



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

Διπλωματική Εργασία

Πειραματικές Μετρήσεις και Θερμοδυναμική
Μοντελοποίηση της Χρήσης Ιοντικών Υγρών για το
Διαχωρισμό του Αζεοτροπικού Μίγματος
2-προπανόλη/Νερό

Δήμου Άννα – Ελπίδα

Επιβλέπων Βουτσάς Επαμεινώνδας
Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και πραγματεύεται τη χρήση ιοντικών υγρών για τον διαχωρισμό αζεοτροπικού μίγματος. Έλαβαν χώρα πειραματικές μετρήσεις αλλά και θερμοδυναμική μοντελοποίηση του συστήματος.

Κατά τη διάρκεια της πολύμηνης εργασίας μου στο εργαστήριο αυτό, καταλυτική ήταν η συμβολή ορισμένων ανθρώπων και νιώθω την ανάγκη να τους εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, τον Αναπληρωτή Καθηγητή, κ. Βουτσά Επαμεινώνδα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση του θέματος, τις συμβουλές και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης, ιδίως βέβαια για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που υπέδειξε με τη συνεχή επίβλεψη και αμέριστη βοήθειά του. Η προσφορά των επιστημονικών του γνώσεων και η στήριξη κατά την πορεία μου στο εργαστήριο ήταν πολύτιμη.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής:

Τον Καθηγητή κ. Μαγουλά Κωνσταντίνο, όχι μόνο για την τιμή που μου έκανε διαβάζοντας την διπλωματική μου εργασία και συμμετέχοντας στην τριμελή εξεταστική επιτροπή, αλλά κυρίως για τις εύστοχες παρατηρήσεις του και την καθημερινή του ενθάρρυνση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μου.

Τον Καθηγητή κ. Λυμπεράτο Γεράσιμο για τον χρόνο που διέθεσε κατά την ανάγνωση της εργασίας μου καθώς επίσης και για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστίες οφείλω να απευθύνω στην υποψήφια Διδάκτορα Μπόλη Ελένη για τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθειά της όλους αυτούς του μήνες καθώς επίσης και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το πολύ ζεστό και αρμονικό κλίμα που δημιούργησαν. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τα μέλη του εργαστηρίου της Οργανικής Χημείας για την βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την καθημερινή τους εμπύχωση και βοήθεια στα πέντε χρόνια σπουδών. Ιδιαίτέρως ευγνώμων είμαι προς τους γονείς μου Χρήστο Δήμο και Σοφία Σπανού καθώς επίσης και στην αδελφή μου Θεοδώρα Δήμου, για τη στήριξή τους σε κάθε νέο εγχείρημα στη ζωή μου, για την εμπιστοσύνη και αγάπη που μου προσφέρουν.

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

Δήμου Άννα- Ελπίδα

Περίληψη

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μία νέα κατηγορία διαλυτών ικανά να αντικαταστήσουν τους κοινούς οργανικούς διαλύτες προσφέροντας μια πληθώρα από πλεονεκτήματα, όπως τη χαμηλή τάση ατμών, την υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και τη μη ευφλεκτότητα. Αποτελούνται από ένα ασύμμετρο οργανικό κατιόν και από ένα μικρότερο ανόργανο ή οργανικό ανιόν.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η εξέταση της ικανότητας χρήσης των ιοντικών υγρών, φορμικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2HEAF), οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2HEAA) και βουτυρικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2HEAB), ως συνδιαλύτες στον διαχωρισμό του αζεοτροπικού του μίγματος 2-προπανάλη/νερό, με εφαρμογή στη διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων τόσο του δυαδικού μίγματος 2-προπανάλη/νερό όσο και των τριαδικών μιγμάτων 2-προπανάλη/νερό/ιοντικό υγρό. Μελετήθηκε η επίδραση του ανιόντος και της συγκέντρωσης του ιοντικού υγρού, στην ισορροπία των φάσεων του συστήματος. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε ιοντικό υγρό στο αρχικό μίγμα 2-προπανάλη/νερό: 10%, 15%, 20 % w/w.

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας έγινε επίσης θερμοδυναμική μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων με τα μοντέλα τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL. Τέλος, με τη βοήθεια των μοντέλων που αναπτύχθηκαν, υπολογίστηκαν οι ελάχιστες συγκεντρώσεις ιοντικών υγρών που απαιτούνται για τη διάσπαση του αζεότροπου.

Με την προσθήκη των ιοντικών υγρών στο μίγμα, όπου αλληλοεπιδρούσαν εκλεκτικά με το νερό, εμπλουτίζονταν η ατμώδης φάση με το συστατικό 2-προπανάλη και συνεπώς αυξάνονταν η σχετική πτητικότητα του συστήματος. Ως εκ τούτου, μετατοπίζονταν το αζεοτροπικό σημείο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 2-προπανάλης. Από τις πειραματικές μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι το ιοντικό υγρό 2HEAF είναι ο καλύτερος συνδιαλύτης, ακολουθεί το 2HEAA και τέλος το 2HEAB. Έτσι η αύξηση του μεγέθους του ανιόντος επιδρά αρνητικά στο διαχωρισμό, συγκεκριμένα όσο μικρότερο το ανιόν του ιοντικού υγρού τόσο ευκολότερος ο διαχωρισμός του μίγματος. Όσον αφορά τη συγκέντρωση των ιοντικών στο αρχικό μίγμα σημειώθηκε ότι αυξανόμενη της συγκέντρωσης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου έως τον πλήρη διαχωρισμό του. Από βιβλιογραφική έρευνα προκύπτει ότι ιοντικά υγρά όπως το [Bmim][Cl], το [Bmim][OAc], το [Emim][OAc], το [Bmim][BF₄], το [Bmim][N(CN)₂] και το [Emim][N(CN)₂] είναι λιγότερο αποτελεσματικά σε σχέση με τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία μιας και απαιτούνται μικρότερες συγκεντρώσεις αυτών για την εξαφάνιση του αζεότροπου.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση του συστήματος με τα μοντέλα τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL, ήταν ιδιαίτερα επιτυχής, δίνοντας μικρά σφάλματα στις θερμοκρασίες σημείου φυσαλίδας και τις συστάσεις της ατμώδους φάσης. Οι

απαιτούμενες ποσότητες ιοντικού υγρού για το διαχωρισμό του αζεότροπου στις συνθήκες του πειράματος, όπως υπολογίστηκαν με το μοντέλο UNIQUAC, είναι: 12.5 % w/w 2HEAF, 13.2 % w/w 2HEAA και 19 % w/w 2HEAB.

Εν κατακλείδι, η χρήση ιοντικών υγρών 2HEAF, 2HEAA και 2HEAB ως συνδιαλύτες για τη διάσπαση του αζεοτρόπου στο μίγμα 2-προπανόλη/νερό ήταν ιδιαίτερα επιτυχής. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των συνδιαλυτών αυτών είναι ότι παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας, όπως έχει βρεθεί από άλλες διπλωματικές εργασίες. Τέλος, η χρήση του 2HEAF ως συνδιαλύτης στο διαχωρισμό της 2-προπανόλης από υδατικά διαλύματα με εκχυλιστική απόσταξη αποτελεί μια ελκυστική πρόταση.

Λέξεις κλειδιά: ιοντικά υγρά, 2-προπανόλη/νερό, αζεότροπο, ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, εκχυλιστική απόσταξη, θερμοδυναμική μοντελοποίηση.

Abstract

Ionic Liquids consist a new class of solvents, able to replace the conventional organic solvents, offering plethora of advantages, such as negligible vapor pressure, high thermal and chemical stability and non-flammability. They consist of an asymmetric cation and a smaller inorganic or organic anion.

The aim of this diploma thesis was to evaluate the ionic liquids 2-hydroxyethyl-ammonium formate (2HEAF), 2-hydroxyethyl-ammonium acetate (2HEAA), 2-hydroxyethyl-ammonium butyrate (2HEAB) for the separation of the 2-propanol/water azeotropic mixture by extractive distillation. For this reason, isobaric vapor-liquid equilibrium measurements of 2-propanol/water and 2-propanol/water/entrainer were performed. Furthermore, the effect of the anion and concentration of the ionic liquids were examined. The ionic liquids 2HEAF, 2HEAA and 2HEAB were synthesized and examined in three different initial concentrations of 10%, 15%, 20 % w/w.

Moreover, the behavior of the system was modeled using the local composition UNIQUAC and NRTL models. Moreover, UNIQUAC and NRTL were used for the calculation of the minimum required concentration of entrainer in order to break the azeotrope.

Experimental results showed that the introduction of ionic liquids in the mixture, which interacted selectively with water, lead to the enrichment of the vapor phase in 2-propanol and to an increase of relative volatility of the 2-propanol/water system. Consequently, the azeotropic point was displaced at higher concentrations of 2-propanol. The experimental data demonstrated that among the ILs studied in this work, 2HEAF is the best candidate for use as entrainer for the azeotropic separation, followed by 2HEAA and 2HEAB. It was shown that the size of the anion affects negatively the separation; the smaller size of the anion the easier separation of the mixture is achieved. As far as the concentration of ionic liquid is concerned, the experimental measurements show that as the concentration increases, better separation was achieved. Based on other research studies about the separation of the mixture 2-propanol/water with ionic liquids, it was found that [Bmim][Cl], [Bmim][OAc], [Emim][OAc], [Bmim][BF₄], [Bmim][N(CN)₂] and [Emim][N(CN)₂], are less effective for the separation of 2-propanol/water mixture as compared to the ILs studied in this diploma thesis.

Thermodynamic modeling of the system with the local composition UNIQUAC and NRTL models was successfully performed resulting in relatively small errors. The minimum required concentration of each entrainer, as calculated with the UNIQUAC model, for the elimination of azeotropic point are: 12.5 % w/w for 2HEAF, 13.2 % w/w for 2HEAA and 19 % w/w for 2HEAB.

In conclusion, the separation of the binary system 2-propanol/water using ionic liquids 2HEAF, 2HEAA and 2HEAB was successfully achieved. An important advantage of these solvents is their high ability to biodegrade, as others studies have

shown. Finally, the ionic liquid 2HEAF was proved to be the best choice as entrainer for the separation of the 2-propanol/water system by extractive distillation.

Keywords: ionic liquids, 2propanol/water, azeotrope, equilibrium phase, extractive distillation, thermodynamic modeling.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	10
Θεωρητικό Μέρος	10
Εισαγωγή	10
Ορισμός	11
Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιοντικών υγρών	12
Τύποι ιοντικών υγρών	17
Εφαρμογές	20
Απορρόφηση αερίων	23
Χρήση στις χρωματογραφικές μεθόδους	23
Ρευστά μεταφοράς θερμότητας	23
Αποθείωση καυσίμων	23
Η συμβολή των ιοντικών υγρών στο βιοντιζελ	24
Χρήση των ιοντικών υγρών ως πρόσθετα λιπαντικών	25
Εφαρμογές στην βιομηχανία	26
Πιθανά μελλοντικά προβλήματα από την εφαρμογή των ιοντικών υγρών	28
Αζεοτροπικό μίγμα 2-προπανόλης/ νερού	30
Διεργασίες διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων	31
Κεφάλαιο 2	35
Πειραματική διαδικασία	35
Σκοπός	35
Περιγραφή Πειραματικών Μεθόδων – Όργανα και Συσκευές	35
Ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού- FISCER LABODEST VLE	35
Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού- αυτόματος τιτλοδότης Titrator	39
Σύνθεση ιοντικών υγρών	42
Αντιδραστήρια	42
Πειραματικά σκεύη	42
Πειραματική διαδικασία	43
Ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός της δομής των ιοντικών υγρών	44
Κεφάλαιο 3	46
Πειραματικές μετρήσεις καθαρού συστατικού 2-προπανόλης και μίγματος 2-προπανόλης/νερού	46
Πειραματικές μετρήσεις θερμοκρασίας βρασμού καθαρής 2-προπανόλης	47
Επεξεργασία των μετρήσεων	47
Μετρήσεις μίγματος 2-προπανόλης/νερού	50
Επεξεργασία των μετρήσεων	50

Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας.....	51
Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα	58
Επίδραση ιοντικών υγρών στην ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού	60
Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας και επεξεργασίας των μετρήσεων	60
Σύγκριση ιοντικών υγρών	62
Κεφάλαιο 4.....	72
Θερμοδυναμική μοντελοποίηση.....	72
Εισαγωγή.....	72
Εκφράσεις τοπικής σύστασης.....	74
Εξίσωση UNIQUAC	74
Αποτελέσματα Μοντελοποίησης.....	77
Παρουσίαση διαγραμμάτων – συζήτηση αποτελεσμάτων	82
.....	84
Εξίσωση NRTL	85
Αποτελέσματα μοντελοποίησης.....	86
Σύγκριση των μοντέλων UNIQUAC και NRTL	94
Υπολογισμός ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού υγρού για τη διάσπαση του αζεότροπου	101
Συμπεράσματα.....	103
Μελλοντική Εργασία.....	105
Βιβλιογραφία	106
Παράρτημα Α.....	113
Παράρτημα Β.....	115
Παράρτημα Γ	118

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό Μέρος

Εισαγωγή

Η ανάγκη ανάπτυξης βιώσιμων χημικών διεργασιών, φιλικών προς το περιβάλλον έστρεψε το ενδιαφέρον των ερευνητών στη μελέτη «πράσινων» διαλυτών. Οι διαλύτες αυτοί σκοπό έχουν να αντικαταστήσουν τους κοινούς οργανικούς διαλύτες οι οποίοι προκαλούν ασύμφορα προβλήματα τόσο ως προς τη χρήση τους αλλά και ως προς τη διαχείριση των τοξικών τους αποβλήτων. Με γνώμονα την εξέταση σημαντικών ιδιοτήτων όπως η μη τοξικότητα, η πτητικότητα και η ευφλεκτότητα, η ικανότητα ανακύκλωσης και ο εν δυνάμει βιοαποικοδομήσιμος χαρακτήρας, ερευνητές μελέτησαν τα ιοντικά υγρά ως εναλλακτικούς «πράσινους» διαλύτες.

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν αμελητέα τάση ατμών σε αντίθεση με τους οργανικούς πτητικούς διαλύτες (Volatile Organic Compounds, VOCs), υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Παράλληλα μπορούν εύκολα να διαχωρίζονται και να ανακτώνται από τη διεργασία και μάλιστα να επαναχρησιμοποιούνται. Ο τρόπος και η ευελιξία σύνθεσης των ιοντικών υγρών προσφέρει το πλεονέκτημα «σχεδιασμού» ιοντικών υγρών με επιθυμητές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές εύκολα τροποποιούνται και συνεπώς τα ιοντικά υγρά μπορούν να προσαρμόζονται στις ανάγκες της εκάστοτε διεργασίας. Ως εκ τούτου, παρουσιάζουν πληθώρα εφαρμογών, όπως ως διαλύτες σε καταλυτικές αντιδράσεις, σε διεργασίες διαχωρισμού, ως ηλεκτρολύτες σε κελία καυσίμων, ως υγρά για τη μεταφορά θερμότητας κ.α.. Άλλες εφαρμογές αφορούν το πεδίο της βιοτεχνολογίας και τις διεργασίες διαχωρισμού.

Η πρώτη αναφορά για μία μορφή ιοντικού υγρού χρονολογείται από το 1914 με την εφαρμογή των νιτρικών αλκυλαμμωνίων ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_2]$) από τον Paul Walden. Δεκαετίες αργότερα, 1970-1980, διεξήχθησαν εκτεταμένες έρευνες πάνω στα ιοντικά υγρά, από τους Osteryoung και Hussey, οι οποίοι τότε τα χαρακτήριζαν ως τηγμένα άλατα με σημείο τήξης κοντά στη θερμοκρασία δωματίου [1-3].

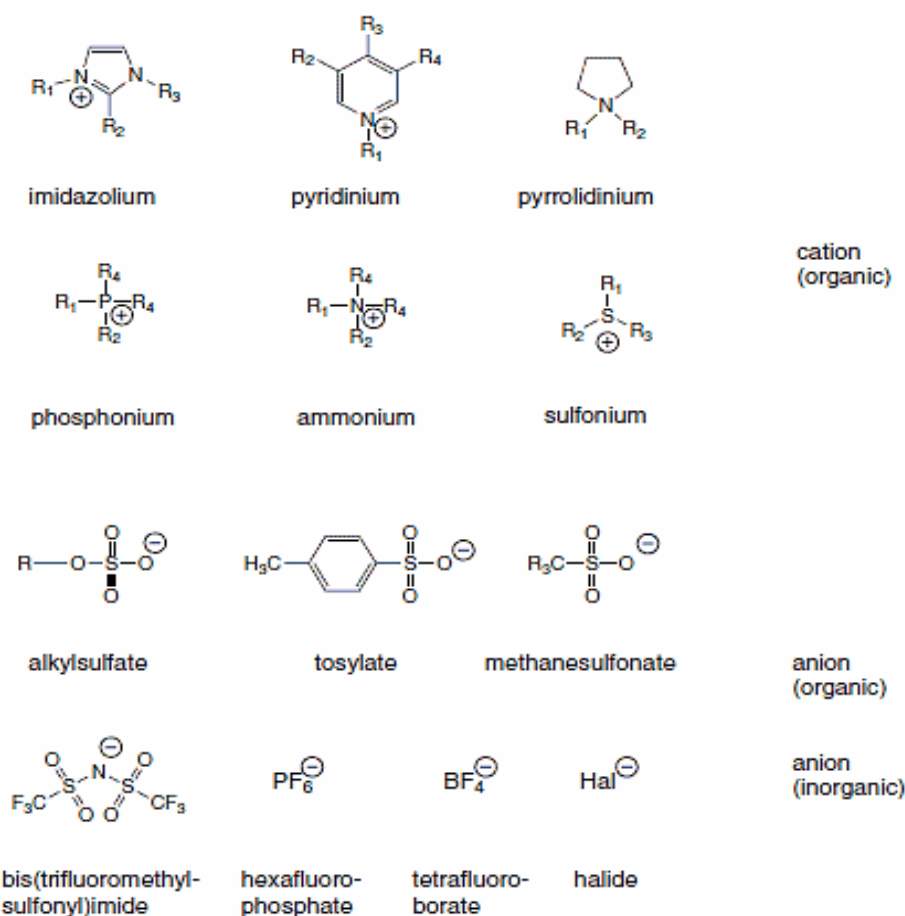
Μολονότι στη βιβλιογραφία πολλές φορές αναφέρονται τα ιοντικά υγρά ως τηγμένα άλατα θερμοκρασίας δωματίου ή υγρά οργανικά άλατα, στη πραγματικότητα διαφέρουν από αυτά. Η συσχέτισή τους γίνεται χάρη της κοινής ιδιότητας που παρουσιάζουν σχετικά με το εύρος μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης και της θερμοκρασίας βρασμού, πιο συγκεκριμένα σημειώνουν και οι δύο κατηγορίες διαλυτών μεγάλο εύρος υγρής φάσης. Η ειδοποίησ τους διαφορά όμως, έγκειται στο γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν το μεγάλο εύρος υγρής φάσης σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασιακής κλίμακας συγκριτικά με τα τηγμένα άλατα. Μια άλλη διαφορά τους σχετίζεται με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις ιόντος - ιόντος των πρώτων που δεν παρατηρούνται στα τηγμένα άλατα.

Την επόμενη κιόλας δεκαετία ο Wilkes, προσέφερε καθοριστικής σημασίας μελέτες για την επιστημονική κοινότητα στον τομέα αυτό [4]. Έκτοτε τα ιοντικά υγρά αποτελούν κομμάτι συνεχούς έρευνας.

Ορισμός

Ιοντικά Υγρά (Ionic Liquids), (ΙΥ), ορίζονται ως άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο από το σημείο βρασμού του νερού [5].

Η σύνθεσή τους αποτελείται από ένα ασύμμετρο οργανικό κατιόν και από ένα μικρότερο ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Η ασυμμετρία αυτή ευθύνεται για τη μείωση της ενέργειας πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος οδηγώντας στην ταπείνωση του σημείου τήξης [1-2]. Για το λόγο αυτό τα ιοντικά υγρά παραμένουν σε υγρή μορφή κάτω από τους 100 °C, πολλές φορές ακόμα και κάτω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά όταν τηχθούν σχηματίζουν υαλώδης μάζες δημιουργώντας προβλήματα κατά τη χρήση τους. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των ιοντικών υγρών, καθίσταται επίπονος ο προσδιορισμός κάποιων ιδιοτήτων τους και γενικότερα η κατηγοριοποίησή τους. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια ανιόντα και κατιόντα για το σχηματισμό ιοντικών υγρών.



Εικόνα 1.1: Ανιόντα και κατιόντα για το σχηματισμό κάποιων Ιοντικών Υγρών.

Η μεγάλη ποικιλία ιοντικών υγρών εξυπηρετεί την ευελιξία χρήσης τους σε πολλαπλές εφαρμογές. Τροποποιώντας τη δομή τους δημιουργούνται ιοντικά υγρά με επιθυμητές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, το σημείο τήξης και ο υδροφοβικός τους χαρακτήρας. Συνεπώς, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο χάρη στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες [8-13].

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιοντικών υγρών

Έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην μελέτη της εξάρτησης των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών (ΙΥ) από τη φύση και τη δομή των ιόντων. Εμπειρικά θεωρείται ότι οι φυσικές ιδιότητες των ΙΥ ρυθμίζονται από τα κατιόντα ενώ οι χημικές από τα ανιόντα [14]. Πιθανές προσμίξεις αλλάζουν σημαντικά τις ιδιοτητές τους. Συνεπώς, ιδιαίτερης σπουδαιότητας κρίνεται η καθαρότητα των ΙΥ. Για να αποφευχθούν πιθανές αντιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων και των μη επιθυμητών συστατικών τους καθώς και για να αποτραπεί η πιθανότητα αλλαγής της φύσης των διαλυτών πρέπει να δίνεται προσοχή κατά την παρασκευή αλλά και κατά την διατήρησή τους. Οι πιθανές προσμίξεις αφορούν την παρουσία ανιόντων αλογονιδίων και οργανικών βάσεων προερχόμενα από τις αρχικές ουσίες που δεν αντέδρασαν και το νερό [15-17].

Σημείο τήξης και κρυσταλλική δομή

Το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών σε συνδυασμό με τη θερμική τους σταθερότητα ορίζουν το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης είναι η κατανομή του φορτίου στα επιμέρους ιόντα, η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Όσον αφορά τις ιοντικές αλληλεπιδράσεις που παρουσιάζουν, τα ιοντικά υγρά διαλύονται σε πολικές ενώσεις, ενώ παράλληλα η παρουσία αλκυλικής αλυσίδας στο κατιόν είναι ο παράγοντας εκείνος που καθορίζει τη διαλυτότητά τους σε λιγότερο πολικά ρευστά.

Συγκρίνοντας το σημείο τήξης ενός ιοντικού υγρού και ενός ανόργανου άλατος, έχει διαπιστωθεί ότι η μείωση του σημείου τήξης οφείλεται στην αντικατάσταση των μικρών ανόργανων ιόντων από ογκώδη και ασύμμετρα οργανικά κατιόντα. Δεδομένου ότι η φυσική αυτή ιδιότητα μπορεί να ρυθμιστεί βάση διαφορετικών κατιόντων ή/και ανιόντων, αρκετές μελέτες έχουν γίνει με σκοπό την συσχέτιση της δομής γνωστών ιοντικών υγρών με το σημείο τήξης τους. Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμοκρασία αλλαγής φάσης του ιοντικού υγρού διαφέρει εάν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται, με αποτέλεσμα κάποιες φορές να είναι δύσκολος ο προσδιορισμός του σημείου τήξης. Παρόλα αυτά, εμπειρικά θεωρείται ότι το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με το μέγεθος ασυμμετρίας του κατιόντος [14]. Επίσης, έχει βρεθεί ότι αυξάνοντας τις διακλαδώσεις σε μία αλκαλική αλυσίδα αυξάνεται και το σημείο τήξης. Σχετικά με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας

παρατηρήθηκε μια τάση μείωσης του σημείου τήξης, κινούμενοι από μικρότερες σε μεγαλύτερες αλυσίδες (μέχρι 6 άνθρακες), συμπέρασμα το οποίο δεν μπορεί να γενικευθεί για μεγαλύτερες αλυσίδες, επειδή λαμβάνει χώρα υαλώδης μετάπτωση [18], [20]. Όσον αφορά τα ανιόντα, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στο σημείο τήξης των ΙΥ. Μελέτες έδειξαν ότι τα ιμιδαζολικά ΙΥ, με όμοια δομική μονάδα ανιόντος, όπως το $[TfO]^-$ και $[Tf_2N]^-$, παρουσιάζουν διαφορετικό σημείο τήξης. Πιο συγκεκριμένα το ανιόν $[Tf_2N]^-$ εμφάνιζε μικρότερο σημείο τήξης, το οποίο οφείλεται στη μεταφορά του ηλεκτρονίου και συνεπώς στην αδυναμία του ανιόντος να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με το πρωτόνιο του κατιόντος [21].

Θερμική σταθερότητα

Τα περισσότερα ΙΥ παρουσιάζουν αυξημένη θερμική σταθερότητα, η θερμοκρασία αποσύνθεσης βιβλιογραφικά καταγράφεται μικρότερη των 400 °C, με πολύ μικρή τάση ατμών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τις περισσότερες φορές παρατηρείται η θερμοκρασία κατά την έναρξη της αποσύνθεσης να είναι όμοια για διαφορετικά κατιόντα αλλά εμφανίζεται να μειώνεται όσο αυξάνεται η υδροφιλικότητα του ανιόντος [24]. Πρόσφατες μελέτες όμως έδειξαν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες δεν υπάρχει πάντα μεγάλη θερμική σταθερότητα [22]. Συγκεκριμένα τα ιοντικά υγρά $C_6H_{11}F_6N_2P$ (1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates) και $C_{17}H_{31}F_3N_2O_3S$ (1-decyl-3-methylimidazolium triflate) παρουσίασαν απώλεια μάζας μετά από 10 ώρες εκτιθέμενα σε περιβάλλον με θερμοκρασία μικρότερη των 200 °C. Από την άλλη πλευρά, το ιοντικό υγρό $C_9H_{15}F_3N_2O_3S$ (1-butyl-3-methylimidazoliumtriflate) παρουσίασε θερμική σταθερότητα υπό τις ίδιες συνθήκες και για όμοιο χρόνο έκθεσης.

Ιξώδες

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που περιορίζουν τις εφαρμογές των ΙΥ, είναι το μεγάλο ιξώδες τους αφού επιδρά αρνητικά στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και στις ενεργειακές απαιτήσεις στην περίπτωση ανάμιξης τους προς σχηματισμό ετερογενών συστημάτων υγρού- υγρού. Έχει παρατηρηθεί ότι το υψηλό ιξώδες είναι ικανό να ελαττώσει τον ρυθμό πολλών οργανικών αντιδράσεων, όπως επίσης και στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις έχει σημειωθεί μείωση του ρυθμού διάχυσης. Επίσης υπάρχουν αντιδράσεις στις οποίες λόγω του υψηλού ιξώδους τους δεν μπορούν να συμμετέχουν. Πρόσφατες έρευνες εστιάζουν στην σύνθεση νέων και πιο εύχρηστων ΙΥ.

Το ιξώδες των ΙΥ είναι όμοιο με αυτό των ελαίων και μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Εξετάζοντας τους παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή του ιξώδους, βρέθηκε ότι το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση των δυνάμεων van der Waals. Επιπροσθέτως, οι δεσμοί υδρογόνου θεωρούνται καθοριστικός παράγοντας στη τιμή του ιξώδους. Ακόμη, το μέγεθος των ανιόντων παίζει καθοριστικό ρόλο στην τιμή του ιξώδους. Για παράδειγμα, η αλλαγή του ανιόντος ιμιδαζολικών ΙΥ από $[TfN_2]^-$

σε $[\text{Ms}_2\text{N}]^-$ οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του ιξώδους ως αποτέλεσμα του μικρότερου φορτίου διάχυσης και της αύξησης των δεσμών υδρογόνου. [21] Τέλος, η συμμετρία των ανόργανων ανιόντων θεωρείται ένας πρόσθετος παράγοντας. Συγκεκριμένα, το ιξώδες μειώνεται κατά σειρά ανιόντος $[\text{Cl}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TfN}_2]^-$ [14].

Πυκνότητα

Η πυκνότητα των ΙΥ είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα που απαιτείται να μετρηθεί σε όλες τις εφαρμογές τους. Το μοριακό βάρος του ανιόντος επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα των ΙΥ. Έχει μετρηθεί ότι τα ΙΥ έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη των οργανικών διαλυτών καθώς επίσης και του νερού. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 1 έως 1,6 mg/L [31]. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι αυξανόμενης της ανθρακικής αλυσίδας η πυκνότητα μειώνεται σημαντικά [23].

Πολικότητα

Η πολικότητα σχετίζεται με την κρυσταλλική δομή των ΙΥ, και μαρτυρά τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν με διάφορους διαλύτες. Ο μεγάλος αριθμός ΙΥ και κατά συνέπεια το πλήθος διαφορετικών κρυσταλλικών δομών που παρουσιάζουν δυσκολεύουν την εκτενή μελέτη της ιδιότητας αυτής. Παρόλα αυτά μέσω χρωματογραφικών μεθόδων ή με την βοήθεια φασμάτων απορρόφησης, φθορισμού και μετρώντας τον δείκτη διάθλασης αποκτάται μια καλή εικόνα περί πολικότητας. Έτσι, η πλειονότητά τους χαρακτηρίζεται ως υδρόφιλη, ενώ αυξάνοντας τις ομάδες μεθυλίου της ανθρακικής τους αλυσίδας, έχει παρατηρηθεί ότι μπορούν να μετατραπούν σε λιπόφιλα [25].

Ευφλεκτότητα

Τα ΙΥ είναι μη εύφλεκτα, χάρη στη μη πτητικότητά τους. Η ιοντική τους φύση εξηγεί μερικώς την αμελητέα τάση ατμών στην υγρή κατάσταση, ιδιότητα που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες [27]. Να τονιστεί ότι η μη ευφλεκτότητα των ΙΥ, δεν σημαίνει ότι δεν καίγονται, αναφέροντας τη συμπεριφορά τους ως καύσιμα με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, αντικαθιστώντας μάλιστα την υδραζίνη και τα παράγωγά της [26].

Ιοντική αγωγιμότητα

Είναι η ιδιότητα αυτή που τους επιτρέπει να έχουν ρόλο διαλύτη και ηλεκτρολύτη μαζί στις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα είναι το ιξώδες, η πυκνότητα, το μέγεθος των ιόντων, τα συσσωματώματα που δημιουργούν, η μετατόπιση του ανιονικού φορτίου και οι ιοντικές κινήσεις. Το εύρος αγωγιμότητας των ΙΥ έχει υπολογιστεί από 0.1-20 mS/cm και έχει παρατηρηθεί ότι τα ιμιδαζολικής βάσης ΙΥ έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αμμωνιακής βάσης [28].

Επιφανειακή τάση

Τα ΙΥ συγκρινόμενα με οργανικούς διαλύτες έχουν μέτριας τάξης επιφανειακή τάση [29]. Όσο η ανθρακική αλυσίδα των ΙΥ αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η επιφανειακή τάση προσεγγίζοντας αυτή των αλκαλίων. Για συγκεκριμένα κατιόντα, η σύνθεση ΙΥ με μεγαλύτερα ανιόντα οδηγεί σε υψηλότερη επιφανειακή τάση [30]. Ιδιαίτερα καθοριστικό ρόλο παίζουν στις καταλυτικές αντιδράσεις. Η αποτελεσματικότητα αυτών των αντιδράσεων εξαρτάται από την πρόσβαση και τη μεταφορά του καταλυτή στην επιφάνεια των αντιδρώντων, ο ρυθμός του οποίου εξαρτάται από την ιδιότητα αυτή.

Διαλυτική ικανότητα

Ο παράγοντας που επηρεάζει την συγκεκριμένη ιδιότητα είναι η υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα των ΙΥ. Βάση αυτής καθορίζεται όχι μόνο εάν τα ΙΥ μπορούν να αποτελέσουν καλούς διαλύτες για τα αντιδρώντα αλλά και κατά πόσο καθιστούν ικανή την ανάκτησή τους από τα προϊόντα μέσω εκχύλισης με διαλύτη. Έχει παρατηρηθεί ότι πιθανό περιεχόμενο νερού, επηρεάζει την εκλεκτικότητα των ΙΥ, γεγονός που επιδρά στο ρυθμό και στην εκλεκτικότητά τους στις αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος. Παράλληλα, η διαλυτότητά τους στο νερό είναι καθοριστικής σημασίας για τις βιομηχανικές εφαρμογές τους. Ένα πιθανό πρόβλημα είναι η αποβολή τους στο περιβάλλον μέσω των λημμάτων. Μελέτες προτείνουν ιοντικά υγρά με ελεγχόμενες ποσότητες υγρασίας σε ναοκλίμακα για την αποφυγή της ανάμιξής τους με το νερό [33]. Συνεπώς, τα ουδέτερα μόρια τείνουν να μείνουν στις λιγότερο πολικές περιοχές και τα ιοντικά είδη στις πιο πολικές. Τα ιοντικά υγρά αυτού του είδους δεν χαρακτηρίζονται από την ομοιογένειά τους αλλά από την ικανότητα να διαθέτουν πολικές και μη- πολικές περιοχές [33].

Πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η διαλυτότητα των ΙΥ επηρεάζεται από την φύση του ανιόντος, τη θερμοκρασία και το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας [34]. Αύξηση της αλυσίδας του κατιόντος οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητας στο νερό [35]. Να αναφερθεί ότι η διαλυτική τους ικανότητα αφορά πλήθος ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών και πολυμερών συστατικών, όπως επίσης και αερίων (H_2 , O_2).

Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα

Η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα είναι σημαντικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα ΙΥ ως πράσινους διαλύτες. Ενώ δεν είναι πτητικές ουσίες που μπορούν να μολύνουν τον αέρα, ελλοχεύουν προβλήματα, κατά την διάλυσή τους στο νερό. Εύκολα μπορούν να συμπαρασυρθούν στο περιβάλλον επιβαρύνοντάς το. Οι δύο ιδιότητες αυτές βρίσκονται ακόμη υπό μελέτη. Επιπροσθέτως, περιορισμένες είναι οι γνώσεις στο πεδίο της συμπεριφοράς των ιοντικών υγρών με το νερό και τις προσμίξεις (αλογονίδια-νερό) που προκύπτουν κατά την προετοιμασία τους. Παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί ότι τα ΙΥ που διαθέτουν υποκατεστημένο κατιόν με αλκυλική

αλυσίδα μεγαλύτερη των 8 ανθράκων, καθώς και αυτά με λιπόφιλα ανιόντα (π.χ. [NTf₂], [PF₆]) εμφανίζουν ανεπιθύμητη τοξικότητα.

Πειραματικές μελέτες που έγιναν σχετικά με την βιοαποικοδόμηση από τους Boethling et al. έδειξαν ότι για συγκεκριμένα δομικά μοτίβα αυξάνεται η αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα και κάποια άλλα παρουσιάζουν αντίσταση σε αυτή [36- 37].

Αναλυτικότερα, η αερόβια βιοαποικοδόμηση αυξάνεται με την παρουσία:

- ✓ μη υποκατεστημένων γραμμικών αλκυλικών αλυσίδων και φαινυλικών δακτυλίων
- ✓ ομάδων που περιέχουν πιθανές θέσεις ενζυμικής υδρόλυσης και ειδικά, άτομα οξυγόνου στην μορφή υδροξυλίων, αλδεϋδών ή καρβοξυλικών οξέων
- ✓ αιθέρων ως υποκαταστάτες οι οποίοι μάλιστα μειώνουν τη βακτηριακή τοξικότητα.

Αντίσταση στην αερόβια βιοαποικοδόμηση παρουσιάζουν τα ΙΥ με συστατικά που περιλαμβάνουν τις παρακάτω δομικές μονάδες:

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

Ακόμη έχει βρεθεί ότι:

- i. Η τοξικότητα των ΙΥ μειώνεται για κάθε επιπλέον πολική λειτουργική ομάδα στην αλκυλική αλυσίδα, ενώ παράλληλα αυξάνεται η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης μέχρι κάποιο βαθμό
- ii. Αμφότερη αύξηση της τοξικότητας και της βιοαποικοδόμησης προκαλείται από μια αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας.
- iii. Συγκριτικά με το ιμιδαζόλιο, το πιο φιλικό κατιόν είναι το πυριδίνιο ξεπερνώντας το μάλιστα σε όλους τους δείκτες.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων των κοινών οργανικών διαλυτών με των ιοντικών υγρών.

Πίνακας 1.1: Συγκριτικός πίνακας κοινών διαλυτών με ιοντικά υγρά

Ιδιότητα	ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>10 ³	>10 ⁶
Εφαρμοστικότητα	περιορισμένη	ευρεία (πολυλειτουργικότητα)
Καταλυτική δραστηριότητα	σπάνια	συνηθίζεται και προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Χειρομορφία	σπάνια	συνηθίζεται και προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Τάση ατμών	υπακούει στην εξίσωση Clausius - Clapeyron	αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Ευφλεκτότητα	συνήθως εύφλεκτα	συνήθως μη εύφλεκτα
Διαλυτότητα	ασθενώς διαλυτικοί	ισχυρά διαλυτικοί
Πολικότητα	συμβατικές θεωρίες πολικότητας	υπό εξέταση
Προσαρμοστικότητα	περιορισμένο εύρος διαθέσιμων διαλυτών	πρακτικά απεριόριστο εύρος διαθέσιμων διαλυτών ("διαλύτες του σχεδιαστή")
Κόστος	συνήθως οικονομικοί	μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ανακυκλωσιμότητα	αναγκαία για εξασφάλιση "πράσινης" συμπεριφοράς	αναγκαία για οικονομία
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40000
Πυκνότητα (g/cm)	0.6-1.7	0.8-3.3
δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

Τύποι ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά χωρίζονται σε πολλές κατηγορίες με βάση διαφορετικά κριτήρια. Η κύρια διάκρισή τους είναι σε I) απλά άλατα, που παρασκευάζονται από ένα ανιόν και ένα κατιόν, για παράδειγμα [EtNH₃][NO₃] και II) δυαδικά (ή τριαδικά) ΙΥ, μίγματα αλάτων που βρίσκονται σε ισορροπία. Στην ουσία πρόκειται για σύστημα ιοντικών υγρών με διαφορετικά ιοντικά είδη, για παράδειγμα το μίγμα τριχλωριούχου αργιλίου και χλωριούχου 1,3- διαλκυλοιμιδαζολίου. Τα ιοντικά αυτά υγρά παρουσιάζουν ιδιότητες που εξαρτώνται από τα μοριακά κλάσματα των συστατικών του [38]. Το πλήθος των ιοντικών υγρών που μπορούν να παρασκευαστούν εξαρτάται από τα διαφορετικά είδη κατιόντος και ανιόντος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Νέες ομάδες ιοντικών υγρών προκύπτουν από ποικιλία συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων. Ασύμμετρα και ευέλικτα ιόντα με συστατικά διαφορετικού μεγέθους και σχήματος συνθέτουν τα ΙΥ. Συνεπώς άλλη μια διάκριση των ΙΥ γίνεται βάση του είδους των κατιόντων. Έτσι διαχωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

1. Αλκυλαμμωνικής βάσης ΙΥ
2. Διαλκυμιδαζολικής βάσης ΙΥ

3. Φωσφονικής βάσης ΙΥ
4. N-αλκυλοπυριδινικής βάσης ΙΥ

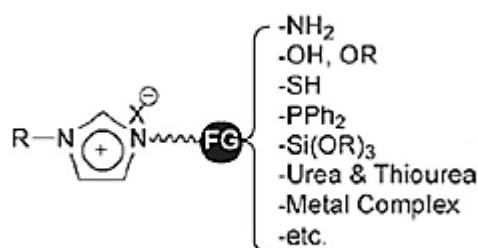
Μια ακόμη διάκριση των ΙΥ μπορεί να γίνει σύμφωνα με τις ιδιότητες, τα χαρακτηριστικά και τις εφαρμογές τους.

Με βάση το κριτήριο αυτό τα ΙΥ κατηγοριοποιούνται σε:

1. Πολυλειτουργικά ΙΥ (multifunctional or task specific)
2. Χειρόμορφα ΙΥ
3. Εναλλασσόμενης πολικότητας ΙΥ
4. Πρωτικά ΙΥ
5. Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες
6. Πολυμερικά ΙΥ
7. ΙΥ Μεταλλικών αλάτων

Πολυλειτουργικά ιοντικά υγρά (multifunctional)

Τα ΙΥ αυτού του είδους σχεδιάζονται εξ αρχής με σκοπό να έχουν συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Υπάρχουν συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες όπου έχουν την ιδιότητα να δρουν ως συνδετικά μέσα και μέσα στήριξης στο κατιόν (π.χ. στο ιμιδαζόλιο) για σταθερές και ανακυκλώμενες ομογενείς αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης. Στην Εικόνα 1.2 παρουσιάζονται κάποια ειδικά διαμορφωμένα άλατα ιμιδαζολίου για πολυλειτουργικά ιοντικά υγρά [39].



Εικόνα 1.2: Ειδικά διαμορφωμένα άλατα ιμιδαζολίου για πολυλειτουργικά ΙΥ.

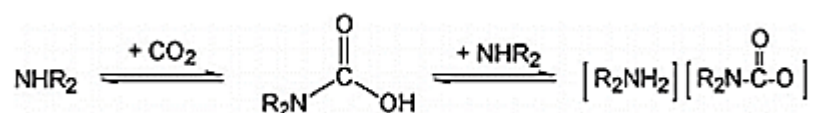
Χειρόμορφα ιοντικά υγρά

Τα χειρόμορφα ΙΥ αποτελούν υποκατηγορία των πολυλειτουργικών ΙΥ. Το χειρόμορφο τμήμα τους μπορεί να βρίσκεται στο κατιονικό ή στο ανιονικό τμήμα του ιοντικού ή και στα δύο. Συνήθη χειρόμορφα ανιόντα είναι τα χειρόμορφα ανιόντα αμινοξέων και αμμωνιακά ενώ ως κατιόντα χρησιμοποιούνται ιμιδαζολικά και φωσφορικά. Τέτοια ΙΥ βρίσκουν εφαρμογή στην ασύμμετρη κατάλυση, όπου χρησιμοποιούνται ως χειρόμορφοι διαλύτες και ως επαγωγείς, στη φασματοσκοπία και τη χρωματογραφία [40-43]. Μία ακόμη εφαρμογή αυτών των ιοντικών είναι στην

εκχύλιση μεταλλικών ιόντων (κυρίως τοξικών, π.χ. υδράργυρος) από υδατικά απόβλητα [43].

Εναλλασσόμενης πολικότητας ιοντικά υγρά (SPS ILs)

Τα ΙΥ εναλλασσόμενης πολικότητας συμπεριφέρονται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής σε πολικά ιοντικά υγρά, όταν εκτεθούν σε CO₂, σύμφωνα με την αντίδραση που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Αντίδραση ιοντικών υγρών εναλλασσόμενης πολικότητας.

Πρωτικά ιοντικά υγρά

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πρωτικά ΙΥ. Πρόκειται για αυτά που έχουν προέλθει από μια αντίδραση ισομοριακών ποσοτήτων ενός οξέος και μίας βάσης κατά Bronsted, με απευθείας μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στη βάση. Χαρακτηρίζονται ως πολύ καλοί δότες ηλεκτρονίων αξιοποιώντας τους ως όξινο καταλύτες ή διαλύτες. Αξίζει να αναφερθεί ότι έχουν παρατηρηθεί ομοιότητες μεταξύ του τρισδιάστατου δικτύου δεσμών υδρογόνου του νερού με τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσεται μεταξύ αμμωνιακών κατιόντων και νιτρικών ανιόντων [44-46]. Το πεδίο των εφαρμογών τους αποτελεί αντικείμενο συνεχούς μελέτης και έρευνας. Παραδείγματα εφαρμογών εντοπίζονται στον κλάδο της χημείας καυσίμων και πετρελαίου. Τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν στη παρούσα εργασία ανήκουν σε αυτή την κατηγορία [47].

Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες

Σχηματίζονται από ένα αλογονούχο άλας και ένα δότη δεσμού υδρογόνου (HBD), ικανό να σχηματίσει σύμπλοκο με το αλογονούχο ανιόν του άλατος. Όταν τα συστατικά αυτά αναμιχθούν σε κατάλληλη αναλογία παρατηρείται ευτηκτικό σημείο, στο οποίο για συγκεκριμένη αναλογία των δύο συστατικών σημειώνεται το χαμηλότερο δυνατό σημείο τήξης. Η αρχική τους προσέγγιση βασίστηκε ότι αποτελούν κατηγορία των ιοντικών υγρών. Παρόλο όμως που το ευρέως χρησιμοποιούμενο συστατικό των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών θεωρείται ιοντική ένωση, τα τμήματα αυτά από πολλούς επιστήμονες δεν θεωρούνται ιοντικά υγρά εφόσον:

- i. δεν αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιοντικά είδη
- ii. υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού αυτών από μη ιοντικά είδη.

Τα διαλύματα αυτά δεν παρουσιάζουν σχηματισμό παραπροϊόντων κατά τη σύνθεσή τους και παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις [48].

Πολυμερικά ιοντικά υγρά

Πρόκειται για πολυμερή, με τα ΙΥ να αποτελούν την επαναλαμβανόμενη δομική τους μονάδα. Τα κατιονικά και ανιονικά τους κέντρα εντοπίζονται σε κάθε μια από τις δομικές μονάδες ξεχωριστά. Συνήθως βρίσκονται σε σταθερή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ΙΥ, όμως παρουσιάζουν χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συγκριτικά με άλλους στερεούς πολυηλεκτρολύτες [49].

Ιοντικά υγρά μεταλλικών αλάτων

Τα ιοντικά υγρά μεταλλικών αλάτων είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο έρευνας και μελέτης. Παρουσιάζουν ομοιότητες με τα οξέα ως προς τη συμπεριφορά τους, δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία. Αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο ιοντικό υγρό με κάποιες από τις εφαρμογές του να σχετίζονται με την ακινητοποίηση καταλυτών και την παρασκευή ναούλικών [50].

Εφαρμογές

Τα ιοντικά υγρά χάρη στις ιδιότητές τους και την ευελιξία σύνθεσης βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών σε ένα ευρύτατο επιστημονικό πεδίο. Η συνεχής μελέτη και έρευνα τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο προσφέρει ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον στην κατεύθυνση της «πράσινης» χημείας. Στην Εικόνα 1.3 παρουσιάζονται τα πεδία εφαρμογών των ιοντικών υγρών.



Εικόνα 1.3: Πεδία εφαρμογών των ιοντικών υγρών.

Ιοντικά υγρά στην οργανική σύνθεση

Τα τελευταία χρόνια η χρήση ΙΥ στην οργανική σύνθεση κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος αφήνοντας πίσω τους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Η επιλογή ΙΥ στις οργανικές συνθέσεις έγκειται στα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- αύξηση του ρυθμού των οργανικών αντιδράσεων
- διευκόλυνση στην ανάκτηση του προϊόντος, ακινητοποίηση καταλυτών
- ανακύκλωση [51]

Βασικά και όξινα ΙΥ έχουν χρησιμοποιηθεί για αντιδράσεις εστεροποίησης, μετεστεροποίησης, για μετατροπές 1,2-διόλης σε καρβονυλική ένωση, τη λεγόμενη αναδιάταξη Pinacol, για τη σύνθεση διυδροπυριμιδινόνων, τη λεγόμενη αντίδραση Biginelli που βρίσκει χρήση στις φαρμακοβιομηχανίες ως εμπόδια στα κανάλια ασβεστίου) και τη συμπύκνωση τύπου Knoevenagel, τροποποίηση δηλαδή της αλδολικής συμπύκνωσης - σχηματισμός β-υδροξυαλδεΐδης ή β-υδροξυκετόνης, με ιδιαίτερη συμβολή των τελευταίων στη βιολογία. Ακόμη, όξινα ΙΥ χρησιμοποιούνται για ακετυλιώσεις, αιθεροποιήσεις και αντιδράσεις συμπύκνωσης.

Διεργασίες πολυμερισμού

Το ενδιαφέρον των επιστημόνων ως προς την χρήση ΙΥ σε διεργασίες πολυμερισμού, εστιάσθηκε λόγω της σταθερότητας και μη πτητικότητας που παρουσιάζουν. Οι διεργασίες πολυμερισμού βελτιώνονται ως προς τον καλύτερο έλεγχο της αντίδρασης με τη χρήση ΙΥ, παραδείγματος χάριν αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών σε ΙΥ, κάτι πολύ σημαντικό λόγω του υψηλού κόστους των καταλυτών. Ακόμη, ο πολυμερισμός μπορεί να διεξαχθεί υπό ομογενής συνθήκες (καλή διαλυτική ικανότητα ανόργανων και οργανομεταλλικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε διεργασίες πολυμερισμού) σε αντίθεση με την απουσία ΙΥ. Η κυριότερη διεργασία πολυμερισμού είναι μέσω ελεύθερων ριζών. Τα πιο συχνά ΙΥ που χρησιμοποιούνται είναι αυτά με κατιόντα 1-μέθυλο-3-βουτυλ (ή -αίθυλ) ιμιδαζόλιο και ανιόντα $[PF_6]^-$ και $[BF_4]^-$.

Η χρήση ΙΥ στο πεδίο των πολυμερών βασίζεται στην χρήση τους ως διαλύτες και επικεντρώνεται στη χρήση του ως λειτουργικά πρόσθετα (π.χ. ως πλαστικοποιητές) στην αλυσίδα των πολυμερών ή των υβριδικών υλικών. Πολύ ενδιαφέρουσα είναι η μελέτη των πιθανών δομών που μπορούν να προκύψουν με την ενσωμάτωση των ΙΥ στη αλυσίδα των πολυμερών. Συνεπώς, αναμένονται να δημιουργηθούν νέα πολυμερή με ιδιαίτερες ιδιότητες λόγω των ποικίλων χαρακτηριστικών ομάδων που μπορούν να προστεθούν στην αλυσίδα τους. Οι νέες αυτές τεχνολογίες σχετίζονται με μπαταρίες και μεμβράνες των κυψελών καυσίμου. Άλλες εφαρμογές αφορούν στην δημιουργία γέλης και στη χρήση τους ως μήτρες ηλεκτρολυτών (συστατικά πολυμερών ηλεκτρολυτών) [52-62].

Η συμβολή των ιοντικών υγρών σε βιοχημικές αντιδράσεις

Τα ΙΥ εφαρμόζονται σε σημαντικές βιοχημικές διεργασίες όπως στη βιοκαταλυτική ανακύκλωση και στην ανάκτηση των προϊόντων. Μέσω απλών εκπλύσεων, όπως με διαιθέρα και εξάνιο ή με υπερκρίσιμη εκχύλιση, είναι δυνατό να απομακρυνθούν αντιδραστήρια σε περίσσεια και ανεπιθύμητα προϊόντα. Ιδιαίτερης σημασίας επίσης είναι η συνεισφορά των ΙΥ σε βιοκαταλυτικές διεργασίες (ενζυμικές καταλύσεις, αντιδράσεις μετεστεριοποίησης, αμμωνιολύσης, υπερυδρόλυσης) σε διεργασίες ενζυμικού πολυμερισμού, εκχύλισης πρωτεϊνών και στη παραγωγή βιοκαυσίμων. Παρακάτω αναλύονται κάποιες από τις εφαρμογές αυτές [63].

Διάσπαση πολυσακχαριτών σε μονοσακχαρίτες

Οι διεργασίες μετατροπής των πολυσακχαριτών σε μονοσακχαρίτες με σκοπό τη παραγωγή ενέργειας ολοένα και βελτιώνονται στην κατεύθυνση φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών. Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων φωσφορικού οξέος για τη μέθοδο της διάσπασης των πολυσακχαριτών δημιουργεί προβλήματα λόγω της επικινδυνότητας των αποβλήτων του αλλά και λόγω του υψηλού κόστους του οξέος. Η χρήση ιοντικών υγρών στη μέθοδο αυτή καθιστά εύκολη τη διάσπαση ποσοτήτων πολυσακχαριτών (π.χ. κυτταρίνη) και βελτιώνει τη διαδικασία ανάκτησης του προϊόντος προσφέροντας ενεργειακά οφέλη. [6]

Αξιοποίηση των ιοντικών υγρών στα βιομόρια

Πρόκειται για μια εφαρμογή των ΙΥ στα βιομόρια με σκοπό την βελτίωση της χρησιμότητάς τους, αντικαθιστώντας τους συμβατικούς διαλύτες ή το νερό. Τα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες, συνδιαλύτες, ως αντιδραστήρια σε βιοκαταλυτικές αντιδράσεις, για την διατήρηση και την σταθεροποίηση πρωτεϊνών, για την καλύτερη διαλυτότητα και σταθεροποίηση του DNA και σε άλλες πολλές εφαρμογές στον τομέα της βιοτεχνολογίας. Οι ενζυμικές αντιδράσεις σε ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ένζυμα όπως η θερμολυσίνη, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και καλό ρυθμό αντίδρασης σε σχέση με τις ενζυμικές αντιδράσεις σε οργανικούς διαλύτες. Η λιπάση είναι βιοκαταλύτης χρησιμοποιούμενος σε οργανικές αντιδράσεις με ιοντικά υγρά. Επίσης, παρουσιάζουν καλή εναντιο-εκλεκτικότητα και τα ανιόντα επιδρούν σημαντικά στην πορεία της αντίδρασης [64].

Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης βιομορίων (ένζυμα, πρωτεΐνες και DNA) σε ΙΥ είναι τα εξής:

- Στο πεδίο του σχεδιασμού συγκεκριμένων βιοδιεργασιών χάρη στην ευελιξία των ΙΥ να παρασκευάζονται με επιθυμητά χαρακτηριστικά.
- Βελτίωση της διαλυτότητας, της σταθερότητας και της διάρκειας ζωής τους.
- Ευκολία ανάκτησης του υποστρώματος, του προϊόντος και του ΙΥ μετά το πέρας της βιο-κατάλυσης.
- Ευκολία ανάκτησης του βιομορίου μέσω φυγοκέντρησης ή με την βοήθεια φίλτρων.

- Αποτροπή συσσωματώματος κατά τη διάρκεια της διαλυτοποίησης.
- Τα ΙΥ αποτελούν εξαιρετικούς διαλύτες κατά την αναδίπλωση των πρωτεϊνών.
- Ευκολία ακινητοποίησης βιομορίων παρουσία παχύρευστου ΙΥ για ειδικές βιοχημικές εφαρμογές [65].

Απορρόφηση αερίων

Μεγάλη επιτυχία σημειώνει η χρήση ΙΥ ως προς την απορρόφηση αερίων προσφέροντας μια οικονομική εφαρμογή στον καθαρισμό του βιοαερίου. Βασιζόμενοι στην υψηλή διαλυτότητα των αερίων στα ΙΥ, η μέθοδος αυτή απομακρύνει το μεθάνιο από το βιοαέριο με σκοπό την ενσωμάτωσή του στο δίκτυο φυσικού αερίου. Άλλες εφαρμογές των ΙΥ στην απορρόφηση αερίων είναι ο εμπλουτισμός αέριων ρευμάτων σε υδρογόνο απομακρύνοντας παράλληλα ανεπιθύμητα συστατικά, όπως N₂, O₂, η απομάκρυνση όξινων αερίων από το φυσικό αέριο καθώς και ο καθαρισμός των απαερίων από CO₂ [66-68].

Χρήση στις χρωματογραφικές μεθόδους

Γίνεται χρήση ΙΥ στη χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) και στην υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), προσφέροντας μια διευρυμένη επιλεκτικότητα σχετικά με τους πολικούς και μη πολικούς αναλυτές. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως κινητές φάσεις και όχι ως καθαροί διαλύτες και άλλες φορές σε συνδυασμό με άλλους λιγότερο ιξώδεις διαλύτες. Επίσης εφαρμογή βρίσκουν και στην αέρια χρωματογραφία ως επιστρώσεις σταθερών φάσεων. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ΙΥ σε αυτές τις μεθόδους είναι τα εξαφθοροφωσφορικά/τετραφθοροβορικά ιμιδαζόλια [6],[69-70].

Ρευστά μεταφοράς θερμότητας

Χάρη στις υψηλές θερμοχωρητικότητες των ΙΥ και στη θερμική σταθερότητα που διαθέτουν σε διάφορα εύρη θερμοκρασιών, τα ΙΥ μπορούν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά ρευστά μεταφοράς θερμότητας σε συστήματα ψύξης/θέρμανσης και στους συλλέκτες θερμότητας.

Αποθείωση καυσίμων

Η ανάγκη για την αποθείωση των καυσίμων με μια κατεργασία χαμηλού ενεργειακού κόστους όπου θα μετέτρεπε εκλεκτικά σχεδόν όλα τα μόρια θείου δίχως να επηρεάζει τις ολεφίνες όσον αφορά την βενζίνη και σχετικά με το πετρέλαιο να μετατρέπει εύκολα τις αρωματικές ανώσεις του θείου (θειοφένια, τα διβενζοθειοφένια και τα αλκυλιωμένα παράγωγά τους) σε H₂S, έστρεψε τις μελέτες των επιστημόνων στη μέθοδο της εκχυλιστικής αποθείωσης. Η συμβατική μέθοδος αποθείωσης των

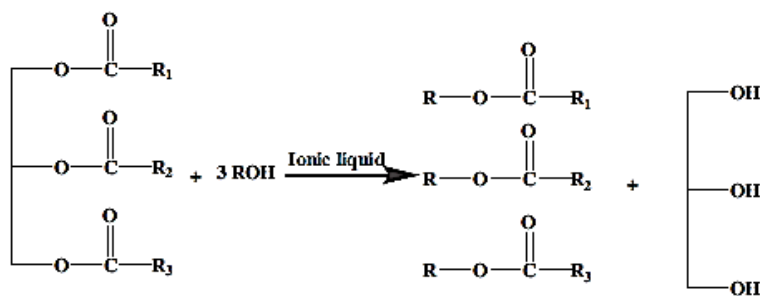
καυσίμων γίνεται με καταλυτική υδρογονακατεργασία, όπου δεν καλύπτει τις παραπάνω απαιτήσεις [71-72].

Δεδομένου ότι η πολικότητα των αρωματικών ενώσεων του θείου είναι κοντά σε εκείνη των αρωματικών υδρογονανθράκων απαλλαγμένη από θείο, το κλειδί για μια διαδικασία εκχυλιστικής αποθείωσης, είναι να βρεθεί ένας διαλύτης ικανός να απομακρύνει τις ενώσεις του θείου χωρίς όμως να χαθούν μεγάλες ποσότητες από την τροφοδοσία. Τις απαιτήσεις αυτές δείχνουν να μπορούν να ικανοποιήσουν τα ΙΥ [72]. Ωστόσο, κάποια προβλήματα εξακολουθούν να υπάρχουν και με την εφαρμογή των ΙΥ, κυρίως ως προς την διαλυτότητα των υδρογονανθράκων, περιορίζοντας έτσι την αποτελεσματικότητά τους. Ένας τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος είναι η οξείδωση του θείου, με σκοπό τη βελτίωση της επιλεκτικότητας της διεργασίας. Παρόλα αυτά η μέθοδος χρήζει περαιτέρω έρευνας [73-75].

Η συμβολή των ιοντικών υγρών στο βιοντίζελ

Ο γενικός τρόπος σύνθεσης του βιοντίζελ είναι η μετεστεριοποίηση των φυτικών ελαίων (ή του ζωϊκού λίπους) με αλκοόλη, συνήθως μεθανόλη ή αιθανόλη. Αυτή η αντίδραση μπορεί να καταλυθεί από οξέα, υδροξείδια αλκαλικών μετάλλων, αλκοξείδια και μη ιοντικές βάσεις, όπως αμίνες και διαμίνες. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Από την άλλη πλευρά η χρήση ΙΥ είτε στις μεθόδους προκατεργασίας του βιοντίζελ είτε ως διαλύτες στις καταλυτικές αντιδράσεις παραγωγής προσφέρει πολλά οφέλη [76].

Μία από τις σημαντικότερες προσφορές των ΙΥ στις καταλυτικές αντιδράσεις, είναι η συνεισφορά του στο διαχωρισμό του καταλύτη από τα προϊόντα με σκοπό την εφικτή επαναχρησιμοποίησή του. Εξέχουσας σημασίας είναι ακόμη και οι ιδιότητες που προσφέρουν σχετικά με τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα [77]. Σε αυτή τη βάση τα ΙΥ δείχνουν να είναι οι μελλοντικοί καταλύτες για την παραγωγή βιοντίζελ, προσφέροντας μια τεχνική οικονομική και φιλική στο περιβάλλον, λόγω των εγγενών χαρακτηριστικών τους. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται ο μηχανισμός προετοιμασίας του βιοντίζελ με χρήση ιοντικών υγρών. Τα κύρια πλεονεκτήματα της διεργασίας αυτής, αφορούν την μικρότερη διάβρωση, την ευκολία στο διαχωρισμό, την ανακύκλωση και την ελαχιστοποίηση της παραγωγής των υγρών αποβλήτων. Η εφαρμογή βασικής κατάλυσης με ΙΥ θα μείωνε τον αριθμό των αντιδράσεων και τα στάδια καθαρισμού και διαχωρισμού του παραγόμενου βιοντίζελ καθιστώντας την διεργασία οικονομικά πιο ανταγωνιστική [78].



Σχήμα 1.2: Μηχανισμός προετοιμασίας βιοντίζελ με την χρήση ΙΥ ως καταλύτη.

Τα κατά Bronsted οξέα ΙΥ, είναι οξέα με μοναδικές ιδιότητες, που έχουν σχεδιαστεί για να αντικαταστήσουν τα κοινά ανόργανα οξέα, όπως H_2SO_4 , και συνήθως βρίσκουν εφαρμογή στις εστεροποιήσεις, με εξαιρετικές αποδόσεις σύνθεσης και εκλεκτικότητας [79-80]. Πρωτεργάτες τις μεθόδου αυτής ήταν ο Cole και οι συνεργάτες του το 2002 [81]. Οι πληροφορίες σχετικά με την προετοιμασία των λιπαρών όξινων αλκυλεστέρων είναι περιορισμένες [82-83].

Η ανάγκη αντιμετώπισης των προβλημάτων διαχωρισμού των προϊόντων και ανακύκλωσης του καταλύτη σε αντιδράσεις που ήταν απίθανο να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις και εκλεκτικότητες, λόγω παράλληλων αντιδράσεων και θερμοδυναμικών περιορισμών, έστρεψε την προσοχή των επιστημόνων στους πράσινους καταλύτες [84-85]. Ως υποκατάστατα των παραδοσιακών οργανικών καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν τα ΙΥ. Πολλοί ερευνητές κατέληξαν στην επιτυχή εφαρμογή των ΙΥ ως καταλύτες σε αντιδράσεις υδρογόνωσης, ισομερισμού, αντιδράσεις καθαρισμού C-C και C-O, όπως καταλυτικό σπάσιμο (cracking) των πολυαλκενίων και C-C, σε αντιδράσεις σύνθεσης όπως αντιδράσεις τύπου Friedel-Crafts σημειώνοντας εξαιρετικές αποδόσεις και εκλεκτικότητες [85].

Χρήση των ιοντικών υγρών ως πρόσθετα λιπαντικών

Η τεχνολογία των λιπαντικών συνεχώς εξελίσσεται με σκοπό να ικανοποιήσει τις απαιτητικές ανάγκες της αγοράς. Οι ανάγκες αυτές αφορούν κυρίως την υψηλή αντοχή, την μείωση της τριβής και γενικότερα των παραγόντων αυτών που μειώνουν τις ενεργειακές απαιτήσεις. Άλλες φορές υπάρχουν ειδικές περιπτώσεις που πρέπει να ικανοποιήσουν τα λιπαντικά, όπως για μικρο-ηλεκτρομηχανικές μηχανές (MEMs), όπου τέτοιου είδους λιπαντικά δεν υπάρχουν [86-87]. Μια προτεινόμενη λύση για την κάλυψη των παραπάνω αναγκών είναι η χρήση ΙΥ ως πρόσθετα λιπαντικών. Συστήματα παρουσίας ΙΥ ως καθαρό λιπαντικό και ως πρόσθετα πετρελαίου ξεκίνησαν να μελετούνται από την περασμένη κιάλας δεκαετία. Άλλο πλεονέκτημα που προσφέρουν τα ΙΥ στα λιπαντικά αφορά τη χαμηλή τους ευφλεκτότητα. Σε συνδυασμό με την θερμική σταθερότητα, τα λιπαντικά με ΙΥ μπορούν και αντέχουν

σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, σε συνθήκες δηλαδή που αναπτύσσεται μεγάλη τριβή. Πειράματα έδειξαν ότι μια σειρά από ιμιδαζολικά και αμμωνικά ΙΥ παρουσιάζουν αισθητά υψηλότερη σταθερότητα σε σύγκριση με άλλα κοινά συνθετικά έλαια στους 200 °C [88].

Αξίζει να αναφερθεί ότι πολλές φορές το υψηλό κόστος των ΙΥ, σε σύγκριση με βασικά έλαια όπως πολυολεφίνες, αποτρέπει την εφαρμογή τους σε μεγάλες ποσότητες λιπαντικών. Έτσι τα ΙΥ χρησιμοποιούνται σαν καθαρά λιπαντικά για ειδικές περιπτώσεις όπως για μικρο-ηλεκτρομηχανικές μηχανές, ή ακόμη και ως πρόσθετα λιπαντικών σε μικρές όμως ποσότητες. Μικρές ποσότητες ΙΥ στα βασικά έλαια μπορεί να αποδώσουν μεγάλες διαφορές στις ιδιότητες της τριβής και της φθοράς των εξαρτημάτων.

Όπως ήδη αναφέρθηκε η τεχνολογία των λιπαντικών προσπαθεί να καλύψει τις νέες ανάγκες της αγοράς. Αυτές αφορούν δύσκολα συστήματα προστασίας, όπως αλουμινίου/χάλυβα. Ακόμη υπάρχει η ανάγκη για πρόσθετα λιπαντικών απαλλαγμένα από θεική τέφρα, φώσφορο και θείο (SAPS). Η διαθεσιμότητα ΙΥ στο πεδίο αυτό κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική προσφέροντας αρκετές από τις επιθυμητές ιδιότητες.

Εφαρμογές στην βιομηχανία

Αρκετές από τις εφαρμογές των ιοντικών υγρών, ανακαλύφθηκαν, δοκιμάστηκαν και εφαρμόστηκαν σε βιομηχανικό επίπεδο. Οι πιο γνωστές εταιρείες που εφάρμοσαν τα ΙΥ στην παραγωγική τους διαδικασία είναι:

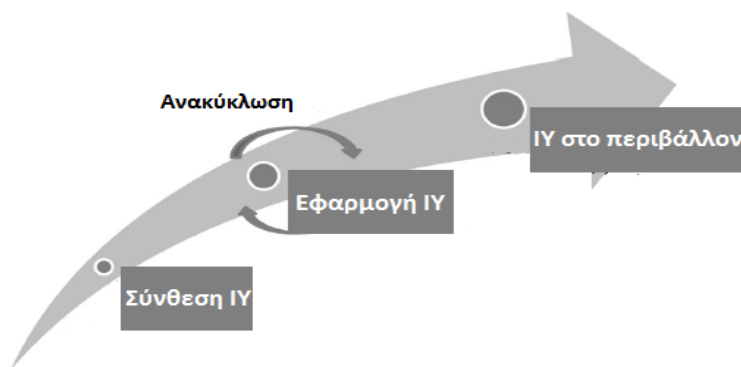
- Η εταιρεία **BASF** θεωρείται πως έχει συνεισφέρει περισσότερο από κάθε άλλη στον τομέα χρήσης των ΙΥ. Σημαντικότερη κρίνεται η διεργασία BASIL η οποία αφορά την απομάκρυνση παραπροϊόντων που προκύπτουν από την παραγωγή πρόδρομων φωτοεκκινητικών αλκοξυ- φαινυλο- φωσφονίων. Άλλες σημαντικές διεργασίες που έχει αναπτύξει αφορούν τη διάσπαση αζεότροπων (αιθανόλης/νερού και THF/νερού), την διάλυση της κυτταρίνης, την εναπόθεση φύλλων αλουμινίου σε ταινίες (φίλμ) από ΙΥ και την χρήση του υδροχλωρίου ΙΥ ως υποκατάστατο φωσγενίου [89-93].
- Η εταιρεία **Eastman Chemical**, εκμεταλευόμενη την καλύτερη χημική σταθερότητα του φωσφονικού ΙΥ έναντι αμμωνιακού αναλόγου του, πραγματοποίησε διεργασίες ισομερισμού [94].
- Το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου **IFP** χρησιμοποίησε τα ΙΥ για το διμερισμό των αλκενίων σημειώνοντας μεγάλες αποδόσεις, καλούς διαχωρισμούς στην κατεύθυνση της πράσινης χημείας [95].
- Η εταιρεία **Degussa** εφάρμοσε τα ΙΥ ως πρόσθετα βαφών και ως υποκατάστατα πτητικών και εύφλεκτων οργανικών διαλυτών σε μπαταρίες λιθίου. Ακόμη ανέπτυξε διεργασίες για τη παραγωγή αέριων προϊόντων επιτυγχάνοντας τουλάχιστον τις διπλάσιες αποδόσεις συγκριτικά με την παραδοσιακή διαδικασία παραγωγής [79].

- Η εταιρεία **IoLiTec** έχει εκμεταλλευτεί τις ιδιότητες των ΙΥ σε διάφορους τομείς. Αυτοί αφορούν το καθαρισμό επιφανειών μεγάλης ευαισθησίας, το σχεδιασμό εμφυτευμάτων στο τομέα της ιατρικής, την ανάλυση τροφίμων, τις αντλίες θερμότητας και τις ηλιακές κυψέλες (DSSCs) [96].
- Η εταιρεία **SaSOL**, επικεντρώθηκε στη χρήση ΙΥ για τη μετάθεση και το τριμερισμό ολεφινών. Χρησιμοποιώντας ένα καταλύτη δεύτερης γενιάς τύπου Grubbs, κατέληξαν σε μεγάλες αποδόσεις και σταθερές εκλεκτικότητες με το χρόνο [97].
- Πρωτοπόρος στον τομέα την φαρμακευτικής αξιοποιώντας τα χαρακτηριστικά των ΙΥ θεωρείται η ιαπωνική εταιρεία **Central Class Co** [93] [98].
- Η εταιρεία **BP** χρησιμοποιεί τα ΙΥ σε διεργασίες διύλισης και παραγωγής πετροχημικών. Επίσης σε πιλοτικές μονάδες δοκιμάζει τα ΙΥ στην εξόρυξη και στην παραγωγή του πετρελαίου καθώς και για την μετέπειτα επεξεργασία του που αφορούν τους διαχωρισμούς, τις μετατροπές κ.ά.[99].
- Η εταιρεία **Exxon Mobil**, εστίασε την προσοχή της στη διαφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση, στην ηλεκτροχημική οξειδωση θεικών ενώσεων σε νάφθα, στη χρήση ενισχυμένων ιοντικών υγρών, στην καταλυόμενη υδροφορμυλίωση και σε αλδολικές συμπτυκνώσεις [103-104].
- Η εταιρεία **Chevron Philipps**, χρησιμοποιώντας ΙΥ, πραγματοποιεί διωλστηριακές διεργασίες αλκυλίωσης, ολιγομερισμούς, γαλακτωματοποιήσεις, υδροεπεξεργασίες αλκενίων και την απομάκρυνση CO₂ [93].
- Για την ιοντοαλκυλίωση του ισοβουτανίου εφάρμοσε η εταιρεία **PetroChina** ΙΥ, δίνοντας μάλιστα μεγάλες αποδόσεις [93].
- Η εταιρεία **Eli Lilly**, παρήγαγε σε μεγάλη κλίμακα φαινόλη, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη και διαλύτη το υδροχλωρικό πυριδίνιο, σε μια διεργασία απομεθυλίωσης αρυλο-αιθέρα.
- Η ιαπωνική εταιρεία **Pionics**, ανέπτυξε μια νέου τύπου αποδοτική και ασφαλή μπαταρία με αυτοσβενόμενες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντος λιθίου [102].
- Η πανεπιστημιακή ομάδα **Scionix**, βασιζόμενη στα ΙΥ και το AlCl₃, ανέπτυξε μία ηλεκτρολυτική διαδικασία υψηλής αποτελεσματικότητας, χαμηλού κόστους και με την απουσία τοξικών [93].
- Λόγω τις χαμηλής συμπιεστότητας των ΙΥ, η εταιρεία **Linde**, κατασκεύασε έναν ιοντικό συμπίεστή, με εφαρμογή τη συμπίεση αερίων σε σταθερή θερμοκρασία και υψηλή πίεση, χρησιμοποιώντας τα ΙΥ ως πιστόνια [100-101].

Πιθανά μελλοντικά προβλήματα από την εφαρμογή των ιοντικών υγρών

Παρόλο που έχουν μελετηθεί τα οφέλη χρήσης των ΙΥ έναντι των οργανικών διαλυτών, υπάρχουν σημαντικά χαρακτηριστικά που ακόμη βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο έρευνας. Κίνδυνοι ελλοχεύουν κυρίως από την απουσία δεδομένων ασφαλείας για την υγεία και το περιβάλλον. Νέες έρευνες πρέπει να εστιάσουν ως προς την τοξικότητα και την βιοσυσώρευσή τους. Μη έχοντας σκοπό την υποτίμηση της χρησιμότητας των ΙΥ και την συνεισφορά τους στη χημεία και τη βιομηχανία σε μια πιο φιλική, τουλάχιστον, προς το περιβάλλον κατεύθυνση εν συγκρίσει με τους οργανικούς διαλύτες, επιτακτική κρίνεται η ανάγκη δημιουργίας νέων ΙΥ λόγω των παραπάνω ανησυχιών. Για να ξεπεραστούν κάποια από τα ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά των συμβατικών ΙΥ αλλά έχοντας και ως στόχο την διασφάλιση της ασφαλούς χρήσης τους, τα νέα ΙΥ, θα πρέπει να δημιουργηθούν στη βάση ανανεώσιμων, βιολογικών και κυρίως μη τοξικών πηγών. Ήδη τα ανιόντα των νέων ΙΥ προέρχονται από φυσικά προϊόντα, όπως τα αμινοξέα. Άλλα φυσικά προϊόντα μπορεί να είναι βιταμίνες με ενδιαφέρουσα μοριακή ποικιλία και κατάλληλα χαρακτηριστικά με σκοπό να μετατραπούν σε ΙΥ μέσω «πράσινων» διεργασιών, για παράδειγμα με απλή ιοντοεναλλαγή ή αντιδράσεις οξέος –βάσης [105-106].

Έρευνες έδειξαν ότι η μεταφορά των ΙΥ στο περιβάλλον συνδέεται άμεσα με την υδροφοβικότητά τους. Συγκεκριμένα, υδρόφοβα ΙΥ μπορούν και εξασθενούν από τα ιζήματα γίνοντας έτσι ρύποι στο περιβάλλον, ενώ υδρόφιλα ΙΥ είναι πιο πιθανό να εισέλθουν στο υδατικό οικοσύστημα (Matzke et al., 2009; Stepnowskiet al., 2007). Άλλα πειράματα που αφορούν την διαχείριση των υγρών αποβλήτων από ΙΥ, έδειξαν ότι τα μη-βιοαποικοδομήσιμα και τοξικά ΙΥ, μπορούν να αποσυντεθούν αποτελεσματικά με προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης των αποβλήτων, όπως οξείδωση με συνδυασμό UV ακτινών και παρουσία καταλυτικών οξειδωτικών μέσων (υπεροξειδίου του υδρογόνου ή διοξειδίου του τιτανίου) Stepnowski and Zaleska (2005 Morawski et al.). Επίσης, κατέληξαν ότι τα φωσφονικά ΙΥ είναι πιο βιοαποικοδομήσιμα σε σύγκριση με τα ιμιδαζολικά και τα πυριδινικά ΙΥ. Στην Εικόνα 1.4 φαίνεται σχηματικά η πορεία των ιοντικών υγρών. Αρχικά λαμβάνει χώρα η σύνθεση, έπειτα η εφαρμογή τους σε διάφορες διεργασίες και τελικά η κατάληξή τους στο περιβάλλον.



Εικόνα 1.4: Πορεία Ιοντικού Υγρού

Η σύνθεση των ΙΥ θεωρείται μία ακριβή διαδικασία όπου απαιτεί χρόνο και ενέργεια. Παράλληλα, η χρήση πτητικών και μη ανανεώσιμων πρώτων υλών είναι από τα κύρια θέματα που εγείρουν αμφισβητήσεις ως προς τον «πράσινο» χαρακτήρα τους. Συνεπώς, η επιστημονική κοινότητα πρέπει να εστιάσει ως προς:

- την ανάπτυξη αποδοτικότερων και ευνοϊκότερων για το περιβάλλον μεθόδων
- την ανάπτυξη νέων μεθόδων σύνθεσης
- την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών.

Όσο αναφορά την απόθεσή τους στο περιβάλλον, το κύριο σημείο προς εξέταση είναι η περιβαλλοντική τους επιβάρυνση, πεδίο που σχετίζεται με την βιοαποικοδόμηση και την τοξικότητά τους. Οι μελλοντικές προτάσεις κατευθύνονται ως προς:

- την ανάπτυξη βιοαποικοδομήσιμων μεθόδων
- την έρευνα μέσω βιολογικών δοκιμασιών και μοντέλων πρόβλεψης που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις των ΙΥ με πιο πολύπλοκα είδη ανάμιξης.

Κάποια άλλα θέματα που προκύπτουν από την χρήση των ΙΥ είναι:

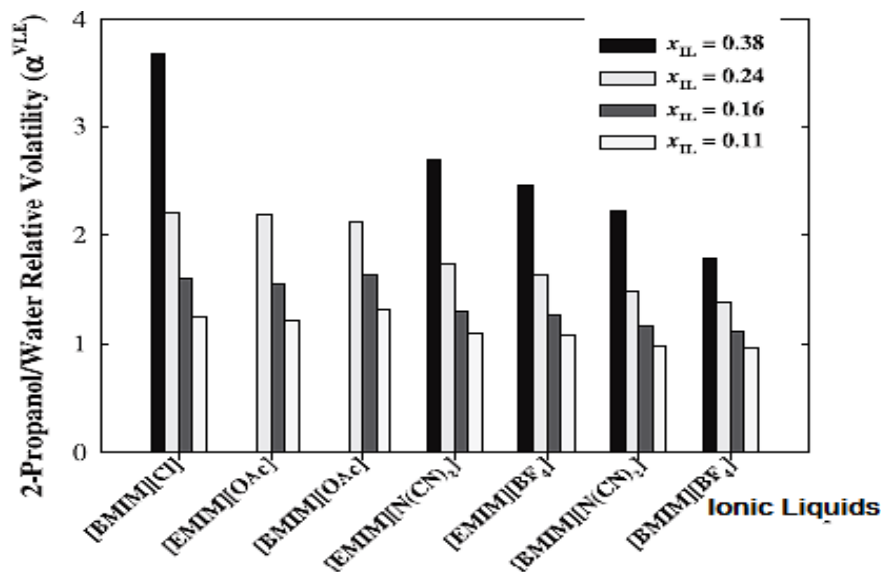
- Η αδυναμία συμμετοχής τους σε οποιοδήποτε τύπο αντιδράσεων. Λόγω του υψηλού ιξώδους, τα ΙΥ δεν μπορούν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις όπου τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα είναι αυξημένου μοριακού βάρους (πολυμερισμοί). Οι συνδιαλύτες στην περίπτωση αυτή δείχνει να είναι η μοναδική λύση. Επίσης, τα κατάλοιπα των ιόντων αλογονιδίων μπορούν να δηλητηριάσουν ορισμένα είδη καταλυτών.
- Η αδυναμία πρόβλεψης της σταθερότητάς τους. Λόγω της φύσης των ΙΥ, το γεγονός δηλαδή ότι τα περισσότερα από αυτά είναι σύνθετα, η πρόβλεψη της σταθερότητάς τους περιορίζεται αρκετά. Το μικρό χρονικό διάστημα χρήσης τους ευθύνεται για την έλλειψη στοιχείων ως προς τη θερμική τους σταθερότητα, την ευαισθησία τους στο νερό και τις προσμίξεις (αλογονίδια-νερό) που προκύπτουν κατά τη προετοιμασία τους.
- Η ανάκτηση του προϊόντος από το ΙΥ σε περίπτωση που το προϊόν παρουσιάζει αμοιβαία διαλυτότητα με το ιοντικό υγρό. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος προτείνεται η εφαρμογή κάποιας διαδικασίας διαχωρισμού, όπως απόσταξη ή εξάτμιση για πτητικά και θερμικά σταθερά προϊόντα, ή εκχύλιση με την προσθήκη συνδιαλύτη, αποτελεσματική η χρήση του CO₂, ο οποίος θα πρέπει να παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά ανάμιξης στο ΙΥ και το προϊόν.

Αζεοτροπικό μίγμα 2-προπανόλης/ νερού

Το δυαδικό μίγμα 2-προπανόλη/ νερό παρουσιάζει αζεότροπο για σύσταση 0.7 σε 2-προπανόλη, για θερμοκρασία 353.4 K και πίεση 1013.3 mbar. Η σημασία διαχωρισμού της 2-προπανόλης από το νερό πηγάζει από τις πολλαπλές χρήσεις της και από τις ιδιότητες που προσφέρει κατά την εφαρμογή της. Η κύρια εφαρμογή της είναι ως διαλύτης στη βιομηχανία μιας και πρόκειται για ένα διαλύτη χαμηλού κόστους. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται στην εκχύλιση και τον καθαρισμό φυσικών προϊόντων και φυτικών-ζωικών ελαίων, για αρωματικές ουσίες όπως επίσης και για τον καθαρισμό και την κρυστάλλωση οργανικών χημικών ουσιών. Ακόμη σημαντικός διαλύτης θεωρείται όσον αφορά την παραγωγή καθαριστικών σπιτιού, φαρμακευτικών προϊόντων αλλά και καλλυντικών. Η παραγωγή ακετόνης και παραγώγων της στηρίζεται αρκετές φορές στην 2-προπανόλη.

Παράλληλα χρησιμοποιείται στα συνθετικά πολυμερών, στα τσιμέντα, τα χρώματα και τα μελάνια σαν διαλύτης για την βαφή τους. Επίσης εφαρμόζεται ως μέσο καθαρισμού και ξήρασης στην κατασκευή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Συνεπώς καθίσταται σημαντική η διεργασία ανάκτησης καθαρής 2-προπανόλης από τα μίγματά της. Συνηθισμένο μίγμα που παρουσιάζεται στη βιομηχανία είναι με το νερό.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει ως προς το διαχωρισμό του συγκεκριμένου αζεότροπου με τη χρήση ΙΥ, ως συνδιαλύτη, εφαρμόζοντας εκχυλιστική απόσταξη [107-110]. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η σχετική πτητικότητα της 2-προπανόλης στο νερό εξαρτάται από το είδος του ανιόντος κατά σειρά : $[Cl]^- \approx [OAc]^- > [N(CN)_2]^- > [BF_4]^-$, για ιοντικά υγρά με κατιόντα $[Bmim]^+$, $[Emim]^+$. Στο Διάγραμμα 1.1 φαίνεται η επίδραση διάφορων ιοντικών υγρών στη σχετική πτητικότητα του συστήματος για σταθερό γραμμομοριακό κλάσμα 2-προπανόλης ίσο με 0.95. Άλλες έρευνες έδειξαν ότι τα ανόργανα άλατα μπορούν να διαχωρίσουν με μεγαλύτερη επιτυχία το αζεότροπικό μίγμα 2-προπανόλη/ νερό [111-115] Παρόλα αυτά, η χρήση ιοντικών προσφέρει σημαντικότερα λειτουργικά πλεονεκτήματα.



Διάγραμμα 1.1: Επίδραση διάφορων ιοντικών υγρών στη σχετική πτητικότητα του συστήματος νερό/2-προπανόλη για γραμμομοριακό κλάσμα προπανόλης 0.95.

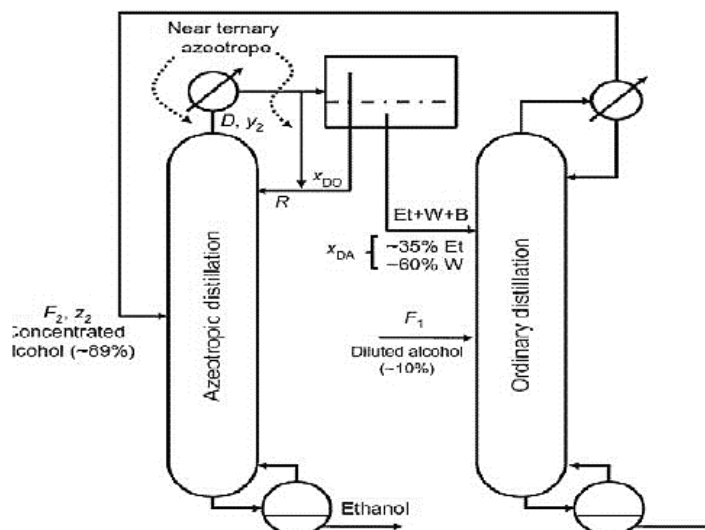
Διεργασίες διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων

Ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία βρίσκουν οι διεργασίες διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων. Αζεοτροπικά μίγματα ονομάζονται τα μη ιδανικά μίγματα τα οποία παρουσιάζουν ίδια σύσταση υγρού και ατμού για μία συγκεκριμένη αναλογία. Στην αναλογία αυτή, (αζεοτροπική σύσταση του μίγματος), αλλά και για μεγαλύτερες, ο διαχωρισμός των συστατικών του είναι ανέφικτος με την διεργασία της απλής απόσταξης. Τεχνικές όπως η αζεοτροπική απόσταξη, η εκχυλιστική απόσταξη, η απόσταξη με εναλλαγή πίεσης καθιστούν το μίγμα διαχωρίσιμο στα συστατικά του.

Αζεοτροπική Απόσταξη

Για συστήματα που εμφανίζουν κοντινό σημείο βρασμού, δημιουργία δηλαδή αζεότροπου, προστίθενται ένας συνδιαλύτης ο οποίος μεταβάλλοντας την πτητικότητα του μίγματος βοηθά στο διαχωρισμό των ουσιών. Η αζεοτροπική απόσταξη μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργείται αζεότροπο ελαχίστου ή μεγίστου μεταξύ του συνδιαλύτη και των συστατικών του μίγματος. Για την ανάκτηση του συνδιαλύτη από το μη επιθυμητικό συστατικό απαιτείται μια άλλη διεργασία διαχωρισμού. Στην ετερογενή αζεοτροπική απόσταξη παρατηρείται αζεότροπο ελαχίστου και διαχωρισμός δύο υγρών φάσεων στον συμπυκνωτήρα ο οποίος βρίσκεται στην κορυφή της στήλης. Ένα ρεύμα ανακυκλώνεται πίσω σε αυτή και το άλλο είτε αποστέλλεται σε κάποιο άλλο στάδιο διαχωρισμού είτε αποτελεί το τελικό προϊόν. Στη βιομηχανία μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη (Εικόνα 1.5) κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους. Ένα από τα προβλήματα που ελλοχεύουν σε αυτή την τεχνική είναι ο

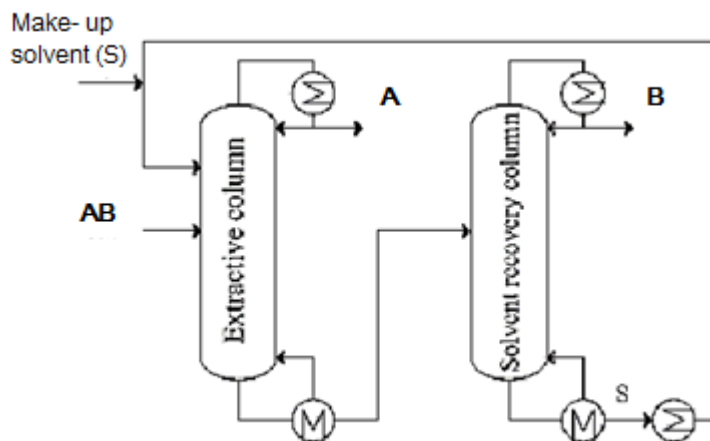
διαχωρισμός των δύο φάσεων εντός της στήλης το οποίο οδηγεί στη μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας.



Εικόνα 1.5: Ετερογενής αζεοτροπική διεργασία για το διαχωρισμό αιθανόλης/νερού με προσθήκη συνδιαλύτη βενζόλιο.

Εκχυλιστική Απόσταξη

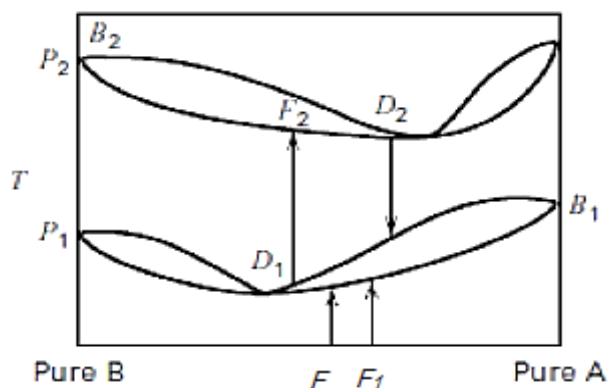
Για την επίτευξη της διεργασίας και τον διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος απαιτείται η προσθήκη ενός συστατικού ο οποίος θα αποτελεί τον συνδιαλύτη του μίγματος. Η μία ουσία από το δυαδικό μίγμα θα πρέπει να διαλύεται πλήρως στον συνδιαλύτη σε αντίθεση με την δεύτερη ουσία. Ο συνδιαλύτης και η ουσία που διαλύεται σε αυτόν λαμβάνονται από τον πυθμένα της στήλης και οδηγούνται προς ανάκτηση του συνδιαλύτη. Στην πραγματικότητα, η προσθήκη του τρίτου συστατικού στο μίγμα, τροποποιεί τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις της υγρής φάσης επιφέροντας αλλαγές στη κατανομή των συστατικών κατά μήκος της στήλης. Συνέπεια αυτού, είναι να μεταβάλλεται η σχετική πτητικότητα του μίγματος καθιστώντας τον διαχωρισμό εφικτό. Να σημειωθεί ότι ο συνδιαλύτης θα πρέπει να είναι αναμίξιμος με τα συστατικά του μίγματος, να έχει σημείο ζέσεως μεγαλύτερο από αυτά και να μη παρουσιάζει αζεότροπο κατά την ανάμιξή του. Με κριτήριο τη μορφή του αζεότροπου που παρουσιάζουν οι ουσίες προς διαχωρισμό, επιλέγεται ο τρόπος τροφοδοσίας του συνδιαλύτη. Για αζεότροπα ελαχίστου, ο συνδιαλύτης τροφοδοτείται σε ένα στάδιο που να απέχει λίγους μόλις δίσκους από την κορυφή της στήλης, ενώ για αζεότροπα μεγίστου ο συνδιαλύτης εισέρχεται στην στήλη μαζί με τη τροφοδοσία. Η εκχυλιστική απόσταξη εφαρμόζεται ήδη με επιτυχία στην πετροχημική και χημική βιομηχανία. Στην Εικόνα 1.6 παρουσιάζεται μια τυπική μονάδα εκχυλιστικής απόσταξης.



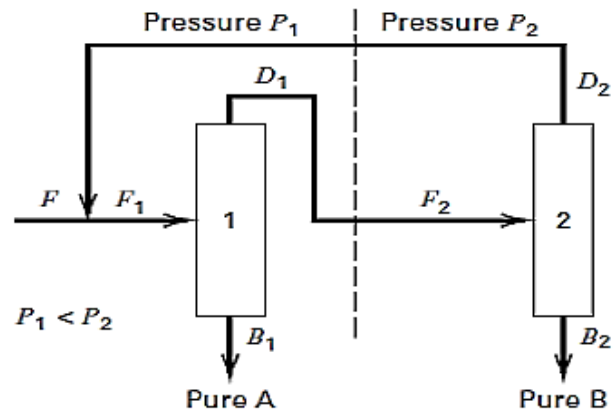
Εικόνα 1.6: Τυπική διάταξη εκχυλιστικής απόσταξης.

Απόσταξη με Εναλλαγή Πίεσης

Πρόκειται για μία φυσική διεργασία απουσία συνδιαλύτη. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει ιδιαίτερο υψηλό λειτουργικό κόστος δεδομένου της απαίτησης χαμηλών πιέσεων. Ο λόγος αναρροής παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχεδιασμό αυτής της διεργασίας και εξαρτάται από τη διακύμανση της αζεοτροπικής σύστασης. Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι δύο αποστακτικές στήλες σε σειρά, οι οποίες λειτουργούν σε διαφορετικές πιέσεις. Ο διαχωρισμός αυτός στηρίζεται στην ικανότητα διάλυσης του αζεότροπου με εναλλαγή της πίεσης. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα διάγραμμα T-x-y για ένα τέτοιο σύστημα, Διάγραμμα 1.2. Κατά τη μείωση της πίεσης παρατηρείται μετακίνηση της αζεοτροπικής σύστασης σε μικρότερες αναλογίες ως προς το συστατικό A.



Διάγραμμα 1.2: Διάγραμμα T-x-y για μία διεργασία απόσταξης με εναλλαγή της πίεσης.



Εικόνα 1.7: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας διαχωρισμού απόσταξης με εναλλαγή πίεσης, για μίγμα που παρουσιάζει αζεότροπο ελαχίστου.

Για αζεότροπο ελαχίστου, όπως στην Εικόνα 1.7, τα καθαρά συστατικά λαμβάνονται από τον πυθμένα των στηλών και παρατηρείται αύξηση του συστατικού Α στο αζεότροπο με αύξηση της πίεσης. Αντιθέτως, για αζεότροπο μεγίστου αύξηση του συστατικού Α στο αζεότροπό επιτυγχάνεται με μείωση της πίεσης και τα συστατικά λαμβάνονται ως απόσταγμα στις κορυφές των στηλών.

Κεφάλαιο 2

Πειραματική διαδικασία

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης των ιοντικών υγρών στην ισορροπία ατμού- υγρού του δυαδικού συστήματος 2-προπανόλη/νερό. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν τρία πρωτικά ιοντικά υγρά και μελετήθηκε η ισορροπία των φάσεων του δυαδικού αλλά και του τριαδικού συστήματος. Ακόμη εξετάστηκε η επίδραση του ανιόντος και της αρχικής συγκέντρωσης ΙΥ στον διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος. Τέλος έγινε μια προσπάθεια θερμοδυναμικής μοντελοποίησης των αποτελεσμάτων ισορροπίας με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL.

Περιγραφή Πειραματικών Μεθόδων – Όργανα και Συσκευές

Ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού- FISCHER LABODEST VLE

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού- υγρού του καθαρού συστατικού καθώς και των μιγμάτων του χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Fischer Labodest, Type VLE 602, της εταιρείας i-Fischer® Engineering GmbH, Εικόνα 2.1.



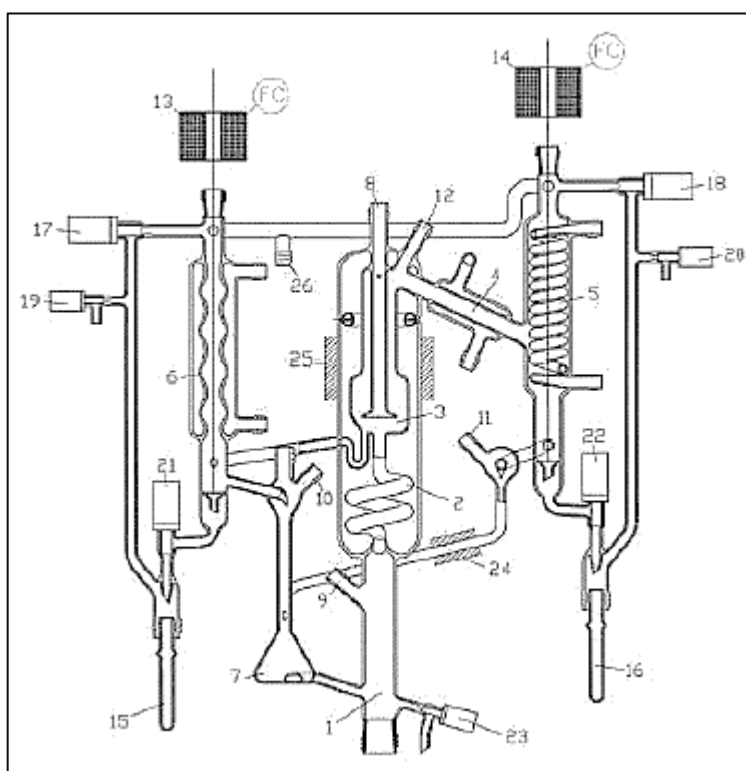
Εικόνα 2.1: Συσκευή Fischer Labodest, Type VLE 602.

Αρχή λειτουργίας της συσκευής

Ένας θάλαμος ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα, για την επίτευξη της ισορροπίας ατμού-υγρού, πληρώνεται με το διάλυμα. Κατόπιν, το διάλυμα κυκλοφορεί προς τον θερμαντήρα (350W), οποίος είναι κατασκευασμένος από γυαλί χαλαζία και διατάσσεται ομόκεντρα στο θερμαντήρα ροής. Εκεί λαμβάνει χώρα η εξάτμιση του διαλύματος. Για την είσοδο του μίγματος ατμού – υγρού στο θάλαμο διαχωρισμού, το μίγμα διέρχεται πρώτα από ένα στενό σωλήνα, την αντλία Cottrell, έτσι εξασφαλίζεται η ροή του προς τα πάνω. Ένας θερμαντικός μονωτικός μανδύας που περιβάλλει την διάταξη της αντλίας Cottrell και το θάλαμο διαχωρισμού ευθύνεται για την πιο έντονη ανταλλαγή των φάσεων πριν την είσοδο του μίγματος στο θάλαμο. Κατόπιν, οι ατμοί του μίγματος οδηγούνται προς τον συμπυκνωτήρα ενώ το υγρό επιστρέφει στον θάλαμο ανάδευσης. Ο συμπυκνωμένος ατμός ανακυκλοφορεί και αυτός προς τον θάλαμο διαχωρισμού. Με τον χειρισμό των βανών συλλέγεται το δείγμα της υγρής και ατμώδους φάσης αντίστοιχα.

Θερμοστοιχεία ελέγχουν την θερμοκρασία της υγρής και αέριας φάσης στα απαιτούμενα σημεία της συσκευής. Επίσης, η συσκευή διαθέτει τη δυνατότητα σύνδεσης με αντλία κενού και παροχή αζώτου για λειτουργία κενού ή υπερπίεσης αντίστοιχα. Η συσκευή συνοδεύεται από έναν ηλεκτρονικό ρυθμιστή **Fischer Minitron [VLE]** για τη ρύθμιση της ισχύος του θερμαντήρα και τον έλεγχο της πίεσης και της θερμοκρασίας.

Στο παρακάτω σκαρίφημα παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα μέρη της συσκευής.



Σχήμα 2.1: Σκαρίφημα Πειραματικής Διάταξης.

Πίνακας 2.1: Υπόμνημα για το Σχήμα 2-1.

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

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

1. Εξασφαλίζεται η κατάλληλη ροή ψυκτικού μέσου (νερού) στους συμπυκνωτήρες.
2. Πληρείται η συσκευή με το καθαρό συστατικό ή το μίγμα μέχρι η στάθμη του υγρού να είναι 2-3 εκατοστά πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτρικού θερμαντήρα.

Πίεση λειτουργίας

Ατμοσφαιρική: Η συσκευή θα πρέπει να επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα (**ανοικτές** οι βάνες 17,18,19,20)

Κενό ή υπερπίεση: Οι βάνες στραγγαλισμού του κενού και του αζώτου καθώς και οι βάνες 19,20 θα πρέπει να είναι **κλειστές**. Οι βάνες 17, 18, 21, 22 θα πρέπει να είναι **ανοιχτές**.

3. Ανοίγονται οι ρυθμιστές στη μονάδα ελέγχου και ρυθμίζονται οι επιθυμητές τιμές, καθώς και οι ρυθμιστές του θερμαντικού μανδύα και του θερμαντικού σωλήνα.
4. Ανοίγεται ο μαγνητικός αναδευτήρας και ρυθμίζεται η ταχύτητά του, με σκοπό την έντονη και συνεχή ανάδευση του διαλύματος.
5. Ρυθμίζεται η επιθυμητή πίεση λειτουργίας από το ρυθμιστή.

- Χρησιμοποιούνται οι βάνες κενού και αζώτου για την επίτευξη της επιθυμητής τιμής πίεσης. Παράλληλα ελέγχεται η πίεση στην οθόνη του ρυθμιστή.

Για τη λειτουργία της συσκευής υπό κενό:

Αρχικά ανοίγεται αργά η βάνα στραγγαλισμού του κενού. Έπειτα αυτή η βάνα χρησιμοποιείται για το βέλτιστο έλεγχο της πίεσης ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό κενό. Σε περίπτωση που η πίεση πάρει χαμηλότερη τιμή από την επιθυμητή τότε ανοίγεται προσεκτικά η βάνα στραγγαλισμού του αζώτου.

Για τη λειτουργία της συσκευής σε υπερπίεση:

Ακολουθείται η αντίστροφη διαδικασία. Ανοίγεται αργά η βάνα στραγγαλισμού του αζώτου με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής πίεσης. Στη συνέχεια η βάνα αζώτου μαζί με τη βάνα κενού χρησιμοποιούνται για το βέλτιστο έλεγχο της πίεσης.

- Ρυθμίζεται η επιθυμητή ισχύς θέρμανσης στο ρυθμιστή και ξεκινά η λειτουργία.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ισχύ θέρμανσης. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει μια παλμική ροή στην πλευρά του υγρού (μπορεί να χρειαστεί διόρθωση το ύψος της επιφάνειας του υγρού), ενώ η ροή του συμπυκνωμένου ατμού θα πρέπει να αντιστοιχεί σε 1-2 σταγόνες/δευτερόλεπτο.

Η πειραματική διαδικασία θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή δεν μεταβάλλεται περισσότερο από 0,10 °C, για διάστημα 15-30 λεπτών. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας ξεκινάει η δειγματοληψία. Οι ποσότητες των δειγμάτων θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες.

Δειγματοληψία

Η λήψη δειγμάτων από τη συσκευή μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

- A. Λήψης δειγμάτων με σύριγγα μέσω του διαφράγματος.

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

- B. Λήψη δειγμάτων μέσω των βανών δειγματοληψίας.

1. Για τη λήψη δείγματος στους σωλήνες παραλαβής υγρού και ατμού, ρυθμίζεται στιγμιαία ο μεταλλικός διακόπτης στον ηλεκτρικό ρυθμιστή (μονάδα ελέγχου της συσκευής), στην ένδειξη vapor και liquid αντίστοιχα. Ο μέγιστος χρόνος για τη ρύθμιση του μεταλλικού διακόπτη πρέπει να είναι ένα δευτερόλεπτο.
2. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες υγρής και ατμώδους φάσης.

Παραλαβή των δειγμάτων από τους σωλήνες 15 και 16

3. Κλείνονται οι βάνες 17,21 και 18, 22.
4. Ανοίγονται αργά οι βάνες εξαερισμού (19,20)
5. Μεταφέρονται τα δείγματα από του σωλήνες παραλαβής σε κατάλληλα φιαλίδια.
6. Επανατοποθετούνται οι σωλήνες παραλαβής και κλείνονται οι βάνες εξαερισμού (19,20).
7. Για να μη διαταραχθούν οι συνθήκες εντός της συσκευής θα πρέπει να ανοιχτούν πρώτα οι βάνες 17, 18 και ύστερα οι 21, 22.
8. Επιλέγεται ο ρυθμιστής ισχύος στο μηδέν.

Διακοπή λειτουργίας

1. Σβήνονται οι ρυθμιστές στη μονάδα ελέγχου
2. Ανοίγονται οι βάνες εξαερισμού της συσκευής.
3. Ανοίγεται η βάνα 23 για να αδειάσει η συσκευή
4. Διακόπτεται η παροχή ψυκτικού νερού.

Προσοχή: Η συσκευή μπορεί να αδειάσει και να διακοπεί η παροχή ψυκτικού μόνο όταν οι θερμοκρασία του θερμοαντήρα είναι κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

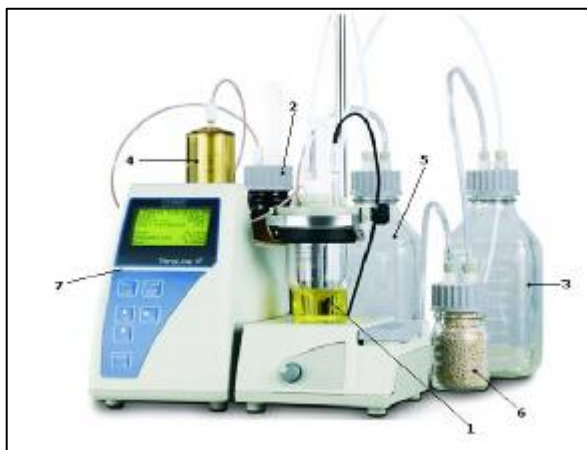
Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού- αυτόματος τιτλοδότης Titrator

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης νερού των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή αυτόματου τιτλοδότη Titrator TitroLine Karl- Fischer with Titration Stand TM από την εταιρεία SCHOTT Instruments, Εικόνα 2.2. Πρόκειται για μια ογκομετρική μέθοδο τιτλοδότησης, όπου παρουσία διοξειδίου του θείου (SO₂) και μιας βάσης πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ ιωδίου και νερού σε αλκοολούχο διάλυμα. Η μεθανόλη και ο diethylene glycol monoethyl ether (DEGEE) είναι από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες αλκοόλες. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Συγκεκριμένα, η αλκοόλη ROH αντιδρά με το διοξείδιο του θείου και τη βάση σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο άλας, [R'NH]SO₃R, το οποίο οξειδώνεται από το ιώδιο και παράγεται αλκυλοθειικό άλας [RNH]SO₄R. Αυτή η αντίδραση οξειδωσης καταναλώνει νερό. Όταν όλο το νερό καταναλωθεί, η παρουσία περίσσειας ιωδίου

ανιχνεύεται με τη βοήθεια ειδικού ηλεκτροδίου. Δεδομένου ότι το νερό με το ιώδιο καταναλώνονται σε αναλογία 1:1, η ποσότητα του νερού στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τον όγκο τίτλου γνωστής συγκέντρωσης του ιωδίου που έχει ήδη καταναλωθεί.



Εικόνα 2.2: Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF.

Τα μέρη της συσκευής είναι:

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

Ο διαλύτης και ο τίτλος εισάγονται στο δοχείο τιτλοδότησης με τη βοήθεια αντλίας αέρα και παλινδρομικής αντλίας αντίστοιχα.

Πριν τεθεί η συσκευή σε λειτουργία θα πρέπει να γίνουν οι παρακάτω έλεγχοι για την ασφαλή χρήση της.

Έλεγχος

- για την ύπαρξη διαρροών
- των δοχείων, να είναι καλά βιδωμένα
- των σφικτήρων στα λάστιχα
- του ηλεκτροδίου ώστε να είναι στην προβλεπόμενη θέση και να μην ακουμπούν οι ακροδέκτες μεταξύ τους
- του δοχείου συγκέντρωσης των αποβλήτων. Η στάθμη των αποβλήτων στο δοχείο δεν πρέπει να ξεπερνά τα 700 mL. Τα απόβλητα πρέπει να αδειάζονται

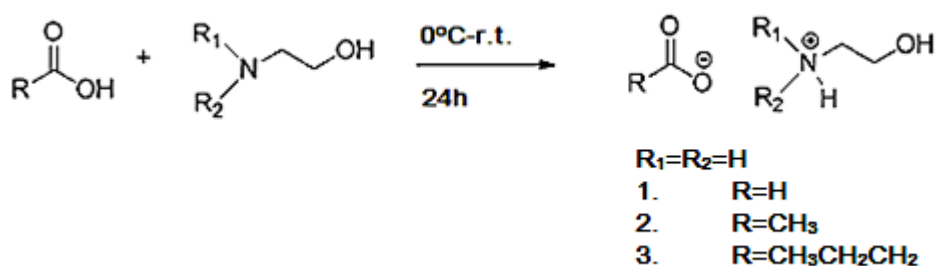
σε ελεύθερα δοχεία και να μην απορρίπτονται στην αποχέτευση διότι είναι τοξικά.

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

1. Αρχικά ενεργοποιείται η συσκευή και ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας περίπου στο 3. Για μεγαλύτερες τιμές ελλοχεύει ο κίνδυνος βλάβης του ηλεκτροδίου λόγω ταλαντώσεων του μαγνήτη. Μικρότερες τιμές ταχύτητας δεν είναι ικανοποιούν την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο τιτλοδότησης.
2. Πληρείται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη μέχρι την πρώτη χαραγή.
3. Πιέζεται το πλήκτρο Mode στην αρχική οθόνη, επιλέγεται το Titre Liquid Std και πιέζεται το πλήκτρο F1 ώστε να εμφανιστεί η κεντρική οθόνη της συσκευής.
4. Πιέζεται το πλήκτρο Start και αρχίζει η διαδικασία σταθεροποίησης του δυναμικού στο δοχείο τιτλοδότησης (conditioning). Η συσκευή παραμένει στην κατάσταση αυτή έως ότου δεσμευτεί όλη η υγρασία που υπάρχει στο δοχείο και το διαλύτη.
5. Με την χρήση σύριγγας λαμβάνεται ποσότητα δείγματος τέτοια ώστε, ανάλογα με την υγρασία που περιέχει, να καταναλωθεί τίτλος από 0.5 έως 5 mL. Για αυτό το εύρος κατανάλωσης τίτλου θεωρείται μία μέτρηση αξιόπιστη. Η σύριγγα μαζί με το δείγμα ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό και πιέζεται το Tare.
6. Πιέζεται το πλήκτρο Start για να αρχίσει η διαδικασία της τιτλοδότησης. Στην οθόνη φαίνεται ο αύξων αριθμός του δείγματος, πιέζεται F1 και εμφανίζεται η οθόνη συμπλήρωσης μάζας του δείγματος.
7. Εισάγεται το δείγμα στο δοχείο τιτλοδότησης αδειάζοντας τη σύριγγα με μία απότομη ώθηση του εμβόλου μέχρι τέρμα. Στη συνέχεια έλκεται το έμβολο λίγο, ώστε να απορροφηθούν τυχόν σταγόνες. Έπειτα απομακρύνεται η σύριγγα από το δοχείο και ζυγίζεται στο αναλυτικό ζυγό στην κατάσταση που είχε αφεθεί από το βήμα 4.
8. Σημειώνεται η ένδειξη του ζυγού (αρνητική) η οποία αποτελεί τη μάζα του δείγματος που εισήχθη στο δοχείο τιτλοδότησης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται τα βελάκια.
9. Πιέζεται το πλήκτρο F1 και ξεκινά η διαδικασία τιτλοδότησης. Μετά την ολοκλήρωσή της ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος και στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί.

Σύνθεση ιοντικών υγρών

Η σύνθεση των ιοντικών υγρών βασίστηκε σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ μίας βάσης και ενός οξέος. Ως βάση χρησιμοποιήθηκε η αιθανολαμίνη και ως οξύ ένα καρβονυλικό οξύ. Η αντίδραση αυτή αφορά τη μεταφορά ενός πρωτονίου από το καρβοξυλικό οξύ στην αμίνη. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρία ιοντικά υγρά (φορμικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο: 2HEAF, οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο: 2HEAA, βουτυρικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο: 2HEAB). Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η γενική αντίδραση σύνθεσης των ιοντικών υγρών.



Σχήμα 2.3: Γενική αντίδραση σύνθεσης ιοντικών υγρών.

Αντιδραστήρια

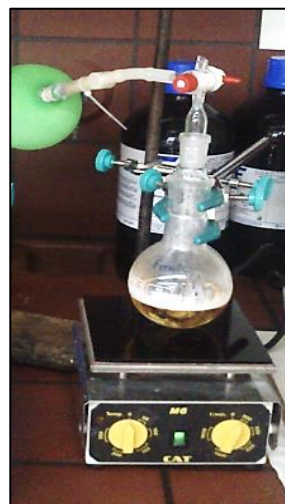
- Αιθανολαμίνη
- Φορμικό οξύ
- Οξικό οξύ
- Βουτυρικό οξύ

Πειραματικά σκεύη

- Σφαιρική φιάλη
- Διαχωριστική χωάνη

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά υπολογίζονται στοιχειομετρικά όλες οι απαιτούμενες ποσότητες των αντιδρώντων. Στη συνέχεια σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετείται η αμίνη και στη στη διαχωριστική χωάνη το οξύ. Η πρόσθεση του οξέος στην αμίνη πραγματοποιείται στάγδην ενώ επειδή πρόκειται για μία εξώθερμη αντίδραση η σφαιρική φιάλη εμβαπτίζεται σε παγόλουτρο με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε χαμηλές τιμές. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης το μίγμα αναδεύεται συνεχώς υπό αδρανείς συνθήκες, παρουσία αζώτου. Μετά το πέρας της προσθήκης, αφαιρείται το παγόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης παραμένει υπό ανάδευση για 24h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, Εικόνα 1.3. Έπειτα ακολουθεί ξήρανση του παραγόμενου ιοντικού σε συνθήκες κενού στους 60 °C για τουλάχιστον 5h ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Τέλος, ο έλεγχος της καθαρότητας και της δομής του ιοντικού διαλύματος πραγματοποιούνται μέσω της φασματοσκοπίας NMR.



Εικόνα 1.3: Ανάδευση ιοντικού παρουσία αζώτου.

Τα ιοντικά υγρά που παρασκευάστηκαν, οι απαιτούμενες ποσότητες καθώς και τα χαρακτηριστικά αυτών φαίνονται συνοπτικά στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 2.1: Ιοντικά υγρά που παρασκευάστηκαν και τα χαρακτηριστικά τους.

	IL₁ (2HEAF)	IL₂ (2HEAA)	IL₃ (2HEAB)
Οξύ	Φορμικό οξύ	Οξικό οξύ	Βουτυρικό οξύ
Βάση	αιθανολαμίνη	αιθανολαμίνη	αιθανολαμίνη
Μοριακό Βάρος (g/mol)	107.11	121.13	149.19
Ποσότητα οξέος (g)	25.78	29.74	35.39
Ποσότητα βάσης (g)	34.22	30.25	24.56
Χαρακτηριστικά	Ανοικτό κίτρινο χρώμα, μικρό ιξώδες	Έντονο πορτοκαλί χρώμα, μεγάλο ιξώδες, έντονη οσμή οξέος	Έντονο πορτοκαλί χρώμα, μεγάλο ιξώδες, δυσάρεστη οσμή οξέος

Να σημειωθεί ότι το χρώμα του παραγόμενου ιοντικού υγρού εξαρτάται άμεσα από την υγρασία που περιέχεται στην αιθανολαμίνη. Περισσότερη υγρασία προσδίδει εντονότερο χρώμα. Για απουσία υγρασίας τα ιοντικά έχουν λευκό χρώμα. Επίσης παρατηρήθηκε κατά τη πειραματική διαδικασία αλλαγή του χρώματος των ιοντικών IL₂ και IL₃ προς περισσότερο σκούρο.

Ταυτοποίηση και χαρακτηρισμός της δομής των ιοντικών υγρών

Για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό της δομής των ιοντικών υγρών έγιναν λήψεις φασμάτων πρωτονίου μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^1H NMR) συχνότητας 300 MHz. Η φασματοσκοπία αυτού του τύπου συνίσταται σε περιπτώσεις προσδιορισμού του τρόπου σύνδεσης των ανθράκων με τα υδρογόνα. Η λήψη φασμάτων έγινε σε διαλύτη δευτεριωμένου χλωροφορμίου (CDCl_3) αλλά και DMSO-d_6 .

Οι κορυφές χαρακτηρίζονται ως εξής:

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

(Όλα τα φάσματα NMR παρατίθεται στο Παράρτημα Α της εργασίας.)

Ταυτοποίηση των κορυφών του φάσματος

Φορμικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (1)

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , 26°C) δ /ppm: 8.39 (1H, s, HCOO^-), 7.72 (4H, br s, $-\text{NH}_3^+$ and $-\text{OH}$), 3.55 (2H, t, $J = 5.1\text{Hz}$, $-\text{OCH}_2^-$), 2.82 (2H, t, $J = 5.1\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$)

Οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.67 (4H, s, $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.49 (2H, t, CH_2OH), 2.73 (2H, t, H_3^+NCH_2), 1.71(3H, s, CH_3)

Βουτυρικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (3)

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , 26°C) δ /ppm: 6.15 (br s, 4H, OH and $-\text{NH}_3^+$), 3.48 (t $J=6.0\text{Hz}$, 2H, HOCH_2^-), 2.71 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), 2.01 (t $J=7.2\text{Hz}$, 2H, $-\text{OOCCH}_2^-$), 1.52-1.40 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.84 (t $J=\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

Αναφορικά με τα αποτελέσματα της βιοαποικοδομησιμότητας που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια άλλων διπλωματικών εργασιών και εκπονήθηκαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας αποδείχθηκε ότι τα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας ήταν ικανοποιητικά και για τα τρία ιοντικά υγρά, 41% για

το 2HEAF, 38% για το 2HEAA και 58.9% για το 2HEAB, καθιστώντας τα πιο φιλικά στο περιβάλλον [123-124].

Κεφάλαιο 3

Πειραματικές μετρήσεις καθαρού συστατικού 2-προπανόλης και μίγματος 2-προπανόλης/νερού

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι μετρήσεις ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού του καθαρού συστατικού 2-προπανόλης καθώς και μετρήσεις του μίγματος 2-προπανόλης/νερού. Οι μετρήσεις του καθαρού συστατικού έγιναν με σκοπό τον έλεγχο αξιοπιστίας της συσκευής VLE 602, ενώ οι μετρήσεις του μίγματος με σκοπό την κατασκευή ισοβαρών καμπυλών ισορροπίας ατμού – υγρού.

Η αναπαραγωγή όλων των πειραματικών δεδομένων, καθαρής 2-προπανόλης και μίγματος, έγινε μέσω της εξίσωσης DIPPR 101, Εξίσωση 3.1, με σκοπό τη σύγκριση των πειραματικών με τις υπολογισμένες τιμές.

Εξίσωση DIPPR 101:

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E\right) \quad (3.1)$$

όπου

T : θερμοκρασία (K)

P : πίεση (Pa)

Οι σταθερές της εξίσωσης για το νερό και την 2-προπανόλη είναι:

Πίνακας 3.1: Οι σταθερές DIPPR 101 του νερού και της 2-προπανόλης.

	A	B	C	D	E
H₂O	73.649	-7258.2	-7.3037	4.1653E-06	2
C₃H₈O	92.935	-8177.1	-10.031	3.9988E-06	2

Τα σφάλματα των μετρήσεων χωρίζονται σε απόλυτα και σχετικά και υπολογίζονται ως εξής:

$$\text{Απόλυτο σφάλμα:} \quad \Delta x = |x_{exp} - x_{calc}| \quad (3.2)$$

$$\text{Σχετικό σφάλμα:} \quad \% \Delta x = \frac{x_{exp} - x_{calc}}{x_{exp}} \quad (3.3)$$

$$\text{Μέσο σφάλμα:} \quad \Delta x_{AV} = \frac{1}{n} \sum |\Delta x| \quad (3.4)$$

$$\% \Delta x_{AV} = \frac{1}{n} \sum |\% \Delta x| \quad (3.5)$$

όπου x το μέγεθος που εξετάζεται.

Πειραματικές μετρήσεις θερμοκρασίας βρασμού καθαρής 2-προπανόλης

Με τον ορισμό της πίεσης λειτουργίας του κελιού ισορροπίας προσδιορίζονταν κάθε φορά η θερμοκρασία ισορροπίας του διφασικού συστήματος. Ελήφθησαν 21 σημεία ισορροπίας για τις επιβαλλόμενες πιέσεις, 250-1150 mbar. Ο πίνακας που ακολουθεί περιέχει τις πειραματικές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 3.2: Πειραματικές μετρήσεις καθαρού συστατικού 2-προπανόλης.

P (mbar)	T (K)	P (mbar)	T (K)
250	324.32	800	349.54
300	327.98	850	351.00
350	331.08	900	352.39
400	333.89	950	353.76
450	336.41	1000	355.02
500	338.79	1013.3	355.34
550	340.90	1050	356.24
600	342.86	1100.1	357.41
650	344.69	1110	357.62
700	346.40	1150	358.54
750	348.03		

Επεξεργασία των μετρήσεων

Για τον έλεγχο αξιοπιστίας των μετρήσεων ισορροπίας της καθαρής 2-προπανόλης, υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες ισορροπίας, μέσω της εξίσωσης DIPPR 101, για τις διάφορες επιβαλλόμενες πιέσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 3.3.

Οι υπολογισμοί των απόλυτων και σχετικών σφαλμάτων έγιναν κατ' απόλυτες τιμές.

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα θερμοκρασιών ισορροπίας, θερμοκρασίες από την Εξίσωση DIPPR, απόλυτα και σχετικά σφάλματα αυτών.

P (mbar)	T_{exp} (K)	T_{calc.DIPPR} (K)	ΔT^α (K)	%ΔT^β
250	324.32	323.93	0.39	0.12
300	327.98	327.66	0.32	0.10
350	331.08	330.9	0.18	0.05
400	333.89	333.77	0.12	0.04
450	336.41	336.35	0.06	0.02
500	338.79	338.71	0.08	0.02
550	340.90	340.87	0.03	0.01
600	342.86	342.88	0.02	0.01
650	344.69	344.75	0.06	0.02
700	346.40	346.51	0.11	0.03
750	348.03	348.16	0.13	0.04
800	349.54	349.73	0.19	0.05
850	351.00	351.22	0.22	0.06
900	352.39	352.64	0.25	0.07
950	353.76	353.99	0.23	0.07
1000	355.02	355.29	0.27	0.08
1013.3	355.34	355.62	0.28	0.08
1050	356.24	356.53	0.29	0.08
1100.1	357.41	357.73	0.32	0.09
1110	357.62	357.73	0.11	0.03
1150	358.54	358.88	0.34	0.09

$$*\Delta T^{\alpha} = |T_{exp} - T_{calc.DIPPR}|$$

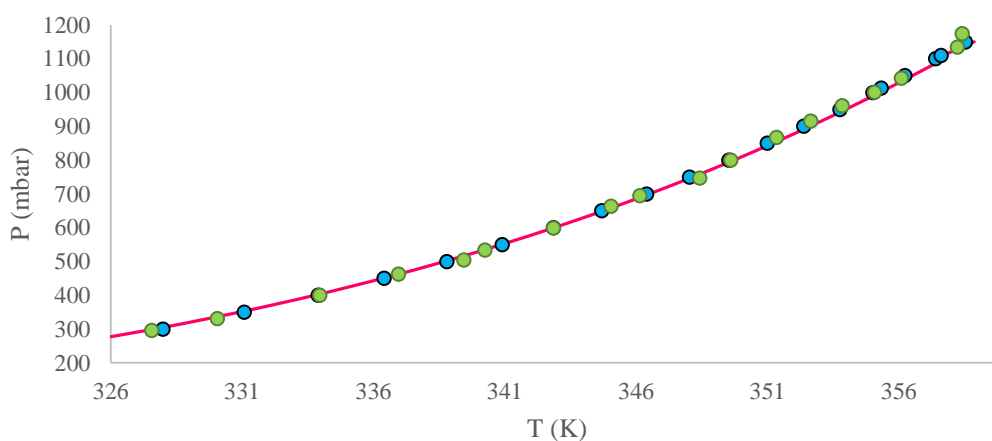
$$\% \Delta T^{\beta} = 100 * |T_{exp} - T_{calc.DIPPR}| / T_{exp}$$

Στον παραπάνω πίνακα παρατηρούνται σχετικά μικρές τιμές σφαλμάτων, το οποίο επιβεβαιώνει την ακρίβεια και την αξιοπιστία των μετρήσεων που πραγματοποιούνται στη συσκευή Ισορροπίας Ατμού- Υγρού (VLE-602).

Για το ίδιο εύρος πιέσεων, αναζητήθηκαν στη βιβλιογραφία πειραματικές μετρήσεις τάσης ατμών της 2-προπανόλης. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί και συγκρίνονται με τις πειραματικές τιμές που προέκυψαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας

Πίνακας 3.4: Βιβλιογραφικές τιμές για την τάση ατμών της 2-προπανόλης για διάφορες πιέσεις.

P (mbar)	T (K)	Πηγή
251.70	324.35	[116]
295.70	327.55	[116]
330.6	330.05	[117]
400.15	333.95	[119]
462.80	336.95	[116]
504.70	339.44	[118]
533.73	340.24	[119]
599.31	342.85	[119]
664.00	345.05	[116]
695.20	346.15	[117]
747.40	348.43	[118]
799.96	349.61	[119]
867.50	351.35	[116]
915.20	352.65	[116]
960.80	353.85	[116]
1000.78	355.08	[119]
1042.63	356.10	[119]
1134.17	358.24	[119]
1174.20	358.42	[118]



Διάγραμμα 3.1: Διάγραμμα τάσης ατμών της 2-προπανόλης. ● Πειραματικά σημεία, ● σημεία από τη βιβλιογραφία, — αποτελέσματα από την εξίσωση (DIPPR).

Συγκρίνοντας τα σημεία του πειράματος με τα αποτελέσματα από την εξίσωση DIPPR, παρατηρείται μια ικανοποιητική προσέγγιση των πρώτων στην εξίσωση. Τα σημεία της βιβλιογραφίας φαίνεται να συμφωνούν με τα πειραματικά σημεία και να υπακούν στην εξίσωση, καθιστώντας την αποδεκτή για την αναπαραγωγή των δεδομένων.

Μετρήσεις μίγματος 2-προπανόλης/νερού

Αρχικά καταγράφηκε η θερμοκρασία ισορροπίας ατμού-υγρού του δυαδικού μίγματος στην συσκευή VLE και έπειτα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του νερού στα δείγματα της υγρής και ατμώδους φάσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση (1013.3 mbar) για γραμμομοριακή σύσταση 2-προπανόλης 0.67 έως 0.99. Καταγράφοντας την θερμοκρασία ισορροπίας κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ισορροπίας του συστήματος και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων τόσο με πειραματικές τιμές που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία όσο και με τα αποτελέσματα που προέκυψαν εφαρμόζοντας την DIPPR 101.

Επεξεργασία των μετρήσεων

Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων κρίθηκε με βάση το μέγεθος %RSD. Πρόκειται για την σχετική τυπική απόκλιση των μετρήσεων (των τριών επαναλήψεων) που εκφράζει μια μέση τιμή του σχετικού σφάλματος και ορίζεται ως ο λόγος της τυπικής απόκλισης προς τη μέση τιμή, Εξίσωση 3.6.

$$\%RSD = \sigma_{\chi} / \bar{x} \quad (3.6)$$

όπου,

$$\sigma_{\chi} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.7)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.8)$$

Μία μέτρηση για να θεωρηθεί αποδεκτή πρέπει η σχετική τυπική απόκλιση να είναι μικρότερη από 3%. Ως κλάσμα μάζας θεωρείται η μέση τιμή των μετρήσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με αυτά τα μεγέθη.

Για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων θεωρείται μια σύμβαση στην ονοματολογία,

2-προπανόλη: 1

νερό: 2

Πίνακας 3.5: Κλάσματα μάζας δειγμάτων ατμών και υγρής φάσης για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar και οι αντίστοιχες τιμές μέσης τιμής, τυπικής και σχετικής τυπικής απόκλισης.

T (K)	w _{2,v}	σ _{χ,2v}	%RSD _{2v}	w _{2,l}	σ _{χ,2l}	%RSD _{2l}
353.50	0.167	0.13	0.77	0.221	0.13	0.57
353.48	0.142	0.04	0.29	0.160	0.03	0.17
353.05	0.129	0.08	0.65	0.132	0.04	0.30
353.50	0.096	0.16	1.68	0.084	0.05	0.57
353.63	0.083	0.03	0.39	0.068	0.00	0.07
353.46	0.110	0.02	0.15	0.104	0.02	0.23
353.88	0.063	0.08	1.33	0.048	0.00	0.09
354.22	0.045	0.01	0.27	0.032	0.01	0.23
354.65	0.023	0.00	0.16	0.016	0.00	0.29
354.55	0.032	0.02	0.62	0.022	0.01	0.43
355.01	0.014	0.00	0.28	0.010	0.01	0.56
319.08	0.012	0.01	0.41	0.008	0.00	0.06
353.55	0.169	0.03	0.19	0.234	0.15	0.63
354.52	0.009	0.00	0.18	0.006	0.00	0.21

Από τον υπολογισμό της σχετικής τυπικής απόκλισης όλες οι μετρήσεις δείχνουν να είναι επαναλήψιμες.

Ως προς τον έλεγχο της θερμοδυναμικής συνέπειας των δεδομένων, έγινε μια προσπάθεια για την έκφραση της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs με χρήση των πολυωνύμων Redlich- Kister. Για να είναι τα αποτελέσματα θερμοδυναμικά συνεπή πρέπει η διαφορά των πειραματικών και υπολογισμένων γραμμομορίων, y_{exp} και y_{calc} , να είναι μικρότερη του 0.01. Τα αποτελέσματα κρίθηκαν συνεπή και παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.

Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας

Ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας βασίστηκε στην γ -φ προσέγγιση για χαμηλές πιέσεις με την θεώρηση της μη ιδανικής ατμώδους φάσης. Για το ίδιο εύρος μετρήσεων ελήφθησαν δεδομένα από τη βιβλιογραφία και υπολογίστηκαν οι συντελεστές ενεργότητας με όμοιο τρόπο με σκοπό την σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Όταν ένα υγρό μίγμα βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, για το συστατικό i εξισώνονται οι τάσεις διαφυγής των μορίων.

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

όπου

f: τάση διαφυγής

v: εκθέτης που αναφέρεται στην ατμώδη φάση

l: εκθέτης που αναφέρετε στην υγρή φάση.

Σύμφωνα με την προσέγγιση γ - ϕ , η παραπάνω εξίσωση αναλύεται ως εξής:

$$y_i \widehat{\phi}_1^v p = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.9\alpha)$$

ή

$$y_i \widehat{\phi}_1^v p = x_i \gamma_i \phi_i^s p_i^s P_{ei} \quad (3.9\beta)$$

όπου

$\widehat{\phi}_1^v$: συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα

f_i^s : τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης

ϕ_i^s : συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού

P_{ei} : επίδραση Poynting.

Η μη ιδανικότητα του μίγματος σχετίζεται με τον όρο

$$F_i = \frac{\widehat{\phi}_1^v}{\phi_i^s P_{ei}} \quad (3.10)$$

Επομένως, η εξίσωση ισορροπίας του μίγματος παίρνει τη μορφή

$$y_i p = \frac{x_i \gamma_i p_i}{F_i} \quad (3.11)$$

Για όλα τα πειραματικά σημεία I (T-x-y) αποδείχθηκε ότι ικανοποιούν την εμπειρική ανίσωση:

$$p \leq \frac{T \sum_i y_i p_{c,i}}{2 \sum_i y_i T_{c,i}} \quad (3.12)$$

όπου

p_c : κρίσιμη πίεση

T_c : κρίσιμη θερμοκρασία.

Ως εκ τούτου, ο υπολογισμός των τάσεων διαφυγής έγινε μέσω της καταστατικής εξίσωσης Virial.

- ο Για τον συντελεστή τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού:

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_i p_i^s}{RT} \quad (3.13)$$

Ο υπολογισμός των B_{ii} έγινε μέσω της συσχέτισης Tsonopoulos:

$$\frac{B_{ii}p_{c,i}}{RT_{c,i}} = f_i^{(0)} + \omega_i f_i^{(1)} + f_i^{(2)} \quad (3.13)$$

Όπου,

$$f_i^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_{r,i}} - \frac{0.1385}{T_{r,i}^2} - \frac{0.0121}{T_{r,i}^3} - \frac{0.000607}{T_{r,i}^8} \quad (3.14)$$

$$f_i^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_{r,i}^2} - \frac{0.423}{T_{r,i}^3} - \frac{0.008}{T_{r,i}^8} \quad (3.15)$$

$$f_i^{(2)} = \frac{a_i}{T_{r,i}^6} - \frac{b_i}{T_{r,i}^8} \quad (3.16)$$

T_r : ανοιγμένη θερμοκρασία

a, b, ω : σταθερές Tsonopoulos

Η τάση ατμών υπολογίστηκε από την εξίσωση **DIPPR 101**: $P = \exp(A + B/T + C \ln T + DT^E)$, με τις σταθερές του νερού και της 2-προπανόλης όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Η σχέση υπολογισμού της επίδρασης Poynting εκφράστηκε από τη σχέση:

$$P_{ei} = \exp \int_{p_i^s}^p \frac{V_i^L}{RT} dp \approx \exp\left(\frac{\bar{V}_i^L}{RT} (p - p_i^s)\right) \quad (3.17)$$

όπου

V_i^L : γραμμομοριακός όγκος καθαρού υγρού.

Ο γραμμομοριακός όγκος καθαρού υγρού υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης **DIPPR 105**.

Εξίσωση DIPPR 105:

$$V = \frac{\alpha}{\beta^{1+(1-\frac{T}{T_c})^\delta}} \quad (3.18)$$

όπου

T : (K)

Y : Kmol/m³

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: σταθερές DIPPR 105

- ο Ο συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα ορίστηκε ως εξής:

$$\ln \widehat{\varphi}_1^v = 2 \sum_j (y_j B_{ij} - B) \frac{p}{RT} \quad (3.19)$$

όπου

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

B_{ij} : δεύτερος συντελεστής ζεύγους Virial

B : δεύτερος συντελεστής Virial για το μίγμα από τη σχέση

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.20)$$

Οι κανόνες ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

$$T_{c,12} = \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}}, \quad (3.21\alpha)$$

$$p_{c,12} = \frac{z_{c,12} R T_{c,12}}{V_{c,12}} \quad (3.21\beta)$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad (3.21\gamma)$$

$$z_{c,12} = \frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2} \quad (3.21\delta)$$

$$V_{c,12} = \frac{V_{c,1}^{\frac{1}{3}} + V_{c,2}^{\frac{1}{3}}}{2} \quad (3.21\epsilon)$$

Για το δυαδικό σύστημα προέκυψε λοιπόν ότι:

$$\ln \widehat{\varphi}_1^v = [B_{11} + y_2^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \frac{p}{RT}, \quad (3.22\alpha)$$

$$\ln \widehat{\varphi}_2^v = [B_{11} + y_1^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22})] \frac{p}{RT} \quad (3.22\beta)$$

Δεδομένου ότι $x_2 = 1 - x_1$ και $y_2 = 1 - y_1$, τελικά η σχέση υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας με την θεώρηση της μη ιδανικής ατμώδους φάσης ήταν:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 F_1 p}{x_1 p_1^s} \quad (3.23\alpha)$$

και

$$\gamma_2 = \frac{y_2 F_2 p}{x_2 p_2^s} \quad (3.23\beta)$$

Πίνακας 3.6: Σταθερές των εξισώσεων για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας.

	C₃H₈O	Νερό
Tsonopoulos		
a	0.0878	0.0279
b	0.0537	0.0229
ω	0.666	0.344
Critical		
Z_c	0.248	0.229
V_c (m³/mol)	2.2013*10 ⁻⁴	5.5948*10 ⁻⁵
T_c (K)	508.31	647.13
P_c (Pa)	4.7643*10 ⁶	2.2055*10 ⁷
DIPPR 105		
α	1.18	4.9669
β	0.26475	0.27788
γ	508.31	647.13
δ	0.243	0.1874

Διαγράμματα Ισοροπίας

- Υπολογισμός γραμμομοριακών κλασμάτων στην υγρή και ατμώδη φάση

$$x_1 = \frac{\frac{1-w_{2,v}}{M_1}}{\frac{1-w_{2,v}}{M_1} + \frac{w_{2,v}}{M_2}} \quad (3.24)$$

και

$$y_1 = \frac{\frac{w_{2,v}}{M_2}}{\frac{1-w_{2,v}}{M_1} + \frac{w_{2,v}}{M_2}} \quad (3.25)$$

όπου M₁ και M₂ οι γραμμομοριακοί όγκοι της 2-προπανόλης και του νερού αντίστοιχα.

M₁ (g/mol)	M₂(g/mol)
60.095	18.015

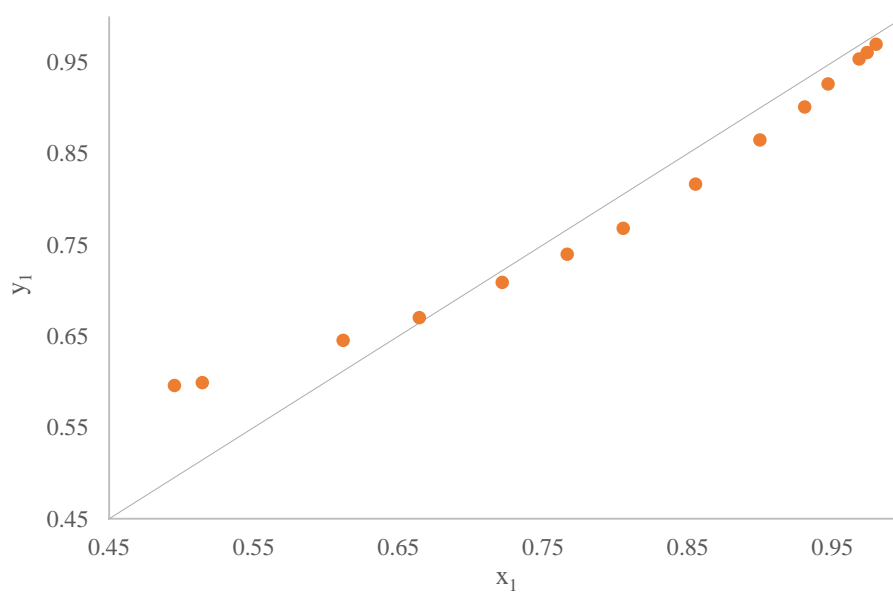
- Υπολογισμός σχετικής πτητικότητας

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{1-y_1}{1-x_1}} \quad (3.26)$$

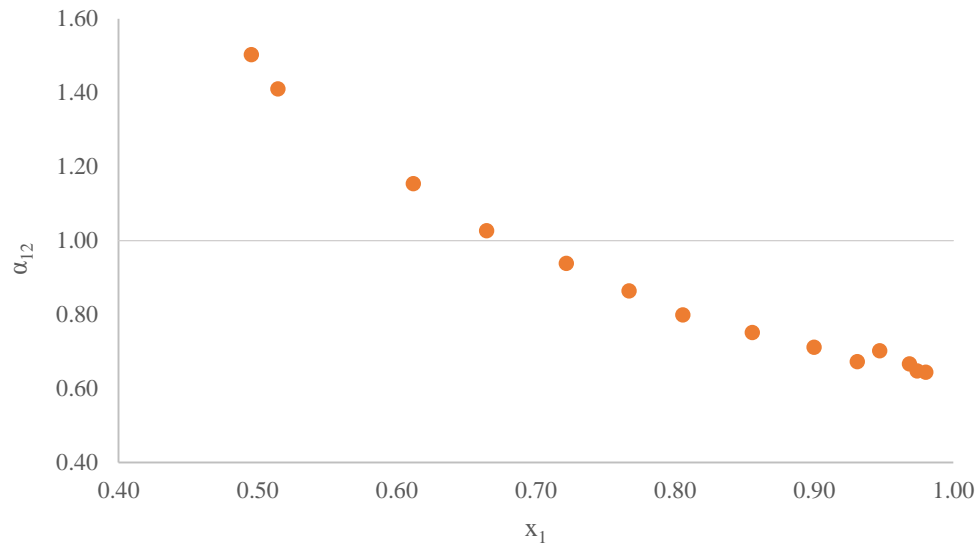
Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επεξεργασίας των μετρήσεων.

Πίνακας 3.7: Γραμμομοριακά κλάσματα, συντελεστής ενεργότητας και σχετική πτητικότητα 2-προπανόλης για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.

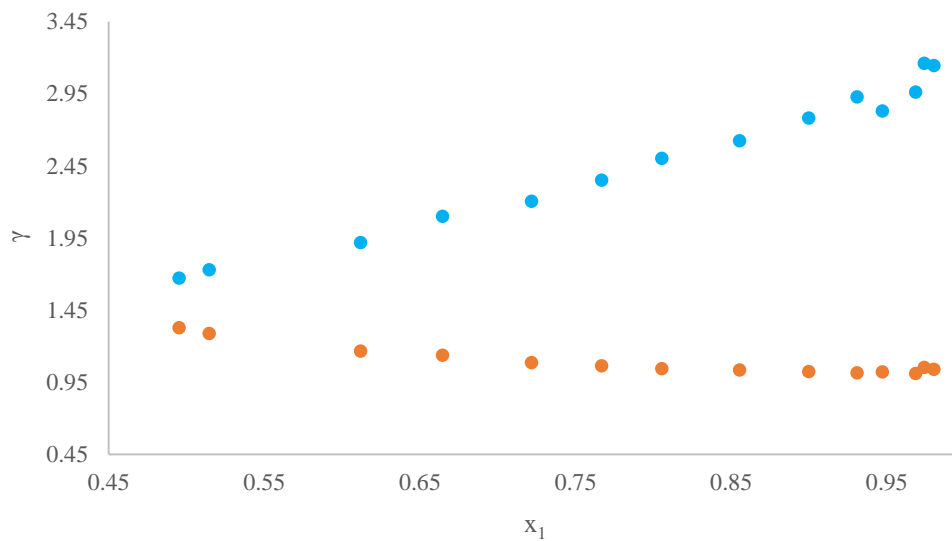
T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2	α_{12}
353.55	0.495	0.596	1.33	1.67	1.50
353.50	0.515	0.599	1.29	1.73	1.41
353.48	0.612	0.645	1.17	1.92	1.15
353.05	0.665	0.670	1.14	2.10	1.03
353.46	0.722	0.709	1.09	2.21	0.94
353.50	0.767	0.740	1.07	2.35	0.86
353.63	0.806	0.768	1.05	2.50	0.80
353.88	0.855	0.816	1.04	2.63	0.75
354.22	0.900	0.865	1.03	2.78	0.71
354.55	0.931	0.901	1.02	2.93	0.67
354.65	0.947	0.926	1.02	2.83	0.70
355.01	0.969	0.954	1.01	2.96	0.67
354.16	0.974	0.961	1.06	3.16	0.65
354.52	0.980	0.970	1.04	3.15	0.64



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλη ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα 2-προπανόλη(1)/νερό σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.3: Σχετική πτητικότητα της 2-προπανόλης στο σύστημα 2-προπανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.4: Συντελεστής ενεργότητας της 2-προπανόλης(1) και του νερό στο σύστημα 2-προπανόλη/νερό σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία για την 2-προπανόλη, ● πειραματικά σημεία για το νερό.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι το σύστημα 2-προπανόλη/νερό παρουσιάζει αζεότροπο, για σύσταση 0.7 σε 2-προπανόλη και θερμοκρασία 353.4 K σε ατμοσφαιρική πίεση. Για συστάσεις 2-προπανόλης μεγαλύτερες από 0.95 σημειώνονται μικρές αποκλίσεις από μία υποτιθέμενη γραμμή τάσης όπου θα υποδείκνυε τη μορφή της καμπύλης. Αυτό οφείλεται στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις νερού που είναι δύσκολο να μετρηθούν και συνεπώς σε αυτές τις περιοχές τα

σφάλματα τόσο των μετρήσεων από τη συσκευή τιτλοδότησης όσο και από τον πειραματιστή είναι μεγαλύτερα.

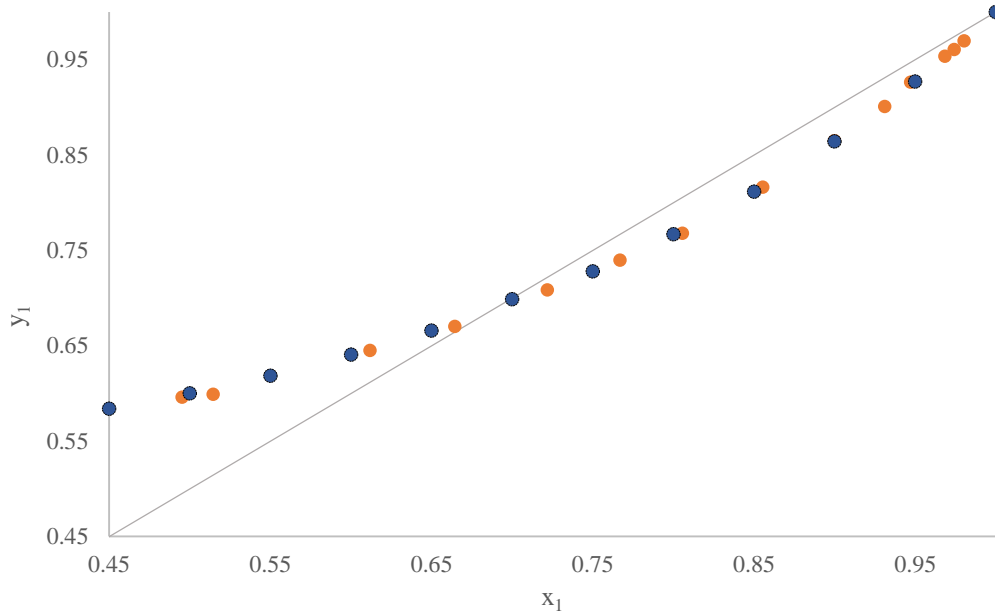
Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Για δεδομένα που ελήφθησαν από την βιβλιογραφία για το δυαδικό σύστημα 2-προπανάλη/νερό υπολογίστηκαν με όμοιο τρόπο οι συντελεστές ενεργότητας και οι σχετικές πιητικότητες με σκοπό την σύγκρισή τους με τα αποτελέσματα του πειράματος της παρούσας εργασίας.

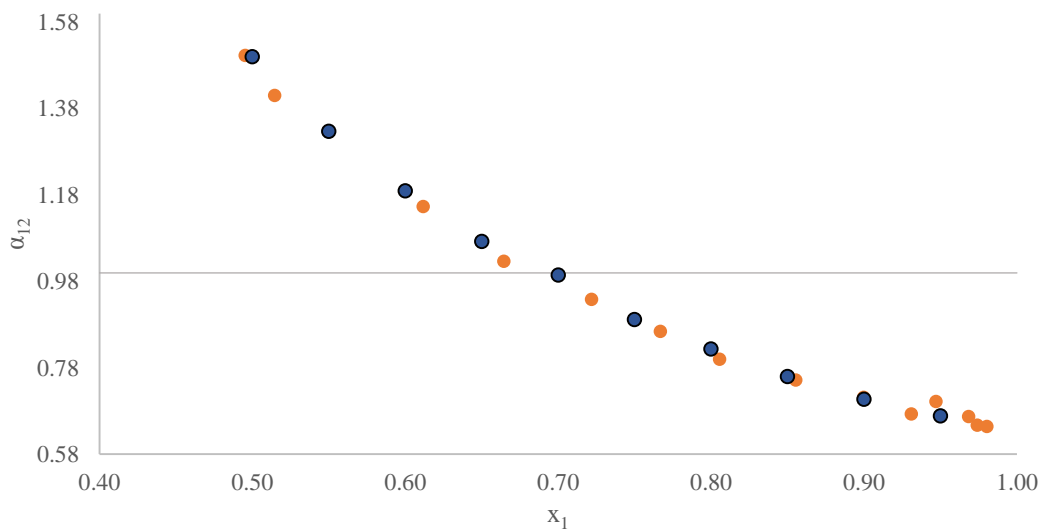
Αποτελέσματα από την επεξεργασία των βιβλιογραφικών δεδομένων:

Πίνακας 3.8: Βιβλιογραφικά δεδομένα ισορροπίας του μίγματος 2-προπανάλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.

T(K)	x ₁	y ₁	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.96	0.450	0.584	1.41	1.56	1.72
353.77	0.500	0.600	1.31	1.66	1.50
353.61	0.550	0.619	1.24	1.77	1.33
353.48	0.600	0.641	1.18	1.89	1.19
353.40	0.650	0.666	1.14	2.01	1.07
353.40	0.700	0.699	1.11	2.12	0.99
353.45	0.750	0.728	1.08	2.30	0.89
353.60	0.800	0.767	1.05	2.45	0.82
353.85	0.850	0.812	1.04	2.62	0.76
354.22	0.900	0.864	1.03	2.80	0.71
354.74	0.950	0.927	1.02	2.96	0.67
355.35	1.000	1.000			



Διάγραμμα 3.5: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων $y-x$ με βιβλιογραφικά δεδομένα για το σύστημα 2-προπανόλη(1)/νερό σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία, ● βιβλιογραφικά δεδομένα..



Διάγραμμα 3.6: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων $\alpha_{12}-x_1$ με δεδομένα βιβλιογραφίας, για το σύστημα 2-προπανόλη(1)/νερό σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία, ● βιβλιογραφικά δεδομένα.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα φαίνεται τα πειραματικά αποτελέσματα να είναι πολύ κοντά στα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Επίδραση ιοντικών υγρών στην ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση τριών ιοντικών υγρών και μελετήθηκαν πειραματικά τρία διαφορετικά τριαδικά συστήματα: 2-προπανόλη/νερό/2HEAF, 2-προπανόλη/νερό/2HEAA, 2-προπανόλη/νερό/2HEAB σε αρχικές αναλογίες ΙΥ στο μίγμα 10%, 15% και 20% w/w, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης αυτών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού του συστήματος 2-προπανόλη/νερό. Ακόμη, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα τόσο των ιοντικών υγρών που παρασκευάστηκαν ως προς τη διάσπαση του αζεότροπου, αλλά και άλλων ιοντικών που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία για το ίδιο σύστημα και τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας και επεξεργασίας των μετρήσεων

Παρασκευάστηκαν τρία ιοντικά υγρά 2HEAA, 2HEAF και 2HEAB τα οποία αποτέλεσαν το τρίτο συστατικό του συστήματος 2-προπανόλης/νερού, σε συγκεντρώσεις 10%, 15%, 20% w/w. Κάθε ένα μίγμα από αυτά εισήχθη στην συσκευή VLE, θέτοντας την πίεση του κελιού ισορροπίας, 1013.3 mbar. Μετά την επίτευξη ισορροπίας των δύο φάσεων καταγράφηκε η θερμοκρασία ισορροπίας και ελήφθησαν τρία δείγματα, ένα από την ατμώδη φάση και δύο από την υγρή. Το ένα δείγμα από την υγρή φάση οδηγήθηκε προς ξήρανση στο φούρνο υπό την επίδραση κενού για την απομάκρυνση της υγρασίας. Ζυγίζοντας το φιαλίδιο πριν και μετά την ξήρανση υπολογιζόταν κάθε φορά η μάζα του ιοντικού υγρού στην ισορροπία και κατ' επέκταση η σύστασή του στο μίγμα. Τα άλλα δύο δείγματα μετρήθηκαν στην συσκευή τιτλοδότησης με σκοπό την εύρεση της σύστασης του νερού και συνεπώς τον υπολογισμό της σύστασης της 2-προπανόλης. Να σημειωθεί εδώ ότι τα ιοντικά υγρά που παρασκευάστηκαν ήταν πλήρως αναμίξιμα με το σύστημα 2-προπανόλη/νερό.

Παρατηρήσεις:

- Για το δείγμα προς ξήρανση
 - ➔ Ζυγίστηκε άδειο το φιαλίδιο, m_v .
 - ➔ Τοποθετήθηκε το δείγμα και ζυγίστηκε ξανά, m_{v+s} .
 - ➔ Έπειτα από τη ξήρανση του δείγματος στο φούρνο υπό κενό στα 100mbar, για τρεις περίπου ώρες στους 60 °C, ζυγίστηκε η τελική του μάζα η οποία αποτελούσε τη μάζα του φιαλιδίου και τη μάζα του ιοντικού υγρού, m_{v+IL} .
 - ➔ Το κλάσμα μάζας του ιοντικού υγρού εκφράστηκε από τον λόγο

$$w_3 = \frac{m_{v,IL} - m_v}{m_{v,s} - m_v} \quad (3.27)$$

- Θα πρέπει να τονιστεί εδώ ότι, λόγω του υψηλού σημείου ζέσεως τα ιοντικά υγρά δεν μεταφέρονται στην αέρια φάση. Τα δείγματα προς τιτλοδότηση, λόγω της πτητικότητας της 2-προπανόλης έπρεπε να σφραγισθούν καλά.

- Όπως και στο δυαδικό σύστημα 2-προπανόλη/νερό, έτσι και στο τριαδικό, κάθε μέτρηση τιτλοδότησης επαναλαμβάνονταν τρεις φορές με σκοπό την αξιοπιστία των τιμών και γενικά για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων των μετρήσεων στο συγκεκριμένο στάδιο.

Θεωρώντας τη σύμβαση στην ονοματολογία,

2-προπανόλη: **1**

νερό: **2**

ιοντικό υγρό: **3**

τα γραμμομοριακά κλάσματα της υγρής και ατμών φάσης στην ισορροπία υπολογίστηκαν μέσω των εξισώσεων

$$x_1 = \frac{\frac{1-w_{2,l}-w_3}{M_1}}{\frac{1-w_{2,l}-w_3}{M_1} + \frac{w_{2,l}}{M_3} + \frac{w_3}{M_3}} \quad (3.28)$$

$$x_2 = \frac{\frac{w_{2,l}}{M_2}}{\frac{1-w_{2,l}-w_3}{M_1} + \frac{w_{2,l}}{M_3} + \frac{w_3}{M_3}} \quad (3.29)$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (3.30)$$

$$y_1 = \frac{\frac{1-w_{2,l}}{M_1}}{\frac{1-w_{2,v}}{M_1} + \frac{w_{2,v}}{M_2}} \quad (3.31)$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (3.32)$$

Για την άμεση σύγκριση των δυαδικών με τα τριαδικά μίγματα, ήταν αναγκαία η θεώρηση του τριαδικού συστήματος σαν δυαδικό. Με τον τρόπο αυτό εκτιμήθηκε καλύτερα η επίδραση της προσθήκης του ιοντικού υγρού στο δυαδικό μίγμα 2-προπανόλης/νερού. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

$$x_{1,IL,free} + x_{2,IL,free} = 1 \quad (3.33\alpha)$$

$$\frac{x_{1,IL,free}}{x_{2,IL,free}} = \frac{x_1}{x_2} \quad (3.33\beta)$$

Από τις δύο παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι

$$x_{1,IL,free} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (3.34)$$

Η σχετική πτητικότητα υπολογίστηκε βάση της σχέσης

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{\frac{y_1}{x_{1,IL-free}}}{\frac{y_2}{x_{2,IL-free}}} = \frac{\frac{y_1}{x_{1,IL-free}}}{\frac{y_2}{1-x_{1,IL-free}}} \quad (3.35)$$

Να σημειωθεί ότι στα επόμενα διαγράμματα οι άξονες αναφέρονται στο υποθετικό δυαδικό μίγμα 2-προπανόλης/νερού. Παραδείγματος χάρη, ο άξονας της υγρής σύστασης της 2-προπανόλης για το τριαδικό σύστημα 2-προπανόλη/νερό/ιοντικό υγρό, αναφέρεται στο μέγεθος $x_{1, IL-free}$.

Σύγκριση ιοντικών υγρών

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δεδομένα ισορροπίας για τα τριαδικά μίγματα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF, 2-προπανόλη/νερό/2HEAA και 2-προπανόλη/νερό/2HEAB για αρχικές συγκεντρώσεις ιοντικών υγρών 10%, 15%, 20% w/w και για πίεση 1013.3 mbar. Έπειτα από τους πίνακες ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα με σκοπό την σύγκριση των ιοντικών υγρών ως προς την ικανότητα διάσπασης του αζεότροπου.

Αρχική συγκέντρωση 10% w/w

Πίνακας 3.9: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF 10%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{ILfree}	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.47	0.573	0.386	0.041	0.598	0.665	0.335	1.28	1.83	1.33
353.52	0.621	0.335	0.044	0.649	0.699	0.301	1.24	1.89	1.25
353.30	0.669	0.290	0.040	0.698	0.734	0.266	1.22	1.95	1.19
353.88	0.764	0.189	0.047	0.802	0.811	0.189	1.15	2.08	1.06
353.55	0.792	0.164	0.043	0.828	0.832	0.168	1.16	2.16	1.03
354.12	0.829	0.123	0.048	0.871	0.876	0.124	1.13	2.08	1.05
354.40	0.875	0.076	0.048	0.920	0.914	0.086	1.17	1.43	0.93
354.65	0.900	0.054	0.046	0.943	0.938	0.062	1.09	2.33	0.91

Πίνακας 3.10: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA 10%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{III} free	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.52	0.603	0.359	0.038	0.627	0.691	0.309	1.27	1.81	1.33
353.57	0.674	0.295	0.031	0.696	0.735	0.265	1.20	1.89	1.21
353.72	0.709	0.250	0.041	0.740	0.765	0.235	1.18	1.97	1.15
353.93	0.770	0.199	0.031	0.795	0.802	0.198	1.13	2.07	1.04
354.25	0.807	0.149	0.044	0.844	0.846	0.154	1.12	2.12	1.01
354.26	0.815	0.140	0.046	0.853	0.851	0.149	1.11	2.20	0.98
354.81	0.909	0.047	0.044	0.951	0.945	0.055	1.08	2.33	0.90
355.17	0.932	0.028	0.039	0.970	0.966	0.034	1.06	2.37	0.87

Πίνακας 3.11: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAB 10%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{III} free	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.49	0.644	0.326	0.031	0.664	0.708	0.292	1.22	1.89	1.22
353.40	0.693	0.278	0.029	0.714	0.731	0.269	1.17	2.05	1.09
353.74	0.732	0.232	0.036	0.759	0.768	0.232	1.15	2.08	1.05
353.53	0.812	0.155	0.032	0.840	0.833	0.167	1.13	2.28	0.95
354.65	0.880	0.085	0.035	0.912	0.900	0.100	1.07	2.38	0.87
354.90	0.907	0.052	0.042	0.946	0.938	0.062	1.07	2.42	0.86
355.22	0.940	0.024	0.036	0.975	0.971	0.029	1.05	2.41	0.85
354.40	0.856	0.110	0.035	0.886	0.873	0.127	1.08	2.36	0.88

Αρχική συγκέντρωση 15% w/w

Πίνακας 3.12: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF 15%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{III} free	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.20	0.646	0.285	0.069	0.694	0.775	0.225	1.34	1.68	1.52
353.35	0.656	0.273	0.071	0.706	0.784	0.216	1.33	1.69	1.51
353.70	0.700	0.226	0.074	0.756	0.811	0.189	1.27	1.75	1.39
353.50	0.738	0.186	0.076	0.799	0.842	0.158	1.26	1.80	1.34
354.31	0.779	0.141	0.080	0.847	0.876	0.124	1.19	1.81	1.28
354.18	0.819	0.102	0.079	0.889	0.907	0.093	1.18	1.89	1.21
355.13	0.861	0.056	0.083	0.939	0.947	0.053	1.13	1.88	1.17
355.24	0.884	0.030	0.086	0.967	0.972	0.028	1.12	1.86	1.18

Πίνακας 3.13: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA 15%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{IIfree}	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.55	0.577	0.363	0.060	0.614	0.710	0.290	1.36	1.68	1.53
353.26	0.662	0.274	0.064	0.708	0.770	0.230	1.30	1.79	1.38
353.10	0.714	0.219	0.068	0.765	0.811	0.189	1.28	1.86	1.31
353.87	0.734	0.198	0.068	0.788	0.824	0.176	1.22	1.86	1.26
354.49	0.801	0.130	0.070	0.861	0.879	0.121	1.16	1.90	1.18
354.40	0.840	0.085	0.074	0.908	0.916	0.084	1.15	2.01	1.11
354.69	0.882	0.041	0.077	0.956	0.961	0.039	1.14	1.93	1.14
354.72	0.897	0.026	0.077	0.972	0.972	0.028	1.13	2.16	1.02

Πίνακας 3.14: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAB 15%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{IIfree}	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.23	0.625	0.323	0.051	0.659	0.731	0.269	1.31	1.77	1.41
353.63	0.664	0.282	0.053	0.702	0.745	0.255	1.23	1.90	1.24
353.43	0.717	0.229	0.053	0.758	0.780	0.220	1.20	2.03	1.13
354.02	0.760	0.185	0.055	0.804	0.813	0.187	1.15	2.10	1.05
354.39	0.827	0.112	0.062	0.881	0.881	0.119	1.13	2.17	1.01
354.92	0.893	0.045	0.063	0.952	0.948	0.052	1.10	2.35	0.91

Αρχική συγκέντρωση 20% w/w

Πίνακας 3.15: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF 20%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{IIfree}	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.25	0.606	0.302	0.092	0.667	0.780	0.220	1.44	1.55	1.77
353.80	0.622	0.280	0.098	0.690	0.798	0.202	1.31	1.43	1.78
354.06	0.673	0.225	0.102	0.750	0.830	0.170	1.33	1.56	1.63
354.14	0.721	0.176	0.103	0.804	0.861	0.139	1.28	1.64	1.51
354.29	0.756	0.133	0.111	0.850	0.890	0.110	1.25	1.70	1.43
354.67	0.788	0.098	0.113	0.889	0.919	0.081	1.22	1.67	1.42
354.68	0.819	0.065	0.116	0.927	0.947	0.053	1.21	1.68	1.40
354.62	0.837	0.046	0.117	0.948	0.962	0.038	1.20	1.69	1.38

Πίνακας 3.16: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA 20%, σε πίεση 1013.3 mbar.

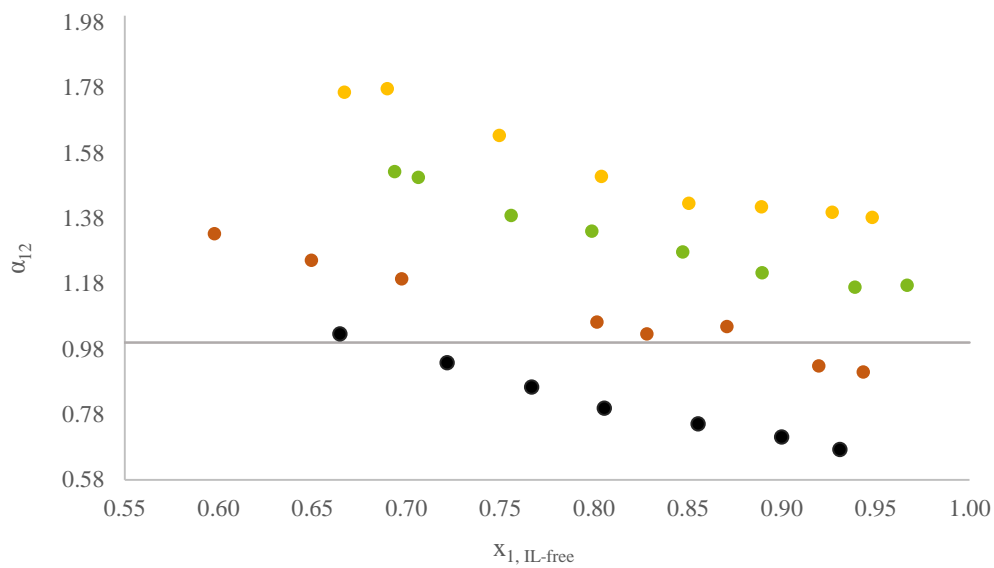
T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{IIfree}	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.47	0.590	0.325	0.085	0.645	0.763	0.237	1.43	1.54	1.77
353.87	0.646	0.271	0.083	0.704	0.787	0.213	1.32	1.63	1.55
354.02	0.666	0.243	0.090	0.733	0.810	0.190	1.31	1.62	1.55
354.36	0.723	0.190	0.087	0.791	0.847	0.153	1.24	1.65	1.45
354.46	0.755	0.147	0.097	0.837	0.878	0.122	1.23	1.68	1.41
354.40	0.814	0.087	0.099	0.904	0.925	0.075	1.20	1.78	1.31
354.67	0.836	0.059	0.106	0.934	0.948	0.052	1.18	1.8	1.28
354.85	0.867	0.029	0.104	0.968	0.975	0.025	1.15	1.71	1.31

Πίνακας 3.17: Γραμμομοριακά κλάσματα στην ισορροπία, συντελεστές ενεργότητας και σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAB 20%, σε πίεση 1013.3 mbar.

T (K)	x ₁	x ₂	x ₃	x _{IIfree}	y ₁	y ₂	γ ₁	γ ₂	α ₁₂
353.41	0.64	0.293	0.067	0.686	0.762	0.238	1.32	1.72	1.47
353.77	0.666	0.263	0.071	0.717	0.776	0.224	1.27	1.78	1.37
353.57	0.700	0.226	0.075	0.756	0.800	0.200	1.26	1.87	1.29
354.09	0.752	0.167	0.081	0.818	0.842	0.158	1.20	1.95	1.19
354.17	0.796	0.124	0.080	0.865	0.877	0.123	1.18	2.04	1.12
354.36	0.829	0.085	0.085	0.907	0.915	0.085	1.17	2.03	1.11
354.94	0.864	0.047	0.089	0.948	0.950	0.050	1.13	2.13	1.04
355.01	0.879	0.037	0.084	0.959	0.961	0.039	1.13	2.09	1.06

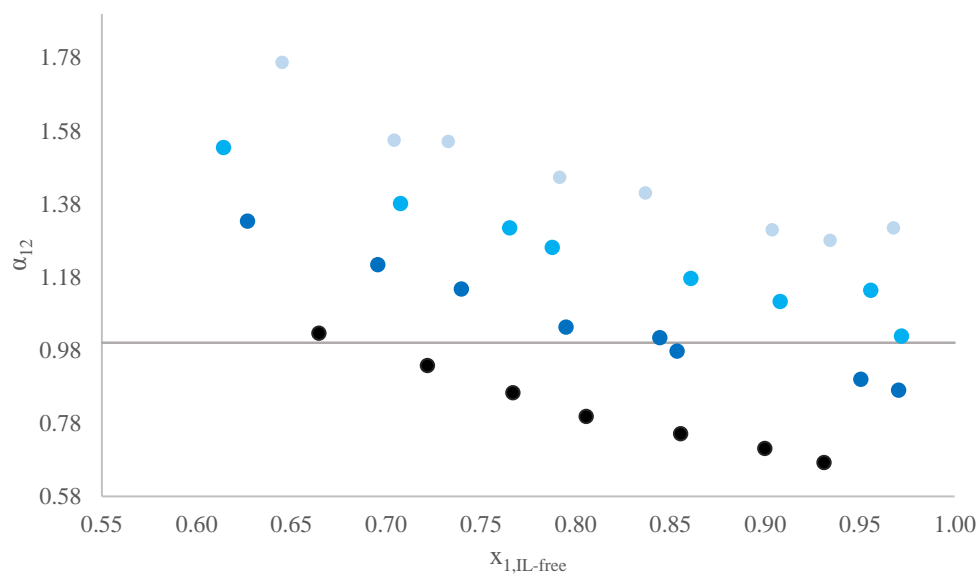
Παρατηρώντας τις τιμές της θερμοκρασίας συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη ιοντικού υγρού στο μίγμα αυξάνεται η θερμοκρασία του συστήματος. Μάλιστα μεγαλύτερες αυξήσεις θερμοκρασίας σημειώνονται για μεγαλύτερες περιεκτικότητες ιοντικού υγρού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα α₁₂-x₁ για καθένα από τα τρία συστήματα, 2-προπανόλη/νερό/2HEAF, 2-προπανόλη/νερό/2HEAA και 2-προπανόλη/νερό/2HEAB, αλλά και συγκριτικά διαγράμματα για καθεμία ξεχωριστή συγκέντρωση ιοντικού.



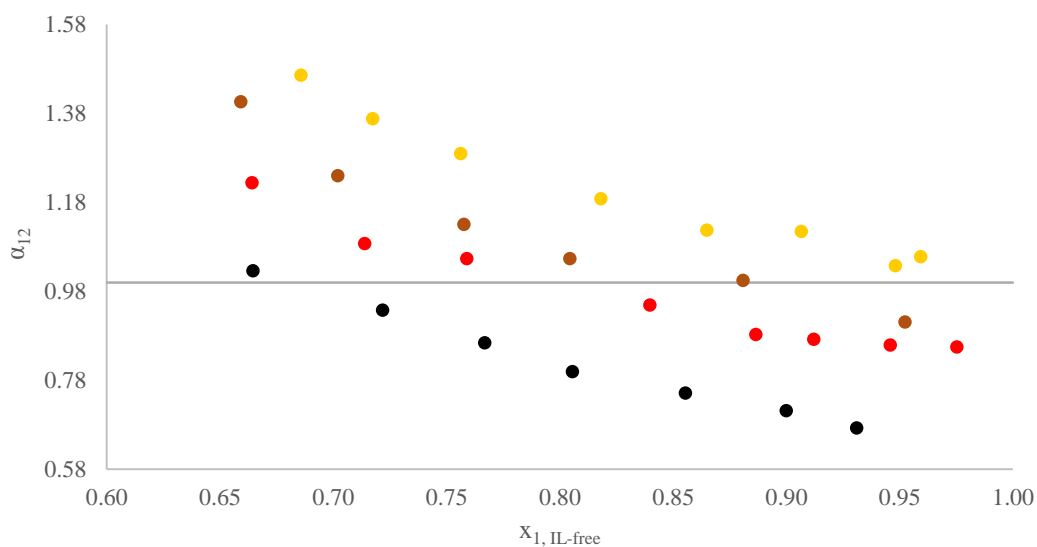
Διάγραμμα 3.7: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία χωρίς την προσθήκη ιοντικού υγρού στο μίγμα, ● 2HEAF 10% w/w, ● 2HEAF 15% w/w και ● 2HEAF 20% w/w.

Εξαιρετική συμπεριφορά παρουσιάζει το μίγμα 2-προπανόλης/νερού παρουσία 2HEAF. Από περιεκτικότητα κιάλας 15% w/w στο μίγμα, διαχωρίζεται το αζεότροπο με μεγάλη επιτυχία. Για περιεκτικότητα 10% w/w το αζεοτροπικό σημείο μετακινείται σε πλουσιότερες συστάσεις 2-προπανόλης, προσεγγιστικά από 0.70 σε 0.87.



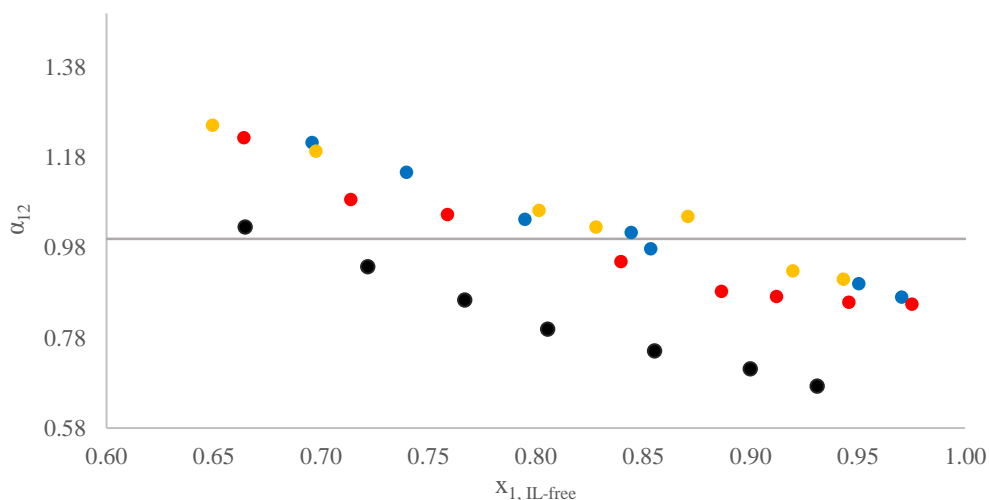
Διάγραμμα 3.8: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία ισορροπίας απουσία ιοντικού υγρού, ● 2HEAA 10% w/w, ● 2HEAA 15% w/w και ● 2HEAA 20% w/w.

Το αζεοτροπικό σημείο διασπάται για περιεκτικότητες ιοντικού 2HEAA 15%, 20% w/w ενώ για 10% w/w δείχνει αδύναμος ο πλήρης διαχωρισμός, μετακινώντας όμως το αζεοτροπικό σημείο σε συστάσεις μεγαλύτερες σε 2-προπανόλη.



Διάγραμμα 3.9: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAB σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία χωρίς την προσθήκη ιοντικού υγρού στο σύστημα, ● 2HEAB 10% w/w, ● 2HEAB 15% w/w και ● 2HEAB 20% w/w.

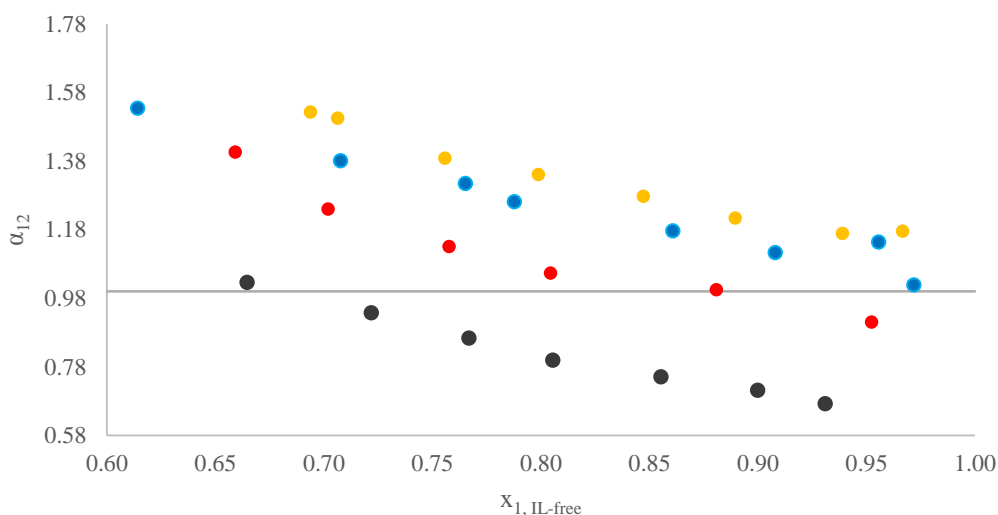
Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα το ιοντικό 2HEAB διαχωρίζει επιτυχώς το αζεότροπο για περιεκτικότητα 20% w/w στο αρχικό μίγμα και σε πίεση 1013.3 mbar. Για τις δύο μικρότερες περιεκτικότητες, το αζεοτροπικό σημείο μετακινείται προς μεγαλύτερες συστάσεις 2-προπανόλης δίχως όμως να καταφέρνει τη διάσπασή του.



Διάγραμμα 3.10: Σχετική πτητικότητα για τα συστήματα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF 10 % w/w, 2-προπανόλη/νερό/2HEAA 10 % w/w και 2-προπανόλη/νερό/2HEAB 10 % w/w σε πίεση 1013.3 mbar.

● Πειραματικά σημεία χωρίς την προσθήκη ιοντικού υγρού, ● 2HEAF, ● 2HEAA και ● 2HEAB.

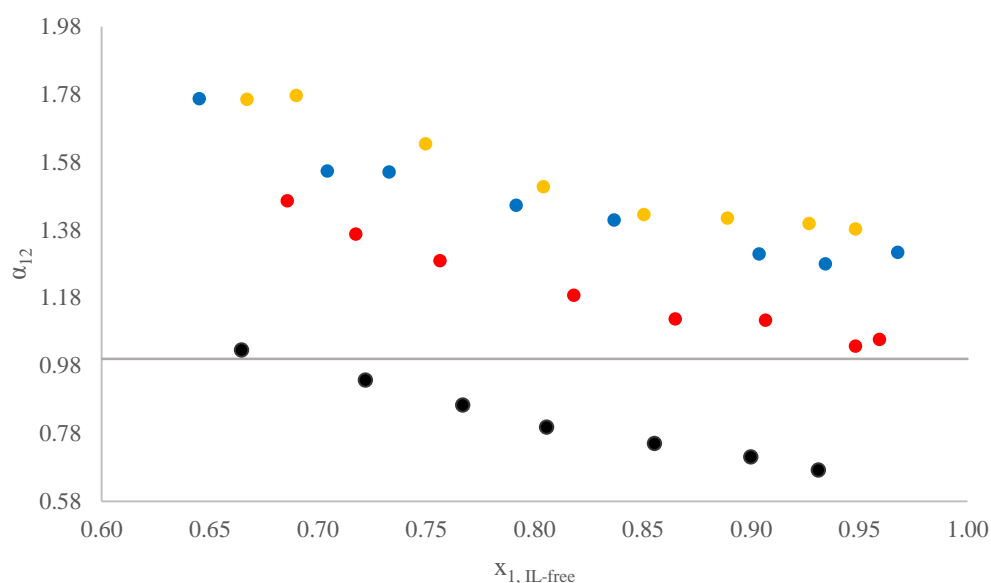
Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα το αζεότροπο δεν διαχωρίζεται για περιεκτικότητες ιοντικών 10% w/w. Παρόλα αυτά τα ιοντικά 2HEAF και 2HEAA δείχνουν να επιδρούν καλύτερα ως προς τη μετακίνηση του αζεοτροπικού σημείου προς μεγαλύτερες συστάσεις 2-προπανόλης.



Διάγραμμα 3.11: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA 15 % w/w, 2-προπανόλη/νερό/2HEAF και 2-προπανόλη/νερό/2HEAB 15 % w/w, σε πίεση 1013.3 mbar.

● Πειραματικά σημεία ισορροπίας χωρίς την προσθήκη ιοντικού υγρού, ● 2HEAF, ● 2HEAA και ● 2HEAB.

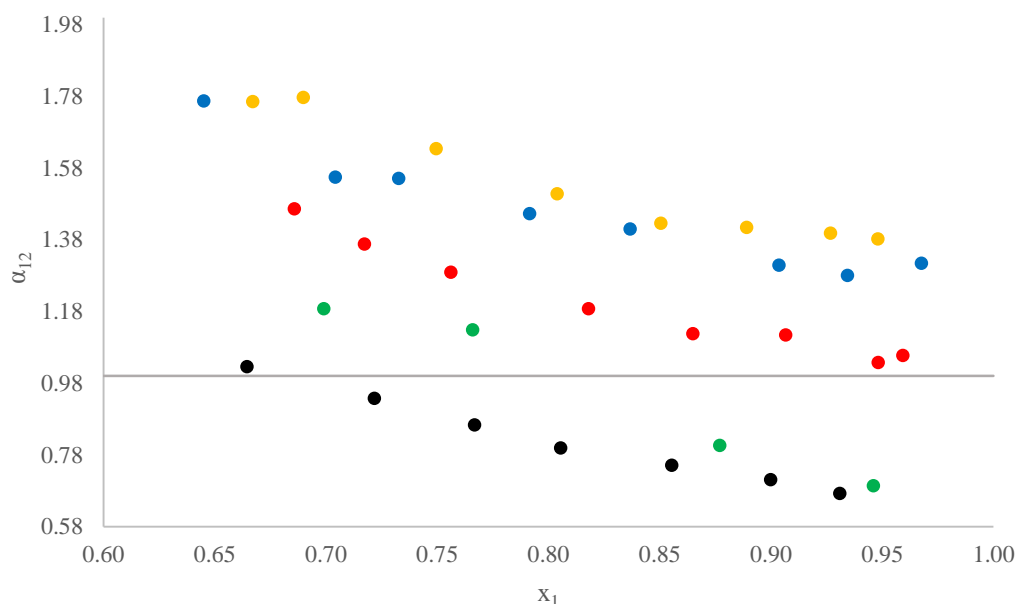
Για περιεκτικότητες 15% w/w στο μίγμα 2-προπανόλη/νερό, το αζεότροπο δείχνει τα διαχωρίζεται με τα ιοντικά 2HEAA και 2HEAF. Η διαχωριστική ικανότητα του 2HEAF φαίνεται να είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή του 2HEAA. Το ιοντικό 2HEAB, για περιεκτικότητα 15% w/w παραμένει «αδύναμο» για τη διάλυση του αζεότροπου. Ωστόσο συνεχίζει να μετακινεί το αζεότροπο σε μεγαλύτερες συστάσεις 2-προπανόλης, προσεγγιστικά από 0.8 για περιεκτικότητα 2HEAB 10% w/w σε 0.9 για 15% w/w.



Διάγραμμα 3.12: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA 20 % w/w, 2-προπανόλη/νερό/2HEAF 20 % w/w και 2-προπανόλη/νερό/2HEAB 20 % w/w , σε πίεση 1013.3 mbar. ● Πειραματικά σημεία ισορροπίας χωρίς την προσθήκη ιοντικού υγρού στο μίγμα, ● 2HEAF, ● 2HEAA και ● 2HEAB.

Το σύστημα 2-προπανόλη/νερό διαχωρίστηκε επιτυχώς με την προσθήκη του ιοντικού 2HEAB για περιεκτικότητα 20% w/w στο αρχικό μίγμα και σε πίεση 1013.3 mbar. Όπως ήταν αναμενόμενο το ιοντικό 2HEAF παραμένει να παρουσιάζει τη καλύτερη διαχωριστική ικανότητα συγκριτικά με τα άλλα δύο ιοντικά υγρά. Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι το μίγμα 2-προπανόλης/νερού συμπεριφέρεται σχεδόν όμοια με την προσθήκη των 2HEAA και 2HEAF για περιεκτικότητες 15%, 20% w/w όσον αφορά τη διάσπαση του αζεότροπου, σημειώνοντας παραπλήσιες μεταβολές σχετικής πτητικότητας κατά την αύξηση της σύστασης σε 2-προπανόλη.

Παρακάτω συγκρίνονται διαγραμματικά τα πειραματικά σημεία ισορροπίας του μίγματος 2-προπανόλη/νερό παρουσία ιοντικών, 20% w/w 2HEAF, 20% w/w 2HEAA και 20% w/w 2HEAB με βιβλιογραφικά δεδομένα 30%-55 % w/w (σταθερή γραμμομοριακή σύσταση ιοντικού 0.1) [Bmim]⁺[BF₄]⁻ σε πίεση 1013.3 mbar [120].



Διάγραμμα 3.13: Σχετική πτητικότητα για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/ιοντικό 20% w/w. ● Πειραματικά σημεία χωρίς την προσθήκη ιοντικού στο μίγμα, ● 2HEAF, ● 2HEAA και ● 2HEAB. ● βιβλιογραφικά σημεία για 30%-55 % w/w [BMIM]⁺[BF₄]⁻.

Συγκρίνοντας τα σημεία ως προς την ικανότητα διάσπασης του αζεότροπου, παρατηρείται ότι το ιοντικό 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [Bmim]⁺[BF₄]⁻ παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά και μάλιστα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, 30%-55 % w/w, συγκριτικά με τα 2HEAF, 2HEAA και 2HEAB. Να σημειωθεί ότι τα βιβλιογραφικά σημεία που βρέθηκαν αντιστοιχούν σε σταθερή γραμμομοριακή σύσταση ιοντικού 0.1.

Άλλοι πειραματιστές που μελέτησαν τα ιοντικά υγρά 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Bmim][BF₄]), 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]), 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([Bmim][N(CN)₂]), 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([Emim][N(CN)₂]), 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([Bmim][OAc]), 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][OAc]), και 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]) κατέληξαν ότι οι συντελεστές ενεργότητας, εξαρτώνται κυρίως από το ανιόν και από τις αλληλεπιδράσεις του με το νερό και τη 2-προπανόλη. Συγκεκριμένα και τα δύο

συστατικά του μίγματος επηρεάζονται σύμφωνα με τη σειρά ανιόντος $[Cl]^- \approx [OAc]^- > [N(CN)_2]^- > [BF_4]^-$. Γενικά για το ίδιο κατιόν ιοντικού υγρού, όσο μικρότερο το ανιόν τόσο μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις σημειώνονται με το νερό λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα του. Συνεπώς τα ιοντικά αυτά υγρά επιδρούν εκλεκτικά με το νερό, μειώνοντας την ενεργότητά του και τελικά αυξάνοντας τη σχετική πτητικότητα της 2-προπανόλης. Σχετικά με το κατιόν βρέθηκε ότι οι συντελεστές ενεργότητας επηρεάζονται λιγότερο από αυτό και μάλιστα οι αλληλεπιδράσεις με το νερό επηρεάζονται σύμφωνα με τη σειρά $[Emim]^+ > [Bmim]^+$ ενώ οι αλληλεπιδράσεις με τη 2-προπανόλη $[Emim]^+ < [Bmim]^+$.

Συνοψίζοντας, η σχετική πτητικότητα του μίγματος αυξάνεται για μικρότερα ανιόντα και για μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες κατιόντων. Έτσι για το διαχωρισμό του αζεότροπου πιο αποτελεσματικά σύμφωνα με αυτή τη μελέτη βρέθηκαν να είναι τα ιοντικά υγρά με ανιόντα $[Cl]^-$ και $[OAc]^-$ και κατιόν $[Emim]^+$ [121].

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικός πίνακας με τις ελάχιστες συγκεντρώσεις των ιοντικών υγρών που μελέτησαν οι Lianzhong Zhang, Jianzhi Han, Dongshun Deng και Jianbing Ji για τον διαχωρισμό του αζεότροπου.

Πίνακας 3.18: Ελάχιστες συγκεντρώσεις ιοντικών (% w/w) για τη διάσπαση του αζεότροπου 2-προπανόλη/νερό σε πίεση 100 KPa [121].

	$[Cl]^-$	$[OAc]^-$	$[N(CN)_2]^-$	$[BF_4]^-$
$[Emim]^+$	-	22.2	26.5	31.8
$[Bmim]^+$	22.3	23.5	35.0	40.6

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.18 παρατηρείται ότι τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία είναι πιο αποτελεσματικά και προτιμώνται έναντι των παραπάνω ιοντικών διότι διασπούν το αζεότροπο σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο μίγμα. Ακόμη και το λιγότερο αποτελεσματικό 2HEAB, συγκριτικά με τα 2HEAF και 2HEAA, πλεονεκτεί έναντι των $[Bmim][BF_4]$, $[Emim][BF_4]$, $[Bmim][N(CN)_2]$, $[Emim][N(CN)_2]$, $[Bmim][OAc]$, $[Emim][OAc]$ και $[Bmim][Cl]$ αφού διαχωρίζει το αζεότροπο για συγκέντρωση 20% w/w.

Κεφάλαιο 4

Θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται θερμοδυναμική μοντελοποίηση του δυαδικού και του τριαδικού συστήματος 2-προπανόλης/νερού/συνδιαλύτης σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά μοντέλα συντελεστών ενεργότητας τοπικής σύστασης, UNIQUAC και NRTL. Θεωρώντας γνωστές τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης 2-προπανόλης/νερού και νερού/2-προπανόλης υπολογίζονται από τα πειραματικά δεδομένα οι υπόλοιπες παράμετροι, που σχετίζονται με τον συνδιαλύτη, ακολουθώντας μια μη γραμμική παλινδρόμηση. Τέλος, για τις σταθερές αυτές γίνεται υπολογισμός του σημείου φουσαλίδας.

Εισαγωγή

Το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού κόστους μιας μονάδας σε κάποια χημική ή πετρελαϊκή βιομηχανία αποτελείται από τις διεργασίες διαχωρισμού. Οι συσκευές αυτών των διεργασιών (αποστακτικές στήλες, στήλες απορρόφησης αερίων κ.ά.) σχεδιάζονται με σκοπό να πετυχαίνουν επιθυμητές μεταβολές των ρευμάτων εισόδου. Τέτοιες μεταβολές αφορούν κυρίως τη σύσταση και τη θερμοκρασία αυτών. Για τον επιτυχημένο σχεδιασμό και τη λειτουργία τέτοιων μονάδων απαιτείται η γνώση μεταξύ των συστάσεων των διαφόρων φάσεων που υπάρχουν στην θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας. Συσχετίζοντας τα πειραματικά δεδομένα υπάρχει η δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς των συστημάτων σε διαφορετικές συνθήκες. Οι συσχετίσεις αυτές, είναι αναλυτικές εκφράσεις (ή μοντέλα) που έχουν προκύψει από την εφαρμογή των βασικών αρχών της θερμοδυναμικής στα μίγματα των συστατικών. Να σημειωθεί ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με το είδος των φάσεων (υγρό- αέριο, υγρό- υγρό, στερεό-αέριο) και την φύση των συστατικών που υπεισέρχονται στην συγκεκριμένη διεργασία.

Στόχος λοιπόν της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης είναι η ακριβής πρόβλεψη των συνθηκών λαμβάνοντας υπόψη αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Οι αναλυτικές εκφράσεις που χρησιμοποιούνται διαχωρίζονται σε μοντέλα ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E , και σε καταστατικές εξισώσεις (EoS). Τα μοντέλα ελεύθερης ενέργειας G^E , κατατάσσονται σε δύο τύπους:

- τα τύπου Wohl, που περιλαμβάνουν τις παραδοσιακές εκφράσεις των van Laar, Margules και Redlich- Kister, οι οποίες θεωρούνται καθαρά εμπειρικές, και
- τα μοντέλα τοπικής σύστασης, που περιλαμβάνουν εκφράσεις Wilson, UNIQUAC και η NRTL, οι οποίες θεωρούνται ημιεμπειρικές.

Τα μοντέλα τύπου Wohl βρίσκουν περιορισμένες εφαρμογές σήμερα ενώ τα μοντέλα UNIQUAC και η NRTL είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα συσχέτισης.

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης περιγράφουν την Ισορροπία Ατμού- Υγρού χρησιμοποιώντας μόνο δυαδικές παραμέτρους. Αυτές οι παράμετροι, με τη σειρά

τους, εκτιμώνται από τα αντίστοιχα δυαδικά δεδομένα και συνεπώς είναι δυνατή η πρόρρηση της πολυσυστατικής ΙΑΥ, για την οποία σπάνια υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία. Από την άλλη πλευρά η χρήση μόνο δυαδικών παραμέτρων σε μοντέλα τύπου Wohl για την πρόρρηση τριαδικής ισορροπίας συνήθως δε δίνει καλά αποτελέσματα επομένως απαιτούνται το λιγότερο τριαδικές παράμετροι.

Η ικανότητα πρόρρησης των μοντέλων τοπικής σύστασης, λαμβάνοντας υπόψη τον μεγάλο αριθμό δυαδικών δεδομένων, είναι εξαιρετικά σημαντική, γιατί στις τυπικές βιομηχανικές εφαρμογές απαιτούνται πολυσυστατικά δεδομένα. Επίσης, εξαιρετικής σημασίας κρίνεται η ευαισθησία των παραμέτρων των μοντέλων τοπικής σύστασης στη θερμοκρασία σε αντίθεση με τα μοντέλα τύπου Wohl [121].

Η μελέτη της παρούσας εργασίας αφορά τις συσχετίσεις (αναλυτικές εκφράσεις) μεταξύ των συστάσεων μιας υγρής και μίας ατμώδους φάσης, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν είναι της UNIQUAC και της NRTL. Να σημειωθεί ότι εδώ δεν εξετάστηκαν τα δυαδικά μίγματα 2-προπανόλης/συνδιαλύτη και νερού/συνδιαλύτη αλλά υπολογίστηκαν οι παράμετροι των μοντέλων για τριαδικά μίγματα από προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων ισορροπίας, για τις διάφορες συγκεντρώσεις, μέσω μεθόδου παλινδρόμησης.

Οι παράμετροι για τις αλληλεπιδράσεις 2-προπανόλης/νερού και νερού/2-προπανόλης θεωρήθηκαν δεδομένες και ίσες με $\Delta u_{12}/R=86$, $\Delta u_{21}/R=116.43$ για το μοντέλο της UNIQUAC και $\Delta g_{12}/R=154.37$, $\Delta g_{21}/R=826.62$ και $\alpha_{12}=\alpha_{21}=0.492$ για το μοντέλο της NRTL. Με την βοήθεια κώδικα γραμμένο σε γλώσσα FORTRAN υπολογίστηκαν οι υπόλοιποι παράμετροι αλληλεπίδρασης. Η εξάρτηση από την θερμοκρασία για τις παραμέτρους, εκτός από τους συντελεστές ενεργότητας, θεωρήθηκε αμελητέα.

Τέλος, δεδομένης της πίεσης και της σύστασης της υγρής φάσης για την 2-προπανόλη και το νερό καθώς και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που υπολογίστηκαν με τα μοντέλα UNIQUAC και NRTL, εφαρμόστηκε μοντέλο υπολογισμού του σημείου φουσαλίδας υπολογίζοντας έτσι το γραμμομοριακό κλάσμα της 2-προπανόλης στην ατμώδη φάση και τη θερμοκρασία ισορροπίας. Σκοπός ήταν ο έλεγχος αξιοπιστίας του μοντέλου, κατά πόσο δηλαδή το μοντέλο προσεγγίζει ικανοποιητικά τις πειραματικές τιμές. Το σύστημα προς επίλυση ήταν

$$\left(\begin{array}{l} y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p F_1} \\ \frac{x_1 \gamma_1 p_1^s}{p F_1} + \frac{x_2 \gamma_2 p_2^s}{p F_2} = 1 \end{array} \right) \quad (4.1\alpha-4.1\beta)$$

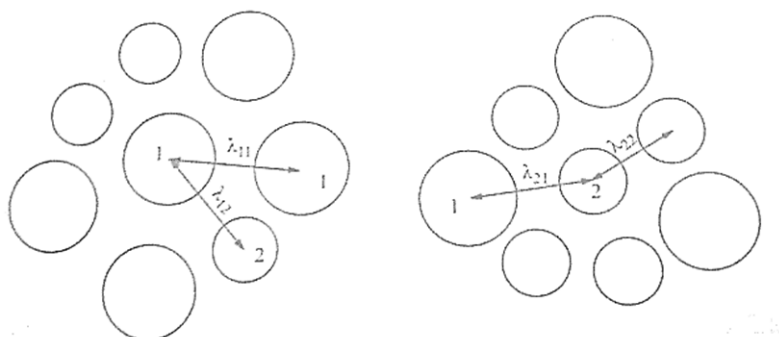
με δεδομένα εισόδου x_1 , x_2 , p και δεδομένα εξόδου y_1 , T .

Για την επίλυση θεωρήθηκε ιδανικό το σύστημα ώστε να υπάρχει συμφωνία μεταξύ των δεδομένων από την βιβλιογραφία με αυτά που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία.

Εκφράσεις τοπικής σύστασης

Το 1964 ο Wilson πρότεινε ότι για δεδομένο διάλυμα, έστω δυαδικό, σε μοριακό επίπεδο υπάρχουν δύο είδη κυττάρων:

- ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1, και
- ένα, το οποίο σχηματίζεται από μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Δομή ρευστού σε τοπικό επίπεδο.

Ακόμη περισσότερο, εξαιτίας των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας λ_{11} , λ_{22} και $\lambda_{12}=\lambda_{21}$ είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις, που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση [122].

Εξίσωση UNIQUAC

Το 1975 αναπτύχθηκε η έκφραση της εξίσωσης UNIversal QUAsi- Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, από τους Abrams και Prausnitz. Πρόκειται για ένα συνδυασμό μεταξύ της θεωρίας του Guggenheim, την quasi-chemical, με την έννοια των τοπικών συστάσεων.

Η βάση της θεωρίας στηρίζεται στις επιδράσεις των μοριακών μεγεθών. Εκτός λοιπόν από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, οι Abrams και Prausnitz ανέπτυξαν την εξίσωση που λαμβάνει προσεγγιστικά υπόψη και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων, που λαμβάνονται από τα δεδομένα των καθαρών ουσιών [122].

Έτσι, για ένα πολυσυστατικό μίγμα ο συντελεστής ενεργότητας γ_i , αποτελείται από ένα συνδυαστικό (combinatorial) τμήμα γ_i^C , και ένα υπολειμματικό (residual) τμήμα, γ_i^R .

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.2)$$

Το, γ_i^C , συνδυαστικό τμήμα αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και δίνεται από την

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_i l_i \quad (4.3)$$

ενώ το υπολειμματικό τμήμα, γ_i^R , φανερώνει τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος και εκφράζεται ως

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln(\sum \Theta_j \tau_{ji}) + q_i - q_i \sum \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum \Theta_k \tau_{kj}} \quad (4.4)$$

όπου Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα και υπολογίζονται:

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \quad (4.5)$$

και

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \quad (4.6)$$

Επίσης,
$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ij} - u_{ji})}{RT} = \exp \frac{-\Delta u_{ij}}{RT} \quad (4.7)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (4.8)$$

όπου:

z: ο αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

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

Για το συγκεκριμένο σύστημα οι παράμετροι που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Παράμετροι επιφάνειας, q και μεγέθους, r υπολογισμένοι με την μέθοδο Bondi.

	C₃H₈O	H₂O	2HEAA	2HEAF	2HEAB
q	2.5080	1.4000	4.4320	3.8920	5.5120
r	2.7791	0.9200	4.7760	4.1149	6.1248

Για ένα δυαδικό μείγμα η Εξίσωση 4.1 γίνεται

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} \cdot q_1 \cdot \ln \frac{\Theta_1}{\Phi_1} + \Phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} \cdot l_2 \right) - q_1 \cdot \ln(\Theta_1 + \Theta_2 \cdot \tau_{21}) + q_1 \cdot \Theta_2 \left(\frac{\tau_{21}}{\Theta_1 + \Theta_2 \cdot \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\Theta_2 + \Theta_1 \cdot \tau_{12}} \right) \quad (4.9)$$

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

Στόχος του κώδικα ήταν η ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης (4.10) με σκοπό την ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ των υπολογισμένων και των πειραματικών συντελεστών ενεργότητας και σχετικής πτητικότητας και τελικά την εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων.

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{exp,i} - y_{calc,i})}{y_{exp,i}} 100 + \sum_{i=1}^n \frac{(a_{exp,i} - a_{calc,i})}{a_{exp,i}} 100 \quad (4.10)$$

Η σχετική πτητικότητα λόγω περιορισμού του κώδικα υπολογίζεται ως:

$$\alpha_{12,i}^{calc} = \frac{\gamma_{1,i}^{calc} p_1^s T_i}{\gamma_{2,i}^{calc} p_2^s T_i} \quad (4.11)$$

Οι ενεργειακές παράμετροι αποτελούν συναρτήσεις θερμοκρασίας της μορφής:

$$\Delta u = a + bT + cT^2 \quad (4.12)$$

Για το τριαδικό σύστημα 2-προπανάλη (1) /νερό (2) /ιοντικό υγρό (3) οι ενεργειακές παράμετροι εκφράζονται:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \Delta u_{12} &= a_{12} + b_{12}T + c_{12}T^2 \\ \Delta u_{21} &= a_{21} + b_{21}T + c_{21}T^2 \end{aligned} \quad (4.13\alpha-\beta)$$

$$\begin{aligned} \bullet \quad \Delta u_{13} &= a_{13} + b_{13}T + c_{13}T^2 \\ \Delta u_{31} &= a_{31} + b_{31}T + c_{31}T^2 \end{aligned} \quad (4.14\alpha-\beta)$$

$$\begin{aligned} \bullet \quad \Delta u_{23} &= a_{23} + b_{23}T + c_{23}T^2 \\ \Delta u_{32} &= a_{32} + b_{32}T + c_{32}T^2 \end{aligned} \quad (4.15\alpha-\beta)$$

Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που προέκυψαν από το μοντέλο της UNIQUAC ακολουθεί η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε διάφορες συγκεντρώσεις. Κατασκευάζοντας τα αντίστοιχα διαγράμματα συμπεραίνεται τελικά η αποτελεσματικότητα πρόβλεψης του μοντέλου.

Αποτελέσματα Μοντελοποίησης

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων από το μοντέλο UNIQUAC.

(1)	(2)	(3)	$\Delta u_{12}/R$	$\Delta u_{21}/R$	$\Delta u_{13}/R$	$\Delta u_{31}/R$	$\Delta u_{23}/R$	$\Delta u_{32}/R$
C₃H₈O/H₂O/2HEAF			86	116.43	734.89	-209.86	3000.00	-490.02
C₃H₈O/H₂O/2HEAA			86	116.43	394.36	317.71	-59.42	295.84
C₃H₈O/H₂O/2HEAB			86	116.43	518.80	-113.58	385.20	-205.20

Αρχικά μοντελοποιήθηκε το δυαδικό σύστημα 2-προπανόλη/νερό με σκοπό τον έλεγχο εγκυρότητας των ενεργειακών παραμέτρων που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία.

Έπειτα, για το τριαδικό σύστημα και την ανάλυση των παλινδρομήσεων χρησιμοποιήθηκαν 24 πειραματικά σημεία για το μίγμα C₃H₈O/H₂O/2HEAF (8 μετρήσεις για κάθε μια περιεκτικότητα ιοντικού), ομοίως 24 πειραματικά σημεία για το C₃H₈O/H₂O/2HEAA και 22 για το C₃H₈O/H₂O/2HEAB.

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται αναλυτικά τα σφάλματα κάθε μέτρησης από το μοντέλο. Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας ισορροπίας και της σύστασης της ατμώδους φάσης έγινε από το πρόγραμμα ενώ η σχετική πτητικότητα υπολογίστηκε ως

$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_{1,calc}}{x_{1,IL-free}}}{\frac{1-y_{1,calc}}{1-x_{1,IL-free}}} \quad (4.16)$$

Πίνακας 4.3: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο UNIQUAC για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^a	y_{1exp}	y_{1calc}	$\% \Delta y_1^b$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^c$
353.55	353.76	0.21	0.596	0.590	1.07	1.503	1.464	2.61
353.50	353.7	0.20	0.599	0.596	0.46	1.411	1.394	1.14
353.48	353.46	0.02	0.645	0.639	0.97	1.154	1.122	2.69
353.05	353.42	0.37	0.670	0.668	0.35	1.027	1.016	1.07
353.46	353.45	0.01	0.709	0.705	0.51	0.938	0.922	1.73
353.50	353.55	0.05	0.740	0.739	0.10	0.864	0.861	0.40
353.63	353.69	0.06	0.768	0.772	0.45	0.799	0.815	1.98
353.88	353.96	0.08	0.816	0.819	0.32	0.751	0.765	1.77
354.22	354.29	0.07	0.865	0.867	0.27	0.712	0.726	2.04
354.55	354.57	0.02	0.901	0.905	0.41	0.673	0.702	4.31
354.65	354.74	0.09	0.926	0.925	0.12	0.702	0.691	1.57
355.01	354.98	0.03	0.953	0.954	0.06	0.667	0.676	1.38
354.16	355.05	0.89	0.961	0.962	0.14	0.647	0.672	3.76
354.52	355.13	0.61	0.970	0.971	0.11	0.644	0.669	3.85
Μέσος όρος σφαλμάτων		0.19			0.38			2.16

$$\alpha: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\beta: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$\gamma: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12ex}$$

Πίνακας 4.5: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο UNIQUAC για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό/2HEAF σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^α	y_{1exp}	y_{1calc}	%Δy₁^β	α_{12exp}	α_{12calc}	%Δα₁₂^γ
353.47	353.41	0.06	0.665	0.689	3.64	1.333	1.489	11.69
353.52	353.46	0.06	0.699	0.719	2.84	1.252	1.378	10.09
353.30	353.59	0.29	0.734	0.742	1.15	1.195	1.248	4.45
353.88	353.96	0.08	0.811	0.818	0.88	1.063	1.114	4.83
353.55	354.12	0.57	0.832	0.835	0.44	1.026	1.054	2.67
354.12	354.35	0.23	0.876	0.874	0.26	1.050	1.028	2.04
354.40	354.71	0.31	0.914	0.918	0.39	0.929	0.973	4.75
354.65	354.93	0.28	0.938	0.940	0.16	0.910	0.935	2.73
353.20	353.35	0.15	0.775	0.772	0.48	1.523	1.491	2.08
353.35	353.37	0.02	0.784	0.781	0.35	1.505	1.481	1.58
353.70	353.53	0.17	0.811	0.812	0.12	1.389	1.398	0.65
353.50	353.71	0.21	0.842	0.841	0.10	1.341	1.332	0.64
354.31	353.92	0.39	0.876	0.876	0.00	1.277	1.277	0.01
354.18	354.18	0.00	0.907	0.907	0.04	1.214	1.209	0.39
355.13	354.48	0.65	0.947	0.947	0.01	1.169	1.167	0.16
355.24	354.65	0.59	0.972	0.971	0.06	1.176	1.150	2.22
353.25	353.12	0.13	0.780	0.779	0.11	1.766	1.757	0.49
353.80	353.15	0.65	0.798	0.796	0.30	1.777	1.751	1.48
354.06	353.31	0.75	0.830	0.830	0.04	1.634	1.630	0.26
354.14	353.52	0.62	0.861	0.862	0.14	1.508	1.523	0.99
354.29	353.67	0.62	0.890	0.895	0.48	1.426	1.490	4.52
354.67	353.85	0.82	0.919	0.920	0.15	1.415	1.442	1.91
354.68	354.03	0.65	0.947	0.947	0.00	1.399	1.400	0.07
354.62	354.15	0.47	0.962	0.962	0.03	1.383	1.374	0.66
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.37			0.51			2.56

$$\alpha: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\beta: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$\gamma: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12exp}$$

Πίνακας 4.4: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο UNIQUAC για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό/2HEAA σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^{α} (K)	y_{1exp}	y_{1calc}	$\% \Delta y_1^{\beta}$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^{\gamma}$
353.52	353.80	0.28	0.691	0.700	1.23	1.333	1.388	4.10
353.57	353.89	0.32	0.735	0.729	0.87	1.214	1.175	3.21
353.72	354.04	0.32	0.765	0.770	0.56	1.147	1.175	2.44
353.93	354.22	0.29	0.802	0.798	0.45	1.044	1.020	2.22
354.25	354.52	0.27	0.846	0.850	0.38	1.014	1.040	2.51
354.26	354.57	0.31	0.851	0.858	0.91	0.978	1.040	6.39
354.81	355.29	0.48	0.945	0.947	0.16	0.901	0.928	2.99
355.17	355.49	0.32	0.966	0.967	0.05	0.871	0.884	1.55
353.55	353.60	0.05	0.710	0.720	1.42	1.535	1.613	5.08
353.26	353.78	0.52	0.770	0.773	0.47	1.381	1.410	2.06
353.10	353.95	0.85	0.811	0.812	0.11	1.315	1.323	0.59
353.87	354.04	0.17	0.824	0.827	0.36	1.261	1.288	2.10
354.49	354.41	0.08	0.879	0.880	0.13	1.177	1.189	1.05
354.40	354.63	0.23	0.917	0.920	0.35	1.114	1.162	4.35
354.69	354.93	0.24	0.961	0.960	0.06	1.145	1.127	1.58
354.72	355.06	0.34	0.972	0.975	0.23	1.017	1.108	8.91
353.47	353.23	0.24	0.763	0.761	0.28	1.768	1.747	1.15
353.87	353.44	0.43	0.787	0.790	0.30	1.554	1.577	1.45
354.02	353.39	0.63	0.810	0.812	0.26	1.551	1.573	1.38
354.36	353.73	0.63	0.847	0.844	0.32	1.452	1.423	2.04
354.46	353.71	0.75	0.878	0.880	0.15	1.410	1.427	1.23
354.40	354.04	0.36	0.925	0.926	0.18	1.310	1.343	2.50
354.67	354.07	0.60	0.948	0.950	0.24	1.281	1.343	4.88
354.85	354.35	0.50	0.975	0.975	0.04	1.315	1.294	1.63
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.38			0.39			2.81

$$\alpha: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\beta: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$\gamma: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12exp}$$

Πίνακας 4.6: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο UNIQUAC για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό/2HEAB σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^a	y_{1calc}	y_{1exp}	$\% \Delta y_1^b$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^c$
353.49	353.64	0.15	0.706	0.708	0.18	1.224	1.216	0.64
353.40	353.73	0.33	0.735	0.731	0.54	1.087	1.110	2.02
353.74	353.83	0.09	0.772	0.768	0.49	1.054	1.077	2.15
353.53	354.22	0.69	0.832	0.833	0.05	0.949	0.947	0.27
354.65	354.70	0.05	0.902	0.901	0.12	0.872	0.883	1.25
354.90	354.93	0.03	0.939	0.938	0.15	0.860	0.881	2.40
355.22	355.27	0.05	0.970	0.971	0.09	0.855	0.828	3.28
354.40	354.51	0.11	0.876	0.873	0.31	0.883	0.906	2.46
353.23	353.45	0.22	0.725	0.731	0.86	1.407	1.364	3.16
353.63	353.50	0.13	0.752	0.745	0.92	1.240	1.286	3.58
353.43	353.67	0.24	0.787	0.780	0.97	1.131	1.183	4.40
354.02	353.84	0.18	0.821	0.813	1.08	1.054	1.118	5.75
354.39	354.17	0.22	0.886	0.881	0.52	1.005	1.051	4.36
354.92	354.67	0.25	0.951	0.948	0.35	0.911	0.976	6.71
353.41	353.29	0.12	0.755	0.762	0.98	1.466	1.408	4.13
353.77	353.30	0.47	0.776	0.776	0.03	1.368	1.367	0.13
353.57	353.36	0.21	0.803	0.800	0.40	1.290	1.316	1.98
354.09	353.51	0.58	0.849	0.842	0.73	1.188	1.246	4.62
354.17	353.77	0.40	0.882	0.877	0.56	1.118	1.171	4.50
354.36	353.92	0.44	0.917	0.915	0.21	1.115	1.143	2.48
354.94	354.13	0.81	0.953	0.950	0.34	1.038	1.112	6.66
355.01	354.31	0.70	0.962	0.961	0.07	1.053	1.074	1.95
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.29			0.45			3.13

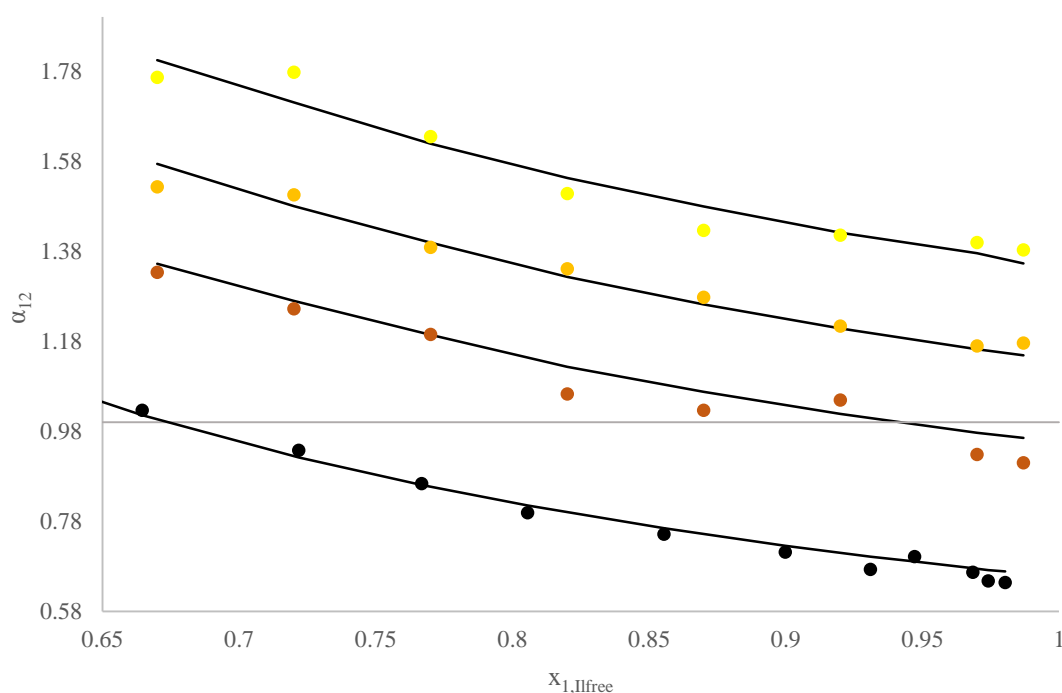
$$a: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$b: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$c: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12exp}$$

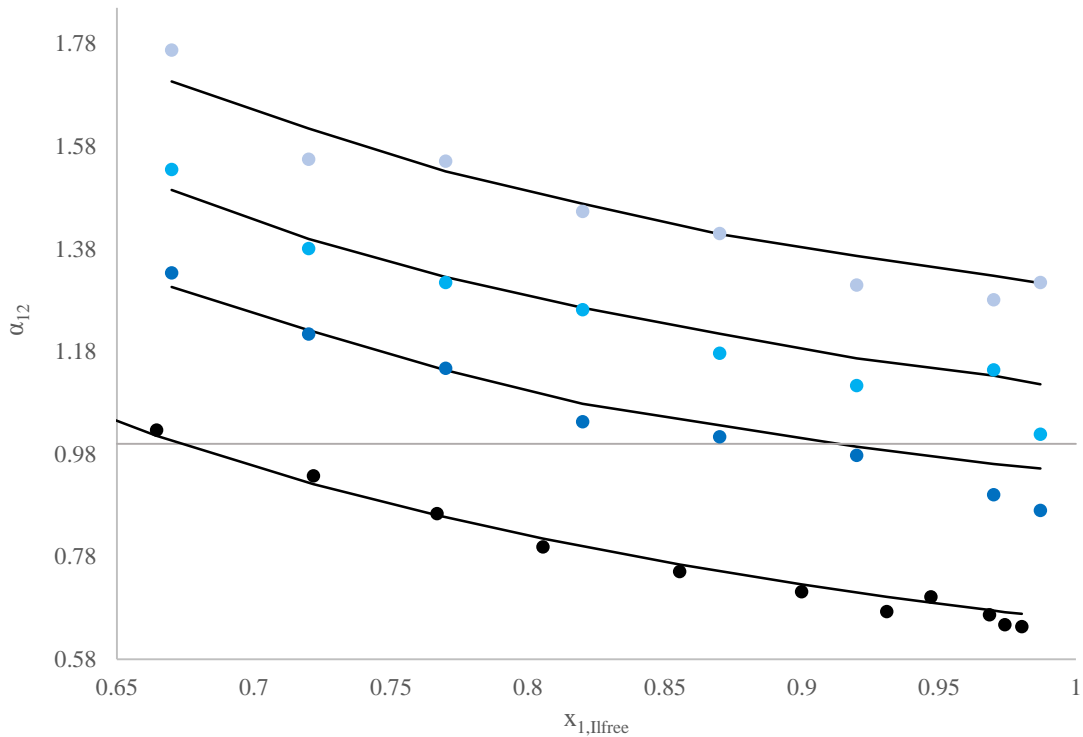
Παρουσίαση διαγραμμάτων – συζήτηση αποτελεσμάτων

Το δυαδικό μίγμα 2-προπανόλη/νερό παρουσιάζει αζεότροπο για σύσταση 2-προπανόλης 0.67 σύμφωνα με τη μοντελοποίηση. Παρατηρώντας τα διαγράμματα χρήσιμο είναι να σχολιαστεί η συμπεριφορά του μοντέλου ως προς την απόκλισή του από τα πειραματικά δεδομένα.



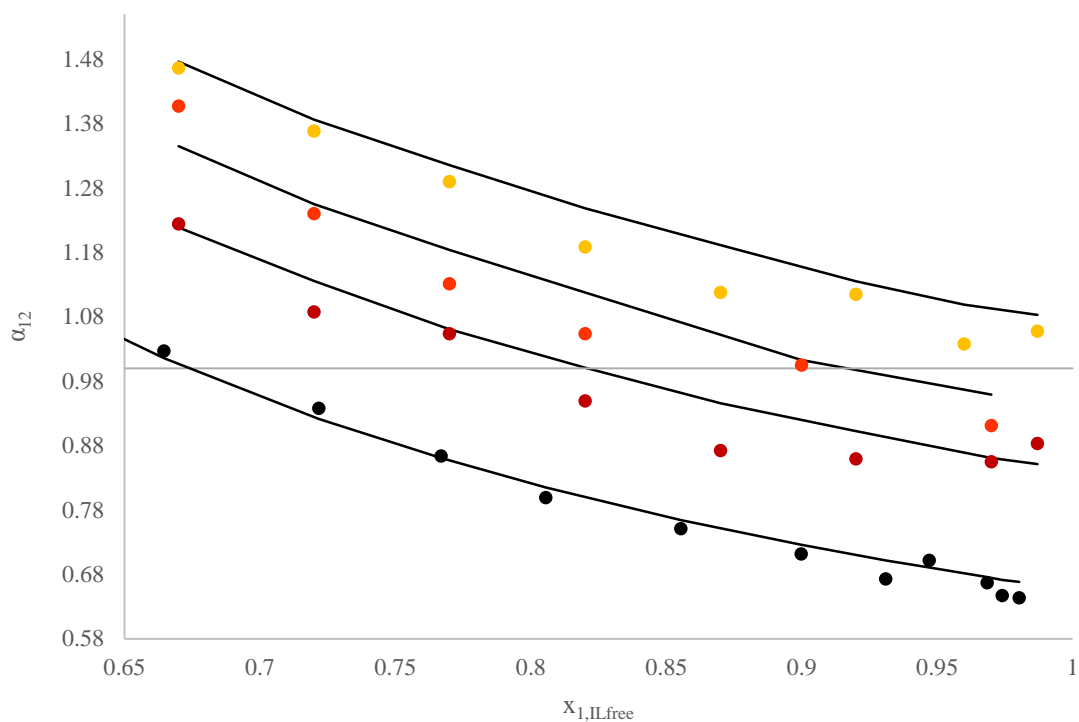
Διάγραμμα 4.1: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAF σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAF, ● 15 % w/w 2HEAF και ● 20%w/w 2HEAF. Με γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο UNIQUAC.

Ιδιαίτερα ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα του μοντέλου για το σύστημα παρουσία 2HEAF. Σημειώνεται μετακίνηση του αζεότροπου για περιεκτικότητα ιοντικού 10% w/w, ενώ παράλληλα το μοντέλο προσεγγίζει ικανοποιητικά σχεδόν όλα τα σημεία. Με επιτυχία δείχνει να συμπεριφέρεται το μοντέλο για περιεκτικότητα ιοντικού 15% w/w. Εμφανές είναι ότι το αζεότροπο διαχωρίζεται για 15% και 20% w/w περιεκτικότητες ιοντικού.



Διάγραμμα 4.2: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAA σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAA, ● 15 % w/w 2HEAA και ● 20% 2HEAA. Με γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο UNIQUAC.

Σύμφωνα με το διάγραμμα που αφορά την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος παρουσία ιοντικού υγρού 2HEAA, παρατηρείται ικανοποιητική πρόβλεψη του μοντέλου εμφανίζοντας μικρές αποκλίσεις για περιεκτικότητες 10% και 20% w/w. Κάποιες αποκλίσεις από τα πειραματικά σημεία τείνουν στις μηδενικές. Διφορούμενα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη συμπεριφορά του μίγματος για περιεκτικότητα ιοντικού 15% w/w. Με βάση τα αποτελέσματα προβλέπεται να διαχωρίζεται και σε αυτή την περιεκτικότητα ιοντικού, το οποίο δεν είναι ακόμη ξεκάθαρο από τις πειραματικές μετρήσεις. Να σημειωθεί ότι για περιεκτικότητα 10% w/w ιοντικού, παρουσιάζεται μετατόπιση του αζεότροπου.



Διάγραμμα 4.3: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAB σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAB, ● 15 % w/w 2HEAB και ● 20% 2HEAB. Με γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο UNIQUAC.

Ομοίως και εδώ το μοντέλο δείχνει να είναι αξιόπιστο και να συμφωνεί σε γενικές γραμμές με τα πειραματικά δεδομένα. Μετακίνηση του αζεότροπου, όπως δείχνουν και οι πειραματικές μετρήσεις εμφανίζεται για 10% και 15% w/w ιοντικού, ενώ το αζεοτροπικό σημείο «σπάει» πλήρως στο 20% w/w. Μολονότι παρουσιάζονται σφάλματα, ιδιαίτερα ως προς τις πτητικότητες η πρόβλεψη του θερμοδυναμικού μοντέλου κρίνεται επιτυχής.

Εξίσωση NRTL

Ο Wilson έθεσε ως αξίωμα ότι ο λόγος των τοπικών συστάσεων σχετίζεται με τα ολικά γραμμομοριακά κλάσματα μέσω μιας έκφρασης τύπου Boltzmann [122]. Οι Renon και Prausnitz (1968 και 1969) τροποποίησαν την εξίσωση αυτή, εισάγοντας την παράμετρο α για να περιγράψουν τη μη τυχαία κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων στα υγρά διαλύματα:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp \left[\frac{-\alpha_{ij} (g_{ij} - g_{ii})}{RT} \right] \quad (4.17)$$

όπου:

g_{ij} : υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, και

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$: η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής.

Συνδυάζοντας την παραπάνω έκφραση με την θεωρία των δύο υγρών του Scott (1956), ανέπτυξαν την έκφραση Non- Random Two- Liquid (NRTL), από την οποία, για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος, υπολογίζεται το γ_i :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{\sum x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum x_m G_{mj} \tau_{mj}}{\sum x_k G_{kj}} \right) \quad (4.18)$$

όπου:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (4.19)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (4.20)$$

Για ένα δυαδικό σύστημα, η Εξίσωση 4.18, δίνει:

$$\ln \gamma_2 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{12}} \right)^2 \right] + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \quad (4.21)$$

Εναλλάσσοντας κυκλικά τους δείκτες προκύπτει η αντίστοιχη έκφραση για το $\ln \gamma_2$ [121].

Για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/συνδιαλύτης η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής θεωρείται σταθερή και δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} 0, & i = j \\ 0.492, & i \neq j \end{cases}$$

Η συνάρτηση ελαχιστοποίησης ήταν

$$F = \sqrt{\frac{\gamma_{1,exp} - \gamma_{2,calc}}{\gamma_{1,exp}} + \frac{\gamma_{2,exp} - \gamma_{2,calc}}{\gamma_{2,exp}} + \frac{\alpha_{12,exp} - \alpha_{12,calc}}{\alpha_{12,exp}}} \quad (4.22)$$

Αποτελέσματα μοντελοποίησης

Οι ενεργειακές παράμετροι 2-προπανόλη/νερό και νερό/2-προπανόλη θεωρήθηκαν δεδομένες από τη βιβλιογραφία. Για τον έλεγχο της εγκυρότητάς τους μοντελοποιήθηκε το δυαδικό σύστημα 2-προπανόλη/νερό, με σκοπό τον υπολογισμό της θερμοκρασίας και της σύστασης της ατμώδους φάσης στην ισορροπία. Τα αποτελέσματα έδωσαν αμελητέα σφάλματα της τάξεως του 0.08, συνεπώς οι παράμετροι θεωρήθηκαν έγκυροι.

Έπειτα υπολογίστηκαν οι ενεργειακές παράμετροι των τριαδικών συστημάτων, όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.7 και μέσω αυτών ακολούθησε η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος στην ισορροπία.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων από το μοντέλο NRTL.

(1)	(2)	(3)	$\Delta g_{12}/R$	$\Delta g_{21}/R$	$\Delta g_{13}/R$	$\Delta g_{31}/R$	$\Delta g_{23}/R$	$\Delta g_{32}/R$
C₃H₈O/H₂O/2HEAF			154.37	826.62	1737.11	-253.67	2520.02	-645.25
C₃H₈O/H₂O/2HEAA			154.37	826.62	1857.91	-308.67	2243.23	-672.21
C₃H₈O/H₂O/2HEAB			154.37	826.62	1870.48	1848.34	1491.56	-639.54

Για την ανάλυση των παλινδρομήσεων και σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν όλα τα πειραματικά δεδομένα 24 πειραματικά σημεία για το μίγμα C₃H₈O/H₂O/2HEAF, ομοίως 24 πειραματικά σημεία για το C₃H₈O/H₂O/2HEAA και 22 για το C₃H₈O/H₂O/2HEAB.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης. Η θερμοκρασία και η σύσταση της ατμώδους φάσης υπολογίστηκαν μέσω του μοντέλου ενώ η σχετική πτητικότητα σύμφωνα με την Εξίσωση 4.16. Για κάθε μέγεθος παρουσιάζονται επίσης και τα αντίστοιχα σφάλματα.

Πίνακας 4.8: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο NRTL για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^a	y_{1exp}	y_{1calc}	$\% \Delta y_1^b$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^c$
353.55	353.56	0.01	0.596	0.593	0.54	1.503	1.483	1.30
353.50	353.49	0.01	0.599	0.600	0.18	1.411	1.417	0.43
353.48	353.22	0.26	0.645	0.644	0.23	1.154	1.146	0.62
353.05	353.15	0.10	0.670	0.672	0.24	1.027	1.034	0.76
353.46	353.17	0.29	0.709	0.707	0.21	0.938	0.931	0.74
353.50	353.26	0.24	0.740	0.739	0.11	0.864	0.861	0.39
353.63	353.40	0.23	0.768	0.770	0.20	0.799	0.806	0.85
353.88	353.68	0.20	0.816	0.814	0.23	0.751	0.742	1.26
354.22	354.04	0.18	0.865	0.861	0.40	0.712	0.691	2.92
354.55	354.37	0.18	0.901	0.899	0.23	0.673	0.658	2.29
354.65	354.57	0.08	0.926	0.920	0.70	0.702	0.641	8.71
355.01	354.87	0.14	0.954	0.950	0.36	0.667	0.619	7.14
354.16	354.95	0.79	0.961	0.959	0.21	0.647	0.614	5.11
354.52	355.05	0.53	0.970	0.968	0.18	0.644	0.608	5.58
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.23			0.29			2.72

$$\alpha: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\beta: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$\gamma: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12ex}$$

Πίνακας 4.8: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο NRTL για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό/2HEAF σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{cal} (K)	ΔT^{α} (K)	y_{1exp}	y_{1calc}	$\% \Delta y_1^{\beta}$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^{\gamma}$
353.47	353.12	0.35	0.665	0.733	10.26	1.333	1.352	1.41
353.52	353.22	0.30	0.699	0.766	9.60	1.252	1.270	1.48
353.30	353.40	0.10	0.734	0.800	9.04	1.195	1.194	0.11
353.88	353.64	0.24	0.811	0.836	3.03	1.063	1.119	5.31
353.55	353.96	0.41	0.832	0.876	5.36	1.026	1.059	3.14
354.12	354.36	0.24	0.876	0.921	5.09	1.050	1.003	4.39
354.40	354.83	0.43	0.914	0.969	5.99	0.929	0.954	2.77
354.65	355.01	0.36	0.938	0.987	5.16	0.910	0.944	3.72
353.20	352.98	0.22	0.775	0.761	1.84	1.523	1.566	2.85
353.35	353.13	0.22	0.784	0.792	1.03	1.505	1.478	1.80
353.70	353.33	0.37	0.811	0.824	1.63	1.389	1.402	0.95
353.50	353.58	0.08	0.842	0.858	1.88	1.341	1.327	1.04
354.31	353.89	0.42	0.876	0.895	2.09	1.277	1.266	0.91
354.18	354.26	0.08	0.907	0.933	2.88	1.214	1.213	0.09
355.13	354.70	0.43	0.947	0.974	2.86	1.169	1.163	0.57
355.24	354.85	0.39	0.972	0.989	1.75	1.176	1.149	2.32
353.25	353.10	0.15	0.780	0.784	0.60	1.766	1.794	1.59
353.80	353.29	0.51	0.798	0.815	2.13	1.777	1.713	3.61
354.06	353.49	0.57	0.830	0.845	1.75	1.634	1.630	0.27
354.14	353.76	0.38	0.861	0.877	1.88	1.508	1.563	3.63
354.29	354.07	0.22	0.890	0.910	2.19	1.426	1.504	5.50
354.67	354.42	0.25	0.919	0.944	2.71	1.415	1.450	2.50
354.68	354.82	0.14	0.947	0.979	3.39	1.399	1.402	0.23
354.62	354.96	0.34	0.962	0.991	3.01	1.383	1.383	0.01
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.30			3.63			2.09

$$\alpha: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\beta: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$\gamma: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12exp}$$

Πίνακας 4.9: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο NRTL για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό/2HEAA σε πίεση 1013.3mbar.

T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^a (K)	y_{1exp}	y_{1calc}	$\% \Delta y_1^b$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^c$
353.57	353.12	0.45	0.691	0.728	5.31	1.333	1.315	1.35
353.72	353.21	0.51	0.735	0.760	3.37	1.214	1.231	1.42
353.93	353.37	0.56	0.765	0.794	3.71	1.148	1.150	0.21
354.25	353.60	0.65	0.802	0.832	3.71	1.043	1.085	4.05
354.26	353.90	0.36	0.846	0.873	3.12	1.014	1.027	1.25
353.52	354.28	0.76	0.851	0.918	7.93	0.978	0.975	0.31
354.81	354.76	0.05	0.945	0.968	2.42	0.901	0.927	2.86
355.17	354.94	0.23	0.966	0.986	2.07	0.870	0.917	5.37
353.55	353.00	0.55	0.710	0.752	6.01	1.535	1.496	2.54
353.26	353.12	0.14	0.770	0.783	1.71	1.381	1.405	1.76
353.10	353.30	0.20	0.811	0.817	0.77	1.315	1.332	1.36
353.87	353.54	0.33	0.824	0.853	3.47	1.261	1.269	0.62
354.49	353.84	0.65	0.879	0.891	1.30	1.177	1.214	3.13
354.40	354.20	0.20	0.916	0.930	1.46	1.113	1.156	3.85
354.69	354.64	0.05	0.961	0.974	1.30	1.144	1.111	2.90
354.72	354.79	0.07	0.972	0.988	1.60	1.019	1.088	6.79
353.47	353.14	0.33	0.763	0.774	1.51	1.767	1.688	4.49
353.87	353.29	0.58	0.787	0.805	2.29	1.555	1.607	3.40
354.02	353.48	0.54	0.810	0.837	3.36	1.551	1.530	1.35
354.36	353.73	0.63	0.847	0.870	2.79	1.453	1.470	1.13
354.46	354.02	0.44	0.878	0.904	2.91	1.410	1.411	0.04
354.40	354.38	0.02	0.925	0.940	1.70	1.309	1.361	3.96
354.67	354.77	0.10	0.948	0.977	3.04	1.281	1.316	2.74
354.85	354.91	0.06	0.975	0.990	1.48	1.315	1.301	1.09
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.35			2.85			2.42

$$a: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$b: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$c: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12ex}$$

Πίνακας 4.10: Πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων σύμφωνα με το μοντέλο NRTL για το σύστημα 2-προπανόλης(1)/νερό/2HEAB σε πίεση 1013.3mbar.

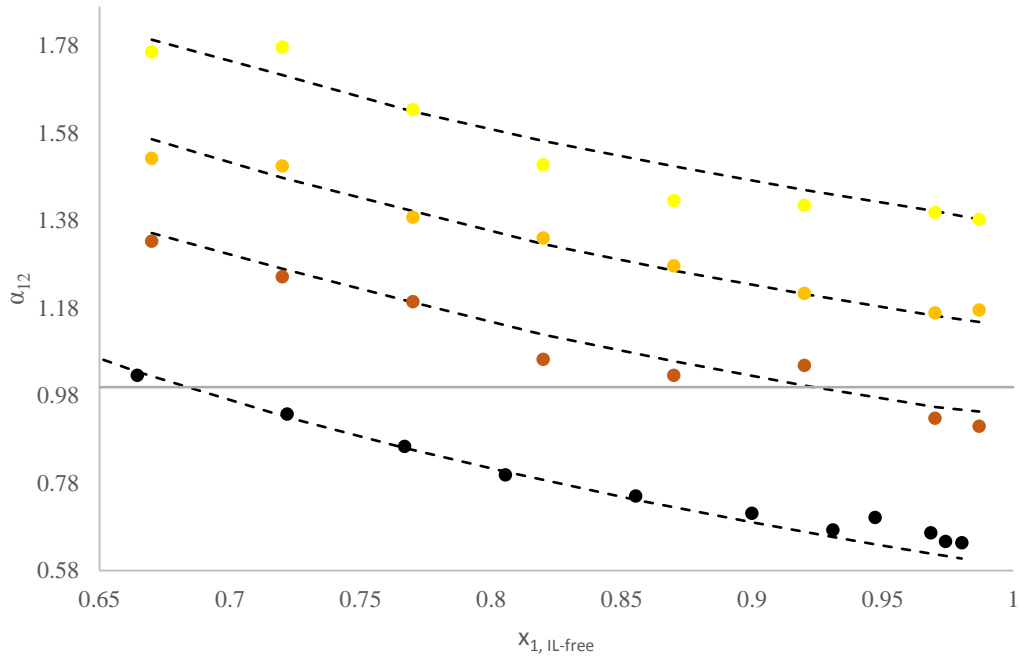
T_{exp} (K)	T_{calc} (K)	ΔT^a (K)	y_{1exp}	y_{1calc}	$\% \Delta y_1^b$	α_{12exp}	α_{12calc}	$\% \Delta \alpha_{12}^c$
---------------	----------------	------------------	------------	-------------	-------------------	------------------	-------------------	---------------------------

353.49	353.38	0.11	0.708	0.716	1.13	1.224	1.239	1.17
353.40	353.42	0.02	0.731	0.748	2.34	1.087	1.151	5.89
353.74	353.53	0.21	0.768	0.782	1.74	1.054	1.071	1.66
353.53	353.71	0.18	0.833	0.821	1.40	0.949	1.005	5.87
354.65	353.97	0.68	0.900	0.863	4.16	0.872	0.942	8.00
354.90	354.31	0.59	0.938	0.911	2.87	0.860	0.890	3.58
355.22	354.76	0.46	0.971	0.964	0.72	0.855	0.838	1.93
354.40	354.94	0.54	0.873	0.985	12.76	0.883	0.823	6.86
353.23	353.20	0.03	0.731	0.732	0.16	1.407	1.349	4.11
353.63	353.24	0.39	0.745	0.764	2.49	1.240	1.256	1.32
353.43	353.34	0.09	0.780	0.798	2.38	1.131	1.182	4.47
354.02	353.51	0.51	0.813	0.835	2.80	1.054	1.110	5.35
354.39	354.06	0.33	0.881	0.920	4.32	1.005	0.994	1.12
354.92	354.60	0.32	0.948	0.986	4.04	0.911	0.931	2.22
353.41	353.05	0.36	0.762	0.748	1.77	1.466	1.463	0.21
353.77	353.11	0.66	0.776	0.779	0.34	1.368	1.372	0.24
353.57	353.21	0.36	0.800	0.813	1.59	1.290	1.297	0.60
354.09	353.38	0.71	0.842	0.849	0.78	1.188	1.231	3.61
354.17	353.60	0.57	0.877	0.887	1.03	1.118	1.168	4.45
354.36	353.90	0.46	0.915	0.927	1.30	1.115	1.108	0.54
354.94	354.25	0.69	0.950	0.972	2.33	1.038	1.067	2.80
355.01	354.38	0.63	0.961	0.987	2.72	1.058	1.048	0.88
Μέσος Όρος Σφαλμάτων		0.40			2.51			3.04

$$\alpha: |T_{exp}-T_{calc}|$$

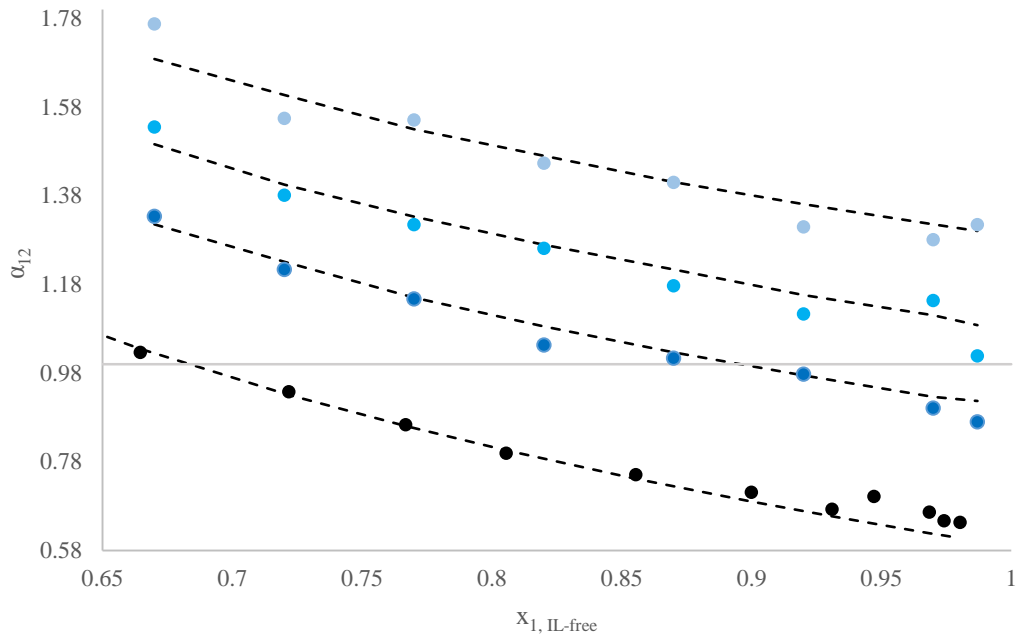
$$\beta: 100*|y_{1exp}-y_{1calc}|/y_{1exp}$$

$$\gamma: 100*|\alpha_{12exp}-\alpha_{12calc}|/\alpha_{12ex}$$



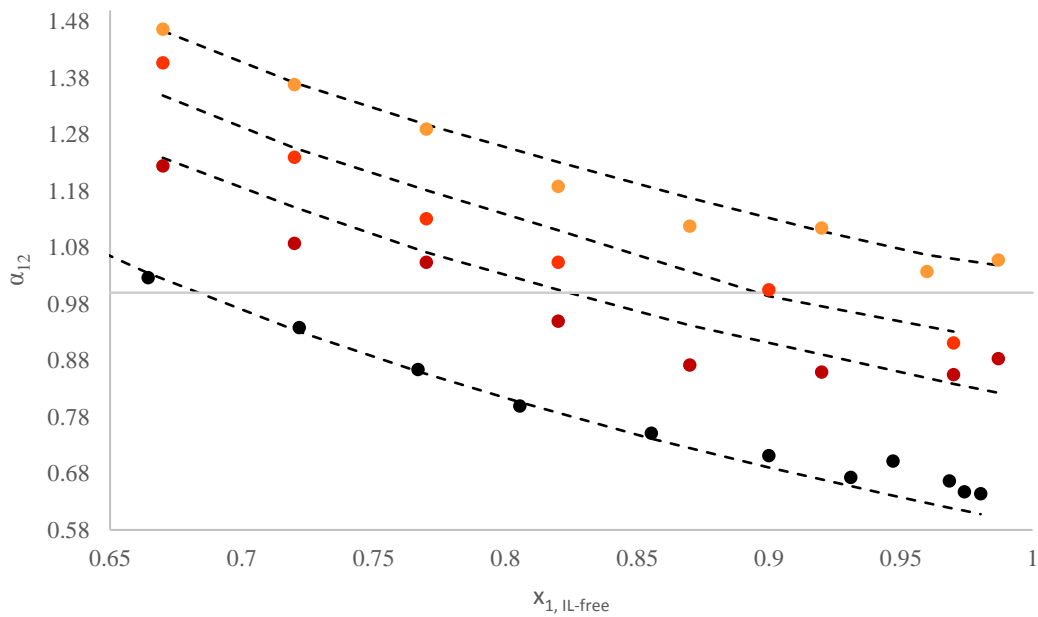
Διάγραμμα 4.4: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAF σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAF, ● 15 % w/w 2HEAF και ● 20%2HEAF. Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο NRTL.

Η πρόβλεψη του μοντέλου NRTL για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF είναι αρκετά ικανοποιητική παρουσιάζοντας μικρά σφάλματα ως προς τη θερμοκρασία, τη σύσταση της ατμώδους φάσης και τη σχετική πτητικότητα, $\Delta T=0.3$, $\% \Delta y_1=0.36$ και $\% \Delta \alpha_{12}=2.09$. Είναι εμφανές ότι το αζεότροπο μετακινείται σε πλουσιότερες συστάσεις 2-προπανόλης για συγκέντρωση ιοντικού 10% w/w, ενώ πλήρης διαχωρισμός παρατηρείται για 15% w/w και 20% w/w. Γενικά, το μοντέλο προσεγγίζει με ιδιαίτερη επιτυχία τις πειραματικές τιμές.



Διάγραμμα 4.5: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAA σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAA, ● 15 % w/w 2HEAA και ● 20% 2HEAA. Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο NRTL.

Το μοντέλο για το σύστημα 2-προπνόλη/νερό/2HEAA δείχνει να είναι αξιόπιστο και να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Για συγκεντρώσεις ιοντικού 15%-20% w/w το αζεότροπο διαχωρίζεται πλήρως ενώ για συγκέντρωση 10% w/w μετακινείται σε περιοχές πλουσιότερες σε 2-προπανόλη. Τα σφάλματα είναι σχετικά μικρά καθιστώντας το μοντέλο αξιόπιστο.



Διάγραμμα 4.6: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAB σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAB, ● 15 % w/w 2HEAB και ● 20%2HEAB. Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από το μοντέλο NRTL.

Το μοντέλο NRT προσεγγίζει με ιδιαίτερη επιτυχία τα πειραματικά σημεία για συγκέντρωση ιοντικού 15% w/w και 20% w/w. Ικανοποιητικά είναι τα αποτελέσματα και για 10% w/w, παρουσιάζοντας μικρά σφάλματα θερμοκρασία, σύστασης ατμώδους φάσης και σχετικής πτητικότητας. Είναι εμφανές ότι το αζεότροπο διαχωρίζεται πλήρως για 20% w/w συγκέντρωση ιοντικού στο αρχικό μίγμα. Τα σφάλματα που υπολογίστηκαν είναι της τάξεως του 0.4 για τη θερμοκρασία ενώ για τα άλλα δύο μεγέθη, $\% \Delta y_1 = 2.5$ και $\% \Delta \alpha_{12} = 3$.

Σύγκριση των μοντέλων UNIQUAC και NRTL

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα σφάλματα των δύο μοντέλων και κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα με σκοπό την επιλογή του καλύτερου για την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής ισορροπίας ατμού- υγρού του συστήματος.

Πίνακας 4.11: Σφάλματα των μοντέλων UNIQUAC και NRTL για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό.

UNIQUAC			NRTL		
ΔT^{α} (K)	$\% \Delta y_1^{\beta}$	$\% \Delta \alpha_{12}^{\gamma}$	ΔT (K)	$\% \Delta y_1$	$\% \Delta \alpha_{12}$
0.21	1.07	2.61	0.01	0.54	1.30
0.20	0.46	1.14	0.01	0.18	0.43
0.02	0.97	2.69	0.26	0.23	0.62
0.37	0.35	1.07	0.10	0.24	0.76
0.01	0.51	1.73	0.29	0.21	0.74
0.05	0.10	0.40	0.24	0.11	0.39
0.06	0.45	1.98	0.23	0.20	0.85
0.08	0.32	1.77	0.20	0.23	1.26
0.07	0.27	2.04	0.18	0.40	2.92
0.02	0.41	4.31	0.18	0.23	2.29
0.09	0.12	1.57	0.08	0.70	8.71
0.03	0.06	1.38	0.14	0.36	7.14
0.89	0.14	3.76	0.79	0.21	5.11
0.61	0.11	3.85	0.53	0.18	5.58
Μέσος Όρος Σφαλμάτων					
0.19	0.38	2.16	0.23	0.29	2.72

$$\alpha: |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$\beta: 100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$$

$$\gamma: 100 * |\alpha_{12exp} - \alpha_{12calc}| / \alpha_{12ex}$$

Πίνακας 4.12: Σφάλματα των μοντέλων UNIQUAC και NRTL για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAF.

UNIQUAC			NRTL		
ΔT^a (K)	$\% \Delta y_1^b$	$\% \Delta a_{12}^c$	ΔT (K)	$\% \Delta y_1$	$\% \Delta a_{12}$
0.06	3.64	11.69	0.35	10.26	1.41
0.06	2.84	10.09	0.30	9.60	1.48
0.29	1.15	4.45	0.10	9.04	0.11
0.08	0.88	4.83	0.24	3.03	5.31
0.57	0.44	2.67	0.41	5.36	3.14
0.23	0.26	2.04	0.24	5.09	4.39
0.31	0.39	4.75	0.43	5.99	2.77
0.28	0.16	2.73	0.36	5.16	3.72
0.15	0.48	2.08	0.22	1.84	2.85
0.02	0.35	1.58	0.22	1.03	1.80
0.17	0.12	0.65	0.37	1.63	0.95
0.21	0.10	0.64	0.08	1.88	1.04
0.39	0.00	0.01	0.42	2.09	0.91
0.00	0.04	0.39	0.08	2.88	0.09
0.65	0.01	0.16	0.43	2.86	0.57
0.59	0.06	2.22	0.39	1.75	2.32
0.13	0.11	0.49	0.15	0.60	1.59
0.65	0.30	1.48	0.51	2.13	3.61
0.75	0.04	0.26	0.57	1.75	0.27
0.62	0.14	0.99	0.38	1.88	3.63
0.62	0.48	4.52	0.22	2.19	5.50
0.82	0.15	1.91	0.25	2.71	2.50
0.65	0.00	0.07	0.14	3.39	0.23
0.47	0.03	0.66	0.34	3.01	0.01
Μέσος Όρος Σφαλμάτων					
0.37	0.51	2.56	0.30	3.63	2.09

α : $|T_{exp} - T_{calc}|$

β : $100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$

γ : $100 * |a_{12exp} - a_{12calc}| / a_{12ex}$

Πίνακας 4.13: Σφάλματα των μοντέλων UNIQUAC και NRTL για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA.

UNIQUAC			NRTL		
ΔT^{α} (K)	$\% \Delta y_1^{\beta}$	$\% \Delta a_{12}^{\gamma}$	ΔT (K)	$\% \Delta y_1$	$\% \Delta a_{12}$
0.28	1.23	4.10	0.45	5.31	1.35
0.32	0.87	3.21	0.51	3.37	1.42
0.32	0.56	2.44	0.56	3.71	0.21
0.29	0.45	2.22	0.65	3.71	4.05
0.27	0.38	2.51	0.36	3.12	1.25
0.31	0.91	6.39	0.76	7.93	0.31
0.48	0.16	2.99	0.05	2.42	2.86
0.32	0.05	1.55	0.23	2.07	5.37
0.05	1.42	5.08	0.55	6.01	2.54
0.52	0.47	2.06	0.14	1.71	1.76
0.85	0.11	0.59	0.20	0.77	1.36
0.17	0.36	2.10	0.33	3.47	0.62
0.08	0.13	1.05	0.65	1.30	3.13
0.23	0.35	4.35	0.20	1.46	3.85
0.24	0.06	1.58	0.05	1.30	2.90
0.34	0.23	8.91	0.07	1.60	6.79
0.24	0.28	1.15	0.33	1.51	4.49
0.43	0.30	1.45	0.58	2.29	3.40
0.63	0.26	1.38	0.54	3.36	1.35
0.63	0.32	2.04	0.63	2.79	1.13
0.75	0.15	1.23	0.44	2.91	0.04
0.36	0.18	2.50	0.02	1.70	3.96
0.60	0.24	4.88	0.10	3.04	2.74
0.50	0.04	1.63	0.06	1.48	1.09
Μέσος Όρος Σφαλμάτων					
0.38	0.39	2.81	0.35	2.85	2.42

α : $|T_{exp} - T_{calc}|$

β : $100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$

γ : $100 * |a_{12exp} - a_{12calc}| / a_{12ex}$

Πίνακας 4.14: Σφάλματα των μοντέλων UNIQUAC και NRTL για το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAB.

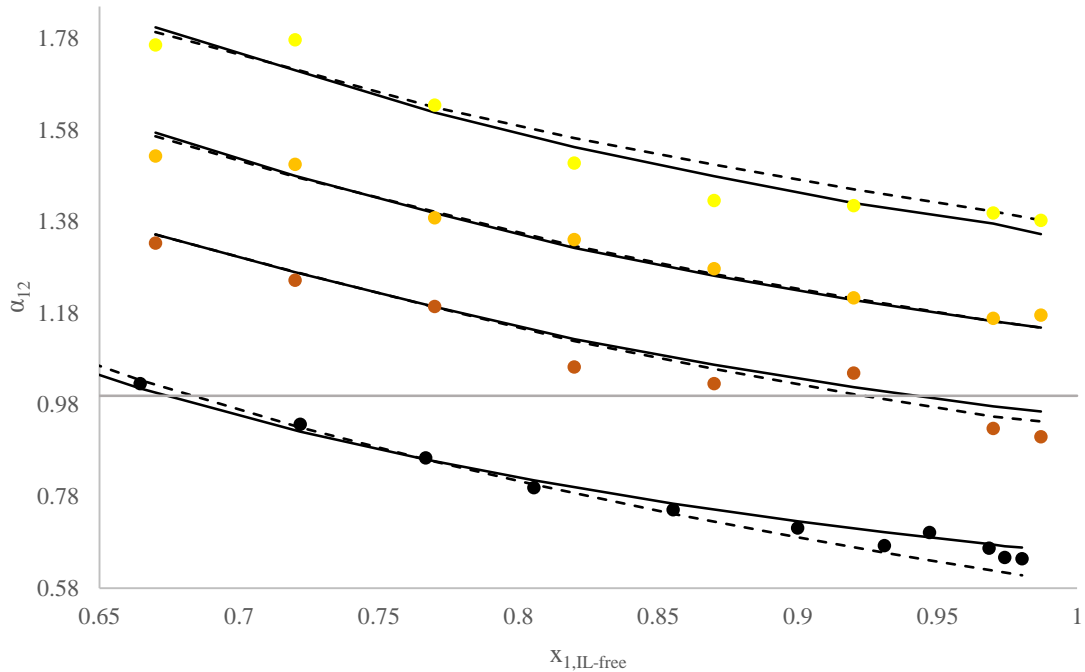
UNIQUAC			NRTL		
ΔT^{α} (K)	$\% \Delta y_1^{\beta}$	$\% \Delta a_{12}^{\gamma}$	ΔT (K)	$\% \Delta y_1$	$\% \Delta a_{12}$
0.15	0.18	0.64	0.11	1.13	1.17
0.33	0.54	2.02	0.02	2.34	5.89
0.09	0.49	2.15	0.21	1.74	1.66
0.69	0.05	0.27	0.18	1.40	5.87
0.05	0.12	1.25	0.68	4.16	8.00
0.03	0.15	2.40	0.59	2.87	3.58
0.05	0.09	3.28	0.46	0.72	1.93
0.11	0.31	2.46	0.54	12.76	6.86
0.22	0.86	3.16	0.03	0.16	4.11
0.13	0.92	3.58	0.39	2.49	1.32
0.24	0.97	4.40	0.09	2.38	4.47
0.18	1.08	5.75	0.51	2.80	5.35
0.22	0.52	4.36	0.33	4.32	1.12
0.25	0.35	6.71	0.32	4.04	2.22
0.12	0.98	4.13	0.36	1.77	0.21
0.47	0.03	0.13	0.66	0.34	0.24
0.21	0.40	1.98	0.36	1.59	0.60
0.58	0.73	4.62	0.71	0.78	3.61
0.40	0.56	4.50	0.57	1.03	4.45
0.44	0.21	2.48	0.46	1.30	0.54
0.81	0.34	6.66	0.69	2.33	2.80
0.70	0.07	1.95	0.63	2.72	0.88
Μέσος Όρος Σφαλμάτων					
0.29	0.45	3.13	0.40	2.51	3.04

α : $|T_{exp} - T_{calc}|$

β : $100 * |y_{1exp} - y_{1calc}| / y_{1exp}$

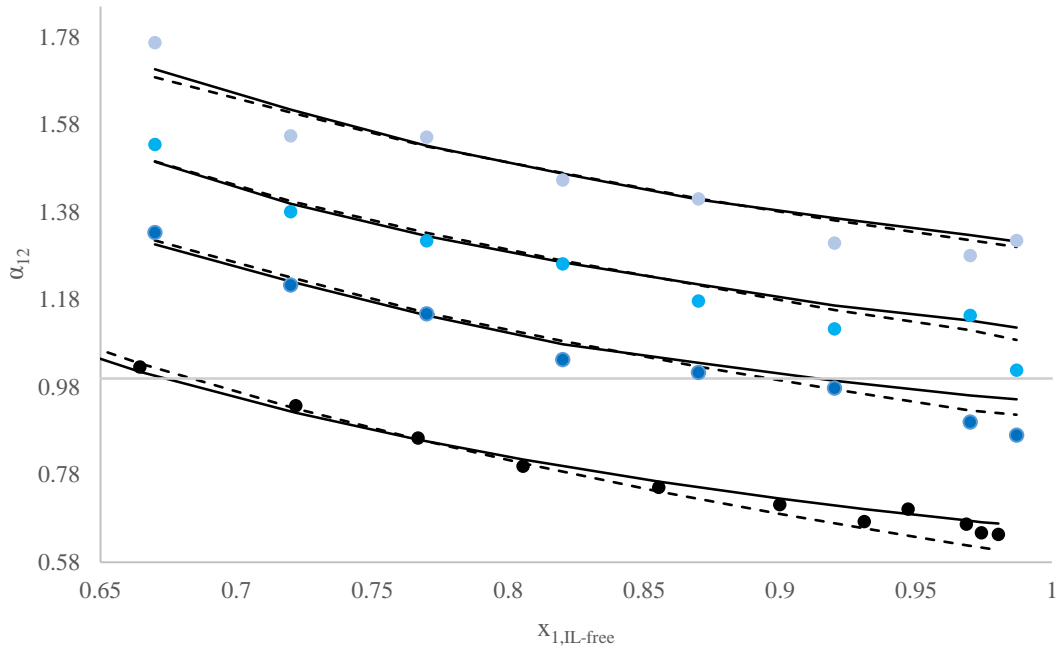
γ : $100 * |a_{12exp} - a_{12calc}| / a_{12ex}$

Τα επόμενα διαγράμματα είναι συγκριτικά διαγράμματα των δύο μοντέλων. Από τα σφάλματα ήδη φαίνονται ότι πρόκειται για μοντέλα με τις ίδιες περίπου αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα. Παρόλα αυτά σημαντικές διαφορές φαίνεται να έχουν ως προς τα σφάλματα της σύστασης της ατμόδους φάσης. Κυρίως όμως διαφορές των δύο μοντέλων εντοπίζονται στο σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAB.



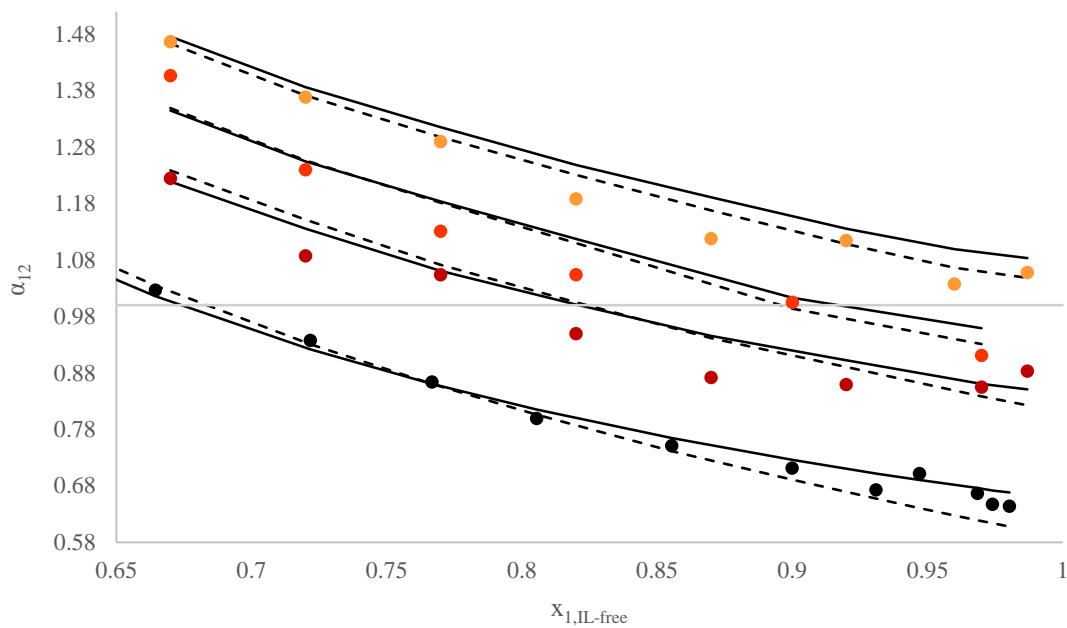
Διάγραμμα 4.7: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAF σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAF, ● 15 % w/w 2HEAF και ● 20%2HEAF. Με γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από τα μοντέλα — UNIQUAC και - - - NRTL.

Παρατηρείται ότι τα μοντέλα παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους κυρίως για το δυαδικό σύστημα και για την υψηλή συγκέντρωση ιοντικού υγρού 20% w/w. Για 15% w/w συγκέντρωση ιοντικού τα μοντέλα φαίνεται να ταυτίζονται ενώ για συγκέντρωση 10% w/w σημειώνονται μικρές αποκλίσεις σε συστάσεις πλούσιες σε 2-προπανόλη. Γενικά όμως οι αποκλίσεις μεταξύ τους είναι πολύ μικρές για να θεωρηθεί ένα από τα δύο μοντέλα λιγότερο έγκυρο. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα σύστασης της ατμώδους φάσης με το μοντέλο UNIQUAC παρουσιάζουν αμελητέες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα, $\% \Delta y_1 = 0.51$, έναντι αυτών της NRTL $\% \Delta y_1 = 3.63$.



Διάγραμμα 4.8: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAA σε πίεση 1013.3mbar. ● Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, ● 10 % w/w 2HEAA, ● 15 % w/w 2HEAA και ● 20%2HEAA. Με γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από τα μοντέλα — UNIQUAC και - - - NRTL.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως τα δύο μοντέλα περιγράφουν το ίδιο ικανοποιητικά το σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA. Για το δυαδικό μίγμα και γενικότερα για συστάσεις πλούσιες σε 2-προπανόλη σημειώνονται κάποιες μικρές όμως αποκλίσεις. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη λόγω των πειραματικών σημείων. Ομοίως όπως και στο σύστημα 2-προπανόλη/νερό/2HEAA, τα σφάλματα των γραμμομοριακών κλασμάτων της ατμώδους φάσης είναι μικρότερα από το μοντέλο UNIQUAC.



Διάγραμμα 4.9: Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος 2-προπανόλης/νερού/2HEAB σε πίεση 1013.3mbar. • Πειραματικά σημεία του δυαδικού μίγματος, • 10 % w/w 2HEAB, • 15 % w/w 2HEAB και • 20%2HEAB. Με γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις της ισορροπίας φάσεων από τα μοντέλα — UNIQUAC και - - - NRTL.

Από τις καμπύλες του Διαγράμματος 4.9 παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις των δύο μοντέλων για το δυαδικό σύστημα και για τη συγκέντρωση ιοντικού 20% w/w στο αρχικό μίγμα. Τα σφάλματα της σχετικής πτητικότητας των δύο μοντέλων είναι παρόμοια, διαφορές όμως εντοπίζονται τόσο στα σφάλματα της θερμοκρασίας, της τάξεως του 0.2 κυρίως όσο και στα σφάλματα της γραμμομοριακής σύστασης της ατμώδους φάσης. Συγκεκριμένα το μοντέλο UNIQUAC υπολογίζει την ατμώδη φάση με μέσο σφάλμα $\% \Delta y_1 = 0.45$ ενώ το μοντέλο NRTL με $\% \Delta y_1 = 2.51$.

Συνοψίζοντας, παρόλο που και τα δύο μοντέλα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς τα αποτελέσματα και την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων, το μοντέλο UNIQUAC προτιμάται περισσότερο γιατί προσεγγίζει με μικρότερα σφάλματα τα γραμμομοριακά κλάσματα της ατμώδους φάσης όλων των συστημάτων. Τα σφάλματα της θερμοκρασία και της σχετικής πτητικότητας υπολογίστηκαν να έχουν παρόμοιες τιμές.

Υπολογισμός ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού υγρού για τη διάσπαση του αζεότροπου

Στα μοντέλα των συντελεστών ενεργότητας θέτοντας τη σχετική πτητικότητα ίση με τη μονάδα, μπορεί να γίνει μια πρόβλεψη σχετικά με την ελάχιστη συγκέντρωση ιοντικού που απαιτείται ώστε το σύστημα να μην παρουσιάζει αζεότροπο. Η έκφραση της σχετικής πτητικότητας ίση με τη μονάδα ισοδυναμεί με τη μεταφορά του αζεοτροπικού σημείου σε γραμμομοριακό κλάσμα 2-προπανόλης (x_1 , IL-free), σχεδόν ίση με τη μονάδα. Τελικά το σύστημα εξισώσεων για την επίλυση ως προς τη θερμοκρασία του συστήματος και τα γραμμομοριακά κλάσματα 2-προπανόλης και νερού στην υγρή φάση με σκοπό τον μετέπειτα υπολογισμό της ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού είναι

$$x_1 = \frac{y_1 p F_1}{\gamma_1 p_1^2} \quad (4.17\alpha)$$

$$x_2 = \frac{(1-y_1) p F_2}{\gamma_2 p_2^2} \quad (4.17\beta)$$

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{1-y_1}{x_2} \quad (4.18)$$

Πίνακας 4.7: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για την επίλυση του παραπάνω συστήματος.

Δεδομένα Εισόδου	Δεδομένα Εξόδου
$y_1=1$	T
P	x_1
	x_2

Έπειτα ο υπολογισμός της ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού βασίζεται στην εξίσωση

$$w_3 = \frac{x_3 M_3}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} \quad (4.15)$$

όπου $x_3=1-x_1-x_2$.

Το μοντέλο που επιλέχθηκε για τον υπολογισμό της ελάχιστης συγκέντρωσης ιοντικού ήταν το μοντέλο της UNIQUAC, για το λόγο ότι προσεγγίζει καλύτερα τα γραμμομοριακά κλάσματα της ατμόδους φάσης δίνοντας μικρότερα σφάλματα συγκριτικά με την NRTL.

Πίνακας 4.8: Ελάχιστη προβλεπόμενη συγκέντρωση % w/w διαλύτη σύμφωνα με το μοντέλο UNIQUAC.

Διαλύτης	Ελάχιστη συγκέντρωση
2HEAF	12.5
2HEAA	13.2
2HEAB	19.0

Οι προβλεπόμενες ελάχιστες συγκεντρώσεις των ιοντικών υγρών είναι πολύ κοντά με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με το μοντέλο UNIQUAC. Τη μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα έχει το 2HEAF σε συγκέντρωση 12.54% w/w, κάτι που είχε προβλεφθεί ποιοτικά κατά την παρουσίαση των διαγραμμάτων. Ομοίως, σε συμφωνία βρίσκονται τα αποτελέσματα για τα 2HEAA και 2HEAB με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα διαγράμματα. Συνοψίζοντας, η ικανότητα των ιοντικών υγρών να διαχωρίσουν το αζεότροπο του μίγματος 2-προπανόλη/νερό ακολουθεί την εξής αύξουσα σειρά: 2HEAB<2HEAA<2HEAF.

Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ικανότητα χρήσης των ιοντικών υγρών φορμικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2HEAF), οξικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2HEAA), και βουτυρικό 2-υδροξυαιθυλαμμώνιο (2HEAB) ώστε να αποτελέσουν συνδιαλύτες του μίγματος 2-προπανόλη/νερού για το διαχωρισμό του αζεότροπου, σε μία διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του δυαδικού συστήματος αλλά και του μίγματος παρουσία των ιοντικών εξετάζοντας την επίδραση του ανιόντος και της συγκέντρωσης του ιοντικού στην ισορροπία ατμού- υγρού. Στα πλαίσια της εργασίας έγινε επίσης θερμοδυναμική μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων με σκοπό να δημιουργηθεί ένα χρήσιμο εργαλείο υπολογισμού της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων 2-προπανόλη/νερό/συνδιαλύτης. Τέλος, υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες ελάχιστες συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού για τη διάσπαση του αζεότροπου.

Τα ιοντικά υγρά που επιλέχθηκαν να εξετασθούν ανήκουν στην κατηγορία των πρωτικών ιοντικών υγρών. Ως κατιόν χρησιμοποιήθηκε η αιθανολαμίνη και ως ανιόντα τα ανιόντα του φορμικού οξέος, του οξικού οξέος και του βουτυρικού οξέος. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα αφορούσαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις των ιοντικών υγρών στο αρχικό μίγμα, 10%, 15%, και 20 % w/w, υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση 1013.3 mbar. Η επιλογή τους ως συνδιαλύτες του συστήματος έγκειται στην χαμηλή τάση ατμών που παρουσιάζουν και στην εκλεκτικότητά τους με ένα από τα δύο συστατικά του μίγματος, το νερό. Η παρουσία του ιοντικού υγρού αυξάνει τη σχετική πτητικότητα του μίγματος και συνεπώς επιτυγχάνεται μετακίνηση του αζεοτροπικού σημείου προς υψηλότερες συγκεντρώσεις 2-προπανόλης. Το ιοντικό υγρό 2HEAF παρουσίασε τη καλύτερη διαχωριστική ικανότητα, συμπεραίνοντας ότι ιοντικά υγρά με το ίδιο κατιόν αλλά μικρότερο ανιόν έχουν μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα, εφόσον είναι περισσότερο υδρόφιλα επιδρούν εκλεκτικά με το νερό μειώνοντας έτσι την ενεργότητά του και τελικά αυξάνουν τη σχετική πτητικότητα του μίγματος. Τόσο οι μετρήσεις του δυαδικού όσο και του τριαδικού μίγματος συγκρίθηκαν με αποτελέσματα βιβλιογραφίας. Αναφορικά με την ισορροπία φάσεων ατμού - υγρού του δυαδικού, τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκαν σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων πειραματιστών. Συγκριτικά με αποτελέσματα άλλων πειραματιστών για τα ιοντικά υγρά [Bmim][Cl], [Bmim][OAc], [Emim][OAc], [Bmim][BF₄], [Bmim][N(CN)₂], [Emim][N(CN)₂], τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία βρέθηκαν να είναι πιο αποτελεσματικά έναντι των άλλων πειραματιστών μιας και απαιτούνται μικρότερες συγκεντρώσεις για την εξαφάνιση του αζεότροπου.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας των φάσεων ατμού – υγρού βασίστηκε στις εκφράσεις τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL. Για καθένα από τα δύο μοντέλα, μοντελοποιήθηκε το δυαδικό σύστημα με σκοπό την επαλήθευση της αξιοπιστίας των ενεργειακών παραμέτρων της βιβλιογραφίας. Μικρά σφάλματα σημειώθηκαν κατά τη μοντελοποίηση του τριαδικού συστήματος. Συγκεκριμένα για το μοντέλο της UNIQUAC οι μέσες αποκλίσεις στις θερμοκρασίες σημείου

φουσαλίδας ήταν 0.3 K, το μέσο επί τις εκατό σφάλμα στις συστάσεις της ατμώδους φάσης $\% \Delta y_1 = 0.4$ και το μέσο επί τις εκατό σφάλμα στις σχετικές πτητικότητες 2.9. Όσον αφορά το μοντέλο της NRTL οι μέσες αποκλίσεις στις θερμοκρασίες σημείου φουσαλίδας ήταν 0.3 K, το μέσο επί τις εκατό σφάλμα στις συστάσεις της ατμώδους φάσης $\% \Delta y_1 = 2.3$ και το μέσο επί τις εκατό σφάλμα στις σχετικές πτητικότητες 2.6. Τα δύο μοντέλα προέβλεψαν ικανοποιητικά τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του μίγματος στην ισορροπία, παρουσιάζοντας παρόμοια αποτελέσματα. Λόγω των μεγαλύτερων σφαλμάτων υπολογισμού της σύστασης της ατμώδους φάσης με το μοντέλο της NRTL συγκριτικά με τη UNIQUAC, η μοντελοποίηση με τη UNIQUAC προτιμάται περισσότερο. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις ιοντικών στο αρχικό μίγμα, για τη διάσπαση του αζεοτροπικού σημείου έγινε σύμφωνα με το μοντέλο της UNIQUAC και υπολογίστηκαν: 12.5 % w/w για το 2HEAF, 13.2 % w/w για το 2HEAA, 19 % w/w για το 2HEAB.

Συμπερασματικά, τα ιοντικά υγρά 2HEAF, 2HEAA και 2HEAB μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον αζεοτροπικό διαχωρισμό του συστήματος 2-προπανόλη/νερό. Ύστερα από μελέτες άλλων εργασιών τα ιοντικά αυτά αποδείχθηκε ότι είναι σε μεγάλο βαθμό βιοαποικοδομήσιμα καθιστώντας τα ακόμη πιο ελκυστικά. Μεταξύ των ιοντικών υγρών που μελετήθηκαν πειραματικά το 2HEAF αποτελεί την καλύτερη επιλογή συνδυαστική για το διαχωρισμό του δυαδικού συστήματος σε μία διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης, διασπώντας το αζεότροπο σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις.

Μελλοντική Εργασία

Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας δίνει ώθηση για εκτενέστερη μελέτη και έρευνα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ισορροπία φάσεων του διαφασικού συστήματος παρουσία άλλων ιοντικών υγρών για τις ίδιες τιμές περιεκτικότητας στο αρχικό μίγμα με αυτές που εξετάστηκαν στην εργασία. Ύστερα από εκτενή βιβλιογραφική αναζήτηση για ισοβαρή δεδομένα ισορροπίας του συστήματος 2-προπανόλη/νερό/ιοντικό υγρό, διαπιστώθηκε σημαντική έλλειψη αυτών. Επομένως, κρίνεται σπουδαία η μελέτη και άλλων ιοντικών υγρών ως προς την προσφορά στην επιστήμη.

Όσον αφορά τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν, κίνητρο για μετέπειτα έρευνα αποτελεί η μέτρηση κάποιων φυσικοχημικών (πυκνότητα, ιξώδες) και θερμικών/θερμοφυσικών χαρακτηριστικών τους (θερμοκρασία τήξης, θερμοκρασία αποσύνθεσης). Επίσης, λόγω περιορισμού του χρόνου, δεν μελετήθηκε η βιοαποικοδομησιμότητα και η τοξικότητα των συγκεκριμένων ιοντικών υγρών, εμπλουτίζοντας το σημείο αυτό με αποτελέσματα από μελέτες που έγιναν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας κατά την εκπόνηση άλλων διπλωματικών εργασιών. Εξαιρετικής σπουδαιότητας κρίνεται η ικανότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των ιοντικών υγρών. Συνεπώς, καθοριστικής σημασίας για μια σφαιρική θεώρηση από οικονομικής σκοπιάς, είναι μελέτες ως προς την ικανότητα αυτή.

Διαπιστώθηκαν «ευαίσθητες» οι περιοχές πλούσιες σε 2-προπανόλη και οι μετρήσεις που πάρθηκαν από τη συσκευή τιτλοδότησης παρουσίασαν μεγαλύτερα σφάλματα συγκριτικά με όλες περιοχές. Συνεπώς, μετρήσεις με άλλες μεθόδους, κυρίως με την μέθοδο την υγρής χρωματογραφίας σε υψηλή πίεση (HPLC), αναμένεται να δώσει αποτελέσματα με συγκριτικά πολύ χαμηλότερα σφάλματα.

Παράλληλα, σχετικά με το κομμάτι της διεργασίας, αφορμή για περαιτέρω μελέτη, δίνει η προσομοίωση μίας μονάδας εκχυλιστικής απόσταξης με ανάκτηση του διαλύτη. Η ανάλυση βελτιστοποίησης σε συνδυασμό με μια οικονομική ανάλυση θα οδηγούσε σε συμπεράσματα ως προς τη βιωσιμότητα της διεργασίας.

Οραματιζόμενοι λοιπόν, μια ευρεία εφαρμογή των ιοντικών υγρών σε βιομηχανική κλίμακα, σημαντική είναι επίσης η γνώση θεμάτων γύρω από μία πιο τεχνική σκοπιά. Λόγου χάρη έρευνες ως προς τη διάβρωση των συσκευών έπειτα από μακροχρόνια χρήση ιοντικών υγρών. Παράλληλα, χρήσιμο είναι να εξετασθεί κατά πόσο επηρεάζεται η απόδοση των δίσκων με την επίδραση του ιοντικού υγρού στο ιξώδες του μίγματος.

Βιβλιογραφία

- [1]. F.H. Hurley, T.P. Weir, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 207
- [2]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264
- [3]. J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 323
- [4]. I. Yavari, E. Kowsari, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48/3753
- [5]. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2002**
- [6]. R. D. Rogers, K. R. Seddon. USA : American Chemical Society, **2002**, 818 ed.
- [7]. Martyn J Earle, Kenneth R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 72/7, 1391-1392
- [8]. Rogers RD, Seddon KR. In *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*. ACS Symposium Series 818. American Chemical Society: Washington, DC, **2002**
- [9]. Freemantle M. *Chem. Eng. News*, **1998**, 76/ 32–37
- [10]. (a) Holbrey JD, Seddon KR. *Clean Products and Processes*, **1999**, 1/223–236,
(b) Earle MJ, Seddon KR. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72/ 1391–1398,
(c) Welton T. *Chem. Rev.* **1999**, 99/ 2071–2083,
(d) Wasserscheid P, Keim M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39/3772–3789,
(e) Sheldon R. *Chem. Commun.* **2001**, 23/ 2399–2407,
(f) Olivier-Bourbigou H, Magna L. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, 182/419–437,
(g) Dupont J, de Souza RF, Suarez PAZ. *Chem. Rev.*, **2002**, 102/ 3667–3692,
(h) Wilkes JS. *J. Mol. Chem. A*, **2004**, 214/11–17,
(i) Poole CF. *J. Chromatogr. A* **2004**, in press
- [11]. Wasserscheid P, Welton T (eds). *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, **2003**
- [12]. Holbrey JD, Reichert WM, Swatloski RP, Broker GA, Pitner WR, Seddon KR, Rogers RD. *Green Chem.*, **2002**, 4/407–413
- [13]. Brinchi L, Germani R, Savelli G. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44/2027–2029
- [14]. (a) Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. *Green Chem.*, **2001**, 3/156–164,
(b) Dzyuba S, Bartsch RA. *ChemPhysChem*. **2002**, 161–166,
(c) Carda-Broch S, Berthold A, Armstrong DW. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375/191–199
- [15]. Seddon KR, Stark A, Torres MJ. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72/2275–2287
- [16]. H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 357–358/97–102
- [17]. J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 13/2133–2140
- [18]. S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Chem. Comm.*, **2001**, 16/1466–1467

- [19]. S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **2001**, 73/3737–3741
- [20]. A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, “Pulsed-gradient spin-echo 1H and 19F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids”, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105/4603–461
- [21]. Pringle JM, Golding J, Baranyai K, Forsyth CM, Deacon GB, Scott JL, MacFarlane DR. *New J. Chem.*, **2003**, 27/1504–1510
- [22]. Kosmulski M, Gustafsson J, Rosenholm JB. *Thermochim. Acta*, **2004**, 412/47–53
- [23]. K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 219/93–98
- [24]. Ngo HL, Le Compte K, Hargens L, McEwen AB. *Thermochim. Acta*, **2000**, 357/97–102
- [25]. P.H. Howard, R.S. Boethling, W. Stiteler, W. Meylan, J. Beauman. *Sci. Total Environ*, **1991**, 635/ 109-101
- [26]. M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers. *Chem. Commun*, **2006**, 2554
- [27]. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem*, **2006** B110/19593
- [28]. A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem*, **2001**, B105/ 4603
- [29]. W. Martino, F. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, J. Wilkes, *Green Chem.*, **2006**, 8/390
- [30]. Law G, Watson PR. *Langmuir*, **2001**, 17/6138–6141
- [31]. E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 27/820
- [33]. Dupont J, de Souza RF, Suarez PAZ. *Chem. Rev.*, **2002**, 102/3667–3692
- [34]. Cinzia Chiappe, Daniela Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 275–297
- [35]. Dandan Han, Kyung Ho Row. *Review Molecules*, **2010**, 15/2405-2426
- [36]. P.H. Howard, R.S. Boethling, W. Stiteler, W. Meylan, J. Beauman. *Sci. Total Environ.*, **1991**, 635/109-101
- [37]. Boethling, R.S. *Cationic Surfactants in Surfactant Science Series*, **1994**, 53/95-135
- [38]. Martyn J. Earle, Kenneth R. Seddon, “Ionic Liquids. Green solvents for the future”, *Pure Appl. Chem*, **2002**, 72/71391, 1392
- [39]. Winkel A., Reddy P. V. G., & Wilhelm R. “Recent Advances in the Synthesis and Application of Chiral Ionic Liquids. Synthesis”, **2008**, 7/999-1016
- [40]. Baudequinm C., Baudoux J., Levillian J., Cahard D., Gaumont A, Plaqueuvent J. *Tetrahedron Asymmetry*, **2003**, 14/1081-1093
- [41]. K. Fukumoto, H. Ohno, *Chem. Commun*, **2006**, 3081
- [42]. H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40/1122

- [43]. Germani R., Vincenza Mancini M., Savelli G., Spreti N. *Tetrahedron Letter.*, **2007**, 44/1767-1769
- [44]. H. Weing, A. Knocks, W. Schrader, U. Katze. *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105/8646-8650
- [45]. D. F. Evans, S. H. Chen, G. W. Schriver, E. M. Arnett. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103/481-482
- [46]. D.F. Evans, E. W. Kaier, W. J. Benton. *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87/533-535
- [47]. H. Ye, J. Juang, J.J. Xu, N.K.A.C. Kodiweera, J.R.P. Jayakody, S.G. Greenbaum. *Journal of power resources.*, **2008**, 178/651-660
- [48]. Andrew P. Abbott, David Boothby, Glen Capper, David L. Davies, Raymond K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126/9142-9147
- [49]. Ricks-Laskoski HL, Snow AW. *J Am Chem Soc.*, 2006, 28
- [50]. N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch. *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96/673-686
- [51]. C. Chowdhury, R.S. Mohan, J.L. Scott. *Tetrahedron.*, **2007**, 63/2363
- [52]. Kimizuka N, Nakashima T. Spontaneous self-assembly of glycolipid bilayer membranes in sugar-philic ionic liquids and formation of ionogels. *Langmuir*, **2001**, 17/6759-61
- [53]. Ikeda A, Sonoda K, Ayabe M, Tamaru S, Nakashima T, Kimizuka N, et al. Gelation of ionic liquids with a low molecular-weight gelator showing Tgel above 100°C. *Chem Lett*, **2001**, 11/1154-5
- [54]. Kubo W, Kitamura T, Hanabusa K, Wada Y, Yanagida S. Quasisolid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator. *Chem Commun*, **2002**, 374-5
- [55]. Hanabusa K, Fukui H, Suzuki M, Shirai H. Specialist gelator for ionic liquids. *Langmuir*, **2005**, 21/10383-90
- [56]. Wang P, Zakeeruddin SM, Comte P, Exnar I, Gratzel M. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, **2003**, 125/1166-7
- [57]. Yang H, Yu CZ, Song QL, Xia YY, Li FY, Chen ZG, et al. High temperature and long-term stable solid-state electrolyte for dye-sensitized solar cells by self-assembly. *Chem Mater*, **2006**, 18/5173-7
- [58]. Chen Z, Li F, Yang H, Yi T, Huang C. A thermostable and long-termstable ionic-liquid-based gel electrolyte for efficient dye-sensitized solar cells. *Chem Phys Chem.*, **2007**, 8/1293-7
- [59]. Fukushima T, Kosaka A, Ishimura Y, Yamamoto T, Takigawa T, Ishii N, et al. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. *Science*, **2003**, 300/2072-4
- [60]. Fukushima T, Aida T. Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes. *Chem Eur J*, **2007**, 15/5048-58

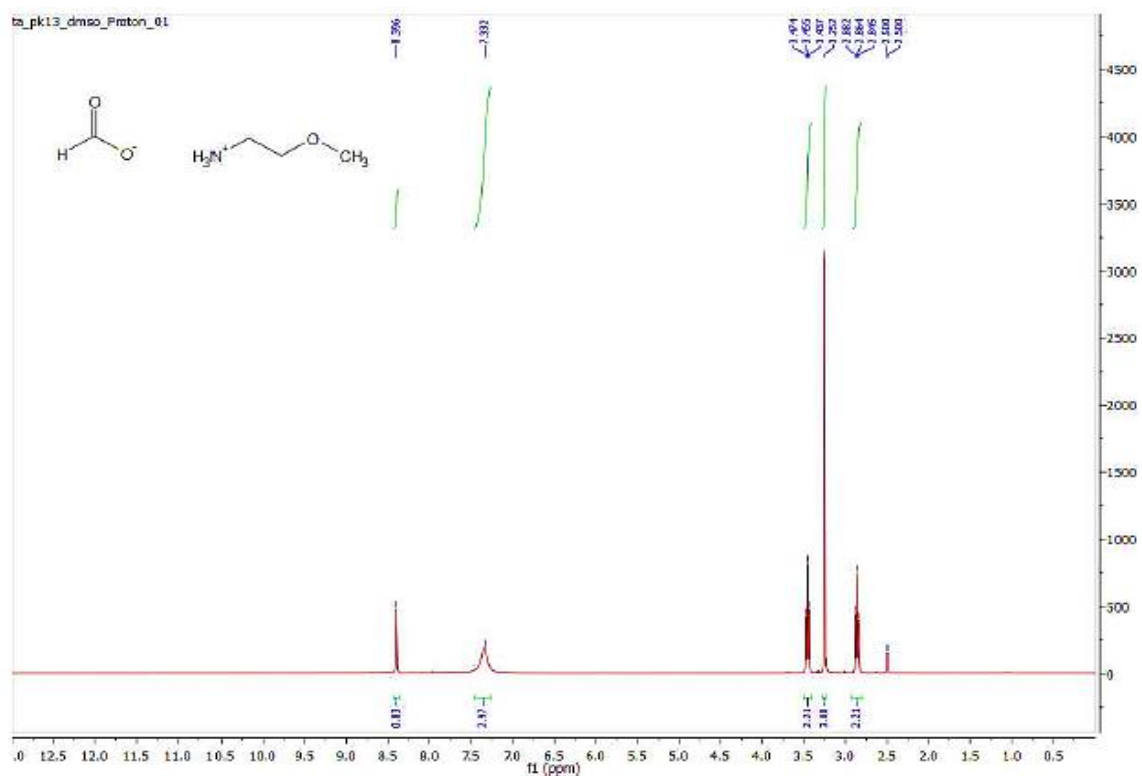
- [61]. Zhang Y, Shen Y, Li J, Niu L, Dong S, Ivaska A. Electrochemical functionalization of single-walled carbon nanotubes in large quantities at a room-temperature ionic liquid supported three-dimensional network electrode. *Langmuir*, **2005**, 21/4797–800
- [62]. Yu P, Yan J, Zhao H, Su L, Zhang J, Mao L. Rational functionalization of carbon nanotube/ionic liquid bucky gel with dual tailor-made electrocatalysts for four-electron reduction of oxygen. *J Phys Chem C*, **2008**, 112/2177–82
- [63]. P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35/1168–1178
- [64]. Itoh, T., Akasaki, E., Kudo, K., Shirakami, S. *Chem. Lett.*, **2001**, 262
- [65]. Magaret Sivapragasam, Muhammad Moniruzzaman and Masahiro Goto, Recent advances in exploiting ionic liquids for biomolecules: Solubility, stability and applications, *Biotechnol. J.*, **2016**, 11, 3
- [66]. L.A. Neves, N. Nemestothy, V.D. Alves, P. Cserjesi, K. B elafi-Bako, I.M. Coelho. *Desalination*, **2009**, 240/311-315
- [67]. You-In Park, Beom-Sik Kim, Yong-Hoon Byun, Sang-Hak Lee, Eun-Woo Lee, Jung-Min Lee. *Desalination*, **2009**, 236/342-348
- [68]. S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto. *Journal of membrane science*, **2008**, 314/1-4
- [69]. A. Berthod, L.F. He, D.W. Armstrong, *Chromatographia*, **2000**, 53 – 63
- [70]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97/3264
- [71]. U. Domanska, M. Whazlo. *Fuel.*, **2014**, 134/114-125
- [72]. J. Esser, P. Wasserscheid, A. Jess, *Green Chem.*, **2004**, 316
- [73]. W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, J. Xia, *Energy Fuels* 21, **2007**, 2514
- [74]. W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, L. He, J. Xia, *Green Chem.*, **2008**, 10/641
- [75]. E. Ito, J.A.R. van Veen, *Catal. Today*, **2006**, 116/446
- [76]. U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1998**, 9/199
- [77]. M. Picquet, D. Poinso, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, *Topics in Catalysis*, **2004**, 29/139
- [78]. M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure and Applied Chemistry*, **2000**, 72/1391
- [79]. D. Fang, K. Gong, Q. Shi, Z. Liu, *Catalysis Communications*, **2007**, 8/1463
- [80]. D.C. Forbes, K.J. Weaver, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 214/129
- [81]. A.C. Cole, J.L. Jensen, I. Ntai, K.L.T. Tran, K.J. Weaver, D.C. Forbes, J.H. Davis, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124/5962
- [82]. M. Han, W. Yi, Q. Wu, Y. Liu, Y. Hong, D. Wang, *Bioresource Technology*, **2009**, 100/2308

- [83]. Q. Wu, H. Chen, M. Han, D. Wang, J. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46/7955
- [84]. B.A. DaSilveira Neto, M.B. Alves, A.A. Lapis, F.M. Nachtigall, M.N. Eberlin, J. Dupont, P.A. Suarez, *Journal of Catalysis*, **2007**, 249/154
- [85]. D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catalyst Today*, **2002**, 74/157
- [86]. Street, K.W.; Morales, W.; Koch, V.R.; Valco, D.J.; Richard, R.M.; Hanks, N. Evaluation of vapor pressure and ultra-high vacuum tribological properties of ionic liquids. *Tribol. Trans.* **2011**, 54/ 911–919
- [87]. Palacio, M.; Bhushan, B. “A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology”. *Tribol. Lett.*, **2010**, 40/247–268
- [88]. Weng, L.J.; Liu, X.Q.; Liang, Y.M.; Xue, Q.J. “Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system”. *Tribol. Lett.*, **2007**, 26/11–17
- [89]. M. Maase and K. Massone, “Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities – Transformations and Processes”, ed. R.D. Rogers and K. R. Seddon, ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington D. C., **2005**, 902/126-132, 133-143
- [90]. Y. Beste, M. Egeersmann and H. Schoenmakers, *Chem. –Ing. - Tech.*, **2005**, 77/1800-1808
- [91]. M. J. Earle and S. P. Katdare, “Oxidative halogenation of aromatic compounds”, *World, Pat.*, WO, **2002**, 30852
- [92]. Pichard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holdrey, and Rodin D. Rogers, “Dissolution of Cellose with Ionic Liquids”, *American Chemical Society J.*, **2002**, 124/4974-4975
- [93]. Natalia V. Plechkova, Kenneth R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry”, *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37/123-145
- [94]. J. D. Holbrey, N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Green Chem.*, **2006**, 8/411-414
- [95]. Y. Chauvin, J.F. Gaillard, D. V. Quang and J. W. Andrews, *Chem. Ind.*, **1974**, 375-378
- [96]. Air Products, “A new System for Delivering Ion Implantation Gases”, **2007**, (<http://www.airproducts.com/markets/Electronics/Newsletter/SolutionsUpdate2.htm>)
- [97]. M. J. Green, “Ionic Liquids: A Road – Map to Commercialisation”, *Royal Society of Chemistry, London*, **2004**
- [98]. A. Stark and K. R. Seddon, in “Kirk – Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology”, ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**, 26/836-920
- [99]. M. P. Atkins, C. Bowlas, B. Ellis, F. Hubert, A. Rubatto and P. Wasserscheid, “Green Industrial Applications of Ionic Liquids”, ed. R. D. Rogers, K. R. Seddon and S. Volkov, **2002**, 92/49-66
- [100]. R. Adler, “The demand is astounding”, *Linde Technol.*, **2006**, 27-29

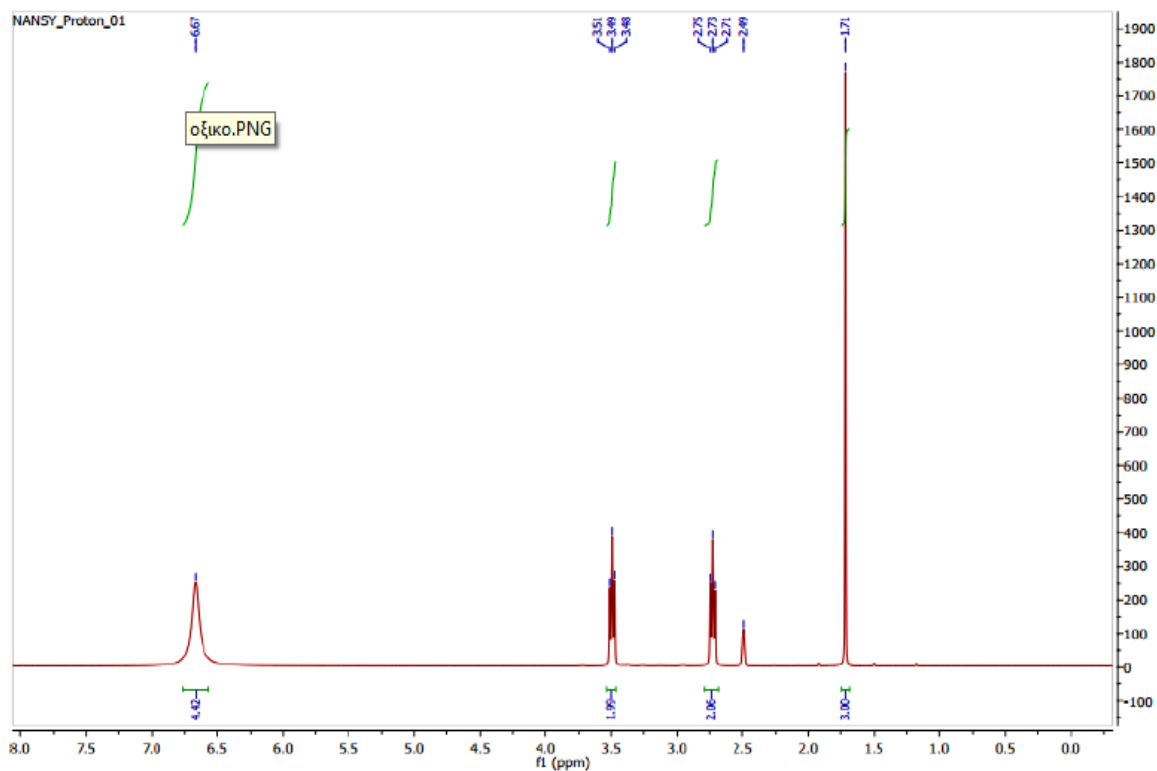
- [101]. R. Adler and H. Mayer, "Procedure for lubricating and/or cooling a compressor by using ionic liquids", DE Pat., 102005026916 (2006), *Mobility under high pressure Linde Technol.*, **2006**, 24-26
- [102]. C. R. Schmid, C. A. Beck, J. S. Cronin and M. A. Staszak, *Org. Process Res. Dev.*, **8**, 2004, 670-673
- [103]. C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski and R. A. Cook, *Chem. Commun.*, **2002**, 3010-3011
- [104]. E. van Driessche, P. L. Buess, R. F. Caers, A. van Vliet, R. Y. Saleh, J. M. Vargas, K. L. Riley and M. Agosto, "Process for the manufacture of alcohols by the catalytic hydroformylation and hydrogenation of alkenes", *World Pat.*, WO 2005 058782, **2005**
- [105]. Α. Ι Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου, Αγγ. Τσιτσιριδάκη, «Εναλλακτικοί Διαλύτες, Ιοντικοί Διαλύτες», *Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας*, **8**, 9
- [106]. P. Moriel, E. J. Garcia- Suarez, M. Martinez, A. B. Garcia, M. A. Montes – Moran, V. Calvino –Casilda, M. A. Banares, "Synthesis, characterization and catalytic activity of ionic liquids based on biosources", *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51/4877
- [107]. L.Z. Zhang, J.Z. Han, R.J. Wang, X.Y. Qiu, J.B. Ji, *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, 52/1401–1407
- [108]. Q.S. Li, F.Y. Xing, Z.G. Lei, B.H. Wang, Q.L. Chang, *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 53/275–279
- [109]. L. Berg, Z. Yang, "Separation of the propyl alcohols from water by azeotropic or extractive distillation", *US patent* 5085739, **1992**
- [110]. L. Berg, Z. Yang, "Separation of tertiary butyl alcohol from water by a zeotropic or extractive distillation", *US patent* 5084142, **1992**
- [111]. E. Vercher, M.I. Vazquez, A. Martinez-Andreu, *Fluid Phase Equilib*, **2002**, 202/121–132
- [112]. E. Vercher, A.V. Orchilles, M.I. Vazquez, A. Martinez-Andreu, *Fluid Phase Equilib*, **2004**, 216/47–52
- [113]. E. Vercher, F.J. Rojo, A. Martinez-Andreu, *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, 44/1216–1221
- [114]. M.C. Iliuta, F.C. Thyron, O.M. Landauer, *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, 41/402–408
- [115]. F. Gu, Y. Hou, *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45/467–470
- [116]. Vazquez M.I.: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Tetrachloroethylene + 1-Propanol and +2-Propanol at 20 and 100 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, 41/1361-1365
- [117]. Baglai A.K.: Eine tensimetrische Untersuchungsmethode des Dampf - Flüssig-Gleichgewichtes in binären Systemen. *Termodin. Organic. Soedin.*, **1989**, 32/ 32-35
- [118]. Goren V.: Vapor Pressure of 22 Pure Industrial Chemicals. *AIChE Symp. Ser.*, **1987**, 83/128-156

- [119]. Sprake C.H.S.: Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. Part VIII. J. Chem. Soc. London, **1963**, 1954-1957
- [120]. Qunsheng Li, Jiguo Zhang, Zhigang Lei, Jiqin Zhu, Baohua Wang, and Xiaoqiao Huang, American Chemical Society, J. Chem. Eng. Data, **2009**, 54/2785–2788
- [121]. Lianzhong Zhang, Jianzhi Han, Dongshun Deng, Jianbing Ji, Elsevier B.V., China, Fluid Phase Equilibria, **2007**, 255/179–185
- [122]. D. P. Tassios, «Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, ψ, 13/468, 472-475
- [123]. Αλίκη Δούκα, Διπλωματική Εργασία «Σύνθεση και μελέτη ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις και έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητάς τους», Αθήνα, **2002**, 90
- [124]. Κυριαζής Χαράλαμπος, Διπλωματική εργασία «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και έλεγχος βιοαποικοδομησιμότητας πρωτικών ιοντικών υγρών», Αθήνα, **2015**, 49

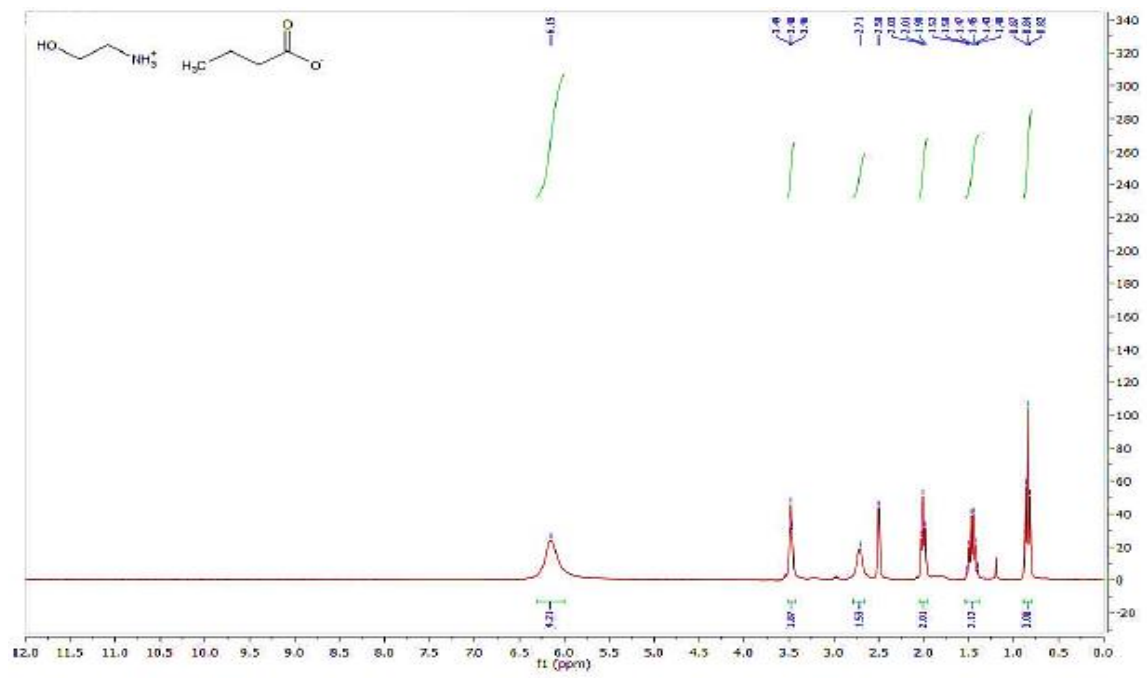
Παράρτημα Α



Εικόνα Α.1: Φάσμα ^1H NMR $[\text{HCOO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$



Εικόνα Α.2: Φάσμα ^1H NMR $[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$



Εικόνα Α.3: Φάσμα ^1H NMR $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$

Παράρτημα Β

Πίνακας Β.1: Πρωτογενείς μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του συστήματος 2-προπανόλη/νερό/2HEAF (10%, 15%, 20% w/w) σε πίεση 1013.3mbar.

	T (K)	w _{2,V}	w _{2,L}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL}	σ _{2,v}	σ _{2,l}	%RSD _{2,v}	%RSD _{2,l}
10% w/w	353.47	0.130	0.151	9.5467	10.5287	9.6398	0.0005	0.0001	0.36%	0.04%
	353.52	0.113	0.125	9.1707	10.0094	9.2515	0.0002	0.0000	0.14%	0.15%
	353.30	0.097	0.104	9.3748	10.2671	9.4440	0.0003	0.0028	0.25%	2.66%
	353.88	0.065	0.062	9.5466	10.0962	9.5968	0.0001	0.0001	0.08%	0.13%
	353.55	0.057	0.053	9.4507	10.1486	9.5090	0.0002	0.0000	0.37%	0.03%
	354.12	0.040	0.038	9.1722	9.9325	9.2401	0.0002	0.0001	0.45%	0.13%
	354.40	0.027	0.023	9.6433	10.1347	9.6859	0.0002	0.0001	0.63%	0.32%
	354.65	0.019	0.016	8.7776	9.6674	8.8503	0.0005	0.0001	0.17%	0.31%
353.20	0.079	0.099	9.4309	10.1390	9.5311	0.0003	0.0003	0.34%	0.29%	
15% w/w	353.35	0.076	0.094	9.2078	9.9426	9.3151	0.0001	0.0003	0.15%	0.32%
	353.70	0.065	0.075	9.6663	10.5045	9.7885	0.0000	0.0004	0.02%	0.51%
	353.50	0.053	0.059	8.8136	9.4993	8.9131	0.0001	0.0001	0.20%	0.18%
	354.31	0.040	0.043	8.8931	9.6620	9.0060	0.0001	0.0002	0.17%	0.35%
	354.18	0.029	0.031	8.7860	9.5634	8.8962	0.0001	0.0002	0.22%	0.53%
	355.13	0.016	0.016	8.7884	9.2444	8.8539	0.0000	0.0002	0.13%	0.99%
	355.24	0.009	0.009	9.6275	10.1137	9.6980	0.0000	0.0001	0.27%	1.13%
20% w/w	353.25	0.077	0.105	9.3576	9.4638	9.9196	0.0001	0.0004	0.12%	0.35%
	353.80	0.070	0.094	9.6162	10.3297	9.7572	0.0114	0.0003	1.22%	0.35%
	354.06	0.057	0.073	9.3068	9.7210	9.3877	0.0001	0.0001	0.14%	0.15%
	354.14	0.046	0.055	8.6715	9.0625	8.7459	0.0011	0.0001	0.23%	0.16%
	354.29	0.035	0.040	9.4268	10.2781	9.5945	0.0000	0.0003	0.01%	0.69%
	354.67	0.025	0.029	9.6849	10.1321	9.7729	0.0001	0.0001	0.26%	0.49%
	354.68	0.016	0.018	9.1971	9.7015	9.2963	0.0001	0.0001	0.47%	0.78%
	354.62	0.012	0.013	9.3749	9.9229	9.4818	0.0001	0.0001	0.80%	1.09%

Πίνακας Β.2: Πρωτογενείς μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του συστήματος 2-προπανόλη/νερό/2HEAA (10%, 15%, 20% w/w) σε πίεση 1013.3mbar.

	T (K)	w _{2,v}	w _{2,l}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL}	σ _{2,v}	σ _{2,l}	%RSD _{2,v}	%RSD _{2,l}
10% w/w	353.52	0.117	0.136	9.4560	10.2576	9.5340	0.0004	0.0000	0.38%	0.01%
	353.57	0.097	0.106	9.3618	10.1915	9.4335	0.0001	0.0001	0.07%	0.07%
	353.72	0.083	0.086	9.5793	10.3327	9.6514	0.0001	0.0001	0.07%	0.06%
	353.93	0.068	0.066	9.5534	9.8890	9.5767	0.0001	0.0072	0.18%	0.04%
	354.25	0.051	0.047	9.6082	10.2722	9.6701	0.0002	0.0001	0.30%	0.12%
	354.26	0.050	0.044	9.3221	10.3289	9.4192	0.0001	0.0006	0.25%	0.13%
	354.81	0.017	0.014	9.4316	10.1687	9.4955	0.0000	0.0001	0.20%	0.51%
	355.17	0.010	0.008	9.3204	9.8445	9.3607	0.0000	0.0000	0.20%	0.15%
15% w/w	353.55	0.108	0.134	9.5797	10.5003	9.7172	0.0002	0.0001	0.15%	0.09%
	353.26	0.082	0.093	8.8925	9.9247	9.0440	0.0001	0.0002	0.07%	0.19%
	353.10	0.065	0.071	9.6144	10.4575	9.7383	0.0003	0.0002	0.42%	0.21%
	353.87	0.060	0.063	9.4888	10.1682	9.5882	0.0002	0.0001	0.25%	0.19%
	354.49	0.039	0.039	9.6323	10.0976	9.6983	0.0000	0.0001	0.10%	0.15%
	354.40	0.026	0.025	9.5369	10.2468	9.6407	0.0000	0.0000	0.00%	0.09%
	354.69	0.012	0.012	9.6097	10.4321	9.7299	0.0000	0.0001	0.22%	1.04%
	354.72	0.008	0.007	9.2031	9.9165	9.3065	0.0000	0.0000	0.41%	0.28%
20% w/w	353.47	0.085	0.113	8.7690	9.2064	8.8554	0.0005	0.0010	0.55%	0.88%
	353.87	0.074	0.090	9.2041	9.6737	9.2916	0.0004	0.0003	0.51%	0.38%
	354.02	0.065	0.078	9.6032	10.1402	9.7087	0.0000	0.0001	0.15%	0.09%
	354.36	0.051	0.059	8.9346	9.1946	8.9818	0.0001	0.0001	0.18%	0.18%
	354.46	0.039	0.044	9.5946	10.1177	9.6968	0.0001	0.0002	0.17%	0.55%
	354.40	0.024	0.025	9.6118	9.9950	9.6851	0.0001	0.0001	0.46%	0.58%
	354.67	0.016	0.016	9.3977	9.8583	9.4889	0.0000	0.0002	0.01%	1.31%
	354.85	0.007	0.008	9.3045	10.0441	9.4460	0.0001	0.0002	0.67%	2.08%

Πίνακας Β.3: Πρωτογενείς μετρήσεις ισορροπίας φάσεων του συστήματος 2-προπανόλη/νερό/2HEAB (10%, 15%, 20% w/w) σε πίεση 1013.3mbar.

	T (K)	w _{2,v}	w _{2,L}	m _v (g)	m _{v+s} (g)	m _{v+IL}	σ _{2,v}	σ _{2,l}	%RSD _{2,v}	%RSD _{2,v}
10% w/w	353.49	0.109	0.118	9.6102	9.8428	9.6317	0.0017	0.0001	1.56%	0.07%
	353.40	0.099	0.097	9.4369	9.8068	9.4680	0.0005	0.0003	0.48%	0.32%
	353.74	0.082	0.078	9.3960	9.8159	9.4377	0.0002	0.0001	0.24%	0.10%
	353.53	0.056	0.049	9.4826	9.8336	9.5161	0.0002	0.0001	0.27%	0.18%
	354.65	0.032	0.025	9.3125	9.5550	9.3338	0.0001	0.0001	0.17%	0.31%
	354.90	0.019	0.015	9.4944	10.4415	9.5888	0.0001	0.0001	0.45%	0.76%
	355.22	0.009	0.007	8.7987	9.3812	8.8480	0.0001	0.0001	1.14%	2.12%
	354.40	0.041	0.033	9.4339	9.9408	9.4782	0.0000	0.0001	0.05%	0.15%
15% w/w	353.23	0.098	0.113	9.5654	9.8653	9.6100	0.0002	0.0001	0.17%	0.12%
	353.63	0.092	0.095	9.0214	9.6023	9.1082	0.0001	0.0001	0.06%	0.09%
	353.43	0.077	0.074	9.5937	10.0015	9.6521	0.0003	0.0002	0.44%	0.25%
	354.02	0.064	0.058	8.8958	9.2736	8.9495	0.0002	0.0001	0.24%	0.21%
	354.39	0.038	0.033	9.6200	10.0083	9.6850	0.0001	0.0001	0.14%	0.16%
	354.92	0.016	0.013	9.4790	10.0577	9.5617	0.0000	0.0000	0.13%	0.13%
20% w/w	353.41	0.085	0.098	9.7190	10.2921	9.8250	0.0003	0.0001	0.36%	0.01%
	353.77	0.079	0.085	9.5678	9.9486	9.6402	0.0001	0.0001	0.09%	0.13%
	353.57	0.069	0.070	9.5130	10.2348	9.6529	0.0005	0.0003	0.77%	0.46%
	354.09	0.053	0.050	9.4759	10.0948	9.5990	0.0002	0.0000	0.34%	0.06%
	354.17	0.040	0.036	9.3356	9.7184	9.4087	0.0001	0.0001	0.24%	0.21%
	354.36	0.027	0.024	9.1660	9.5632	9.2441	0.0001	0.0001	0.35%	0.39%
	354.94	0.015	0.013	9.3417	10.2476	9.5222	0.0002	0.0000	1.24%	0.13%
	355.01	0.012	0.010	8.9331	9.5274	9.0452	0.1886	0.0000	0.35%	0.21%

Παράρτημα Γ

Πίνακας Γ.1: Αποτελέσματα Θερμοδυναμικής συνέπειας των πειραματικών δεδομένων του συστήματος 2-προπανόλη/νερό σε πίεση 1013.3 mbar.

T(K)	y_{1exp}	y_{1calc}	Δy^α	P_{exp} (mbar)	P_{calc} (mbar)	ΔP^β (mbar)
353.55	0.596	0.561	0.035	1013.3	1013.0	0.304
353.48	0.645	0.624	0.021	1013.3	1019.5	6.181
353.05	0.670	0.660	0.010	1013.3	1002.6	10.741
353.46	0.709	0.703	0.006	1013.3	1016.8	3.547
353.50	0.740	0.738	0.001	1013.3	1014.1	0.811
353.63	0.768	0.770	0.002	1013.3	1013.8	0.507
353.88	0.816	0.815	0.002	1013.3	1013.4	0.101
354.22	0.865	0.859	0.006	1013.3	1013.6	0.304
354.55	0.901	0.895	0.006	1013.3	1013.9	0.608
355.01	0.953	0.946	0.008	1013.3	1011.1	2.229
Μέσος Όρος Σφαλμάτων			0.010			2.533

$$\alpha = |y_{1\text{exp}} - y_{1\text{calc}}|$$

$$\beta = |P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}|$$