, J.G. Zhang, Z.G. Lei, J.Q. Zhu, J.J. Zhu, X.Q. Huang.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, σσ. 9006-9012.
112. **A. B. Pereiro, F.J. Deive, J.M. Esperanca, A. Rodriguez.** *Fluid Phase Equilib.* 2010, 291, σσ. 13-17.
113. **Meranda, W.F. Furter.** *AlChE J.* 1974, 20, σσ. 103-108.
114. **A. Arce, M.J. Earle, H. Rodriguez, K.R. Seddon.** *J. Phys. Chem.* 2007, B 111, σσ. 4732-4736.
115. **D. Kim, I.C. Hwang, S.J. Park.** *J. Chem. Eng. Data.* 2010, 55, σσ. 2474-2481.

## ***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. Ακόμα περιγράφεται ο τρόπος σύνθεσης των τεσσάρων διαλυτών και ακολουθούν οι αντιδράσεις σύνθεσης. Τέλος, γίνεται ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός της δομής των διαλυτών.

## 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:

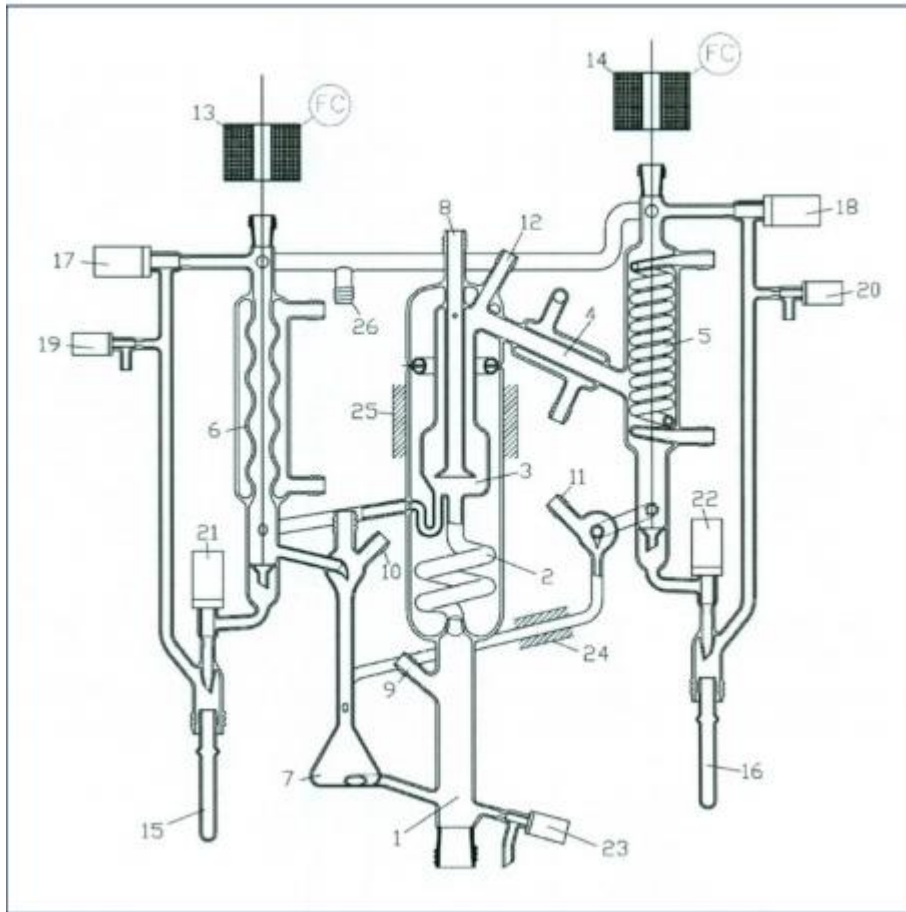
- θάλαμο διαχωρισμού με θερμαντικό μονωτικό μανδύα
- συμπυκνωτήρα και ψυκτήρα ατμών φάσης και ψυκτήρα υγρής φάσης
- σημεία δειγματοληψίας ατμών και υγρής φάσης
- θερμοστοιχεία
- ρυθμιστές πίεσης θαλάμου διαχωρισμού, ισχύος θέρμανσης, θερμοκρασίας θερμαντικού μονωτικού μανδύα και θερμοκρασίας θερμαντικού 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

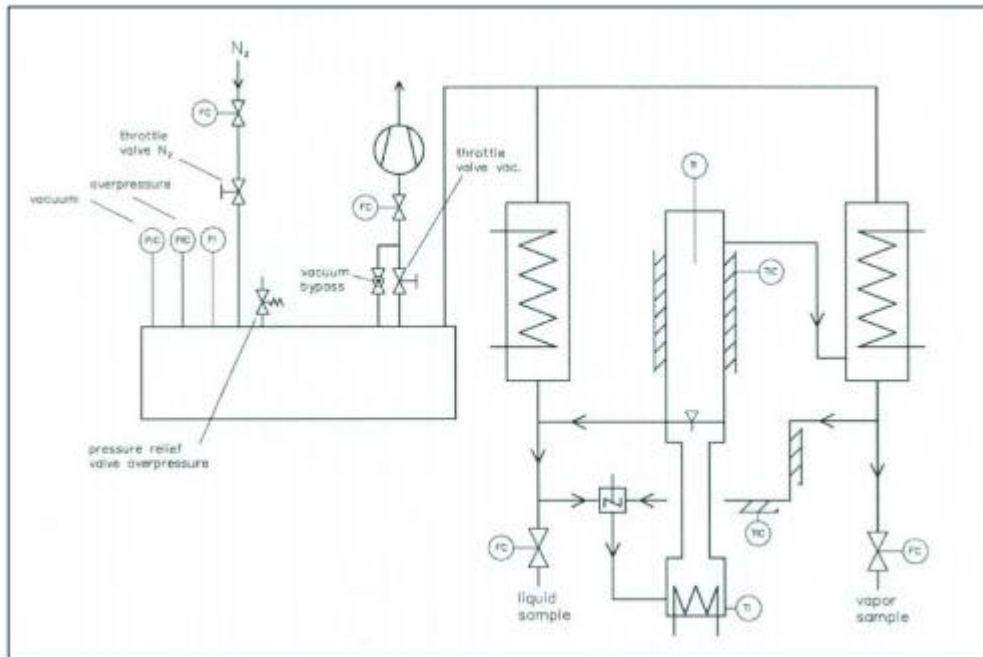
Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα σημεία της συσκευής αναφορικά με το κελί ισορροπίας και το διάγραμμα ροής που σκιαγραφεί με απλότητα και σαφήνεια όλα τα χρησιμοποιούμενα εξαρτήματα και συσκευές, που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με το κελί ισορροπίας.



Σχήμα 2.1 Συσκευή FISCHER® LABODEST® VLE 602.

Πίνακας 2.1 Υπόμνημα για το Σχήμα 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: εξασορρόπηση πίεσης στο σωλήνα παραλαβής 15
5	Ψυκτήρας ασφαλείας ατμάδους φάσης	18	Βάνα: εξασορρόπηση 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	21	Βάνα: δείγμα υγρού
9	Pt-100: θερμοστοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας υγρού στον εξεταστήρα (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.

- 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.
- Δειματοληψία
  - 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 δειματοληψίας
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 ένα δευτερόλεπτο.
  2. Διαβάζεται η θερμοκρασία της ατμώδους φάσης κατά τη δειματοληψία.
  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.
  - 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** Συσκευή 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.

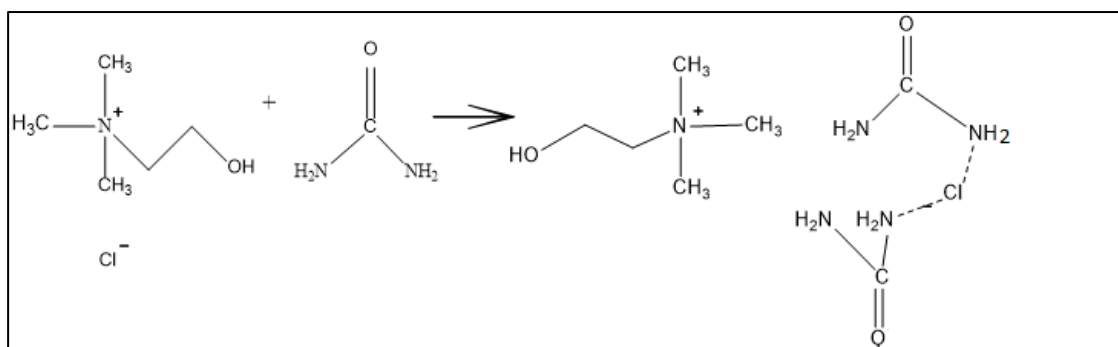
## 2.3. Αντιδράσεις σύνθεσης

### 2.3.1. Σύνθεση ευτηκτικών διαλυτών

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη της επίδρασης δύο διαφορετικών DESs στο σύστημα αιθανόλη/νερό. Η πρώτη σύνθεση αφορά το DES ChCl:urea. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι το DES αυτό έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό από ερευνητές και είναι διαθέσιμος ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών δεδομένων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση σύγκρισης. Το δεύτερο DES που συντέθηκε είναι το ChCl:TEG για το οποίο, αν και έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναφέρεται, για ευκολία, το DES ChCl:urea ως DES1 και το DES ChCl:TEG ως DES2.

#### 2.3.1.1. Σύνθεση ChCl:urea

Η σύνθεση του DES ChCl:urea σε αναλογία (1:2) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στη βιβλιογραφία (1). Για τη σύνθεση του ευτηκτικού μίγματος χρησιμοποιήθηκε χλωρίδιο χολίνης (Choline chloride, 98+%, Alfa Aesar) και καθαρή ουρία. Λόγω της υγροσκοπικής φύσης του ChCl, προηγήθηκε ξήρανση υπό κενό για τουλάχιστον 3 ώρες, πριν τη χρήση. Σε ξήρανση υπόκειται και η ουρία για την αποφυγή κάθε ίχνους υγρασίας που μπορεί να υπάρχει. Η σύνθεση περιλαμβάνει την αντίδραση ποσότητας ChCl και ουρίας σε αναλογία 1:2 και θερμοκρασία 70-75°C υπό συνεχή και έντονη ανάδευση για 30min περίπου. Μετά το πέρας της ανάμιξης παρατηρείται ομοιογενές, υγρό και άχρωμο μίγμα. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αζώτου, με σκοπό τη μείωση της επίδρασης των συνθηκών του περιβάλλοντος στην αντίδραση. Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε είναι η εξής:



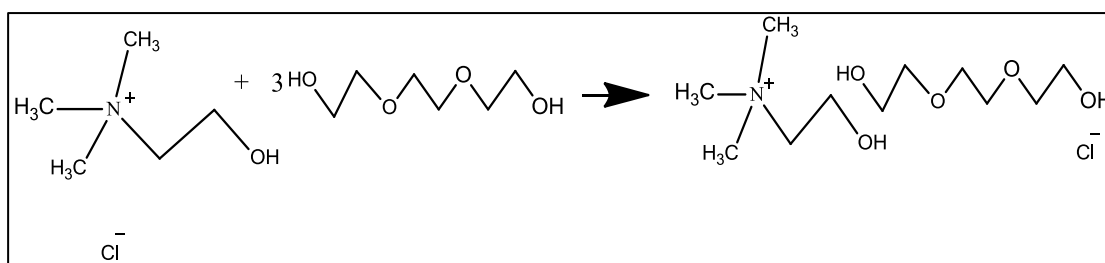
Εικόνα 2.3 Αντίδραση σύνθεσης DES1

Το DES1 εμφάνισε πολύ υψηλό ιξώδες, γεγονός που δυσχέραινε αρκετά τη διαχείρισή του κατά τη ζύγισή του. Επιπλέον, όσον αφορά το χρώμα, από άχρωμο σταδιακά αποκτούσε μια κιτρινωπή όψη ενώ εμφάνισε και υγροσκοπικότητα με παράλληλο σχηματισμό χαρακτηριστικών κρυστάλλων. Μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα παρατηρήθηκε και στερεοποίηση του.

### 2.3.1.2. Σύνθεση ChCl:TEG

Για τη σύνθεση του ευτηκτικού μίγματος χρησιμοποιήθηκε χλωρίδιο χολίνης καθαρότητας (Choline chloride, 98+%, Alfa Aesar) και τριαιθυλενογλυκόλη (99+%, Alfa Aesar). Και σε αυτή την περίπτωση, η διαδικασία της ξήρανσης προηγείται αυτής της σύνθεσης. Όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για το DES ChCl:TEG. Έτσι, η σύνθεση βασίστηκε σε γνωστές μεθόδους σύνθεσης, όσον αφορά την αναλογία των αντιδραστηρίων, για DES παρόμοια (από άποψη χημικής δομής) με το DES<sub>2</sub>, όπως για παράδειγμα το DES ChCl:EG (1:2). Ωστόσο, για αναλογία αντιδραστηρίων 1:2 παρατηρήθηκε ότι ήταν αδύνατος ο σχηματισμός ευτηκτικού μίγματος παρά μόνο όταν η αναλογία αυξήθηκε στο 1:3. Οι συνθήκες της αντίδρασης δεν διαφέρουν από την διαδικασία που περιγράφηκε για το DES<sub>1</sub>, με εξαίρεση τον χρόνο αντίδρασης, ο οποίος σε αυτή τη περίπτωση έφτασε τις τρεις ώρες.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Εικόνα 2.4 Αντίδραση σύνθεσης DES<sub>2</sub>

Το DES<sub>2</sub> ήταν πιο λεπτόρευστο από το DES<sub>1</sub> ενώ διατήρησε την άχρωμη όψη. Μετά από διάστημα ενός μήνα εμφάνισε κάποιους κρυστάλλους στη μάζα του, οι οποίοι όμως δεν επανεφανίστηκαν. Το DES<sub>2</sub> παραμένει σε υγρή φάση ακόμα και μετά από αρκετούς μήνες από την πρώτη σύνθεσή του.

### 2.3.2. Σύνθεση ιοντικών υγρών

Η σύνθεση των ιοντικών υγρών που μελετήθηκαν βασίζεται σε μια αντίδραση εξουδετέρωσης όπου ως βάση έχουμε μια αιθανολαμίνη και ως οξύ ένα καρβονυλικό οξύ. Συγκεκριμένα έχουμε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από το καρβοξυλικό οξύ στην αμίνη.

#### Γενική μέθοδος

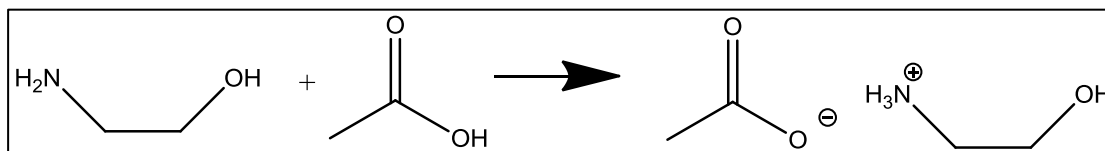
Η αμίνη τοποθετείται σε δλίαιμη σφαιρική φιάλη όπου και γίνεται η στάγδην προσθήκη του οξέος. Χρησιμοποιούνται στοιχειομετρικές ποσότητες αντιδρώντων. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης το μίγμα αναδεύεται συνεχώς σε αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αρκετά εξώθερμες και γι' αυτό το λόγο η δλίαιμη φιάλη τοποθετείται πάνω σε παγόλουτρο ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία αρκετά χαμηλή. Μετά το πέρας της προσθήκης, αφαιρείται το παγόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 24h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, το παραγόμενο ιοντικό υγρό τοποθετείται σε κενό υπό

θέρμανση στους 40-50°C για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Τέλος, ελέγχεται η καθαρότητα και η δομή του με φασματοσκοπία NMR.

### 2.3.2.1. Σύνθεση IL1 : οξικό οξύ + αιθανολαμίνη

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 30.2 ml (0.5 mol) αιθανολαμίνης και 29.7ml (0.5 mol) οξικού οξέος. Το ιοντικό υγρό που προκύπτει έχει καφεκόκκινο χρώμα, μεγάλο ιξώδες και έντονη οσμή οξικού οξέος.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

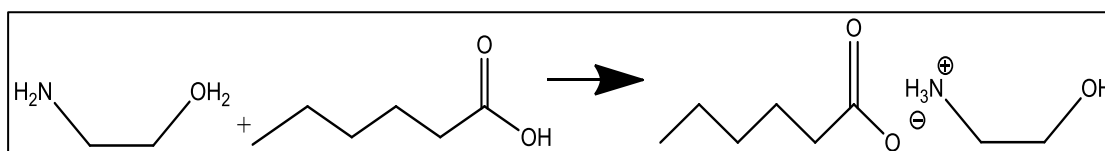


Εικόνα 2.5 Αντίδραση σύνθεσης IL1

### 2.3.2.2. Σύνθεση IL2 : εξανοϊκό οξύ + αιθανολαμίνη

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 5ml (0.04mol) εξανοϊκού οξέος και 2.41ml (0.04mol) αιθανολαμίνης. Μετά την προσθήκη του οξέος στερεοποιήθηκε και χρειάστηκε θέρμανση για την ολοκλήρωση της ανάδευσης για 24h. Το ιοντικό υγρό που προκύπτει είναι πορτοκαλοκίτρινο υγρό με μεγάλο ιξώδες, στερεοποιείται γρήγορα δημιουργώντας χαρακτηριστική κέρινη όψη και έχει έντονη οσμή.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Εικόνα 2.6 Αντίδραση σύνθεσης IL2

## 2.4. Ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός της δομής των διαλυτών

Η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός της δομής των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών και των ιοντικών υγρών έγινε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε όργανο συχνότητας 300 MHz. Λήφθηκαν φάσματα πρωτονίου σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl<sub>3</sub>).

Ο χαρακτηρισμός των κορυφών βασίζεται στην παρακάτω ταξινόμηση:

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

Λόγω των ανομοιομόρφων αποτελεσμάτων στην ισορροπία φάσεων, το DES1 ελέγχθηκε δύο φορές : μια πριν τη χρήση και μια μετά τη χρήση του ως συνδιαλύτη. Η ταυτοποίηση με NMR απέδειξε ότι το DES1 δεν υφίσταται καμία μεταβολή στη χημική δομή του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Όλα τα φάσματα NMR βρίσκονται στο παράρτημα. Παρακάτω ακολουθεί η ταυτοποίηση των κορυφών κάθε φάσματος.

### 1. $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-:2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  5.5(8H, q,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) , 3.80(2H, m,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2$ ) , 3.40 (3H, q,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.11 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3$ )

### 2. $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-:3[\text{OHCH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  5.47 (2H, t,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) , 4.60 (6H, t,  $\text{OHCH}_3\text{CH}_2$ ), 3.82(2H, t,  $\text{NCH}_2$ , 3.47 (12H, d,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ,3.41 (18H, d,  $\text{OHCH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.41 (H, t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.12 (9H, s,  $(\text{CH}_3)_3$ )

### 3. $[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  6.67 (4H, s,  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) , 3.49 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.73 (2H, t,  $\text{H}_3^+\text{NCH}_2$ ), 1.71(3H, s,  $\text{CH}_3$ )

### 4. $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  6.61 (4H, s,  $\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) , 3.76 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), 2.99 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.14 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.53 (2H, t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.27 (4H, t,  $\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 0.88 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )



## ***Κεφάλαιο 3***

### **Πειραματικές μετρήσεις καθαρών συστατικών και μίγματος αιθανόλης/νερού**

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνονται οι πρωτογενείς μετρήσεις του καθαρού νερού και του δυαδικού μίγματος νερό/αιθανόλη, καθώς και η επεξεργασία τους, ώστε να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω ανάλυση σε επόμενο κεφάλαιο.

### 3.1. Μετρήσεις θερμοκρασίας βρασμού καθαρού νερού

Η μέτρηση της θερμοκρασίας βρασμού του καθαρού νερού πραγματοποιείται με σκοπό τον έλεγχο της ακρίβειας και της αξιοπιστία στις μετρήσεις που πραγματοποιούνται στη συσκευή VLE 602 ®. Οι μετρήσεις γίνονται με τον ορισμό της πίεση λειτουργίας του κελιού ισορροπίας και προσδιορίζεται κάθε φορά η θερμοκρασία του διφασικού συστήματος.

#### 3.1.1. Έλεγχος αξιοπιστίας μετρήσεων

Τα πειραματικά δεδομένα αναπαράχθηκαν από την εξίσωση DIPPR 101 (5 παραμέτρων):

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E$$

όπου P σε Pa και T σε K.

Οι σταθερές της εξίσωσης DIPPR 101 για το νερό και την αιθανόλη εμφανίζονται στον πίνακα 3.1.

**Πίνακας 3.1** Σταθερές της εξίσωσης DIPPR 101 για το νερό και την αιθανόλη (1)

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Νερό	73.649	-7258.2	-7.3037	4.1653E-06	2
Αιθανόλη	74.475	-7164.3	-7.327	3.134 E-06	2

Για τα σφάλματα των πειραματικών μετρήσεων γίνεται σύγκριση των πειραματικών τιμών πίεσης και θερμοκρασίας με τις τιμές που υπολογίστηκαν από την εξίσωση DIPPR. Έτσι, ορίζονται:

$$\text{Απόλυτο σφάλμα : } \Delta T = T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}$$

$$\text{Σχετικό σφάλμα : } \% \Delta T = \frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}}{T_{\text{exp}}}$$

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας, οι υπολογισμένες από την εξίσωση DIPPR τιμές της θερμοκρασίας και τα σφάλματα της θερμοκρασίας σε κάθε μέτρηση.

**Πίνακας 3.2** Πειραματικές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, υπολογισμένες τιμές θερμοκρασίας από την εξίσωση DIPPR και απόλυτα και σχετικά σφάλματα της θερμοκρασίας

P (mbar)	T <sub>exp</sub> (K)	T <sub>cal,DIPPR</sub> (K)	ΔT (K)	%ΔT
1014	367.15	373.19	6.04	1.65%
666	361.85	361.81	0.04	0.01%
750	362.15	364.95	2.80	0.77%
930	370.85	370.78	0.07	0.02%
1029	373.56	373.60	0.04	0.01%
1011	372.95	373.11	0.16	0.04%
1098	373.44	375.44	2.00	0.54%
1149	376.76	376.73	0.03	0.01%
1188	377.59	377.69	0.10	0.03%

Παρατηρείται ότι το σφάλμα της πρώτης μέτρησης είναι αρκετά μεγάλο, σε σχέση και με τα υπόλοιπα σφάλματα. Το σφάλμα αυτό πιθανότατα οφείλεται στην απειρία χρήσης της συσκευής VLE. Η μεταβολή της θερμοκρασίας κοντά στο σημείο βρασμού είναι πολύ απότομη, οπότε μια μικρή καθυστέρηση στην καταγραφή της θερμοκρασίας εμφάνισης της πρώτης σταγόνας στον συμπυκνωτήρα αρκεί για να δώσει μια αρκετά εσφαλμένη τιμή όπως η πρώτη.

### 3.2. Μίγμα αιθανόλη/νερό

#### 3.2.1. Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων

Καταγράφεται η θερμοκρασία ισορροπίας συστήματος αιθανόλης/νερού σε συγκεκριμένη αρχική σύσταση αιθανόλης και συλλέγονται δείγματα τόσο από την υγρή όσο και από την αέρια φάση. Οι μετρήσεις γίνονται σε πίεση 1013.3mbar.

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

αιθανόλη	νερό
1	2

**Πίνακας 3.3** Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του συστήματος αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar

T (K)	w <sub>2,v</sub>	w <sub>2,l</sub>
351.36	13.286	23.883
	13.349	23.757
	13.322	23.199
351.77	11.670	15.220
	11.719	15.169
	11.772	15.158
351.68	10.223	12.263
	10.215	12.251
	10.239	12.26
351.54	8.477	9.563
	8.535	9.568
	8.569	9.541
351.47	6.554	6.893
	6.556	6.897
	6.521	6.906

w<sub>2,l</sub> : κλάσμα μάζας νερού στην υγρή φάση

w<sub>2,v</sub> : κλάσμα μάζας νερού στην ατμώδη φάση

### 3.2.2. Επεξεργασία μετρήσεων

Για κάθε δείγμα υπολογίζεται η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση και η σχετική τυπική απόκλιση σε κάθε σύνολο μετρήσεων. Τα παραπάνω μεγέθη δίνονται από τις σχέσεις :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

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

$$\%RSD = \sigma_x / \bar{X}$$

Οι μετρήσεις θεωρούνται επαναλήψιμες αν η τιμή του %RSD είναι μικρότερη του 3%.

**Πίνακας 3.4** Κλάσματα μάζας δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013,3mbar

T (K)	w <sub>2,l</sub>	σ <sub>x,2l</sub>	%RSD <sub>2,l</sub>	w <sub>2,v</sub>	σ <sub>x,2v</sub>	%RSD <sub>2,v</sub>
351.36	0.236	0.364	1.542	0.133	0.032	0.237
351.77	0.152	0.0003	0.218	0.117	0.00051	0.435
351.68	0.095	0.0007	0.696	0.085	0.000465	0.546
351.54	0.123	0.00006	0.051	0.102	0.000160	0.156
351.47	0.069	0.0004	0.595	0.065	0.000197	0.300

### 3.3. Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας (2)

Όταν ένα υγρό μίγμα βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, για το συστατικό i του μίγματος ισχύει

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

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:

$$y_i \hat{\varphi}_i^v p = x_i \gamma_i f_i^o$$

$$y_i \hat{\varphi}_i^v p = x_i \gamma_i \varphi_i^s p_i^s P e_i$$

όπου

y<sub>i</sub>: γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση

$\hat{\varphi}_i^v$ : συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα

$p$ : ολική πίεση  
 $x_i$ : γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση  
 $\gamma_i$ : συντελεστής ενεργότητας  
 $f_i^s$ : τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης  
 $\phi_i^s$ : 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:

$$F_i = \frac{\widehat{\phi}_i^v}{\phi_i^s P_{e_i}}$$

Η εξίσωση ισορροπίας μετασχηματίζεται στην:

$$y_i p = \frac{x_i \gamma_i p_i^s}{F_i}$$

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:

$$p \leq \frac{T \sum_i y_i p_{c,i}}{2 \sum_i y_i T_{c,i}}$$

όπου

$p_c$ : κρίσιμη πίεση

$T_c$ : κρίσιμη θερμοκρασία

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_i p_i^s}{RT}$$

ενώ το  $B_{ii}$  από τη συσχέτιση Tsonopoulos (3):

$$\frac{B_{ii} p_{c,i}}{RT_{c,i}} = f_i^{(0)} + \omega_i f_i^{(1)} + f_i^{(2)} \quad \text{και}$$

$$f_i^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_{r,i}} - \frac{0.1385}{T_{r,i}^2} - \frac{0.0121}{T_{r,i}^3} - \frac{0.000607}{T_{r,i}^8}$$

$$f_i^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_{r,i}^2} - \frac{0.423}{T_{r,i}^3} - \frac{0.008}{T_{r,i}^8}$$

$$f_i^{(2)} = \frac{a_1}{T_{r,i}^6} - \frac{b_1}{T_{r,i}^8}$$

όπου

$T_r$ : ανηγμένη θερμοκρασία

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

Η τάση ατμών υπολογίζεται από την εξίσωση DIPPR 101 χρησιμοποιώντας τις σταθερές του πίνακα 3.1 για το νερό και την αιθανόλη.

Η σχέση υπολογισμού της επίδρασης Poynting είναι:

$$P_{e_i} = \exp\left(\int_{p_i^s}^p \frac{V_i^L}{RT} dp\right) \approx \exp\left(\frac{\bar{V}_i^L(p-p_i^s)}{RT}\right)$$

όπου

$\bar{V}_i^L$ : 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:

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

όπου

V: γραμμομοριακός όγκος (m<sup>3</sup>/kmol)

ρ: γραμμομοριακή πυκνότητα (kmol/m<sup>3</sup>)

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα ορίζεται:

$$\ln \widehat{\varphi}_i^v = (2 \sum_j y_j B_{ij} - B) \frac{p}{RT}$$

όπου

$B_{ii}$ : δευτέρος συντελεστής Virial για το καθαρό συστατικό

$B_{ij}$ : δευτέρος συντελεστής ζεύγους Virial

B: δευτέρος συντελεστής Virial για το μίγμα από τη σχέση

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

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

$$T_{c,12} = \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}}$$

$$p_{c,12} = \frac{z_{c,12} R T_{c,12}}{V_{c,12}}$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$$

$$z_{c,12} = \frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2}$$

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

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2}$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2}$$

Έτσι για δυαδικά μίγματα έχουμε :

$$\ln \widehat{\varphi}_1 = [B_{11} + y_2^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \frac{p}{RT}$$

$$\ln \widehat{\varphi}_2 = [B_{11} + y_1^2(2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \frac{p}{RT}$$

Τέλος, για τα δυαδικά συστήματα ισχύει:

$$x_2 = 1 - x_1 \quad y_2 = 1 - y_1$$

και συνεπώς η σχέση υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας είναι:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 F_1 p}{x_1 p_1^s}$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 F_2 p}{x_2 p_2^s}$$

**Πίνακας 3.5** Χρησιμοποιούμενες σταθερές για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας για την αιθανόλη και το νερό

Συστατικό	T <sub>c</sub> (K) (1)	p <sub>c</sub> (Pa) (1)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /mol) (1)	z <sub>c</sub> (1)	ω (3)	a (3)	b (3)
αιθανόλη	513.92	6.1480*10 <sup>6</sup>	1.6700*10 <sup>-4</sup>	0.240	0.635	0.0878	0.0572
νερό	647.13	2.2055*10 <sup>7</sup>	5.5948*10 <sup>-5</sup>	0.229	0.344	0.0279	0.0229

	α (1)	β (1)	γ (1)	δ (1)
αιθανόλη	1.6480	2.7627*10 <sup>-1</sup>	5.1392*10 <sup>2</sup>	2.3310*10 <sup>-1</sup>
νερό	4.9669	2.7788*10 <sup>-1</sup>	6.4713*10 <sup>2</sup>	1.8740*10 <sup>-1</sup>

### 3.4. Διαγράμματα ισορροπίας

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού απαιτείται η εύρεση του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης στην υγρή και την ατμώδη φάση. Οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται είναι :

$$x_1 = \frac{\frac{1-w_{2,L}}{M_1}}{\frac{1-w_{2,L}}{M_1} + \frac{w_{2,L}}{M_2}}$$

$$y_1 = \frac{\frac{1-w_{2,v}}{M_1}}{\frac{1-w_{2,v}}{M_1} + \frac{w_{2,v}}{M_2}}$$

**Πίνακας 3.6** Γραμμομοριακή μάζα αιθανόλης ( $M_1$ ) και νερού ( $M_2$ )

$M_1$ (g/mol)	$M_2$ (g/mol)
46.069	18.015

Επιπλέον, υπολογίζεται και η σχετική πτητικότητα της αιθανόλης σε κάθε σημείο ώστε να κατανοηθεί πιο εύκολα η συμπεριφορά του δυαδικού συστήματος όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Η σχετική πτητικότητα σε ένα δυαδικό σύστημα υπολογίζεται από τη σχέση :

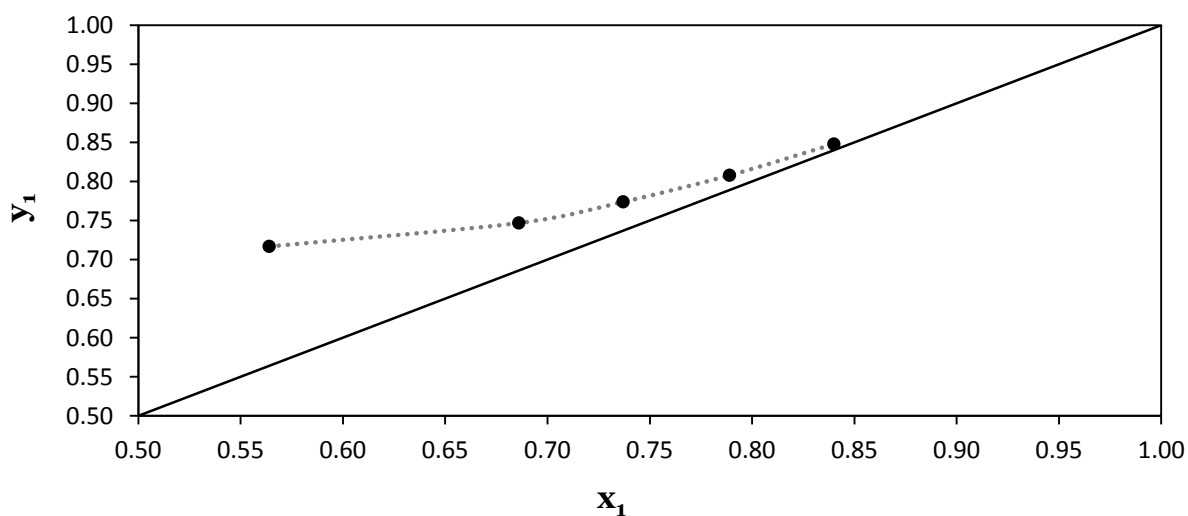
$$a_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{y_1}{1-y_1} \cdot \frac{x_2}{1-x_1}$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 3.7** Γραμμομοριακά κλάσματα και σχετική πτητικότητα αιθανόλης για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar

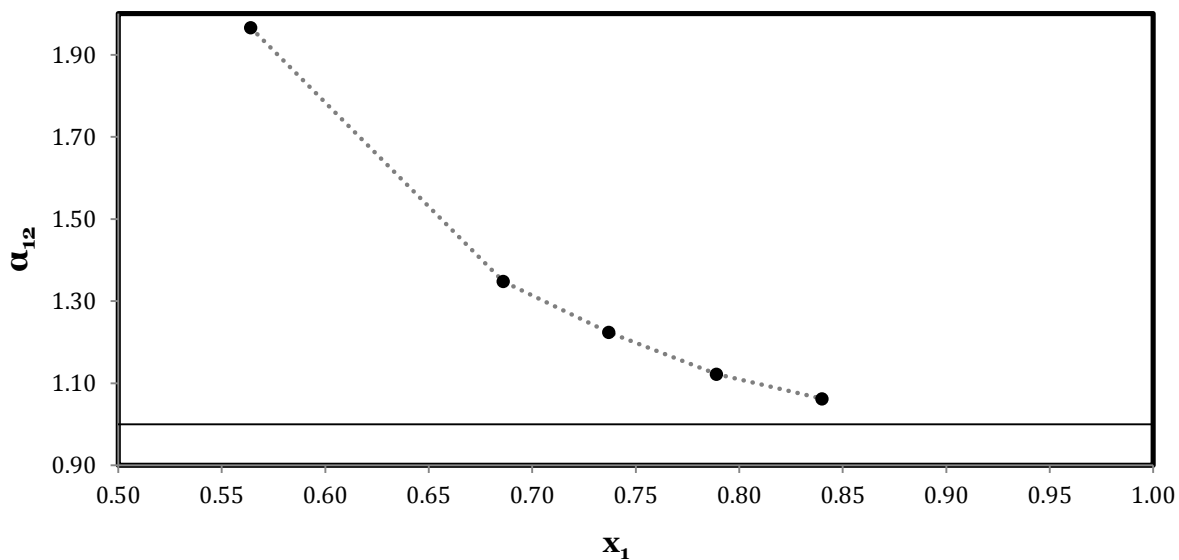
T(K)	$x_1$	$y_1$	$\alpha_{12}$	$Y_1$	$Y_2$
351.36	0.564	0.717	1.966	1.275	1.461
351.77	0.686	0.747	1.348	1.076	1.783
351.54	0.737	0.774	1.224	1.047	1.919
351.68	0.789	0.808	1.122	1.015	2.020
351.47	0.840	0.848	1.062	1.009	2.126

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα :

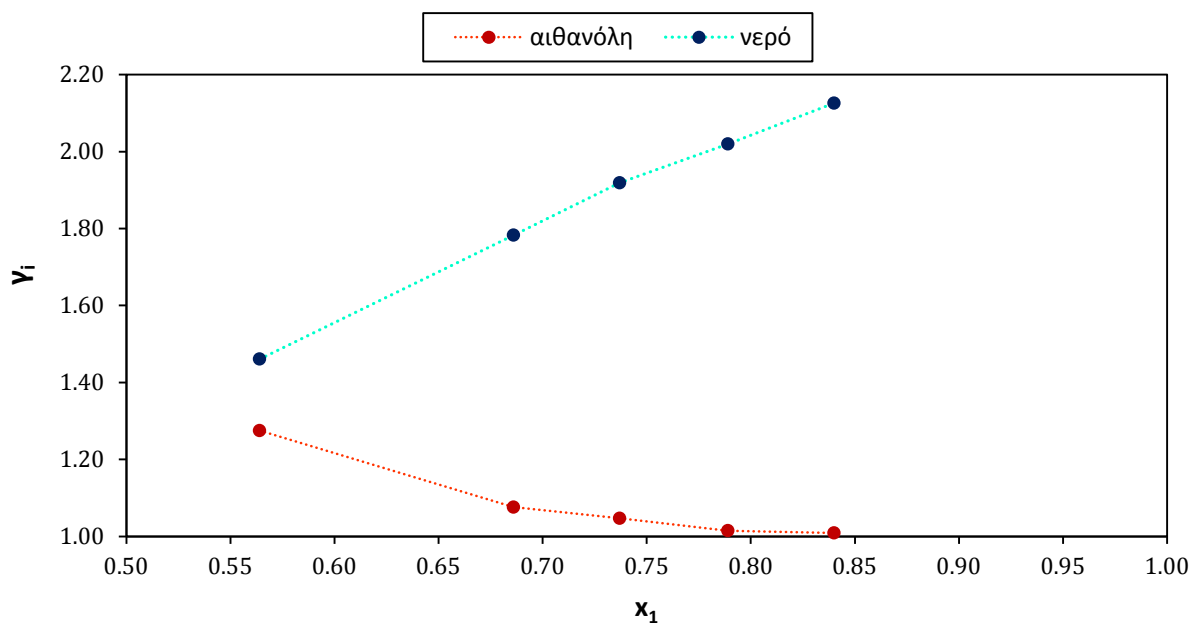


**Διάγραμμα 3.1** Διάγραμμα ισορροπίας y-x για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.





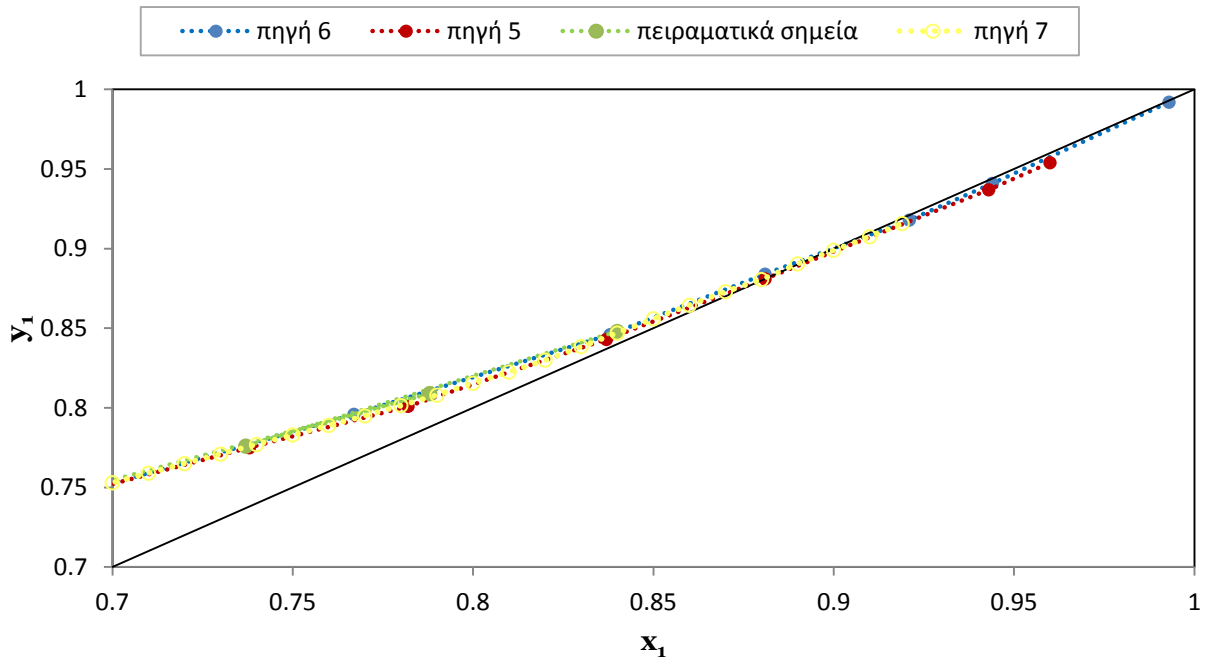
**Διάγραμμα 3.2** Σχετική πτητικότητα της αιθανόλης στο σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.



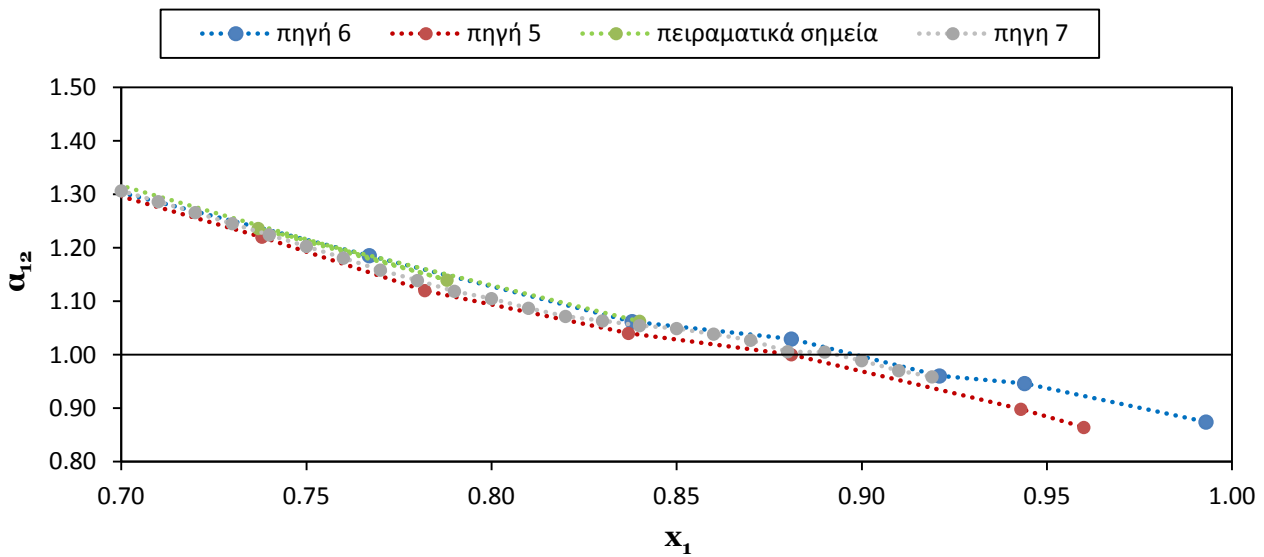
**Διάγραμμα 3.3** Συντελεστές ενεργότητας της αιθανόλης και του νερού στο σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.

### 3.5. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Δεδομένα από τη βιβλιογραφία για πίεση 1013.3 mbar προστίθενται στα διαγράμματα ισορροπίας και συγκρίνονται με τα πειραματικά <sup>(5),(6),(7)</sup>.



**Διάγραμμα 3.4** Σύγκριση πειραματικών δεδομένων  $y-x$  με βιβλιογραφικά, για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar



**Διάγραμμα 3.5** Σύγκριση πειραματικών δεδομένων  $\alpha-x$  με βιβλιογραφικά, για το σύστημα αιθανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar

Τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζουν αρκετά καλά τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Για λόγους ομοιομορφίας, από δω και στο εξής θα χρησιμοποιούνται τα δεδομένα της πηγής 7 στα διαγράμματα που χρειάζεται σύγκριση με το δυαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό.

## Βιβλιογραφία

1. **T. E. Daubert, R. P. Danner.** Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Data Compilation. *AIChE*. 1992.
2. **Tassios, D. P.** *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2001.
3. **Tsonopoulos, C.** An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. *AIChE Journal*. 1974, 20, σσ. 263-272.
4. **Μπόλη Ελενίτσα** *Σύνθεση και χαρακτηρισμός βαθέων ευτηκτικών διαλυτών (Deep eutectic solvents)* , Αθήνα, Ιανουάριος 2014.
5. **Τσάνας Χρήστος** *Σύνθεση ιοντικών υγρών και χρήση τους ως συνδιαλύτες για το διαχωρισμό του συστήματος αιθανόλης/νερού*, Αθήνα, 2013.
6. **Αργύρης Δημήτριος** *Προσομοίωση του διαχωρισμού αιθανόλης από υδατικά διαλύματα με απόσταξη υπό κενό*, Αθήνα, 2006.
7. **Stabnikov V. N., Matyushev B. Z., Protsyuk T. B., Yushchenko N. M.,** Pishch. Prom. (Kiev) 15, 49 (1972)

## ***Κεφάλαιο 4***

### ***Επίδραση διαλυτών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού αιθανόλης/νερού***

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται χρήση διαλυτών που έχουν συντεθεί με σκοπό τη μελέτη της επίδρασής τους στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό.

## 4.1. Εισαγωγή

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης των DESs και των ιοντικών υγρών στην συμπεριφορά του συστήματος αιθανόλη/νερό ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

1. Καταγράφεται η θερμοκρασία ισορροπίας του τριαδικού συστήματος αιθανόλη/νερό/διαλύτης σε διάλυμα συγκεκριμένης αρχικής σύστασης ιοντικού υγρού υπό σταθερή πίεση 1013.3mbar. Μετά από διάστημα 30-40min συλλέγονται τρία δείγματα: δύο από την υγρή φάση και ένα από την ατμώδη φάση. Το φιαλίδιο που περιέχει ένα από τα υγρά δείγματα ζυγίζεται πριν την προσθήκη του δείγματος και καταγράφεται το βάρος του. Τα δείγματα σφραγίζονται πολύ καλά και τοποθετούνται στο ψυγείο για αποφυγή ανεπιθύμητης εξάτμισης της αιθανόλης.
2. Το ένα από τα δύο δείγματα της υγρής φάσης, ζυγίζεται, με τον διαλύτη, και τοποθετείται σε φούρνο υπό κενό στους 60-70°C για 3 ώρες. Μετά το πέρας της ξήρασης ζυγίζεται ξανά για να προσδιοριστεί η μάζα του διαλύτη.
3. Προσδιορίζεται το κλάσμα μάζας νερού στα δείγματα που έχουν συλλεχθεί (ένα δείγμα από την υγρή φάση, ένα από την ατμώδη). Κάθε μέτρηση επαναλαμβάνεται αρκετές φορές για λόγους μεγαλύτερης αξιοπιστίας.

Το κλάσμα μάζας του διαλύτη στο δείγμα στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$w_3 = \frac{m_{v+DES/IL} - m_v}{m_{v+s} - m_v}$$

όπου

$m_v$ : η μάζα του άδειου φιαλιδίου (φιαλίδιο και πώμα)

$m_{v+s}$ : η μάζα του φιαλιδίου μετά την προσθήκη του δείγματος (φιαλίδιο, πώμα και δείγμα)

$m_{v+DES/IL}$ : η μάζα μετά την ξήραση του φιαλιδίου (φιαλίδιο, πώμα και διαλύτης)

Τα γραμμομοριακά κλάσματα στην υγρή και την ατμώδη φάση υπολογίζονται ως εξής:

$$X_1 = \frac{\frac{1-w_2,1-w_3}{M_1}}{\frac{1-w_2,1-w_3}{M_1} + \frac{w_2,1}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}}$$
$$X_2 = \frac{\frac{w_2,1}{M_2}}{\frac{1-w_2,1-w_3}{M_1} + \frac{w_2,1}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}}$$

$$X_3 = 1 - X_2 - X_1$$

$$Y_1 = \frac{\frac{1-w_{2,v}}{M_1}}{\frac{1-w_{2,v}}{M_1} + \frac{w_{2,v}}{M_2}}$$

$$y_2 = 1 - y_1$$

Γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στην ατμώδη φάση δεν υπάρχει αφού το ιοντικό υγρό ή το DES δεν εξατμίζεται.

Στις επόμενες ενότητες όπου εμφανίζεται το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης, τα γραμμομοριακά κλάσματα στους άξονες θα αναφέρονται σε ένα υποθετικό δυαδικό μίγμα αιθανόλης/νερού στο οποίο θα ισχύει:

$$X_{1,des/IL-free} + X_{2,des/IL-free} = 1$$

$$\frac{X_{1,des/IL-free}}{X_{2,des/IL-free}} = \frac{x_1}{x_2}$$

$$X_{1,des/IL-free} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$$

Οι τιμές αντικατοπτρίζουν την επίδραση της εισόδου του ιοντικού υγρού στην αναλογία αιθανόλης/νερού. Έτσι, το δυαδικό και το τριαδικό σύστημα είναι άμεσα συγκρίσιμα. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, η γραμμομοριακή σύσταση της αιθανόλης στην υγρή φάση θα αναφέρεται στο μέγεθος  $x_{1,des/IL-free}$ . Η αντικατάσταση του  $x_1$  από το  $x_{1,des/IL-free}$  είναι απαραίτητη για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων χρήσης διαλύτη με το δυαδικό σύστημα.

Η σχετική πτητικότητα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{\frac{y_1}{x_{1,des-free}}}{\frac{1-y_1}{x_{2,des-free}}} = \frac{\frac{y_1}{x_{1,des-free}}}{1-x_{1,des-free}}$$

Η σχετική πτητικότητα, όπως φαίνεται και στην παραπάνω σχέση, μπορεί να υπολογιστεί είτε συναρτήσει των πραγματικών γραμμομοριακών κλασμάτων, είτε εκείνων του ψευδοδυαδικού μίγματος.

Τα μοριακά βάρη των ιοντικών υγρών και των DESs παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.1** Μοριακά βάρη DESs

<b>ChCl:urea</b>	<b>ChCl:TEG</b>
259.6g/mol	590.13 g/mol

**Πίνακας 4.2** Μοριακά βάρη ILs

<b>[CH<sub>3</sub>COO-] [NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]</b>	<b>[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-] [NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]</b>
121.13 g/mol	177.24g/mol

## 4.2. Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθανόλη/νερό/διαλύτης

### 4.2.1. DES1 : ChCl:urea

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/ DES1 σε αναλογία 5% και 10% w/w DES1.

#### 4.2.1.1. Αρχική περιεκτικότητα 5% w/w DES1

**Πίνακας 4.3** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 5% σε πίεση 1013.3mbar

<b>T(K)</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>x<sub>2</sub></b>	<b>y<sub>1</sub></b>	<b>α<sub>12</sub></b>	<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub></b>
351.60	0.808	0.184	0.843	1.215	1.037	1.904
351.69	0.867	0.124	0.892	1.184	1.020	1.932
351.63	0.942	0.049	0.957	1.150	1.009	1.957
351.85	0.946	0.043	0.962	1.147	1.002	1.945
351.85	0.964	0.025	0.975	1.030	0.995	2.180

Για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων παρατίθενται και τα αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων ατμού υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό με διαλύτη DES1 από προηγούμενη διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (4).

**Πίνακας 4.4** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 5% σε πίεση 1013.3mbar (βιβλιογραφία)

<b>T(K)</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>x<sub>2</sub></b>	<b>y<sub>1</sub></b>	<b>α<sub>12</sub></b>	<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub></b>
351.76	0.812	0.179	0.848	1.227	1.032	1.878
351.69	0.842	0.151	0.865	1.144	1.018	1.983
351.68	0.851	0.139	0.877	1.161	1.023	1.965
351.58	0.908	0.083	0.923	1.099	1.012	2.065
351.75	0.935	0.056	0.947	1.080	1.002	2.092
351.83	0.947	0.044	0.957	1.034	0.996	2.153
351.84	0.952	0.037	0.965	1.071	0.999	2.083
351.88	0.958	0.033	0.968	1.032	0.994	2.132

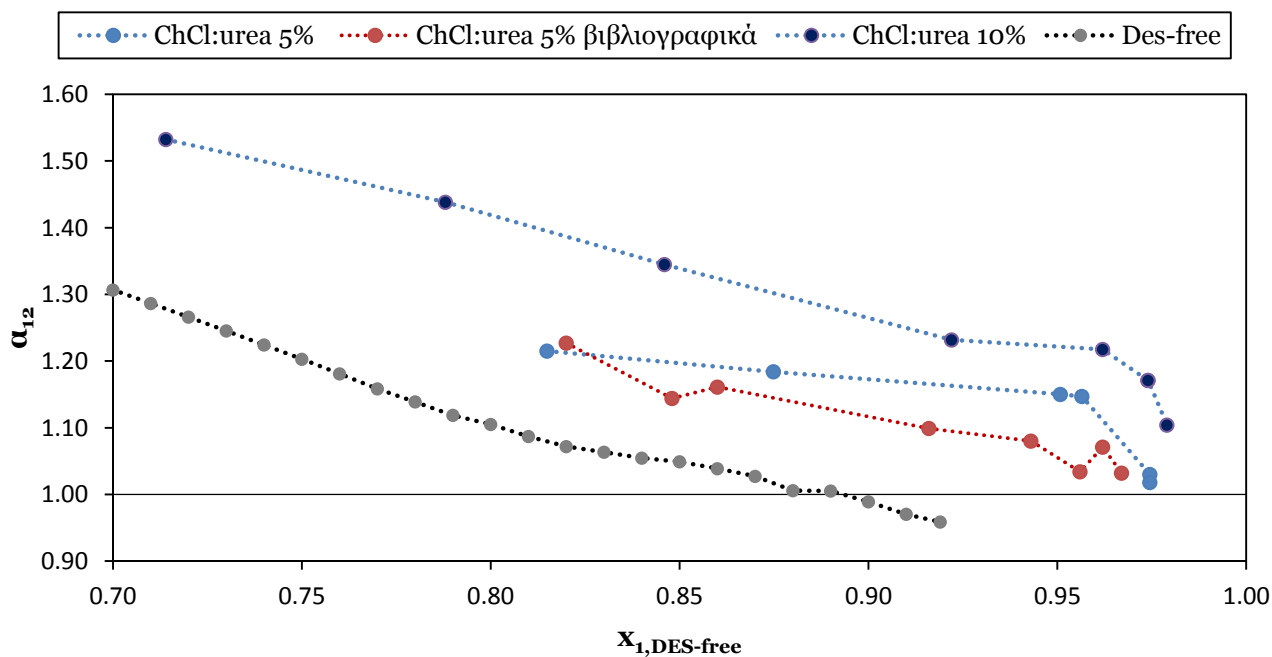
#### 4.2.1.2. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w DES1

Για αρχική περιεκτικότητα 10% έγινε μέτρηση ενός σημείου ενώ τα υπόλοιπα σημεία που εμφανίζονται στον πίνακα 4.5 προκύπτουν από προηγούμενη διπλωματική εργασία (4). Τα βιβλιογραφικά δεδομένα παρατίθενται με πλάγια γραφή ενώ το πειραματικό σημείο με έντονα γράμματα.

**Πίνακας 4.5** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 10% σε πίεση 1013.3mbar

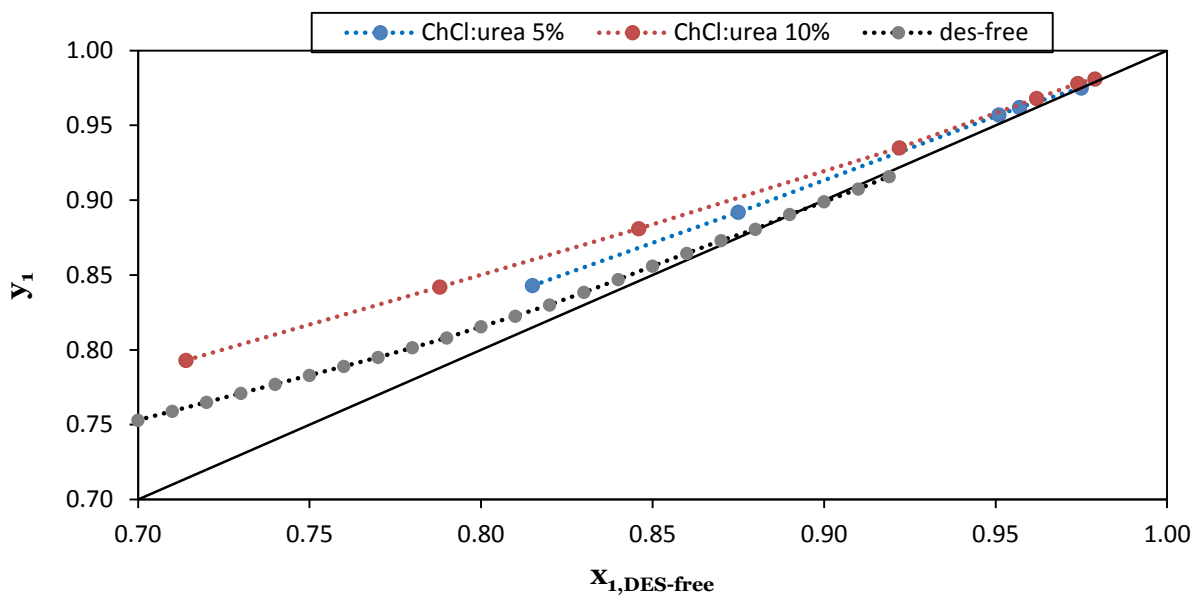
T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
352.02	0.701	0.281	0.793	1.532	1.107	1.614
351.83	0.773	0.208	0.842	1.438	1.074	1.676
<b>351.62</b>	<b>0.955</b>	<b>0.026</b>	<b>0.978</b>	<b>1.174</b>	<b>1.017</b>	<b>1.114</b>
351.47	0.830	0.151	0.881	1.345	1.061	1.763
351.98	0.905	0.077	0.935	1.232	1.013	1.849
352.17	0.944	0.036	0.968	1.217	0.995	1.811
352.02	0.964	0.027	0.981	1.104	1.000	1.093

Προκύπτουν έτσι τα παρακάτω διαγράμματα:



**Διάγραμμα 4.1** Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1 5w/w και 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar





**Διάγραμμα 4.2** Διάγραμμα ισορροπίας y-x του συστήματος αιθανόλη/νερό/DES1 για 5% w/w και 10% w/w DES1 σε πίεση 1013.3 mbar

Από τους πίνακες, παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες ισορροπίας του τριαδικού μίγματος είναι αυξημένες σε σύγκριση με αυτές του δυαδικού μίγματος λόγω της προσθήκης του μη πτητικού βαθέως ευτηκτικού διαλύτη, που παραμένει στην υγρή φάση. Η απομάκρυνση των σημείων από την καμπύλη  $y=x$  υποδεικνύει αύξηση της ευκολίας διαχωρισμού του μίγματος και μετατόπιση του αζεότροπου σημείου σε μεγαλύτερες αναλογίες. Πιο συγκεκριμένα, η αζεοτροπική σύσταση από το  $x_1=0.897$  φαίνεται να μετατοπίζεται γύρω στο 0.97 για 5% w/w DES1 και μοιάζει να εξαφανίζεται για 10% w/w DES1. Τα συμπεράσματα αυτά ενισχύονται και από το διάγραμμα της σχετικής πτητικότητας, στο οποίο η μετατόπιση της αζεοτροπικής αναλογίας σε μεγαλύτερες συστάσεις είναι περισσότερο εμφανής. Ωστόσο, δεν μπορούν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα ως προς την εξαφάνιση ή όχι του αζεοτρόπου από τα παραπάνω διαγράμματα, καθώς στάθηκε πολύ δύσκολη και επισφαλής η μέτρηση της ισορροπίας σε μεγάλες συγκεντρώσεις αιθανόλης. Τέλος, οι συντελεστές ενεργότητας ακολουθούν μια πολύ συγκεκριμένη τάση: με αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης μειώνονται για το νερό και αυξάνονται για την αιθανόλη. Έτσι, η υγρή φάση του μίγματος γίνεται ιδανικότερη για το νερό και λιγότερο ιδανική για την αιθανόλη με αποτέλεσμα να μεταφέρεται με μεγαλύτερη ευκολία στην ατμώδη φάση και να επέρχεται ευκολότερα ο διαχωρισμός.

#### 4.2.2. DES2 : ChCl:TEG

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/ DES2 σε αναλογία 10% και 15% DES2.

##### 4.2.2.1. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w DES2

**Πίνακας 4.6** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 10% w/w σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Υ <sub>1</sub>	Υ <sub>2</sub>
352.22	0.725	0.266	0.797	1.438	1.068	1.659
352.07	0.781	0.211	0.827	1.293	1.035	1.792
352.03	0.829	0.162	0.862	1.225	1.018	1.864
351.9	0.876	0.117	0.897	1.167	1.007	1.936
352.03	0.902	0.089	0.918	1.116	0.996	2.015
351.8	0.934	0.057	0.946	1.071	1.000	2.090
351.86	0.942	0.051	0.952	1.071	0.995	2.071

##### 4.2.2.2. Αρχική περιεκτικότητα 15% w/w DES2

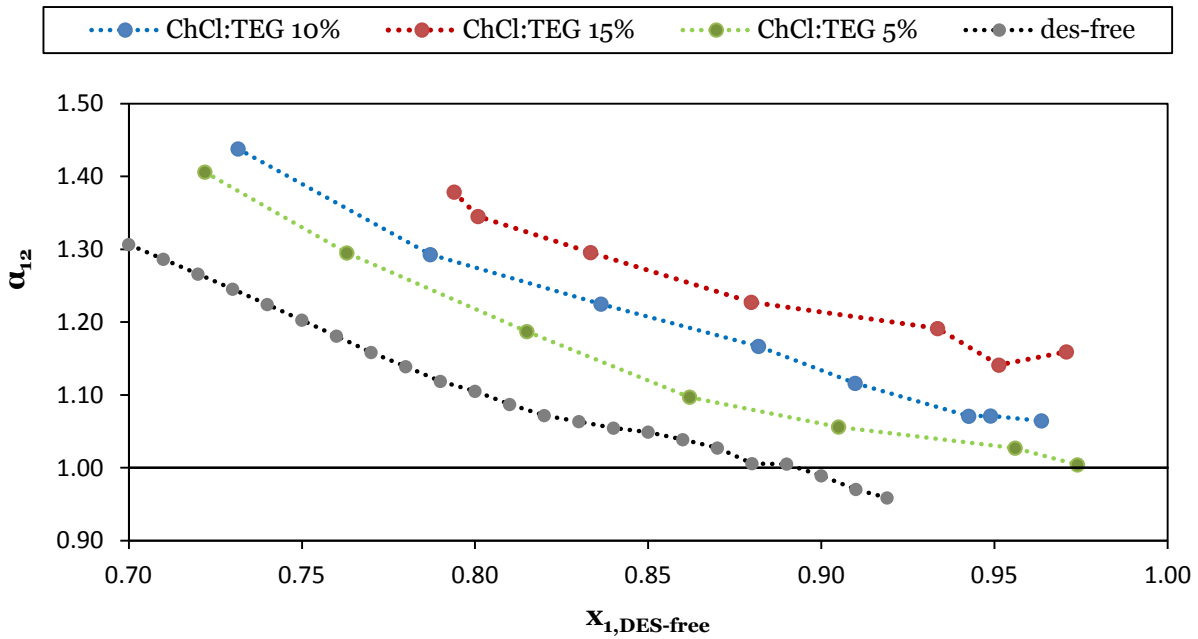
**Πίνακας 4.7** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 15% w/w σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Υ <sub>1</sub>	Υ <sub>2</sub>
352.28	0.783	0.204	0.841	1.379	1.041	1.689
351.9	0.792	0.197	0.844	1.345	1.048	1.742
352.28	0.868	0.119	0.866	1.296	1.020	1.770
352.13	0.823	0.164	0.900	1.227	1.011	1.831
352.18	0.921	0.065	0.944	1.191	0.997	1.872
352.25	0.939	0.048	0.957	1.141	0.989	1.941
352.2	0.958	0.029	0.975	1.159	0.990	1.871

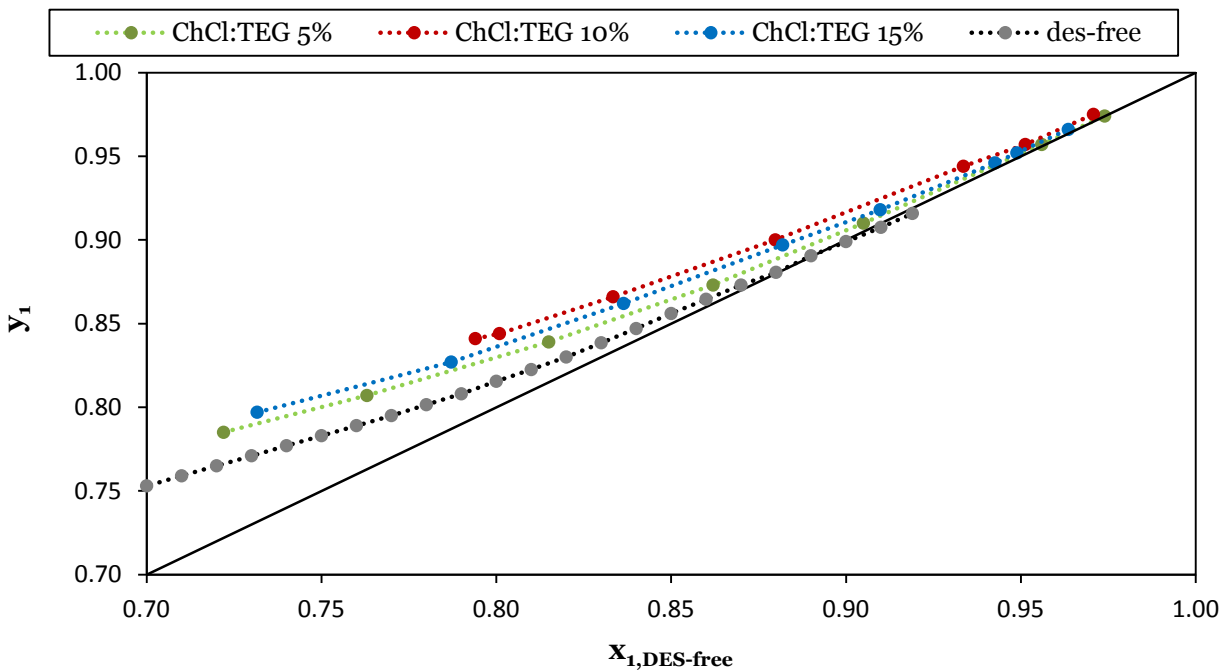
Υπάρχουν επίσης διαθέσιμες μετρήσεις 5% w/w DES2, από προηγούμενη διπλωματική εργασία(4). Οι μετρήσεις αυτές, που παρατίθενται στον πίνακα 4.8, συμπεριλαμβάνονται και στο παρακάτω διάγραμμα για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα.

**Πίνακας 4.8** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πτητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 5% w/w σε πίεση 1013.3mbar (βιβλιογραφία)

T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Υ <sub>1</sub>	Υ <sub>2</sub>
351.88	0.719	0.277	0.785	1.406	1.074	1.710
351.83	0.760	0.236	0.807	1.295	1.047	1.805
351.80	0.811	0.184	0.839	1.187	1.021	1.933
351.76	0.859	0.137	0.87	1.097	1.005	2.050
351.73	0.901	0.095	0.910	1.056	1.000	2.097
351.78	0.952	0.044	0.957	1.027	0.993	2.158
351.86	0.970	0.026	0.974	1.004	0.988	2.285



**Διάγραμμα 4.3** Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2 5%w/w, 10%w/w και 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar



**Διάγραμμα 4.4** Διάγραμμα ισορροπίας  $y/x$  του συστήματος αιθανόλη/νερό/DES2 για 10% w/w και 15% w/w DES2 σε πίεση 1013.3 mbar

Η επίδραση της συγκέντρωσης του DES στην ισορροπία του συστήματος αιθανόλη/νερό είναι εμφανής στα διαγράμματα 4.3 και 4.4. Αύξηση της αρχικής περιεκτικότητας DES2 μετατοπίζει σταθερά την καμπύλη ισορροπίας  $y-x$  προς τα πάνω (διάγραμμα 4.4) ενώ μεγάλη διαφορά παρατηρείται και στη σχετική πτητικότητα της αιθανόλης. Από το διάγραμμα 4.3 παρατηρούμε, επίσης, ότι το αζεότροπο δεν «σπάει» με αρχική προσθήκη 5% DES2.

### 4.3. Αποτελέσματα προσθήκης ιοντικών υγρών

#### 4.3.1. IL1 : [CH<sub>3</sub>COO-][NH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]

##### 4.3.1.1. Αρχική περιεκτικότητα 5% w/w IL1

**Πίνακας 4.9** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 5% w/w σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
351.71	0.760	0.220	0.814	1.264	1.061	1.875
351.73	0.817	0.169	0.852	1.188	1.032	1.940
351.65	0.864	0.119	0.892	1.129	1.025	2.016
351.79	0.922	0.064	0.940	1.086	1.007	2.069
351.7	0.952	0.031	0.970	1.047	1.010	2.143

##### 4.3.1.2. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w IL1

**Πίνακας 4.10** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 10% w/w σε πίεση 1013.3mbar

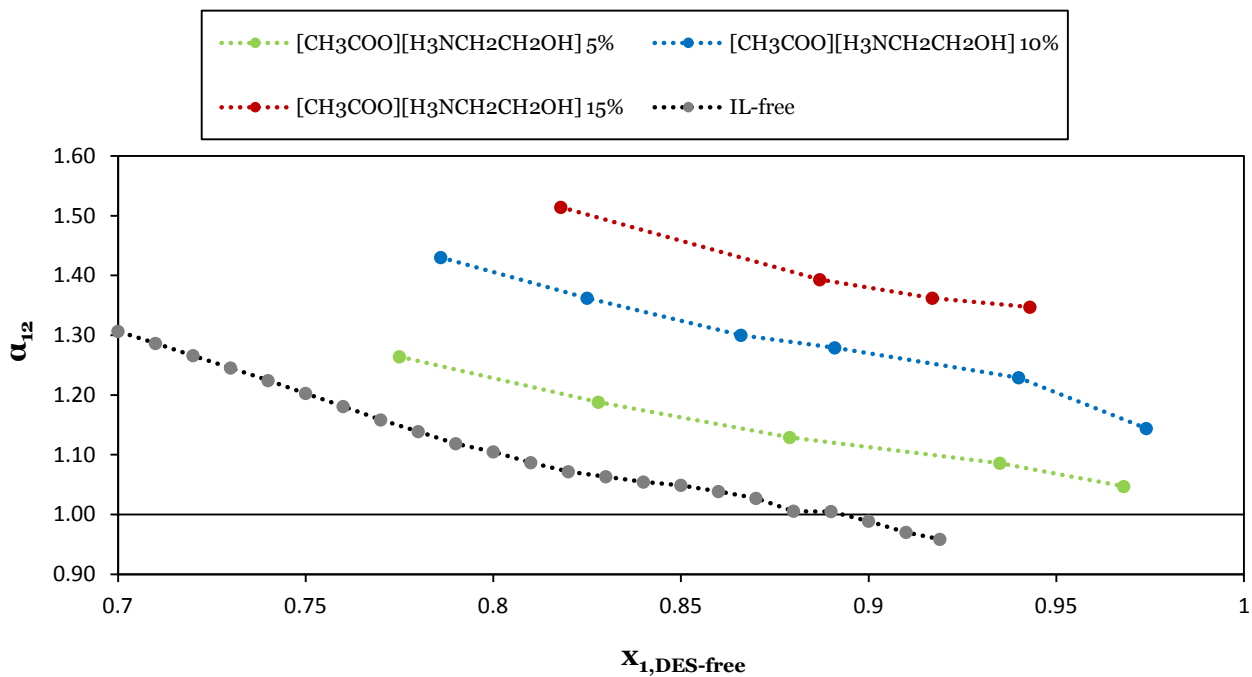
T(K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
351.75	0.757	0.206	0.840	1.430	1.097	1.719
352.13	0.793	0.168	0.865	1.362	1.063	1.751
352.01	0.833	0.129	0.894	1.300	1.051	1.799
352.11	0.854	0.105	0.913	1.279	1.043	1.806
351.89	0.899	0.058	0.950	1.229	1.039	1.895
351.9	0.933	0.025	0.977	1.144	1.030	2.021

##### 4.3.1.3. Αρχική περιεκτικότητα 15% w/w IL1

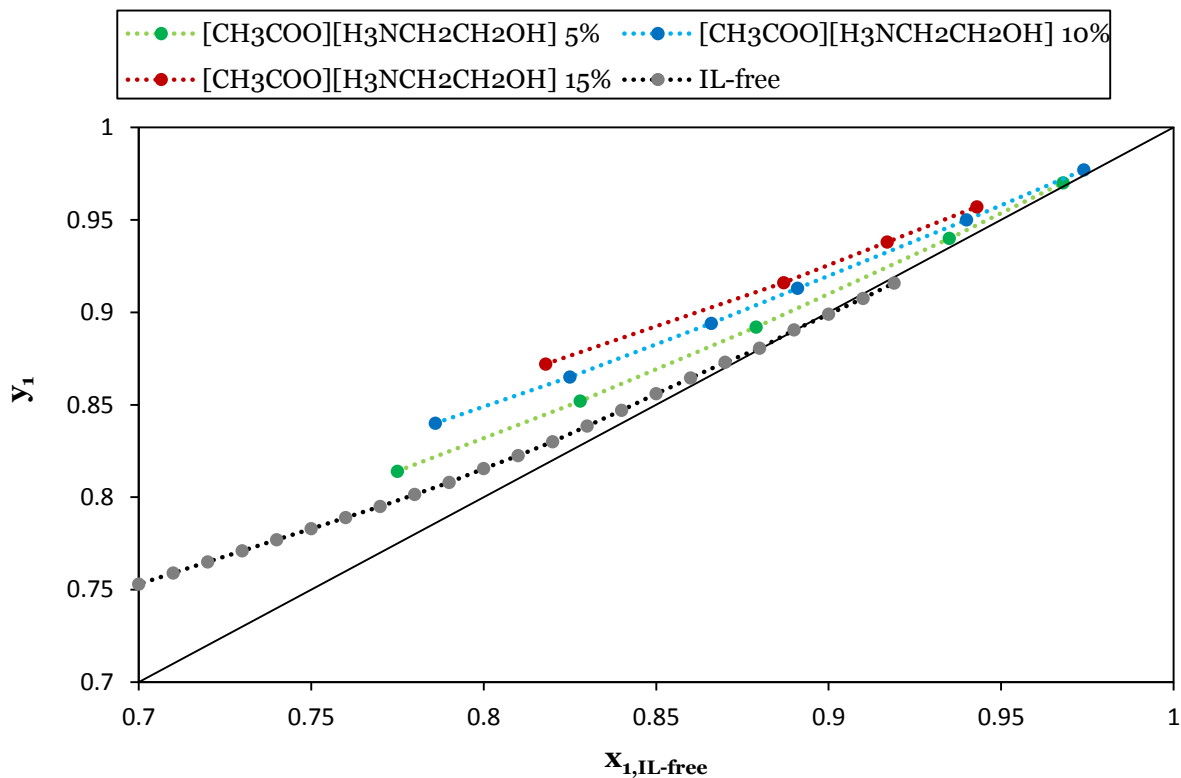
**Πίνακας 4.11** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 15% w/w σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
352.13	0.770	0.172	0.872	1.514	1.104	1.622
352.26	0.864	0.078	0.938	1.362	1.053	1.722
351.96	0.832	0.106	0.916	1.393	1.080	1.738
352.16	0.887	0.053	0.957	1.347	1.051	1.764

Ακολουθούν τα διαγράμματα 4.5 και 4.6 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του IL1 στο σύστημα αιθανόλη/νερό.



**Διάγραμμα 4.5** Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar



**Διάγραμμα 4.6** Διάγραμμα ισορροπίας  $y-x$  του συστήματος αιθανόλη/νερό/IL1 για 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w IL1 σε πίεση 1013.3 mbar

#### 4.3.2. IL2 : $[CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COO^-][H_3N^+CH_2CH_2OH]$

##### 4.3.2.1. Αρχική συγκέντρωση 5%w/w IL2

**Πίνακας 4.12** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 5% w/w σε πίεση 1013.3mbar σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
351.82	0.792	0.194	0.830	1.198	1.034	1.934
351.7	0.836	0.151	0.863	1.138	1.018	2.002
351.72	0.885	0.102	0.902	1.061	1.009	2.128
351.81	0.939	0.053	0.947	1.024	0.995	2.205
351.7	0.970	0.017	0.983	1.015	1.004	2.214

##### 4.3.2.2. Αρχική συγκέντρωση 10%w/w IL2

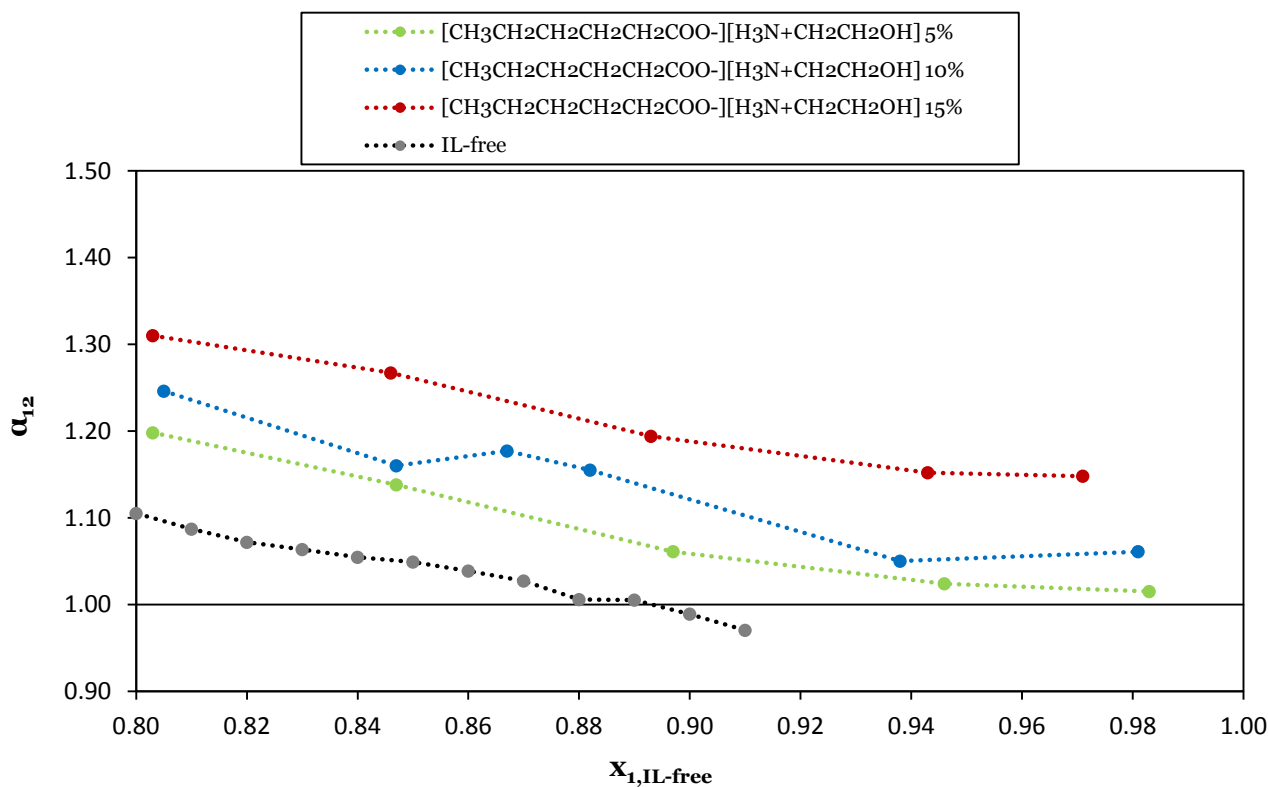
**Πίνακας 4.13** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 10% w/w σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
351.97	0.789	0.191	0.837	1.246	1.040	1.872
351.87	0.829	0.150	0.865	1.160	1.027	1.982
351.79	0.847	0.130	0.885	1.177	1.032	1.954
351.86	0.857	0.115	0.896	1.155	1.030	1.992
351.96	0.913	0.061	0.941	1.050	1.011	2.121
351.91	0.954	0.018	0.983	1.061	1.013	2.074

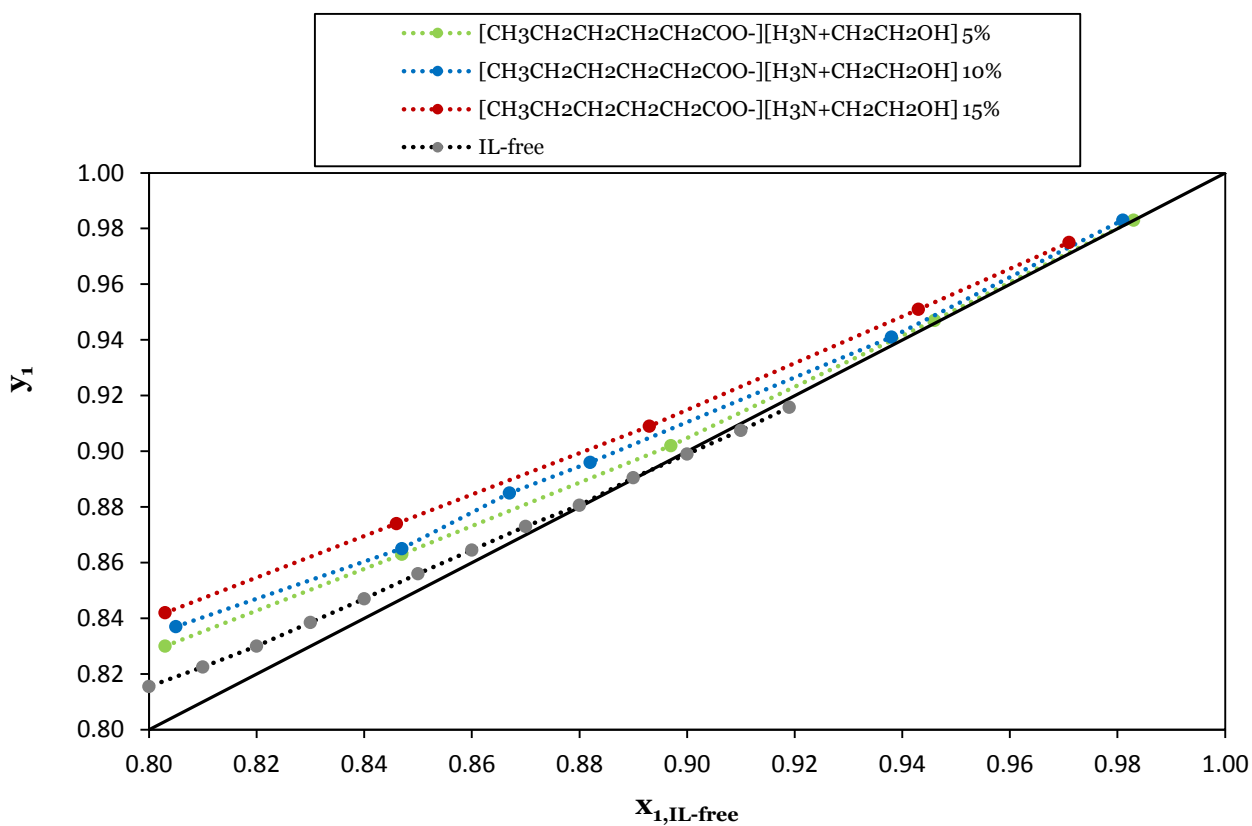
##### 4.3.2.3. Αρχική συγκέντρωση 15%w/w IL2

**Πίνακας 4.14** Γραμμομοριακά κλάσματα, σχετική πητικότητα και συντελεστές ενεργότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 15% w/w σε πίεση 1013.3mbar

T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	α <sub>12</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
352.13	0.770	0.189	0.842	1.310	1.066	1.822
352.2	0.809	0.148	0.874	1.267	1.050	1.850
352.25	0.856	0.102	0.909	1.194	1.031	1.934
352.2	0.903	0.054	0.951	1.152	1.024	1.970
352.06	0.930	0.028	0.975	1.148	1.025	1.949



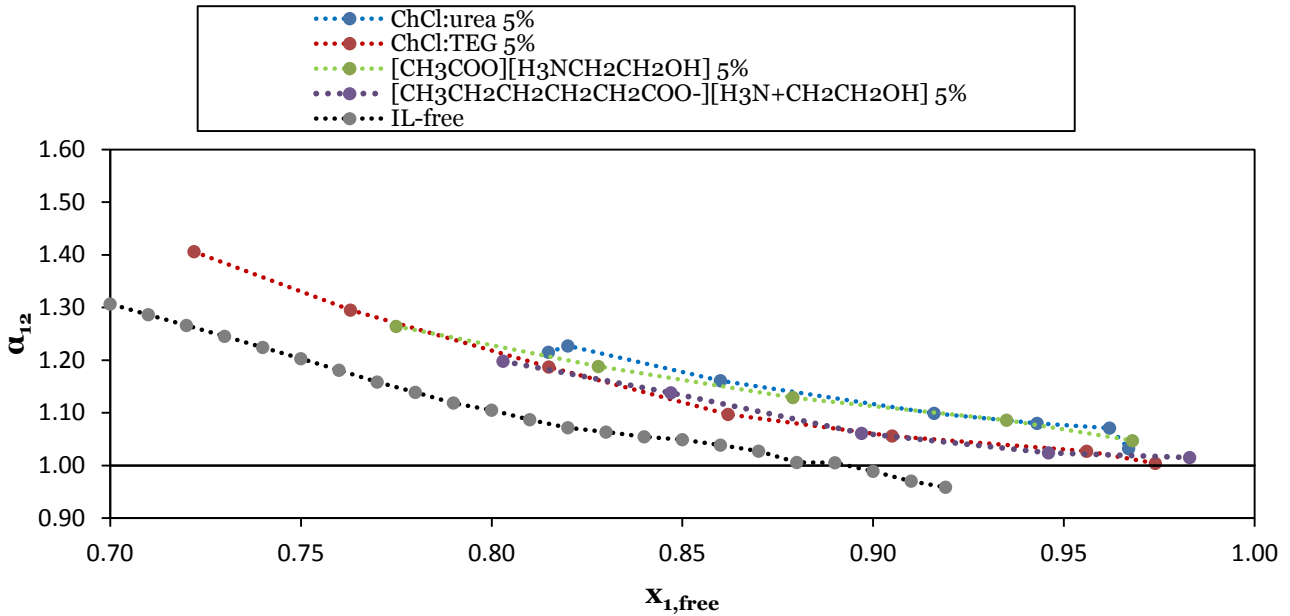
**Διάγραμμα 4.7** Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w σε πίεση 1013.3 mbar



**Διάγραμμα 4.8** Διάγραμμα ισορροπίας  $y/x$  του συστήματος αιθανόλη/νερό/IL2 για 5% w/w, 10%w/w και 15% w/w IL2 σε πίεση 1013.3 mbar

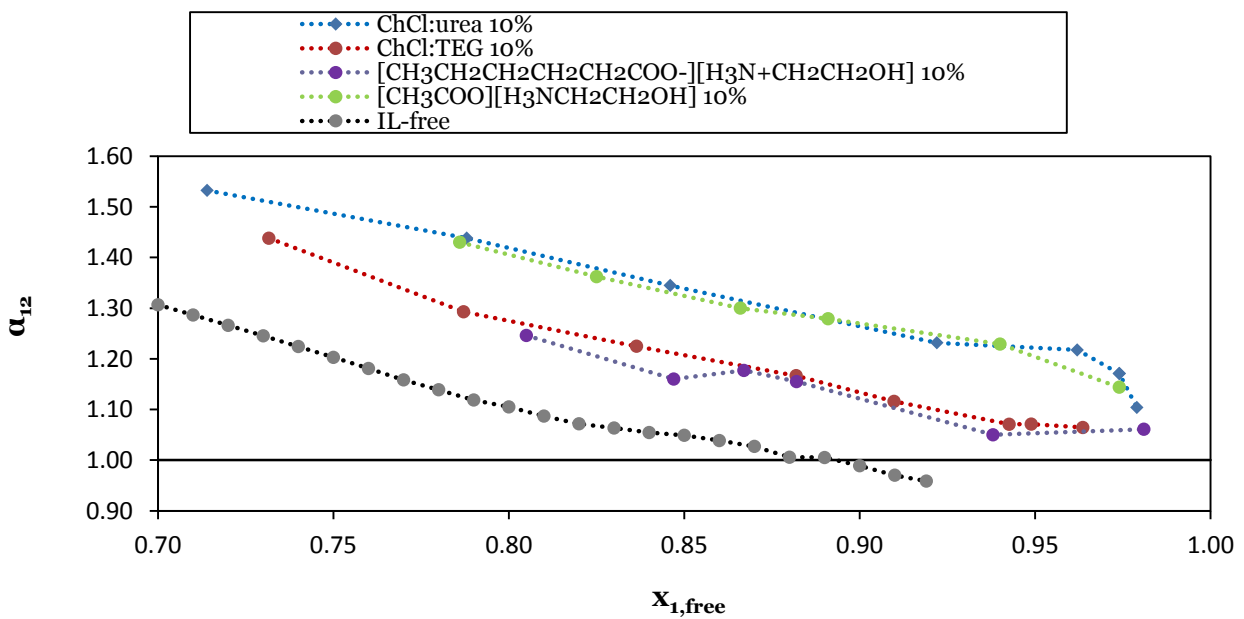
## 4.4. Σύγκριση της επίδρασης των διαλυτών στην ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό

### 4.4.1. Αρχική περιεκτικότητα διαλύτη 5% w/w



Διάγραμμα 4.9 Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτη 5% w/w σε πίεση 1013.3 mbar

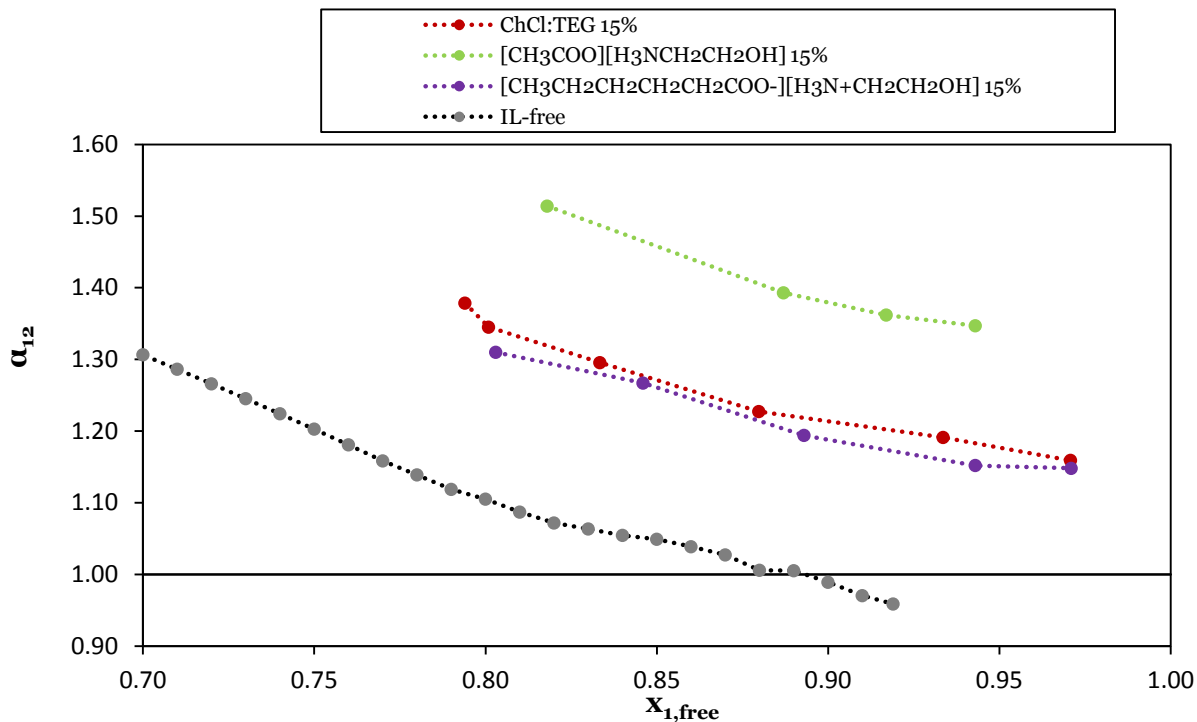
### 4.4.2. Αρχική περιεκτικότητα διαλύτη 10% w/w



Διάγραμμα 4.10 Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτη 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar



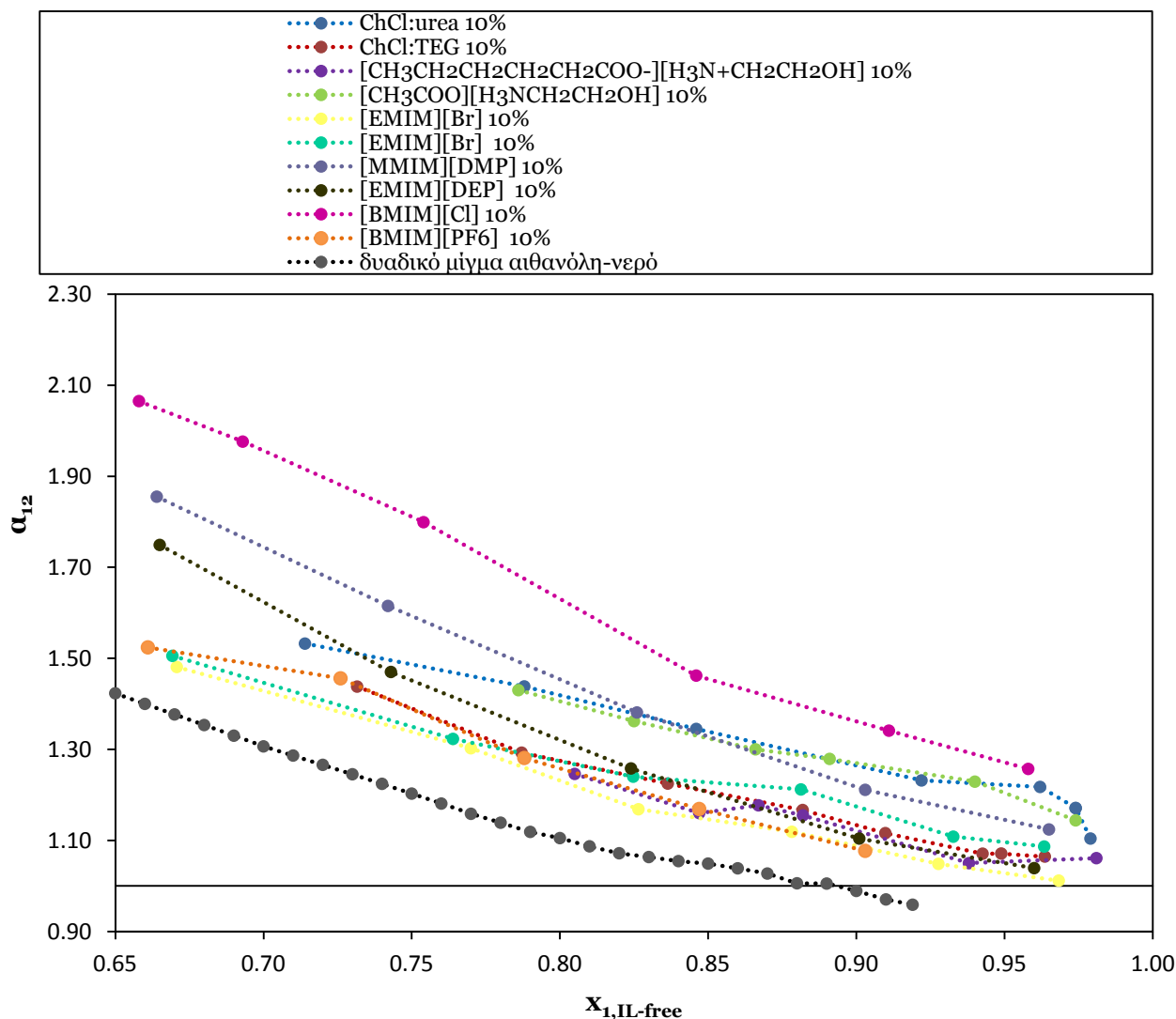
#### 4.4.3. Αρχική περιεκτικότητα διαλύτη 15% w/w



**Διάγραμμα 4.11** Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης 10% w/w σε πίεση 1013.3 mbar

Από τα διαγράμματα 4.9 και 4.10 συμπεραίνουμε ότι το DES1 έχει την μεγαλύτερη επίδραση στο σύστημα αιθανόλη/νερό. Πολύ κοντά με το DES1 βρίσκεται και το IL1 ενώ στο διάγραμμα 4.11 που δεν υπάρχει DES1 για σύγκριση παρατηρείται μια σαφής υπεροχή του IL1 έναντι των άλλων δύο διαλυτών. Αξίζει επίσης να σημειωθεί η τάση των τεσσάρων διαλυτών να σχηματίζουν δύο διακριτές «ομάδες», όπως φαίνεται και το διάγραμμα 4.10. Το DES1 με το IL1 εμφανίζουν κοινή συμπεριφορά όπως και το IL2 με το DES2.

#### 4.5. Σύγκριση με διαλύτες από τη βιβλιογραφία



**Διάγραμμα 4.12** Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας για το σύστημα αιθανόλη/νερό/διαλύτης 10% σε πίεση 1013.3 mbar (1)

Στο διάγραμμα 4.12 παρατηρείται η υπεροχή του ιοντικού υγρού [BMIM][Cl] έναντι των υπόλοιπων διαλυτών, όσον αφορά την επίδραση τους στην ισορροπία φάσεων του συστήματος αιθανόλη/νερό. Μετά το [BMIM][Cl] ακολουθεί το [MMIM][DMP] και πολύ κοντά το DES1 ChCl:urea με το IL1. Οι υπόλοιποι διαλύτες έχουν ελαφρώς χειρότερη συμπεριφορά από τους προαναφερθέντες.

Τα συμπεράσματα αυτά είναι αρκετά ενθαρρυντικά καθώς το DES1 και το IL1 θεωρούνται βιοαποικοδομήσιμοι διαλύτες και εμφανίζουν παρόμοια ή ακόμα και καλύτερη διαχωριστική ικανότητα από πολλούς άλλους μη βιοαποικοδομήσιμους διαλύτες. Το γεγονός αυτό ενθαρρύνει τη δοκιμή τους και σε μεγαλύτερης κλίμακας διεργασίες και ενισχύει ακόμα περισσότερο τη χρήση των ιοντικών υγρών τρίτης γενιάς ως διαλύτες σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας.

## **Βιβλιογραφία**

1. **J. Zhao, C.-C. Dong, C.-X. Li, H. Meng, Z.-H. Wang** Fluid Phase Equilibria, 242 (2006) 147-153.

## **Κεφάλαιο 5**

### **Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας συστήματος αιθανόλης – νερού παρουσία διαλύτη**

Στην ενότητα αυτή επιχειρείται θερμοδυναμική μοντελοποίηση του τριαδικού συστήματος αιθανόλης/νερού/διαλύτη με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου τοπικής σύστασης UNIQUAC. 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 διαλύτη.

## 5.1. Εισαγωγή

Το 1964 ο Wilson πρότεινε ότι για δεδομένο δυαδικό διάλυμα υπάρχουν 2 είδη «κυττάρων» :

- ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1, και
- ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2.

Εξαιτίας των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις, που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση. Η έννοια των τοπικών συστάσεων έφερε επανάσταση στην όλη διαδικασία ανάπτυξης εκφράσεων για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και συνεπώς για το συντελεστή ενεργότητας.

Οι Abrams και Prausnitz (1975) συνδύασαν την quasi – chemical θεωρία του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων και ανέπτυξαν την έκφραση UNiversal QUasi-Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (1). Η εξίσωση που προκύπτει λαμβάνει υπόψη της, προσεγγιστικά, και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων που λαμβάνονται από τα δεδομένα των καθαρών ουσιών. Για ένα πολυσυστατικό μίγμα ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_i$  δίνεται από τη σχέση :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R$$

όπου  $\gamma_i^c$  είναι το συνδυαστικό (combinatorial) τμήμα, που αντανakλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και δίνεται από τη σχέση:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$$

ενώ  $\gamma_i^R$  είναι το υπολειμματικό (residual) τμήμα, που αντανakλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος και δίνεται από την :

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln \left( \sum \Theta_j \tau_{ij} \right) + q_i - q_i \sum \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum \Theta_k \tau_{kj}}$$

όπου  $\Theta_i$  και  $\Phi_i$  είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}$$

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

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$r_i = \sum v_k R_k \quad q_i = \sum v_k Q_k$$

όπου z: αριθμός σύνταξης

$u_{ij}$  : ενεργειακές παράμετροι

q & r : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi

$v_k$  : αριθμός των ομάδων τύπου k στο μόριο

Έτσι, για ένα δυαδικό μίγμα ισχύει η σχέση :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\Theta_1}{\Phi_1} + \Phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln (\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) + q_1 \Theta_2 \left( \frac{\tau_{21}}{\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12}} \right)$$

Με κυκλική εναλλαγή των δεικτών προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση για το  $\ln \gamma_2$ .

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης παρέχουν καλή περιγραφή των δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού ενώ οι παράμετροι μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες της θερμοκρασίας για διαστήματα θερμοκρασιών μετρίου εύρους, περίπου 30-40°C, χωρίς σημαντική απώλεια ακρίβειας των τιμών των  $\gamma$  που προκύπτουν. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό για υπολογισμούς αποστακτικών στηλών. Για την ακρίβεια οι παράμετροι είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας, όμως η παραδοχή της ανεξαρτησίας δίνει καλά αποτελέσματα. Ας σημειωθεί ότι οι συντελεστές ενεργότητας που υπολογίζονται δεν είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας, καθώς για τον υπολογισμό τους οι παράμετροι διαιρούνται δια του όρου (RT).

### 5.1.1. Πρόρρηση πολυσυστατικής ισορροπίας φάσεων

Παρότι οι βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούν πολυσυστατικά δεδομένα, η βιβλιογραφία δίνει κατά 90% δεδομένα για δυαδικά συστήματα. Όμως ένα πλεονέκτημα των μοντέλων τοπικής σύστασης είναι η ικανότητά τους να προλέγουν την πολυσυστατική ισορροπία ατμού-υγρού από δυαδικά δεδομένα.

Οι δυαδικές παράμετροι στις εκφράσεις για τους συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται με ανάλυση παλινδρόμησης των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μια υπορουτίνα, γραμμένη σε FORTRAN, η οποία μεταβάλλει τις τιμές των παραμέτρων, έως ότου ελαχιστοποιηθεί η τιμή της αντικειμενικής συνάρτησης :

$$OF = \sum_i \frac{Y_{i\text{exp}} - Y_{i\text{cal}}}{Y_{i\text{exp}}} * 100 + \sum_i \frac{\alpha_{i\text{exp}} - \alpha_{i\text{calc}}}{\alpha_{i\text{exp}}} * 100$$

ενώ η υπολογισμένη τιμή της σχετικής πτητικότητας προσεγγίζεται από τη σχέση :

$$\alpha_{12}^{\text{calc}} = \frac{\gamma_{1,i}^{\text{calc}} p_1^s(T_1)}{\gamma_{2,i}^{\text{calc}} p_2^s(T_2)}$$

Η εξίσωση UNIQUAC είναι μια υποπερίπτωση του μοντέλου UNIFAC αν θεωρηθεί κάθε συστατικό ως ξεχωριστή ομάδα. Το μοντέλο συντελεστών ενεργότητας UNIQUAC παρέχει στον μηχανικό απαραίτητες πληροφορίες για τον υπολογισμό δεδομένων ισορροπίας φάσεων ατμού υγρού. Λόγω της θεωρητικής της βάσης, η UNIQUAC μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα μεγάλο εύρος μιγμάτων και χρειάζεται μόνο

παραμέτρους αλληλεπίδρασης συστατικών από δυαδικά μίγματα (2). Στην παρούσα εργασία οι παράμετροι βρέθηκαν από προσαρμογή των εξισώσεων των μοντέλων πάνω στα πειραματικά δεδομένα τριαδικών μιγμάτων αιθανόλης/νερού/συνδιαλύτη για όλες τις συγκεντρώσεις.

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. (3)

**Πίνακας 5.1** Παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται από πίνακες της UNIQUAC

	<b>αιθανόλη</b>	<b>νερό</b>
q	1.972	1.4
r	2.1055	0.92

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης που υπολογίζονται μέσω της ελαχιστοποίησης της παραπάνω αντικειμενικής συνάρτησης, χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης στην ατμώδη φάση. Με τον τρόπο αυτό εξετάζεται κατά πόσο το μοντέλο είναι δυνατό να προσεγγίσει με ικανοποιητικό τρόπο τις πειραματικές τιμές. Για τον υπολογισμό αυτόν χρησιμοποιείται η μεθοδολογία γ-φ για το σημείο φυσαλίδας:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p F_1}$$

$$\frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p F_1} + \frac{x_2 \gamma_2 p_2^s}{p F_2} = 1$$

Ο υπολογισμός της τάσης ατμών γίνεται με την εξίσωση Antoine :

$$\ln p^s = A - \frac{B}{C+T}$$

όπου:

$p^s$  : τάση ατμών σε mm Hg

T: θερμοκρασία σημείου φυσαλίδας σε K

Για όλους τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ισχύει η ίδια μέθοδος:

Για κάθε πειραματικό σημείο παρασκευάστηκε διάλυμα τροφοδοσίας του κελιού ισορροπίας με δεδομένο κλάσμα μάζας ιοντικού υγρού π.χ. 5% w/w. Όμως κάθε σημείο αρχικής συγκέντρωσης ιοντικού υγρού διέφερε στη συγκέντρωση ισορροπίας ιοντικού υγρού τόσο με την αρχική όσο και μεταξύ των υπολοίπων της ίδιας αρχικής συγκέντρωσης. Για παράδειγμα, τα σημεία που φτιάχτηκαν για DES1 5% w/w δεν είχαν όλα  $w_3 = 0.05$  ακριβώς, ενώ και μεταξύ τους υπήρχαν διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση του ιοντικού υγρού. Για να υπάρχει ομοιομορφία στις παρακάτω καμπύλες επιλέγεται σταθερό κλάσμα μάζας ιοντικού υγρού σε όλο το εύρος των αναλογιών αιθανόλης/νερού.

Στη συνέχεια κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $\alpha_{12-X_{1,des}/IL-free}$  που προκύπτουν από τα μοντέλα μαζί με τα πειραματικά σημεία κάθε κατηγορίας. Επειδή οι καμπύλες

αναφέρονται σε μέσες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού, δε θα διέρχονται από τα πειραματικά σημεία. Τα διαγράμματα γίνονται για μια "μέση" εικόνα των αποτελεσμάτων της μοντελοποίησης.

## 5.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης

### 5.2.1. DES1 ChCl:urea

Αρχικά υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων επιφάνειας και όγκου από πίνακες της UNIQUAC.

**Πίνακας 5.2** παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το DES1

Παράμετρος	DES1
q	9.12
r	9.9224

Για την ανάλυση παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκαν 15 πειραματικές τιμές άρα συνολικά 30 σημεία, καθώς στον κώδικα διαβάζονται ξεχωριστά τα σημεία συντελεστών ενεργότητας αιθανόλης και νερού και ξεχωριστά οι σχετικές πτητικότητες.

Οι συντελεστές που προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

**Πίνακας 5.3** Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/DES1

$\frac{\Delta U_{12}}{R}$	$\frac{\Delta U_{21}}{R}$	$\frac{\Delta U_{13}}{R}$	$\frac{\Delta U_{31}}{R}$	$\frac{\Delta U_{23}}{R}$	$\frac{\Delta U_{32}}{R}$
-39.14	216.27	-4700.32	2000	-4954.7952	168.2784

Με τη χρήση των παραπάνω παραμέτρων προχωράμε στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Στον πίνακα 5.4 παρατίθενται τα αποτελέσματα. Η θερμοκρασία βρασμού  $T_{calc}$  καθώς και το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης στην ατμώδη φάση υπολογίστηκαν από το ίδιο το μοντέλο ενώ η σχετική πτητικότητα της αιθανόλης  $\alpha_{12,calc}$  υπολογίστηκε ως εξής:

$$\alpha_{12,calc} = \frac{\frac{y_{1,calc}}{x_{1,des-free}}}{1 - y_{1,calc}} \cdot \frac{1 - x_{1,des-free}}{1}$$



**Πίνακας 5.4** Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC

$T_{exp}$	$T_{calc}$	$\Delta T$	$y_{1exp}$	$y_{1calc}$	$\Delta y_1\%$	$\alpha_{12,exp}$	$\alpha_{12,calc}$	$\Delta \alpha_{12}\%$
351.6	351.74	0.14	0.843	0.842	0.086	1.215	1.208	0.54
351.76	351.76	0	0.848	0.847	0.130	1.230	1.219	0.85
351.69	351.67	0.02	0.865	0.865	0.012	1.149	1.150	0.09
351.68	351.77	0.09	0.877	0.878	0.137	1.165	1.178	1.12
351.58	351.74	0.16	0.923	0.923	0.011	1.096	1.094	0.14
351.75	351.77	0.02	0.947	0.947	0.032	1.070	1.064	0.59
351.83	351.79	0.04	0.957	0.958	0.073	1.034	1.052	1.73
351.88	351.81	0.07	0.968	0.968	0.010	1.042	1.039	0.32
351.95	351.9	0.05	0.975	0.976	0.086	1.030	1.067	3.58
352.02	352.2	0.18	0.793	0.796	0.391	1.536	1.565	1.92
351.83	352.14	0.31	0.842	0.842	0.024	1.434	1.432	0.15
351.47	352.12	0.65	0.881	0.880	0.114	1.347	1.334	0.95
351.98	352.13	0.15	0.935	0.934	0.064	1.224	1.212	0.98
351.62	352.27	0.65	0.978	0.977	0.045	1.169	1.146	1.99
352.03	352.28	0.25	0.981	0.982	0.051	1.129	1.161	2.76

**Πίνακας 5.5** Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης

	$\Delta T$	$\Delta y_1\%$	$\Delta \alpha_{12}\%$
μέσος όρος	0.185	0.084	1.18

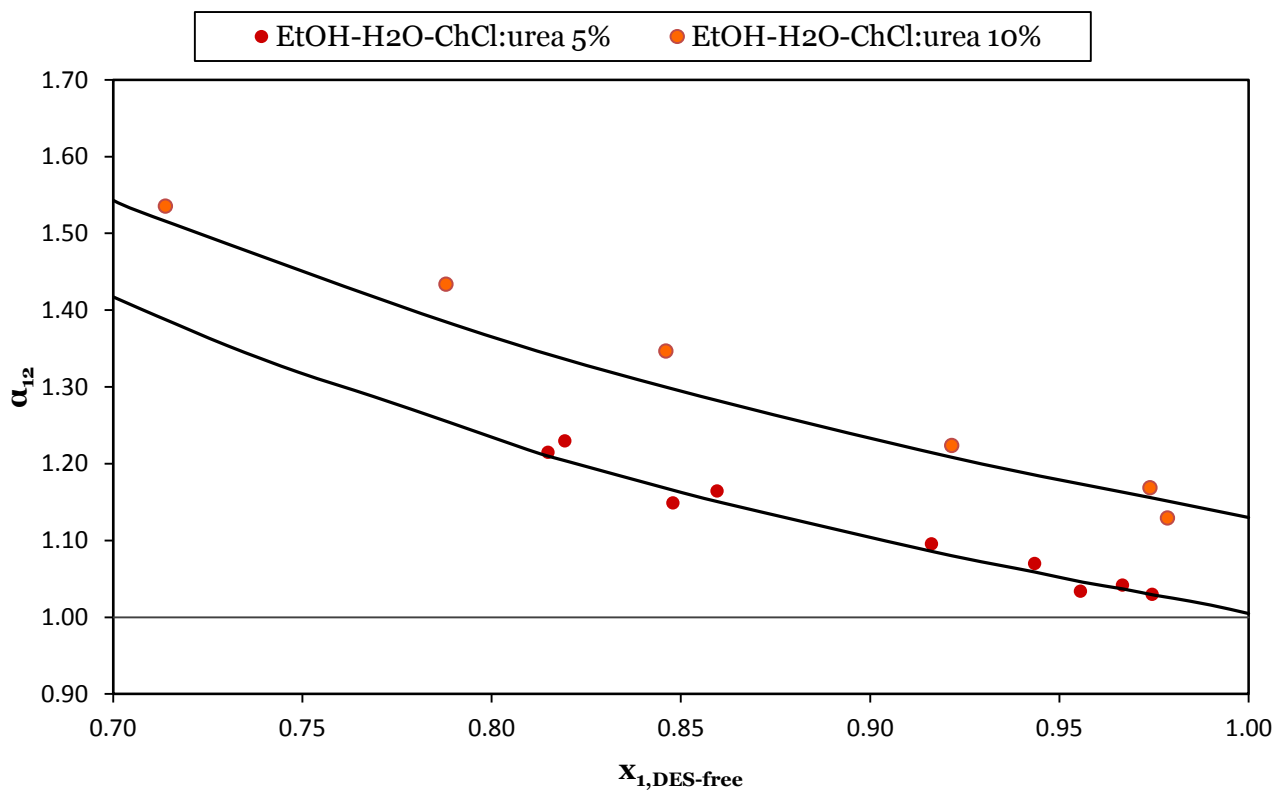
όπου

$$\text{Απόλυτο σφάλμα : } \Delta X = X_{exp} - X_{calc}$$

$$\text{Σχετικό σφάλμα : } \% \Delta X = \frac{X_{exp} - X_{calc}}{X_{exp}}$$

$$\text{Μέσο σφάλμα : } \Delta X_{av} = \frac{1}{n} \sum |\Delta X|$$

$$\% \Delta X_{av} = \frac{1}{n} \sum |\% \Delta X|$$



**Διάγραμμα 5.1** Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-DES1 5% & 10% σε πίεση 1013.3mbar

Η πρόβλεψη μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική παρότι παρατηρείται μια μικρή υποεκτίμηση των πειραματικών μεγεθών στη μεγαλύτερη συγκέντρωση DES1. Το μοντέλο επιβεβαιώνει τη συμπεριφορά των πειραματικών σημείων: η χρήση συνδιαλύτη DES1 10% w/w έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση του αζεότροπου σε αντίθεση με το DES1 5% w/w, όπου το αζεότροπο μεταφέρεται σε μεγαλύτερες αναλογίες αιθανόλης στο μίγμα.

### 5.2.2. DES2 ChCl:TEG

Υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων επιφάνειας και όγκου από πίνακες της UNIQUAC.

**Πίνακας 5.6** παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το DES2

Παράμετρος	DES2
q	19.688
r	22.4412

Για την ανάλυση παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκαν 21 πειραματικές τιμές άρα συνολικά 42 σημεία ενώ οι συντελεστές που προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης παρουσιάζονται στον πίνακα 5.7.

**Πίνακας 5.7** Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/DES2

$\frac{\Delta U_{12}}{R}$	$\frac{\Delta U_{21}}{R}$	$\frac{\Delta U_{13}}{R}$	$\frac{\Delta U_{31}}{R}$	$\frac{\Delta U_{23}}{R}$	$\frac{\Delta U_{32}}{R}$
-39.14	216.27	124.57	-274.96	148.10	-350.08

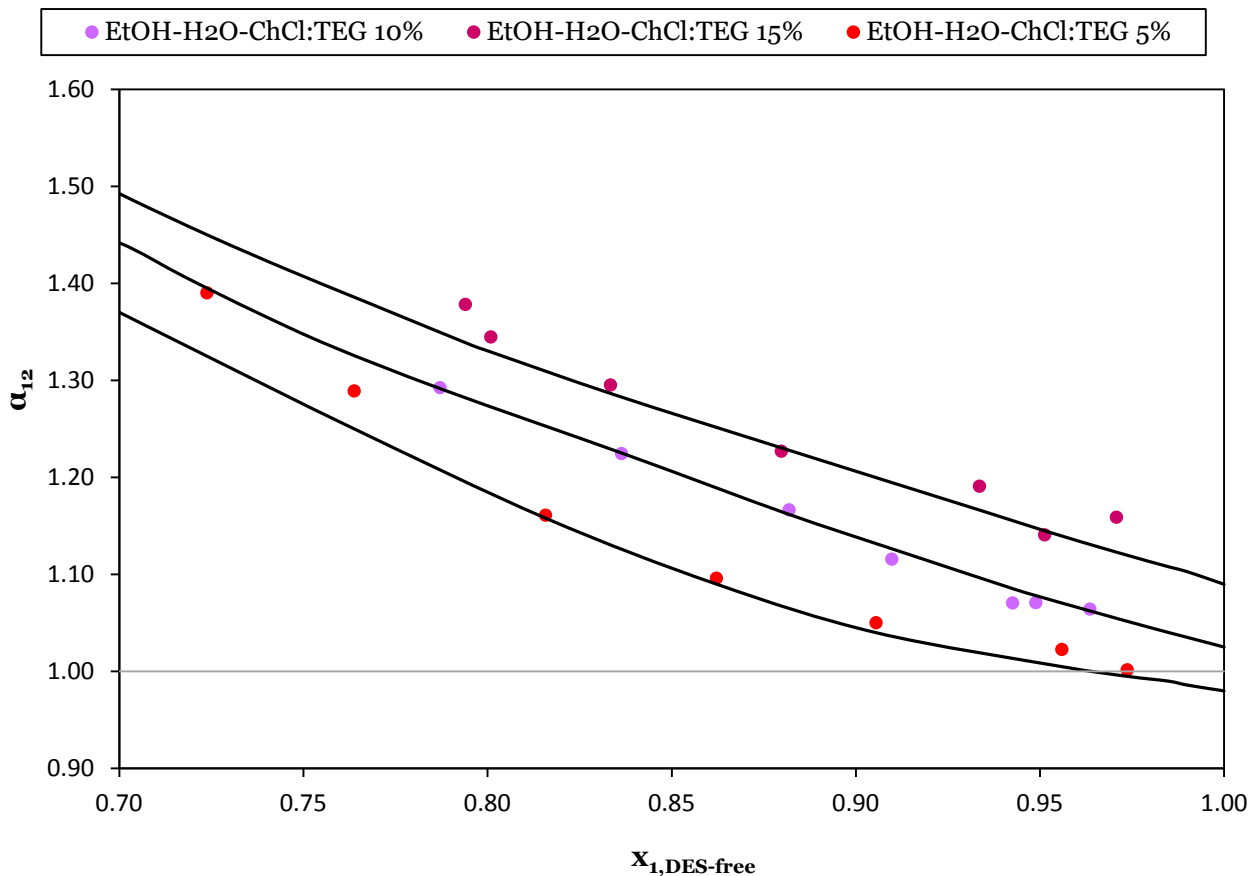
Με τη χρήση των παραπάνω παραμέτρων προχωράμε στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στον πίνακα 5.8 παρατίθενται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας 5.8** Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμόδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC

$T_{exp}$	$T_{calc}$	$\Delta T$	$y_{1exp}$	$y_{1calc}$	$\Delta y_1\%$	$\alpha_{12,exp}$	$\alpha_{12,calc}$	$\Delta \alpha_{12}\%$
351.88	351.99	0.11	0.785	0.775	1.248	1.407	1.329	5.553
351.83	351.86	0.03	0.807	0.802	0.632	1.298	1.257	3.190
351.80	351.85	0.05	0.839	0.841	0.191	1.182	1.196	1.196
351.76	351.7	0.06	0.873	0.875	0.218	1.096	1.115	1.740
351.73	351.69	0.04	0.910	0.910	0.000	1.066	1.066	0.000
351.78	351.73	0.05	0.957	0.956	0.073	1.029	1.011	1.674
351.86	351.76	0.1	0.974	0.974	0.003	1.003	1.004	0.115
352.07	352.26	0.19	0.827	0.827	0.036	1.291	1.289	0.209
352.03	352.31	0.28	0.862	0.863	0.128	1.221	1.232	0.932
351.90	352.01	0.11	0.897	0.895	0.190	1.163	1.142	1.810
352.03	352.26	0.23	0.918	0.920	0.251	1.105	1.139	3.144
351.80	352.27	0.47	0.946	0.948	0.169	1.069	1.104	3.228
351.86	352.03	0.17	0.952	0.952	0.032	1.074	1.067	0.652
352.13	352.29	0.16	0.966	0.966	0.031	1.071	1.081	0.922
352.28	352.02	0.26	0.841	0.839	0.297	1.378	1.353	1.841
351.90	352.67	0.77	0.844	0.841	0.379	1.346	1.314	2.382
352.28	352.94	0.66	0.866	0.867	0.058	1.288	1.293	0.432
352.13	352.88	0.75	0.900	0.900	0.011	1.234	1.233	0.111
352.18	352.03	0.15	0.944	0.944	0.042	1.190	1.181	0.751
352.25	352.87	0.62	0.957	0.957	0.042	1.138	1.149	0.981
352.20	352.88	0.68	0.975	0.974	0.113	1.181	1.130	4.323

**Πίνακας 5.9** Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης

	$\Delta T$	$\Delta y_1\%$	$\Delta \alpha_{12}\%$
μέσος όρος	0.28	0.197	1.676



**Διάγραμμα 5.2** Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-DES2 5%, 10% & 15% σε πίεση 1013.3mbar

Η πρόβλεψη κρίνεται ικανοποιητική, καθώς τα σφάλματα σε σχέση με τις πειραματικές τιμές είναι αρκετά μικρά. Καλύτερη προσαρμογή παρατηρείται στη μεσαία συγκέντρωση (10% w/w DES2) ενώ τόσο στο 5%w/w όσο και στο 15% w/w DES2 παρατηρείται υποεκτίμηση στις μικρές συγκεντρώσεις αιθανόλης ενώ για 15% w/w DES2 «χάνονται» και κάποια σημεία στις μεγάλες συγκεντρώσεις αιθανόλης. Σε γενικές γραμμές, το μοντέλο επιβεβαιώνει τα πειραματικά αποτελέσματα. Το αζεότροπο δεν «σπάει» με προσθήκη 5% w/w DES2, φαίνεται να εξαλείφεται όμως με προσθήκη 10% w/w DES2.

### 5.2.3. IL1 [CH<sub>3</sub>COO-]/[NH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]

Υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων επιφάνειας και όγκου από πίνακες της UNIQUAC.

**Πίνακας 5.10** παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το IL1

Παράμετρος	IL1
q	4.432
r	4.776

Για την ανάλυση παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκαν 15 πειραματικές τιμές άρα συνολικά 30 σημεία ενώ οι συντελεστές που προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.11** Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/IL1

$\Delta U_{12}$	$\Delta U_{21}$	$\Delta U_{13}$	$\Delta U_{31}$	$\Delta U_{23}$	$\Delta U_{32}$
R	R	R	R	R	R
-39.14	216.27	165.22	-57.20	-43.31	-207.64

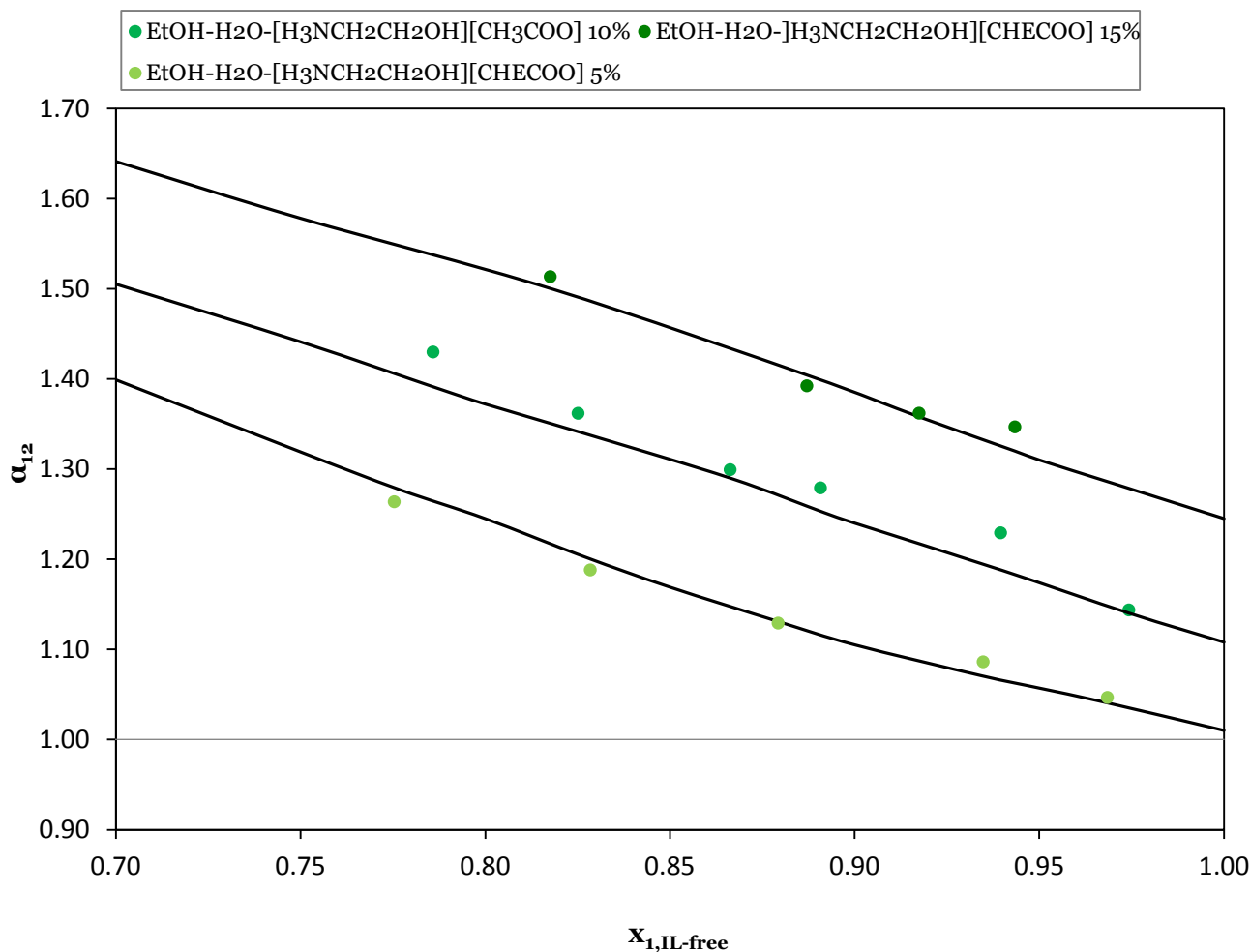
Με τη χρήση των παραπάνω παραμέτρων προχωράμε στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας 5.12** Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC

T <sub>exp</sub>	T <sub>calc</sub>	ΔT	y <sub>1exp</sub>	y <sub>1calc</sub>	Δy <sub>1</sub> %	α <sub>12,exp</sub>	α <sub>12,calc</sub>	Δα <sub>12</sub> %
351.71	352.04	0.330	0.814	0.818	0.574	1.264	1.304	3.155
351.73	351.83	0.100	0.852	0.851	0.130	1.188	1.178	0.869
351.65	351.87	0.220	0.892	0.891	0.027	1.129	1.127	0.249
351.79	351.82	0.030	0.940	0.938	0.203	1.086	1.051	3.259
351.7	351.94	0.240	0.970	0.969	0.047	1.047	1.031	1.520
351.75	352.38	0.630	0.840	0.838	0.186	1.430	1.414	1.150
352.13	352.38	0.250	0.865	0.865	0.008	1.362	1.361	0.056
352.01	352.34	0.330	0.894	0.893	0.107	1.300	1.286	1.003
352.11	352.41	0.300	0.913	0.912	0.038	1.279	1.274	0.428
351.89	352.47	0.580	0.950	0.950	0.050	1.229	1.217	0.988
351.9	352.52	0.620	0.977	0.978	0.036	1.144	1.162	1.604
352.13	352.79	0.660	0.872	0.872	0.006	1.514	1.513	0.048
352.26	352.79	0.530	0.938	0.938	0.050	1.362	1.351	0.802
351.96	352.86	0.900	0.916	0.918	0.201	1.393	1.427	2.455
352.16	352.86	0.700	0.957	0.957	0.029	1.347	1.338	0.684

**Πίνακας 5.13** Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης

	$\Delta T$	$\Delta y_1\%$	$\Delta \alpha_{12}\%$
μέσος όρος	0.428	0.113	1.218



**Διάγραμμα 5.3** Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-IL1 5%, 10% & 15% σε πίεση 1013.3mbar

Παρότι τα σφάλματα του γραμμομοριακού κλάσματος και της σχετικής πτητικότητας είναι αρκετά μικρά παρατηρείται μεγάλο σφάλμα στις θερμοκρασίες βρασμού. Γενικά όμως η μοντελοποίηση κρίνεται επιτυχής καθώς οι υπολογισμένες καμπύλες πλησιάζουν αρκετά τα πειραματικά σημεία ενώ, δεδομένης της μικρής ακρίβειας που υπάρχει σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις αιθανόλης, φαίνεται πως το αζεότροπο μετατοπίζεται σε πολύ μεγάλη αναλογία και σχεδόν εξαφανίζεται για 5% w/w IL1 ενώ παύει να υφίσταται με βεβαιότητα για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

5.2.4. IL2 [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-][H<sub>3</sub>N+CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]

Υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων επιφάνειας και όγκου από πίνακες της UNIQUAC.

**Πίνακας 5.14** παράμετροι επιφάνειας και όγκου για το IL2

Παράμετρος	IL2
q	6.5920
r	7.4736

Για την ανάλυση παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκαν 16 πειραματικές τιμές άρα συνολικά 32 σημεία ενώ οι συντελεστές που προέκυψαν από την ανάλυση παλινδρόμησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.15** Συντελεστές αλληλεπίδρασης για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη/νερό/IL2

$\frac{\Delta U_{12}}{R}$	$\frac{\Delta U_{21}}{R}$	$\frac{\Delta U_{13}}{R}$	$\frac{\Delta U_{31}}{R}$	$\frac{\Delta U_{23}}{R}$	$\frac{\Delta U_{32}}{R}$
-39.14	216.27	297.76	-281.81	760.39	-432.97

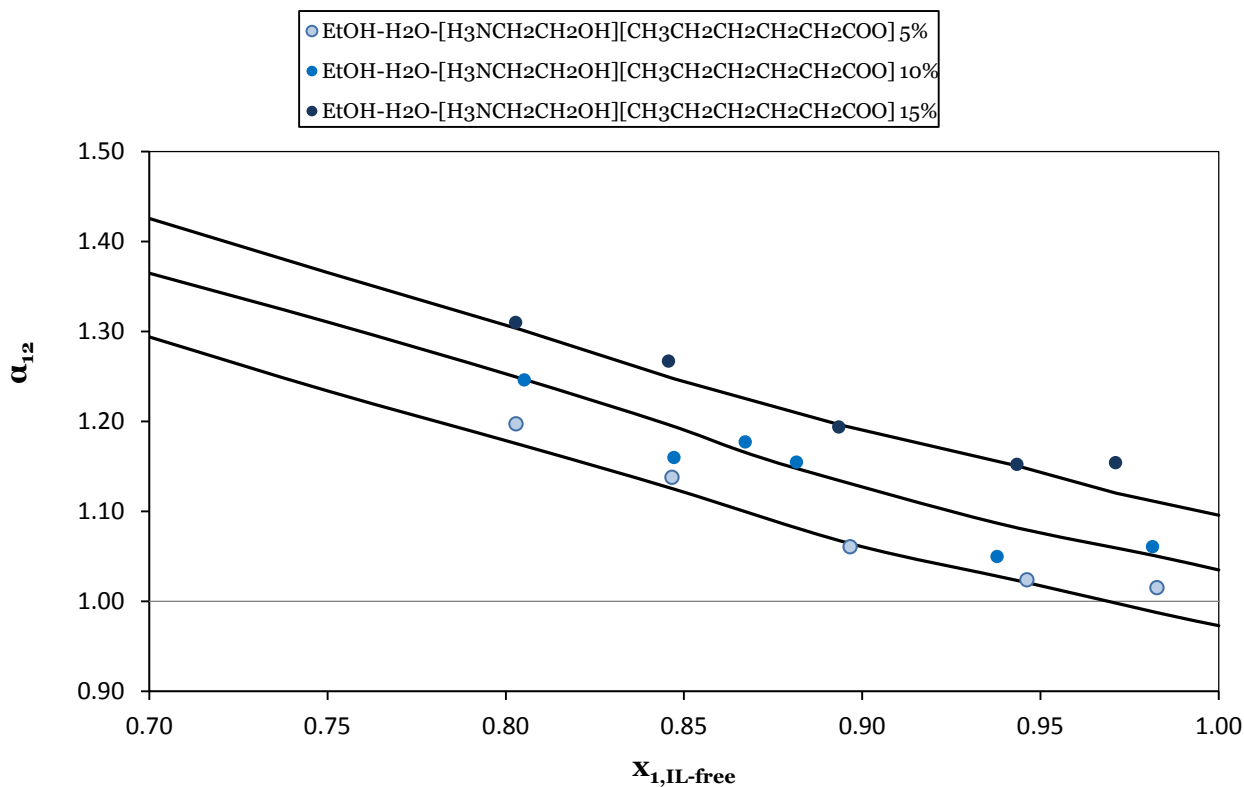
Με τη χρήση των παραπάνω παραμέτρων προχωράμε στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας 5.16** Υπολογισμένα μεγέθη θερμοκρασίας βρασμού, γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης σε πίεση 1013.3mbar με χρήση του μοντέλου UNIQUAC

T <sub>exp</sub>	T <sub>calc</sub>	ΔT	y <sub>1exp</sub>	y <sub>1calc</sub>	Δy <sub>1</sub> %	α <sub>12,exp</sub>	α <sub>12,calc</sub>	Δα <sub>12</sub> %
351.82	351.99	0.17	0.830	0.830	0.019	1.198	1.196	0.112
351.7	351.89	0.19	0.863	0.862	0.059	1.138	1.133	0.425
351.72	351.87	0.15	0.902	0.903	0.101	1.061	1.072	1.042
351.81	351.72	0.09	0.947	0.946	0.121	1.024	1.001	2.254
351.7	351.95	0.25	0.983	0.983	0.050	1.015	0.986	2.867
351.97	352.24	0.27	0.837	0.835	0.339	1.246	1.221	2.049
351.87	352.22	0.35	0.865	0.866	0.075	1.160	1.167	0.560
351.79	352.29	0.5	0.885	0.883	0.250	1.177	1.152	2.130
351.86	352.51	0.65	0.896	0.896	0.065	1.155	1.162	0.628
351.96	352.42	0.46	0.941	0.942	0.175	1.050	1.082	3.031
351.91	352.56	0.65	0.983	0.983	0.003	1.061	1.059	0.199
352.13	353.29	1.16	0.842	0.843	0.060	1.310	1.315	0.381
352.2	353.32	1.12	0.874	0.874	0.036	1.267	1.264	0.286
352.25	353.21	0.96	0.909	0.910	0.088	1.194	1.206	0.982
352.2	353.25	1.05	0.951	0.951	0.027	1.152	1.159	0.547
352.06	353.22	1.16	0.975	0.974	0.100	1.148	1.104	3.841

**Πίνακας 5.17** Μέσος όρος σφαλμάτων της θερμοκρασίας βρασμού, της γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης στην ατμώδη φάση και της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης

	$\Delta T$	$\Delta y_1\%$	$\Delta \alpha_{12}\%$
μέσος όρος	0.574	0.098	1.333



**Διάγραμμα 5.4** Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-IL2 5%, 10% & 15% σε πίεση 1013.3mbar

Τα σφάλματα του γραμμομοριακού κλάσματος και της σχετικής πτητικότητας είναι αρκετά μικρά όμως παρατηρείται μεγάλο σφάλμα στις θερμοκρασίες βρασμού. Γενικά όμως η μοντελοποίηση κρίνεται αποδεκτή καθώς οι υπολογισμένες καμπύλες πλησιάζουν αρκετά τα πειραματικά σημεία ενώ το αζεότροπο για 5% w/w IL2 συνεχίζει να υπάρχει, σε μεγαλύτερη αναλογία ωστόσο. Το αζεότροπο “σπάει” σίγουρα με προσθήκη 10% w/w IL2.



### 5.3. Υπολογισμός ελάχιστης συγκέντρωσης διαλύτη για τη διάσπαση του αζεότροπου

Για τον υπολογισμό της ελάχιστης συγκέντρωσης διαλύτη για τη διάσπαση του αζεοτρόπου χρειάζεται να λυθεί το σύστημα των παρακάτω εξισώσεων :

$$x_1 = \frac{y_1 p F_1}{\gamma_1 p_1^s}$$

$$x_2 = \frac{(1 - y_1) p F_2}{\gamma_2 p_2^s}$$

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{1 - y_1}{x_2}$$

**Πίνακας 5.18** Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του παραπάνω συστήματος

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

**Πίνακας 5.19** Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w διαλύτη

Διαλύτης	ελάχιστη συγκέντρωση
DES1	5.5%
DES2	8.6%
IL1	5.3%
IL2	8.6%

Τα αποτελέσματα που καταγράφονται στον πίνακα 5.19 είναι σε συμφωνία γενικά με τα πειραματικά σημεία και τις μοντελοποιήσεις. Επιβεβαιώνεται ότι το DES1 και το IL1 εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα διαχωρισμού σε σχέση με τους άλλους δύο διαλύτες ενώ είναι πλέον εμφανής η ύπαρξη δύο «ομάδων» διαλυτών. Ωστόσο, οι υπολογισμένες ελάχιστες συγκεντρώσεις του DES1 και του IL1 δεν συμφωνούν απόλυτα με τα πειραματικά σημεία. Παρότι το DES1 φαίνεται να παρουσιάζει καλύτερη διαχωριστική ικανότητα (έστω και για πολύ λίγο), το IL1 έχει μικρότερη υπολογισμένη ελάχιστη συγκέντρωση. Η ασυμφωνία αυτή μπορεί να αποδοθεί στην περιγραφή του μοντέλου, καθώς οι τιμές του πίνακα 5.19 δεν είναι πειραματικές αλλά υπολογισμένες με βάση τους συντελεστές αλληλεπίδρασης των πινάκων 5.3, 5.7, 5.11 και 5.15 με το μοντέλο UNIQUAC.

## Βιβλιογραφία

1. **D. Abrams, J. Prausnitz.** Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures:.. *AlChE Journal*. January 1975, Τόμ. 1, 21, σσ. 116-128.
2. **Tassios, D. P.** *Εφαρμοσμένη θερμοδυναμική χημικής μηχανικής*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2001.
3. **Μπόλη, Ε. Π.** *Σύνθεση και χαρακτηρισμός Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών (Deep Eutectic Solvents)* . Αθήνα : s.n., 2014. σσ. 135-141.

## ***Κεφάλαιο 6***

### ***Συμπεράσματα – Μελλοντικές προτάσεις***

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

## 6.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε η σύνθεση τεσσάρων διαλυτών, δυο βαθέων ευτηκτικών διαλυτών (deep eutectic solvents ή DESs) και δυο ιοντικών υγρών (ionic liquids ή ILs). Όλοι οι διαλύτες μελετήθηκαν ως προς την επίδρασή τους στην ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό ενώ έγινε και θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων του τριαδικού συστήματος αιθανόλη/νερό/συνδιαλύτης με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου τοπικής σύστασης UNIQUAC.

Η σύνθεση των δύο βαθέως ευτηκτικών διαλυτών ήταν πιο απλή από την σύνθεση των δύο ιοντικών υγρών. Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες υπερσχύουν τόσο σε θέμα κόστους πρώτων υλών όσο και χρόνου σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, το DES1 (ChCl:urea) χρειάστηκε μόλις μισή ώρα ενώ το DES2 (ChCl:TEG) περίπου 3 ώρες. Τα ιοντικά υγρά από την άλλη, χρειάστηκαν τουλάχιστον 24 ώρες ενώ μετά τη σύνθεσή τους έπρεπε να περάσουν 3-4 ώρες σε κενό. Ακόμα, στην περίπτωση των ιοντικών υγρών απαιτούνταν αυστηρά στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων κάτι που δεν ήταν απαραίτητο στη σύνθεση των DESs. Τέλος, και οι τέσσερις διαλύτες θεωρήθηκαν υγροσκοπικοί, με αποτέλεσμα να χρειάζονται επιπλέον 3 ώρες ξήρανση σε φούρνο υπό κενό πριν χρησιμοποιηθούν.

Όσον αφορά τη χρήση των διαλυτών στο διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη/νερό τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Το DES1 εμφάνισε την καλύτερη συμπεριφορά στον διαχωρισμό του αζεότροπου μίγματος, ενώ πολύ κοντά βρίσκονται και τα πειραματικά σημεία που προέκυψαν με διαλύτη το IL1. Για αρχική προσθήκη διαλύτη 5% το αζεότροπο μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και για τους τέσσερις διαλύτες ενώ για αρχική προσθήκη 10% είχε εξαφανιστεί. Η αρχική προσθήκη διαλύτη 15% αύξησε κατά πολύ την σχετική πτητικότητα της αιθανόλης και οδήγησε σε πολύ εύκολο διαχωρισμό του αζεότροπου μίγματος.

Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι έχουμε 2 «ταχύτητες» διαλυτών : το DES1 με το IL1 και το DES2 με το IL2. Ωστόσο αν έπρεπε να επιλέξουμε κάποιον διαλύτη από κάθε «κατηγορία» σίγουρα υπερτερούν το IL1 και το DES2 λόγω χαμηλού ιξώδους. Παρότι το DES1 φαίνεται να είναι καλύτερο όσον αφορά το διαχωρισμό, το μεγάλο του ιξώδες σε συνδυασμό με την κρυστάλλωση που εμφανίζει δημιουργεί πολλά προβλήματα στη χρήση του σαν διαλύτη σε αποστάξεις. Το IL1 από την άλλη, παρότι έχει έντονη οσμή, είναι πιο λεπτόρρευστο και εύχρηστο στην εκχυλιστική απόσταξη. Παρομοίως, το DES2 ήταν εξαιρετικά λεπτόρρευστο, άοσμο και διαυγές ωστόσο δεν είχε πολύ καλή διαχωριστική ικανότητα. Χειρότερη συμπεριφορά εμφάνισε το IL2 τόσο στον διαχωρισμό όσο και στη διαχείριση του. Το μεγάλο του ιξώδες σε συνδυασμό με την πολύ έντονη μυρωδιά του και την τάση του να σχηματίζει κηρώδες στερεό το καθιστά την λιγότερο ελκυστική επιλογή στον διαχωρισμό του αζεότροπου μίγματος.

Μετά τις πειραματικές μετρήσεις ακολούθησε θερμοδυναμική μοντελοποίηση με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου τοπικής σύστασης UNIQUAC. Με ανάλυση παλινδρόμησης των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκαν οι δυαδικές παράμετροι στις εκφράσεις για τους συντελεστές ενεργότητας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μια υπορουτίνα, γραμμένη σε FORTRAN, η οποία μεταβάλλει τις τιμές

των παραμέτρων, έως ότου ελαχιστοποιηθεί η τιμή της μιας αντικειμενικής συνάρτησης.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση κρίνεται επιτυχής και για τους τέσσερις συνδιαλύτες. Τα σχετικά σφάλματα στη θερμοκρασία βρασμού( $T$ ), τη γραμμομοριακή σύσταση στην ατμόδη φάση( $y_1$ ) και τη σχετική πτητικότητα( $\alpha_{12}$ ) της αιθανόλης ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Πιο συγκεκριμένα: Για το DES1,  $\Delta T\% = 0.05$ ,  $\Delta y_1\% = 0.08$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.18$ . Για το DES2,  $\Delta T\% = 0.08$ ,  $\Delta y_1\% = 0.2$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.68$ . Για το IL1,  $\Delta T\% = 0.12$ ,  $\Delta y_1\% = 0.11$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.22$  ενώ για το IL2,  $\Delta T\% = 0.16$ ,  $\Delta y_1\% = 0.098$  και  $\Delta \alpha_{12}\% = 1.33$ .

Τα μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται για το DES2 ενώ τα μικρότερα για το DES1. Επιπλέον, τα μοντέλα συμφωνούν απόλυτα με τις πειραματικές παρατηρήσεις : Για αρχική συγκέντρωση 5% w/w κανένας διαλύτης δεν καταφέρνει να σπάσει το αζεότροπο (παρότι το DES1 με το IL1 βρίσκονται πολύ κοντά) ενώ καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει το DES1. Το αζεότροπο εξαφανίζεται για 10% αρχική περιεκτικότητα διαλύτη ενώ για 15% η σχετική πτητικότητα έχει αυξηθεί κατά πολύ και ο διαχωρισμός καθίσταται πολύ εύκολος ακόμα και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.

Από τον υπολογισμό της ελάχιστης ποσότητας συνδιαλύτη που χρειάζεται για να εξαφανιστεί το αζεότροπο, υπολογίστηκε ότι για το DES1 απαιτείται αρχική προσθήκη της τάξης του 5.5% για τα DES1 και IL1 και 8.6% για τα DES2 και IL2. Βέβαια θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές αυτές είναι υπολογισμένες με βάση τους συντελεστές αλληλεπίδρασης. Έτσι, παρατηρούνται κάποιες ασυμφωνίες σε σχέση με τις παρατηρήσεις που προέκυψαν από τα πειραματικά σημεία. Για παράδειγμα, το DES1 φαίνεται ότι είναι, έστω και για λίγο, καλύτερο από το IL1, παρότι το υπολογισμένο ποσοστό του IL1 είναι μικρότερο. Επίσης, το DES2 έχει καλύτερη συμπεριφορά από το IL2 παρότι η υπολογισμένη ελάχιστη προσθήκη είναι ίδια. Οι διαφορές αυτές που παρατηρούνται, παρότι δεν είναι μεγάλες, αποδίδονται στην περιγραφή του μοντέλου.

Αν λοιπόν θέλαμε να επιλέξουμε κάποιον διαλύτη από τους τέσσερις για τον διαχωρισμό του αζεότροπου μίγματος αιθανόλης/νερό θα έπρεπε να διαλέξουμε ανάμεσα στο IL1 και το DES1. Το DES1 υπερτερεί ως προς το κόστος όμως το IL1 εμφανίζει μικρότερο ιξώδες και δεν παρουσίασε κρυστάλλωση κατά την αποθήκευση. Έτσι, για βραχυπρόθεσμες εφαρμογές προτιμάται το DES1 ενώ αν πρόκειται να αποθηκευτεί και να χρησιμοποιηθεί μετά από καιρό ο συνδιαλύτης, καλό θα ήταν να προτιμηθεί το IL1.

## 6.2. Μελλοντικές προτάσεις

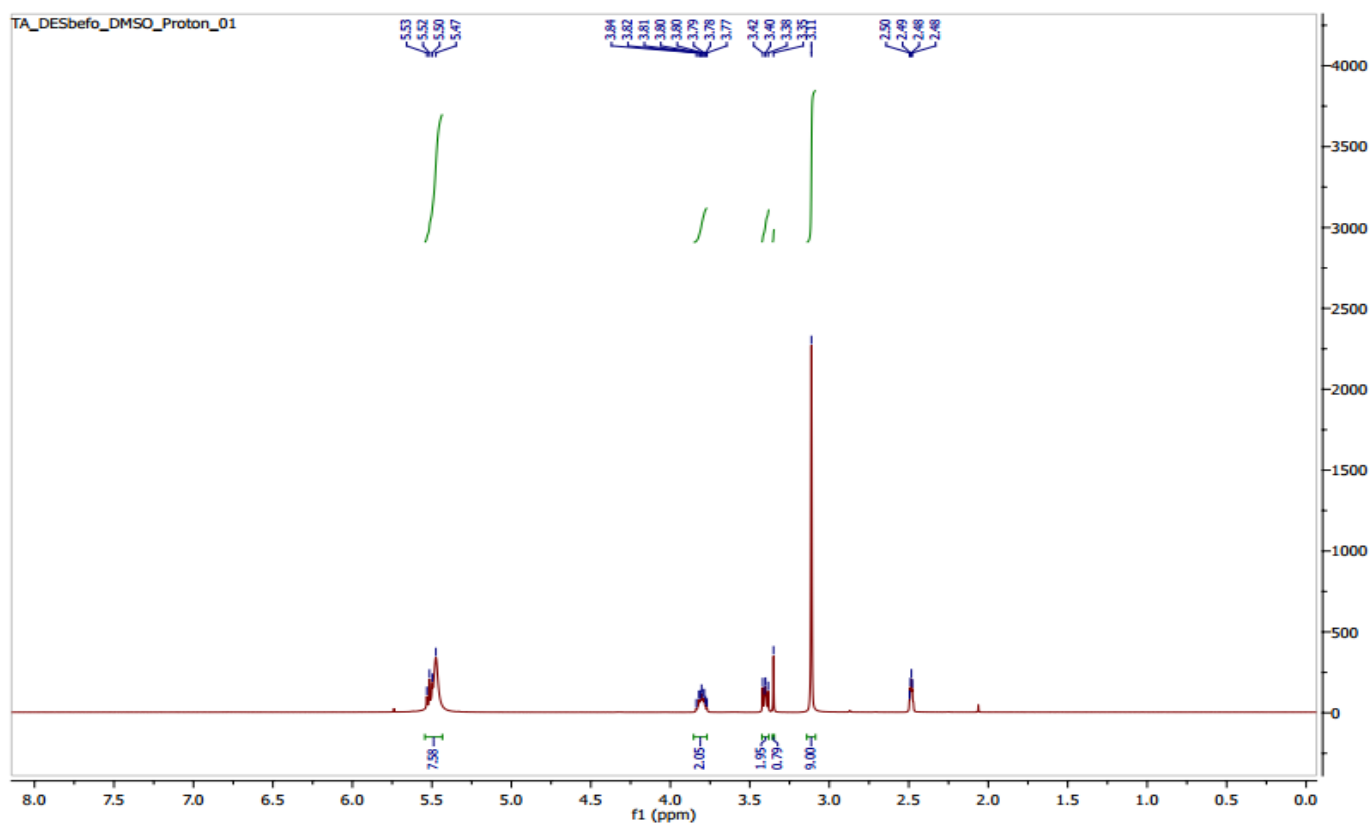
Παρότι στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν αρκετοί συνδυασμοί ως προς την επίδραση τους στην ισορροπία φάσεων ατμών-υγρού του συστήματος αιθανόλη/νερό, δεν ήταν εφικτή η μέτρηση όλων των ιδιοτήτων τους και ο πλήρης χαρακτηρισμός τους. Έτσι, ένα επιπλέον βήμα θα μπορούσε να είναι η μέτρηση κάποιων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών όπως η πυκνότητα και ο ιξώδες καθώς και η μέτρηση θερμικών ή θερμοφυσικών χαρακτηριστικών τους όπως το σημείο τήξης ή η θερμοκρασία αποσύνθεσής τους με μετρήσεις TGA και DSC.

Άλλο ένα βήμα προς τον πλήρη χαρακτηρισμό των συνδυασμών είναι και οι μετρήσεις βιοαποικοδόμησης και τοξικότητας, που λόγω έλλειψης χρόνου δεν έγιναν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ακόμα χρειάζονται να γίνουν και μελέτες ανάκτησης των συνδυασμών, καθώς σε περίπτωση που αυτοί καταστρέφονται και δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν καθίσταται οικονομικά ασύμφορη η χρήση τους σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες όπως η εκχυλιστική απόσταξη. Επιπλέον χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση η θερμοδυναμική μοντελοποίηση τέτοιων ουσιών καθώς ακόμα βρισκόμαστε στην αρχή και δεν έχει κατανοηθεί πλήρως η συμπεριφορά τους.

# Παράρτημα

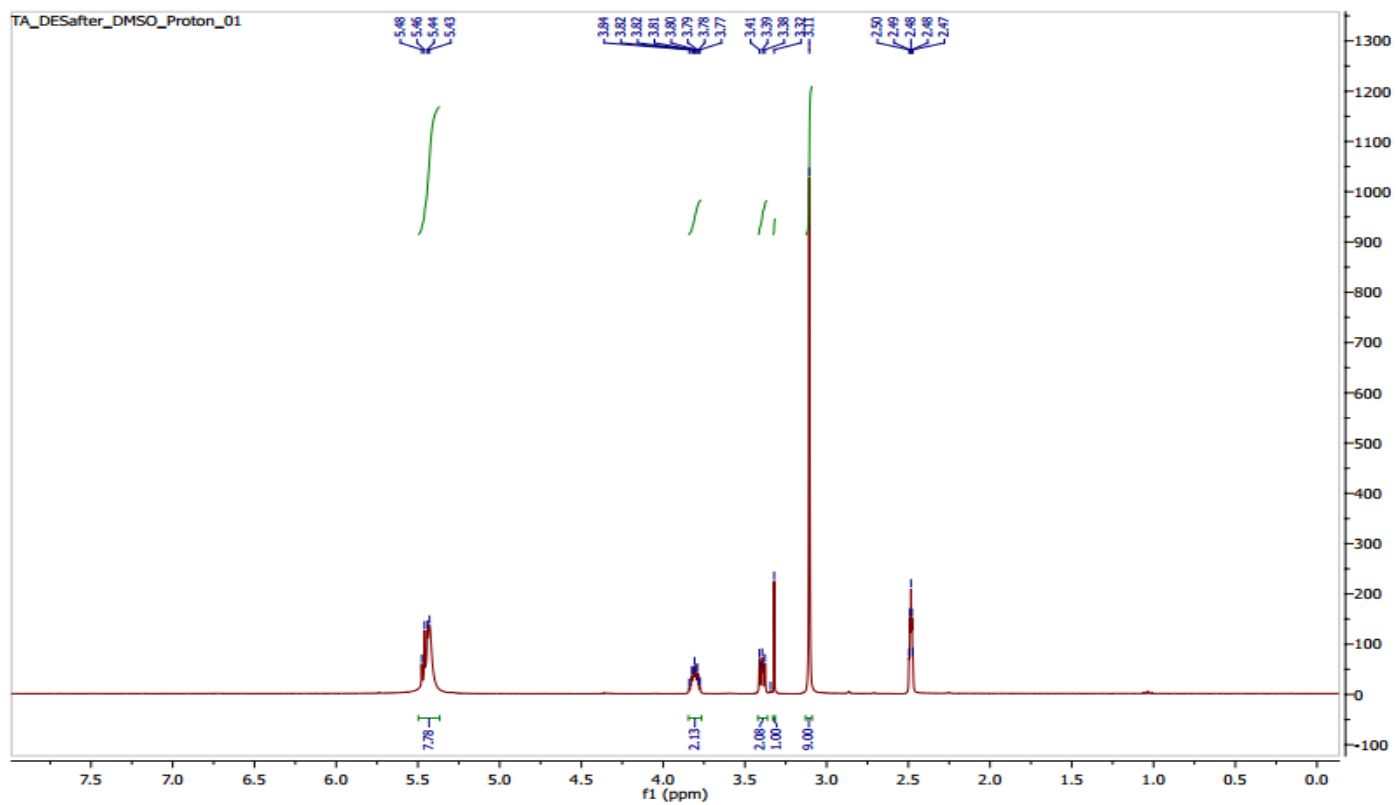
## Φάσματα $^1\text{H}$ NMR

### 1. $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]+[\text{Cl}]:2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$ πριν τη χρήση



Εικόνα Π.1 Αρχικό φάσμα  $^1\text{H}$  NMR  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]+[\text{Cl}]:2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$  πριν τη χρήση

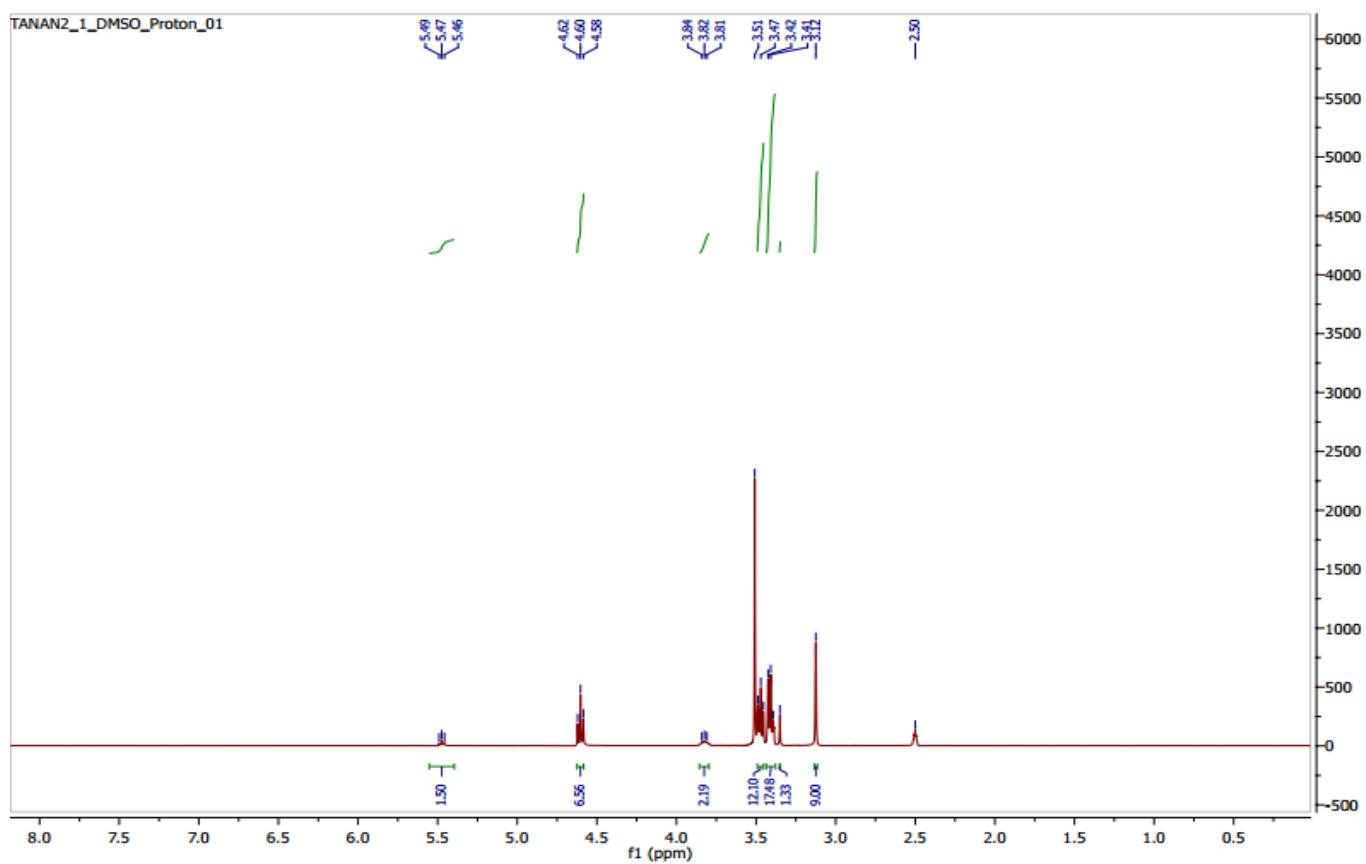
## 2. $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-:2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$ μετά τη χρήση



Εικόνα Π.2 Αρχικό φάσμα  $^1\text{H}$  NMR  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^-:2[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$  μετά τη χρήση

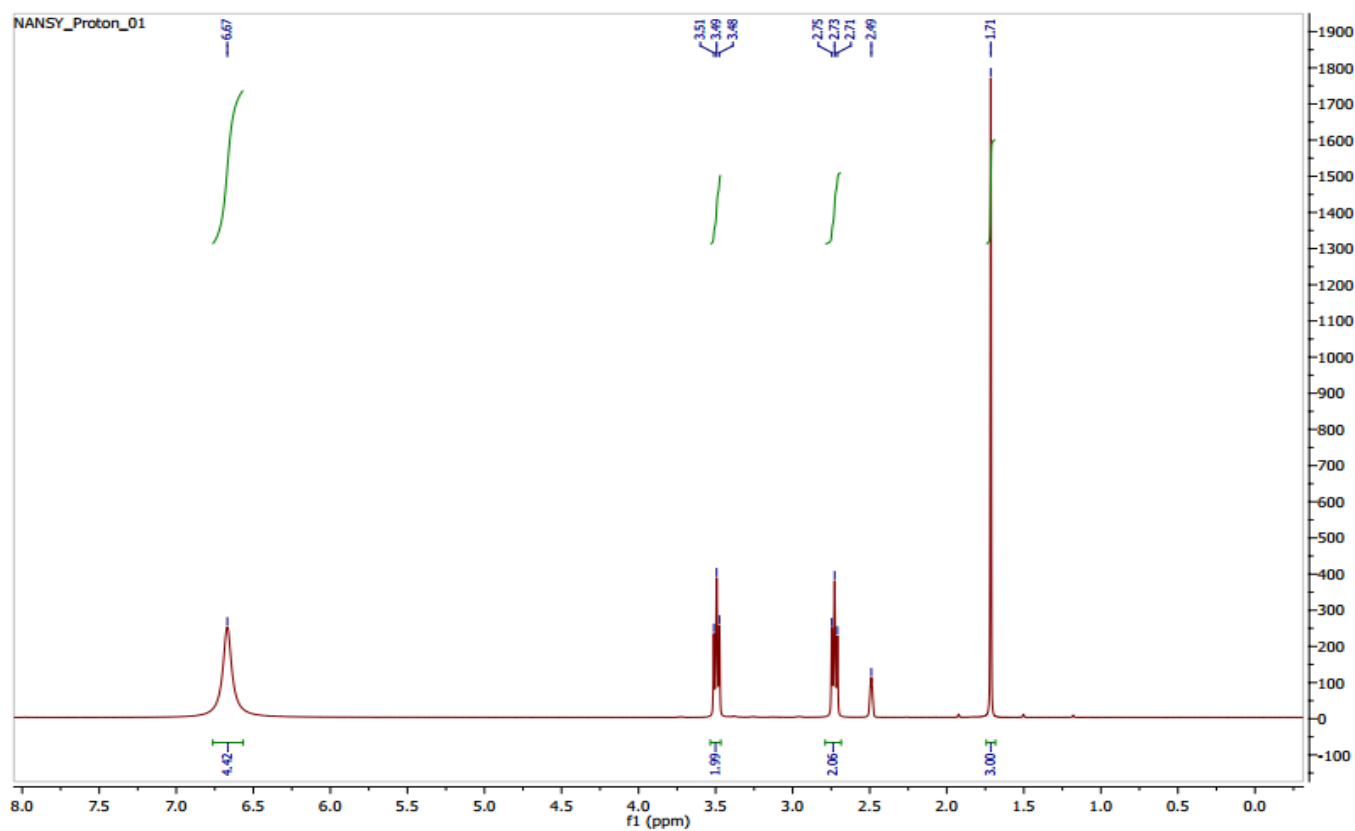


### 3. $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^- : [\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$



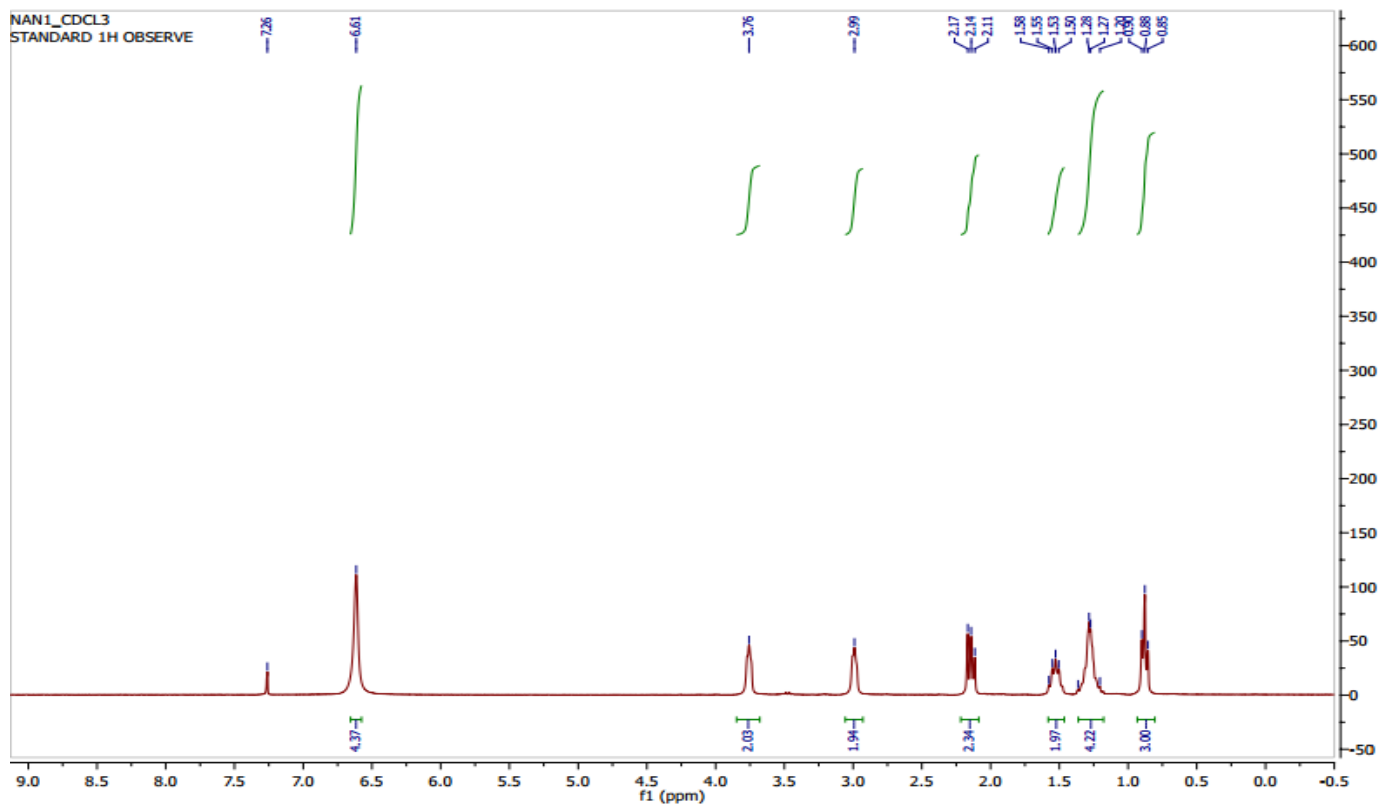
Εικόνα Π.3 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR  $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+[\text{Cl}]^- : [\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

#### 4. $[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$



Εικόνα Π.4 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR  $[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

5.  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$



Εικόνα Π.5 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

## Πρωτογενείς μετρήσεις

### 1. DES<sub>1</sub>

#### 1.1. Αρχική περιεκτικότητα 5% w/w

Πίνακας 1 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

T (K)	w <sub>2,L</sub>	w <sub>2,V</sub>	m <sub>v</sub> (g)	m <sub>v+s</sub> (g)	m <sub>v+IL</sub>
351.6	7.754	6.806	8.5135	10.0798	8.5922
	7.746	6.824			
	7.739	6.804			
351.85	1.645	1.527	8.5958	9.6259	8.6574
	1.635	1.523			
	1.647	1.53			
351.79	0.955	1.009	8.5346	9.5764	8.5932
	0.952	0.992			
	0.959	0.982			
351.69	4.991	4.513	8.9152	9.3932	8.9415
	4.992	4.517			
	5.036	4.51			
351.63	1.885	1.732	8.5879	9.8209	8.6499
	1.882	1.736			
	1.889	1.725			
351.85	0.955	0.986	8.5958	9.6259	8.6574
	0.943	0.98			
	0.954	0.98			

Πίνακας 2 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

T (K)	w <sub>2,l</sub>	σ <sub>2,l</sub>	RSD <sub>2,l</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>2,v</sub>	σ <sub>2,v</sub>	RSD <sub>2,v</sub>
351.6	7.746	0.008	0.097	0.050	6.811	0.011	0.162
351.85	1.642	0.006	0.391	0.0598	1.527	0.004	0.23
351.79	0.955	0.004	0.368	0.0562	0.994	0.014	1.373
351.69	5.006	0.026	0.513	0.0550	4.513	0.004	0.078
351.63	1.885	0.004	0.186	0.0502	1.731	0.006	0.322
351.85	0.951	0.007	0.700	0.0598	0.982	0.004	0.353

#### 1.2. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w

Πίνακας 3 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων.

T (K)	w <sub>2,L</sub>	w <sub>2,V</sub>	m <sub>v</sub> (g)	m <sub>v+s</sub> (g)	m <sub>v+IL</sub>
351.87	1.811	1.613	8.5248	9.0343	8.5922
	1.813	1.617			
	1.811	1.615			
351.62	0.932	0.885	8.8702	9.7074	8.957
	0.93	0.887			
	0.931	0.887			

Πίνακας 4 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης.

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
351.87	1.812	0.001	0.064	0.132	1.615	0.002	0.124
351.62	0.931	0.001	0.107	0.104	0.886	0.001	0.13

## 2. DES2

## 2.1. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w

Πίνακας 5 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
352.22	7.754	6.806	8.5135	10.0798	8.5922
	7.746	6.824			
	7.739	6.804			
352.07	1.645	1.527	8.5958	9.6259	8.6574
	1.635	1.523			
	1.647	1.53			
352.03	0.955	1.009	8.5346	9.5764	8.5932
	0.952	0.992			
	0.959	0.982			
351.9	4.991	4.513	8.9152	9.3932	8.9415
	4.992	4.517			
	5.036	4.51			
352.03	1.885	1.732	8.5879	9.8209	8.6499
	1.882	1.736			
	1.889	1.725			
351.8	0.955	0.986	8.5958	9.6259	8.6574
	0.943	0.98			
	0.954	0.98			
351.86	1.883	1.824	8.877	9.6696	8.9693
	1.871	1.831			
	1.884	1.839			

Πίνακας 6 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
352.22	11.013	0.008	0.347	0.122	9.074	0.011	0.124
352.07	8.555	0.038	0.161	0.106	7.564	0.015	0.193
352.03	6.327	0.032	0.507	0.110	5.879	0.024	0.413
351.9	4.528	0.006	0.122	0.090	4.296	0.002	0.048
352.03	3.317	0.006	0.166	0.111	3.357	0.011	0.315
351.8	2.085	0.004	0.182	0.104	2.177	0.008	0.345
351.86	1.879	0.07	0.385	0.116	1.831	0.008	0.410

2.2. Αρχική περιεκτικότητα 15% w/w

Πίνακας 7 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
352.28	7.715	6.837	8.1338	8.7309	8.2298
	7.744	6.899			
	7.781	6.874			
351.9	7.625	6.796	8.8955	9.172	8.9349
	7.562	6.741			
	7.601	6.68			
352.13	4.279	4.183	8.8875	9.7622	9.0219
	4.296	4.164			
	4.3	4.166			
352.28	6.149	5.673	8.8441	9.4558	8.9404
	6.094	5.702			
	6.088	5.701			
352.18	2.28	2.289	8.8881	9.7658	9.028
	2.264	2.282			
	2.282	2.276			
352.25	1.666	1.726	8.2668	8.7012	8.3324
	1.662	1.718			
	1.666	1.724			
352.20	0.985	0.998	8.5439	8.9712	8.6086
	0.989	1.007			
	0.983	1.006			

Πίνακας 8 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
352.28	7.747	0.033	0.427	0.122	6.87	0.031	0.454
351.9	7.596	0.032	0.419	0.106	6.739	0.058	0.861
352.28	4.292	0.011	0.26	0.110	4.171	0.010	0.260
352.13	6.11	0.034	0.55	0.090	5.692	0.016	0.048
352.18	2.275	0.010	0.434	0.111	2.282	0.007	0.285
352.25	1.665	0.002	0.139	0.104	1.723	0.004	0.242
352.2	0.986	0.003	0.310	0.116	1.004	0.005	0.491

### 3. IL1

#### 3.1. Αρχική περιεκτικότητα 5% w/w

Πίνακας 9 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
351.71	9.588	8.225	8.1872	8.7108	8.2174
	9.597	8.219			
	9.582	8.233			
351.73	7.213	6.385	8.8767	9.2429	8.8908
	7.185	6.359			
	7.209	6.394			
351.65	4.807	4.55	8.0874	8.9657	8.1304
	4.851	4.526			
	4.875	4.534			
351.79	2.551	2.453	8.2531	8.5707	8.2647
	2.561	2.445			
	2.558	2.445			
351.70	1.201	1.199	8.8733	9.2663	8.8908
	1.203	1.201			
	1.198	1.203			

Πίνακας 10 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατιμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
351.71	9.589	0.0075	0.787	0.058	8.226	0.007	0.085
351.73	7.202	0.0151	0.21	0.039	6.379	0.018	0.285
351.65	4.844	0.035	0.712	0.049	4.537	0.012	0.269
351.79	2.557	0.005	0.201	0.037	2.448	0.005	0.188
351.70	1.2007	0.0025	0.209	0.045	1.201	0.0020	0.1665

### 3.2. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w

Πίνακας 11 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
351.75	8.654	6.94	8.0886	8.7259	8.1545
	8.639	6.93			
	8.606	6.932			
352.13	6.813	5.785	8.0324	8.3013	8.0613
	6.832	5.707			
	6.845	5.713			
352.11	4.07	3.605	8.0886	8.6673	8.1515
	4.074	3.604			
	4.09	3.628			
351.89	2.201	2.028	8.8754	9.3272	8.9238
	2.186	1.984			
	2.187	2.004			
351.9	0.915	0.892	8.5844	9.3515	8.6653
	0.907	0.893			
	0.919	0.897			
352.01	5.112	4.442	8.0996	8.3529	8.1253
	5.129	4.435			
	5.099	4.435			

Πίνακας 12 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
351.75	8.6330	0.0246	0.2844	0.103	6.934	0.005	0.0763
352.13	6.8300	0.0161	0.2356	0.107	5.735	0.0434	0.7568
352.11	4.078	0.0106	0.2595	0.108	3.612	0.0136	0.3758
351.89	2.191	0.0084	0.3827	0.107	2.005	0.022	1.0986
351.90	0.914	0.0061	0.6687	0.105	0.894	0.0026	0.2959
352.01	5.113	0.015	0.294	0.101	4.437	0.0040	0.0911

### 3.3. Αρχική περιεκτικότητα 15% w/w

Πίνακας 13 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
352.13	6.794	5.444	8.5796	9.2153	8.6777
	6.784	5.439			
	6.777	5.464			
352.26	2.899	2.516	8.5696	9.06	8.6418
	2.901	2.515			
	2.891	2.519			
351.96	3.996	3.452	8.8689	9.3956	8.9517
	3.998	3.452			
	3.993	3.448			
352.16	1.95	1.71	8.735	9.0611	8.7834
	1.95	1.711			
	1.953	1.712			



Πίνακας 14 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>%RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
352.13	6.785	0.0085	0.1259	0.154	5.449	0.0132	0.2428
352.26	2.897	0.0053	0.1827	0.147	2.517	0.0021	0.0827
351.96	3.9957	0.0025	0.0630	0.157	3.451	0.0023	0.0669
352.16	1.9510	0.0017	0.0888	0.148	1.711	0.001	0.0584

## 4. IL2

## 4.1. Αρχική περιεκτικότητα 5% w/w

Πίνακας 15 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
351.82	8.244	7.426	8.802	9.1867	8.8239
	8.264	7.421			
	8.276	7.42			
351.70	6.288	5.862	8.7107	8.9988	8.7259
	6.275	5.864			
	6.233	5.85			
351.72	4.07	4.068	8.5817	8.9257	8.5998
	4.098	4.076			
	4.092	4.084			
351.81	2.114	2.12	8.0422	8.3885	8.0582
	2.113	2.127			
	2.111	2.122			
351.70	0.648	0.672	9.612	10.2855	9.6449
	0.649	0.674			
	0.65	0.67			

Πίνακας 16 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>%RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
351.82	8.2613	0.0162	0.1957	0.056	7.422	0.0032	0.0433
351.7	6.2653	0.0287	0.4588	0.053	5.859	0.0076	0.1292
351.72	4.0867	0.0147	0.3607	0.053	4.076	0.0080	0.1963
351.81	2.113	0.0015	0.0723	0.046	2.123	0.0036	0.1698
351.7	0.649	0.001	0.154	0.049	0.672	0.002	0.2976

#### 4.2. Αρχική περιεκτικότητα 10% w/w

Πίνακας 17 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
351.97	7.911	7.039	8.8054	9.113	8.8305
	7.936	7.066			
	7.966	7.061			
351.87	6.022	5.734	8.2602	8.5917	8.2879
	6.027	5.724			
	6.064	5.735			
351.79	5.149	4.856	8.7635	9.2558	8.8072
	5.162	4.824			
	5.134	4.839			
351.86	4.435	4.35	8.0455	8.7263	8.1175
	4.463	4.342			
	4.49	4.358			
351.96	2.285	2.409	8.7371	9.2783	8.7898
	2.278	2.403			
	2.275	2.411			
351.91	0.657	0.69	8.7838	9.1354	8.8194
	0.658	0.69			
	0.659	0.691			

Πίνακας 18 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>%RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
351.97	7.937	0.0275	0.3467	0.082	7.055	0.0144	0.2036
351.87	5.731	0.0061	0.1061	0.084	6.0377	0.0229	0.38
351.79	5.1483	0.014	0.2722	0.089	4.84	0.016	0.3308
351.86	4.4627	0.0275	0.6163	0.106	4.35	0.008	0.1839
351.96	2.2793	0.0051	0.2251	0.097	2.408	0.004	0.1729
351.91	0.658	0.001	0.152	0.102	0.6903	0.0006	0.0836

#### 4.3. Αρχική περιεκτικότητα 15% w/w

Πίνακας 19 Μετρήσεις κλάσματος μάζας νερού και μάζες φιαλιδίων

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,L</sub></b>	<b>w<sub>2,V</sub></b>	<b>m<sub>v</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+s</sub> (g)</b>	<b>m<sub>v+IL</sub></b>
352.13	7.382	6.829	8.6062	9.3008	8.7159
	7.386	6.836			
	7.374	6.83			
352.2	5.598	5.326	8.15	8.7459	8.2451
	5.597	5.329			
	5.599	5.339			
352.25	3.78	3.754	8.7008	9.1851	8.7752
	3.77	3.755			
	3.763	3.767			
352.2	1.935	1.99	9.0689	9.6661	9.1599
	1.943	1.998			
	1.948	1.994			
352.06	0.973	0.999	8.5192	8.7758	8.5571
	0.972	0.999			
	0.979	0.995			

Πίνακας 20 Κλάσμα μάζας συστατικών δειγμάτων υγρής και ατμώδους φάσης

<b>T (K)</b>	<b>w<sub>2,l</sub></b>	<b>σ<sub>2,l</sub></b>	<b>%RSD<sub>2,l</sub></b>	<b>w<sub>3</sub></b>	<b>w<sub>2,v</sub></b>	<b>σ<sub>2,v</sub></b>	<b>RSD<sub>2,v</sub></b>
352.13	7.3807	0.0061	0.0828	0.158	6.832	0.0038	0.0554
352.2	5.598	0.001	0.0179	0.16	5.331	0.0068	0.1277
352.25	3.7710	0.0085	0.2266	0.154	3.759	0.0072	0.1925
352.2	1.9420	0.0066	0.3377	0.152	1.994	0.004	0.2006
352.06	0.9747	0.0038	0.3884	0.148	0.998	0.0023	0.2315