



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ II: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ**  
**ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ**  
**ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ**  
**ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ**

**Διπλωματική Εργασία**

**Ανάκτηση οξικού οξέος από υδατικά διαλύματα με  
υγρή εκχύλιση με χρήση συμβατικών οργανικών  
διαλυτών και ιοντικών υγρών**

**Ελένη Καραΐσκου**

**Επιβλέπων: Δρ. Επαμεινώνδας Βουτσάς**  
**Αναπληρωτής καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2015**

*Αφιερωμένη στον αγαπημένο μου*

*θείο Δήμο*

## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε αυτή μου την πορεία υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με τη βοήθεια και τις συμβουλές τους, με οδήγησαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας και θα ήθελα να τους αναφέρω ξεχωριστά, εκφράζοντας την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθρων τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, Δρ Επαμεινώνδα Βουτσά, Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την εμπιστοσύνη του προς εμένα με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος. Η βοήθεια, η καθοδήγηση και οι ευρύτατες επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε σε κάθε βήμα της εργασίας μου ήταν ανεκτίμητης αξίας, καθώς χωρίς αυτές η ολοκλήρωσή της θα ήταν αδύνατη. Πιο πολύ όμως θα ήθελα να του εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για το κουράγιο, την ενθάρρυνση και τις αγχολυτικές συμβουλές, που γενναιόδωρα που έδινε, σε δύσκολες στιγμές κατά την εκπόνηση των πειραμάτων, όπου αντιμετώπισα ποικίλα προβλήματα και τροχοπέδες.

Ακόμη, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς για το εξαιρετικό κλίμα που δημιούργησαν κατά την περίοδο παραμονής μου εκεί, αλλά και την αστείρευτη προθυμία τους να με βοηθήσουν σε οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπιζα. Ιδιαίτερη μνεία οφείλω να κάνω στην υποψήφια διδάκτορα Ελένη Μπόλη, η οποία με ανέχτηκε αυτούς τους μήνες και μου έδωσε πολύτιμες συμβουλές και βοήθεια σε όλες τις πτυχές της εργασίας μου, αλλά και στην Δρ Γεωργία Παππά, η οποία με τροφοδότησε με πολύτιμες γνώσεις γύρω από το θέμα της διπλωματικής μου εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς το Εργαστήριο Οργανική Χημείας Ε.Μ.Π., και ιδιαίτερα προς την υποψήφια διδάκτορα Ανδρομάχη Τζάνη, η οποία με βοήθησε στον προσδιορισμό, προγραμματισμό και την εκτέλεση της διαδικασίας σύνθεσης του ιοντικού υγρού, όπως επίσης φρόντισε και για τη λήψη και αξιολόγηση των φασμάτων NMR. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Κωνσταντίνο Πλέλλη από τα Ελληνικά Πετρέλαια για την ευγενή χορήγηση του διαλύτη MTBE και την αέρια χρωματογραφία την οποία εκτέλεσε για τον προσδιορισμό της σύστασής του.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Κωστή Μαγουλά και την Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Αναστασία Δέτση για την τιμή να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση της διπλωματικής μου εργασίας.

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη δυνατότητα ανάκτησης του οξικού οξέος από υδατικά διαλύματα με υγρή εκχύλιση χρησιμοποιώντας δύο συμβατικούς οργανικούς διαλύτες, την 1-εξανόλη και τον μέθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (MTBE), και ένα ιοντικό υγρό, το 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο δις(τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο ( $[Emim]^+[TF_2N]^-$ ). Για το σκοπό αυτό διεξάχθηκε μία σειρά πειραμάτων ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού των τριαδικών μιγμάτων νερό-οξικό οξύ-1-εξανόλη στους 10 και 25°C, νερό-οξικό οξύ-MTBE στους 25°C και νερό-οξικό οξύ- $[Emim]^+[TF_2N]^-$  επίσης στους 25°C. Η ανάδευση των μιγμάτων και η κατακράτηση των δύο υγρών φάσεων στην ισορροπία διήρκεσαν από 2-3 ώρες. Στα δύο πρώτα αναφερθέντα τριαδικά μίγματα, ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του νερού στις δύο φάσεις πραγματοποιήθηκε με τιτλοδότηση Karl-Fisher, του οξικού οξέος με τιτλοδότηση εξουδετέρωσης χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) κανονικότητας 0,2N, ενώ του διαλύτη προέκυπτε άμεσα από την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας. Στο τριαδικό μίγμα με το ιοντικό υγρό, η περιεκτικότητα του οξικού οξέος στις δύο φάσεις προσδιοριζόταν με τον ίδιο τρόπο, του ιοντικού υγρού προέκυπτε ύστερα από ξήρανση των δειγμάτων σε φούρνο κενού (70°C, 900mbar) και του νερού ύστερα από εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων ανέδειξε το MTBE ως τον καταλληλότερο εκ των τριών διαλυτών για την ανάκτηση του οξικού οξέος, με την 1-εξανόλη να ακολουθεί και το ιοντικό υγρό να είναι ο χειρότερος διαλύτης ως προς αυτό το στόχο αποδίδοντας πολύ μικρό συντελεστή κατανομής του οξικού οξέος στις δύο φάσεις. Η διαπίστωση αυτή επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα του απλοποιημένου σχεδιασμού στήλης υγρής εκχύλισης για δεδομένη επιθυμητή ανάκτηση, κατά τον οποίο υπολογίστηκαν με τη γραφική μέθοδο McCabe-Thiele και την εξίσωση Kremser, οι απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες για κάθε έναν από τους διαλύτες. Το MTBE απαιτούσε τα λιγότερα θεωρητικά στάδια για να επιτύχει την επιθυμητή ανάκτηση, ακολουθούσε η 1-εξανόλη με ένα επιπλέον περίπου στάδιο, ενώ το ιοντικό υγρό αδυνατούσε να επιτύχει διαχωρισμό, παρά μόνο σε περίπτωση πολύ μεγάλης παροχής διαλύτη, γεγονός που καθιστά τη χρήση του οικονομικά ασύμφορη. Τέλος, έγινε μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας των τριαδικών μιγμάτων νερό-οξικό οξύ-1-εξανόλη ή MTBE με χρήση των μοντέλων UNIQUAC και UNIFAC LLE. Με την εφαρμογή της εξίσωσης UNIFAC LLE πραγματοποιήθηκε εύστοχη πρόρρηση της ισορροπίας και για τα δύο τριαδικά μίγματα.

## Abstract

This diploma thesis deals with the problem of acetic acid recovery from aqueous solutions with liquid extraction by using two conventional organic solvents, 1-Hexanol and methyl-tert-butyl-ether (MTBE), and one room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide ( $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$ ). To accomplish this aim, liquid-liquid equilibria for three ternary systems were measured: a) water-acetic acid-1-Hexanol at 10 and 25°C, b) water-acetic acid-MTBE at 25°C and c) water-acetic acid- $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$  at 25°C as well. The liquid ternary mixtures were stirred for 2-3 hours and then allowed to settle for equal time. The concentration of water, in the two former ternary systems, was determined by Karl-Fisher titration, whereas the concentration of acetic acid was measured by titration, using Sodium hydroxide (NaOH) of 0,2N normality, as titrator. By knowing the mass fraction of two out of three constituents, the concentration of the solvent was calculated by material balance. In the latter ternary system the concentration of acetic acid was determined in the same way as previously, whereas the concentration of ionic liquid was measured after drying the samples of each phase in vacuum oven (70°C,900mbar). Subsequently, the concentration of water was calculated by material balance. By analyzing the measured liquid-liquid equilibrium data it was deduced that the most suitable solvent out of the three of them for recovering acetic acid is MTBE, followed by 1-Hexanol, whereas  $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$  is claimed to be the worst solvent towards that goal, attaining pretty low distribution ratio of acetic acid in two liquid phases. This conclusion was verified by the conducted shortcut design of a liquid extraction column for a standard desirable acetic acid recovery, in which were calculated the required theoretical stages for each solvent by implementing the McCabe-Thiele graphical method and the Kremser equation. According to the results, MTBE demands the less theoretical stages in order to attain the desirable recovery, followed by 1-Hexanol which demands approximately one more theoretical stage than MTBE, while the ionic liquid is unable to separate acetic acid from water, unless the solvent stream in the inlet of the column increases enormously, which leads to extremely high energy and operating costs. In conclusion, there was a prediction of liquid-liquid equilibria for ternary systems water-acetic acid-1-Hexanol and water-acetic acid-MTBE by using UNIQUAC and UNIFAC LLE models. The implementation of UNIFAC LLE equation successfully predicted the liquid-liquid equilibria for both ternary systems, presenting results similar to the experimental data.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος διαγραμμάτων .....	VII
Κατάλογος πινάκων .....	VIII
Κατάλογος σχημάτων .....	X
Εισαγωγή .....	1
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Θεωρητικό Μέρος .....</b>	<b>3</b>
<b>ΕΝΟΤΗΤΑ Α : Αναερόβια χώνευση και οξικό οξύ .....</b>	<b>4</b>
1.1 Παραγωγή και ανάκτηση οξικού οξέος .....	5
1.2 Το οξικό οξύ ως προϊόν αναερόβιας χώνευσης .....	8
1.3 Εφαρμογές και χρησιμότητα οξικού οξέος .....	10
<b>ΕΝΟΤΗΤΑ Β : Εκχύλιση υγρού-υγρού .....</b>	<b>12</b>
1.4 Εισαγωγή.....	13
1.5 Βασικές έννοιες εκχύλισης υγρού-υγρού.....	16
1.6 Παράμετροι σχεδιασμού υγρής εκχύλισης .....	17
1.7 Υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού .....	18
1.8 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού (ΙΦΥΥ) .....	19
1.8.1 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων .....	19
1.8.2 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη .....	20
1.8.3 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων.....	23
1.8.4 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη .....	25
1.8.5 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ - MTBE..	26
1.9 Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων υγρής εκχύλισης .....	27
<b>ΕΝΟΤΗΤΑ Γ : Ιοντικά Υγρά.....</b>	<b>31</b>
1.10 Εισαγωγή.....	32
1.11 Δομή – Ιδιότητες ιοντικών υγρών.....	32
1.12 Τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες.....	35
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>39</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Πειραματική Διαδικασία.....</b>	<b>43</b>
2.1 Υλικά.....	44
2.2 Πειραματική διαδικασία και συσκευές.....	49
2.3 Αναλυτικές μέθοδοι.....	52
2.4 Εναλλακτική μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των συστατικών.....	60

<b>Βιβλιογραφία</b> .....	62
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού</b> .....	63
<b>3.1</b> Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη ..	64
<b>3.2</b> Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ - 1-εξανόλη .....	66
<b>3.3</b> Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE.....	71
<b>3.4</b> Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> .....	74
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	77
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Αξιολόγηση διαλυτών στην ανάκτηση οξικού οξέος με υγρή εκχύλιση</b> .....	78
<b>4.1</b> Εισαγωγή.....	79
<b>4.2</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων στήλης υγρής εκχύλισης.....	81
<b>4.3</b> Συμπεράσματα.....	85
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	87
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού</b> .....	88
<b>5.1</b> Εισαγωγή.....	89
<b>5.2</b> Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη .....	92
<b>5.3</b> Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη.....	95
<b>5.4</b> Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE.....	100
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	104
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις</b> .....	105
<b>6.1</b> Συμπεράσματα.....	106
<b>6.2</b> Μελλοντικές προτάσεις .....	108
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α</b> .....	A
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β</b> .....	B

## Κατάλογος διαγραμμάτων

<b>Διάγραμμα 3.1</b> Οργανική φάση στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος νερό-1-εξανόλη...65	65
<b>Διάγραμμα 3.2</b> Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C.....67	67
<b>Διάγραμμα 3.3</b> Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C.....69	69
<b>Διάγραμμα 3.4</b> Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο φάσεις στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη.....70	70
<b>Διάγραμμα 3.5</b> Εκλεκτικότητα 1-εξανόλης ως προς το οξικό οξύ και το νερό.....70	70
<b>Διάγραμμα 3.6</b> Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C.....72	72
<b>Διάγραμμα 3.7</b> Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο φάσεις στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ –MTBE στους 25°C.....73	73
<b>Διάγραμμα 3.8</b> Εκλεκτικότητα MTBE ως προς το οξικό οξύ και το νερό.....74	74
<b>Διάγραμμα 3.9</b> Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> στους 25°C.....75	75
<b>Διάγραμμα 3.10</b> Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο φάσεις στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> στους 25°C.....76	76
<b>Διάγραμμα 3.11</b> Εκλεκτικότητα [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> ως προς το νερό και το οξικό οξύ.....76	76
<b>Διάγραμμα 4.1</b> Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο υγρές φάσεις στην ισορροπία για διάφορους οργανικούς διαλύτες.....80	80
<b>Διάγραμμα 4.2</b> Εκλεκτικότητα οργανικού διαλύτη ως προς το οξικό οξύ και το νερό.....80	80
<b>Διάγραμμα 4.3</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων με τη μέθοδο McCabe-Thiele για F/S=0,6667 .....82	82
<b>Διάγραμμα 4.4</b> Λειτουργία στήλης υγρής εκχύλισης με διαλύτη το ιοντικό υγρό [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> .....84	84
<b>Διάγραμμα 4.5</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων με τη μέθοδο McCabe-Thiele για F/S=0,2 .....84	84
<b>Διάγραμμα 5.1</b> Οργανική φάση στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη.94	94
<b>Διάγραμμα 5.2</b> Υδατική φάση στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη...94	94
<b>Διάγραμμα 5.3</b> Ισορροπία φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη για πειραματικά, unīquac και unīfac IIe δεδομένα στους 25°C.....99	99
<b>Διάγραμμα 5.4</b> Ισορροπία φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη για πειραματικά, unīquac και unīfac IIe δεδομένα στους 10°C.....99	99
<b>Διάγραμμα 5.5</b> Ισορροπία φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE για πειραματικά και unīfac IIe δεδομένα στους 25°C .....102	102



## Κατάλογος πινάκων

<b>Πίνακας 1.1</b> Ετήσια κατανάλωση οξικού οξέος ανά τον κόσμο.....	10
<b>Πίνακας 1.2</b> Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του δυαδικού μίγματος νερό (1) – 1-εξανόλη (2).....	21
<b>Πίνακας 1.3</b> Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό (1) – οξικό οξύ (2) - 1-εξανόλη (3).....	25
<b>Πίνακας 1.4</b> Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό (1) – οξικό οξύ (2) - MTBE (3).....	26
<b>Πίνακας 1.5</b> Κλασικά κατιόντα και ανιόντα στη σύνθεση ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου .....	33
<b>Πίνακας 1.6</b> Αντιπροσωπευτικές φυσικές ιδιότητες ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου (25°C) .....	34
<b>Πίνακας 1.7</b> Αμοιβαίες διαλυτότητες ιοντικών υγρών και νερού στους 25°C.....	35
<b>Πίνακας 1.8</b> Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας νερού σε υδρόφοβα ιοντικά υγρά συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	36
<b>Πίνακας 1.9</b> Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας υδρόφοβων ιοντικών υγρών στο νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	36
<b>Πίνακας 2.1</b> Υπόμνημα για το Σχήμα 2.4.....	51
<b>Πίνακας 2.2</b> Υπόμνημα για το Σχήμα 2.5.....	52
<b>Πίνακας 2.3</b> Υπόμνημα για το σχήμα 2.6.....	54
<b>Πίνακας 2.4</b> Αποτελέσματα τιτλοδότησης Karl – Fisher για πρότυπο διάλυμα περιεκτικότητας κατά βάρος σε νερό 5%.....	56
<b>Πίνακας 3.1</b> Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη .....	64
<b>Πίνακας 3.2</b> Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη .....	64
<b>Πίνακας 3.3</b> Σύγκριση πειραματικών δεδομένων υδατικής φάσης στην ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό-1-εξανόλη με βιβλιογραφία.....	66
<b>Πίνακας 3.4</b> Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C.....	66
<b>Πίνακας 3.5</b> Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C.....	67
<b>Πίνακας 3.6</b> Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C.....	68
<b>Πίνακας 3.7</b> Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C.....	68
<b>Πίνακας 3.8</b> Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C.....	71

<b>Πίνακας 3.9</b> Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C .....	72
<b>Πίνακας 3.10</b> Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> στους 25°C.....	74
<b>Πίνακας 3.11</b> Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> στους 25°C.....	75
<b>Πίνακας 4.1</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων για F/S = 0,6667.....	83
<b>Πίνακας 4.2</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων για F/S = 0,2.....	85
<b>Πίνακας 4.3</b> Απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες με χρήση των 1-εξανόλη / MTBE / [Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> ως διαλύτες.....	85
<b>Πίνακας 5.1, 5.5, 5.12</b> Παράμετροι όγκου, R, και επιφάνειας, Q.....	92,96,101
<b>Πίνακας 5.2, 5.6</b> Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίων για το μοντέλο UNIQUAC.....	92,96
<b>Πίνακας 5.3, 5.7, 5.13</b> Παράμετροι αλληλεπίδρασης ομάδων για το μοντέλο UNIFAC LLE .....	93,96,101
<b>Πίνακας 5.8</b> Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας οργανικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C.....	97
<b>Πίνακας 5.9</b> Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας υδατικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C.....	97
<b>Πίνακας 5.10:</b> Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας οργανικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C.....	98
<b>Πίνακας 5.11:</b> Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας υδατικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C.....	98
<b>Πίνακας 5.14:</b> Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας οργανικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C.....	101
<b>Πίνακας 5.15:</b> Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας υδατικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C.....	102
<b>Πίνακας Π-B.1:</b> Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-1-εξανόλη στους 10°C.....	B-I
<b>Πίνακας Π-B.2:</b> Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-1-εξανόλη στους 25°C.....	B-I
<b>Πίνακας Π-B.3:</b> Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-MTBE στους 25°C.....	B-I
<b>Πίνακας Π-B.4:</b> Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-[Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> στους 25°C.....	B-II

## Κατάλογος σχημάτων

<b>Σχήμα 1.1</b> Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος νερού-οξικού οξέος.....	6
<b>Σχήμα 1.2</b> Τυπικό διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα .....	7
<b>Σχήμα 1.3</b> Στάδια αναερόβιας χώνευσης.....	9
<b>Σχήμα 1.4</b> Κατανομή της κατανάλωσης οξικού οξέος στην Ασία για το 2014.....	11
<b>Σχήμα 1.5</b> Τύποι εκχυλιστήρων.....	14
<b>Σχήμα 1.6</b> Είδη ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων.....	19
<b>Σχήμα 1.7</b> Τυπικό ισόπλευρο τριγωνικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τριαδικού μίγματος.....	23
<b>Σχήμα 1.8</b> Τύποι διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων....	24
<b>Σχήμα 1.9</b> Ισοζύγιο μάζας σε στήλη εκχύλισης.....	27
<b>Σχήμα 1.10</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων υγρής εκχύλισης με τη γραφική μέθοδο McCabe-Thiele.....	29
<b>Σχήμα 1.11</b> Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων υγρής εκχύλισης για μερικώς αναμίξιμους διαλύτες με την τροφοδοσία.....	30
<b>Σχήμα 1.12 (α)</b> Κατιόν με βάση το ιμιδαζόλιο. $R=C_2H_5:[Emim]^+$ , $R=C_4H_9:[Bmim]^+$ , $R=C_6H_{13}:[Hmim]^+$ , $R=C_8H_{17}:[Omim]^+$ , <b>(β)</b> το ανιόν $TF_2N^-$ .....	33
<b>Σχήμα 1.13 (α)</b> Κατιόν τετρακυλοφωσφονίου, <b>(β)</b> Ανιόν αμινοξέος.....	37
<b>Σχήμα 2.1</b> Πρώτο στάδιο σύνθεσης του ιοντικού υγρού $[Emim]^+[TF_2N]^-$ .....	46
<b>Σχήμα 2.2</b> Δεύτερο στάδιο σύνθεσης του ιοντικού υγρού $[Emim]^+[TF_2N]^-$ .....	47
<b>Σχήμα 2.3</b> Αναλυτικός ζυγός KERN ABT 220-5DM .....	50
<b>Σχήμα 2.4</b> Συσκευή διαχωρισμού υγρού – υγρού.....	50
<b>Σχήμα 2.5</b> Κυκλοφορητής θέρμανσης / ψύξης Julabo F12.....	51
<b>Σχήμα 2.6</b> Συσκευή τιτλοδότησης Karl – Fisher.....	53
<b>Σχήμα 2.7</b> Τιτλοδότηση εξουδετέρωσης.....	57
<b>Σχήμα Π-A.1:</b> Φάσμα $^1H$ NMR ιοντικού υγρού $[Emim]^+[Br]^-$ .....	A-I
<b>Σχήμα Π-A.2:</b> Φάσμα $^1H$ NMR ιοντικού υγρού $[Emim]^+[TF_2N]^-$ .....	A-II

# Εισαγωγή

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί μέρος ενός εγχειρήματος ποικίλων ευρωπαϊκών πανεπιστημίων και εταιριών, το οποίο αποσκοπεί στην ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων (volatile fatty acids, VFA) που προέρχονται από την οξεογενή ζύμωση κατά την αναερόβια επεξεργασία αγροτοβιομηχανικών υπολειμμάτων. Η δυνατότητα ανάκτησης των οξέων αυτών μιας τέτοιας προέλευσης επιχειρείται να μελετηθεί με διάφορες μεθόδους διαχωρισμού, με απώτερο σκοπό την εύρεση της βέλτιστης ή των βέλτιστων και την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Οι πέντε προτεινόμενες μέθοδοι για το σκοπό αυτό είναι οι εξής:

1. Ηλεκτροχημική εκχύλιση
2. Υπερεξάτμιση
3. Φιλτράρισμα
4. Υγρή εκχύλιση
5. Διαχωρισμός με ιοντοεναλλαγή

Το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο μέσω του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς, αναλαμβάνει τη μελέτη της ανάκτησης των πτητικών λιπαρών οξέων με τη μέθοδο της υγρής εκχύλισης.

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, βαλερικό, καπροϊκό οξύ) έχουν τεράστια ζήτηση παγκοσμίως, άμεση συνέπεια του εντυπωσιακού εύρους εφαρμογών τους σε όλες τις βιομηχανίες, καθώς αποτελούν θεμέλιους λίθους στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή διαλυτών, στη βιομηχανία τροφίμων ως πρόσθετα και συντηρητικά, στη βιομηχανία υφασμάτων, καυσίμων, φαρμάκων, πλαστικών και πολλών άλλων. Μέχρι σήμερα ωστόσο προέρχονται κυρίως από πετροχημικές διαδικασίες. Η πρωτοβουλία λοιπόν του συγκεκριμένου project συνίσταται αρχικά στην επίτευξη ενός πιο οικολογικού τρόπου ανάκτησης των οξέων, εκμεταλλευόμενοι τη βιομάζα και τα βιοαπόβλητα. Σε δεύτερη φάση, το εγχείρημα αυτό αποσκοπεί στη μεταφορά του τρόπου αυτού σε βιομηχανική κλίμακα. Ένα βασικό πρόβλημα προς αυτή την κατεύθυνση είναι αφενός οι χαμηλές συγκεντρώσεις των οξέων που προέρχονται από τη ζύμωση κατά την αναερόβια χώνευση της βιομάζας, οι οποίες κυμαίνονται στην τάξη των γραμμαρίων ή δεκάτων του γραμμαρίου ανά λίτρο. Αφετέρου, η πολυπλοκότητα των συστημάτων αυτών λόγω της ύπαρξης διαφόρων παραπροϊόντων, δυσχεραίνουν την παραλαβή καθαρών προϊόντων. Επομένως, οι στόχοι που πρέπει να τεθούν αφορούν:

- την αντιμετώπιση των χαμηλών ποσοστών μετατροπής των προϊόντων της ζύμωσης της βιομάζας
- τη βεβαιότητα για μία οικονομικά, οικολογικά και βιομηχανικά βιώσιμη μέθοδο ανάκτησης των VFA

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ανάκτηση του οξικού οξέος. Το οξικό οξύ ή αλλιώς αιθανικό οξύ αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αλειφατικό καρβοξυλικό οξύ. Οι χρήσεις και οι εφαρμογές του εκτείνονται σε όλες τις βιομηχανίες, όπου συμμετέχει σε ποικίλες χημικές διεργασίες είτε ως αντιδρών για την παραγωγή σημαντικών προϊόντων, είτε ως διαλύτης. Είναι προφανές, λοιπόν, ότι το ύψος της παγκόσμιας ζήτησης σε οξικό οξύ και το τεράστιο εύρος εφαρμογών του, καθιστούν απαραίτητη από οικονομικής άποψης, τη δυνατότητα ανάκτησής του. Τη διαπίστωση αυτή προωθεί και το γεγονός ότι μέχρι σήμερα μόλις το 20% σχεδόν της παγκόσμιας κατανάλωσης οξικού οξέος προέρχεται από διεργασίες ανάκτησης, ενώ η προέλευση του υπόλοιπου 80% στηρίζεται σε χημικές διεργασίες παραγωγής.

Όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, μία βασική μέθοδος ανάκτησης οξικού οξέος από υδατικά διαλύματα είναι η εκχύλιση υγρού-υγρού, κατά την οποία στο υδατικό διάλυμα οξικού οξέος προστίθεται μία τρίτη ουσία (διαλύτης) κατάλληλα επιλεγμένη, ώστε να παρασύρει το οξικό οξύ μακριά από την υδατική φάση. Ωστόσο, η επιλογή κατάλληλου διαλύτη είναι μία περίπλοκη διαδικασία, καθώς κρύβονται πολλές παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, δοκιμάζονται τρεις ξεχωριστοί διαλύτες για την ανάκτηση του οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα με υγρή εκχύλιση. Μάλιστα, ο ένας από τους τρεις ανήκει στη σχετικά νέα τάξη οικολογικών διαλυτών, τα περίφημα ιοντικά υγρά. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων επεξεργάζονται και τα συμπεράσματα αποσκοπούν στην αξιολόγηση των διαλυτών, με απώτερο στόχο την εύρεση του καταλληλότερου για την ανάκτηση του οξικού οξέος ή ακόμα και την απόρριψή τους, σε περίπτωση που αδυνατούν να ανακτήσουν ικανοποιητικές συγκεντρώσεις οξικού οξέος.

Η παραπάνω διαδικασία αποσκοπεί αφενός στην παροχή περαιτέρω πειραματικής γνώσης σχετικά με την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων που περιέχουν νερό και οξικό οξύ, και αφετέρου στο να συμβάλει στην επιτυχή ολοκλήρωση του project που αναφέρθηκε παραπάνω μέσα από την εύρεση του καλύτερου διαλύτη, που θα καταστήσει δυνατή την εφαρμογή της χημικής διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## *Θεωρητικό μέρος*

Το παρόν κεφάλαιο αποτελείται από τρεις θεματικές ενότητες. Η πρώτη αφορά στην περιγραφή του οξικού οξέος ως προϊόν αναερόβιας χώνευσης και στη γενικότερη επισκόπηση της χρησιμότητάς του στη βιομηχανία και των μεθόδων παραλαβής του. Η δεύτερη ενότητα πραγματεύεται την ανάλυση της υγρής εκχύλισης και των βασικών αρχών της, ως φυσική μέθοδο παραλαβής πτητικών λιπαρών οξέων. Τέλος, το τρίτο μέρος περιλαμβάνει το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά στη δομή και τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών, αλλά και στις εφαρμογές τους, με έμφαση στα υδρόφοβα ιοντικά υγρά και στη χρήση τους ως διαλύτες.

# ΕΝΟΤΗΤΑ Α

**Αναερόβια χώνευση**

**και**

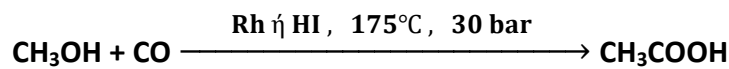
**οξικό οξύ**

## 1.1 Παραγωγή και ανάκτηση οξικού οξέος

Στην εισαγωγή έγινε αναφορά στην εξέχουσα σημασία που έχει η ανάκτηση του οξικού οξέος, εξαιτίας της αξιοσημείωτης ζήτησής του σε όλους τους βιομηχανικούς κλάδους. Μέχρι σήμερα το συντριπτικό ποσοστό της παγκόσμιας διάθεσης του οξικού οξέος βασίζεται στη βιομηχανική παραγωγή του με τρεις βασικές χημικές μεθόδους. (1)

### α) Καρβοξυλίωση μεθανόλης

Πρόκειται για τη βασικότερη και πιο διαδεδομένη μέθοδο παραγωγής οξικού οξέος και στηρίζεται στη χημική αντίδραση της μεθανόλης με το μονοξείδιο του άνθρακα, η οποία καταλύεται παρουσία ρόδιου ή υδροϊωδίου σε θερμοκρασία 175°C και πίεση 30 bar.

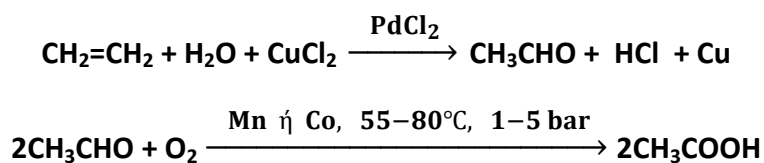


Τα επιμέρους στάδια της χημικής αντίδρασης είναι τα εξής:

1.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{CH}_3\text{I} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COI}$
3.  $\text{CH}_3\text{COI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HI}$

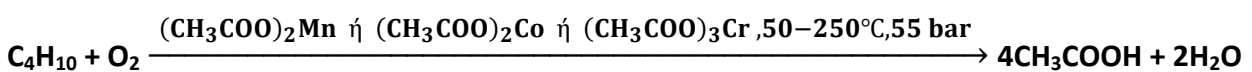
### β) Οξειδωση αιθενίου

Στη μέθοδο αυτή το αιθένιο αντιδρά με χλωριούχο χαλκό παρουσία του καταλύτη χλωριούχο παλλάδιο και παράγει αιθανάλη, η οποία με τη σειρά της οξειδώνεται σε οξικό οξύ παρουσία καταλύτη σε θερμοκρασία 55-80°C και πίεση 1-5 bar.



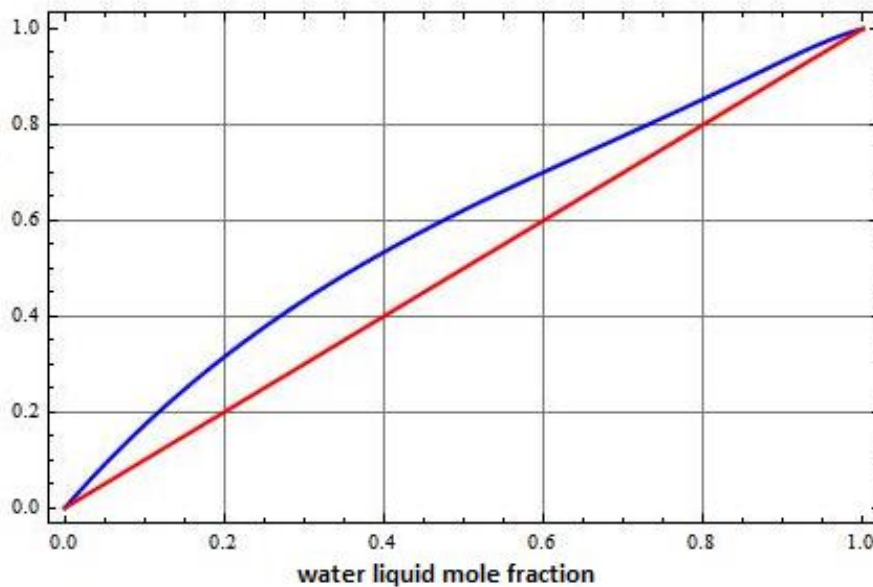
### γ) Οξειδωση βουτανίου

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην οξειδωση του βουτανίου παρουσία οξικού μαγγανίου, κοβαλτίου ή χρωμίου ως καταλύτη, σε θερμοκρασία 50-250°C και πίεση περίπου 55 bar.



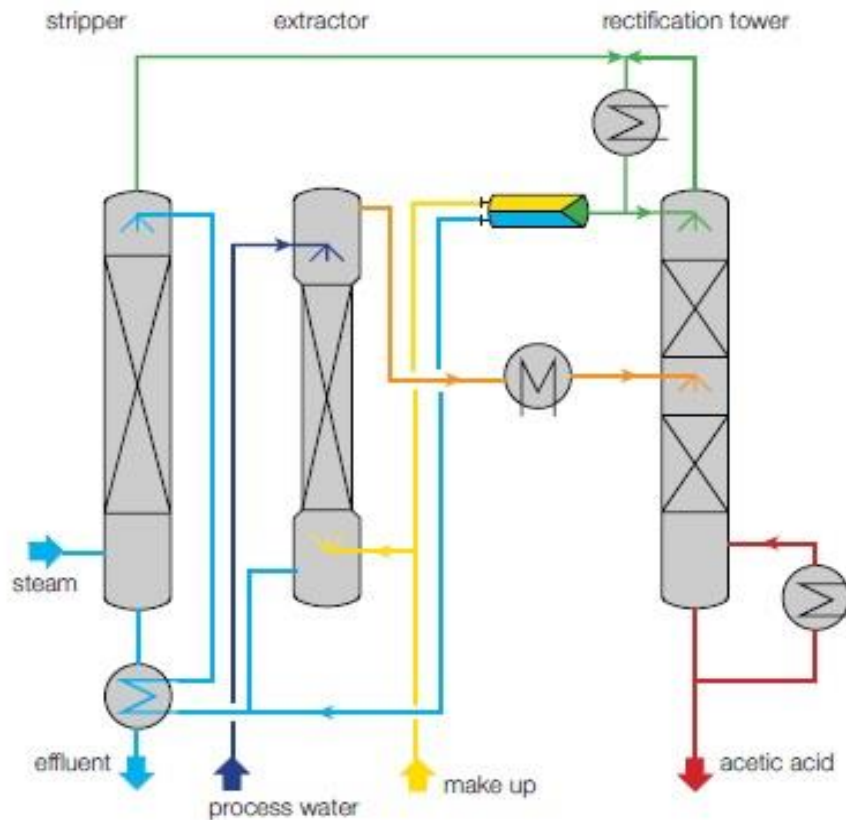


Όσο αφορά στην ανάκτηση του οξικού οξέος από υδατικά διαλύματα και την εκ νέου διάθεσή του στη βιομηχανία, η βασική μέθοδος διαχωρισμού που χρησιμοποιείται είναι η υγρή εκχύλιση συνοδευόμενη από απόσταξη. Η κλασματική απόσταξη για το διαχωρισμό του οξικού οξέος από το νερό αποκλείεται σαν μέθοδος, διότι τα δύο συστατικά έχουν παρεμφερή σημεία βρασμού, το οποίο συνεπάγεται πολύ μικρό παράγοντα διαχωρισμού για το μίγμα. Έτσι, θα απαιτούνταν όχι μόνο πολλές βαθμίδες σε μία στήλη απόσταξης για την επίτευξη της επιθυμητής ανάκτησης, αλλά και πολύ μεγάλοι λόγοι αναρροής, προϋποθέσεις που καθιστούν τη διεργασία της απόσταξης για αυτό το μίγμα εξαιρετικά ενεργοβόρα και λειτουργικά κοστοβόρα. (2), (3)



**Σχήμα 1.1:** Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος νερού-οξικού οξέος

Για τους παραπάνω λόγους, λοιπόν, η ανάκτηση του οξικού οξέος γίνεται με υγρή εκχύλιση ακολουθούμενη από απόσταξη, για την ανάκτηση του διαλύτη και τον τελικό διαχωρισμό. Μάλιστα, εδώ θα παρουσιαστεί η ανάκτηση οξικού οξέος με υγρή εκχύλιση, που συνοδεύεται από αζεοτροπική απόσταξη. Στην αζεοτροπική απόσταξη, προστίθεται στο μίγμα μία τρίτη ουσία, η οποία αυξάνει την πτητικότητα του νερού και καθιστά δυνατό το διαχωρισμό του οξικού οξέος από αυτό, με πολύ χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις. Στις περιπτώσεις που η περιεκτικότητα του οξικού οξέος στο μίγμα είναι χαμηλότερη από 40% w/w, προηγείται της αζεοτροπικής απόσταξης η υγρή εκχύλιση του οξικού οξέος από το νερό με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη. Ουσιαστικά, η υγρή εκχύλιση εφαρμόζεται πάντα πριν την απόσταξη, ώστε να απομακρυνθούν και ανεπιθύμητες προσμίξεις που υπάρχουν στο αρχικό διάλυμα και θα δημιουργούσαν προβλήματα αν το μίγμα οδηγούνταν κατευθείαν για απόσταξη. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής της διεργασίας ανάκτησης του οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



**Σχήμα 1.2:** Τυπικό διάγραμμα ροής διεργασίας ανάκτησης οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα

Στο διάγραμμα ροής του σχήματος 1.2 απεικονίζεται ο τρόπος που ανακτάται το οξικό οξύ από υδατικό διάλυμα μέσω του συνδυασμού της υγρής εκχύλισης με αζεotropicή απόσταξη. Η τροφοδοσία, δηλαδή το μίγμα νερό-οξικό οξύ, εισέρχεται από την κορυφή της στήλης υγρής εκχύλισης (μεσαία στήλη), καθώς κατά κανόνα έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτή του διαλύτη. Ο διαλύτης που επιλέγεται, εισέρχεται από τον πυθμένα της στήλης εκχύλισης, κι έτσι τα δύο ρεύματα ρέουν σε αντιροή μέσα στον πύργο. Το εκχύλισμα, που αποτελείται από τη φάση του διαλύτη που έχει συμπαρασύρει μαζί και το οξικό οξύ, εξέρχεται από την κορυφή της στήλης εκχύλισης και εισέρχεται στη στήλη αζεotropicής απόσταξης (δεξιά στήλη), όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του οξικού οξέος από το διαλύτη, με αποτέλεσμα την παραλαβή του καθαρού πλέον οξέος στον πυθμένα της στήλης απόσταξης και του διαλύτη στην κορυφή. Το σημείο εισόδου του εκχυλίσματος στη στήλη απόσταξης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του οξικού οξέος σε αυτό. Ο διαλύτης διέρχεται επίσης και από τη στήλη απογύμνωσης του νερού (αριστερή στήλη). Ανάμεσα στις δύο στήλες εκχύλισης και απόσταξης παρεμβάλλεται ένα δοχείο ισορροπίας, όπου εισέρχεται το αζεότροπο μίγμα νερό-διαλύτης, το οποίο χρησιμοποιείται σαν αναροή για τη στήλη απόσταξης, αλλά και για το διαχωρισμό του νερού.

## 1.2 Το οξικό οξύ ως προϊόν αναερόβιας χώνευσης

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή της διπλωματικής εργασίας, το ενδιαφέρον της παρούσας μελέτης επικεντρώνεται στην εξέταση της δυνατότητας ανάκτησης του οξικού οξέος, που παράγεται κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας της βιομάζας, με τη μέθοδο της υγρής εκχύλισης. Η βιολογική επεξεργασία στην οποία υπόκεινται τα υπολείμματα της βιομάζας είναι η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

Η αναερόβια χώνευση ανήκει στις βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών υγρών και στερών αποβλήτων και της βιομάζας, που κύριο στόχο έχει τη σταθεροποίηση του οργανικού υλικού (δηλαδή τη μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD), τη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρήζει περαιτέρω επεξεργασίας. Η βασική αρχή αυτών των βιολογικών διεργασιών είναι η ανάπτυξη κατάλληλων μικροοργανισμών (βακτήρια) σε ελεγχόμενο περιβάλλον, οι οποίοι απομακρύνουν τους ρύπους από τα απόβλητα, καθώς τους χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξή τους. Συγκεκριμένα η αναερόβια χώνευση είναι μια σύνθετη μικροβιολογική διεργασία, κατά την οποία το οργανικό υλικό μετατρέπεται σε βιοαέριο (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) μέσω της δράσης πολλών διαφορετικών κατηγοριών βακτηρίων. Τα σημεία «κλειδιά» που καθορίζουν την αποδοτικότητά της είναι τα εξής: (4)

- Βέλτιστος χρόνος παραμονής
- Καλή επαφή βακτηρίων-υποστρώματος
- Κατάλληλο pH
- Έλεγχος θερμοκρασίας
- Επαρκείς θρεπτικές ουσίες
- Εξουδετέρωση τοξικών ουσιών
- Κατάλληλη τροφοδοσία

Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη μέθοδο στους χώρους υγειονομικής ταφής και εκτελείται στα παρακάτω τέσσερα στάδια.

### 1. Υδρόλυση και διαλυτοποίηση του οργανικού υλικού

Στο στάδιο αυτό οι σύνθετες αδιάλυτες οργανικές ουσίες, όπως οι υδατάνθρακες, τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες, υδρολύονται και διαλυτοποιούνται με τη βοήθεια εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων, που παράγονται από ορισμένα βακτήρια. Η διαδικασία είναι απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή της πρώτης ύλης σε απλούστερες οργανικές ενώσεις, ικανές να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών.

**2. Οξεογένεση / Οξυδογένεση / Ζύμωση**

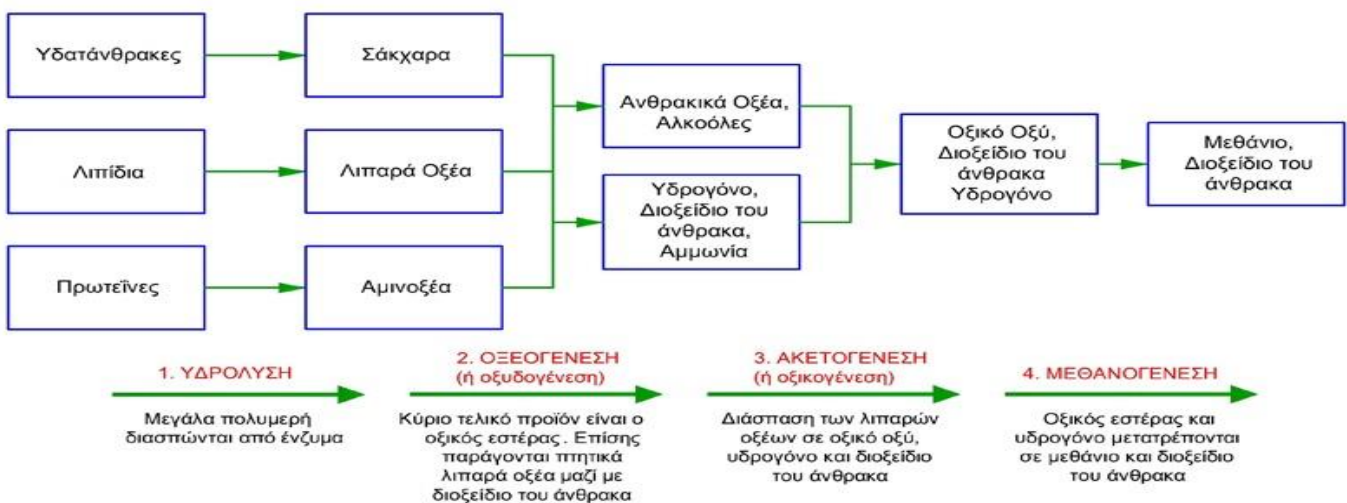
Στο στάδιο της οξεογένεσης παράγονται τα πτητικά λιπαρά οξέα, τα οποία μας ενδιαφέρουν, καθώς τα οργανικά οξέα μακράς αλυσίδας, τα σάκχαρα και τα αμινοξέα που παράχθηκαν κατά την υδρόλυση, μετατρέπονται σε μικρότερα οργανικά οξέα με τη δράση οξυγενών βακτηριών, προαιρετικά ή αυστηρά αναερόβιων. Κατά τη ζύμωση εκτός από τα πτητικά λιπαρά οξέα, όπως είναι το οξικό οξύ, το προπιονικό, το βαλερικό και το βουτυρικό οξύ, παράγεται και υδρογόνο με διοξείδιο του άνθρακα. Η ύπαρξη του υδρογόνου σε υψηλή συγκέντρωση παρεμποδίζει την αποδόμηση των οργανικών οξέων σε οξικό οξύ κι έτσι η συσσώρευσή του αποτρέπεται, ώστε να παραχθούν οξέα χαμηλού μοριακού βάρους.

**3. Οξικογένεση / Ακετογένεση**

Στο στάδιο αυτό η παραγωγή του οξικού οξέος επεκτείνεται, καθώς τα παραπάνω λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε οξικό οξύ χάρη στα οξικογόνα βακτήρια που παράγουν υδρογόνο και τα ομοοξικογόνα βακτήρια που καταναλώνουν υδρογόνο.

**4. Παραγωγή μεθανίου (μεθανογένεση)**

Στο τελευταίο στάδιο, εκτελείται η σταθεροποίηση της οργανικής ύλης, μέσω της μετατροπής του οξικού οξέος σε μεθάνιο με τη δράση των μεθανογενών βακτηρίων. Το μεθάνιο είναι πρακτικά αδιάλυτο στο νερό, μεταφέρεται στην αέρια φάση κι έτσι απομακρύνεται από το σύστημα. Η παραγωγή του οφείλεται κατά 72% στη μετατροπή του οξικού οξέος και κατά 28% στην αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, με χρήση του υδρογόνου ως πηγή ενέργειας.



Σχήμα 1.3: Στάδια αναερόβιας χώνευσης

Τα πτητικά λιπαρά οξέα, λοιπόν, η ανάκτηση των οποίων σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις μονοπωλεί το ενδιαφέρον, παράγονται κατά το 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> στάδιο της αναερόβιας χώνευσης. Ως γνωστόν, η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ανάκτηση του οξικού οξέος και ιδιαίτερα με τη μέθοδο της υγρής εκχύλισης.

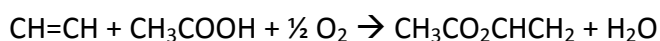
### 1.3 Εφαρμογές και χρησιμότητα οξικού οξέος

Το οξικό οξύ ή αλλιώς αιθανικό οξύ είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πτητικό λιπαρό οξύ σε όλες τις βιομηχανίες. Οι εφαρμογές του εκτείνονται από τη βιομηχανία πλαστικών, χρωμάτων, φυτοφαρμάκων μέχρι εκείνες των τροφίμων, των αρωμάτων, των υφασμάτων και των φωτογραφικών φιλμ. Στον επόμενο πίνακα φαίνεται ενδεικτικά η ετήσια κατανάλωση οξικού οξέος ανά τον κόσμο (1).

**Πίνακας 1.1:** Ετήσια κατανάλωση οξικού οξέος ανά τον κόσμο

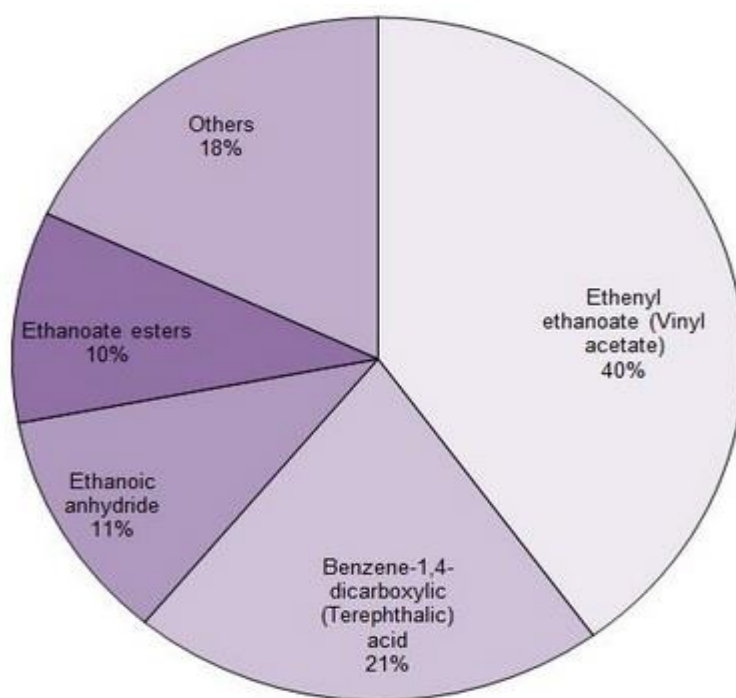
Κόσμος	14,6 εκατομμύρια τόνοι
Ευρώπη	750.000 τόνοι
Ηνωμένες Πολιτείες	5,4 εκατομμύρια τόνοι
Κίνα	4,8 εκατομμύρια τόνοι
Υπόλοιπη Ασία	2,5 εκατομμύρια τόνοι

Το μεγαλύτερο ποσοστό κατανάλωσης οξικού οξέος παγκοσμίως παρατηρείται στην παραγωγή του μονομερούς vinyl acetate (VAM), το οποίο στη συνέχεια πολυμερίζεται στο πολυμερές vinyl acetate και αποτελεί τη βάση για την παραγωγή κολλών και επιχρισμάτων. Η κατανάλωση του οξικού οξέος γι' αυτό το σκοπό ανέρχεται σε ποσοστό 32-40% στην Κίνα, τις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Δυτική Ευρώπη, αλλά και την Ιαπωνία. Η παραγωγή του μονομερούς στηρίζεται στην αντίδραση του οξικού οξέος με το αιθένιο (ή αιθυλένιο) παρουσία οξυγόνου και καταλύτη:



Το δεύτερο μεγαλύτερο ποσοστό στην παγκόσμια κατανάλωση οξικού οξέος κατέχει η παραγωγή του τereφθαλικού οξέος (terephthalic acid, PTA), το οποίο αποτελεί τη βάση για την παραγωγή ρητινών, συνθετικών ινών και ταινιών. Στη συνέχεια ακολουθεί, η παραγωγή οξικών ανυδριτών, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οξικής κυτταρίνης, βασικό υλικό για τη βιομηχανία των φωτογραφικών φιλμ (5), (6), (7).

Πέρα από τις παραπάνω εφαρμογές, το οξικό οξύ χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες αρωμάτων, σαν πρόσθετο και συντηρητικό στις βιομηχανίες τροφίμων, αλλά και σαν βάση για το κοινό ξύδι, στα μικροβιολογικά εργαστήρια για τις αναλύσεις αίματος, αλλά και ως διαλύτης σε πολλές διεργασίες, όπως αυτές που αφορούν την επεξεργασία ρητινών, χρωμάτων και βερνικιών.



**Σχήμα 1.4:** Κατανομή της κατανάλωσης οξικού οξέος στην Ασία για το 2014

Η κατανομή της κατανάλωσης του οξικού οξέος, που φαίνεται στο σχήμα 1.4, αναφέρεται στα στατιστικά δεδομένα της Ασίας, ωστόσο τα ποσοστά αυτά συμφωνούν με τα στατιστικά και των υπόλοιπων ηπείρων και χωρών, με μικρές αλλαγές ανά κατηγορία (1).

Είναι προφανές, λοιπόν, ότι το οξικό οξύ αποτελεί πολύτιμο συστατικό για κάθε είδους βιομηχανία και η ανάγκη ανάκτησης του σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις από βιολογικές διεργασίες, όπως είναι η αναερόβια ζύμωση, είναι επιτακτική. Να σημειωθεί ότι από την παγκόσμια παραγωγή οξικού οξέος, μόνο το 20% προέρχεται από ανακτήσεις και διαχωρισμούς, ενώ το υπόλοιπο 80% στηρίζεται στην αντίδραση της μεθανόλης με το μονοξειδίο του άνθρακα.

## **ΕΝΟΤΗΤΑ Β**

### **Εκχύλιση υγρού-υγρού**



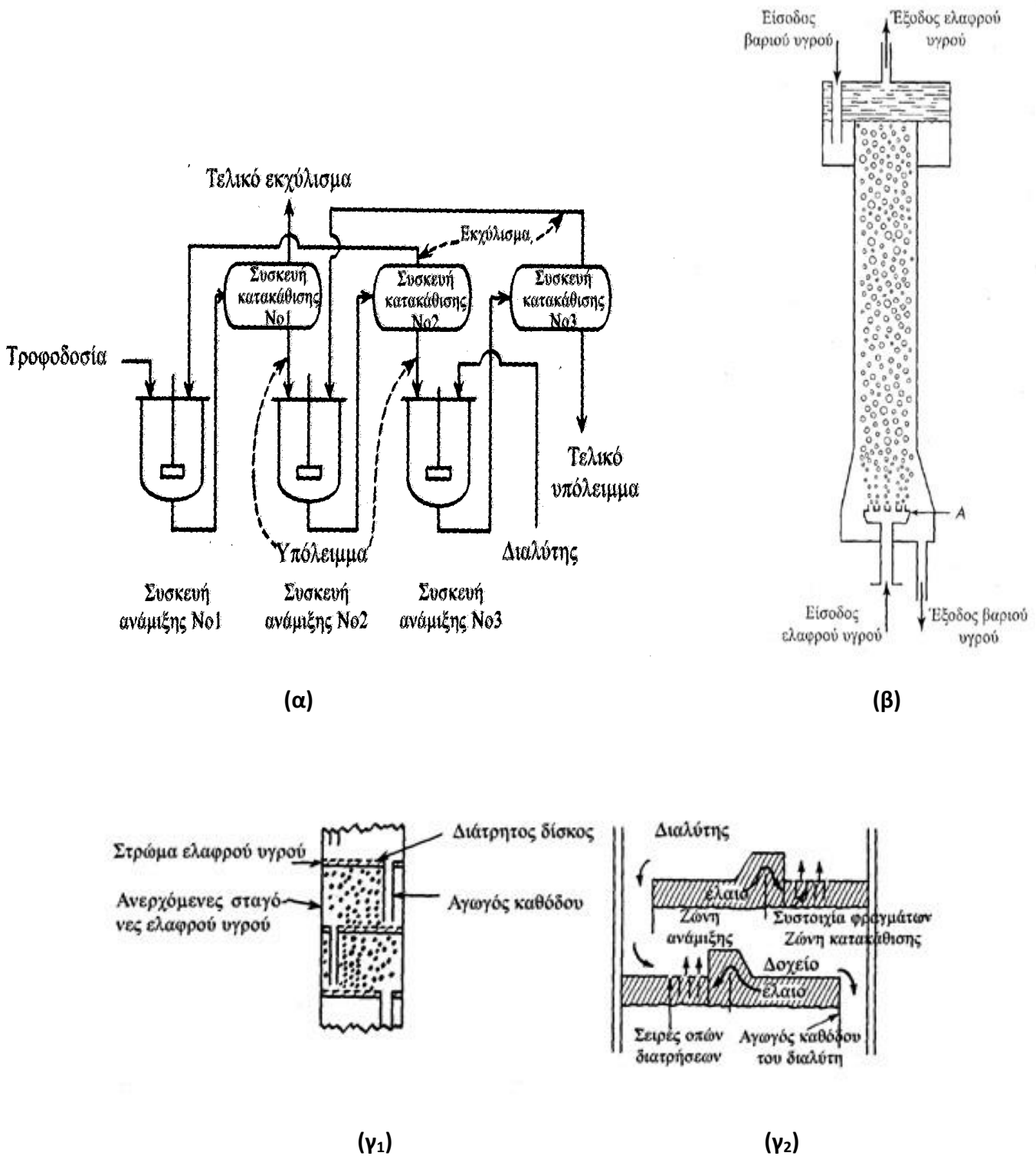
## 1.4 Εισαγωγή

Η εκχύλιση υγρού-υγρού ή αλλιώς υγρή εκχύλιση είναι μία φυσική διεργασία διαχωρισμού των συστατικών ενός υγρού μίγματος. Η επίτευξη του διαχωρισμού επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός υγρού διαλύτη, ο οποίος διαλύει εκλεκτικά ένα ή περισσότερα συστατικά του αρχικού μίγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ακόμα και μίγματα διαλυτών. (8)

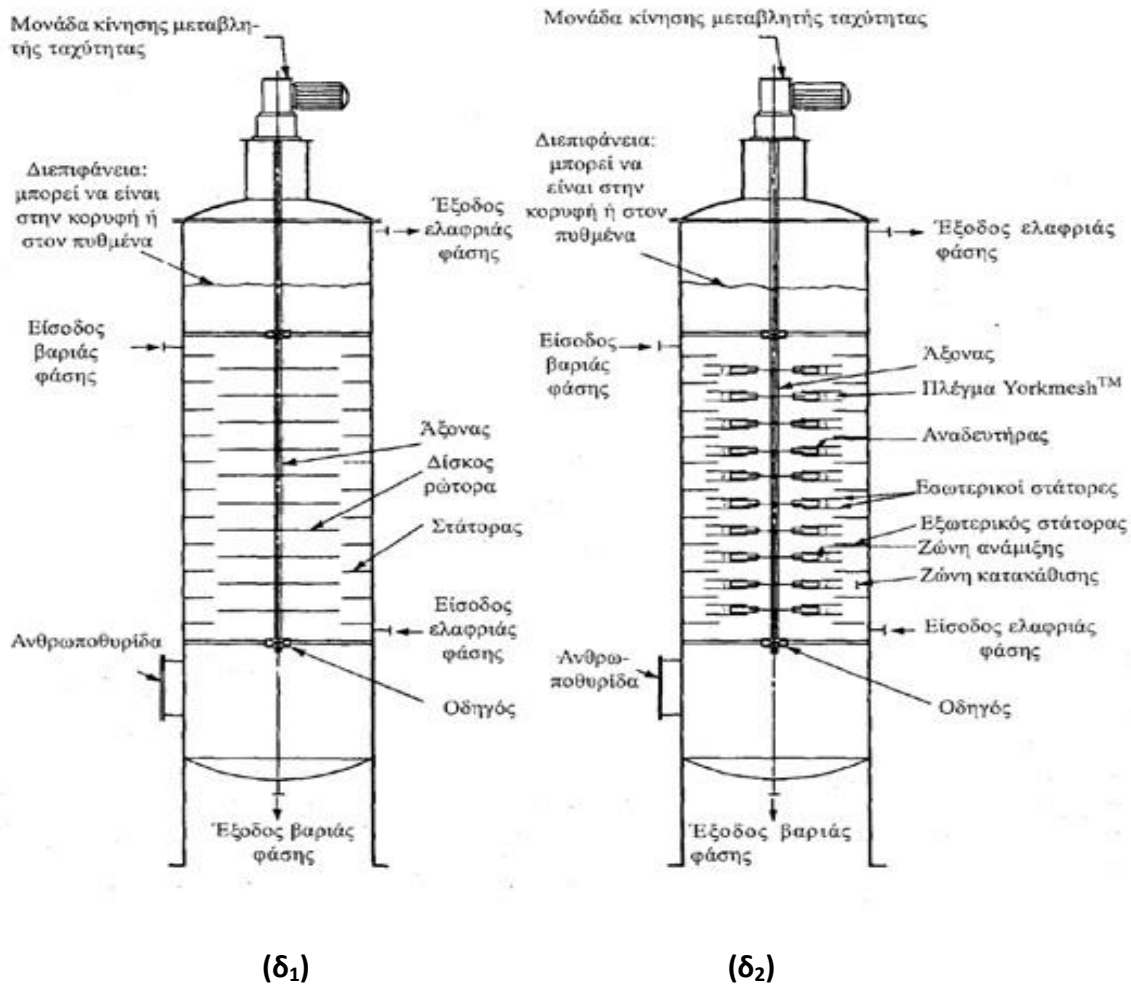
Η εφαρμογή της υγρής εκχύλισης ενδείκνυται συνήθως στις περιπτώσεις που δεν μπορεί να επιτευχθεί κλασματική απόσταξη. Τέτοιες καταστάσεις προκύπτουν όταν τα συστατικά του μίγματος έχουν παρεμφερή σημεία ζέσης ή σχετική πτητικότητα κοντά στη μονάδα, όταν είναι ευαίσθητα ή αποσυντίθενται στις υψηλές θερμοκρασίες της απόσταξης, ακόμα και υπό κενό, ή όταν η απόσταξη έχει υψηλό ενεργειακό κόστος εξαιτίας της μεγάλης απαίτησης σε παροχή θερμότητας. Ωστόσο, σε περίπτωση που είναι δυνατή και η κλασματική απόσταξη, συνήθως προτιμάται σε σχέση με την υγρή εκχύλιση, παρά την αναγκαιότητα της πρώτης σε ψύξη και θέρμανση. Βασική αιτία είναι το γεγονός ότι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης στην εκχύλιση θα πρέπει να ανακτηθεί προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ξανά, αλλά και το ότι τα προϊόντα που προκύπτουν δεν είναι καθαρά και απαιτούν περαιτέρω κατεργασία. Αυτό συμβαίνει συνήθως με απόσταξη κι έτσι ο συνδυασμός των δύο διεργασιών καθιστά τη συνολική διαδικασία δαπανηρότερη και πολυπλοκότερη σε σχέση με την απλή κλασματική απόσταξη. Ένας ακόμη σημαντικός λόγος που η απόσταξη υπερτερεί της εκχύλισης είναι η δυσκολία ανάμιξης και διαχωρισμού των δύο υγρών φάσεων. Παρ' όλα αυτά, ένα κυρίαρχο πλεονέκτημα της υγρής εκχύλισης είναι η ευελιξία που προσφέρει σε σχέση με τις συνθήκες λειτουργίας, καθώς τόσο ο τύπος, όσο και η ποσότητα του διαλύτη, αλλά και η θερμοκρασία έχουν περιθώρια μεταβολής.

Κάθε συσκευή / μηχανήμα υγρής εκχύλισης θα πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένο ώστε οι δύο φάσεις να έρχονται σε επαφή και να είναι δυνατή η μεταφορά μάζας από τη μία φάση στην άλλη. Για την ανάμιξη της τροφοδοσίας με το διαλύτη παρέχεται συνήθως μηχανική ενέργεια. Στη συνέχεια, οι δύο υγρές φάσεις αφήνονται να κατακαθίσουν και να διαχωριστούν. Οι συσκευές υγρής εκχύλισης μπορούν να λειτουργούν συνεχώς ή ασυνεχώς. Η φάση του διαλύτη μαζί με την εκχυλισμένη ουσία αποτελούν το εκχύλισμα (E), ενώ η άλλη είναι το υπόλειμμα (R). Ανάλογα με την πυκνότητα της καθεμίας καθορίζεται και το από πού παραλαμβάνονται (κορυφή ή πυθμένας μηχανήματος). Χαρακτηριστικά παραδείγματα μηχανημάτων εκχύλισης υγρού-υγρού είναι οι συσκευές ανάμιξης - κατακάθισης, οι κατακόρυφοι πύργοι διαφόρων τύπων που λειτουργούν με τη βαρύτητα, οι αναδευόμενοι πύργοι υγρής εκχύλισης και οι φυγόκεντροι εκχυλιστήρες. Διάφοροι τύποι εκχυλιστήρων φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. (9), (10)





**Σχήμα 1.5:** Τύποι εκχυλιστήρων: **(α)** Συστοιχία συσκευών ανάμιξης-κατακάθισης, **(β)** Πύργος με ψεκασμό: (εδώ) η ελαφριά φάση είναι διεσπαρμένη (κατανέμεται στη στήλη σε μορφή σταγόνων μέσω του ακροφυσίου Α) και η βαριά φάση είναι συνεχής, αλλά μπορεί να συμβεί και το αντίστροφο ή να είναι και οι δύο φάσεις διεσπαρμένες **(γ)** Πύργοι εκχύλισης με διάτρητους δίσκους με διεσπαρμένη την ελαφριά φάση: **(γ<sub>1</sub>)** διατρήσεις σε οριζόντιους δίσκους, **(γ<sub>2</sub>)** συστοιχία δίσκων με φράγμα με ζώνες ανάμιξης-κατακάθισης



**Σχήμα 1.5** (συνέχεια): **(δ)** Πύργοι εκχύλισης με ανάδευση: **(δ<sub>1</sub>)**: Τύπου RDC. Στον πύργο υπάρχει κεντρικός περιστρεφόμενος άξονας με ενσωματωμένους επίπεδους δίσκους, που ωθούν τα υγρά στα τοιχώματα όπου υπάρχουν δακτύλιοι που δημιουργούν ζώνες και εκεί διαχωρίζονται οι δύο φάσεις, **(δ<sub>2</sub>)**: Τύπου York-Scheibel. Ίδια λογική με τον προηγούμενο, αλλά εδώ οι αναδευτήρες περιβάλλονται από μεταλλικό πλέγμα που ευνοεί τη συσσωμάτωση και το διαχωρισμό των φάσεων.

Η υγρή εκχύλιση βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία. Συγκεκριμένα, στη βιομηχανία των καυσίμων χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των προϊόντων πετρελαίου με παραπλήσια σημεία βρασμού, αλλά και για την εκχύλιση νάφθας και ελαφρών υδρογονανθράκων με καυστική σόδα και υγραερίων με αμίνη για τον καθαρισμό τους από το υδρόθειο. Άλλο κλασικό παράδειγμα εφαρμογής της υγρής εκχύλισης είναι η ανάκτηση του οξικού οξέος από αραιά υδατικά διαλύματα. Τέλος, η εκχύλιση υγρού-υγρού είναι εξαιρετικά διαδεδομένη στη βιομηχανία φαρμάκων, καθώς χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ευαίσθητων οργανικών ουσιών. Παράδειγμα αποτελεί η ανάκτηση της πενικιλίνης με χρήση του αιθυλικού βουτυλεστέρα ως διαλύτη. (10)

## 1.5 Βασικές έννοιες εκχύλισης υγρού-υγρού

Η βασική αρχή της υγρής εκχύλισης είναι η εκμετάλλευση της διαφοράς διαλυτότητας των συστατικών του αρχικού μίγματος στο διαλύτη. Βάσει αυτής της αρχής, λοιπόν, επιλέγεται ένας υγρός διαλύτης που είναι μη αναμίξιμος ή μερικώς αναμίξιμος με ένα από τα συστατικά του αρχικού μίγματος τροφοδοσίας και διαλύει επιλεκτικά το ή τα συστατικά που θέλουμε να ανακτήσουμε. Έτσι, μετά την ανάμιξη της τροφοδοσίας με το διαλύτη δημιουργούνται δύο υγρές φάσεις, οι οποίες διαχωρίζονται λόγω της διαφορετικής πυκνότητάς τους, ενώ παράλληλα η επιθυμητή ουσία μεταφέρεται από τη φάση της τροφοδοσίας στη φάση του διαλύτη. (8), (10)

Υπάρχουν δύο βασικές έννοιες που εκφράζουν τη διεργασία της εκχύλισης υγρού – υγρού: ο συντελεστής κατανομής των συστατικών τις δύο φάσεις και η εκλεκτικότητα.

**Συντελεστής κατανομής:** Εκφράζει το λόγο της συγκέντρωσης κάθε συστατικού στο εκχύλισμα (E) προς αυτή στο υπόλειμμα (R). Υποδηλώνει δηλαδή το πώς κατανέμεται κάθε ουσία στις δύο υγρές φάσεις. Συνήθως, ο συντελεστής κατανομής ενός συστατικού  $i$  υπολογίζεται από το λόγο των γραμμομοριακών κλασμάτων του συστατικού ( $x_i$ ) στις δύο φάσεις ή των κλασμάτων μάζας ( $w_i$ ).

$$K_i = \frac{x_i^E}{x_i^R} \quad \text{ή} \quad K_i = \frac{w_i^E}{w_i^R}$$

**Εκλεκτικότητα:** Είναι το μέτρο του βαθμού διαχωρισμού, καθώς εκφράζει την ικανότητα του διαλύτη να διαλύει επιλεκτικά την ουσία που θέλουμε να ανακτηθεί. Η εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς δύο συστατικά A και B, από τα οποία θέλουμε να ανακτήσουμε το B, ορίζεται ως ο λόγος των συντελεστών κατανομής τους.

$$S = \frac{K_B}{K_A}$$

## 1.6 Παράμετροι σχεδιασμού υγρής εκχύλισης

Ο σχεδιασμός της διεργασίας της εκχύλισης υγρού-υγρού απαιτεί τη μελέτη τριών λειτουργικών παραμέτρων: α) επιλογή διαλύτη, β) θερμοκρασία λειτουργίας και γ) πίεση λειτουργίας. Από αυτές η πιο σημαντική είναι η πρώτη. Η μεταβολή της πίεσης δεν επηρεάζει τη διαλυτότητα των ουσιών, για αυτό και η υγρή εκχύλιση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Επίσης, η θερμοκρασία θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε τα συστατικά να είναι στην υγρή τους μορφή και να ευνοείται όσο το δυνατόν περισσότερο ο διαχωρισμός. Η παράμετρος, όμως, στην οποία πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή είναι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη για το εκάστοτε μίγμα τροφοδοσίας. (8), (9)

Οι κυριότεροι παράγοντες που λαμβάνονται υπ' όψιν και οδηγούν στην τελική επιλογή του διαλύτη είναι οι εξής:

- i. Ο συντελεστής κατανομής της επιθυμητής ουσίας στις δύο φάσεις, ο οποίος θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερος, ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητική ανάκτηση στη φάση του διαλύτη.
- ii. Η εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς τα συστατικά του μίγματος θα πρέπει να είναι μακριά από τη μονάδα, καθώς αυτό υποδηλώνει εύκολο διαχωρισμό. Αντίθετα, εκλεκτικότητα ίση με τη μονάδα δηλώνει ανέφικτο διαχωρισμό.
- iii. Η πυκνότητα του διαλύτη, που καλό είναι να διαφέρει αρκετά από αυτή της τροφοδοσίας, ώστε να διευκολύνεται ο διαχωρισμός των φάσεων. Επίσης, αποφεύγονται τα μεγάλα ιξώδη, διότι δυσκολεύουν τη δειγματοληψία και τη μεταφορά μάζας.
- iv. Μικρή αναμιξιμότητα και μεγάλη διαφορά πτητικότητας με την τροφοδοσία ώστε να καθίσταται εύκολη η ανάκτηση του διαλύτη με απόσταξη. Επίσης, ο διαλύτης δεν πρέπει να αντιδρά με τα συστατικά της τροφοδοσίας.
- v. Ανύπαρκτη ή όσο το δυνατόν μικρότερη τοξικότητα και ευφλεκτότητα είναι απαραίτητα χαρακτηριστικά του διαλύτη. Επίσης, θα πρέπει να είναι συμβατός με τις συσκευές εκχύλισης και να μην προκαλεί διαβρώσεις.
- vi. Διαθεσιμότητα στο εμπόριο και κόστος απόκτησης.

## 1.7 Υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού

Η έναρξη των υπολογισμών στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού στηρίζεται στη θερμοδυναμική απαίτηση ότι οι τάσεις διαφυγής όλων των συστατικών  $i$  του μίγματος στις δύο υγρές φάσεις (W και O) στην ισορροπία θα πρέπει να είναι ίσες. Η μαθηματική έκφραση αυτής της πρότασης είναι η εξής:

$$f_i^W(T, P, x^W) = f_i^O(T, P, x^O) \quad (1.7.1)$$

Η εξίσωση (1.7.1) τροποποιείται βάσει του ορισμού της τάσης διαφυγής ως εξής:

$$x_i^W \gamma_i^W(T, P, x^W) f_i^0 = x_i^O \gamma_i^O(T, P, x^O) f_i^0 \quad (1.7.2)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η τάση διαφυγής του συστατικού  $i$  στην πρότυπη κατάσταση,  $f_i^0$ , είναι ίδια και στις δύο φάσεις, τότε η εξίσωση παίρνει την τελική παρακάτω μορφή:

$$x_i^W \gamma_i^W(T, P, x^W) = x_i^O \gamma_i^O(T, P, x^O) \quad (1.7.3)$$

ή με βάση τον ορισμό της ενεργότητας:

$$a_i^W(T, P, x^W) = a_i^O(T, P, x^O)$$

Η εξίσωση (1.7.3) υποδηλώνει ότι η ύπαρξη διφασικού μίγματος προϋποθέτει τη μη ιδανικότητα αυτού, διότι διαφορετικά θα ίσχυε  $\gamma_i^W = \gamma_i^O$  και κατ' επέκταση  $x_i^W = x_i^O$ , άρα θα εμφανιζόταν μόνο μία φάση.

Στην ισορροπία των φάσεων υγρού-υγρού ενός μίγματος θα πρέπει επίσης να ικανοποιούνται τα εξής ισοζύγια μάζας:

$$\sum_{i=1}^n x_i^W = 1 \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^n x_i^O = 1 \quad (1.7.4)$$

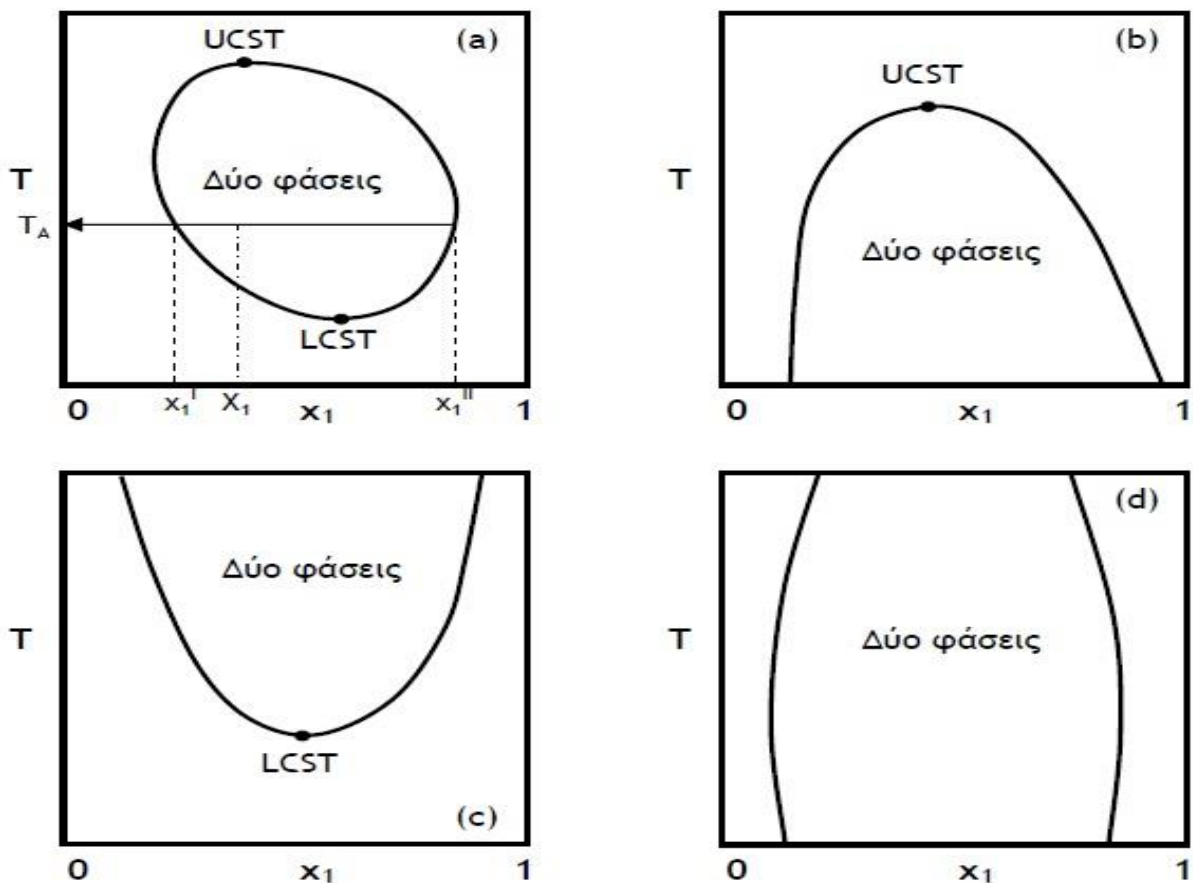
Ο συνδυασμός των εξισώσεων (1.7.3) και (1.7.4) διαμορφώνουν ένα σύστημα 4x4 για ένα δυαδικό μίγμα και ένα 6x6 για ένα τριαδικό μίγμα με 4 και 6 αγνώστους αντίστοιχα, που είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στις δύο φάσεις στην ισορροπία ( $x_i^W$ ,  $x_i^O$ ). Η επίλυση αυτών των συστημάτων γίνεται με τη χρήση μοντέλων που μέσω μιας επαναληπτικής διαδικασίας για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία, υπολογίζουν τους συντελεστές ενεργότητας ( $\gamma_i$ ) των συστατικών στις δύο φάσεις και μέσω αυτών τα ζητούμενα γραμμομοριακά κλάσματα ( $x_i$ ). Για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι εμπειρικές εξισώσεις van Laar και Margules, τα μοντέλα τοπικής σύστασης NRTL και UNIQUAC ή το μοντέλο UNIFAC LLE. (8), (11)

## 1.8 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού (ΙΦΥΥ)

Τα υγρά μίγματα, σε αντίθεση με τα αέρια, όταν βρεθούν σε κατάσταση ισορροπίας σε ένα εύρος συγκεντρώσεων και θερμοκρασίας διαχωρίζονται σε δύο υγρές φάσεις διαφορετικής πυκνότητας. Ο προσδιορισμός αυτής της ισορροπίας και η γραφική της αναπαράσταση έχουν εξαιρετική σημασία, διότι καθοδηγούν την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη για την επίτευξη της υγρής εκχύλισης, αλλά και το σωστό σχεδιασμό μιας στήλης εκχύλισης. (8)

### 1.8.1 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων

Η ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων μετριέται συνήθως σε ένα εύρος θερμοκρασιών και δεδομένη πίεση. Η αναπαράσταση της ισορροπίας γίνεται με διαγράμματα τύπου T-x, δηλαδή θερμοκρασίας συναρτήσει της σύστασης του ενός συστατικού στις δύο φάσεις στην ισορροπία. Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζονται τέσσερις διαφορετικοί τύποι διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων δυαδικών μιγμάτων.



Σχήμα 1.6: Είδη ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού δυαδικών μιγμάτων

Η περιοχή που περικλείεται από την καμπύλη ισορροπίας σε κάθε ένα από τα τέσσερα παραπάνω διαγράμματα αποτελεί τη διφασική περιοχή, ενώ έξω από αυτή τα δύο συστατικά του μίγματος είναι πλήρως αναμίξιμα και παρατηρείται μία υγρή φάση. Τα σημεία πάνω στην καμπύλη αντιστοιχούν στις συστάσεις των συστατικών στις δύο υγρές φάσεις στην ισορροπία. Κάθε ένα από τα παραπάνω διαγράμματα ισορροπίας περιγράφει μία ξεχωριστή περίπτωση, τις εξής:

- **Διάγραμμα (a)** : Πρόκειται για τη γενικότερη περίπτωση, όπου το δυαδικό μίγμα παρουσιάζει Ανώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος (Upper Critical Solution Temperature – UCST) και Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature – LCST), στις οποίες οι συγκεντρώσεις και οι ιδιότητες των δύο φάσεων ταυτίζονται. Πάνω από την UCST και κάτω από την LCST υπάρχει μόνο μία υγρή φάση, όπου τα συστατικά είναι πλήρως αναμίξιμα.
- **Διάγραμμα (b)** : Η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων του μίγματος τέμνεται με την καμπύλη πήξης του μίγματος κι έτσι δεν εμφανίζεται η Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος.
- **Διάγραμμα (c)** : Η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων του μίγματος τέμνεται με την καμπύλη βρασμού του μίγματος κι έτσι δεν εμφανίζεται η Ανώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος.
- **Διάγραμμα (d)** : Η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων του μίγματος τέμνεται τόσο με την καμπύλη βρασμού, όσο και με την καμπύλη πήξης του μίγματος. Έτσι, απουσιάζουν και οι δύο κρίσιμες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών για δεδομένη πίεση τα δύο συστατικά να είναι πάντα μερικών αναμίξιμα

### 1.8.2 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εξετάζεται η ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού στο δυαδικό μίγμα νερό - 1-εξανόλη και η επίδραση της θερμοκρασίας στις διαλυτότητες των συστατικών στις δύο υγρές φάσεις. Για το λόγο αυτό παρατίθενται σε αυτή την ενότητα συγκεντρωτικά τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο μίγμα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 273,15 – 493,15 K (0 – 220 °C). (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26), (27)



**Πίνακας 1.2:** Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του δυαδικού μίγματος νερό (1) – 1-εξανόλη (2)

Water Rich Phase			Organic Rich Phase	
T (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>
<b>H. Fühner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 510 (1924)</b>				
273,15	0,998616	0,001384	-	-
283,15	0,998812	0,001188	-	-
293,15	0,998955	0,001045	-	-
303,15	0,999035	0,000965	-	-
313,15	0,999079	0,000921	-	-
323,15	0,999089	0,000911	-	-
333,15	0,999061	0,000939	-	-
343,15	0,998999	0,001001	-	-
353,15	0,998901	0,001099	-	-
363,15	0,998794	0,001206	-	-
373,15	0,998607	0,001393	-	-
383,15	0,998419	0,001581	-	-
<b>Butler J.A.V., Thomson D.W., MacLennan W.H., J.Chem. Soc. 674 (1933)</b>				
298,15	0,998894	0,001106	-	-
<b>Laddha G.S., Smith J.M., IND. ENG. Chem. 40,494 (1948)</b>				
293,15	0,999115	0,000885	0,2553	0,7447
<b>L. Erichsen, Brennst.-Chem. 33, 166 (1952)</b>				
273,15	0,99860	0,0014	-	-
283,15	0,99880	0,0012	-	-
293,15	0,99890	0,0011	-	-
313,15	-	-	0,289	0,711
343,15	-	-	0,346	0,654
353,15	-	-	0,377	0,623
363,15	-	-	0,398	0,602
373,15	0,99860	0,0014	0,419	0,581
383,15	0,99840	0,0016	0,442	0,558
393,15	0,99810	0,0019	0,465	0,535
403,15	0,99790	0,0021	0,490	0,510
413,15	-	-	0,516	0,484
423,15	-	-	0,546	0,454
433,15	-	-	0,576	0,424
443,15	0,99500	0,0050	0,608	0,392
453,15	0,99340	0,0066	0,647	0,353
463,15	0,99100	0,0090	0,690	0,310
473,15	0,98720	0,0128	0,740	0,260
483,15	0,98110	0,0189	0,799	0,201
493,15	0,96580	0,0342	0,876	0,124

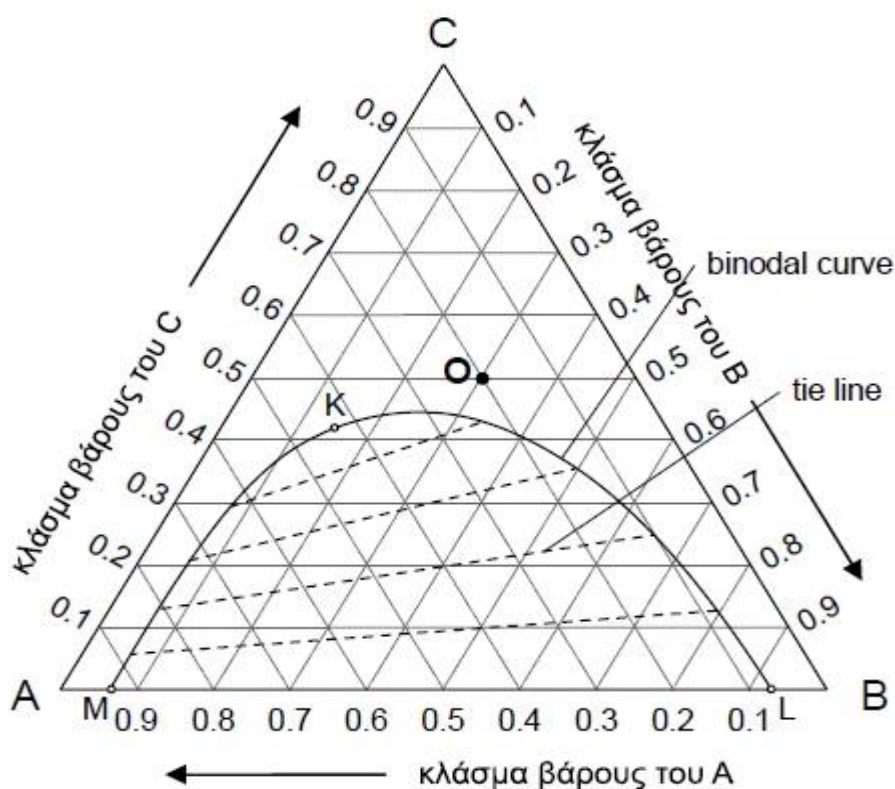


<b>D. J. Donahue and F. E. Bartell, J. Phys. Chem. 56, 480 (1952)</b>			
298,15	-	-	0,288 0,712
<b>K. Kinoshita, H. Ishikawa, and K. Shinoda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31, 1081 (1958)</b>			
298,15	0,99894	0,00106	- -
<b>Venkataratnam A., Jagannadha Rao R., Venkata Rao C., J.Sci.Ind.Res. 17B,108 (1958)</b>			
303,15	-	-	0,2927 0,7073
<b>Arabi V., Popa A., An. Stiint. Univ. Al. I. Cuza Iasi. 6,929 (1960)</b>			
298,15	-	-	0,3273 0,6727
<b>C. A. Chandy and M. R. Rao, J. Chem. Eng. Data 7, 473 (1962)</b>			
303,15	0,998848	0,001152	0,2992 0,7008
<b>Arabi V., Mihaila Gh., Stud. Univ. Babes-Bolyat.Ser.Chem. 429 (1963)</b>			
298,15	-	-	0,3056 0,6944
<b>D. J. T. Hill and L. R. White, Aust. J. Chem. 27, 1905 (1974)</b>			
278,66	0,998602	0,001398	- -
280,00	0,998642	0,001358	- -
281,83	0,998692	0,001308	- -
284,15	0,998748	0,001252	- -
286,09	0,998791	0,001209	- -
287,83	0,998821	0,001179	- -
290,19	0,998861	0,001139	- -
293,86	0,998915	0,001085	- -
296,14	0,998940	0,001060	- -
298,16	0,998966	0,001034	- -
300,14	0,998979	0,001021	- -
304,07	0,999001	0,000999	- -
306,24	0,999015	0,000985	- -
<b>V. P. Sazonov, N. P. Markuzin, and V. V. Filippov, Zh. Prikl. Khim. Leningrad 49, 784 (1976)</b>			
294,15	-	-	0,276 0,724
296,15	-	-	0,283 0,717
313,15	0,999	0,001	0,305 0,695
<b>R. Stephenson, J. Stuart, and M. Tabak, J. Chem. Eng. Data 29, 287 (1984)</b>			
273,15	-	-	0,283 0,717
283,35	-	-	0,289 0,711
293,15	-	-	0,293 0,707
302,85	0,9990	0,0010	0,297 0,703
312,95	0,9991	0,0009	0,312 0,688
323,15	-	-	0,318 0,682
333,15	-	-	0,334 0,666
343,45	-	-	0,351 0,649
353,45	0,9989	0,0011	0,365 0,635
363,45	-	-	0,374 0,626

M. A. Fahim, S. A. Al-Muhtaseb, and I. M. Al-Nashef, J. Chem. Eng. Data 42, 183 ( 1997)				
308,00	0,9991	0,0009	-	-
318,00	0,9991	0,0009	-	-
H.-M. Lin, G.-B. Hong, C.-E. Yeh, and M.-J. Lee, J. Chem. Eng. Data 48, 587 (2003)				
283,15	-	-	0,280	0,720
308,15	-	-	0,305	0,695

### 1.8.3 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων

Η ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων , σε αντίθεση με αυτή των δυαδικών, μετρείται σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία. Η αναπαράσταση της ισορροπίας γίνεται είτε σε ισοσκελή ορθογώνια τριγωνικά διαγράμματα, όπως αυτά που θα παρουσιαστούν στο κεφάλαιο 4, είτε σε ισόπλευρα τριγωνικά διαγράμματα, όπως αυτό που φαίνεται στο επόμενο σχήμα. (8), (28)

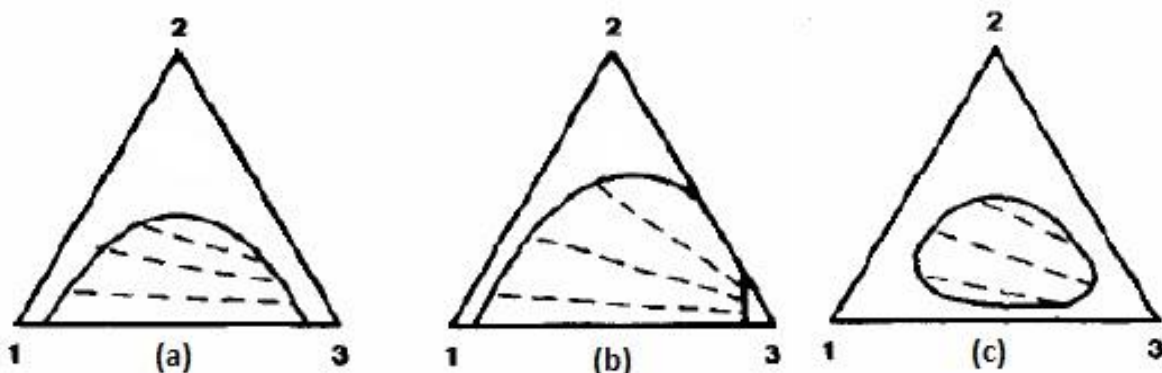


**Σχήμα 1.7:** Τυπικό ισόπλευρο τριγωνικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τριαδικού μίγματος

Τέτοιου τύπου διαγράμματα ισορροπίας, όπως το παραπάνω, ερμηνεύονται ως εξής:

Κάθε μία από τις κορυφές αντιστοιχεί στο αναγραφόμενο καθαρό συστατικό, ενώ η πλευρά που ενώνει τα δύο συστατικά στο αντίστοιχο δυαδικό μίγμα. Τα σημεία εντός του τριγωνικού διαγράμματος αναφέρονται σε τριαδικό μίγμα. Η περιεκτικότητα του κάθε συστατικού δίνεται στην πλευρά εκείνη του τριγώνου που καταλήγει στην κορυφή του καθαρού συστατικού, όπως δείχνουν και τα βέλη του παραπάνω σχήματος. Οι περιεκτικότητες μπορεί να εκφράζονται είτε σε γραμμομοριακά είτε σε κλάσματα μάζας. Προκειμένου να προσδιοριστεί η σύσταση του μίγματος, που αναπαρίσταται από ένα σημείο εντός του τριγώνου, φέρονται παράλληλες ευθείες από το σημείο προς την πλευρά που βρίσκεται απέναντι από το καθαρό συστατικό, την περιεκτικότητα του οποίου θέλουμε να προσδιορίσουμε. Έτσι, το σημείο O του σχήματος αναπαριστά τριαδικό μίγμα περιεκτικότητας 20 % σε A, 30 % σε B και 50 % σε C. Η καμπύλη ισορροπίας που φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (bimodal curve) είναι αυτή που διαχωρίζει τη μονοφασική από τη διφασική περιοχή, δηλαδή την περιοχή πλήρους αναμιξιμότητας από την περιοχή μερικής αναμιξιμότητας. Όλα τα σημεία εκτός της καμπύλης αναπαριστούν ένα τριαδικό μονοφασικό μίγμα, ενώ αυτά που βρίσκονται εντός της καμπύλης περιγράφουν ένα τριαδικό μίγμα που διαχωρίζεται σε δύο υγρές φάσεις σε ισορροπία μεταξύ τους. Η μία φάση (καμπύλη MK) είναι πλούσια στο συστατικό A και η άλλη φάση (καμπύλη KL) πλούσια στο συστατικό B. Το σημείο K αναπαριστά μία οριακή κατάσταση, όπου οι συστάσεις των δύο φάσεων εξισώνονται και παρατηρείται μονοφασικό τριαδικό μίγμα. Οι γραμμές που συνδέουν τις συστάσεις των δύο φάσεων στην ισορροπία ονομάζονται γραμμές σύνδεσης (tie lines).

Μερικοί διαφορετικοί τύποι διαγραμμάτων ισορροπίας τριαδικών μιγμάτων φαίνονται στο επόμενο σχήμα.



**Σχήμα 1.8:** Τύποι διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού τριαδικών μιγμάτων

### 1.8.4 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη

Η ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη είναι αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για το λόγο αυτό σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για την ισορροπία του συγκεκριμένου τριαδικού μίγματος σε διάφορες θερμοκρασίες. (29)

**Πίνακας 1.3:** Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό (1) – οξικό οξύ (2) - 1-εξανόλη (3)

Water Rich Phase			Organic Rich Phase		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
<b>T = 288 K (15 °C)</b>					
0,9928	0,0064	0,0008	0,3360	0,0193	0,6447
0,9832	0,0156	0,0012	0,3200	0,0522	0,6278
0,9647	0,0338	0,0015	0,3517	0,0929	0,5554
0,9392	0,0590	0,0018	0,3261	0,1525	0,5214
0,9349	0,0633	0,0018	0,2912	0,1746	0,5342
0,9198	0,0781	0,0021	0,4020	0,1875	0,4105
0,8669	0,1293	0,0038	0,4514	0,2470	0,3016
0,8359	0,1578	0,0063	0,5019	0,2696	0,2285
<b>T = 298 K (25 °C)</b>					
0,9930	0,0060	0,0010	0,3400	0,0159	0,6441
0,9810	0,0181	0,0009	0,2860	0,0560	0,6580
0,9683	0,0303	0,0014	0,3430	0,0856	0,5714
0,9610	0,0376	0,0014	0,2580	0,1107	0,6313
0,9370	0,0615	0,0015	0,3520	0,1542	0,4938
0,8960	0,1010	0,0030	0,3800	0,2137	0,4063
0,8740	0,1221	0,0039	0,3660	0,2757	0,3583
0,8220	0,1704	0,0076	0,4720	0,2866	0,2414
<b>T = 308 K (35 °C)</b>					
0,9991	0,0000	0,0009	0,3656	0,0000	0,6344
0,9918	0,0071	0,0011	0,4033	0,0256	0,5711
0,9869	0,0120	0,0011	0,4190	0,0391	0,5419
0,9796	0,0191	0,0013	0,4310	0,0592	0,5098
0,9772	0,0214	0,0014	0,4032	0,0833	0,5135

T = 318 K (45 °C)					
0,9991	0,0000	0,0009	0,3375	0,0000	0,6625
0,9989	0,0006	0,0005	0,3089	0,0086	0,6825
0,9916	0,0074	0,0010	0,3020	0,0244	0,6736
0,9864	0,0124	0,0012	0,2619	0,0479	0,6902
0,9774	0,0211	0,0015	0,3160	0,0692	0,6148
0,9689	0,0297	0,0014	0,3599	0,0889	0,5512
0,9642	0,0343	0,0015	0,3600	0,1088	0,5312
T = 323 K (50 °C)					
0,9890	0,0101	0,0009	0,1910	0,0367	0,7723
0,9770	0,0205	0,0025	0,1430	0,0856	0,7714
0,9680	0,0304	0,0016	0,1997	0,1303	0,6700
0,9350	0,0626	0,0024	0,2240	0,2013	0,5747
0,9060	0,0906	0,0034	0,2530	0,2752	0,4718
0,8780	0,1171	0,0049	0,3210	0,2966	0,3824
0,8460	0,1445	0,0095	0,3210	0,3431	0,3359

### 1.8.5 Ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού τριαδικού μίγματος νερό - οξικό οξύ - MTBE

Ένα άλλο τριαδικό μίγμα, η ισορροπία του οποίου εξετάζεται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, είναι το μίγμα νερό - οξικό οξύ - MTBE. Στον επόμενο πίνακα, λοιπόν, παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, που αφορούν τα κλάσματα μάζας των συστατικών του μίγματος αυτού στην ισορροπία φάσεων στους 25 °C. (30)

**Πίνακας 1.4:** Πειραματικά δεδομένα βιβλιογραφίας στην ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό (1) – οξικό οξύ (2) - MTBE (3)

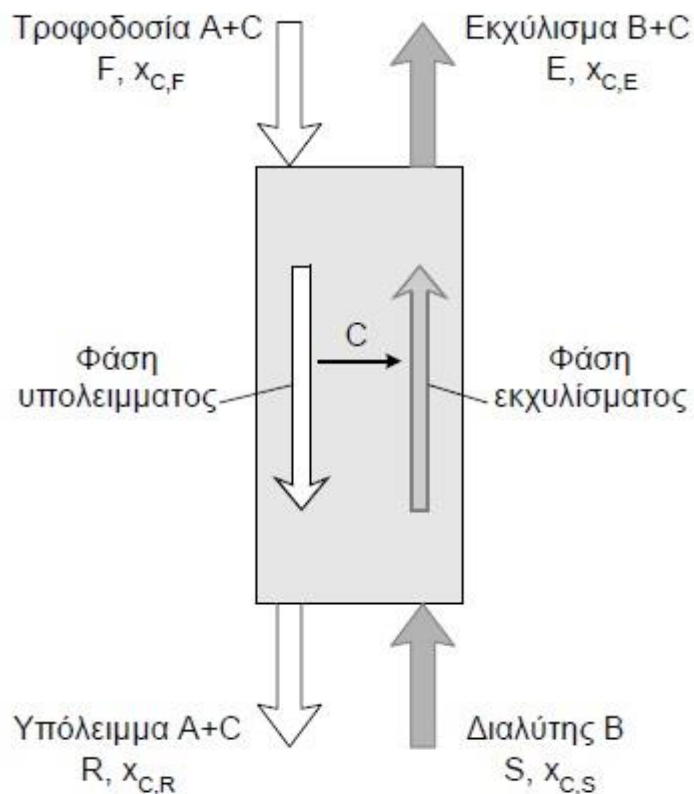
Water Rich Phase			Organic Rich Phase		
W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>
0,9548	0,0000	0,0452	0,0116	0,0000	0,9884
0,9062	0,0476	0,0462	0,0259	0,0463	0,9278
0,8384	0,1071	0,0545	0,0393	0,1123	0,8484
0,7899	0,1524	0,0577	0,0721	0,1793	0,7486
0,6950	0,2251	0,0799	0,1068	0,2554	0,6378
0,6253	0,2686	0,1061	0,1620	0,2937	0,5443
0,5302	0,3174	0,1524	0,2357	0,3300	0,3592
0,4505	0,3248	0,2247	0,3065	0,3343	0,3592
0,4247	0,3281	0,2472	0,3341	0,3372	0,3287

## 1.9 Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων υγρής εκχύλισης

Ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στο σχεδιασμό στηλών υγρής εκχύλισης είναι η δυνατότητα υπολογισμού των θεωρητικών βαθμίδων της σχεδιαζόμενης στήλης που απαιτούνται για την επιθυμητή ανάκτηση μιας ουσίας C από ένα μίγμα που περιέχει τα συστατικά A και C, με τη βοήθεια ενός διαλύτη B. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον υπολογισμό των θεωρητικών δίσκων σε μία στήλη υγρής εκχύλισης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες (8), (10):

- α) τις μεθόδους που εφαρμόζονται σε μίγματα ιδανικών συνθηκών, όπου ο διαλύτης θεωρείται μη αναμίξιμος με την ουσία A
- β) στις μεθόδους που ανταποκρίνονται σε πραγματικές διεργασίες υγρής εκχύλισης, όπου ο διαλύτης είναι μερικώς αναμίξιμος με την ουσία A.

Προκειμένου να κατανοηθούν ευκολότερα οι μέθοδοι υπολογισμού των θεωρητικών βαθμίδων δίνεται σχηματικά παρακάτω το ισοζύγιο μάζας σε μία στήλη εκχύλισης.



**Σχήμα 1.9:** Ισοζύγιο μάζας σε στήλη εκχύλισης

**Μέθοδος κατηγορίας (α)**

Η βασική μέθοδος υπολογισμού των θεωρητικών βαθμίδων σε μία στήλη εκχύλισης, που ανήκει σε αυτή την κατηγορία, είναι η γραφική μέθοδος McCabe-Thiele. Η εφαρμογή της μεθόδου απαιτεί την ικανοποίηση δύο βασικών παραδοχών:

1. Ο διαλύτης Β είναι μη αναμίξιμος με την ουσία Α του μίγματος τροφοδοσίας, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.
2. Οι ροές των ρευμάτων του εκχυλίσματος και του υπολείμματος είναι πρακτικά σταθερές, μια παραδοχή, η ικανοποίηση της οποίας, απαιτεί την ύπαρξη αραιών διαλυμάτων τροφοδοσίας.

Τα βήματα υπολογισμού των θεωρητικών βαθμίδων είναι τα εξής:

1. Κατασκευάζεται η καμπύλη ισορροπίας του μίγματος που εξετάζεται σε ένα διάγραμμα με ορθογώνιες συντεταγμένες. Η τετμημένη είναι η περιεκτικότητα της διαλυμένης ουσίας (C) στο υπόλειμμα και η τεταγμένη είναι η περιεκτικότητα αυτής στο εκχύλισμα. Οι περιεκτικότητες μπορούν να εκφραστούν είτε σε γραμμομοριακά, είτε σε κλάσματα μάζας.
2. Σχεδιάζεται η γραμμή λειτουργίας της διεργασίας υγρής εκχύλισης, που θέλουμε να σχεδιάσουμε, η οποία προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας στη στήλη, όπως αυτό φαίνεται στο παραπάνω σχήμα:

$$X_{C,F} \cdot F + X_{C,S} \cdot S = X_{C,R} \cdot R + X_{C,E} \cdot E \quad (1.9.1)$$

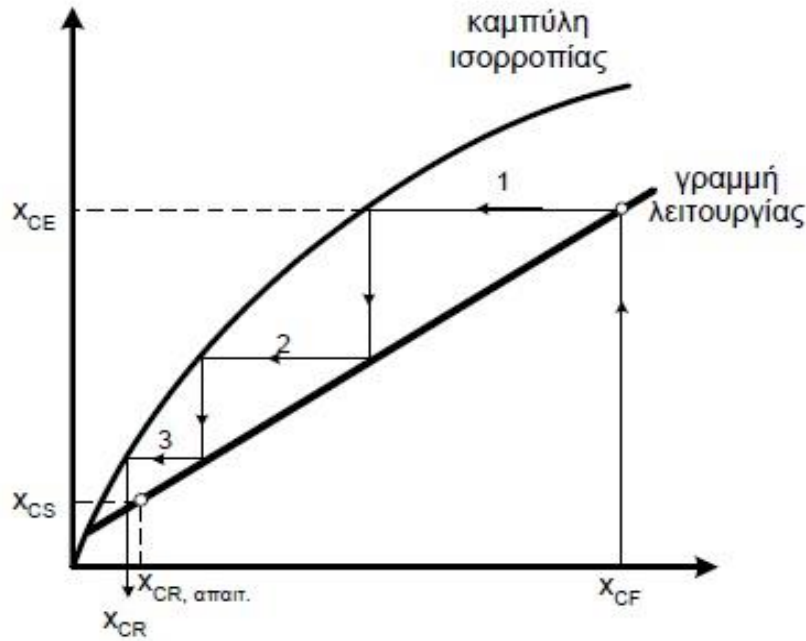
Ακόμη, από τη δεύτερη παραδοχή προκύπτει ότι:  $F = R$  και  $S = E$  (1.9.2)

Άρα, από το συνδυασμό των (1.9.1) και (1.9.2) προκύπτει η εξίσωση της γραμμής λειτουργίας:

$$X_{C,E} - X_{C,S} = \frac{F}{S} (X_{C,F} - X_{C,R}) \quad (1.9.3)$$

Ουσιαστικά, λοιπόν, η γραμμή λειτουργίας σχεδιάζεται στο διάγραμμα με την ένωση των σημείων  $(X_{C,R}, X_{C,S})$  και  $(X_{C,F}, X_{C,E})$ , που εκφράζουν το γραμμομοριακό κλάσμα της εκχυλιζόμενης ουσίας C στο υπόλειμμα, το διαλύτη, την τροφοδοσία και το εκχύλισμα αντίστοιχα.

3. Καθορίζεται ο επιθυμητός λόγος τροφοδοσίας προς διαλύτη (F/S) και ο επιθυμητός βαθμός ανάκτησης, δηλαδή ποια θα είναι η μείωση στην περιεκτικότητα της διαλυμένης ουσίας, ώστε να φτάσει από  $X_{C,F}$  στην τροφοδοσία, σε  $X_{C,R}$  στο υπόλειμμα. Ο υπολογισμός των θεωρητικών βαθμίδων, αφού καθοριστούν όλα τα παραπάνω, φαίνεται στο σχήμα 1.10.



**Σχήμα 1.10:** Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων υγρής εκχύλισης με τη γραφική μέθοδο McCabe-Thiele

Στην περίπτωση που ο συντελεστής κατανομής της εκχυλιζόμενης ουσίας C στις δύο φάσεις (εκχύλισμα E και υπόλειμμα R) είναι σταθερός, τότε η παραπάνω γραφική μέθοδος θεμελιώνεται μαθηματικά με την εξίσωση Kremser, βάσει της οποίας οι θεωρητικές βαθμίδες μιας στήλης εκχύλισης (NTS) υπολογίζονται ως εξής:

$$NTS = \frac{\ln \left[ \frac{1}{\varepsilon} + \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left( \frac{x_{C,F} - \frac{x_{C,S}}{m}}{x_{C,R} - \frac{x_{C,S}}{m}} \right) \right]}{\ln \varepsilon} \quad (1.9.4)$$

Όπου:

m: η κλίση της γραμμής λειτουργίας, που συμπίπτει με τον συντελεστή κατανομής της ουσίας C στις δύο φάσεις ( $m = K_C = X_{C,E} / X_{C,R}$ )

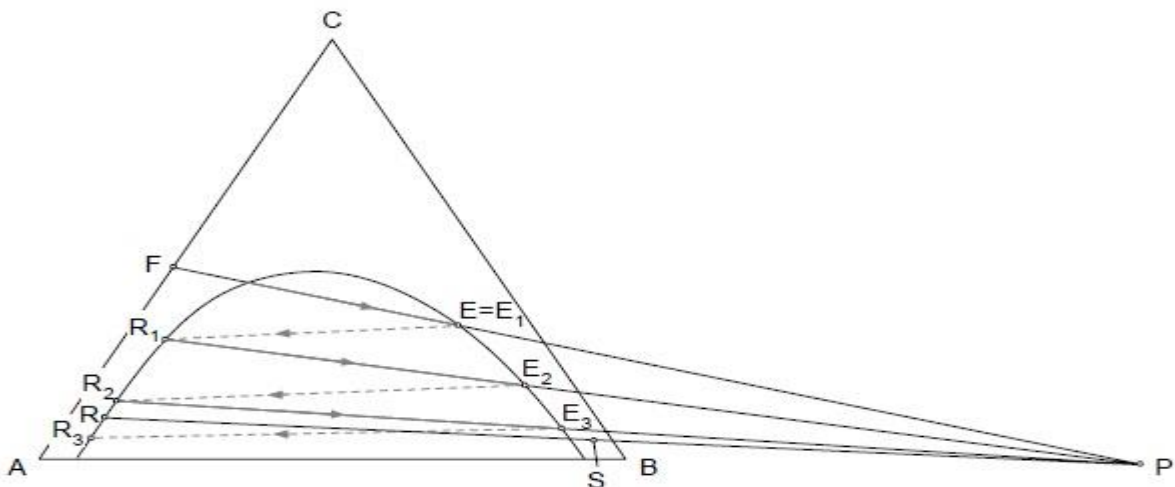
$\varepsilon$ : ο παράγοντας εκχύλισης που ισούται με  $\varepsilon = K \cdot S / F$



**Μέθοδος κατηγορίας (β)**

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην κατηγορία αυτή, υπάγεται η μέθοδος υπολογισμού θεωρητικών βαθμίδων που ανταποκρίνονται σε πραγματικές διεργασίες υγρής εκχύλισης, όπου ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης B είναι μερικώς αναμίξιμος με την ουσία A της τροφοδοσίας. Έτσι, οι δύο φάσεις στην ισορροπία περιέχουν και τα τρία συστατικά η κάθε μία, με αποτέλεσμα ο υπολογισμός των θεωρητικών βαθμίδων να απαιτεί τη γνώση της ισορροπίας φάσεων του τριαδικού μίγματος. Για το υπολογισμό των θεωρητικών δίσκων μία στήλης υγρής εκχύλισης σε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιείται η γραφική διαδικασία που φαίνεται στο σχήμα 1.11 και περιγράφεται παρακάτω:

Αφού κατασκευαστεί το τριγωνικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του υπό εξέταση τριαδικού μίγματος, σημειώνονται πάνω σε αυτό η σύσταση της τροφοδοσίας (σημείο F) και του διαλύτη (σημείο S), η επιθυμητή σύσταση του εκχυλίσματος (σημείο E) και η σύσταση του υπολείμματος (σημείο R). Στη συνέχεια, φέρονται δύο ευθείες, μία που ενώνει τα σημεία S και R και μία που ενώνει τα E και F. Η ευθεία SR είναι η γραμμή λειτουργίας, ενώ το σημείο τομής των προεκτάσεων των ευθειών SR και EF (σημείο P) ονομάζεται σημείο λειτουργίας και αποτελεί ουσιαστικά ένα φευδορεύμα, ώστε να διατηρείται το ολικό ισοζύγιο μάζας ( $P = S + R = E + F$ ). Ύστερα, ακολουθώντας τη γραμμή σύνδεσης από το σημείο E προς τη φάση του υπολείμματος, προσδιορίζεται η σύσταση της φάσης  $R_1$ , η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με τη φάση του εκχυλίσματος  $E_1$ . Η γραμμή  $FER_1$  αντιστοιχεί σε ένα στάδιο εκχύλισης, δηλαδή σε μία βαθμίδα. Στη συνέχεια, ενώνεται το σημείο P με τα σημεία  $R_1$  και η ευθεία αυτή που σχηματίζεται τέμνει τη φάση του εκχυλίσματος στο σημείο  $E_2$ . Με το ίδιο σκεπτικό, ακολουθώντας τη γραμμή σύνδεσης, προσδιορίζεται η σύσταση της φάσης του υπολείμματος ( $R_2$ ) που είναι σε ισορροπία με την  $E_2$ . Έτσι, η γραμμή  $R_1E_2R_2$  αντιστοιχεί στη δεύτερη βαθμίδα της στήλης εκχύλισης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να φτάσουμε στην επιθυμητή σύσταση του υπολείμματος. (8)



**Σχήμα 1.11:** Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων υγρής εκχύλισης για μερικώς αναμίξιμους διαλύτες με την τροφοδοσία

# ΕΝΟΤΗΤΑ Γ

## Ιοντικά Υγρά

## 1.10 Εισαγωγή

Τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids, ILs) αποτελούν μία νέα τάξη διαλυτών, πολλά υποσχόμενη, που έφερε επανάσταση στις χημικές διεργασίες, έναντι των συμβατικών οργανικών διαλυτών. Οι κίνδυνοι που εγκυμονεί η χρήση των συμβατικών οργανικών διαλυτών που αναφέρονται στην ευφλεκτότητα, πτητικότητα και τοξικότητά τους, κατέστησαν αναγκαία την εύρεση και παρασκευή νέων διαλυτών, εξίσου αποδοτικών στις εκάστοτε διεργασίες και πιο φιλικών προς το περιβάλλον. Τα ιοντικά υγρά, λοιπόν, ανέλαβαν αυτό το ρόλο, κερδίζοντας συνεχώς έδαφος κυρίως την τελευταία δεκαετία. Ο χαρακτηρισμός των ιοντικών υγρών ως «πράσινοι» διαλύτες και το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον των βιομηχανιών για τη χρήση τους στις διεργασίες, αφορά στα πολλά ευεργετικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μοναδικές τους ιδιότητες. Αρχικά, με τη χρήση τους ελαχιστοποιούνται τα τοξικά απόβλητα, αλλά και η έκθεση σε επικίνδυνους ατμούς εξαιτίας της εξαιρετικά μικρής τάσης ατμών τους, ενώ η πρακτικά ανύπαρκτη ευφλεκτότητά τους επισφραγίζει τη φιλικότητα των ιοντικών υγρών προς το περιβάλλον, τόσο το φυσικό, όσο και το βιομηχανικό, αλλά και την ανωτερότητα τους έναντι των κλασικών οργανικών διαλυτών σε αυτό τον τομέα. Ακόμη, η ικανότητα διαλυτοποίησης μεγάλου εύρους πολικών και μη πολικών ουσιών, η εξαιρετική θερμική τους σταθερότητα, το μεγάλο θερμοκρασιακό διάστημα όπου βρίσκονται σε υγρή κατάσταση και η δυνατότητα επιλογής των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων μέσω κατάλληλου συνδυασμού των ιόντων τους, σηματοδοτούν τις εξαιρετικές προοπτικές συστηματικής χρήσης των ιοντικών υγρών στις χημικές διεργασίες. (31)

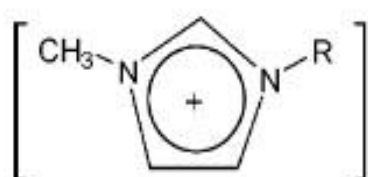
## 1.11 Δομή – Ιδιότητες ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά είναι υγρά άλατα που εμφανίζουν χαμηλό σημείο τήξης (<100°C) και αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιόντα. Παλιότερα, ο όρος ιοντικό υγρό χρησιμοποιούνταν για να περιγράψει όλα τα θερμικά σταθερά, οργανικά και ανόργανα τήγματα, πλέον όμως περιορίζεται στα οργανικά άλατα με χαμηλό σημείο τήξης και μεγάλο εύρος θερμικής σταθερότητας. Μάλιστα, εκείνα τα ιοντικά υγρά που βρίσκονται στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες ίσες ή και μικρότερες από τη θερμοκρασία δωματίου (25°C), ονομάζονται ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs) (32). Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ασύμμετρη δομή και αποτελούνται από ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό ανόργανο ή ένα μεγάλο οργανικό ανιόν. Η ύπαρξη αυτής της ασυμμετρίας συνεπάγεται και τα χαμηλά σημεία τήξης, καθώς μειώνει την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος (33). Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των ιοντικών υγρών είναι η δυνατότητα συνδυασμού κατιόντων και ανιόντων ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται, δίνοντας έτσι και το χαρακτηρισμό διαλύτες

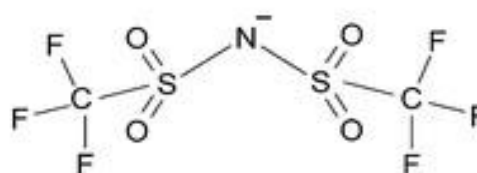
«σχεδιασμού» (designer solvents). Η αντικατάσταση των ιόντων με άλλα ιόντα, επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες τους κι έτσι κάθε φορά που θέλουμε να επιτύχουμε κάποιο αποτέλεσμα, επιλέγουμε το αντίστοιχο ανιόν/κατιόν προς αυτό το σκοπό (34), (35). Κλασικά χρησιμοποιούμενα κατιόντα είναι αυτά που έχουν ως βάση το ιμιδαζόλιο, το πυριδίνιο, το πυρολιδίνιο, το φωσφόριο και το αμμώνιο, ενώ από τα πιο ευρέως διαδεδομένα ανιόντα είναι τα:  $\text{TF}_2\text{N}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , TFO (36).

**Πίνακας 1.5:** Κλασικά κατιόντα και ανιόντα στη σύνθεση ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου

Κατιόντα	Ανιόντα
Alkylammonium	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ( $\text{TF}_2\text{N}^-$ )
Tetraalkylammonium	Hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ )
Tetraalkylphosphonium	Tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ )
1,3-Dialkylimidazolium	Alkylsulfate
1,2,3-Trialkylimidazolium	Perfluoroalkylsulfonate
1-(Alkoxyalkyl)-3-alkylimidazolium	Alkylcarboxylate
1-(Hydroxylalkyl)-3-alkylimidazolium	Perfluoroalkylcarboxylate
N-Alkylimidazolium	Dicyanamide
N-Alkylisoquinolinium	Nitrate
N-Alkylpyridinium	Dialkylphosphate
1-Alkylpiperidinium	Thiocyanate
2,3-Dialkylindolinium	Diethyleneglycolmonomethylethersulfate



(α)



(β)

**Σχήμα 1.12:** (α) Κατιόν με βάση το ιμιδαζόλιο.  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ : $[\text{Emim}]^+$ ,  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ : $[\text{Bmim}]^+$ ,  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$ : $[\text{Hmim}]^+$ ,  $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$ : $[\text{Omim}]^+$ , (β) το ανιόν  $\text{TF}_2\text{N}^-$

Οι ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, που τα διαχωρίζουν από τους υπόλοιπους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες είναι οι εξής (32), (37), (38), (39), (40), (41):

- Χαμηλό σημείο τήξης, μικρότερο των 100°C. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά, όπως αναφέρθηκε, βρίσκονται στην υγρή κατάσταση στους 25°C.
- Αμελητέα τάση ατμών, δηλαδή μηδαμινή πτητικότητα
- Μεγάλη θερμική και χημική σταθερότητα
- Μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος στην υγρή κατάσταση
- Ικανότητα διάλυσης μεγάλου εύρους ανόργανων και οργανικών ουσιών
- Εκλεκτική διαλυτότητα στο νερό και άλλες οργανικές ουσίες
- Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα
- Υψηλή θερμοχωρητικότητα
- Μηδαμινή ευφλεκτότητα/αναφλεξιμότητα

Από την άλλη πλευρά, η ιδιότητα που δημιουργεί προβλήματα στη χρήση τους στις χημικές διεργασίες είναι τα υψηλά ιξώδη που παρουσιάζουν. Για το λόγο αυτό, πολλές φορές διαλύονται σε κάποιο οργανικό διαλύτη. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι ως επί των πλείστων οι φυσικές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, η πυκνότητα και η επιφανειακή τάση, επηρεάζονται αισθητά από την επιλογή του κατιόντος και του μήκους που θα έχει η αλυσίδα του. Αντίθετα, οι χημικές ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα, επηρεάζονται κυρίως από το ανιόν. Για παράδειγμα, αν τα ανιόντα  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $TF_2N^-$  συνδυαστούν με το ίδιο κατιόν, τα τελικά ιοντικά υγρά παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στη διαλυτότητά τους στο νερό, με το  $BF_4^-$  να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αναμιξιμότητα με το νερό και το  $TF_2N^-$  τη μικρότερη. (36), (42), (43), (44), (45), (46), (47)

**Πίνακας 1.6:** Αντιπροσωπευτικές φυσικές ιδιότητες ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου (25°C)

Ιοντικό Υγρό	Σημείο τήξης (°C)	Πυκνότητα (g/ml)	Ιξώδες (cP)
<b>Bmim<sup>+</sup></b>	$PF_6^-$	10	450
	$BF_4^-$	-81	219
	$TFO^-$	16	90 (20°C)
	$TF_2N^-$	-4	52
<b>Emim<sup>+</sup></b>	$BF_4^-$	6	67 (20°C)
	$TFO^-$	-9	45 (20°C)
	$TF_2N^-$	-39	37
<b>Hmim<sup>+</sup></b>	$PF_6^-$	-61	585
	$BF_4^-$	-82	314
	$TF_2N^-$	-	71
<b>Omim<sup>+</sup></b>	$PF_6^-$	-70	682
	$BF_4^-$	-79	439
	$TF_2N^-$	-86	87

## 1.12 Τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες

Οι μοναδικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών τα καθιστούν εξαιρετικά υποσχόμενους διαλύτες στην εκχύλιση υγρού-υγρού με σκοπό την ανάκτηση ποικίλων οργανικών ουσιών. Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας επικεντρώνεται στην ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων, και συγκεκριμένα στην ανάκτηση του οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα. Για το λόγο αυτό, η προσοχή μας στρέφεται σε ιοντικά υγρά που πληρούν τρεις βασικές προϋποθέσεις: α) να είναι υδρόφοβα, β) να μπορούν να συντεθούν σχετικά εύκολα σε μεγάλες ποσότητες και γ) να είναι βιοαποικοδομήσιμα.

Από ένα σύνολο πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί και παρατίθεται στη βιβλιογραφία (48), έχει παρατηρηθεί ότι η υδροφοβικότητα ενός ιοντικού υγρού επηρεάζεται σημαντικά από την επιλογή του ανιόντος και δευτερευόντως από το κατιόν. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του ιοντικού υγρού στο νερό αλλάζει δραματικά ανάμεσα στα υδρόφοβα ανιόντα  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  και  $\text{TF}_2\text{N}^-$  (42), (48). Οι διαλυτότητες, ωστόσο, επηρεάζονται και από το μήκος της αλυσίδας των αλκυλίων στο κατιόν. Μία σειρά πειραμάτων σε ιοντικά υγρά με κατιόν το 1-ακυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο ( $\text{Rmim}^+$ ) έδειξε ότι όσο αυξάνεται ο αριθμός των ανθράκων στην αλκυλομάδα (2,4,6,8 άνθρακες), αυξάνεται το ιξώδες και η υδροφοβικότητα του ιοντικού υγρού με αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητάς του στο νερό. Αντίθετα, η πυκνότητα και η επιφανειακή τάση μειώνονται (49), (50), (51), (52), (53).

**Πίνακας 1.7:** Αμοιβαίες διαλυτότητες ιοντικών υγρών και νερού στους 25 °C

Ιοντικό υγρό	Διαλυτότητα IL στο νερό		Διαλυτότητα νερού στο IL	
	Γραμμομοριακό κλάσμα	Κλάσμα μάζας	Γραμμομοριακό κλάσμα	Κλάσμα μάζας
$[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$	0,000838	0,0181	0,298	0,0194
$\text{Bmim}^+$	$\text{TF}_2\text{N}^-$	0,000307	0,0072	0,0148
	$\text{PF}_6^-$	0,00121	0,02	0,023
$\text{Bdmim}^+$	$\text{TF}_2\text{N}^-$	-	0,0061	-
	$\text{PF}_6^-$	0,000817	0,016	-
$\text{Hmim}^+$	$\text{TF}_2\text{N}^-$	0,0000958	0,0024	0,0105
	$\text{PF}_6^-$	0,000434	-	-
$\text{Omim}^+$	$\text{TF}_2\text{N}^-$	0,0000336	0,0009	0,0087
	$\text{PF}_6^-$	0,000127	0,007	0,013
	$\text{BF}_4^-$	0,00117	0,018	0,063

**Πίνακας 1.8:** Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας νερού σε υδρόφοβα ιοντικά υγρά συναρτήσει της θερμοκρασίας

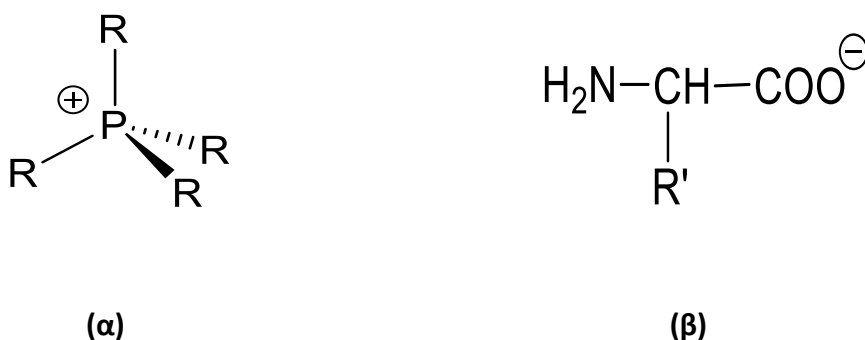
	[Bmim] [PF <sub>6</sub> ]	[Hmim] [PF <sub>6</sub> ]	[Omim] [PF <sub>6</sub> ]	[Bdmim] [PF <sub>6</sub> ]	[Bmim] [C(CN) <sub>3</sub> ]	[Pmpy] [TF <sub>2</sub> N]	[Pmpyr] [TF <sub>2</sub> N]	[Bmpyr] [TF <sub>2</sub> N]	[Pmpip] [TF <sub>2</sub> N]
T(K)	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>	x <sub>w</sub>
288.15	0,229	0,196	0,172	-	0,844	0,206	0,200	0,186	0,188
293.15	0,251	0,209	0,185	-	0,848	0,226	0,220	0,199	0,199
298.15	0,272	0,229	0,205	-	0,857	0,236	0,233	0,211	0,212
303.15	0,293	0,250	0,217	0,219	0,863	0,260	0,254	0,233	0,231
308.15	0,303	0,267	0,229	0,237	0,870	0,270	0,268	0,244	0,255
313.15	0,333	0,288	0,250	0,252	0,879	0,292	0,290	0,263	0,272
318.15	0,348	0,303	0,257	0,263	0,889	0,310	0,299	0,282	0,289

**Πίνακας 1.9:** Γραμμομοριακό κλάσμα διαλυτότητας υδρόφοβων ιοντικών υγρών στο νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας

	[Bmim] [PF <sub>6</sub> ]	[Hmim] [PF <sub>6</sub> ]	[Omim] [PF <sub>6</sub> ]	[Bdmim] [PF <sub>6</sub> ]	[Bmim] [C(CN) <sub>3</sub> ]	[Pmpy] [TF <sub>2</sub> N]
T(K)	10 <sup>3</sup> x <sub>IL</sub>	10 <sup>4</sup> x <sub>IL</sub>	10 <sup>4</sup> x <sub>IL</sub>	10 <sup>4</sup> x <sub>IL</sub>	10 <sup>3</sup> x <sub>IL</sub>	10 <sup>4</sup> x <sub>IL</sub>
288.15	1,01	3,54	1,13	7,18	5,62	3,51
293.15	1,10	3,92	1,20	7,59	5,75	3,66
298.15	1,21	4,34	1,27	8,17	6,22	3,75
303.15	1,29	4,68	1,46	8,74	6,83	3,90
308.15	1,43	5,04	1,59	9,97	7,38	4,27
313.15	1,58	5,59	1,76	10,84	7,99	4,42
318.15	1,76	6,78	2,03	11,51	9,56	4,76

Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα (54) φαίνεται ότι ο υδρόφοβος χαρακτήρας αυξάνεται όσο προχωράμε από τα κατιόντα με βάση το ιμιδαζόλιο, στο πυριδίνιο, στο πυρολοδίνιο και τέλος σε αυτά με βάση το πιπεριδίνιο, όπου εμφανίζεται η μέγιστη υδροφοβικότητα. Επίσης, ανάμεσα στα κατιόντα ίδιας βάσης παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η αλυσίδα στην αλκυλομάδα, αυξάνεται και η υδρόφοβη συμπεριφορά. Αναφορικά με το κατιόν [Bdmim]<sup>+</sup>, όπου το ένα υδρογόνο του ιμιδαζολίου έχει αντικατασταθεί από ένα τρίτο μεθύλιο, τα αποτελέσματα δεν δείχνουν κάποια ξεκάθαρη τάση σε σχέση με τα υπόλοιπα ιοντικά υγρά, γεγονός που αποδίδεται πιθανότατα στις αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στις δύο υγρές φάσεις. Ακόμη, όσο αφορά στην τάση της υδροφοβικότητας στα ανιόντα, βλέπουμε ότι τα ανιόντα TF<sub>2</sub>N<sup>-</sup> παρουσιάζουν τον πιο υδρόφοβο χαρακτήρα, με τα PF<sub>6</sub><sup>-</sup> να ακολουθούν και τα C(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup> να αποδεικνύονται τα λιγότερο υδρόφοβα. Τέλος, είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την αναμιξιμότητα των ιοντικών υγρών με το νερό.

Στην ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων με υγρή εκχύλιση, έχουν αναδειχθεί ως προτεινόμενες επιλογές τα ανιόντα αμινοξέων (amino acid anions), τα  $\text{TF}_2\text{N}^-$ , τα  $\text{PF}_6^-$  και τα  $\text{BF}_4^-$ , εξαιτίας του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Μάλιστα, τα πρώτα παρουσιάζουν τα μεγάλα πλεονεκτήματα, ότι έχουν χαμηλό κόστος και είναι άμεσα διαθέσιμα, είναι βιοαποικοδομήσιμα και μη τοξικά. Όσο αφορά στα κατιόντα, για το σκοπό αυτό έχουν ξεχωρίσει εκείνα με βάση το ιμιδαζόλιο και το φωσφόνιο. Μάλιστα, τα δεύτερα υπερέχουν των πρώτων, καθώς είναι θερμικά πιο σταθερά, δεν διαθέτουν οξικό πρωτόνιο, γεγονός που τα καθιστά πιο σταθερά σε πυρηνόφιλες και βασικές συνθήκες, έχουν μικρότερη πυκνότητα από αυτή του νερού και η κινητική σύνθεσης του ιοντικού υγρού είναι πιο γρήγορη (31).



**Σχήμα 1.13:** (α) Κατιόν τετραλκυλοφωσφονίου (β) Ανιόν αμινοξέος

Γενικά, το σύνολο των πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί για την ανάκτηση πτητικών λιπαρών οξέων με υγρή εκχύλιση χρησιμοποιώντας κάποιο ιοντικό υγρό ως διαλύτη, δεν έχουν δώσει τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς καταγράφονται πολύ μικροί συντελεστές κατανομής των οξέων στην οργανική φάση ( $K \approx 0,002-2$ ) (55).

Καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται κατά την υγρή εκχύλιση φαινολών με τα ιοντικά υγρά  $[\text{Rmim}]^+[\text{PF}_6^-]/[\text{BF}_4^-]$ . Τα πειράματα διεξάχθηκαν σε υδατικά διαλύματα ποικίλων φαινολών, των οποίων το pH ρυθμίστηκε να είναι μικρότερο του  $\text{pK}_a$  των ουσιών. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση της αλυσίδας στην αλκυλομάδα του κατιόντος, αυξάνει την απόδοση της εκχύλισης, γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση της υδροφοβικότητας. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι με το ανιόν  $\text{BF}_4^-$  σημειώνονται μεγαλύτεροι συντελεστές κατανομής σε σχέση με το  $\text{PF}_6^-$ , γεγονός που αποδίδεται στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στις φαινόλες και το ανιόν  $\text{BF}_4^-$  (56), (57), (58).



Σε μία άλλη σειρά πειραμάτων που παρατίθεται στη βιβλιογραφία (59), εξετάστηκε η δυνατότητα υγρής εκχύλισης αμινοξέων από υδατικά διαλύματα με χρήση διαφόρων ιοντικών υγρών. Τα αμινοξέα που εξετάστηκαν ήταν η βαλίνη, η λευκίνη, η τυροσίνη, η φαινυλανίνη και η τρυπτοφάνη και υπέστησαν επεξεργασία από τα ιοντικά υγρά  $[Bmim]^+[PF_6^-]$ ,  $[Hmim]^+[PF_6^-]$ ,  $[Hmim]^+[BF_4^-]$  και  $[Omim]^+[BF_4^-]$ . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων υποδεικνύουν ότι όλα τα παραπάνω ιοντικά υγρά είναι πιο εκλεκτικά ως προς τα αρωματικά αμινοξέα σε σχέση με τα αλειφατικά αμινοξέα, ενώ οι συντελεστές κατανομής των αμινοξέων στην οργανική φάση κυμαίνονται από 0,005 μέχρι 10, ανάλογα με την τιμή του pH. Το ανιόν  $BF_4^-$  και σε αυτή την περίπτωση αυξάνει την αποδοτικότητα της εκχύλισης, ενώ αντίθετα η αύξηση της αλυσίδας του κατιόντος επιφέρει μείωση στους συντελεστές κατανομής των αμινοξέων στη φάση του εκχυλίσματος.

Κρίνοντας σε γενικές γραμμές την αποδοτικότητα των ιοντικών υγρών στην υγρή εκχύλιση, έχουν αναγνωριστεί κάποια βασικά προβλήματα, που χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης. Αρχικά, πρόκειται για τη μη αμελητέα διαλυτότητα πολλών ιοντικών υγρών στο νερό, την αστάθεια του ανιόντος  $PF_6^-$  και τα μεγάλα ιξώδη που παρουσιάζουν σε θερμοκρασία δωματίου (54), (60). Επίσης, ένα ακόμη μειονέκτημα είναι το σχετικά υψηλό κόστος τους. Σαν εναλλακτική και πιο οικονομική επιλογή σε κάποιες περιπτώσεις εκχύλισης, όπως αυτή των φαινολών, εμφανίζονται τα κατιόντα που περιέχουν τεταρτοταγές αμμώνιο έναντι αυτών με βάση το ιμιδαζόλιο, τα οποία μάλιστα παρουσιάζουν και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό (61). Οι βασικότερες διεργασίες υγρής εκχύλισης, στις οποίες μέχρι σήμερα βρίσκουν εφαρμογή τα ιοντικά υγρά με ικανοποιητική απόδοση, είναι η απομόνωση αλκοολών από υγρά διαλύματα προερχόμενα από ζυμώσεις, η απομόνωση αρωματικών ενώσεων κατά τις διεργασίες του δυλιστηρίου και η αποθείωση καυσίμων (62), (63), (64), (65), (66), (67). Όσο αφορά στην εκχύλιση των πτητικών λιπαρών οξέων, που είναι και το αντικείμενο ενδιαφέροντος της παρούσας διπλωματικής, είναι αναγκαία η εμβάθυνση στην κατανόηση του τρόπου που επηρεάζονται οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών από τις εκάστοτε επιλογές ανιόντων και κατιόντων, ώστε να επιτευχθεί εν τέλει μία αποδοτική διεργασία υγρής εκχύλισης καρβοξυλικών οξέων.

## Βιβλιογραφία

1. [www.essentialchemicalindustry.com](http://www.essentialchemicalindustry.com), τελευταία πρόσβαση: Φεβρουάριος 2015
2. [www.qvf.com](http://www.qvf.com), τελευταία πρόσβαση: Φεβρουάριος 2015
3. S. Kürüm, Z. Fonyo, Ö. M. Kut. ,*Chem. Eng. Comm.*, 1995, Τόμ. 136.161-176.
4. Ε. Γρηγοροπούλου, Γ. Λυμπεράτος, Α. Χαλουλάκου, Α. Βλυσίδης. *Περιβαλλοντική Μηχανική*. Αθήνα, 2013.
5. [www.ihs.com](http://www.ihs.com), τελευταία πρόσβαση: Φεβρουάριος 2015
6. Y.-S. Jang, B. Kim, J. H. Shin, Y. J. Choi, S. Choi, C. W. Song, J. Lee, H. G. Park, S. Y. Lee. *Biotechnol. Bioeng.*, 2012, Τόμ. 109. 2437-2459.
7. M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, et P. Branduardi. *Trends in Biotechnology*, 2008, Τόμ. 26. 100-108.
8. Γεωργία Παππά, Επαμεινώνδας Βουτσάς, Κωστής Μαγουλάς. *Μηχανική και Ανάπτυξη Διεργασιών, Σημειώσεις υγρής εκχύλισης*. Αθήνα, 2008.
9. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott. *Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής*, 6η έκδοση. Θεσσαλονίκη : Τζιόλα, 2008.
10. Μάρκος Ι. Ασσαέλ, Μαρία Χ. Μαγγιλιώτου. *Φυσικές Διεργασίες, εισαγωγή στον υπολογισμό τους*. Θεσσαλονίκη : Τζιόλα, 2009.
11. Dimitrios P.Tassios. *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2001.
12. Marian Góral, Barbara Wiśniewska-Gocłowska, Andrzej Mączyński. *American Institute of Physics*, 2006.
13. H. Fühner. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1924, Τόμ. 57. 510.
14. J.A.V. Butler, D.W. Thomson, W.H. Maclellan. *J. Chem. Soc.*, 1933. 674.
15. G.S. Laddha, J.M. Smith. *Ind. Eng. Chem.*, Τόμ. 40. 494.
16. L. Erichsen. *Brennst.-Chem.*, 1952, Τόμ. 33. 166.
17. D. J. Donahue, F. E. Bartell. *J. Phys. Chem.*, 1952, Τόμ. 56. 480.
18. K. Kinoshita, H. Ishikawa, K. Shinoda. *Bull. Chem. Soc.*, 1958, Τόμ. 31. 1081.

19. **A. Venkataratnam, Jagannadha Rao R., Venkata Rao C.** *J. Sci. Ind. Res.*, 1958, Τόμ. 17B. 108.
20. **V. Arabi, A. Popa.** *An. Stiint. Univ. Al. I. Cuza Iasi.*, 1960, Τόμ. 6. 929.
21. **C. A. Chandy, M. R. Rao.** *J. Chem. Eng. Data*, 1962, Τόμ. 7. 473.
22. **V. Arabi, Gh. Mihaila.** *Stud. Univ. Babes-Bolyat. Ser. Chem.*, 1963. 429.
23. **D. J. T. Hill, L. R. White.** *Aust. J. Chem.*, 1974, Τόμ. 27. 1905.
24. **V. P. Sazonov, N. P. Markuzin, V. V. Filippov, Zh. Prikl. Khim.** Leningrad, 1976, Τόμ. 49. 784.
25. **R. Stephenson, J. Stuart, M. Tabak.** *J. Chem. Eng. Data*, 1984, Τόμ. 29. 287.
26. **M. A. Fahim, S. A. Al-Muhtaseb, I. M. Al-Nashef.** *J. Chem. Eng. Data*, 1997, Τόμ. 42. 183.
27. **H.-M. Lin, G.-B. Hong, C.-E. Yeh, M.-J. Lee.** *J. Chem. Eng. Data*, 2003, Τόμ. 48. 587.
28. **Πολυμάνης, Σ. Α.** *Φυσικοχημεία II, 2ος Τόμος, Συστήματα.* Αθήνα, 2009.
29. **Mohamed A. Fahim, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Inas M. Al-Nashef.** *J. Chem. Eng. Data*, 1997, Τόμ. 42. 183-186.
30. **Xiangyang Miao, Hongxun Zhang, Tiangui Wang, Menglin He.** *J. Chem. Eng. Data*, 2007, Τόμ. 52. 789-793.
31. **Colin F. Poole, Salwa K. Poole.** *J. Chromatogr. A*, 2010, Τόμ. 1217. 2268-2286.
32. **Peter Wasserscheid, Thomas Welton.** *Ionic Liquids in Synthesis.* s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
33. **Martyn J Earle, Kenneth R. Seddon.** *Pure Appl. Chem.* 72, 2002, Τόμ. 7. 1391-1392.
34. **R. D. Rogers, K. R. Seddon.** *Science*, 2003, Τόμ. 302. 792-793.
35. **M. J. Earle, J. M. S. S. Esperancüa, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes.** *Nature*, 2006, Τόμ. 439. 831.
36. **Poole, C. F.** *J. Chromatogr. A*, 2004, Τόμ. 1037. 49.
37. **S.A. Forsyth, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane.** *Aust. J. Chem.*, 2004, Τόμ. 57. 113.
38. **H. Olivier-Bourbigou, L. Magna.** *J. Mol. Catal. A*, 2002, Τόμ. 182. 419.
39. **J. Dupont, P.A.Z. Suarez.** *Phys. Chem.*, 2006, Τόμ. 8. 2441.
40. **L. Leclercq, A.R. Schmitzer.** *Supramol. Chem.*, 2009, Τόμ. 21. 245.

41. **Manishkumar D. Joshi, Jared L. Anderson.** *RSC Advances*, 2012, Τόμ. 2. 5470-5484.
42. **A.B. Pereiro, J.M.M Araujo, J.M.S.S. Esperanca, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo.** *J.Chem. Thermodyn*, 2012, Τόμ. 55. 29-36.
43. **Dandan Han, Kyung Ho Row.** *Molecules*, 2010, Τόμ. 15. 2405-2426.
44. **C.F. Poole, B.R. Kersten, S.S.J. Ho, M.E. Coddens, K.G. Furton.** *J. Chromatogr.*, 1986, Τόμ. 352. 407.
45. **P.H. Shetty, P.J. Youngberg, B.R. Kersten, C.F. Poole.** *J. Chromatogr.*, 1987, Τόμ. 411. 61.
46. **P.S. Kulkarni, L.C. Branco, J.G. Crespo, M.C. Nunes, A. Ragmundo, C.A.M. Alfonso.** *Chem. Eur. J.*, 2007, Τόμ. 13. 8478.
47. **A. Berthod, M.J. Ruiz-Angel, S. Carda-Broch.** *J. Chromatogr. A*, 2008, Τόμ. 1184. 6.
48. **J. Ranke, A. Othman, P. Fan, A. Muller.** *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, Τόμ. 10. 1271.
49. **J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke.** *J. Phys. Chem. B*, 2001, Τόμ. 105. 10942.
50. **N.V. Shvedene, S.V. Borovskaya, V.V. Sviridov, E.R. Ismailova, I.V. Pletney.** *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, Τόμ. 381. 427.
51. **A. Chapeaux, L.D. Simoni, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke.** *J. Chem. Eng. Data*, 2007, Τόμ. 52. 2462.
52. **M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, A.M. Fernandes, I.M.Marrucho,L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho.** *J. Phys. Chem. B*, 2007, Τόμ. 111. 13082.
53. **Holger Pfruender, Ross Jones, Dirk Weuster-Botz.** *J. Biotech.*, 2006, Τόμ. 124. 182-190.
54. **Mara G. Freire, ‡Catarina M. S. S. Neves, Pedro J. Carvalho, Ramesh L. Gardas, Ana M. Fernandes, Isabel M. Marrucho, Luis M. N. B. F. Santos,Joao A. P. Coutinho.** *J. Phys. Chem. B*, 2007, Τόμ. 111. 13082-13089.
55. **M. Matsumoto, K. Mochiduki, K. Fukunishi, K. Kondo.** *Sep. Purif. Technol.*, 2004, Τόμ. 40. 97.
56. **K.S. Khachatryan, S.V. Smirnova, I.I. Torocheshnikova, N.V. Shvedene, A.A. Formanovsky, I.V. Pletnev.** *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, Τόμ. 381. 464.
57. **S.T.M. Vidal, M.J.N. Correia, M.M. Marques, M.R. Ismael, M.T.A. Reis.** *Sep. Sci. Technol.*, 2004, Τόμ. 39. 2155.
58. **J. Fan, Y. Fan, Y. Pei, K. Wu, J.Wang, M. Fan.** *Sep. Purif. Technol.*, 2008, Τόμ. 61. 324.

59. **J. Wang, Y. Pei, Y. Zhao, Z. Hu.** *Green Chem.*, 2005, Τόμ. 7. 196.
60. **J. G. Huddleston, R. D. Rogers.** *Chem. Commun.*, 1998. 1765-1766.
61. **V.M. Egorov, S.V. Smirnova, I.V. Pletnev.** *Sep. Purif. Technol.*, 2008, Τόμ. 63. 710.
62. **A. Chapeaux, L.D. Sinomi, T.S. Runan, M.A. Stadherr, J. Brennecke.** *Green. Chem.*, 2008, Τόμ. 10. 1301.
63. **V. Najdanovic-Visak, L.P.N. Rebelo, M. Nunes do Ponte.** *Green Chem.*, 2005, Τόμ. 7. 443.
64. **A. Arce, M.J. Earle, H. Rodriguez, K.R. Seddon.** *J. Phys. Chem. B*, 2007, Τόμ. 111. 4732.
65. **G.W. Meindersma, A.J.G. Podi, A.B. de Haan.** *Fuel Process. Technol.*, 2005, Τόμ. 87. 59.
66. **W. Yuxin, C. Zubin, L. Dandong, M. Shuyun.** *Petrol. Sci. Technol.*, 2007, Τόμ. 25. 1072.
67. **Zhao, H.** *Chem. Eng. Commun.*, 2006, Τόμ. 193. 1660.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### *Πειραματική διαδικασία*

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα υλικά και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και η διαδικασία επίτευξης ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού. Ακόμη, περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης της συγκέντρωσης των συστατικών στην ισορροπία φάσεων.

## 2.1 Υλικά

Καθ' όλη τη διάρκεια των διεξαχθέντων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά που αναφέρονται παρακάτω.

### 1. Νερό HPLC

Συντακτικός τύπος:  $H_2O$

Μοριακό βάρος:  $MB = 18,02$

Πυκνότητα:  $d = 1 \text{ g/ml}$

Σημείο βρασμού:  $T_b = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

Σημείο τήξης:  $T_m = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

Το νερό προμηθεύεται από το εμπόριο (Fisher Scientific) (1).

### 2. Οξικό οξύ (αιθανικό οξύ)

Συντακτικός τύπος:  $CH_3COOH$

Καθαρότητα  $> 99,5 \%$

Μοριακό βάρος:  $MB = 60,05$

Πυκνότητα:  $d = 1,050 \text{ g/ml}$

Σημείο βρασμού:  $T_b = 117 - 118 \text{ }^\circ\text{C}$

Σημείο τήξης:  $T_m = 16,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Το οξικό οξύ προμηθεύεται και αυτό από το εμπόριο.

### 3. 1 - Εξανόλη

Συντακτικός τύπος:  $CH_3(CH_2)_5OH$

Καθαρότητα:  $98 \%$

Μοριακό βάρος:  $MB = 102,18$

Πυκνότητα:  $d = 0,8136 \text{ g/ml}$

Σημείο βρασμού:  $T_b = 156 - 157 \text{ }^\circ\text{C}$

Σημείο τήξης:  $T_m = - 52 \text{ }^\circ\text{C}$

Διαλυτότητα σε νερό ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $6 \text{ g/L}$

Η 1- εξανόλη προμηθεύεται επίσης από το εμπόριο (Acros Organics) (2).

#### 4. Μέθυλο - τριτοταγής - βουτυλαιθέρας ή MTBE

Συντακτικός τύπος:  $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$

Καθαρότητα: 95,5 %

Μοριακό βάρος:  $\text{MB} = 88,15$

Πυκνότητα:  $d = 0,7404 \text{ g/ml}$

Σημείο βρασμού:  $T_b = 55,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Σημείο τήξης:  $T_m = -109 \text{ }^\circ\text{C}$

Το MTBE προμηθεύτηκε από τα Ελληνικά Πετρέλαια.

#### 5. Υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH)

Μοριακό βάρος:  $\text{MB} = 40$

Μοριακή συγκέντρωση:  $C = 0,1 \text{ mol/L}$  και  $C = 0,2 \text{ mol/L}$

Το NaOH στη στερεή μορφή του προμηθεύεται από το εμπόριο (εταιρία MERCK) (3), ενώ το υδατικό διάλυμα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Ε.Μ.Π.

#### 6. Ιοντικό υγρό 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο δισ(τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$

Το ιοντικό υγρό παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Ε.Μ.Π και παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσής του (4).

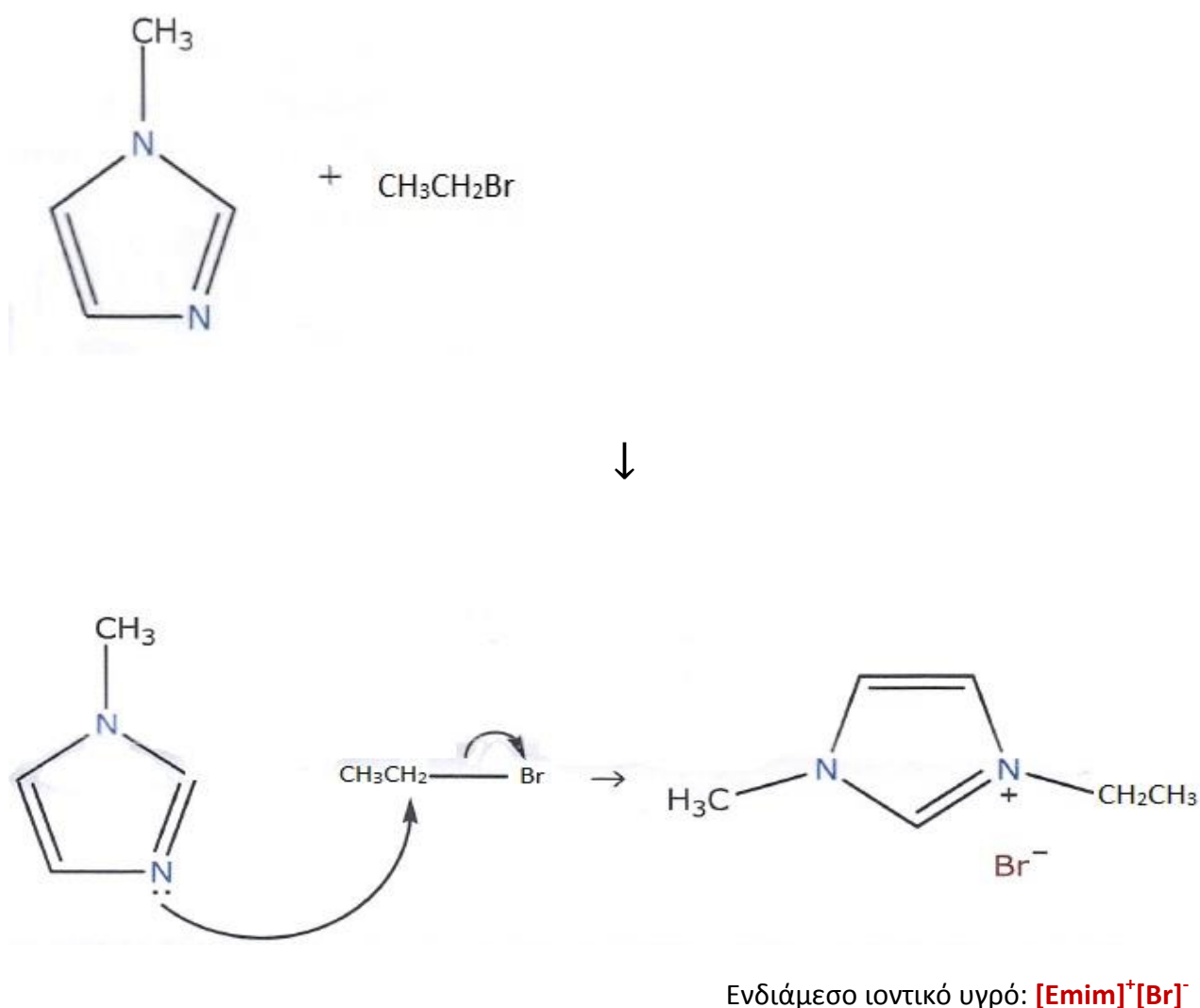
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή του ιοντικού υγρού ήταν τα εξής:

- Βάση: Μεθυλιμιδαζόλιο ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ),  $\text{MB} = 82.11$ ,  $d = 1.031 \text{ g/ml}$
- Οξύ: Βρωμοαιθάνιο ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ),  $\text{MB} = 108.97$ ,  $d = 1.461 \text{ g/ml}$
- Οξικός αιθυλεστέρας ( $\text{EtOAc}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ),  $\text{MB} = 88.11$
- Δισ(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο του Λιθίου ( $\text{LiTF}_2\text{N}$ ),  $\text{MB} = 287.09$
- Διχλωρομεθάνιο (DCM) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{MB} = 84.93$ ,  $d = 1.33 \text{ g/ml}$
- Νιτρικός άργυρος συγκέντρωσης 0,1 M ( $\text{AgNO}_3$ )
- Θεικό μαγνήσιο ( $\text{MgSO}_4$ )
- Απιονισμένο νερό

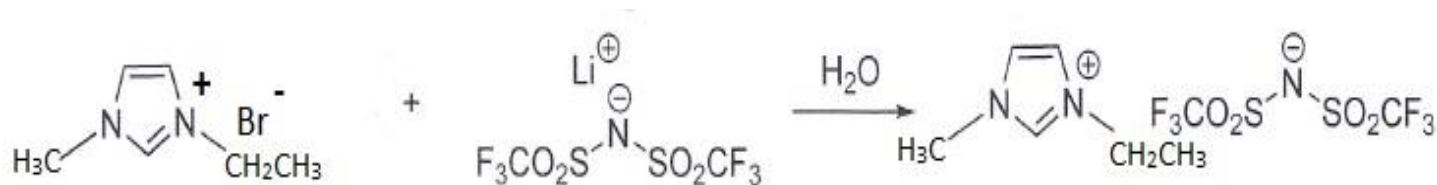


Η σύνθεση του επιθυμητού  $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$  στηρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο συντελείται εξουδετέρωση μεταξύ του βρωμοαιθανίου (οξύ) και του μεθυλιμιδαζολίου (βάση) και παράγεται το άλας βρωμιούχο 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο  $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$ , το οποίο αποτελεί το ενδιάμεσο ιοντικό υγρό. Στο 2<sup>ο</sup> στάδιο, το ενδιάμεσο αυτό ιοντικό υγρό αντιδρά με το άλας  $[\text{Li}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$  και με ανταλλαγή των ανιόντων προκύπτει το τελικό επιθυμητό  $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$ . Τα δύο στάδια φαίνονται σχηματικά στα παρακάτω σχήματα.

**1<sup>ο</sup> στάδιο** : Εξουδετέρωση μεταξύ του μεθυλιμιδαζολίου και του βρωμοαιθανίου



**Σχήμα 2.1:** Πρώτο στάδιο σύνθεσης του ιοντικού υγρού  $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$

**2<sup>ο</sup> στάδιο** : Ανταλλαγή ανιόντων μεταξύ των αλάτων

Τελικό επιθυμητό ιοντικό υγρό:



**Σχήμα 2.2:** Δεύτερο στάδιο σύνθεσης του ιοντικού υγρού  $[\text{Emim}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$

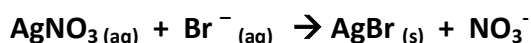
Η πειραματική διαδικασία του πρώτου σταδίου σύνθεσης είναι η ακόλουθη:

1. Προσθήκη του μεθυλιμιδαζολίου (βάση) σε φιάλη και τοποθέτηση αυτής σε παγόλουτρο.
2. Προσθήκη του βρωμοαιθανίου (οξύ) στη βάση σε αναλογία 1,05 : 1, στάγδην. Η προσθήκη του οξέος γίνεται στο παγόλουτρο, διότι η αντίδραση είναι εξώθερμη.
3. Η φιάλη μεταφέρεται για θέρμανση στους 64 °C σε θερμαινόμενη βάση, υπό μαγνητική ανάδευση. Η διάταξη συνδέεται επίσης με ψυκτήρα, ώστε να υγροποιείται ξανά το βρωμοαιθάνιο που εξατμίζεται στους 38 °C (reflux). Τέλος, από το σύστημα διέρχεται και αέριο άζωτο ώστε να απομακρύνει το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και να δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα. Το διάλυμα αφήνεται σε αυτή την κατάσταση για 24 ώρες.
4. Με το πέρασμα των 24 ωρών, το ενδιάμεσο ιοντικό υγρό που έχει παραχθεί αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί έκπλυση με οξικό αιθυλεστέρα, ώστε να απομακρυνθούν από το ιοντικό υγρό πιθανά εναπομείναντα αντιδρώντα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 4 φορές.
5. Το ιοντικό υγρό μεταφέρεται σε αντλία κενού σε συνθήκες 100 mbar και 40 °C, προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα οξικού αιθυλεστέρα.

Έτσι ολοκληρώνεται το πρώτο στάδιο σύνθεσης του ιοντικού υγρού. Το  $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$  που έχει παραχθεί παρατηρείται ότι έχει λευκό χρώμα και είναι στερεό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τελευταίο βήμα είναι η λήψη δείγματος, το οποίο υπόκειται σε φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), προκειμένου να ταυτοποιηθεί και να χαρακτηριστεί η δομή του ιοντικού υγρού.

Η πειραματική διαδικασία του δεύτερου σταδίου σύνθεσης είναι η ακόλουθη (5):

1. Διάλυση του στερεού  $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$  σε απιονισμένο νερό
2. Προσθήκη του άλατος  $[\text{Li}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-$  στο υδατικό διάλυμα σε αναλογία 
$$\frac{[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-}{[\text{Li}]^+[\text{TF}_2\text{N}]^-} = \frac{0.11}{0.13}$$
3. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μισή ώρα περίπου και μεταφέρεται ύστερα σε διαχωριστική χοάνη, ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η υπερκείμενη φάση είναι η υδατική, ενώ η υποκείμενη η οργανική.
4. Έκπλυση της υδατικής φάσης με διχλωρομεθάνιο (DCM). Το DCM διαλύει μόνο το ιοντικό υγρό κι έτσι με αυτή τη διαδικασία παραλαμβάνεται όσο από αυτό έχει απομείνει στην υδατική φάση. Αφού λοιπόν προστεθεί το διχλωρομεθάνιο, η χοάνη ανακινείται έντονα, εκτονώνεται και αφήνεται να ηρεμήσει ώστε να διαχωριστούν και πάλι οι δύο φάσεις. Ύστερα από λίγα λεπτά συλλέγεται η κάτω (οργανική) φάση σε φιάλη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές.
5. Έκπλυση της οργανικής φάσης που συλλέχθηκε στο προηγούμενο βήμα με απιονισμένο νερό με σκοπό την απομάκρυνση των ανιόντων βρωμίου ( $\text{Br}^-$ ). Αφού μεταφερθεί σε νέα διαχωριστική χοάνη η οργανική φάση, προστίθεται απιονισμένο νερό, ανακινείται, εκτονώνεται και αφήνεται να ηρεμήσει. Τότε λαμβάνεται δείγμα 1 ml από την υπερκείμενη υδατική φάση σε φιαλίδιο, στο οποίο προστίθεται 1 ml νιτρικού αργύρου 0,1 M ( $\text{AgNO}_3$ ) για την ανίχνευση των  $\text{Br}^-$ . Η ανίχνευση είναι εύκολη, καθώς όσο υπάρχουν ιόντα βρωμίου που μεταφέρονται από την οργανική στην υδατική φάση με την έκπλυση, ύστερα από την προσθήκη του  $\text{AgNO}_3$  δημιουργείται ίζημα βρωμιούχου αργύρου ( $\text{AgBr}$ ) βάσει της αντίδρασης:



Οι εκπλύσεις σταματάνε προφανώς όταν το τεστ με το νιτρικό άργυρο δεν δώσει ίζημα, αλλά ένα διαυγές διάλυμα.

6. Ξήρανση της καθαρής πλέον οργανικής φάσης που προέκυψε μετά τις εκπλύσεις με προσθήκη της ξηραντικής ουσίας  $MgSO_4$  (θειικό μαγνήσιο), για την απομάκρυνση του εναπομείναντος νερού.
7. Εξάτμιση της οργανικής φάσης, προκειμένου να φύγει και το διχλωρομεθάνιο (DCM) από τις πρώτες εκπλύσεις.

Έτσι ολοκληρώνεται η διαδικασία σύνθεσης του ιοντικού υγρού  $[Emim]^+ [TF_2N]^-$ . Τέλος, λαμβάνεται και πάλι μικρό δείγμα από το ιοντικό υγρό ώστε να ελεγχθεί το NMR φάσμα του. Να σημειωθεί ότι σε όλες τις εκπλύσεις η συνολική ποσότητα του «εκπλυτή» που πρέπει να προστεθεί είναι τριπλάσια από εκείνη της ουσίας που εκχυλίζεται.

## 2.2 Πειραματική διαδικασία και συσκευές

Τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έχουν σκοπό την εξαγωγή αποτελεσμάτων για την ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού για τα εξής τρία τριαδικά μίγματα:

- ❖ Νερό (1) – Οξικό οξύ (2) – 1-Εξανόλη (3)
- ❖ Νερό (1) – Οξικό οξύ (2) – MTBE (3)
- ❖ Νερό (1) – Οξικό οξύ (2) –  $[Emim]^+ [TF_2N]^-$  (3)

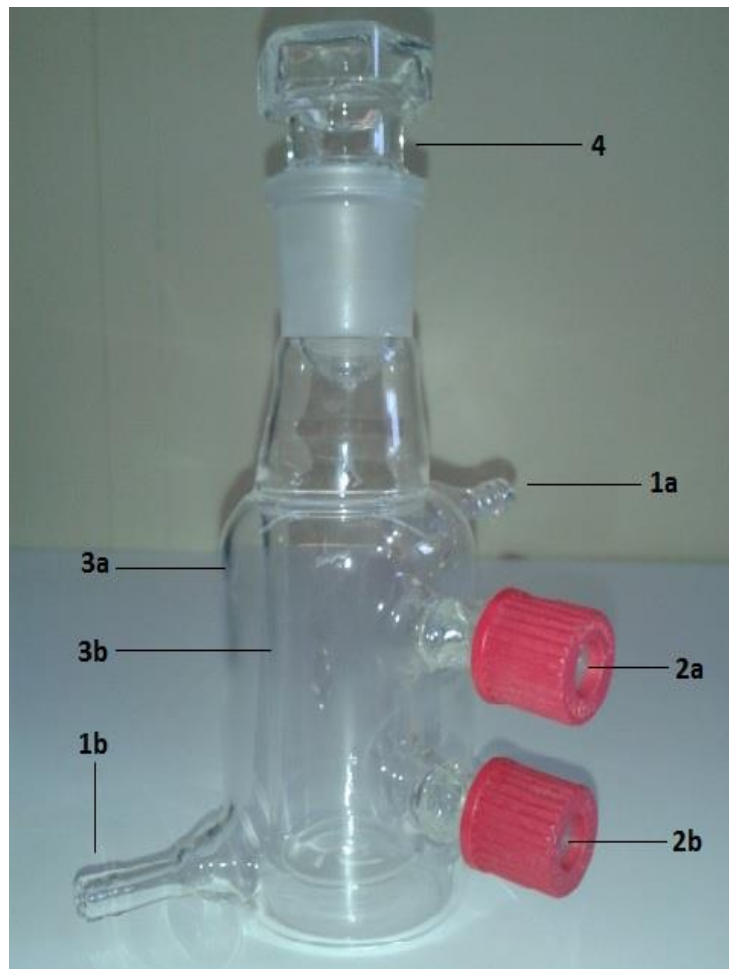
Πρώτο βήμα στην πειραματική διαδικασία είναι η προετοιμασία του τριαδικού μίγματος, η οποία περιλαμβάνει τη ζύγιση των τριών συστατικών σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Για την επίτευξη της ισορροπίας των φάσεων χρησιμοποιείται η συσκευή διαχωρισμού υγρού – υγρού χωρητικότητας 70, 50 και 10 ml, μέσα στην οποία μεταφέρονται οι προζυγισμένες αρχικές ποσότητες των συστατικών. Στη συνέχεια, η συσκευή συνδέεται με έναν κυκλοφορητή θέρμανσης / ψύξης, ώστε το διάλυμα να έχει την επιθυμητή θερμοκρασία. Τότε, στο τριαδικό μίγμα επιβάλλεται μαγνητική ανάδευση, κατάσταση στην οποία παραμένει για 2 – 3 ώρες. Με το πέρασμα των ωρών, η ανάδευση διακόπτεται και το μίγμα αφήνεται να ηρεμήσει για 3 ώρες, ώστε να διαχωριστούν πλήρως οι δύο υγρές φάσεις.

Τελευταίο βήμα του πειράματος είναι η δειγματοληψία, αφού πρώτα ελεγχθεί η θερμοκρασία του μίγματος με θερμόμετρο. Η συσκευή διαχωρισμού υγρού – υγρού διαθέτει δύο υποδοχές τοποθετημένες έτσι ώστε να είναι δυνατή η λήψη δείγματος με σύριγγα από κάθε φάση ξεχωριστά. Κατά τη δειγματοληψία λοιπόν λαμβάνεται ένα δείγμα από την υπερκείμενη οργανική φάση και ένα από την υποκείμενη υδατική. Στην περίπτωση μόνο του ιοντικού υγρού, αντιστρέφονται οι φάσεις, καθώς η οργανική βρίσκεται κάτω και η υδατική πάνω λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας του ιοντικού υγρού από του νερού.



Σχήμα 2.3: Αναλυτικός ζυγός KERN ABT 220-5DM

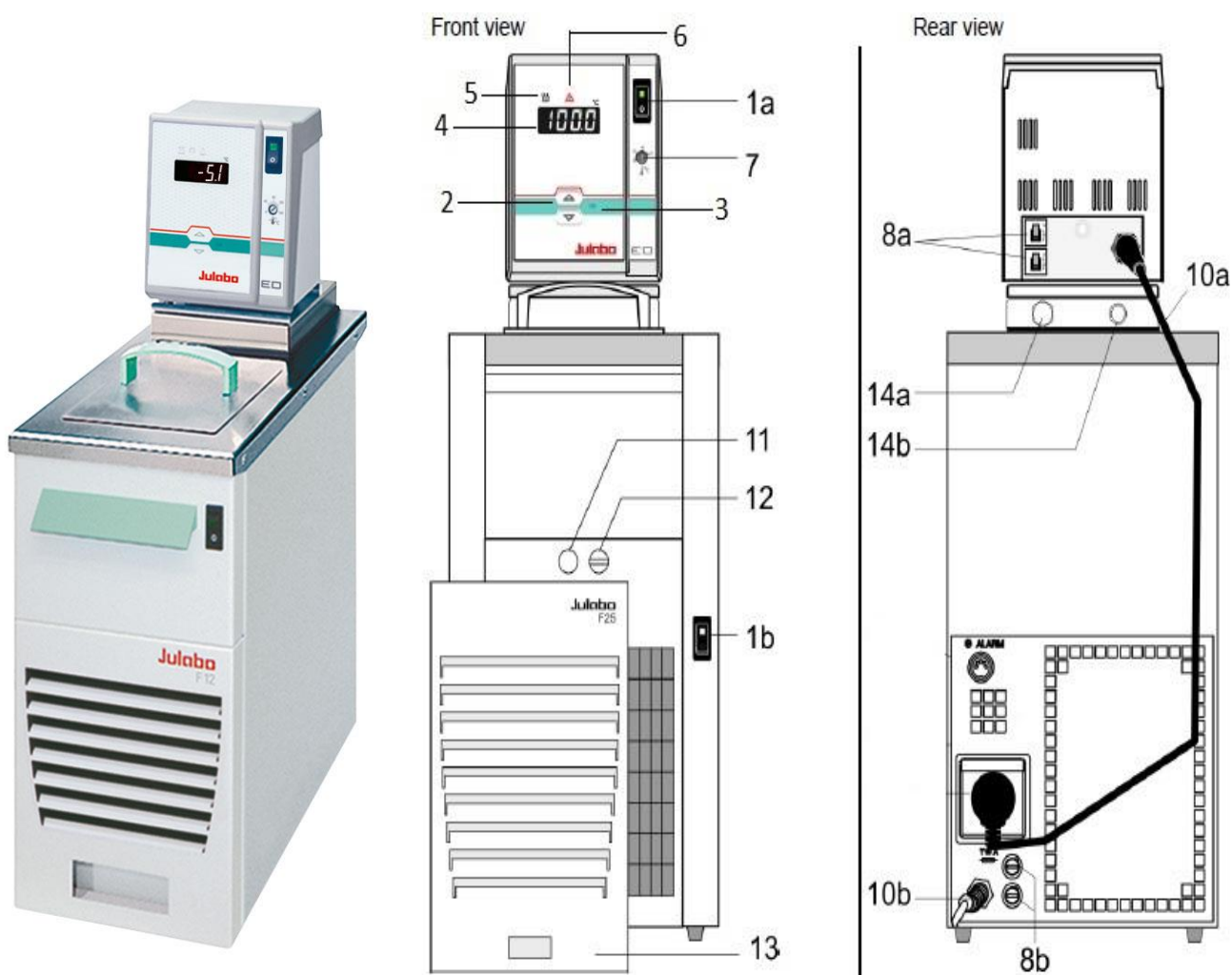


Σχήμα 2.4: Συσκευή διαχωρισμού υγρού – υγρού

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η συσκευή στην οποία επιτυγχάνεται η ισορροπία φάσεων των τριαδικών μιγμάτων που εξετάστηκαν. Οι επεξηγήσεις αναφέρονται στο παρακάτω υπόμνημα.

**Πίνακας 2.1:** Υπόμνημα για το Σχήμα 2.4

<b>1a</b>	Υποδοχή σωλήνωσης εξόδου ψυκτικού μέσου
<b>1b</b>	Υποδοχή σωλήνωσης εισόδου ψυκτικού μέσου
<b>2a</b>	Υποδοχή δειγματοληψίας από την υπερκείμενη φάση
<b>2b</b>	Υποδοχή δειγματοληψίας από την υποκείμενη φάση
<b>3a</b>	Εξωτερικό τοίχωμα συσκευής
<b>3b</b>	Εσωτερικό τοίχωμα συσκευής (ανάμεσα στα δύο τοιχώματα διέρχεται το λειτουργούν μέσο του ψυκτικού)
<b>4</b>	Είσοδος εσωτερικού δοχείου/ Πώμα συσκευής / Υποδοχή θερμομέτρου



**Σχήμα 2.5:** Κυκλοφορητής θέρμανσης / ψύξης Julabo F12

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται το ψυκτικό, χάρη στο οποίο το μίγμα διατηρούσε σταθερή την επιθυμητή θερμοκρασία. Σε όλα τα πειράματα, τα μέσο θέρμανσης / ψύξης που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο νερό, το οποίο κυκλοφορούσε μέσω σωληνώσεων από το ψυκτικό στο εσωτερικό τοίχωμα της συσκευής διαχωρισμού υγρού – υγρού. Οι επεξηγήσεις αναφέρονται στο παρακάτω υπόμνημα.

**Πίνακας 2.2:** Υπόμνημα για το Σχήμα 2.5

<b>1a</b>	Κεντρικός διακόπτης on/off για τον κυκλοφορητή
<b>1b</b>	Κεντρικός διακόπτης on/off για τη μηχανή ψύξης
<b>2</b>	Πλήκτρα επιλογών / επεξεργασίας
<b>3</b>	Πλήκτρο αποθήκευσης
<b>4</b>	Οθόνη ένδειξης θερμοκρασίας / menu
<b>5</b>	Ένδειξη για τη θέρμανση
<b>6</b>	Ένδειξη προειδοποίησης χαμηλής στάθμης ψυκτικού μέσου
<b>7</b>	Ρυθμιζόμενη προστασία από υπερθέρμανση
<b>8a</b>	Βασικοί διακόπτες κυκλώματος κυκλοφορητή (10 A)
<b>8b</b>	Βασικές ασφάλειες για τη μηχανή ψύξης
<b>10a</b>	Καλώδιο ηλεκτροδότησης για τον κυκλοφορητή
<b>10b</b>	Καλώδιο ηλεκτροδότησης για τη μηχανή ψύξης
<b>11</b>	Τρύπα εξόδου του ψυκτικού μέσου (προκειμένου να αλλαχθεί το ψυκτικό μέσο / να καθαριστεί η συσκευή)
<b>12</b>	Βίδα για το άνοιγμα / κλείσιμο της παραπάνω εξόδου
<b>13</b>	Πλέγμα εξαερισμού
<b>14a</b>	Υποδοχή σωλήνωσης για τροφοδοσία ψυκτικού μέσου
<b>14b</b>	Υποδοχή σωλήνωσης για επιστροφή ψυκτικού μέσου

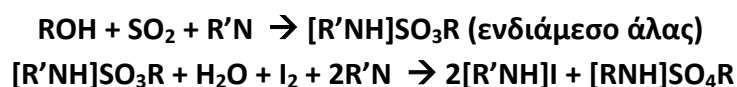
### 2.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Τη δειγματοληψία ακολουθεί η ανάλυση των δειγμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κάθε συστατικού και στις δύο φάσεις. Στην περίπτωση των δύο πρώτων τριαδικών μιγμάτων, καθορίζονται με αναλυτικές μεθόδους οι συγκεντρώσεις του νερού και του οξικού οξέος, ενώ ο διαλύτης (1-εξανόλη / MTBE) προκύπτει άμεσα από την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας. Στην περίπτωση του ιοντικού υγρού, το συστατικό που προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας είναι το νερό, καθώς τα συστατικά που μετρούνται είναι το νερό και το ιοντικό υγρό. Οι αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των συστατικών στην ισορροπία φάσεων περιγράφονται παρακάτω.



## ❖ Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται σε όλα τα διεξαχθέντα πειράματα για τον προσδιορισμό της κατά βάρος (% w/w) περιεκτικότητας του νερού σε ένα δείγμα είναι η ογκομετρική τιτλοδότηση Karl – Fisher. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία στηρίζεται στην αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ ιωδίου και νερού σε αλκοολούχο διάλυμα παρουσία διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) και μιας βάσης. Η αλκοόλη αντιδρά με το διοξείδιο του θείου και τη βάση παράγοντας ένα ενδιάμεσο άλας, το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται από το ιώδιο σε αλκυλοθειικό άλας. Η επίτευξη της οξείδωσης απαιτεί την κατανάλωση νερού. Οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν είναι οι εξής:



Συνήθως, η αλκοόλη είναι μεθανόλη ή diethylene glycol monoethyl ether (DEGEE). Στην παραπάνω αντίδραση, το νερό με το ιώδιο καταναλώνονται σε αναλογία 1:1. Έτσι, όταν όλο το νερό καταναλωθεί, η παρουσία περίσσειας ιωδίου ανιχνεύεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίου που διαθέτει η συσκευή και η ποσότητα του νερού στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τον όγκο του καταναλισκόμενου τίτλου γνωστής συγκέντρωσης ιωδίου. Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την τιτλοδότηση Karl – Fisher είναι η Titrator TitroLine KF with Titration Stand TM KF της εταιρίας SCHOTT Instruments, η οποία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.6: Συσκευή τιτλοδότησης Karl - Fisher



Πίνακας 2.3: Υπόμνημα για το σχήμα 2.6

1	Δοχείο τιτλοδότησης
2	Δοχείο τίτλου
3	Δοχείο διαλύτη
4	Έμβολο εισαγωγής τίτλου
5	Δοχείο συλλογής αποβλήτων
6	Μοριακά κόσκινα
7	Μονάδα χειρισμού με οθόνη

Η πειραματική διαδικασία επεξεργασίας των δειγμάτων προκειμένου να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του νερού περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα.

1. Αρχικά γίνεται έλεγχος για την ύπαρξη διαρροών, εάν τα δοχεία είναι καλά βιδωμένα καθώς και εάν οι σφικτήρες στα λάστιχα σιλικόνης είναι σφικτοί ώστε να μην επιτρέπεται η ελεύθερη κίνησή τους μέσα στα δοχεία. Επίσης ελέγχεται το ηλεκτρόδιο 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 να υπερβεί τη στάθμη των 700 mL. Αυτό διότι κατά την απόρριψη από το δοχείο τιτλοδότησης, προκαλείται έντονη ανάδευση και αφρισμός και μπορεί να υπάρξει αναρρόφηση απορριφθέντος υλικού στο δοχείο τιτλοδότησης με αποτέλεσμα την μόλυνση του δείγματος. Τα απόβλητα πρέπει να φυλάσσονται σε ελεύθερα δοχεία και να μην απορρίπτονται στην αποχέτευση διότι είναι τοξικά.
3. Ενεργοποιείται η συσκευή και ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας στην επιθυμητή ταχύτητα. Συνήθως ρυθμίζεται στην ένδειξη 3 καθώς μικρότερη ταχύτητα δεν επιτυγχάνει την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο τιτλοδότησης, ενώ μεγαλύτερη προκαλεί ταλαντώσεις του μαγνήτη με κίνδυνο να προκληθεί βλάβη στο ηλεκτρόδιο
4. Πληρείται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη με τη βοήθεια αντλίας αέρα που διαθέτει η συσκευή 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 τη βοήθεια σύριγγας, λαμβάνεται ποσότητα δείγματος τέτοια ώστε, ανάλογα με την υγρασία που περιέχει το δείγμα προς ανάλυση, να καταναλωθεί τίτλος από 0,5 μέχρι 5 mL με σκοπό την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων. 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 τιτλοδότησης. Στην οθόνη εμφανίζεται ο αύξων αριθμός του δείγματος, πιέζεται το πλήκτρο "F1" και στη συνέχεια, εμφανίζεται το πεδίο στο οποίο πρέπει να εισαχθεί η μάζα του δείγματος.
8. Εισάγεται το δείγμα 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 έπειτα απομακρύνεται η σύριγγα από το δοχείο.
9. Ζυγίζεται η σύριγγα στον αναλυτικό ζυγό όπως αυτός είχε αφεθεί στο βήμα 4 και σημειώνεται η ένδειξη (αρνητική) η οποία αποτελεί και τη μάζα της ποσότητας που εισήχθη τελικά στο δοχείο τιτλοδότησης.
10. Εισάγεται η μάζα στη μονάδα χειρισμού, χρησιμοποιώντας τα βελάκια και πιέζεται το πλήκτρο "F1". Σε αυτό το σημείο ξεκινά η διαδικασία τιτλοδότησης. Όταν ολοκληρωθεί ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος, ενώ στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί όσες φορές είναι επιθυμητό (συνήθως 5 φορές).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το δείγμα της υδατικής φάσης, προτού τιτλοδοτηθεί, αραιώνεται με τον αντίστοιχο διαλύτη (1-εξανόλη / MTBE). Η αραιώση του δείγματος είναι απαραίτητη, ώστε να αποφευχθεί η κατανάλωση μεγάλης ποσότητας τίτλου, καθώς η περιεκτικότητα του νερού στα δείγματα της υδατικής φάσης κυμαίνεται από 75 – 99 % w/w. Επίσης, μία απευθείας μέτρηση απορρίπτεται, διότι η συσκευή δεν δίνει αξιόπιστα (μη επαναλήψιμα) αποτελέσματα για τόσο μεγάλες περιεκτικότητες. Γνωρίζοντας, λοιπόν, τη μάζα του αραιωμένου δείγματος που εισάγεται στη συσκευή τιτλοδότησης,  $m_{\text{δείγμ.}}$ , τη μάζα της προστιθέμενης ποσότητας διαλύτη για την αραιώση,  $m_{\text{διαλύτη}}$ , και το αποτέλεσμα της τιτλοδότησης,  $w_{\text{water,αραιωμ.}}$ , η περιεκτικότητα του νερού στο αρχικό δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{w_{\text{water}} \cdot m_{\text{δείγμ.}}}{m_{\text{δείγμ.}} + m_{\text{διαλύτη}}} = W_{\text{water,αραιωμ}} \Rightarrow W_{\text{water}} = \frac{(m_{\text{δείγμ.}} + m_{\text{διαλύτη}}) \cdot w_{\text{water,αραιωμ.}}}{m_{\text{δείγμ.}}}$$

### **Παρασκευή πρότυπων δυαδικών / τριαδικών μιγμάτων**

Προκειμένου να ελεγχθεί η ακρίβεια και η αξιοπιστία των μετρήσεων της συσκευής Titrator TitroLine KF, προτού τιτλοδοτηθούν τα δείγματα από τα πειράματα υγρής εκχύλισης, τιτλοδοτούνται κάποια δείγματα πρότυπων μιγμάτων που παρασκευάζονται στο εργαστήριο γνωστής συγκέντρωσης σε νερό. Κατά την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων ζυγίζονται οι ποσότητες των συστατικών, αναμιγνύονται και ακολουθεί η τιτλοδότηση Karl – Fisher. Για κάθε πρότυπο διάλυμα πραγματοποιούνται 5 μετρήσεις στη συσκευή για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας. Από τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης λαμβάνεται η μέση τιμή των 3 κοντινότερων τιμών της κατά βάρος περιεκτικότητας του νερού, η τυπική απόκλισή τους και η σχετική τυπική απόκλιση, η οποία θα πρέπει να είναι μικρότερη του 3% , ώστε το αποτέλεσμα να θεωρηθεί αξιόπιστο. Τα μεγέθη που αναφέρθηκαν εκφράζονται από τις παρακάτω σχέσεις.

Μέση τιμή: 
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

Τυπική απόκλιση: 
$$STD = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}$$

Σχετική τυπική απόκλιση: 
$$\%RSD = \frac{STD}{\bar{x}}$$

Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης Karl – Fisher για το πρότυπο τριαδικό διάλυμα: νερό (5 % w/w) – οξικό οξύ (15 % w/w) – 1-εξανόλη (80 % w/w).

**Πίνακας 2.4:** Αποτελέσματα τιτλοδότησης Karl – Fisher για πρότυπο διάλυμα περιεκτικότητας κατά βάρος σε νερό 5%

Δείγμα	m <sub>s</sub> (g)	V <sub>T</sub> (ml)	%w <sub>T</sub>
1	0,1824	1,720	4,676
2	0,1817	1,745	4,762
3	0,2341	2,305	4,882
4	0,2525	2,495	4,900
5	0,2166	2,132	4,882

όπου:

m<sub>s</sub>: η μάζα του εκάστοτε δείγματος σε g

V<sub>T</sub>: ο όγκος του απαιτούμενου τίτλου σε ml

%w<sub>T</sub>: το % ποσοστό του νερού στο δείγμα κατά βάρος

Επιλέχθηκαν οι 3 τελευταίες τιμές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση και η σχετική τυπική απόκλιση:

$\%w_{T,ave} = 4,888\%$

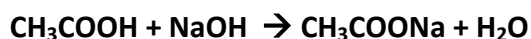
$STD = 0,008\%$

$RSD = 0,174\% < 3\%$

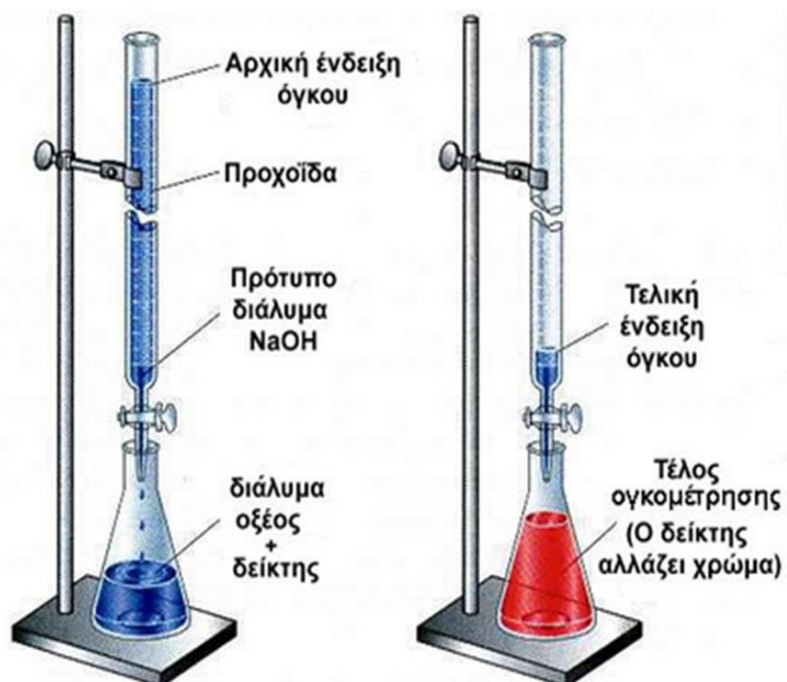
Η απόκλιση του αποτελέσματος της τιτλοδότησης Karl – Fisher από τη γνωστή περιεκτικότητα του νερού στο πρότυπο διάλυμα είναι 2,24 %, γεγονός που επιβεβαιώνει την αξιοπιστία της συγκεκριμένης αναλυτικής μεθόδου. Τόσο μικρές αποκλίσεις οφείλονται πιθανότατα στις προσμίξεις (impurities) των συστατικών που προστίθενται στα διαλύματα, αλλά και στην υγρασία που αυτά μπορεί να απορροφήσουν από την ατμόσφαιρα κατά τη διαδικασία τιτλοδότησης, σε περίπτωση που το αποτέλεσμα έχει μεγαλύτερη τιμή από το αναμενόμενο.

### ❖ Προσδιορισμός συγκέντρωσης οξικού οξέος

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του οξικού οξέος είναι η τιτλοδότηση εξουδετέρωσης. Η διαδικασία βασίζεται στη μέτρηση του απαιτούμενου όγκου πρότυπου υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) που χρειάζεται για την εξουδετέρωση της ποσότητας οξικού οξέος που υπάρχει στο δείγμα (6). Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι η εξής:



Προκειμένου να γίνει αντιληπτό το σημείο στο οποίο έχει επιτευχθεί η εξουδετέρωση, χρησιμοποιείται ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη, χάρη στον οποίο το διάλυμα αλλάζει χρώμα από διαφανές σε ροζ. Μία τυπική διάταξη τιτλοδότησης εξουδετέρωσης φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 2.7: Τιτλοδότηση εξουδετέρωσης

Τα βήματα για τον προσδιορισμό της κατά βάρος περιεκτικότητας του οξικού οξέος στα δείγματα είναι τα εξής:

1. Τόσο το δείγμα της οργανικής, όσο και της υδατικής φάσης χωρίζεται σε άλλα δύο επιμέρους. Έτσι, δημιουργούνται 3 δείγματα του 1 ml προς τιτλοδότηση από κάθε φάση, τα οποία ζυγίζονται. Η δημιουργία τριών δειγμάτων από κάθε φάση έχει σκοπό τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των μετρήσεων.
2. Τα τρία δείγματα της οργανικής φάσης αραιώνονται με 3 ml νερό το καθένα. Η αραιώση της οργανικής φάσης είναι απαραίτητη (σε αναλογία 1 : 3) , ώστε να μεταφερθεί το οξικό οξύ από την οργανική στην υδατική φάση και να μπορέσει να τιτλοδοτηθεί, καθώς ο τιτλοδότης είναι κι αυτός υδατικό διάλυμα. Προφανώς η διαδικασία δεν είναι απαραίτητη για τα δείγματα της υδατικής φάσης.
3. Σε προχοΐδα των 50 ml, ακρίβειας  $\pm 0,5$  ml, τοποθετείται υδατικό διάλυμα NaOH (0,1 M ή 0,2 M).
4. Σε κάθε δείγμα προστίθενται 2-3 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης
5. Το πρώτο δείγμα τοποθετείται κάτω από την προχοΐδα και ξεκινάει η προσθήκη του NaOH στάγδην. Η παροχή του τιτλοδότη σταματά μόλις το διάλυμα αποκτήσει ροζ χρώμα. Στο σημείο εκείνο σημειώνεται ο όγκος NaOH που καταναλώθηκε με βάση την κλίμακα της προχοΐδας. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα. Να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των δειγμάτων της οργανικής φάσης θα πρέπει μετά την πρώτη τιτλοδότησή τους να ανακινούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα και να παρατηρείται αν το διάλυμα γίνει πάλι διαφανές. Σε τέτοια περίπτωση, σημαίνει ότι υπάρχει ακόμα οξικό οξύ δεσμευμένο στην οργανική φάση που μεταφέρεται στη φάση του νερού κι έτσι θα πρέπει να προστεθεί περαιτέρω NaOH.

Οι υπολογισμοί που οδηγούν στον προσδιορισμό της κατά βάρος περιεκτικότητας του οξικού οξέος σε κάθε φάση είναι οι παρακάτω και γίνονται με δεδομένο ότι η αναλογία των moles της αντίδρασης εξουδετέρωσης είναι 1 : 1.

$$n_{A,A} = n_{NaOH}$$

$n_{A,A}$  : moles οξικού οξέος

$$\Rightarrow n_{A,A} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

$n_{NaOH}$  : moles NaOH

$$\Rightarrow m_{A,A} = n_{A,A} \cdot Mr_{A,A}$$

,  $C_{NaOH}$  : μοριακή συγκέντρωση NaOH (mol/L)

$$\Rightarrow \%w_{A,A} = \frac{m_{A,A}}{m_{\text{δείγματος}}}$$

$V_{NaOH}$  : απαιτούμενος όγκος NaOH στην τιτλοδότηση

$m_{A,A}$  : μάζα οξικού οξέος

$Mr_{A,A}$  : μοριακό βάρος οξικού οξέος

$m_{\text{δείγματος}}$  : μάζα αρχικού δείγματος

### ❖ Προσδιορισμός συγκέντρωσης διαλύτη

Στα πειράματα όπου ως διαλύτης χρησιμοποιείται η 1-εξανόλη ή το MTBE, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους προκύπτει άμεσα από την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας, αφού έχει προηγηθεί ο υπολογισμός του νερού και του οξικού οξέος σε κάθε φάση με αναλυτικές μεθόδους. Βάσει του ισοζυγίου μάζας, λοιπόν, σε κάθε φάση ισχύει:

$$w_1 + w_2 + w_3 = 1 \Rightarrow w_3 = 1 - w_1 - w_2$$

και

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \Rightarrow x_3 = 1 - x_1 - x_2$$

όπου:

$w_i$ : τα κλάσματα μάζας του συστατικού  $i$

$x_i$ : τα γραμμομοριακά κλάσματα του συστατικού  $i$

Στα πειράματα που ως διαλύτης χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό  $[Emim]^+ [TF_2N]^-$  η διαδικασία διαφοροποιείται. Το οξικό οξύ μετράται όπως αναλύθηκε παραπάνω, αλλά τώρα προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ιοντικού υγρού και στη συνέχεια το νερό προκύπτει από τα παραπάνω ισοζύγια μάζας. Η διαδικασία μέτρησης της κατά βάρος περιεκτικότητας του ιοντικού υγρού γίνεται μέσω ξήρανσης των δειγμάτων σε φούρνο κενού, κατά την οποία απομακρύνονται το οξικό οξύ και το νερό από τα δείγματα και παραμένει μόνο το ιοντικό υγρό. Τα βήματα της διαδικασίας είναι τα εξής:

1. Ζύγιση φιαλιδίων στα οποία θα τοποθετηθούν τα δύο δείγματα από την οργανική και υδατική φάση
2. Δειγματοληψία και νέα ζύγιση των φιαλιδίων με το δείγμα
3. Τοποθέτηση των δειγμάτων σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία 70 °C και πίεση 900 mbar
4. Σύνδεση του φούρνου με την αντλία κενού μέσω σωλήνωσης και έναρξη της ξήρανσης
5. Ανά διαστήματα πρέπει να ελέγχεται η μάζα των δειγμάτων και να συγκρίνεται με την προηγούμενη.
6. Η διαδικασία της ξήρανσης σταματά όταν σταθεροποιηθεί η μάζα του δείγματος, η οποία ταυτίζεται με τη μάζα του ιοντικού υγρού, αν αφαιρεθεί το απόβαρο του φιαλιδίου.

Στα διεξαχθέντα πειράματα η ξήρανση των δειγμάτων διήρκεσε κατά μέσο όρο 13 ώρες.

## 2.4 Εναλλακτική μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των συστατικών

Μία εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού των συγκεντρώσεων των συστατικών του τριαδικού μίγματος στην ισορροπία είναι η εφαρμογή των ισοζυγίων μάζας. Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόζεται προκειμένου να αποφευχθεί η μέτρηση του νερού στην υδατική φάση, διότι η αναγκαιότητα αραίωσης των δειγμάτων συνεπάγεται την εμφάνιση μεγάλων σφαλμάτων και την απουσία επαναλήψιμων μετρήσεων. Τα ισοζύγια μάζας που εκφράζουν την ισορροπία φάσεων διαμορφώνουν ένα σύστημα 6x6, το εξής:

$$\left\{ \begin{array}{l} w_1^{\text{org}} L_1 + w_1^{\text{wat}} L_2 = m_1 \quad (2.4.1) \\ w_2^{\text{org}} L_1 + w_2^{\text{wat}} L_2 = m_2 \quad (2.4.2) \\ w_3^{\text{org}} L_1 + w_3^{\text{wat}} L_2 = m_3 \quad (2.4.3) \\ w_1^{\text{org}} + w_2^{\text{org}} + w_3^{\text{org}} = 1 \quad (2.4.4) \\ w_1^{\text{wat}} + w_2^{\text{wat}} + w_3^{\text{wat}} = 1 \quad (2.4.5) \\ L_1 + L_2 = m_{\text{total}} \quad (2.4.6) \end{array} \right.$$

όπου:

$w_i^{\text{org}}$  : το κλάσμα μάζας του συστατικού  $i$  στην οργανική φάση  
(1: νερό, 2: οξικό οξύ, 3: διαλύτης)

$w_i^{\text{wat}}$  : το κλάσμα μάζας του συστατικού  $i$  στην υδατική φάση

$m_i$  : η μάζα του συστατικού  $i$  (g)

$m_{\text{total}}$  : η συνολική μάζα του τριαδικού μίγματος (g)

$L_1$  : η μάζα της οργανικής φάσης (g)

$L_2$  : η μάζα της υδατικής φάσης (g)

Με δεδομένο ότι τα  $w_1^{\text{org}}$ ,  $w_2^{\text{org}}$  και  $w_2^{\text{wat}}$  μετρούνται πειραματικά με τις αναλυτικές μεθόδους που περιγράφηκαν παραπάνω, η πορεία των υπολογισμών για τα υπόλοιπα είναι η εξής:

➤ Υπολογισμός κλάσματος μάζας διαλύτη στην οργανική φάση

$$(2.4.4) \rightarrow w_3^{\text{org}} = 1 - w_2^{\text{org}} - w_1^{\text{org}}$$

➤ Υπολογισμός μάζας οργανικής φάσης

Με πρόσθεση κατά μέλη των (2.4.1) και (2.4.3) και τη χρήση της (2.4.6) για την αντικατάσταση του  $L_2$  με  $(m_{\text{total}} - L_1)$ , προκύπτει ότι:

$$L_1 = \frac{m_1 + m_3 - m_{\text{total}} \cdot (1 - w_2^{\text{wat}})}{w_1^{\text{org}} + w_3^{\text{org}} - 1 + w_2^{\text{wat}}}$$

➤ Υπολογισμός μάζας υδατικής φάσης

$$(2.4.6) \rightarrow L_2 = m_{\text{total}} - L_1$$

➤ Υπολογισμός κλάσματος μάζας νερού στην υδατική φάση

$$(2.4.1) \rightarrow w_1^{\text{wat}} = \frac{m_1 - w_1^{\text{org}} \cdot L_1}{L_2}$$

➤ Υπολογισμός κλάσματος μάζας διαλύτη στην υδατική φάση

$$(2.4.5) \rightarrow w_3^{\text{wat}} = 1 - w_2^{\text{wat}} - w_1^{\text{wat}}$$

Με την παραπάνω διαδικασία, λοιπόν, έχουμε ένα πλήρως προσδιορισμένο σύστημα στην ισορροπία. . Ωστόσο, η μέθοδος αυτή αποδείχτηκε ανεπιτυχής στα περισσότερα πειράματα, καθώς είναι αρκετά ευαίσθητη στις πειραματικές μετρήσεις που εισέρχονται στα ισοζύγια, με συνέπεια να δίνει μη φυσικά αποτελέσματα.



## **Βιβλιογραφία**

1. **www.fishersci.com.** , τελευταία πρόσβαση: Ιανουάριος 2015
2. **www.acros.com.**, τελευταία πρόσβαση: Ιανουάριος 2015
3. **www.merck.com.**, τελευταία πρόσβαση: Ιανουάριος 2015
4. **K. Kodama, R. Tsuda, K. Niitsuma, T. Tamura, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watannabe.** *Polymer Journal*, 2011, Vol. 43. 242-248.
5. **Παγκράτη, Αντιγόνη.** Διάλυση  $La_2O_3$  στα ιοντικά υγρά  $(Hbet)(TF_2N)$ ,  $(Bmim)(HSO_4)$  και  $(Emim)(HSO_4)$ . Αθήνα, Οκτώβριος 2014.
6. **Λιοδάκης, Στυλιανός.** *Αναλυτική Χημεία, Θέματα και Προβλήματα.* Αθήνα : Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2001.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### *Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων υγρού – υγρού*

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων σε κάθε ένα από τα τριαδικά μίγματα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη, νερό – οξικό οξύ – ΜΤΒΕ, νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> και στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη. Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοδεύονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων και τη σύγκρισή τους με τα βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα.

### 3.1 Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη

Τα πρώτα πειράματα που διεξάχθηκαν στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας αφορούσαν τον προσδιορισμό της ισορροπίας φάσεων υγρού – υγρού του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη σε ποικίλες θερμοκρασίες (10, 15, 25 και 30°C) με σκοπό την επιβεβαίωση της πειραματικής διαδικασίας και την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στις διαλυτότητες των δύο συστατικών.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη. Ο αριθμός 1 αντιστοιχεί στο νερό και ο 2 στην 1-εξανόλη.

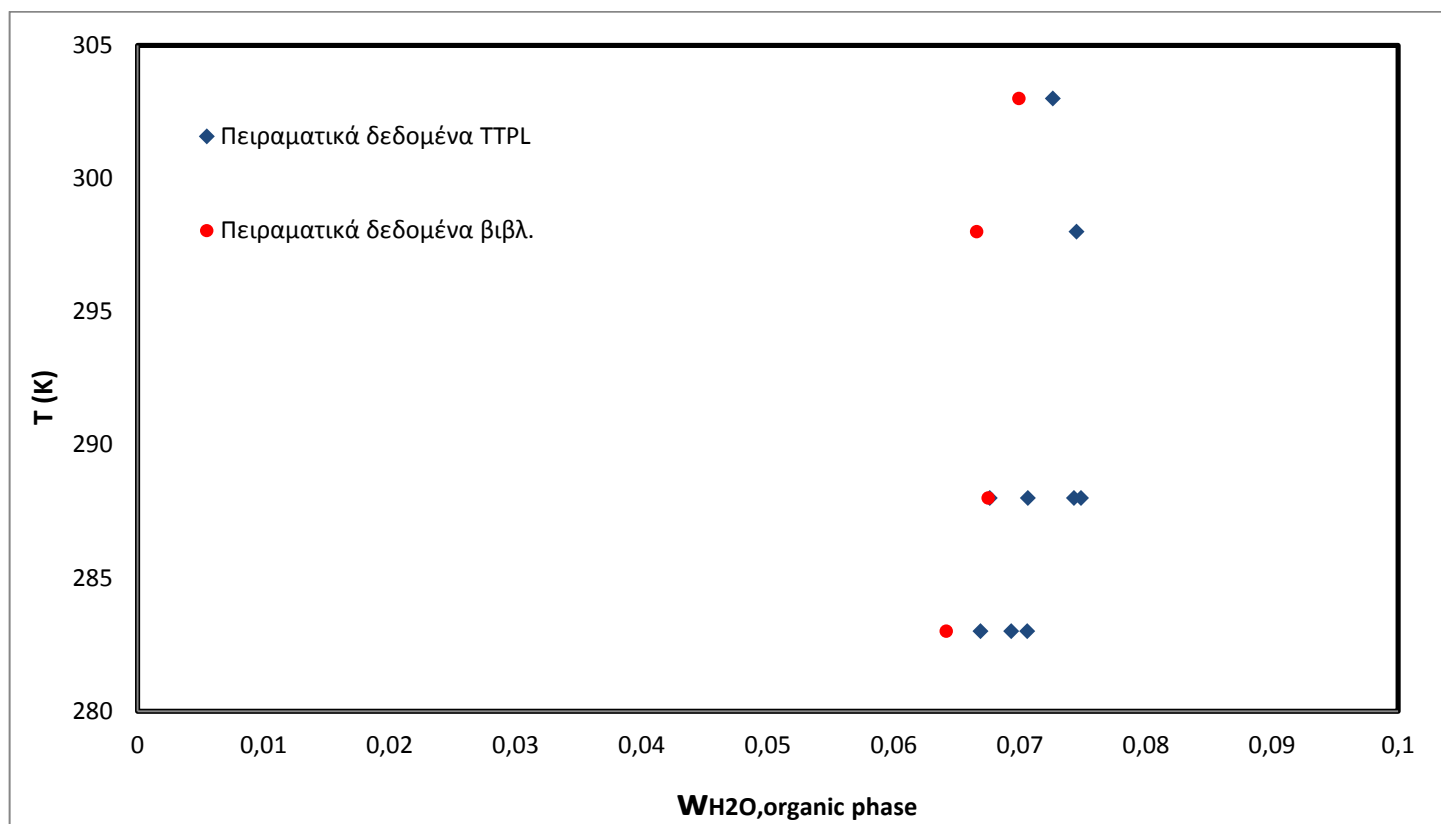
**Πίνακας 3.1:** Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη

T (°C)	Organic Rich Phase		Water Rich Phase	
	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>
10	0,06688	0,93312	-	-
	0,07060	0,92940	-	-
	0,06932	0,93068	0,99645	0,00355
15	0,06763	0,93237	-	-
	0,07431	0,92569	0,98999	0,01001
	0,07065	0,92935	-	-
25	0,07486	0,92514	0,98871	0,01129
	0,07450	0,92550	-	-
30	0,07263	0,92737	-	-

**Πίνακας 3.2:** Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη

T (°C)	Organic Rich Phase		Water Rich Phase	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>
10	0,28903	0,71097	-	-
	0,30112	0,69888	-	-
	0,29699	0,70301	0,99937	0,00063
15	0,29149	0,70851	-	-
	0,31286	0,68714	0,99822	0,00178
	0,30128	0,69872	-	-
25	0,31458	0,68542	0,99799	0,00201
	0,31346	0,68654	-	-
30	0,30758	0,69242	-	-

Τα πειραματικά δεδομένα των παραπάνω πινάκων διαμορφώνουν τα παρακάτω διαγράμματα ισορροπίας φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη.



**Διάγραμμα 3.1:** Οργανική φάση στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη

Οι μετρήσεις της περιεκτικότητας του νερού στην οργανική φάση δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας (1),(2),(3), καθώς οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται είναι εντός του πλαισίου των πειραματικών σφαλμάτων. Επίσης, παρατηρείται μία τάση αύξησης της διαλυτότητας του νερού στην 1-εξανόλη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, οι μετρήσεις της περιεκτικότητας του νερού στην υδατική φάση δεν έδωσαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα, καθώς προέκυπταν αρκετά μικρότερα κλάσματα μάζας σε σχέση με αυτά της βιβλιογραφίας. Η παρεμβολή της αραίωσης των δειγμάτων της υδατικής φάσης κατά τη διαδικασία μέτρησης, αλλά και η ήδη υπάρχουσα αβεβαιότητα των πειραματικών μετρήσεων κατά την τιτλοδότηση Karl-Fisher, είναι οι πιθανότερες αιτίες για την έλλειψη εξαγωγής αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Από όλα τα δυαδικά μίγματα, η ισορροπία των οποίων εξετάστηκε, εκείνα που έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα και στην υδατική φάση, φαίνονται στους πίνακες 3.1 και 3.2 και παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 3.3** Σύγκριση πειραματικών δεδομένων υδατικής φάσης στην ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος νερό-1-εξανόλη με βιβλιογραφία

Water Rich Phase								
T(°C)	TTPL				Βιβλιογραφία			
	w <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	x <sub>2</sub>	w <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	x <sub>2</sub>
10	0,99645	0,99937	0,00355	0,00063	0,9932	0,9988	0,0068	0,0012
15	0,98999	0,99822	0,01001	0,00178	0,9933	0,9988	0,0067	0,0012
	0,98871	0,99799	0,01129	0,00201	-	-	-	-

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας (3),(4),(5), μεταξύ 10 και 15°C δεν παρατηρείται κάποια αισθητή μεταβολή στη διαλυτότητα της εξανόλης στο νερό, ενώ από τα δικά μας πειραματικά δεδομένα προκύπτει μία μικρή αύξηση της διαλυτότητας της εξανόλης στο νερό με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά οι αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων είναι εντός των αποδεκτών πειραματικών σφαλμάτων.

### 3.2 Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ - 1-εξανόλη

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη, ακολούθησαν τα πειράματα για τον προσδιορισμό της ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη. Χάριν ευκολίας αντιστοιχίζονται σε κάθε ένα από τα συστατικά οι αριθμοί 1, 2 και 3 αντίστοιχα.

Οι πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

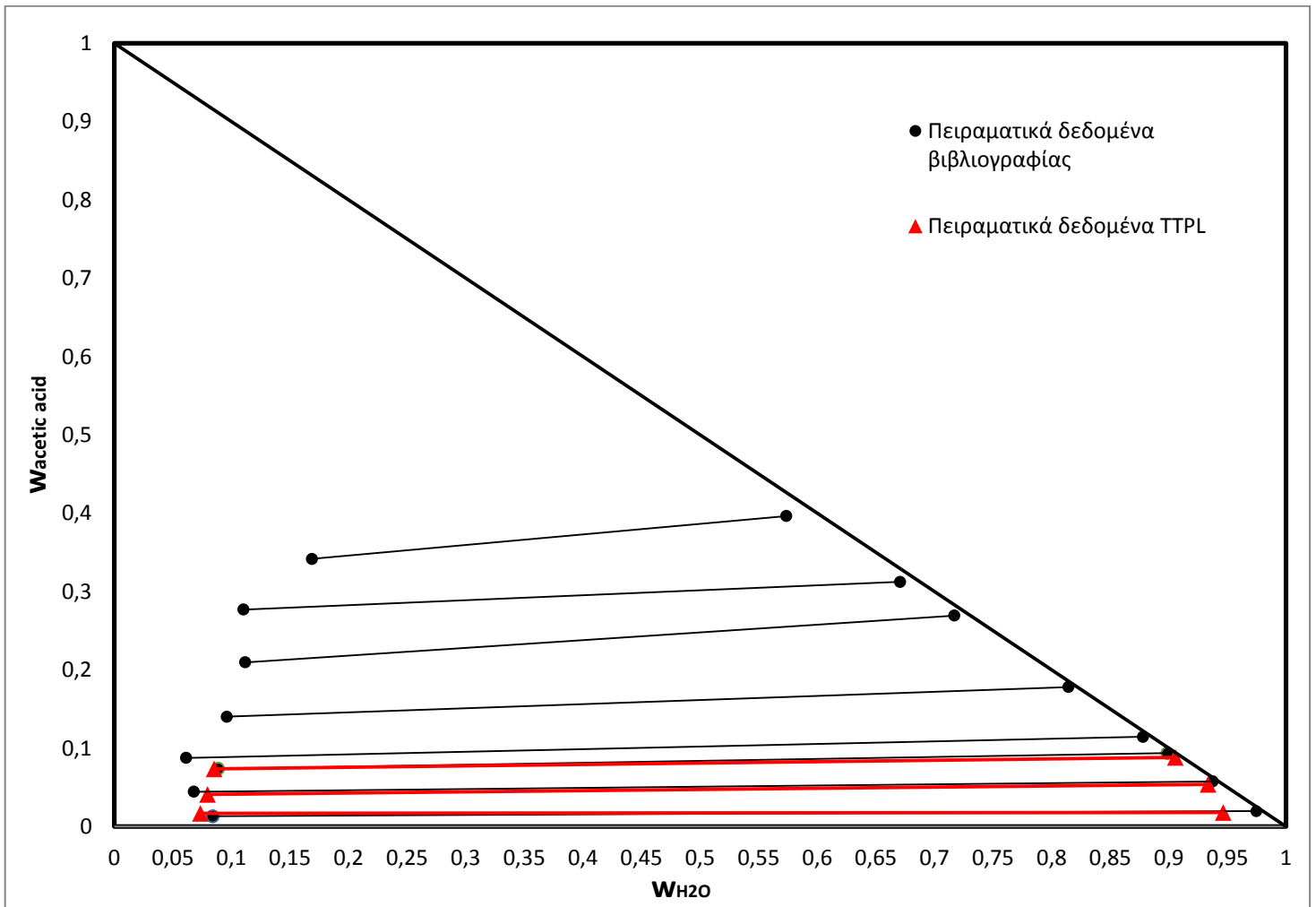
**Πίνακας 3.4:** Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>3</sub>
0,07362	0,01681	0,90957	0,94671	0,01792	0,03537
0,07974	0,04104	0,87922	0,93364	0,05378	0,01258
0,08527	0,07347	0,84126	0,90584	0,08824	0,00592

**Πίνακας 3.5:** Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,30800	0,02110	0,6709	0,98788	0,00561	0,00651
0,32275	0,04983	0,62742	0,98072	0,01695	0,00233
0,33357	0,08622	0,58021	0,97052	0,02836	0,00112

Στους 25°C μετρήθηκαν μόνο τρία σημεία, καθώς υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία (6) για το συγκεκριμένο τριαδικό μίγμα σε αυτή τη θερμοκρασία. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται το αντίστοιχο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.



**Διάγραμμα 3.2:** Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C

Από το παραπάνω διάγραμμα ισορροπίας του τριαδικού μίγματος αρχικά είναι φανερό ότι η διαλυτότητα της εξανόλης στην υδατική φάση είναι αμελητέα, ενώ αντίθετα δεν μπορεί να ειπωθεί το ίδιο και για τη διαλυτότητα του νερού στην οργανική φάση. Ακόμη, από την κλίση των γραμμών σύνδεσης (tie lines), προκύπτει ότι το οξικό οξύ κατανέμεται περίπου εξίσου στις δύο υγρές φάσεις στην ισορροπία, με μία ελαφρώς μεγαλύτερη τάση προς την υδατική.

Η ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού του τριαδικού συστήματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη εξετάστηκε επίσης και σε θερμοκρασία 10°C, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται παρακάτω.

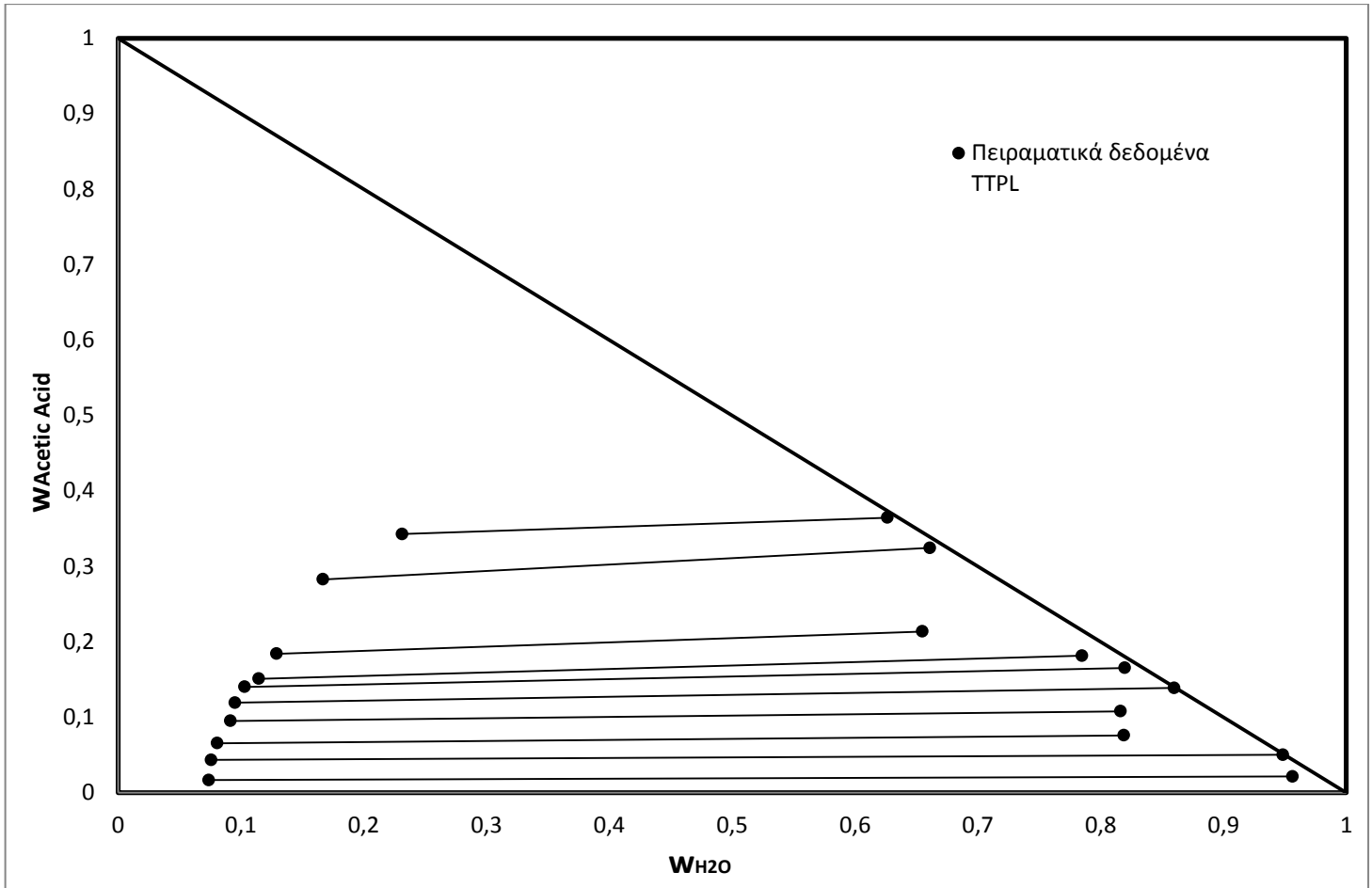
**Πίνακας 3.6:** Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>
0,073750	0,016680	0,909570	0,956086	0,021508	0,022406
0,075667	0,043405	0,880928	0,948370	0,050120	0,001510
0,080610	0,065590	0,853800	0,818710	0,075930	0,105360
0,091340	0,095190	0,813470	0,816200	0,107880	0,075920
0,095260	0,119200	0,785540	0,859870	0,138720	0,001410
0,102900	0,140200	0,756900	0,819440	0,165330	0,015230
0,114430	0,150900	0,734670	0,784712	0,181444	0,033844
0,128913	0,184063	0,687024	0,654670	0,213740	0,131590
0,166840	0,282690	0,550470	0,660800	0,324460	0,014740
0,231330	0,342800	0,425870	0,626272	0,364584	0,009144

**Πίνακας 3.7:** Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
0,308426	0,020927	0,670647	0,98920	0,00670	0,00410
0,310100	0,053400	0,636500	0,98412	0,01560	0,00028
0,321390	0,078450	0,600160	0,95192	0,02648	0,02160
0,346880	0,108450	0,544670	0,94692	0,03755	0,01553
0,353450	0,132680	0,513870	0,95357	0,04615	0,00028
0,369600	0,151100	0,479300	0,94002	0,05690	0,00308
0,395640	0,156520	0,447840	0,92853	0,06441	0,00706
0,422310	0,180890	0,396800	0,88231	0,08642	0,03127
0,478500	0,243200	0,278300	0,86863	0,12795	0,00342
0,565250	0,251290	0,183460	0,84946	0,14835	0,00219

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται το αντίστοιχο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων στους 10°C.

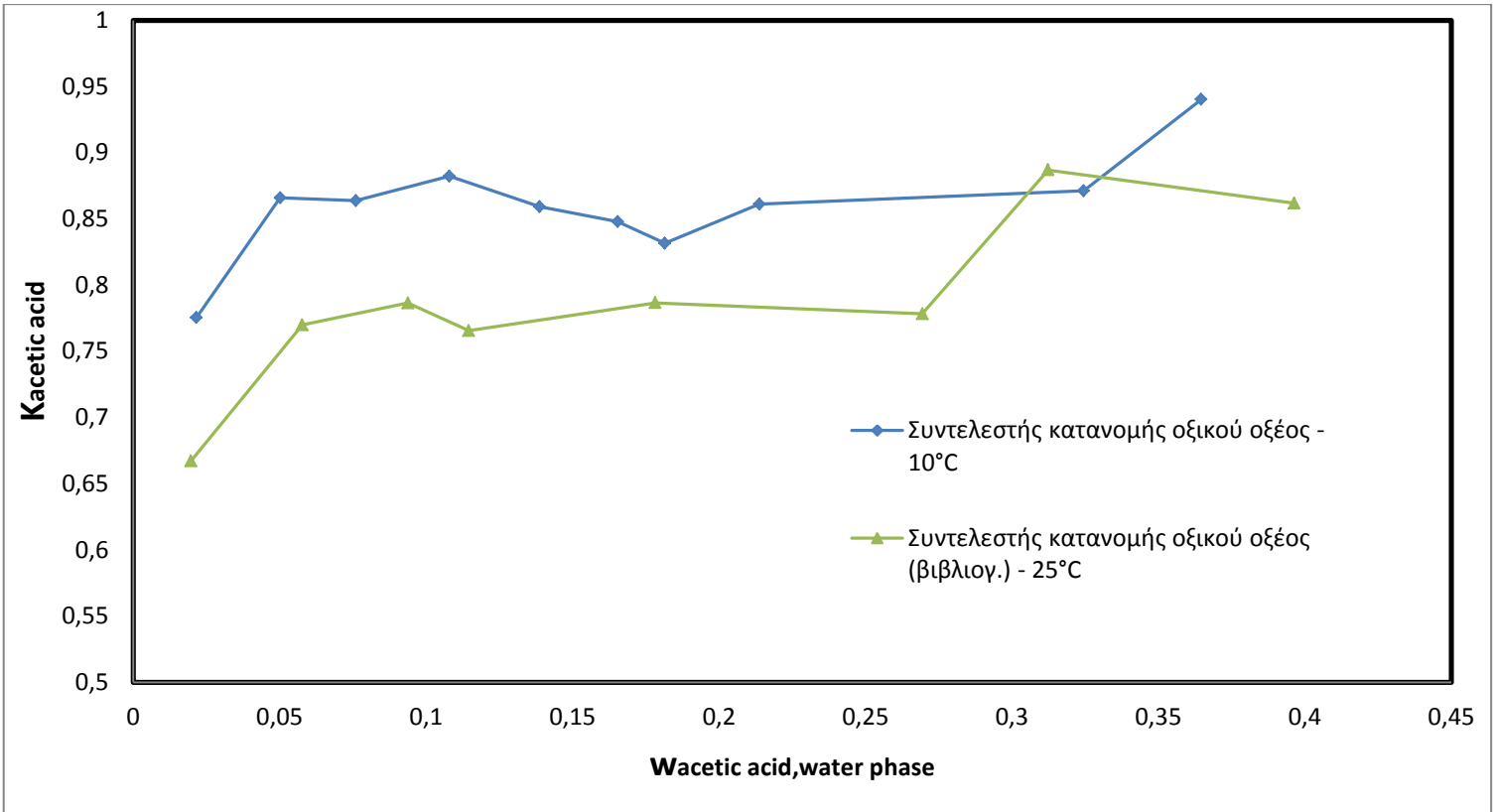


**Διάγραμμα 3.3:** Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C

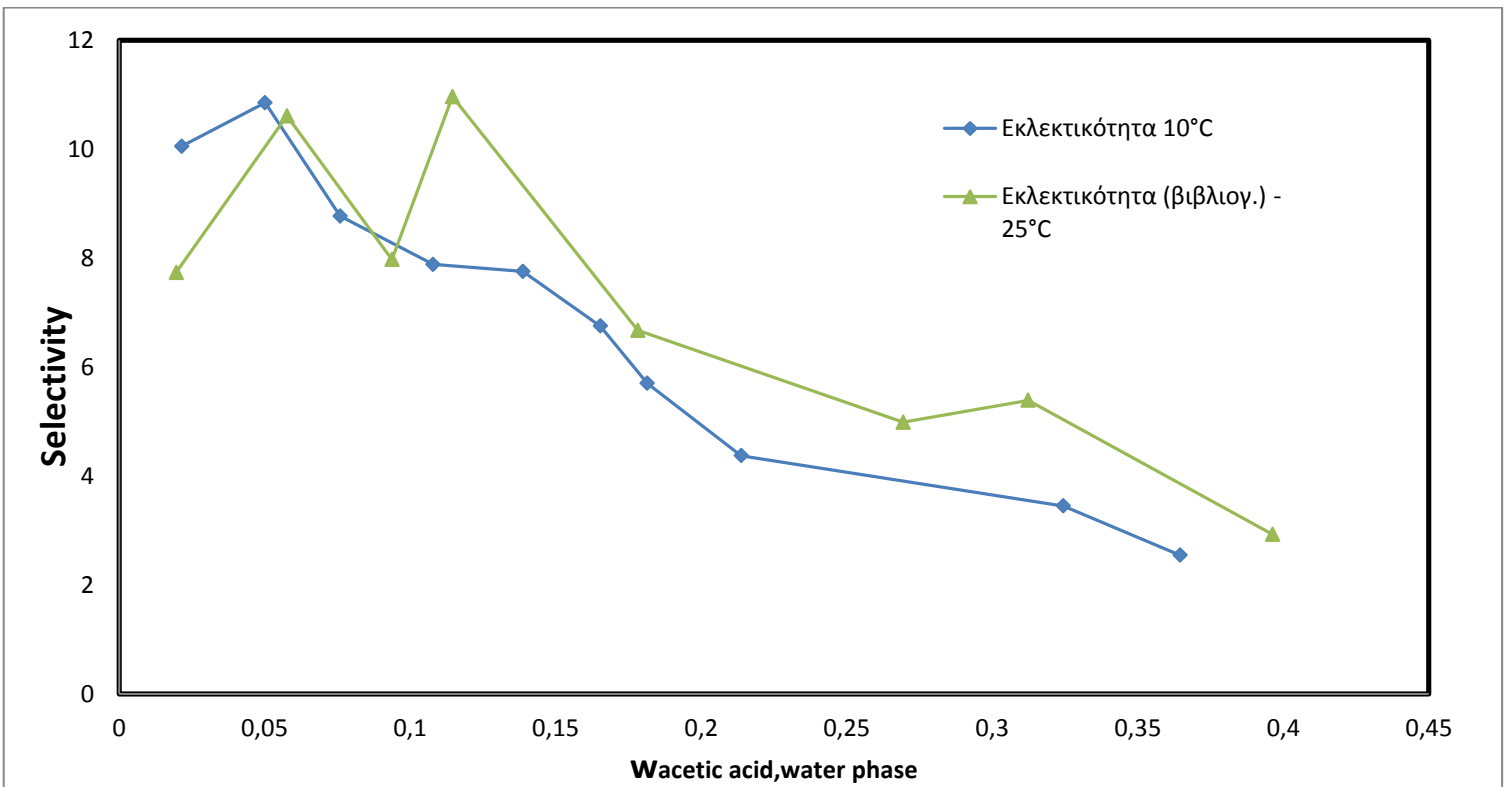
Είναι φανερή από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων 3.3 η αδυναμία προσδιορισμού της υδατικής φάσης όσο αφορά στην περιεκτικότητα του νερού. Τα αναξιόπιστα αποτελέσματα της υδατικής φάσης αποδίδονται πιθανότατα στα πειραματικά σφάλματα που υπεισέρχονται κατά την αραιώση των δειγμάτων της υδατικής φάσης και δεν μπορούν να προβλεφθούν, ούτε να παρακαμφθούν, αφού η αραιώση των δειγμάτων κρίνεται απαραίτητη διαδικασία, καθώς ούτε μία απευθείας τιτλοδότηση Karl-Fisher είναι ικανή να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα σε τόσο μεγάλες περιεκτικότητες νερού. Ακόμη, δεν παρατηρείται κάποια αισθητή μείωση της διαλυτότητας του νερού στη φάση της εξανόλης σε σχέση με τους 25°C, όπως θα ήταν αναμενόμενο.

Ενδιαφέρον έχει να παρουσιαστεί το πώς μεταβάλλονται ο συντελεστής κατανομής του οξικού οξέος στις δύο φάσεις και η εκλεκτικότητα της εξανόλης ως προς το νερό και το οξικό οξύ με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα αυτά συναρτήσει του κλάσματος μάζας του οξικού οξέος στην υδατική φάση για τους 10 και τους 25°C.





**Διάγραμμα 3.4:** Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο φάσεις στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη



**Διάγραμμα 3.5:** Εκλεκτικότητα 1-εξανόλης ως προς το οξικό οξύ και το νερό

Το διάγραμμα 3.4 υποδεικνύει ότι η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί την υγρή εκχύλιση, καθώς παρατηρείται μεγαλύτερη μεταφορά μάζας οξικού οξέος στην οργανική φάση, σε σχέση με τους 25°C. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις οι συντελεστές κατανομής του οξικού οξέος στις δύο υγρές φάσεις είναι μικρότεροι της μονάδας, γεγονός που επισημαίνει ότι το οξικό οξύ «προτιμά» την υδατική φάση, από τη φάση της εξανόλης ή αλλιώς ότι η εξανόλη αδυνατεί να εκχυλίσει ικανοποιητικά το οξικό οξύ από το υδατικό διάλυμα. Από την άλλη πλευρά, η εκλεκτικότητα της εξανόλης ως προς τα δύο συστατικά θα έπρεπε να ακολουθεί την ίδια τάση με το συντελεστή κατανομής του οξικού οξέος συναρτήσει της θερμοκρασίας, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στο διάγραμμα 3.5. Προφανώς, δεν μπορούν να εξαχθούν εύλογα συμπεράσματα από το διάγραμμα 3.5, διότι η εκλεκτικότητα στους 10°C εξάγεται εν μέρει από το συντελεστή κατανομής του νερού στις δύο φάσεις, ο υπολογισμός του οποίου προέρχεται από τα αναξιόπιστα πειραματικά αποτελέσματα της υδατικής φάσης.

### 3.3 Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE

Όπως και προηγουμένως, σε κάθε ένα από τα συστατικά του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE αντιστοιχίζονται οι αριθμοί 1, 2 και 3 αντίστοιχα.

Οι πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

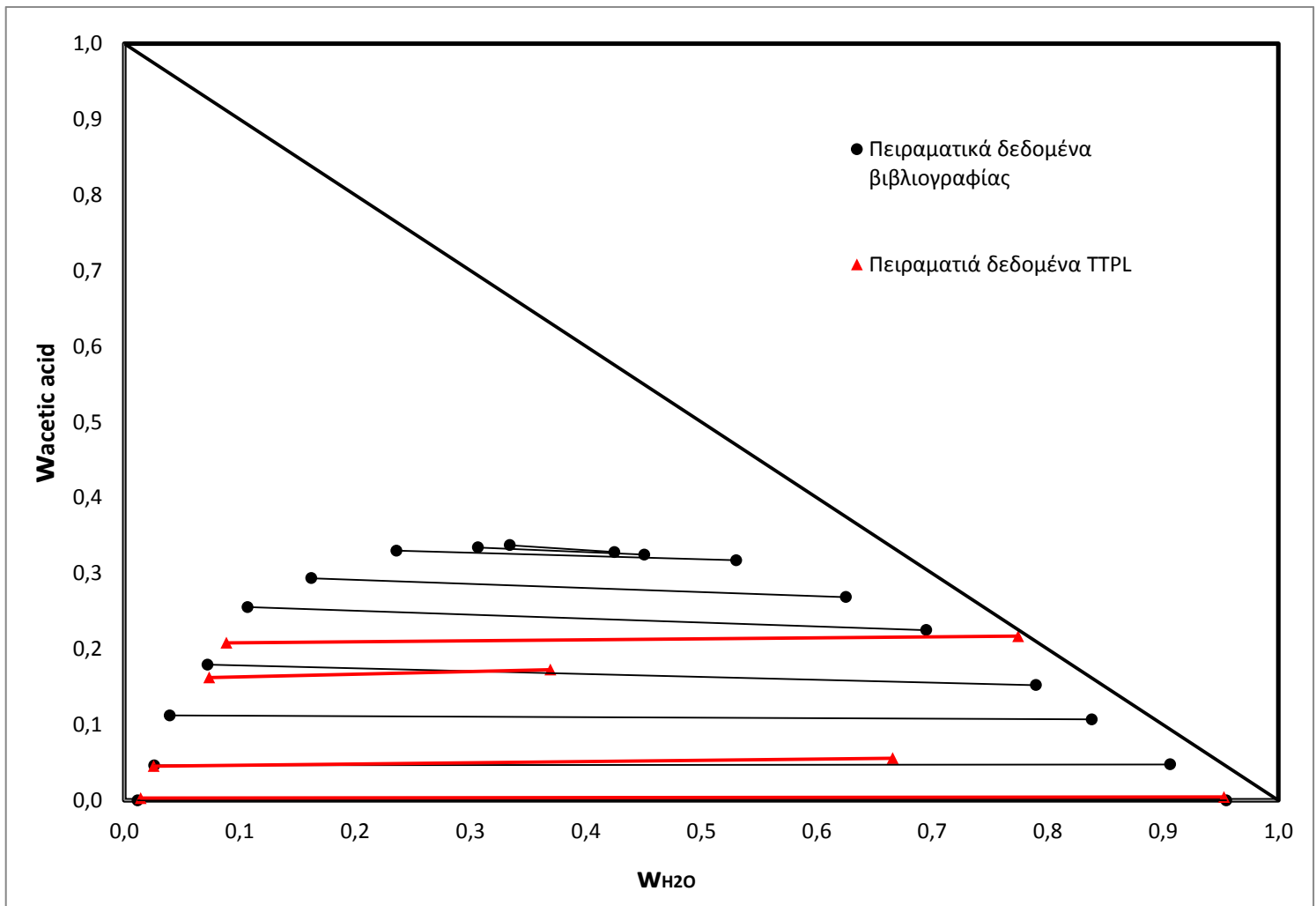
**Πίνακας 3.8:** Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>
0,01431	0,00306	0,98263	0,95278	0,00458	0,04264
0,02536	0,04540	0,92924	0,66576	0,05583	0,27841
0,07357	0,16247	0,76396	0,36925	0,17281	0,45794
0,088393	0,208253	0,703354	0,77463	0,21697	0,00840

**Πίνακας 3.9:** Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,06624	0,00425	0,92951	0,9895	0,0014	0,0091
0,1108	0,0595	0,8297	0,90040	0,02265	0,07695
0,2642	0,1751	0,5607	0,71743	0,10073	0,18184
0,3000	0,2121	0,4879	0,9206	0,0774	0,0020

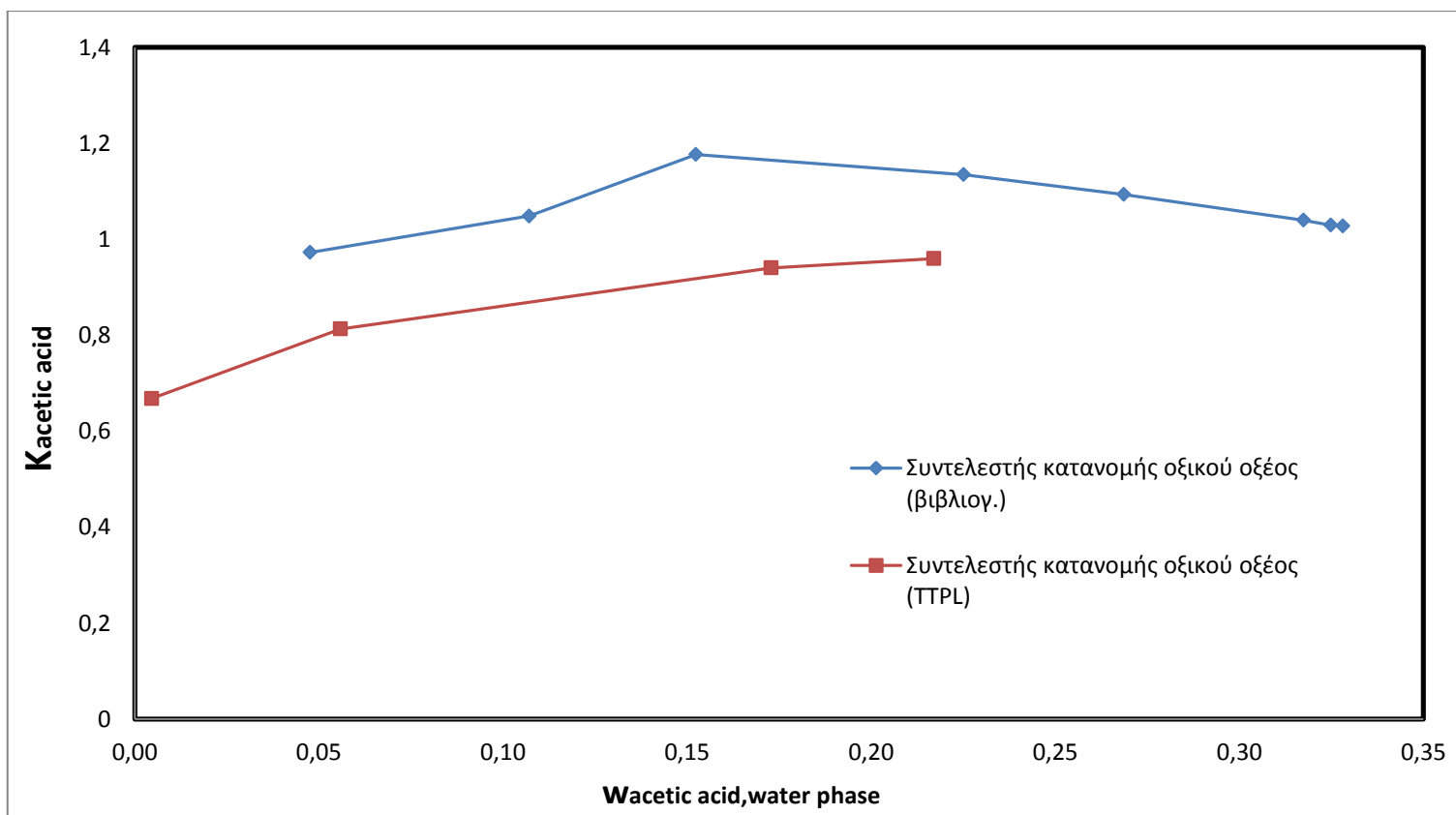
Τα παραπάνω δεδομένα διαμορφώνουν το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υγρού – υγρού του τριαδικού διαλύματος νερό – οξικό οξύ – MTBE, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας (7).



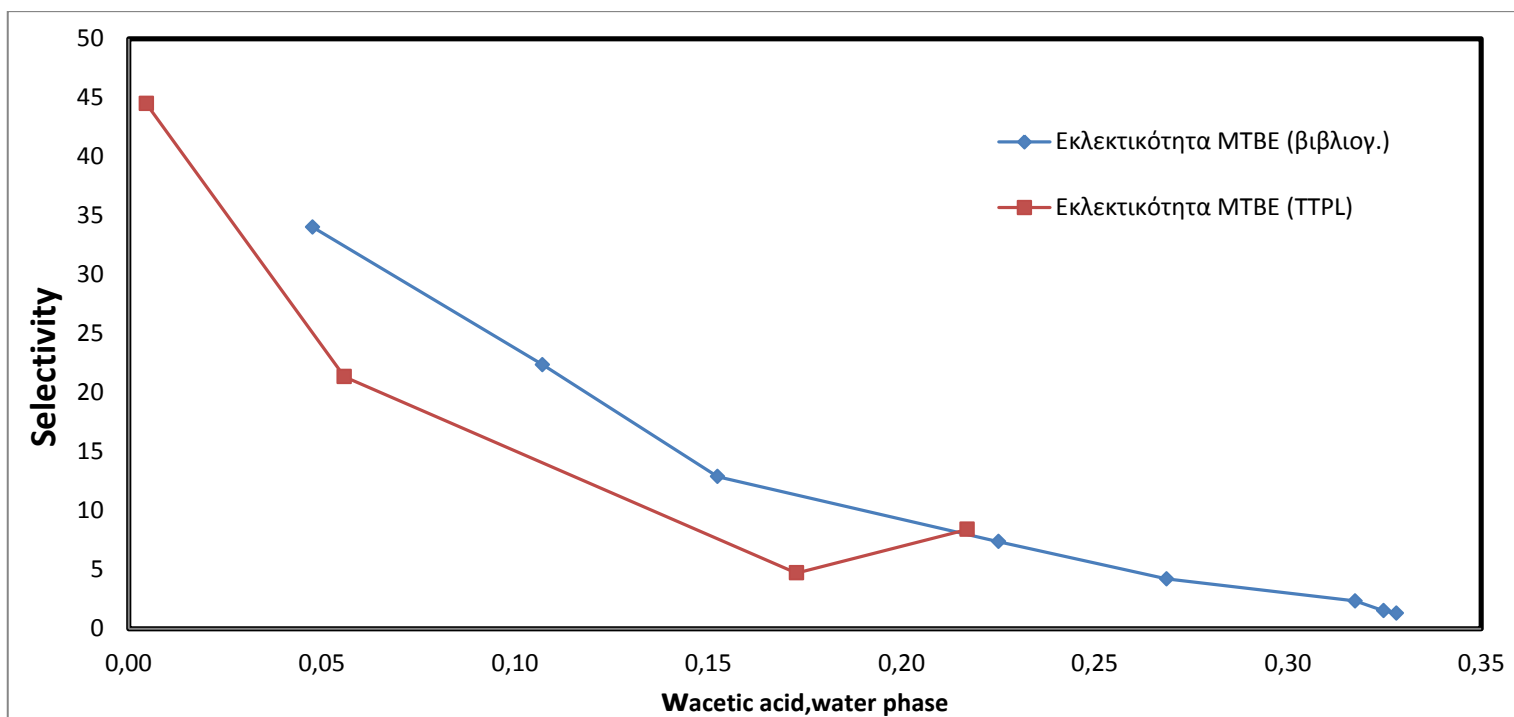
**Διάγραμμα 3.6:** Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του νερού στην υδατική φάση στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος δεν ήταν επιτυχής. Πιθανή αιτία για την έλλειψη αξιόπιστων μετρήσεων είναι το γεγονός ότι προκειμένου να προσδιοριστεί το νερό, τα δείγματα της υδατικής φάσης αραιώνονταν στο 1 % w/w, ώστε να μην προκύψει διφασικό διάλυμα, περιοχή στην οποία η συσκευή Titrator TitroLine KF δεν πραγματοποιεί ακριβείς τιτλοδοτήσεις. Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκε και η απευθείας τιτλοδότηση Karl - Fisher της υδατικής φάσης, παράγοντας όμως εξίσου αναξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς ούτε σε περιοχές πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε νερό είναι εφικτή μία ακριβής μέτρηση με αυτή τη μέθοδο.

Πέρα από την αδυναμία προσδιορισμού της υδατικής φάσης, κρίνοντας και από τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, φαίνεται ότι το MTBE και το νερό είναι δύο αρκετά μη αναμίξιμα συστατικά με πολύ χαμηλές αμοιβαίες διαλυτότητες. Ακόμη, η κλίση των tie lines της βιβλιογραφίας υποδεικνύει ότι το οξικό οξύ κατανέμεται περισσότερο στην οργανική παρά στην υδατική φάση. Η τάση αυτή, ωστόσο, δεν επιβεβαιώνεται και από τις δικές μας πειραματικές tie lines, γεγονός που θα φανεί καλύτερα στο επόμενο διάγραμμα του συντελεστή κατανομής του οξικού οξέος για τις δύο σειρές πειραματικών δεδομένων.



**Διάγραμμα 3.7:** Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο φάσεις στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ –MTBE στους 25°C



**Διάγραμμα 3.8:** Εκλεκτικότητα MTBE ως προς το οξικό οξύ και το νερό

### 3.4 Πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>

Σε κάθε ένα από τα συστατικά του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> αντιστοιχίζονται και πάλι οι αριθμοί 1, 2 και 3 αντίστοιχα.

Οι πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> στους 25°C παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

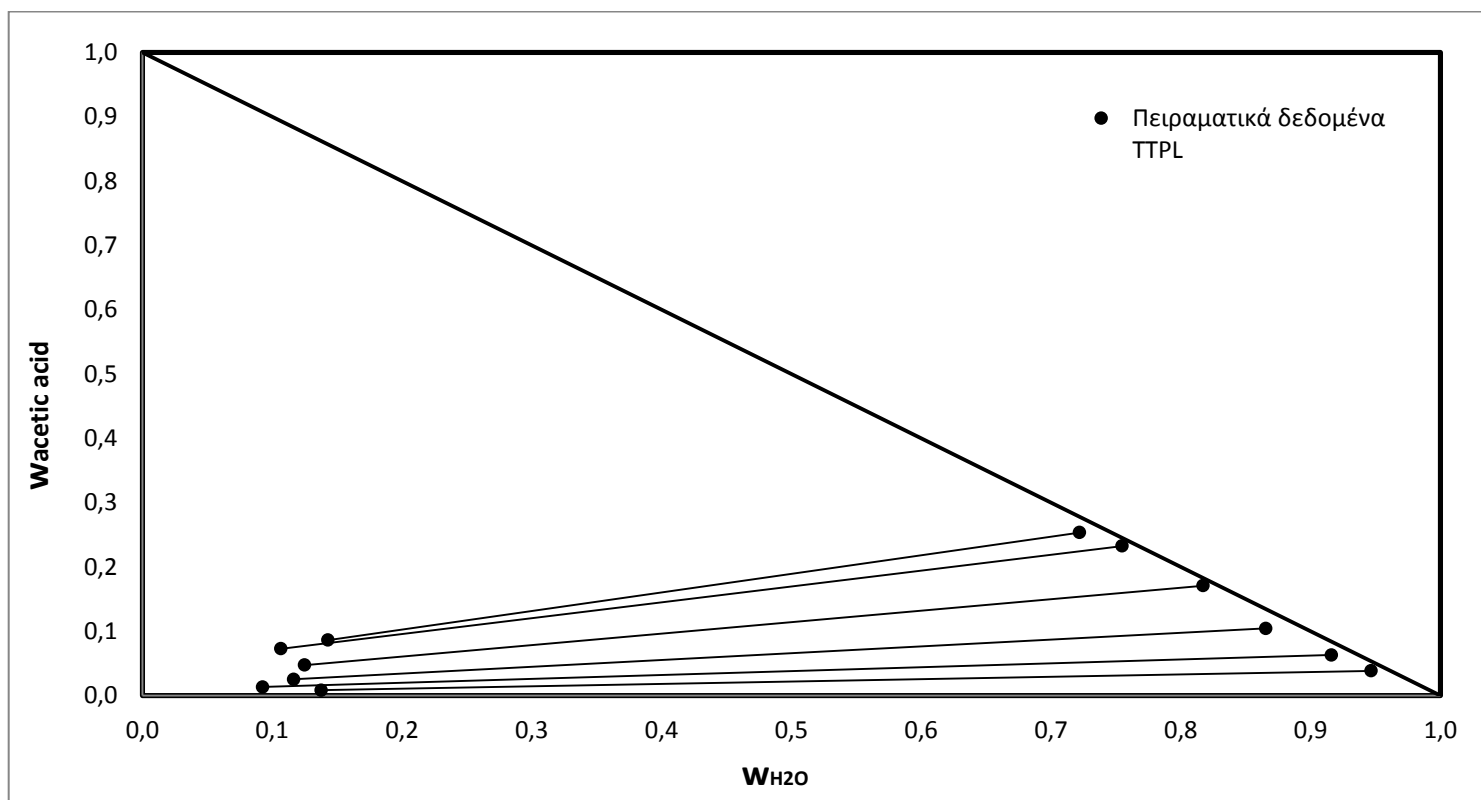
**Πίνακας 3.10:** Κλάσματα μάζας στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> στους 25°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>
0,13760	0,00823	0,85417	0,946565	0,038251	0,015184
0,09254	0,01333	0,89413	0,91614	0,06302	0,02084
0,11638	0,02517	0,85845	0,86542	0,1043	0,03028
0,1249	0,0473	0,8278	0,81713	0,17079	0,01208
0,1066	0,0728	0,8206	0,75491	0,23236	0,01273
0,14286	0,08615	0,77099	0,72187	0,25333	0,0248

**Πίνακας 3.11:** Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> στους 25°C

Organic Rich Phase			Water Rich Phase		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
0,76700	0,01376	0,21924	0,98730	0,01197	0,00073
0,67199	0,02905	0,29896	0,97878	0,02020	0,00103
0,71198	0,04620	0,24182	0,96361	0,03484	0,00155
0,70479	0,08012	0,21509	0,94039	0,05897	0,00064
0,64126	0,13141	0,22733	0,91482	0,08447	0,00071
0,69958	0,12656	0,17385	0,90345	0,09512	0,00143

Τα παραπάνω δεδομένα διαμορφώνουν το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων υγρού – υγρού του τριαδικού διαλύματος νερό – οξικό οξύ – MTBE, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

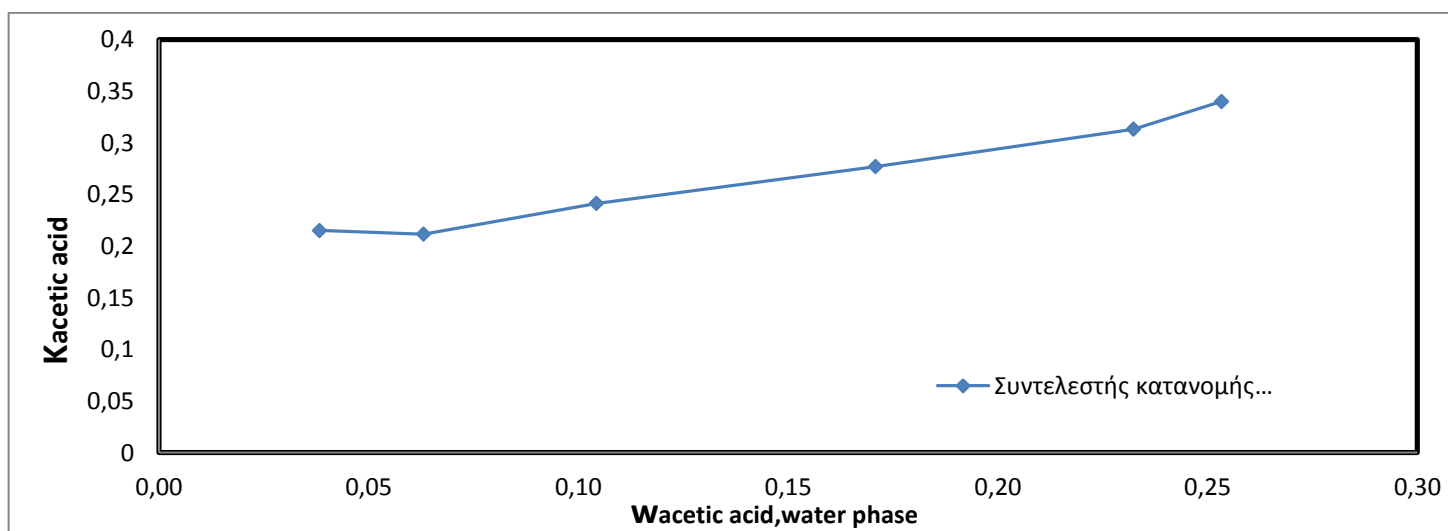


**Διάγραμμα 3.9:** Ισορροπία φάσεων υγρού – υγρού στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> στους 25°C

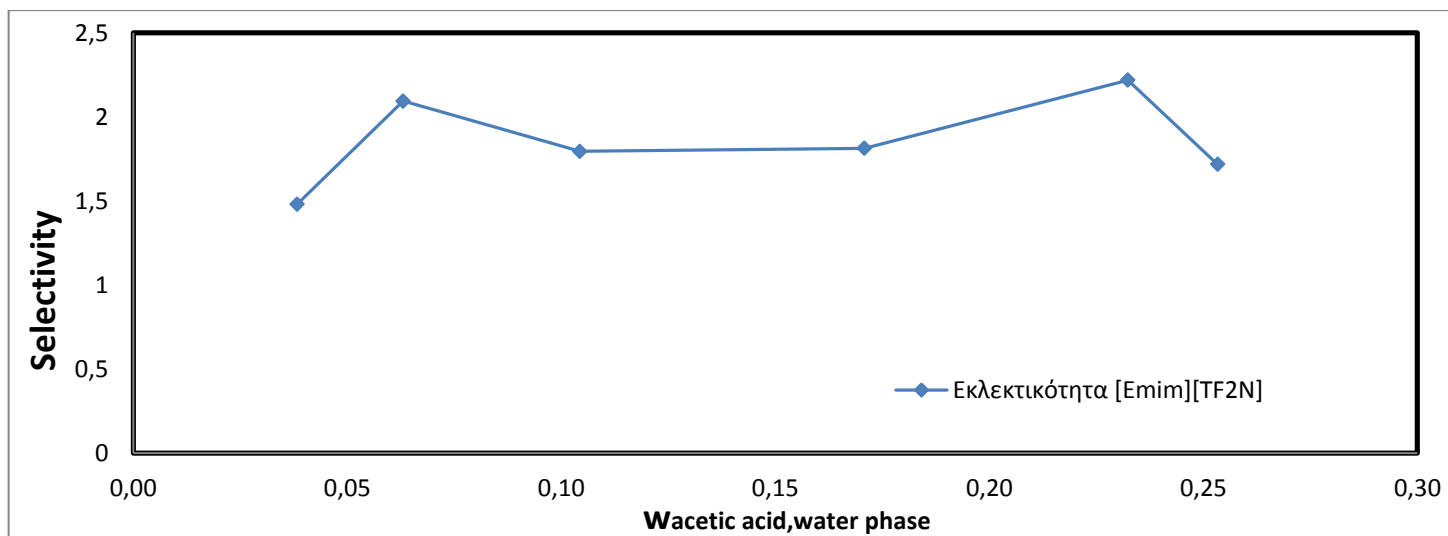
Ένα πρώτο σχόλιο που προκύπτει από την παρατήρηση του διαγράμματος ισορροπίας 3.9, είναι ο ανεπιτυχής προσδιορισμός της περιεκτικότητας του ιοντικού υγρού στην οργανική φάση σε κάποια από τα έξι συνολικά πειράματα, που αναπόφευκτα οδηγεί και σε λανθασμένη περιεκτικότητα νερού στην οργανική φάση μέσω του ισοζυγίου μάζας. Η

ξήρανση υπό κενό των δειγμάτων της οργανικής φάσης, λοιπόν, κρίνεται πως δεν είναι η πιο κατάλληλη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ιοντικού υγρού στο δείγμα, αφού το νερό δυσκολεύεται να εξατμιστεί από τη φάση του ιοντικού υγρού. Εναλλακτικά, μπορεί να δοκιμαστεί ο προσδιορισμός του νερού στα δείγματα της οργανικής φάσης με τιτλοδότηση Karl-Fisher και η περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού να προκύψει από το ισοζύγιο μάζας.

Εν συνεχεία, παρατηρείται ότι το ιοντικό υγρό έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά δεν συμβαίνει και το αντίστροφο. Επίσης, είναι προφανής η τάση προτίμησης του οξικού οξέος προς την υδατική φάση από την κλίση των tie lines, κάτι που φαίνεται και στο επόμενο διάγραμμα από τις εξαιρετικά χαμηλές τιμές που λαμβάνει ο συντελεστής κατανομής του οξέος στις δύο φάσεις. Η εκλεκτικότητα του ιοντικού υγρού ως προς τα δύο συστατικά ακολούθως, λογικό είναι, να λαμβάνει εξίσου χαμηλές τιμές.



**Διάγραμμα 3.10:** Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο φάσεις στην ισορροπία του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ –  $[Emim]^+[TF_2N]^-$  στους 25°C



**Διάγραμμα 3.11:** Εκλεκτικότητα  $[Emim]^+[TF_2N]^-$  ως προς το νερό και το οξικό οξύ

## **Βιβλιογραφία**

1. **H.-M. Lin, G.-B. Hong, C.-E. Yeh, M.-J. Lee.** *J. Chem. Eng. Data*, 2003, Vol. 48. 587.
2. **D. J. Donahue, F. E. Bartell.** *J. Phys. Chem.*, 1952, Vol. 56. 480.
3. **C. A. Chandy, M. R. Rao.** *J. Chem. Eng. Data* 7, 1962, Vol. 473.
4. **L. Erichsen,** *Brennst.-Chem.*, 1952, Vol. 33. 166.
5. **K. Kinoshita, H. Ishikawa, K. Shinoda.** *Bull. Chem. Soc.*, 1958, Vol. 31. 1081.
6. **Mohamed A. Fahim, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Inas M. Al-Nashef.** *J. Chem. Eng. Data*, 1997, Vol. 42. 183-186.
7. **Xiangyang Miao, Hongxun Zhang, Tiangui Wang, Menglin He.** *J. Chem. Eng. Data*, 2007, Vol. 52. 789-793.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### *Αξιολόγηση διαλυτών στην ανάκτηση οξικού οξέος με υγρή εκχύλιση*

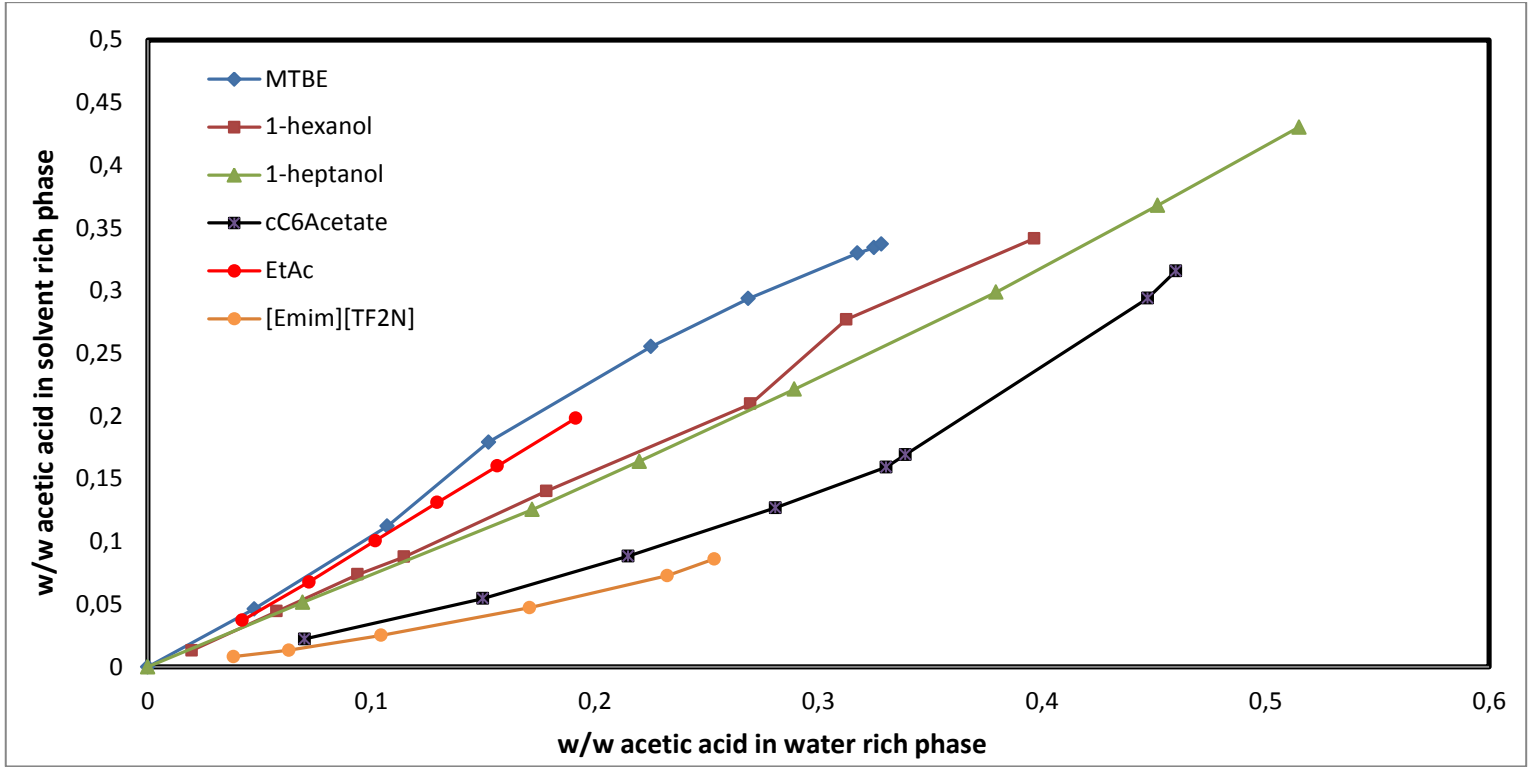
Το παρόν κεφάλαιο πραγματεύεται την αξιολόγηση των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα υγρής εκχύλισης για την ανάκτηση του οξικού οξέος σε αυτή τη διπλωματική εργασία. Για το σκοπό αυτό γίνεται ένας απλοποιημένος σχεδιασμός μιας στήλης υγρής εκχύλισης, κατά τον οποίο υπολογίζονται οι απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες για την ανάκτηση του οξικού οξέος σε δεδομένη επιθυμητή περιεκτικότητα με χρήση των διαλυτών 1-εξανόλη, MTBE και  $[Emim]^+ [TF_2N]^-$ . Από τα αποτελέσματα εξάγονται συμπεράσματα για την καταλληλότητα των διαλυτών αυτών για το συγκεκριμένο διαχωρισμό, ενώ παράλληλα γίνεται και σύγκρισή τους με άλλους διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον ίδιο σκοπό στη βιβλιογραφία.

## 4.1 Εισαγωγή

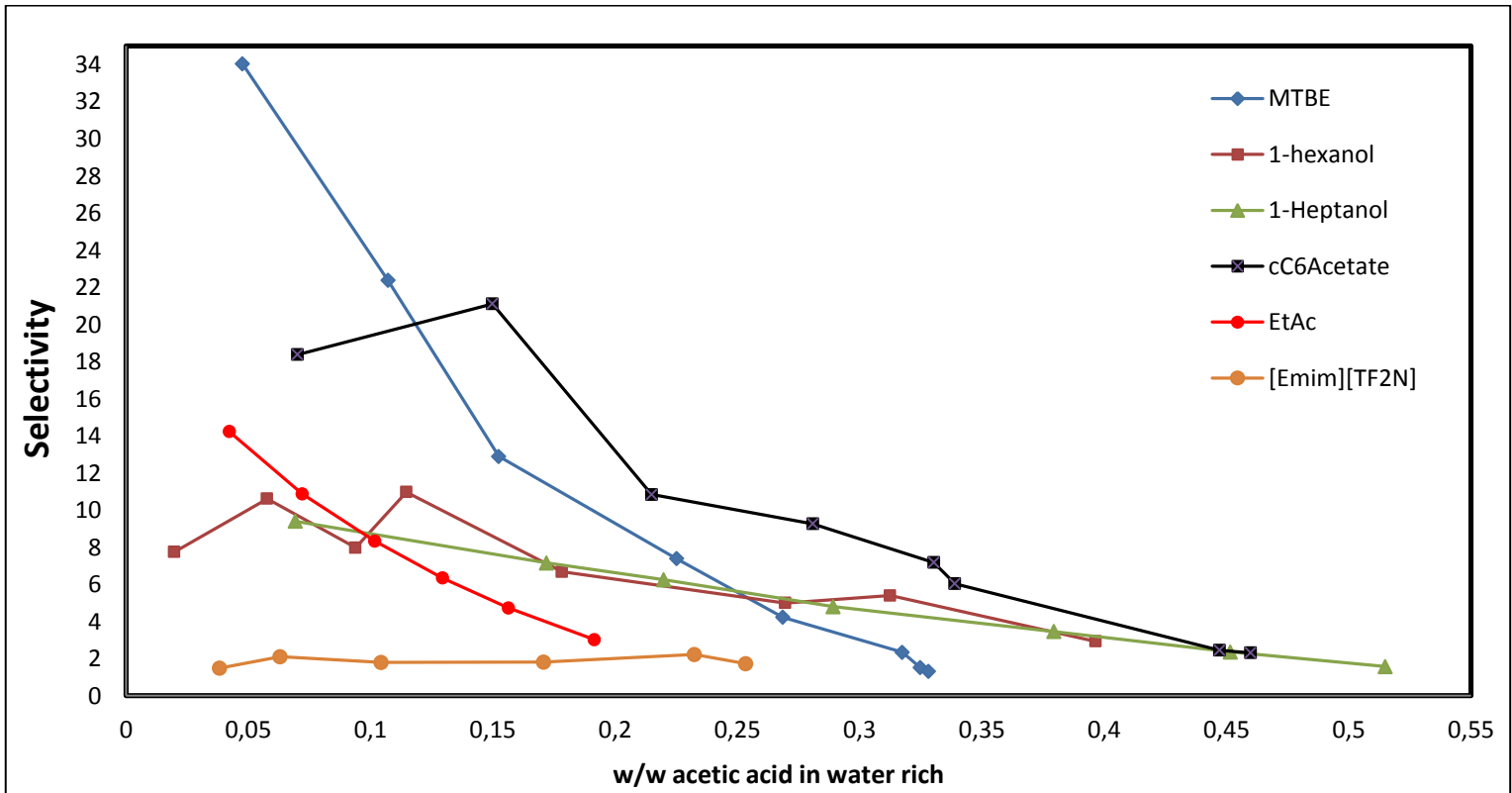
Ως γνωστόν, οι κυριότερες παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή ενός διαλύτη σε μία διεργασία διαχωρισμού υγρής εκχύλισης που σκοπό έχει την ανάκτηση ενός οξέος από ένα τριαδικό μίγμα, είναι ο συντελεστής κατανομής του οξέος αυτού στις δύο υγρές φάσεις στην ισορροπία (K) και η εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς το οξύ και την τρίτη ουσία (S). Όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνουν οι δύο αυτές παράμετροι, τόσο αποδοτικότερος και ευκολότερος είναι ο διαχωρισμός.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της καταλληλότητας τριών διαλυτών (1-εξανόλη, MTBE, [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) ως προς την ανάκτηση οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας φάσεων που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3, υπολογίζονται οι συντελεστές κατανομής του οξικού οξέος στις δύο υγρές φάσεις και γίνεται απλοποιημένος σχεδιασμός μιας στήλης υγρής εκχύλισης, υπολογίζοντας με τη γραφική μέθοδο McCabe-Thiele τις απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες για την επίτευξη μιας δεδομένης ανάκτησης οξικού οξέος με τη χρήση των τριών αυτών διαλυτών. Ο υπολογισμός των θεωρητικών βαθμίδων γίνεται επίσης με την εξίσωση Kremser. Τα αποτελέσματα του σχεδιασμού δίνουν μία σφαιρικότερη εικόνα της καταλληλότητας των διαλυτών, σε σχέση με αυτή που δίνουν οι τιμές των συντελεστών κατανομής και εκλεκτικότητας. Αυτό συμβαίνει διότι με τον απλοποιημένο σχεδιασμό δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης μεταξύ κατανάλωσης και κόστους των διαλυτών, αλλά και των ενεργειακών απαιτήσεων για την ανάκτησή τους. Για παράδειγμα, αν με τη χρήση ενός διαλύτη επιτυγχάνεται η επιθυμητή ανάκτηση του οξέος σε λιγότερα στάδια απ' ό,τι με τη χρήση ενός δεύτερου διαλύτη, αλλά το κόστος απόκτησης του πρώτου ξεπερνά κατά πολύ τον δεύτερο και η κατανάλωσή του είναι συγκρίσιμα μικρότερη από του δεύτερου, τότε πιθανότατα να επιλεχθεί ο δεύτερος διαλύτης.

Πριν γίνει ο σχεδιασμός της στήλης υγρής εκχύλισης, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο παρακάτω διάγραμμα το κλάσμα μάζας του οξικού οξέος στην οργανική φάση στην ισορροπία συναρτήσει αυτού στην υδατική, για ποικίλους οργανικούς διαλύτες, αλλά και για το ιοντικό υγρό [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>. Η κλίση της κάθε σειράς πειραματικών δεδομένων δίνει μία συγκριτική εικόνα για τους συντελεστές κατανομής του οξικού οξέος στις δύο φάσεις για κάθε χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Επίσης, παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα της εκλεκτικότητας των διαλυτών αυτών ως προς το οξικό οξύ και το νερό. Τα παρουσιαζόμενα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας των τριαδικών μιγμάτων αντλήθηκαν από την βιβλιογραφία (1),(2),(3),(4),(5) και αφορούν τους 25°C, ενώ αυτά που αναφέρονται στο ιοντικό υγρό είναι τα αποτελέσματα των πειραμάτων που εκπονήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Οι διαλύτες που παρουσιάζονται είναι οι εξής: MTBE, 1-εξανόλη, 1-επτανόλη, οξικός κυκλοεξυλεστέρας, οξικός αιθυλεστέρας και το ιοντικό υγρό [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>.



Διάγραμμα 4.1: Συντελεστής κατανομής οξικού οξέος στις δύο υγρές φάσεις στην ισορροπία για διάφορους οργανικούς διαλύτες



Διάγραμμα 4.2: Εκλεκτικότητα οργανικού διαλύτη ως προς το οξικό οξύ και το νερό

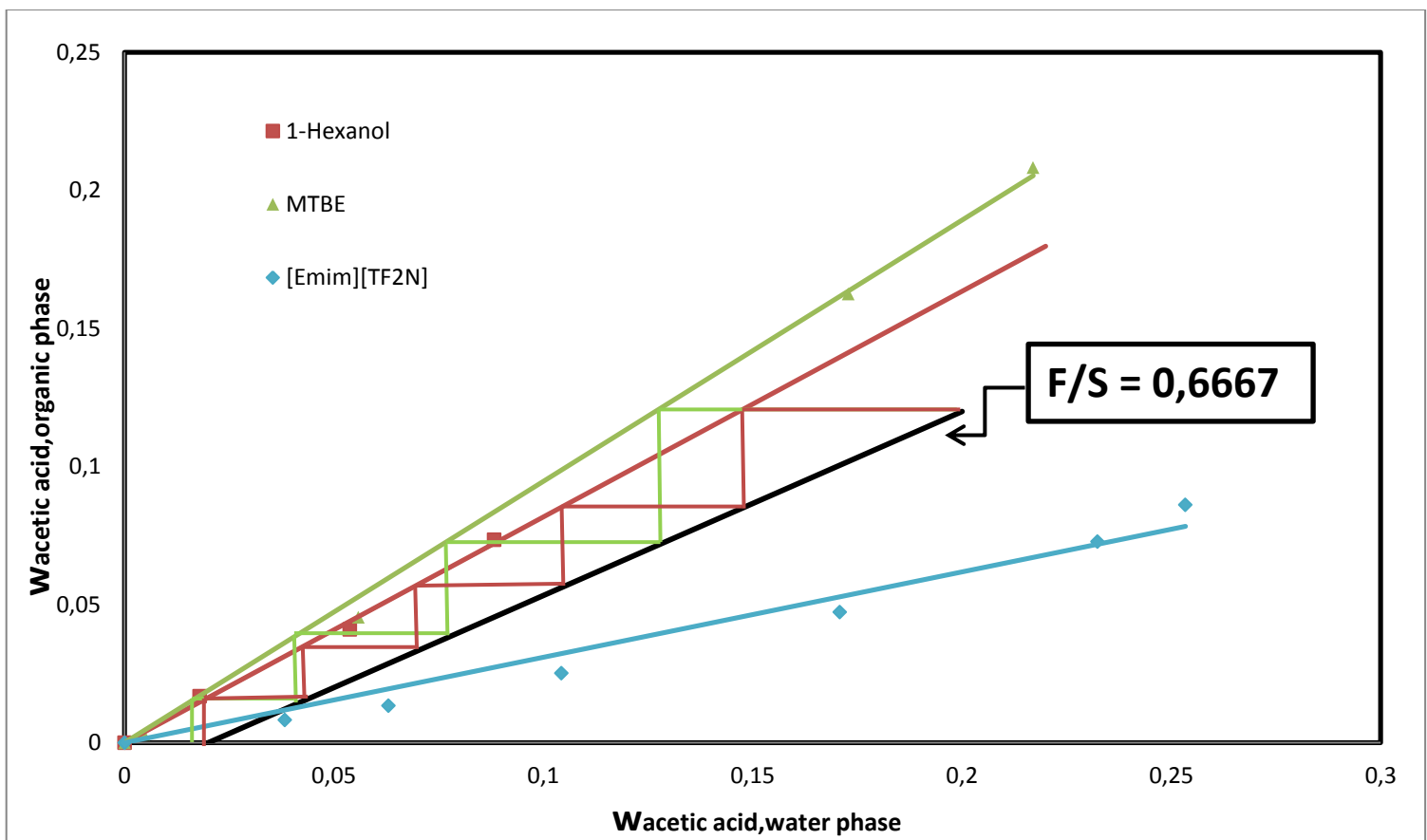
Από την παρατήρηση των διαγραμμάτων 4.1 και 4.2 προκύπτει ότι το MTBE είναι ένας αρκετά καλός διαλύτης για την ανάκτηση του οξικού οξέος από υδατικά διαλύματα, καθώς παρουσιάζει το μεγαλύτερο συντελεστή κατανομής για το οξικό οξύ σε σχέση με τους υπόλοιπους διαλύτες, και αρκετά καλή εκλεκτικότητα. Άλλωστε, ήδη το MTBE χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία γι' αυτό το σκοπό. Το MTBE ακολουθεί η 1-εξανόλη, ενώ φαίνεται ότι και ο οξικός αιθυλεστέρας (EtAc) μπορεί να ανακτήσει ικανοποιητικά το οξικό οξύ, παρουσιάζοντας μάλιστα καλύτερους συντελεστές κατανομής οξικού οξέος από αυτούς της 1-εξανόλης. Ωστόσο, τα καλά αυτά αποτελέσματα με τη χρήση του EtAc αφορούν μόνο αραιά διαλύματα. Το γεγονός αυτό βέβαια δεν αποτελεί πρόβλημα στην περίπτωση της ανάκτησης οξέων από τα προϊόντα ζυμώσεων, καθώς πρόκειται για διαλύματα με αρκετά χαμηλές περιεκτικότητες σε λιπαρά πτητικά οξέα. Στη συνέχεια, η 1-επτανόλη παρουσιάζει παρεμφερή αποτελέσματα με την 1-εξανόλη, με το συντελεστή κατανομής και το βαθμό διαχωρισμού να υστερούν σε ένα μικρό βαθμό έναντι της 1-εξανόλης. Ενδιαφέρον έχει η συμπεριφορά της ισορροπίας με τη χρήση του οξικού κυκλοεξυλεστέρα (cC<sub>6</sub>Acetate), όπου οι συντελεστές κατανομής του οξικού οξέος στις δύο φάσεις είναι αρκετά χαμηλοί, ενώ η εκλεκτικότητα ως προς τα δύο συστατικά αρκετά υψηλή και μάλιστα μεγαλύτερη από αυτή του MTBE. Ο οξικός κυκλοεξυλεστέρας, λοιπόν, μπορεί να είναι μη αναμίξιμος με το νερό, οδηγώντας έτσι σε υψηλές τιμές εκλεκτικότητας, αλλά δεν ενδείκνυται για την ανάκτηση του οξικού οξέος, καθώς αδυνατεί να το εκχυλίσει από την υδατική φάση, γεγονός που μαρτυρούν οι πολύ χαμηλοί συντελεστές κατανομής. Ένας διαλύτης, λοιπόν, που εμφανίζει υψηλούς συντελεστές κατανομής οξικού οξέος, δεν συνεπάγεται ότι παρουσιάζει και εξίσου καλές εκλεκτικότητες, ή το αντίστροφο. Τέλος, είναι φανερό ότι το ιοντικό υγρό [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> είναι κάκιστη επιλογή για την ανάκτηση του οξικού οξέος, παρουσιάζοντας εξίσου χαμηλούς συντελεστές κατανομής και εκλεκτικότητες.

## 4.2 Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων στήλης υγρής εκχύλισης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αξιολόγηση των διαλυτών 1-εξανόλη, MTBE και [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, ως προς την καταλληλότητά τους για την ανάκτηση του οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα, θα γίνει μέσω ενός απλοποιημένου σχεδιασμού μιας στήλης υγρής εκχύλισης. Επιλέγεται, λοιπόν, ο σχεδιασμός στήλης υγρής εκχύλισης, που λειτουργεί σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm, ικανής να μειώσει την περιεκτικότητα του οξικού οξέος από 20 % w/w στην τροφοδοσία σε 2 % w/w στο υπόλειμμα. Ακόμη, καθορίζεται ότι η αναλογία τροφοδοσίας και διαλύτη που θα εισαχθούν στη στήλη θα είναι  $F/S = 0,6667$  και ότι ο διαλύτης είναι καθαρός και δεν περιέχει οξικό οξύ, δηλαδή  $x_{2,S} = 0$ . Με αυτές τις θεωρήσεις προσδιορίζεται άμεσα η γραμμή λειτουργίας, όπως αναλύεται στο κεφάλαιο 1.9. Ο υπολογισμός των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης προϋποθέτει επίσης τη σχεδίαση των καμπυλών ισορροπίας των τριαδικών μιγμάτων:

- Νερό – Οξικό οξύ – 1-εξανόλη
- Νερό – Οξικό οξύ – MTBE
- Νερό – Οξικό οξύ – [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>

που εκφράζουν την περιεκτικότητα του οξικού οξέος στην οργανική φάση συναρτήσει αυτής στην υδατική φάση. Ο υπολογισμός των θεωρητικών βαθμίδων γίνεται σε γραμμική περιοχή κι έτσι σχεδιάζονται οι βέλτιστες γραμμές τάσης για κάθε σειρά πειραματικών δεδομένων, οι οποίες υποχρεούνται να διέρχονται από το σημείο (0,0). Στο διάγραμμα που ακολουθεί λοιπόν φαίνεται η εφαρμογή της γραφικής μεθόδου McCabe-Thiele για τον υπολογισμό των απαιτούμενων θεωρητικών βαθμίδων και για τους τρεις διαλύτες, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ανάκτηση του οξικού οξέος.



**Διάγραμμα 4.3:** Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων με τη μέθοδο McCabe-Thiele για  $F/S=0,6667$

Το πρώτο βασικό συμπέρασμα που προκύπτει από το διάγραμμα 4.3 είναι ότι για τη δεδομένη επιθυμητή ανάκτηση και αναλογία τροφοδοσίας/διαλύτη, δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός με χρήση του ιοντικού υγρού [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> ως διαλύτη. Προκειμένου να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός, θα πρέπει να αυξηθεί σημαντικά η ποσότητα του διαλύτη που εισέρχεται στη στήλη, δηλαδή να μειωθεί ο λόγος F/S.

Όσο αφορά στους διαλύτες 1-εξανόλη και MTBE, απαιτούνται 5 και 3,8 θεωρητικές βαθμίδες αντίστοιχα σύμφωνα με τη γραφική μέθοδο McCabe-Thiele, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ανάκτηση του οξικού οξέος. Ακόμη, η θεώρηση του σταθερού συντελεστή κατανομής του οξικού οξέος στις δύο υγρές φάσεις μας επιτρέπει την εφαρμογή της εξίσωσης Kremser, που αποτελεί τη μαθηματική θεμελίωση της γραφικής μεθόδου και όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1.9, δίνεται από τη σχέση 1.9.4:

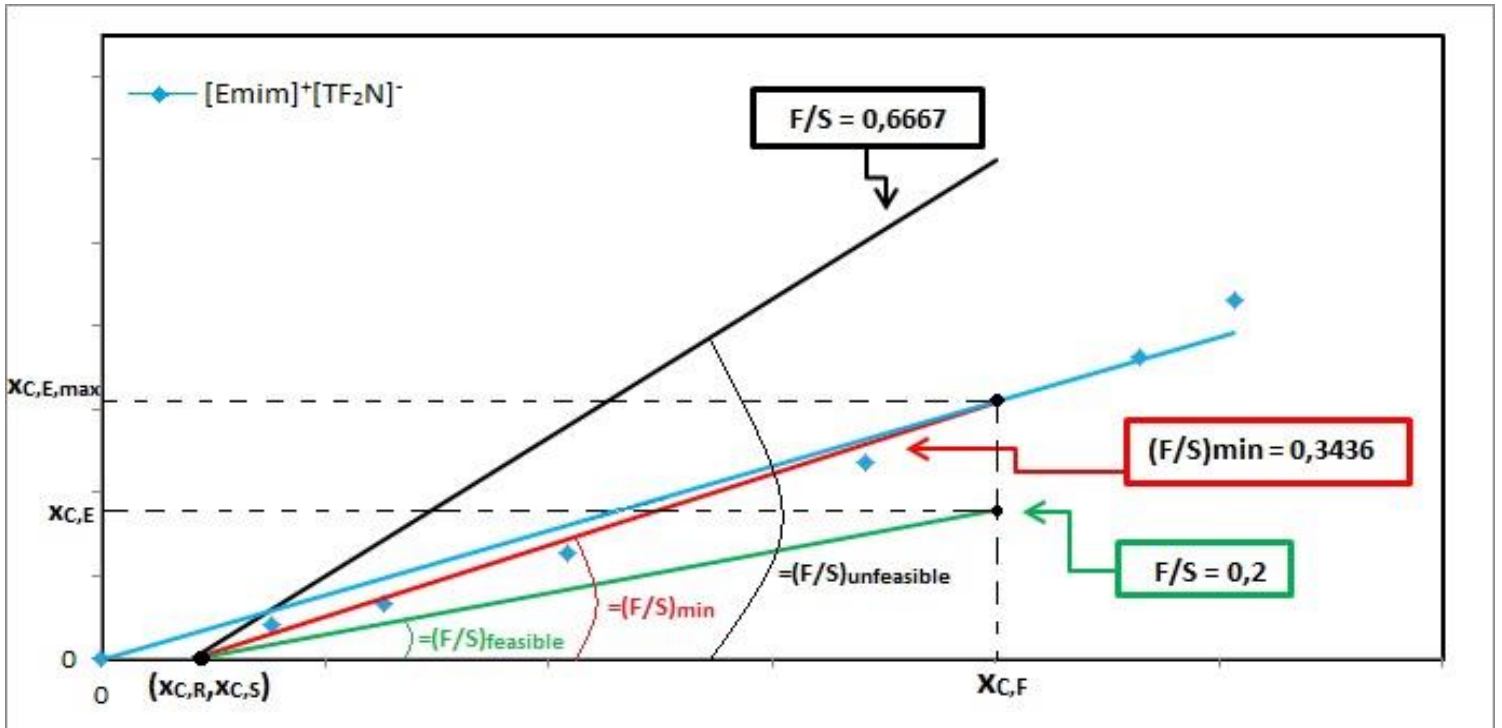
$$NTS = \frac{\ln \left[ \frac{1}{\varepsilon} + \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left( \frac{x_{C,F} - \frac{x_{C,S}}{m}}{x_{C,R} - \frac{x_{C,S}}{m}} \right) \right]}{\ln \varepsilon}, \text{ όπου } C : \text{ οξικό οξύ, } x_{C,F} = 0,2, x_{C,S} = 0, x_{C,R} = 0,02$$

Τα αποτελέσματα της γραφικής μεθόδου McCabe-Thiele και της εξίσωσης Kremser για τους τρεις διαλύτες φαίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα.

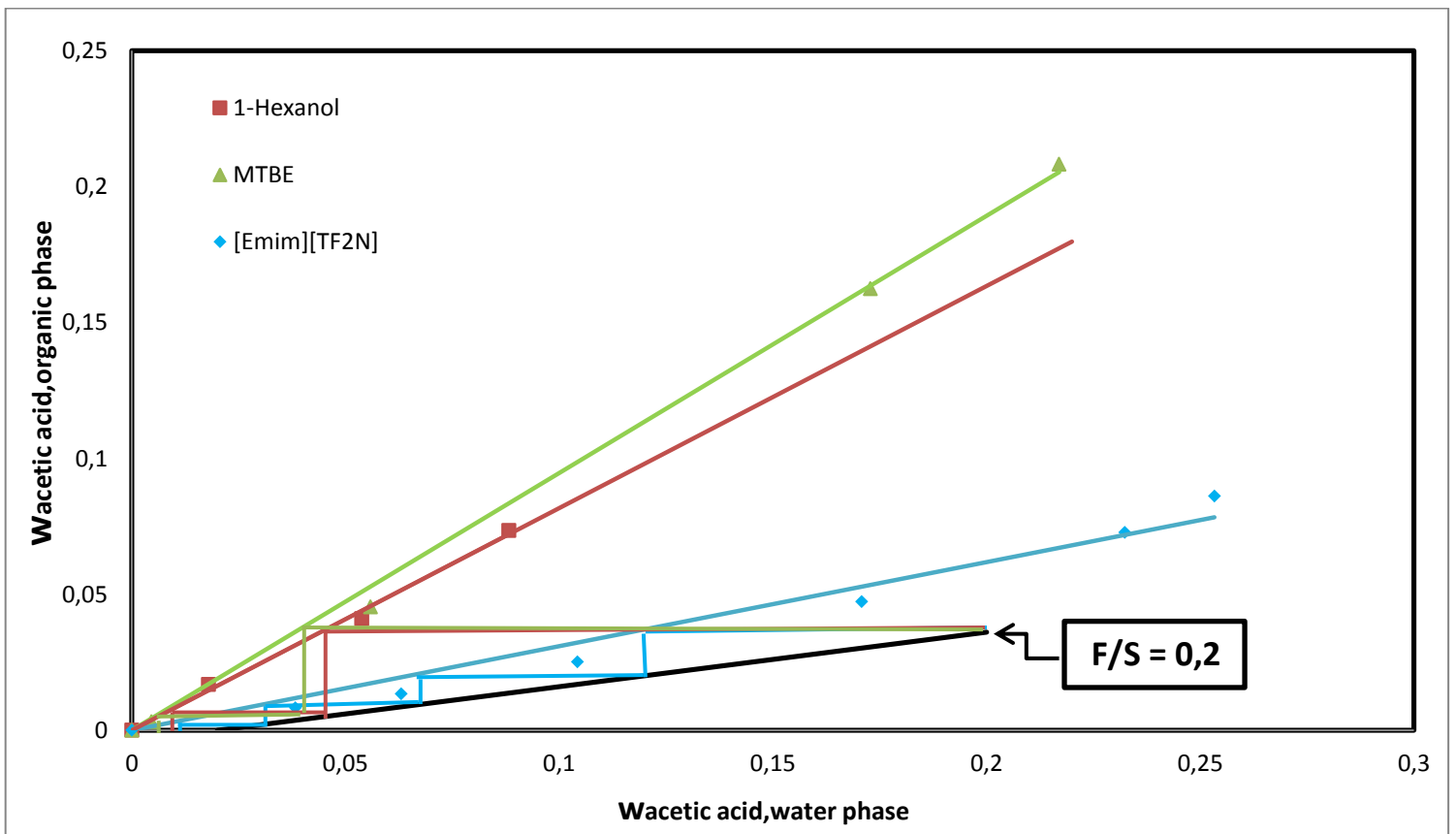
**Πίνακας 4.1:** Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων για  $F/S = 0,6667$

	1-Hexanol	MTBE	[Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>
<b>K<sub>2</sub></b>	0,8174	0,9467	0,3092
<b>ε</b>	1,3623	1,5778	0,5153
<b>NTS (McCabe-Thiele)</b>	5	3,8	-
<b>NTS (Kremser)</b>	3,95	3,2	-

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για να καταστεί δυνατή η μείωση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος από 20% w/w σε 2% w/w με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> ως διαλύτη, θα πρέπει να αυξηθεί αισθητά η παροχή του διαλύτη. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε ότι η ελάχιστη ποσότητα ιοντικού υγρού σε σχέση με την τροφοδοσία που καθιστά εφικτό το διαχωρισμό είναι  $(F/S)_{\min} = 0,3436$ . Στην οριακή αυτή περίπτωση ο αριθμός των απαιτούμενων θεωρητικών βαθμίδων είναι άπειρος, ενώ για αναλογίες μεγαλύτερες του 0,3436 ο διαχωρισμός είναι ανέφικτος. Για το λόγο αυτό επιλέγεται σε δεύτερη φάση, ο σχεδιασμός στήλης υγρής εκχύλισης με σκοπό την ίδια μείωση στην περιεκτικότητα του οξικού οξέος με προηγουμένως, αλλά με αρχική αναλογία τροφοδοσίας/διαλύτη στην είσοδο της στήλης ίση με  $F/S = 0,2$ . Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για την ελάχιστη αποδεκτή αναλογία, αλλά και η εφαρμογή της γραφικής μεθόδου McCabe-Thiele για τον υπολογισμό των θεωρητικών βαθμίδων στις νέες συνθήκες, παρουσιάζονται στα επόμενα δύο διαγράμματα.



**Διάγραμμα 4.4:** Λειτουργία στήλης υγρής εκχύλισης με διαλύτη το ιοντικό υγρό  $[Emim]^+[TF_2N]^-$



**Διάγραμμα 4.5:** Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων με τη μέθοδο McCabe-Thiele για  $F/S=0,2$

Τα αποτελέσματα της μεθόδου McCabe-Thiele, αλλά και αυτά από την εφαρμογή της εξίσωσης Kremser για τη νέα αναλογία τροφοδοσίας/διαλύτη, παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

**Πίνακας 4.2:** Υπολογισμός θεωρητικών βαθμίδων για  $F/S = 0,2$

	1-Hexanol	MTBE	[Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>
<b>K<sub>2</sub></b>	0,8174	0,9467	0,3092
<b>ε</b>	4,087	4,7335	1,546
<b>NTS (McCabe-Thiele)</b>	1,5	1,3	3,4
<b>NTS (Kremser)</b>	1,46	1,35	3,28

### 4.3 Συμπεράσματα

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα του υπολογισμού των θεωρητικών βαθμίδων για του τρεις διαλύτες και στις δύο συνθήκες.

**Πίνακας 4.3:** Απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες με χρήση των 1-εξανόλη/MTBE/[Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> ως διαλύτες

	1-Hexanol	MTBE	[Emim] <sup>+</sup> [TF <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>
<b>K<sub>2</sub></b>	0,8174	0,9467	0,3092
<b>F/S = 0,6667</b>			
<b>ε</b>	1,3623	1,5778	0,5153
<b>NTS (McCabe-Thiele)</b>	5	3,8	-
<b>NTS (Kremser)</b>	3,95	3,2	-
<b>F/S = 0,2</b>			
<b>ε</b>	4,087	4,7335	1,546
<b>NTS (McCabe-Thiele)</b>	1,5	1,3	3,4
<b>NTS (Kremser)</b>	1,46	1,35	3,28

Τα αποτελέσματα του σχεδιασμού δείχνουν ότι το ιοντικό υγρό [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> είναι προφανώς ακατάλληλος διαλύτης για να εκχυλίσει ικανοποιητικά το οξικό οξύ από το νερό. Αφενός, στην πρώτη περίπτωση ο διαχωρισμός είναι ανέφικτος κι αφετέρου στη δεύτερη περίπτωση όπου επιτυγχάνεται η επιθυμητή ανάκτηση, θα πρέπει να εισαχθεί στη στήλη 5πλάσια ποσότητα διαλύτη από αυτή της τροφοδοσίας, απαίτηση εξαιρετικά δαπανηρή,



τόσο ως προς το κόστος απόκτησης του διαλύτη, όσο και ως προς το ενεργειακό κόστος ανάκτησής του. Όσο αφορά στους διαλύτες 1-εξανόλη και ΜΤΒΕ, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η 1-εξανόλη απαιτεί περίπου μία επιπλέον βαθμίδα από το ΜΤΒΕ για την επίτευξη του επιθυμητού διαχωρισμού. Έτσι, στην περίπτωση αυτή που δεν εμφανίζεται μεγάλη διαφορά στις απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες, πρέπει να συγκριθούν οι δύο διαλύτες ως προς το κόστος απόκτησής τους, την ευκολία ανάκτησής τους και τη διαθεσιμότητά τους στο εμπόριο.

## **Βιβλιογραφία**

- 1. Mohamed A. Fahim, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Inas M. Al-Nashef. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, Vol. 42. 183-186.**
- 2. Xiangyang Miao, Hongxun Zhang, Tiangui Wang, Menglin He. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, Vol. 52. 789-793.**
- 3. Adel S. Aljimaz, Mohamed S. H. Fandary, Jasem A. Alkandary. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, Vol. 45. 301-303.**
- 4. A. Alp Sayar, Begr Tatll, Umur Dramur. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, Vol. 36. 378-382.**
- 5. G. Saravanan, D. Srinivasan. *J. Chem. Eng. Data*, 1985, Vol. 30. 166-171.**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### *Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού*

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται προσπάθεια θερμοδυναμικής μοντελοποίησης των δεδομένων ισορροπίας του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη και των τριαδικών μιγμάτων νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη / MTBE, με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων τοπικής σύστασης UNIQUAC και UNIFAC LLE. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των μορίων, στην περίπτωση του μοντέλου UNIQUAC, και των υποομάδων, στην περίπτωση του μοντέλου UNIFAC LLE, λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία.

## 5.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη των θερμοδυναμικών μοντέλων έχει σκοπό την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ενός πολυσυστατικού μίγματος, υπολογίζοντας τους συντελεστές ενεργότητας των συστατικών συναρτήσεων της σύστασής τους. Μέσα στο χρόνο έχουν αναπτυχθεί ποικίλα μοντέλα με αυτό το στόχο, όπως είναι τα μοντέλα τύπου Wohl, που περιλαμβάνουν τις εμπειρικές εξισώσεις van Laar, Margules και Redlich – Kister. Ωστόσο, εκείνα που έχουν ξεχωρίσει προβλέποντας επιτυχώς την ισορροπία φάσεων ενός μίγματος, είναι τα μοντέλα τοπικής σύστασης. Η έννοια της τοπικής σύστασης αφορά στη δημιουργία τοπικών συστάσεων μέσα σε ένα πολυσυστατικό μίγμα εξαιτίας των διαφορετικών ενεργειών αλληλεπίδρασης μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων. Μοντέλα τοπικής σύστασης αποτελούν η εξίσωση Wilson, NRTL και UNIQUAC. (1)

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η πρώτη έκφραση που χρησιμοποιείται για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας είναι το μοντέλο τοπικής σύστασης UNIQUAC. Η εξίσωση UNIQUAC αναπτύχθηκε από τους Abrams και Prausnitz το 1975 και στην πρόβλεψη της ισορροπίας λαμβάνει υπόψη τόσο τις μοριακές αλληλεπιδράσεις όσο και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων. Βάσει της εξίσωσης UNIQUAC, λοιπόν, ο συντελεστής ενεργότητας των συστατικών ενός πολυσυστατικού μίγματος,  $\gamma_i$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (5.1.1)$$

όπου:

$\gamma_i^C$  : το συνδυαστικό τμήμα, που αφορά στις διαφορές του σχήματος και του μεγέθους των μορίων του μίγματος

$\gamma_i^R$  : το υπολειμματικό τμήμα, που αφορά στις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος.

Τα τμήματα αυτά εκφράζονται από τις εξής εξισώσεις:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (5.1.2)$$

$$\ln \gamma_i^R = - q_i \ln \left( \sum \Theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum \Theta_k \tau_{kj}} \quad (5.1.3)$$

όπου:

$\Theta_i$  το κλάσμα επιφάνειας και  $\Phi_i$  το κλάσμα όγκου, τα οποία εκφράζονται ως εξής:

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \quad \text{και} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ij} - u_{jj})}{RT} = \exp \frac{-\Delta u_{ij}}{RT} \quad (5.1.4)$$

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

όπου:

$z$ : ο αριθμός σύνταξης

$u_{ij}$ : ενεργειακές παράμετροι

$q, r$ : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους

Η δεύτερη έκφραση που χρησιμοποιείται στην προκειμένη διπλωματική εργασία για τη μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας είναι το μοντέλο UNIFAC LLE, δηλαδή το μοντέλο UNIFAC με χρήση ειδικά ανεπτυγμένων παραμέτρων για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού. Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στην εξίσωση UNIQUAC με τη διαφορά ότι ως τεχνική πρόρρησης της ισορροπίας χρησιμοποιεί τη μέθοδο της συνεισφοράς των ομάδων. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι η συμπεριφορά ενός ρευστού προσεγγίζεται ικανοποιητικά, αν ληφθεί υπόψη το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του. Άρα, το μοντέλο UNIQUAC πραγματεύεται τις αλληλεπιδράσεις των μορίων, ενώ το μοντέλο UNIFAC LLE τις αλληλεπιδράσεις των υποομάδων των μορίων αυτών. Ο τρόπος με τον οποίο προσδιορίζονται οι ομάδες ενός μορίου και οι παράμετροι αλληλεπίδρασής τους λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία.

Στην εξίσωση UNIFAC οι συντελεστές ενεργότητας προσδιορίζονται όπως και στη UNIQUAC από τη σχέση 5.1.1. Το συνδυαστικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας εκφράζεται και πάλι από τη σχέση 5.1.2, με τη διαφορά πλέον ότι οι ιδιότητες  $r_i$  και  $q_i$ , υπολογίζονται από το άθροισμα των παραμέτρων όγκου  $R_k$  και επιφάνειας,  $Q_k$ , των υποομάδων που αποτελούν το μόριο.

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad \text{και} \quad q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (5.1.5)$$

όπου  $v_k^{(i)}$  είναι το πλήθος των ομάδων τύπου  $k$  στο μόριο  $i$

Το υπολειμματικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας αντικαθίσταται από τη σχέση:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (5.1.6)$$

όπου:

$\Gamma_k$ : ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k

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

Ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k,  $\Gamma_k$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (5.1.7)$$

όπου:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum Q_n X_n} \quad (5.1.8)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \frac{-(U_{mn} - U_{nn})}{RT} = \exp \frac{-\alpha_{mn}}{T} \quad (5.1.9)$$

όπου:

$\Theta_m$ : το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m

$X_m$ : το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μίγμα

$\Psi_{mn}$ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης των ομάδων m και n

$U_{mn}$ : το μέτρο της ενέργειας αλληλεπίδρασης των ομάδων m και n

Να σημειωθεί ότι η εξίσωση 5.1.7 ισχύει για το  $\ln \Gamma_k^{(i)}$ .

Τα δύο μοντέλα που αναλύθηκαν παραπάνω, λοιπόν, εφαρμόστηκαν για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων υγρού – υγρού σε κάθε ένα από τα παρακάτω μίγματα:

1. Νερό – 1-εξανόλη
2. Νερό – Οξικό Οξύ – 1-εξανόλη
3. Νερό – Οξικό Οξύ – MTBE

## 5.2 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη πραγματοποιήθηκε με τα μοντέλα UNIQUAC και UNIFAC LLE για ένα εύρος θερμοκρασιών 10 – 145°C. Η εφαρμογή του μοντέλου UNIFAC LLE προϋποθέτει τον προσδιορισμό των ομάδων των συστατικών του μίγματος. Το νερό, λοιπόν, διαθέτει μία χαρακτηριστική ομάδα, την H<sub>2</sub>O, και η 1-εξανόλη τις εξής τρεις: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> και OH. Συνεπώς, για τη μοντελοποίηση της ισορροπίας του συγκεκριμένου δυαδικού μίγματος με το μοντέλο UNIFAC, λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις τεσσάρων διαφορετικών ομάδων. Οι παράμετροι όγκου, επιφάνειας και αλληλεπίδρασης των μορίων νερού και 1-εξανόλης, στη UNIQUAC, και των ομάδων των μορίων, στη UNIFAC LLE, παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες. (2),(3)

**Πίνακας 5.1:** Παράμετροι όγκου , R, και επιφάνειας, Q

UNIFAC LLE		
Ομάδα	R <sub>i</sub>	Q <sub>i</sub>
H <sub>2</sub> O	0.9200	1.4000
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.8480
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.5400
OH	1.0000	1.2000

UNIQUAC		
Μόριο	r <sub>i</sub>	q <sub>i</sub>
Νερό (H <sub>2</sub> O)	0.9200	1.400
1-Εξανόλη (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH)	5.2731	4.748

**Πίνακας 5.2:** Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίων για το μοντέλο UNIQUAC

UNIQUAC model					
i	j	a <sub>ij</sub> <sup>o</sup> / K	b <sub>ij</sub>	a <sub>ji</sub> <sup>o</sup> / K	b <sub>ji</sub>
H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	206.223	-5.581	-97.24	12.976

Οι τελικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UNIQUAC υπολογίζονται από τη σχέση:  $a_{ij} = a_{ij}^o + b_{ij} \cdot (T - 273,15)$  και  $a_{ji} = a_{ji}^o + b_{ji} \cdot (T - 273,15)$

**Πίνακας 5.3:** Παράμετροι αλληλεπίδρασης ομάδων για το μοντέλο UNIFAC LLE

UNIFAC LLE model				
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OH
H <sub>2</sub> O	0	342.3999	342.3999	-122.4
CH <sub>3</sub>	1300	0	0	644.6001
CH <sub>2</sub>	1300	0	0	644.6001
OH	28.73	328.2	328.2	0

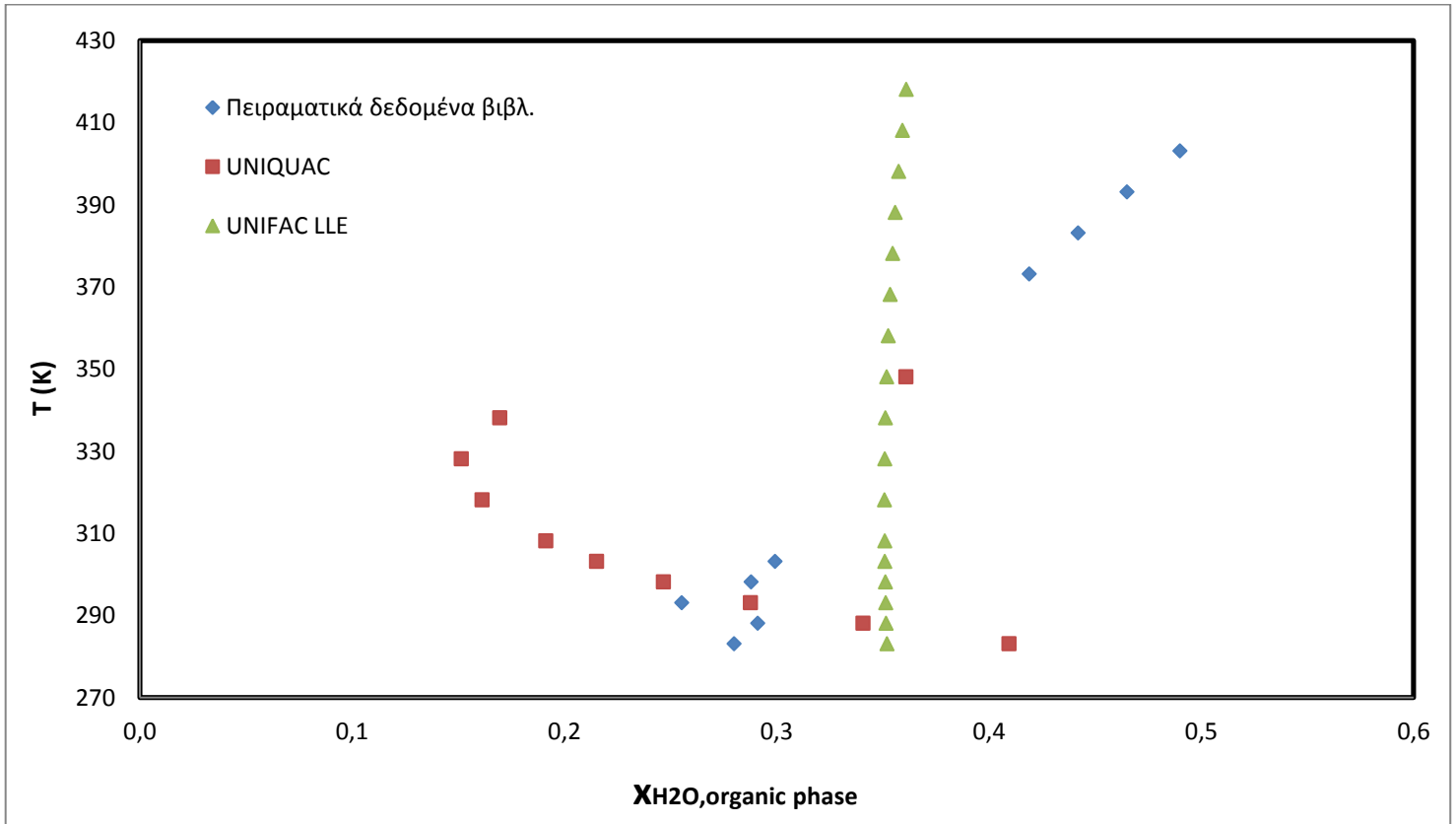
Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης των δεδομένων ισορροπίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και αφορούν τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην ισορροπία των δύο φάσεων στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 5.4:** Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο δυαδικό μίγμα νερό – 1-εξανόλη

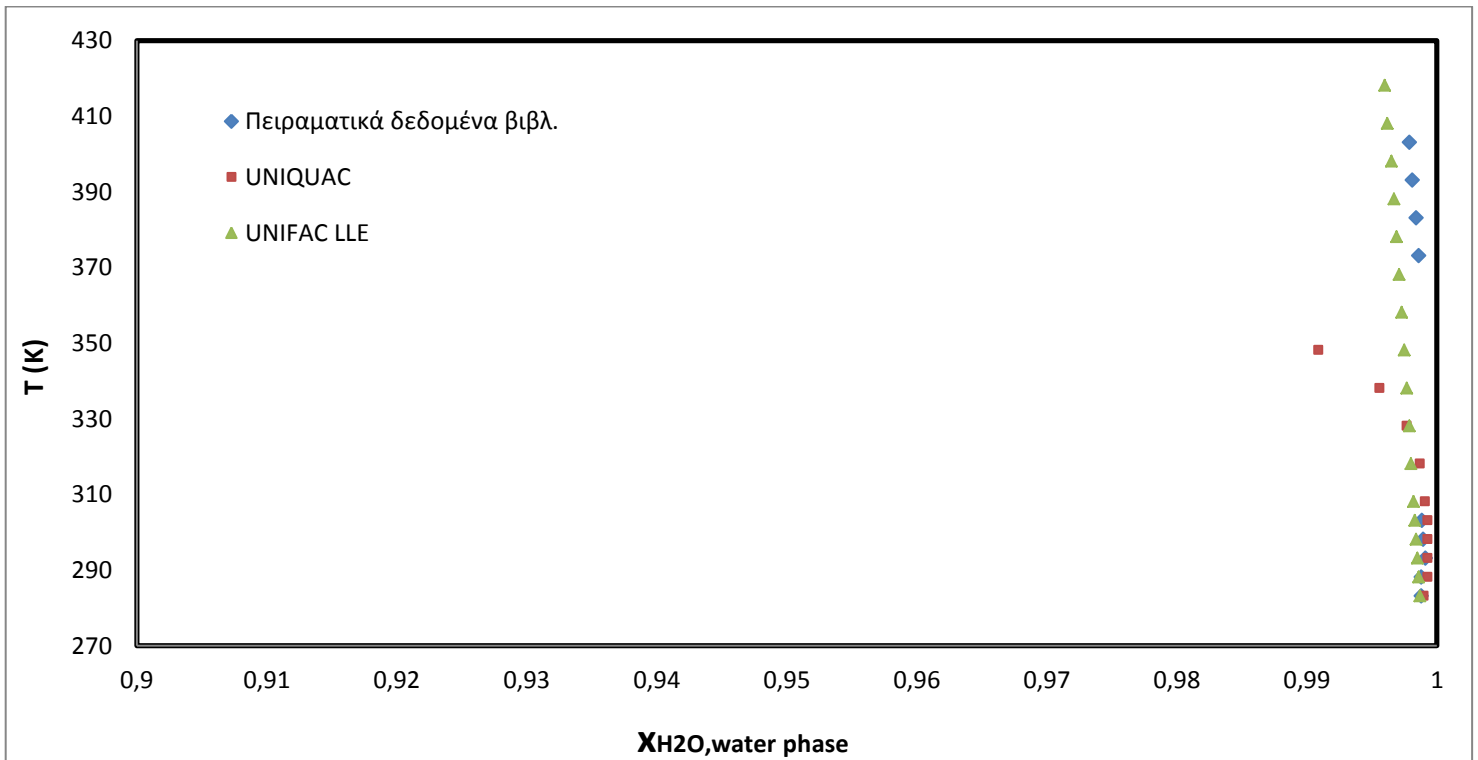
T (°C)	Organic Rich Phase				Water Rich Phase			
	x <sub>1</sub>		x <sub>2</sub>		x <sub>1</sub>		x <sub>2</sub>	
	Uniquac	Unifac LLE	Uniquac	Unifac LLE	Uniquac	Unifac LLE	Uniquac	Unifac LLE
10	0,4094	0,3519	0,5906	0,6481	0,9990	0,9987	0,0010	0,0013
15	0,3407	0,3516	0,6593	0,6484	0,9993	0,9986	0,0007	0,0014
20	0,2876	0,3514	0,7124	0,6486	0,9993	0,9985	0,0007	0,0015
25	0,2466	0,3512	0,7534	0,6488	0,9993	0,9984	0,0007	0,0016
30	0,2152	0,3510	0,7848	0,6490	0,9993	0,9983	0,0007	0,0017
35	0,1913	0,3509	0,8087	0,6491	0,9991	0,9982	0,0009	0,0018
45	0,1613	0,3508	0,8387	0,6492	0,9987	0,9980	0,0013	0,0020
55	0,1515	0,3509	0,8485	0,6491	0,9977	0,9979	0,0023	0,0021
65	0,1696	0,3512	0,8304	0,6488	0,9956	0,9977	0,0044	0,0023
75	0,3609	0,3518	0,6391	0,6482	0,9909	0,9975	0,0091	0,0025
85	-	0,3525	-	0,6475	-	0,9973	-	0,0027
95	-	0,3534	-	0,6466	-	0,9971	-	0,0029
105	-	0,3546	-	0,6454	-	0,9969	-	0,0031
115	-	0,3559	-	0,6441	-	0,9967	-	0,0033
125	-	0,3575	-	0,6425	-	0,9965	-	0,0035
135	-	0,3592	-	0,6408	-	0,9962	-	0,0038
145	-	0,3611	-	0,6389	-	0,9960	-	0,0040

Τα παραπάνω αποτελέσματα της μοντελοποίησης φαίνονται σχηματικά στα επόμενα δύο διαγράμματα ισορροπίας φάσεων τύπου T-x, συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.





**Διάγραμμα 5.1:** Οργανική φάση στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη



**Διάγραμμα 5.2:** Υδατική φάση στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη

Τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης της ισορροπίας του δυαδικού μίγματος νερό – 1-εξανόλη δείχνουν ότι στην υδατική φάση, με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και η διαλυτότητα της 1-εξανόλης στο νερό, πρόβλεψη η οποία επαληθεύεται και από τα πειραματικά δεδομένα. Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα των δύο μοντέλων για την οργανική φάση στην ισορροπία παρουσιάζουν αποκλίσεις, τόσο μεταξύ τους όσο και ως προς τα πειραματικά δεδομένα. Αρχικά είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το μοντέλο UNIFAC LLE συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα στην τάση αύξησης της διαλυτότητας του νερού στην εξανόλη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαφορά, όμως, έγκειται στο ρυθμό αύξησης, καθώς η UNIFAC προβλέπει πολύ μικρές αυξήσεις στο γραμμομοριακό κλάσμα του νερού, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, ενώ τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν αισθητή αύξηση της διαλυτότητας του νερού υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Όσο αφορά στην εφαρμογή της UNIQUAC, τα αποτελέσματα δεν συμβαδίζουν ούτε με της UNIFAC, ούτε με τα πειραματικά δεδομένα και δεν υποδεικνύουν κάποια ξεκάθαρη τάση της διαλυτότητας του νερού στην οργανική φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ακόμη, όπως φαίνεται από τον πίνακα των αποτελεσμάτων, το μοντέλο αδυνατεί να δώσει αποτελέσματα στην ισορροπία του δυαδικού μίγματος για θερμοκρασίες 85 – 145°C. Πιθανότερη αιτία για την απουσία επιτυχούς πρόβλεψης της ισορροπίας με το μοντέλο UNIQUAC είναι οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν, διότι λήφθηκαν από βιβλιογραφία, στην οποία είχαν υπολογιστεί με βάση τις αλληλεπιδράσεις στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη και όχι στο προκείμενο δυαδικό.

### **5.3 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη**

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη πραγματοποιήθηκε επίσης με τα μοντέλα UNIQUAC και UNIFAC LLE στους 10 και 25°C. Όσο αφορά στον προσδιορισμό των ομάδων των συστατικών του μίγματος, από την προηγούμενη παράγραφο έχει αναφερθεί ότι το νερό περιέχει μία ομάδα ( $H_2O$ ) και η 1 –εξανόλη τρεις ( $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $OH$ ). Το μόριο του οξικού οξέος αποτελείται από δύο ομάδες, τις εξής:  $CH_3$  και  $COOH$ . Άρα, το πλήθος των διαφορετικών ομάδων, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης, όγκου και επιφάνειας των οποίων, θα ληφθούν υπόψη στη UNIFAC LLE είναι πέντε. Οι παράμετροι όγκου, επιφάνειας και αλληλεπίδρασης των μορίων, στη UNIQUAC, και των ομάδων των μορίων, στη UNIFAC LLE, παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες. (2),(3)

Πίνακας 5.5: Παράμετροι όγκου,  $R_i$ , και επιφάνειας,  $Q_i$

UNIFAC LLE		
Ομάδα	$R_i$	$Q_i$
H <sub>2</sub> O	0.9200	1.4000
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.8480
COOH	1.3013	1.2240
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.5400
OH	1.0000	1.2000

UNIQUAC		
Μόριο	$r_i$	$q_i$
Νερό (H <sub>2</sub> O)	0.9200	1.400
Οξικό οξύ (CH <sub>3</sub> COOH)	2.2024	2.072
1-Εξανόλη (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH)	5.2731	4.748

Πίνακας 5.6: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μορίων για το μοντέλο UNIQUAC

UNIQUAC model					
i	j	$a_{ij}^{\circ} / K$	$b_{ij}$	$a_{ji}^{\circ} / K$	$b_{ji}$
H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	-239.911	6.937	-280.727	9.032
H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	206.223	-5.581	-97.24	12.976
CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	1093.99	-14.423	-753.816	15.197

Οι τελικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UNIQUAC υπολογίζονται από τη σχέση:  $a_{ij} = a_{ij}^{\circ} + b_{ij} \cdot (T - 273,15)$  και  $a_{ji} = a_{ji}^{\circ} + b_{ji} \cdot (T - 273,15)$

Πίνακας 5.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ομάδων για το μοντέλο UNIFAC LLE

UNIFAC LLE model					
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	COOH	CH <sub>2</sub>	OH
H <sub>2</sub> O	0	342.3999	-465.7	342.3999	-122.4
CH <sub>3</sub>	1300	0	139.4	0	644.6001
COOH	652.3	1744	0	1744	118.4
CH <sub>2</sub>	1300	0	139.4	0	644.6001
OH	28.73	328.2	-104	328.2	0

Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης των δεδομένων ισορροπίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και αφορούν τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην ισορροπία των δύο φάσεων.

**Πίνακας 5.8:** Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας οργανικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C

Organic Rich Phase								
x <sub>1</sub>			x <sub>2</sub>			x <sub>3</sub>		
exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE
0,3400	0,4445	0,3534	0,0159	0,0149	0,0164	0,6441	0,5406	0,6302
0,2860	0,4655	0,3591	0,0560	0,0470	0,0528	0,6580	0,4875	0,5881
0,3430	0,4872	0,3648	0,0856	0,0745	0,0848	0,5714	0,4383	0,5504
0,2580	0,4986	0,3679	0,1107	0,0869	0,1005	0,6313	0,4145	0,5316
0,3520	-	0,3796	0,1542	-	0,1511	0,4938	-	0,4693
0,3800	-	0,3985	0,2137	-	0,2123	0,4063	-	0,3892
0,3660	-	0,4169	0,2757	-	0,2549	0,3583	-	0,3282
0,4720	-	0,4399	0,2866	-	0,2926	0,2414	-	0,2675

**Πίνακας 5.9:** Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας υδατικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 25°C

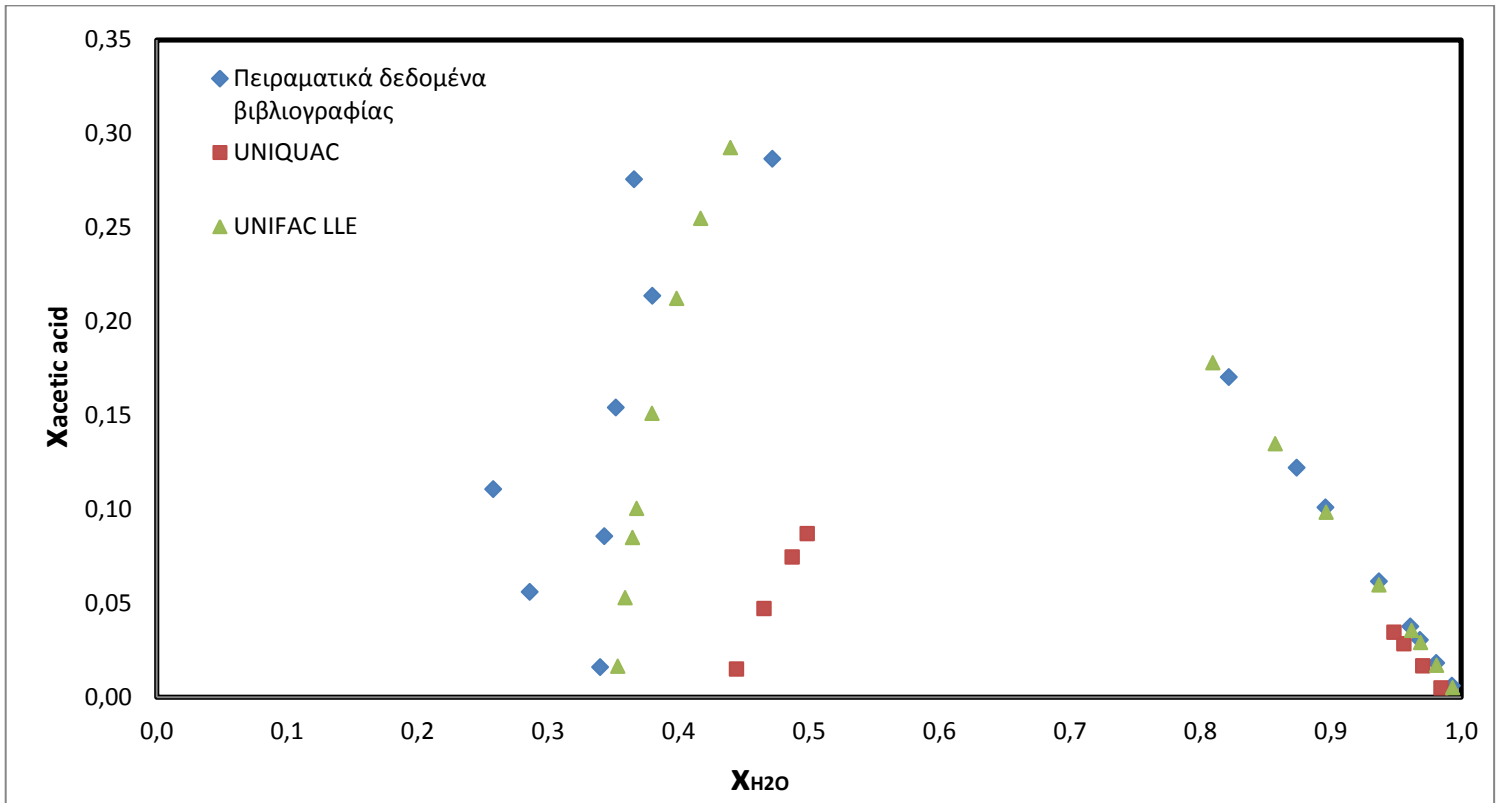
Water Rich Phase								
x <sub>1</sub>			x <sub>2</sub>			x <sub>3</sub>		
exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE
0,9930	0,9845	0,9934	0,0060	0,0048	0,0049	0,0010	0,0107	0,0017
0,9810	0,9706	0,9811	0,0181	0,0165	0,0169	0,0009	0,0129	0,0020
0,9683	0,9562	0,9688	0,0303	0,0283	0,0289	0,0014	0,0155	0,0023
0,9610	0,9486	0,9621	0,0376	0,0344	0,0354	0,0014	0,0170	0,0025
0,9370	-	0,9370	0,0615	-	0,0596	0,0015	-	0,0034
0,8960	-	0,8964	0,1010	-	0,0984	0,0030	-	0,0052
0,8740	-	0,8574	0,1221	-	0,1348	0,0039	-	0,0078
0,8220	-	0,8096	0,1704	-	0,1780	0,0076	-	0,0124

**Πίνακας 5.10:** Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας οργανικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C

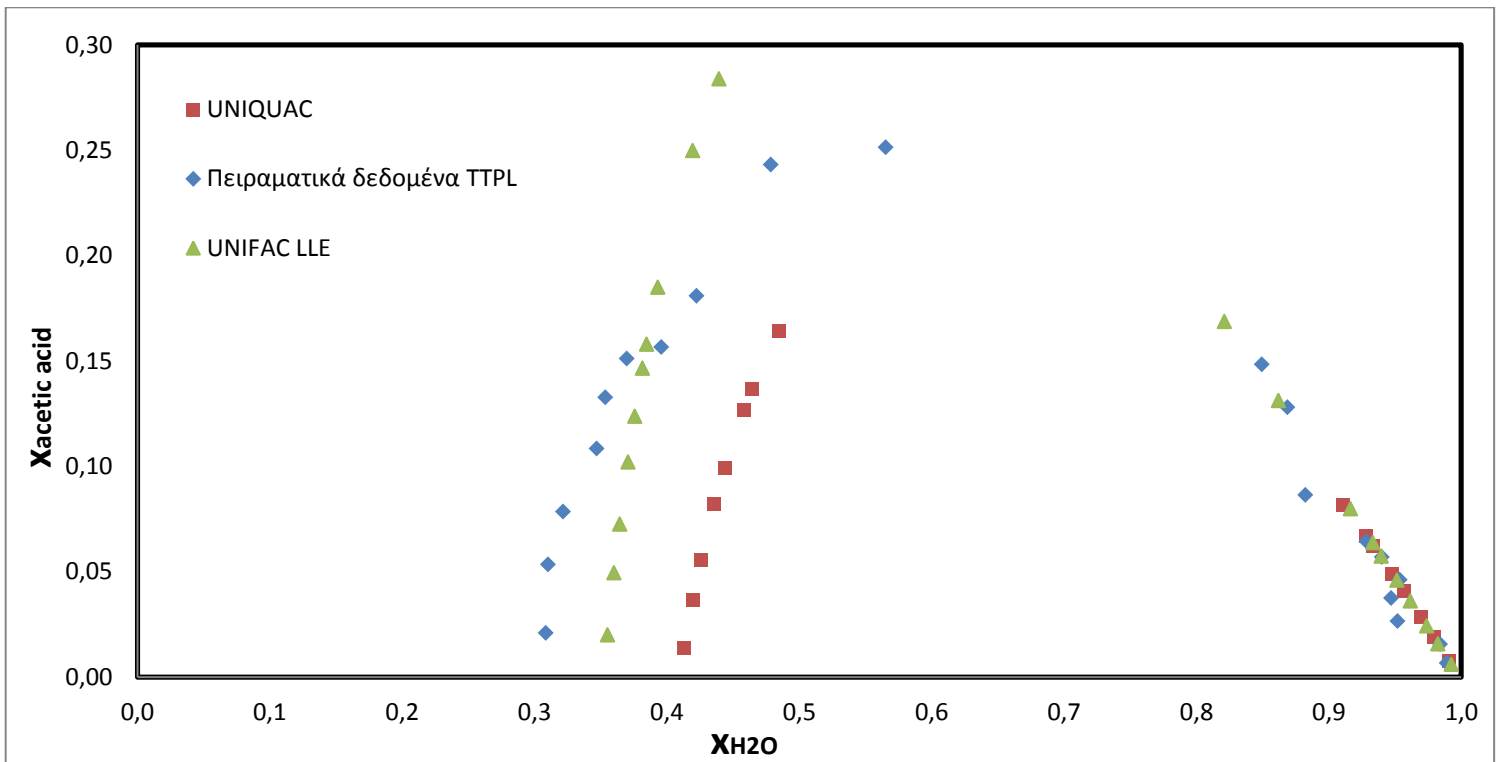
Organic Rich Phase								
x <sub>1</sub>			x <sub>2</sub>			x <sub>3</sub>		
exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE
0,3084	0,4130	0,3550	0,0210	0,0140	0,0201	0,6706	0,5730	0,6249
0,3101	0,4194	0,3600	0,0534	0,0365	0,0495	0,6365	0,5441	0,5905
0,3214	0,4257	0,3644	0,0785	0,0557	0,0726	0,6001	0,5186	0,5630
0,3469	0,4358	0,3706	0,1085	0,0820	0,1020	0,5446	0,4822	0,5274
0,3534	0,4435	0,3757	0,1327	0,0993	0,1238	0,5139	0,4572	0,5005
0,3696	0,4581	0,3815	0,1511	0,1268	0,1465	0,4793	0,4151	0,4720
0,3957	0,4644	0,3847	0,1565	0,1368	0,1580	0,4478	0,3988	0,4573
0,4223	0,4850	0,3930	0,1809	0,1643	0,1849	0,3968	0,3507	0,4221
0,4785	-	0,4193	0,2432	-	0,2499	0,2783	-	0,3308
0,5652	-	0,4393	0,2513	-	0,2839	0,1835	-	0,2768

**Πίνακας 5.11:** Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας υδατικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη στους 10°C

Water Rich Phase								
x <sub>1</sub>			x <sub>2</sub>			x <sub>3</sub>		
exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE	exp. (βιβλ.)	UNI-QUAC	UNIFAC LLE
0,9892	0,9911	0,9925	0,0067	0,0077	0,0060	0,0041	0,0012	0,0015
0,9841	0,9793	0,9825	0,0156	0,0191	0,0158	0,0003	0,0016	0,0017
0,9519	0,9696	0,9739	0,0265	0,0284	0,0242	0,0216	0,0020	0,0019
0,9470	0,9566	0,9616	0,0375	0,0407	0,0362	0,0155	0,0027	0,0022
0,9536	0,9479	0,9515	0,0461	0,0488	0,0460	0,0003	0,0033	0,0025
0,9400	0,9335	0,9397	0,0569	0,0619	0,0574	0,0031	0,0046	0,0029
0,9285	0,9279	0,9332	0,0644	0,0669	0,0637	0,0071	0,0052	0,0031
0,8823	0,9110	0,9163	0,0864	0,0816	0,0799	0,0313	0,0074	0,0038
0,8686	-	0,8620	0,1280	-	0,1312	0,0034	-	0,0068
0,8495	-	0,8210	0,1483	-	0,1687	0,0022	-	0,0103



**Διάγραμμα 5.3:** Ισορροπία φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη για πειραματικά, uniuqac και unifac lle δεδομένα στους 25°C



**Διάγραμμα 5.4:** Ισορροπία φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – 1-εξανόλη για πειραματικά, uniuqac και unifac lle δεδομένα στους 10°C

Η εφαρμογή του μοντέλου UNIQUAC, όπως φαίνεται από τους πίνακες αλλά και από τα παραπάνω διαγράμματα, δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα, ιδιαίτερα στην οργανική φάση. Προφανώς, οι παράμετροι που λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία δεν ανταποκρίνονται στις αλληλεπιδράσεις των μορίων στο συγκεκριμένο τριαδικό μίγμα, για αυτό και η αναξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Αντίθετα, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης UNIFAC LLE συμβαδίζουν με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, αν και στην οργανική φάση το μοντέλο UNIFAC προβλέπει μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του νερού στην 1-εξανόλη.

#### 5.4 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE έγινε με χρήση του μοντέλου UNIFAC LLE. Το μοντέλο UNIQUAC δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί, καθώς δεν υπήρχαν στη βιβλιογραφία οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των συγκεκριμένων συστατικών σε αυτό το τριαδικό μίγμα. Στο κεφάλαιο 3.4 παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων του συγκεκριμένου τριαδικού μίγματος στους 25°C, όπου ήταν φανερή η αδυναμία προσδιορισμού του νερού στην υδατική φάση. Συγκεκριμένα, στις απευθείας μετρήσεις του νερού στη συσκευή τιτλοδότησης Karl – Fisher, τα αποτελέσματα ήταν συνήθως πάνω από 100 % w/w σε νερό. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο UNIFAC LLE ώστε να ελεγχθεί η επίδραση των προσμίξεων που υπήρχαν στο MTBE, το οποίο προμηθευτήκαμε από τα Ελληνικά Πετρέλαια και ήταν καθαρότητας 95,5 % w/w, με βασική πρόσμιξη να είναι το ισοπεντάνιο. Μία τέτοια ένωση θεωρητικά μειώνει τη διαλυτότητα του νερού στο MTBE, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα του νερού στην υδατική φάση να φτάνει οριακές τιμές. Για το λόγο αυτό έγινε πρόρρηση της ισορροπίας του τετραδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE – ισοπεντάνιο στους 25°C, ώστε να διαπιστωθεί αν όντως το νερό στην υδατική φάση, υπό την επίδραση του ισοπεντανίου, φτάνει τόσο οριακές τιμές ώστε να προκύπτουν αυτά τα αποτελέσματα στην τιτλοδότηση Karl – Fisher.

Όσο αφορά στις χαρακτηριστικές ομάδες που απαρτίζουν κάθε συστατικό, ως γνωστόν, το νερό έχει μία ( $H_2O$ ) και το οξικό οξύ δύο ( $CH_3$ ,  $COOH$ ). Το MTBE διαθέτει τις εξής τρεις ομάδες:  $CH_3$ , C και  $CH_3O$ , ενώ το ισοπεντάνιο τις:  $CH_3$ ,  $CH_2$  και CH. Οι παράμετροι όγκου, επιφάνειας και αλληλεπίδρασης των παραπάνω 7 διαφορετικών ομάδων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες. (3),(4)

Πίνακας 5.12: Παράμετροι όγκου,  $R_i$ , και επιφάνειας,  $Q_i$

UNIFAC LLE		
Ομάδα	$R_i$	$Q_i$
H <sub>2</sub> O	0.9200	1.4000
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.8480
COOH	1.3013	1.2240
C	0.2195	0.0000
CH <sub>3</sub> O	1.1450	1.0880
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.5400
CH	0.4469	0.2280

Πίνακας 5.13: Παράμετροι αλληλεπίδρασης ομάδων για το μοντέλο UNIFAC LLE

UNIFAC LLE model							
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	COOH	C	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub>	CH
H <sub>2</sub> O	0	342.3999	-465.7	342.3999	64.42	342.3999	342.3999
CH <sub>3</sub>	1300	0	139.4	0	662.1001	0	0
COOH	652.3	1744	0	1744	-96.62	1744	1744
C	1300	0	139.4	0	662.1001	0	0
CH <sub>3</sub> O	212.8	1571	1402	1571	0	1571	1571
CH <sub>2</sub>	1300	0	139.4	0	662.1001	0	0
CH	1300	0	139.4	0	662.1001	0	0

Πίνακας 5.14: Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας οργανικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C

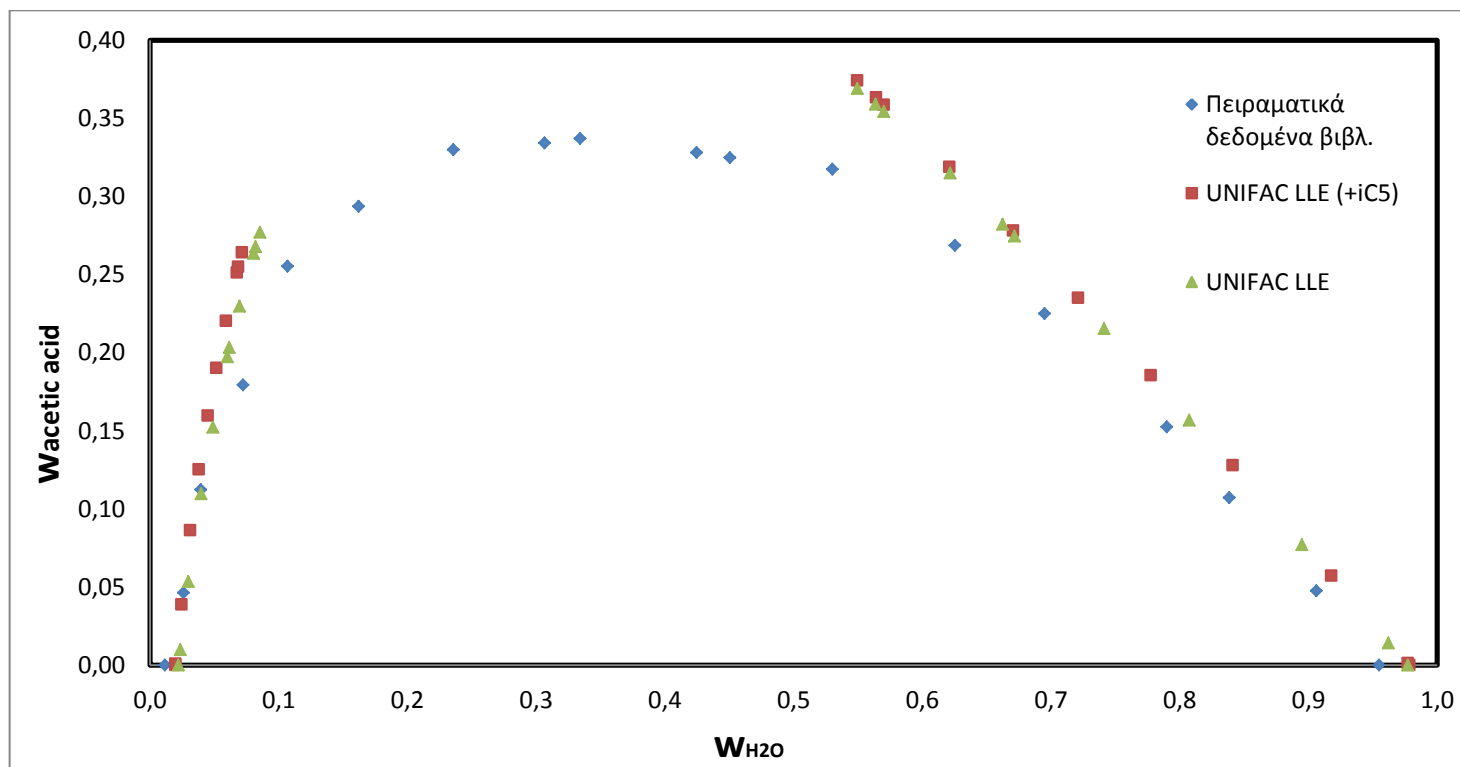
Organic Rich Phase					
w <sub>1</sub>		w <sub>2</sub>		w <sub>3</sub>	
UNIFAC LLE χωρίς iC5	UNIFAC LLE με iC5	UNIFAC LLE χωρίς iC5	UNIFAC LLE με iC5	UNIFAC LLE χωρίς iC5	UNIFAC LLE με iC5
0,0221	0,0197	0,0000	0,0000	0,9779	0,9803
0,0234	0,0198	0,0099	0,0008	0,9667	0,9794
0,02973	0,0244	0,05354	0,0387	0,91673	0,9369
0,0397	0,0313	0,1098	0,0863	0,8505	0,8824
0,0487	0,03794	0,1523	0,12524	0,7990	0,83682
0,0616	0,0449	0,2033	0,1597	0,7351	0,7954
0,0600	0,0516	0,1974	0,1902	0,7426	0,7582
0,0694	0,0590	0,2297	0,2204	0,7009	0,7206
0,0805	0,0675	0,2636	0,2513	0,6559	0,6812
0,0820	0,0685	0,2679	0,2550	0,6501	0,6765
0,0853	0,0715	0,2771	0,2641	0,6376	0,6644



**Πίνακας 5.15:** Μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας υδατικής φάσης στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE στους 25°C

Water Rich Phase					
w <sub>1</sub>		w <sub>2</sub>		w <sub>3</sub>	
UNIFAC LLE χωρίς iC5	UNIFAC LLE με iC5	UNIFAC LLE χωρίς iC5	UNIFAC LLE με iC5	UNIFAC LLE χωρίς iC5	UNIFAC LLE με iC5
0,9773	0,9785	0,0000	0,0000	0,0227	0,0215
0,9622	0,9772	0,0142	0,0012	0,0236	0,0216
0,8949	0,9178	0,0770	0,0571	0,0281	0,0251
0,8074	0,8413	0,1568	0,1279	0,0358	0,0308
0,7413	0,7776	0,2153	0,1855	0,0434	0,0369
0,6624	0,7212	0,2821	0,2351	0,0555	0,0437
0,6715	0,6707	0,2746	0,2781	0,0539	0,0512
0,6216	0,6212	0,3150	0,3189	0,0634	0,0599
0,5700	0,57022	0,3544	0,35864	0,0756	0,07114
0,5636	0,5643	0,3591	0,3633	0,0773	0,0724
0,5496	0,5496	0,3692	0,3742	0,0812	0,0762

Στο παρακάτω διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του τριαδικού μίγματος νερό – οξικό οξύ – MTBE παρουσιάζονται συγκριτικά τα δεδομένα ισορροπίας από τη βιβλιογραφία και την εφαρμογή του μοντέλου UNIFAC LLE με και χωρίς προσμίξεις στο MTBE.



**Διάγραμμα 5.5:** Ισορροπία φάσεων στο τριαδικό μίγμα νερό – οξικό οξύ – MTBE για πειραματικά και unifac lle δεδομένα στους 25°C

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες αλλά και από το διάγραμμα ισορροπίας 5.5, η ύπαρξη προσμίξεων σε ποσοστό 4,5 % w/w στο MTBE όντως αυξάνουν την περιεκτικότητα του νερού στην υδατική φάση, αλλά οι διαφορές είναι της τάξης του 1,4 % κατά μέσο όρο. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η αδυναμία μέτρησης του νερού στην υδατική φάση με τιτλοδότηση Karl – Fisher δεν οφείλεται στις προσμίξεις του διαλύτη. Επίσης, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης συνάδουν με τα πειραματικά δεδομένα. Οι αποκλίσεις που υπάρχουν γίνονται κυρίως αισθητές στην υδατική φάση, όπου το μοντέλο προβλέπει μικρότερη διαλυτότητα του MTBE στο νερό σε σχέση με αυτή που υποδεικνύουν τα πειραματικά δεδομένα.

## **Βιβλιογραφία**

- 1. Dimitrios P. Tassios.** *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής.* Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2001.
- 2. Mohamed A. Fahim, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Inas M. Al-Nashef.** *J. Chem. Eng. Data*, 1997, Vol. 42. 183-186.
- 3. Magnussen, Thomas.** *Phase Equilibria and Separation Processes, MAN 8101a, The UNIFAC Library.* IVC-SEP, Danmarks Tekniske Universitet, 1981.
- 4. Xiangyang Miao, Hongxun Zhang, Tiangui Wang, Menglin He.** *J. Chem. Eng. Data*, 2007, Vol. 52. 789-793.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

# *Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προτάσεις*

Στο παρόν και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν συνολικά από την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, αλλά και ορισμένες προτάσεις για ενδεχόμενα επόμενα βήματα που μπορούν να πραγματοποιηθούν με στόχο την περαιτέρω διερεύνηση του αντικειμένου της εργασίας.

## 6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού των εξής τριών τριαδικών μιγμάτων: νερό-οξικό οξύ-1-εξανόλη, νερό-οξικό οξύ-MTBE, νερό-οξικό οξύ-[Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για την ικανότητα των δύο οργανικών διαλυτών (1-εξανόλη, MTBE) και του ιοντικού υγρού ([Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) να εκχυλίσουν το οξικό οξύ από το νερό. Εκτός από τα πειράματα που έλαβαν χώρα, πραγματοποιήθηκε και μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας για τα πρώτα δύο τριαδικά διαλύματα με τα μοντέλα UNIQUAC και UNIFAC LLE. Ακόμη, έγινε αξιολόγηση των τριών διαλυτών μέσω ενός απλοποιημένου σχεδιασμού μιας στήλης υγρής εκχύλισης για την επίτευξη μιας δεδομένης ανάκτησης οξικού οξέος από το υδατικό διάλυμα. Τέλος, εκτός από τα τριαδικά μίγματα εξετάστηκε και η ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού του δυαδικού μίγματος νερό-1-εξανόλη σε ένα εύρος θερμοκρασιών, ώστε να επιβεβαιωθεί η πειραματική διαδικασία.

Τα πειράματα ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-1-εξανόλη διεξάχθηκαν στις θερμοκρασίες 10 και 25°C. Από τα αποτελέσματα και στις δύο θερμοκρασίες προκύπτει ότι η διαλυτότητα της εξανόλης στο νερό είναι αρκετά μικρή, αλλά δεν ισχύει το ίδιο και για τη διαλυτότητα του νερού στη φάση της 1-εξανόλης. Επίσης, η μείωση της θερμοκρασίας δεν επιφέρει κάποια αισθητή μείωση στην αναμιξιμότητα των δύο φάσεων. Τέλος, το οξικό οξύ κατανέμεται και στις δύο περιπτώσεις σχεδόν εξίσου στις δύο υγρές φάσεις στην ισορροπία, παρουσιάζοντας μόνο μία ελαφρώς μεγαλύτερη περιεκτικότητα στην υδατική. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί τη μεταφορά μάζας του οξικού οξέος προς τη φάση της 1-εξανόλης, αλλά και πάλι η περιεκτικότητα του οξέος στην υδατική φάση παραμένει μεγαλύτερη από αυτή στην οργανική, οδηγώντας και στις δύο θερμοκρασίες σε συντελεστές κατανομής μικρότερους της μονάδας.

Τα πειράματα ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-MTBE διεξάχθηκαν σε θερμοκρασία 25°C. Τα πειράματα έδωσαν αναξίοπιστα αποτελέσματα στην υδατική φάση, αλλά σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας συμπεραίνεται αρχικά ότι το MTBE και το νερό είναι δύο αρκετά μη αναμίξιμα συστατικά με πολύ χαμηλές αμοιβαίες διαλυτότητες. Επίσης, το οξικό οξύ κατανέμεται περισσότερο στην οργανική παρά στην υδατική φάση, βάσει των πειραματικών δεδομένων της βιβλιογραφίας. Η τάση αυτή, ωστόσο, δεν επιβεβαιώθηκε από τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα, οδηγώντας σε συντελεστές κατανομής μικρότερους της μονάδας, σε αντίθεση με εκείνους της βιβλιογραφίας. Παρόλα αυτά, ένα βέβαιο συμπέρασμα που προκύπτει από τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα, είναι ότι η προσφυγή του οξικού οξέος στην οργανική φάση ευνοείται με τη χρήση του MTBE σε σχέση με της 1-εξανόλης.

Τα πειράματα ισορροπίας φάσεων υγρού-υγρού του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-[Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> διεξάχθηκαν επίσης σε θερμοκρασία 25°C. Από τα πειραματικά αποτελέσματα συμπεραίνεται αρχικά ότι η ξήρανση υπό κενό των δειγμάτων της οργανικής φάσης μάλλον δεν είναι η πιο κατάλληλη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ιοντικού υγρού στο δείγμα, αφού το νερό δυσκολεύεται να εξατμιστεί από τη φάση του ιοντικού υγρού, οδηγώντας έτσι σε αναξιόπιστες και εξαιρετικά χρονοβόρες μετρήσεις. Τα αποτελέσματα οδηγούν επίσης στο συμπέρασμα ότι το ιοντικό υγρό έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό, αλλά δεν συμβαίνει και το αντίστροφο. Τέλος, προκύπτει ότι το [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> αδυνατεί να εκχυλίσει ικανοποιητικά το οξικό οξύ από το νερό, οδηγώντας σε πολύ χαμηλούς συντελεστές κατανομής οξικού οξέος και μικρό βαθμό διαχωρισμού.

Από τη μοντελοποίηση των δεδομένων ισορροπίας προκύπτει το συμπέρασμα ότι το μοντέλο UNIFAC LLE εφαρμόζεται με επιτυχία στα παραπάνω συστήματα, αφού τα αποτελέσματα συνάδουν με τις πειραματικές μετρήσεις. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος νερό-οξικό οξύ-MTBE, όπου έγινε πρόρρηση της επίδρασης των προσμίξεων του MTBE που προμηθευτήκαμε, εφαρμόζοντας τη UNIFAC LLE, συμπεραίνεται ότι οι υπάρχουσες σε ποσοστό 4,5% w/w προσμίξεις μειώνουν την αναμιξιμότητα των δύο φάσεων, αλλά όχι αισθητά σε σχέση με το καθαρό MTBE. Τέλος, η εφαρμογή του μοντέλου UNIQUAC δεν έδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα, γεγονός οφειλόμενο στις προβληματικές βιβλιογραφικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης των μορίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Εν κατακλείδι, η αξιολόγηση των διαλυτών 1-εξανόλη, MTBE και [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, μέσω του απλοποιημένου σχεδιασμού στήλης υγρής εκχύλισης, οδήγησε στα συμπεράσματα που προμηνύονταν από την ανάλυση των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων των αντίστοιχων τριαδικών μιγμάτων. Δηλαδή, για την επίτευξη της μείωσης της περιεκτικότητας του οξικού οξέος από 20% w/w στην τροφοδοσία σε 2% w/w στο υπόλειμμα με αναλογία μάζας τροφοδοσίας προς διαλύτη στην είσοδο της στήλης περίπου 6,7:10, το MTBE απαιτεί μία λιγότερη θεωρητική βαθμίδα σε σχέση με την 1-εξανόλη, ενώ το ιοντικό υγρό [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> αδυνατεί να πραγματοποιήσει το διαχωρισμό. Υπολογίστηκε ότι για να γίνει εφικτή μία τέτοια ανάκτηση με χρήση του [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, θα πρέπει η αναλογία μάζας τροφοδοσίας προς διαλύτη να αναδιαμορφωθεί σε 2:10, δηλαδή να αυξηθεί εμφανώς η παροχή του διαλύτη στη στήλη. Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση, το [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> απαιτεί περίπου 3,5 θεωρητικά στάδια για την επίτευξη του στόχου, τη στιγμή που η 1-εξανόλη και το MTBE απαιτούν περίπου 1,5 θεωρητική βαθμίδα. Άρα, φτάνουμε στο τελικό συμπέρασμα ότι το ιοντικό υγρό κρίνεται προφανώς ακατάλληλος διαλύτης για την ανάκτηση οξικού οξέος από υδατικό διάλυμα, ενώ ανάμεσα στην 1-εξανόλη και το MTBE, από τη στιγμή που δεν εμφανίζεται μεγάλη διαφορά στις απαιτούμενες θεωρητικές βαθμίδες, πρέπει να συγκριθούν οι δύο διαλύτες ως προς το κόστος απόκτησής τους, την ευκολία ανάκτησής τους και τη διαθεσιμότητά τους στο εμπόριο. Σύμφωνα με την ηλεκτρονική σελίδα της εταιρίας Sigma-Aldrich στις 19 Φεβρουαρίου 2015, το MTBE

καθαρότητας μεγαλύτερης του 99% διατίθεται στα 58 €/L, ενώ η 1-εξανόλη ίδιας καθαρότητας στα 187 €/L. Ακόμη, το MTBE ως παράγωγο του πετρελαίου, είναι διαθέσιμο στην αγορά και σε μικρότερες καθαρότητες με ακόμα πιο μειωμένη τιμή. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι το MTBE θα προτιμηθεί σαν διαλύτης έναντι της 1-εξανόλης για την ανάκτηση του οξικού οξέος από υδατικά διαλύματα, καθώς υπερτερεί σε όλους τους τομείς.

## 6.2 Μελλοντικές προτάσεις

Τα μελλοντικά βήματα που μπορούν να γίνουν σχετικά με την αποδοτική ανάκτηση οξικού οξέος και γενικότερα πτητικών λιπαρών οξέων από υδατικά διαλύματα, αφορούν κυρίως την περαιτέρω διερεύνηση του πεδίου των ιοντικών υγρών. Αφορμώμενοι από τις ξεχωριστές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, θα πρέπει να γίνουν περαιτέρω προσπάθειες για την εδραίωση τους ως διαλύτες στις βιομηχανικές διεργασίες, στρέφοντας την προσοχή και τις έρευνες κυρίως στην εύρεση κατάλληλων κατιόντων και ανιόντων. Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να κατανοηθεί βαθύτερα πώς αυτά επηρεάζουν τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των τελικών ιοντικών υγρών, ώστε να υπάρχει μία σαφή εικόνα του εύρους των επιλογών στην εκάστοτε διεργασία.

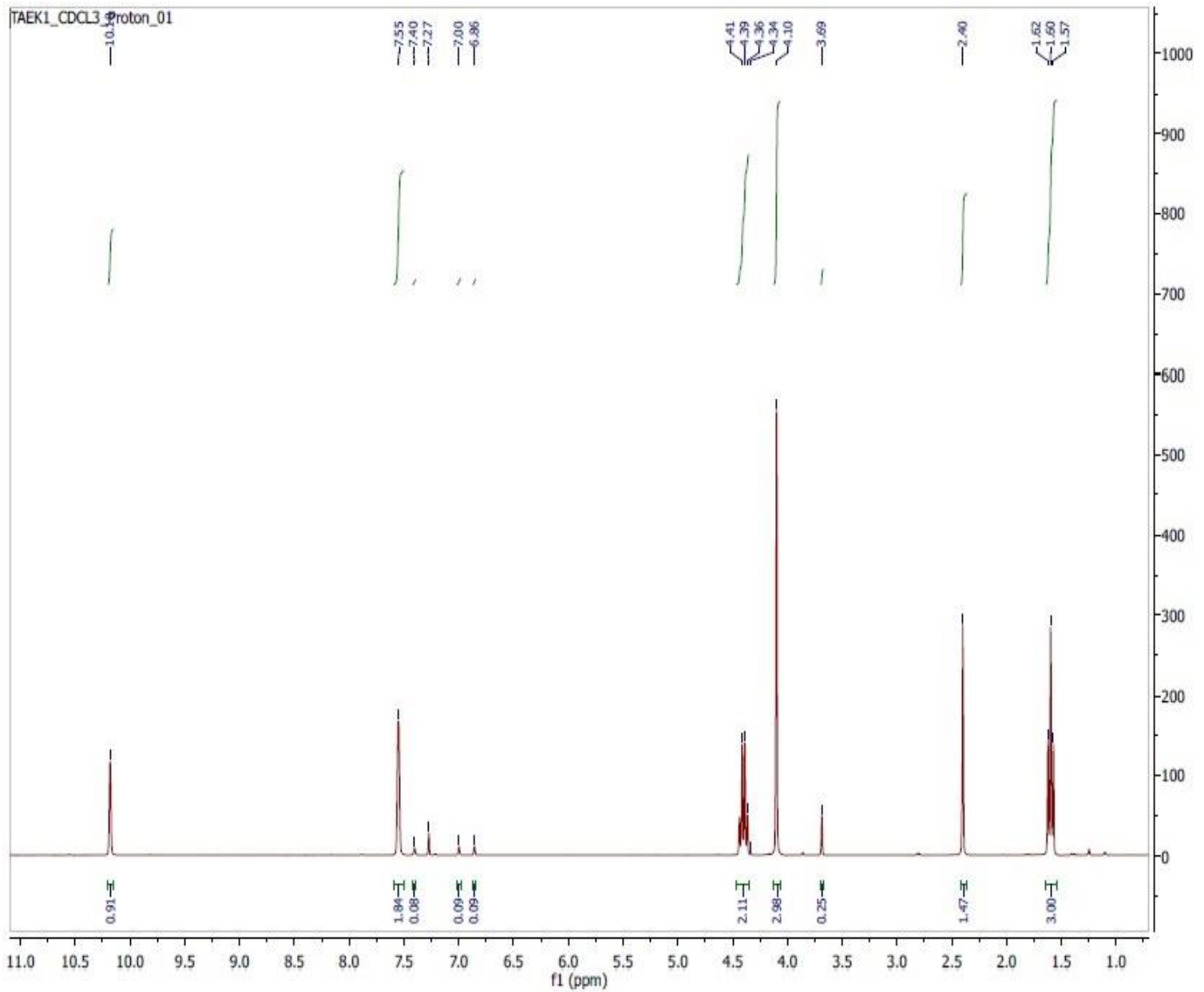
Ειδικότερα στο θέμα της ανάκτησης πτητικών λιπαρών οξέων από υδατικά διαλύματα, θα πρέπει να αναζητηθούν και να εξεταστούν πιο υδρόφοβα κατιόντα και ανιόντα από αυτά με βάση το ιμιδαζόλιο και τα  $\text{TF}_2\text{N}^-$  αντίστοιχα. Δύο καλές επιλογές για την έναρξη μιας νέας σειράς πειραμάτων, είναι τα τεταρτοταγή κατιόντα με βάση το φωσφόριο ( $\text{PR}_4^+$ ) και τα ανιόντα αμινοξέων ή τα θειικά ανιόντα ( $\text{RSO}_3^-$ ), τα οποία παρουσιάζουν αυξημένη υδροφοβικότητα και τα πρώτα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία για την ανάκτηση οξέων με τη χρήση τους είναι ελπιδοφόρα.

Σε τελική φάση και ύστερα από τη δοκιμή διαφόρων διαλυτών, θα πρέπει η διαδικασία να πραγματοποιηθεί και σε πιλοτική βιομηχανική μονάδα υγρής εκχύλισης, χρησιμοποιώντας τον επικρατέστερο διαλύτη, ώστε να αξιολογηθεί η οικονομική, ενεργειακή και οικολογική βιωσιμότητα της διεργασίας και σε βιομηχανικό επίπεδο.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

## Φάσματα $^1\text{H}$ NMR

### 1. [Emim] $^+$ [Br] $^-$

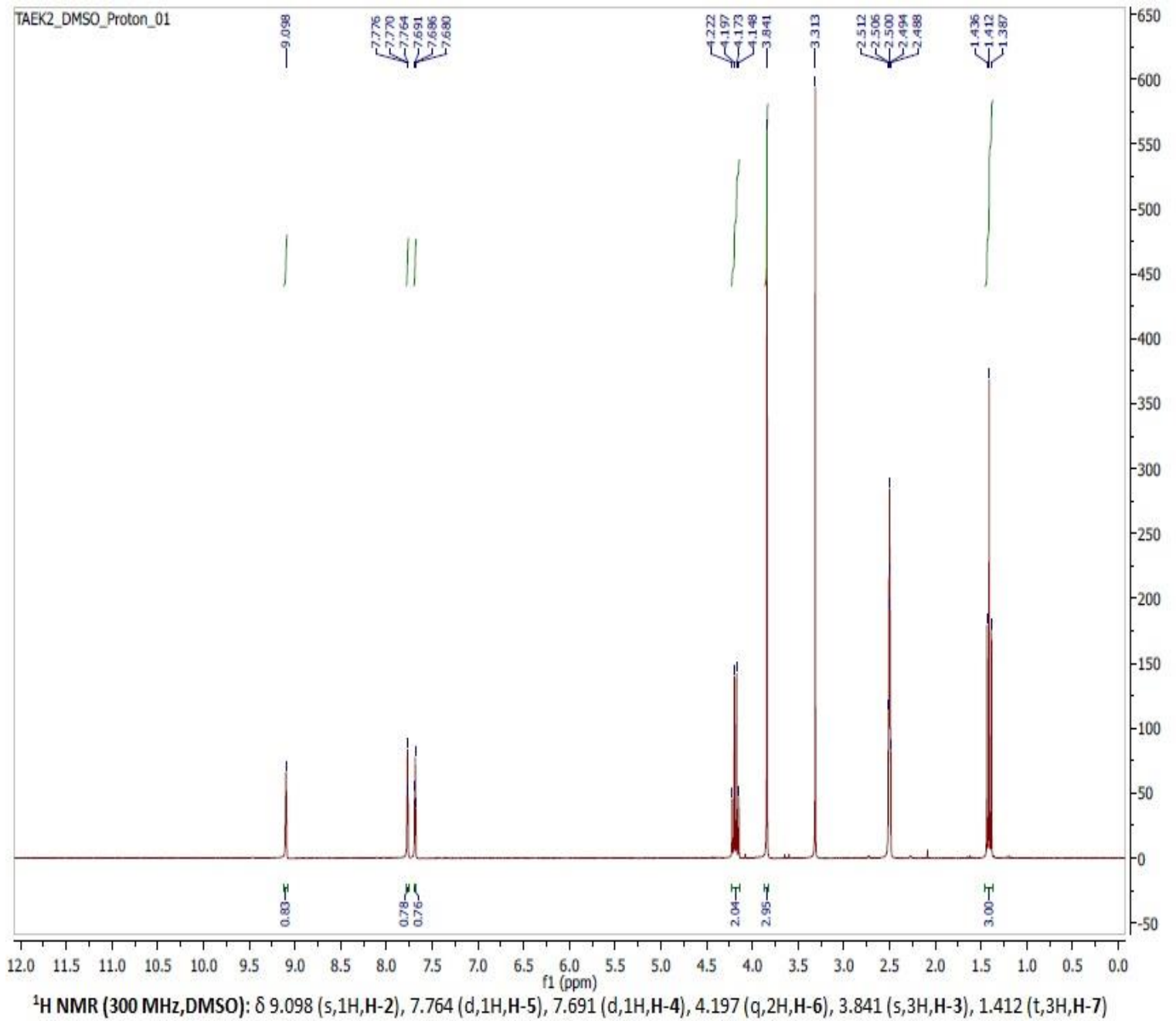


$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.18 (s, 1H, H-2), 7.55 (d, 2H, H-4,5), 4.39 (q, 2H, H-6), 4.10 (s, 3H, H-3), 1.60 (t, 3H, H-7)

Σχήμα Π-Α.1: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του ιοντικού υγρού [Emim] $^+$ [Br] $^-$



## 2. [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>



Σχήμα Π-Α.2: Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του ιοντικού υγρού [Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Στο παράρτημα Β παρατίθενται οι προστιθέμενες μάζες σε γραμμάρια των τριών συστατικών των τριαδικών μιγμάτων στη συσκευή διαχωρισμού υγρού-υγρού. Η σειρά με την οποία παρουσιάζονται σε κάθε πίνακα είναι ανάλογη με τη σειρά παρουσίασης των πειραματικών δεδομένων των αντίστοιχων τριαδικών μιγμάτων του κεφαλαίου 3.

**Πίνακας Π-Β.1.** Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό - οξικό οξύ-1-εξανόλη στους 10°C

Πείραμα	$m_{H_2O}$ (g)	$m_{acetic\ acid}$ (g)	$m_{1-Hexanol}$ (g)
1	25,0067	0,9124	23,8627
2	35,0000	3,2420	31,7570
3	20,2208	2,8146	17,3486
4	20,0822	4,0603	15,9461
5	24,9925	5,2066	9,8192
6	30,0000	10,5282	29,2631
7	35,0000	11,7929	23,2065
8	35,0000	14,3507	20,6499
9	35,0304	21,6517	13,1726
10	20,3635	24,1341	25,7313

**Πίνακας Π-Β.2.** Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό - οξικό οξύ-1-εξανόλη στους 25°C

Πείραμα	$m_{H_2O}$ (g)	$m_{acetic\ acid}$ (g)	$m_{1-Hexanol}$ (g)
1	49	1,2332	19,7693
2	35	3,5685	31,4363
3	35	5,8737	29,1263

**Πίνακας Π-Β.3.** Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό - οξικό οξύ - ΜΤΒΕ στους 25°C

Πείραμα	$m_{H_2O}$ (g)	$m_{acetic\ acid}$ (g)	$m_{MTBE}$ (g)
1	22,5	4,93	17,57
2	22,5	2,1221	18,59
3	22,5	7,35	15,15
4	18	9	18

**Πίνακας Π-Β.4.** Μάζες συστατικών του τριαδικού μίγματος νερό - οξικό οξύ -[Emim]<sup>+</sup>[TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> στους 25°C

Πείραμα	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (g)	m <sub>acetic acid</sub> (g)	m <sub>IL</sub> (g)
1	5,51	0,24	5,6200
2	5,54	0,43	5,4700
3	5,02	0,71	5,5400
4	4,30	1,14	5,6788
5	4,25	1,69	5,2800
6	3,02	1,56	6,8604