



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

Πειραματικές μετρήσεις και μοντελοποίηση
ιξώδους ιοντικών υγρών και μιγμάτων αυτών με
κλασσικούς διαλύτες

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κατσαβριά Αθανάσιου

Επιβλέπων καθηγητής:
Βουτσάς Επαμεινώνδας, Αν. Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2018

Ευχαριστίες

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

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την ενθάρρυνσή του καθόλη τη διάρκεια των εργασιών και το αυθεντικό ενδιαφέρον που επέδειξε. Δεν υπάρχει αμφιβολία πως, δίχως την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγησή του, η παρούσα εργασία δεν θα είχε την ίδια κατάληξη.

Ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Μπόλη για τις καθημερινές της υποδείξεις και την υπερπολύτιμη βοήθεια που απλόχερα μου παρείχε όλους αυτούς τους μήνες, οι γνώσεις της οποίας με καθοδήγησαν από την πρώτη μέχρι την τελευταία στιγμή ενασχόλησης με την παρούσα εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με βοήθησε και με στήριξε μέχρι τέλους, καθώς και τους φίλους μου για τη συνεχή συμπαράσταση και ενθάρρυνσή τους στο δύσκολο αυτό εγχείρημα.

Κατσαβριάς Θάνος

Περίληψη

Τα ιοντικά υγρά είναι ουσίες που αποτελούνται από ιόντα, ένα οργανικό κατιόν και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν και βρίσκονται σε υγρή φάση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της βιομηχανίας, καθώς εμφανίζουν αρκετές ιδιότητες που τα κατατάσσουν στην κατηγορία των «πράσινων διαλυτών», όπως η χαμηλή, σχεδόν αμελητέα τάση ατμών, ενώ ιδιότητες όπως η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και η μη ευφλεκτότητα τους προσδίδουν ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες που αφορά τον τομέα της βιομηχανίας είναι αυτή του ιξώδους, με πολλά ιοντικά υγρά να εμφανίζουν αρκετά μεγάλο ιξώδες, μία με τρεις τάξεις μεγέθους πολλές φορές υψηλότερο των κλασικών οργανικών διαλυτών. Ωστόσο, εξαιτίας του τεράστιου αριθμού ιοντικών υγρών, οι πειραματικές μετρήσεις των τιμών των ιδιοτήτων τους και δη του ιξώδους τους είναι αρκετά περιορισμένες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις του ιξώδους τεσσάρων πρωτικών ιοντικών υγρών καθώς και μιγμάτων αυτών με κλασικούς διαλύτες σε θερμοκρασιακό εύρος 293,15 K - 363,15 K. Στόχο αποτέλεσε η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της σύστασης των μιγμάτων στο ιξώδες των ιοντικών υγρών. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση εμπειρικών συσχετίσεων.

Για το σκοπό αυτό, έγινε σύνθεση των ιοντικών υγρών 2hydroxyethyl ammonium formate ή 2HEAF ($[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$), 2hydroxyethyl ammonium acetate ή 2HEAA ($[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$), 2hydroxyethyl ammonium butyrate ή 2HEAB ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$) και 2hydroxyethyl ammonium hexanoate ή 2HEAH ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ιξωδομέτρηση με τη χρήση του ιξωδόμετρου Brookfield DV1 σε θερμοκρασίες από 293,15 K έως 363,15 K, με βήμα 5 K. Έπειτα κατασκευάστηκαν δυαδικά διαλύματα του καθενός ιοντικού υγρού με νερό και με αιθανόλη, με περιεκτικότητα κατά βάρος σε ιοντικό υγρό ίση με: 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 % και 50 % και μετρήθηκε το ιξώδες τους σε θερμοκρασίες 293,15 K, 298,15 K και 303,15 K. Τέλος, υπολογίστηκε το ιξώδες σε τριαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού-αιθανόλης, στα οποία η ποσότητα του ιοντικού υγρού ήταν σταθερή και ίση με 10% w/w και τις συγκεντρώσεις του νερού και της αιθανόλης να αλλάζουν, με το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης να κυμαίνεται μεταξύ 75 % και 95 %, με το θερμοκρασιακό εύρος να είναι ίδιο με εκείνο των δυαδικών διαλυμάτων. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για τα καθαρά ιοντικά υγρά κυμάνθηκαν από περίπου 15 cP μέχρι 5032 cP. Το μεγαλύτερο ιξώδες εμφάνισε το 2HEAA και ακολούθησαν από το πιο ιξώδες στο λιγότερο ιξώδες τα 2HEAB, 2HEAH και 2HEAF. Αυτή η σειρά παρέμεινε ίδια σε όλες τις θερμοκρασίες μέτρησης. Με την προσθήκη του νερού το ιξώδες μειώθηκε σημαντικά, ενώ και η σειρά ιξώδους άλλαξε, με το διάλυμα 2HEAH-νερό να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ιξώδες από τα τέσσερα διαλύματα, με τα 2HEAB-νερό, 2HEAA-νερό και 2HEAF-νερό να ακολουθούν, κατά σειρά από το πιο ιξώδες διάλυμα στο λιγότερο ιξώδες, με τις τιμές του ιξώδους να κυμαίνονται μεταξύ 1 cP και 13 cP, περίπου. Και τα δυαδικά διαλύματα αιθανόλης-ιοντικού υγρού έχουν πολύ χαμηλό ιξώδες, με τιμές από περίπου 1,3 cP μέχρι 20,5 cP, με το διάλυμα 2HEAA-αιθανόλης να έχει το μεγαλύτερο ιξώδες, και τα 2HEAB-αιθανόλη, 2HEAH-αιθανόλη και 2HEAF-αιθανόλη να ακολουθούν στις υψηλές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού και τις τιμές σχεδόν να εξισώνονται στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Τέλος, όσον

αφορά τα τριαδικά διαλύματα, το ιξώδες αυτών διατηρήθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα, σημειώνοντας τιμές μεταξύ 1,4 cP και 2,5 cP. Οι διαφορές των τιμών του ιξώδους μεταξύ των διαλυμάτων ήταν μικρές, με το τριαδικό του 2HEAH να σημειώνει τις χαμηλότερες μεταξύ των τεσσάρων και τα υπόλοιπα τρία τριαδικά να κυμαίνονται γύρω από τις ίδιες τιμές ιξώδους.

Τέλος, έγινε μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση της σχέσης Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), για τα καθαρά ιοντικά υγρά και της Grunberg-Nissan για τα διαλύματα, η οποία όμως, τροποποιήθηκε καταλλήλως για καλύτερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση των καθαρών ιοντικών υγρών, με τη χρήση της σχέσης VFT τα σχετικά σφάλματα που σημειώθηκαν ήταν μικρότερα του 0,5 %, με αποτέλεσμα να μπορούμε να έχουμε μια πολύ καλή πρόβλεψη του ιξώδους των καθαρών υγρών στις διάφορες θερμοκρασίες. Σχετικά με τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για τα δυαδικά διαλύματα, κρίνονται ικανοποιητικά, με τα σχετικά σφάλματα να κυμαίνονται μεταξύ 2,2 % και 5,2 % στα δυαδικά διαλύματα με νερό και 1,2 % και 4,1 % σε εκείνα με αιθανόλη. Οι υψηλότερες τιμές αυτών σημειώθηκαν στα σημεία με την μικρότερη συγκέντρωση ιοντικού υγρού. Τέλος, σχετικά με τα δεδομένα για τα τριαδικά διαλύματα, τα σχετικά σφάλματα εμφάνισαν τιμές από 2,3 % έως 7,7 %, με τις υψηλότερες τιμές να σημειώνονται στο τριαδικό διάλυμα του 2HEAH.

Λέξεις κλειδιά: Ιοντικά υγρά, αιθανόλη, νερό, ιξώδες, μίγματα, μοντελοποίηση, Grunberg-Nissan, Vogel-Fulcher-Tammann

Abstract

Ionic liquids are substances consisting of ions, an organic cation and an organic or inorganic anion which are in liquid phase, even at room temperature. They have attracted the interest of the industry as they have several properties that classify them as "green solvents", such as the low, almost negligible vapor pressure, while properties such as high thermal and chemical stability and non-flammability give them even greater interest. One of the most important properties in the industry is that of viscosity, with many ionic liquids displaying high values of viscosity, one to three orders of magnitude higher than conventional organic solvents. However, due to the huge number of different ionic liquids, experimental measurements of all their properties, viscosity in particular, are quite limited.

The aim of this diploma thesis is to measure the viscosity of four ionic liquids, as well as their mixtures with conventional organic solvents in a temperature range between 293,15 K - 363,15 K. The main goal was to study the effect of the temperature and composition of mixtures on the viscosity of the ionic liquids. Then, modeling of the experimental results was performed, using empirical equations.

Four ionic liquids were synthesized in this study: 2hydroxyethyl ammonium formate or 2HEAF ($[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$), 2hydroxyethyl ammonium acetate or 2HEAA ($[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$), 2hydroxyethyl ammonium butyrate or 2HEAB ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$) and 2hydroxyethyl ammonium hexanoate or 2HEAH ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$). Afterwards, viscosity measurements were performed at temperatures between 293.15K and 363.15K, using the Brookfield DV1 viscometer. Binary solutions of each ionic liquid were made using water and ethanol containing 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 % and 50 % w/w ionic liquid and their viscosity measured in temperatures 293,15 K, 298,15 K and 303,15 K. Finally, the viscosity was calculated in ternary solutions of ionic liquid-water-ethanol, in which the amount of ionic liquid was constant and equal to 10 % w/w and the water and ethanol concentrations changed, with the molar ratio of ethanol ranges between 75 % and 95 %, with the temperature range being the same as that of binary solutions. All measurements were made at atmospheric pressure.

The experimental results for pure ionic liquids ranged between about 15 cP and 5032 cP. The most viscous of the four ionic liquids was measured the 2HEAA, followed by the 2HEAB, 2HEAH and 2HEAF in order from the more viscous to the less viscous. This order remained the same at all measuring temperatures. With the addition of water, the viscosity was significantly reduced, with the most viscous binary mixture being the 2HEAH-water, followed by the 2 HEAB-water, 2 HEAA-water and 2 HEAF-water in order from the more viscous to the less viscous solution. The viscosity values were measured between 1 cP and 13 cP. The binary solutions of ionic liquid-ethanol were also significantly less viscous than the pure ionic liquids, with viscosity values varying between 1.3 cP and 20.5 cP, the 2 HEAA-ethanol solution being the most viscous, and 2 HEAA-ethanol, 2 HEAH-ethanol and 2 HEAF-ethanol follow when the concentration of ionic liquid was high, while the viscosity was almost the same for all four solutions at lower concentration of ionic liquid. Finally, with respect to the ternary solutions, their viscosity was kept at very low levels, with the experimental measurements being between 1.4 cP and 2.5 cP. The differences in viscosity values between

the four solutions were small, with the ternary solution of 2HEAH being the less viscous among the four and the remaining three ternary mixtures being around the same values of viscosity.

The final step was the modeling of the experimental results using the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation for pure ionic liquids and a modified Grunberg-Nissan equation for the binary and ternary solutions. With regard to the modeling results of pure ionic liquids using the VFT equation, the errors in viscosity values were less than 0.5 %, resulting in a very good prediction of the viscosity of the pure liquids at different temperatures. Concerning the modeling results for binary solutions, they are considered satisfactory, with errors ranging between 2.2 % and 5.2 % in the binary solutions with water and 1.2 % and 4.1 % in those with ethanol. Higher values of error were noted in the solutions with the lowest concentration of ionic liquids. Finally, with regard to the correlation results for the ternary solutions, the errors were from 2.3 % to 7.7 %, with the highest values being reported in the ternary solution of 2HEAH.

Key words: Ionic liquids, ethanol, water, viscosity, mixtures, modeling, Grunberg-Nissan, Vogel-Fulcher-Tammann

Περιεχόμενα

1.	ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	1
1.1.	Εισαγωγή.....	1
1.2.	Ορισμός.....	1
1.3.	Δομή.....	1
1.4.	Διαφορές από τηγμένα άλατα.....	4
1.5.	Διαφορές από κλασσικούς διαλύτες.....	4
1.6.	Ιδιότητες.....	5
1.6.1.	Σημείο τήξης.....	5
1.6.2.	Πυκνότητα.....	6
1.6.3.	Ιξώδες.....	7
1.6.4.	Τάση ατμών.....	8
1.6.5.	Τοξικότητα.....	10
1.7.	Εφαρμογές.....	11
1.7.1.	Βιοχημεία.....	11
1.7.2.	Οργανική σύνθεση.....	13
1.7.3.	Διάλυση.....	15
1.7.4.	Βιομηχανίες.....	15
2.	ΙΞΩΔΕΣ.....	22
2.1.	Εισαγωγή.....	22
2.2.	Νευτωνικά Ρευστά.....	23
2.3.	Μη Νευτωνικά Ρευστά.....	24
2.3.1.	Μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου.....	24
2.3.2.	Μη νευτωνικά ρευστά εξαρτώμενα από το χρόνο.....	29
2.4.	Μέθοδοι μέτρησης.....	30
2.4.1.	Εισαγωγή.....	30
2.4.2.	Ιξωδόμετρο σφαίρας (falling-ball viscometer).....	31
2.4.3.	Τριχοειδές ιξωδόμετρο.....	33
2.4.4.	Ιξωδόμετρα ταλάντωσης.....	34
2.5.	Ιξώδες Ιοντικών υγρών.....	35
2.5.1.	Εισαγωγή.....	35
2.5.2.	Θερμοκρασιακή εξάρτηση.....	35
2.5.3.	Εξάρτηση από την πίεση.....	37
2.5.4.	Επίδραση της δομής.....	37
	Βιβλιογραφία.....	44

3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
3.1.	Σκοπός	51
3.2.	Περιγραφή πειραματικών μεθόδων – Όργανα και συσκευές	51
3.2.1.	Σύνθεση ιοντικών υγρών.....	51
3.2.2.	Ιξωδομετρία.....	52
3.2.3.	Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού	54
3.3.	Πειραματικά αποτελέσματα	56
3.3.1.	Ποσότητα νερού στα ιοντικά υγρά	56
3.3.2.	Μετρήσεις ιξώδους καθαρών ιοντικών υγρών	56
3.3.3.	Μέτρηση ιξώδους δυαδικών μιγμάτων	58
3.3.4.	Μέτρηση ιξώδους τριαδικού συστήματος ιοντικού υγρού-νερού-αιθανόλης	68
4.	ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	74
4.1.	Εισαγωγή.....	74
4.2.	Αποτελέσματα μοντελοποίησης των καθαρών ιοντικών υγρών με την εξίσωση VFT	74
4.3.	Αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων με την τροποποιημένη εξίσωση GN	75
4.3.1.	Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τα δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού.....	76
4.3.2.	Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τα δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-αιθανόλης.....	80
4.3.3.	Αιθανόλη-νερό	84
4.3.4.	Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τα τριαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού-αιθανόλης.....	85
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
	Παράρτημα Ι.....	91
	Παράρτημα ΙΙ.....	102

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Συνήθη κατιόντα και ανιόντα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ιοντικών υγρών	2
Εικόνα 1.2. Ιοντικό υγρό ειδικής αποστολής [15]	3
Εικόνα 1.3. Σχηματική απεικόνιση ενός υποστηριζόμενου σε πορώδες υλικό ιοντικού υγρού	3
Εικόνα 1.4. Ιοντικό υγρό εναλλασσόμενης πολικότητας (SPS)	3
Εικόνα 1.5. Χειρόμορφο ιοντικό υγρό [BIMIM][lactate]	4
Εικόνα 1.6. [39] Σχηματική αναπαράσταση των διαφορών μεταξύ πρωτικών (αριστερά) και απρωτικών (δεξιά) ιοντικών υγρών στην υγρή και την αέρια φάση	9
Εικόνα 1.7. Πολυμερική αλυσίδα κυτταρίνης, $400 < n < 1000$	12
Εικόνα 1.8. Ισομερισμός 3,4-εποξυ-1-βουτενίου σε 2,5-διυδροφουράνιο από την εταιρία Eastman Chemical Company [51]	14
Εικόνα 1.9 Ακυλίωση αιθέρα σε [emim]I/AlCl ₃	14
Εικόνα 1.10. Η συνδιαστική διεργασία Dimersol-Difasol	16
Εικόνα 1.11 Η διεργασία BASIL	17
Εικόνα 1.12. Αντίδραση 1,4-βουτανοδιόλης με φωσγένιο	17
Εικόνα 1.13. Αντίδραση 1,4-βουτανοδιόλης με υδροχλώριο	17
Εικόνα 1.14. Διεργασία υδροπυριτλίωσης	18
Εικόνα 1.15. Η αντίδραση που χρησιμοποιεί η Central Glass Company	19
Εικόνα 1.16. Αριστερά η συμβατική αφαίρεση σκόνης με χρήση βούρτσας και δεξιά η αποτελεσματικότερη μέθοδος της IoLiTec, με επικάλυψη των τριχών της βούρτσας από ιοντικό υγρό, με τη χρήση λεπτού ακροφυσίου	20
Εικόνα 1.17. Σχηματική απεικόνιση μονάδας παραγωγής αιθυλοβενζολίου από βενζόλιο και αιθυλένιο	20
Εικόνα 1.18. Αντίδραση απομεθυλίωσης	21
Εικόνα 2.1. Ιξωδόμετρο σφαίρας της εταιρίας ATAS educational [89]	31
Εικόνα 2.2. Βασική δομή ιξωδόμετρου ομοαξονικών κυλίνδρων	32
Εικόνα 2.3. Δομή ιξωδόμετρου κώνου-πλάκας	32
Εικόνα 2.4. Δομή ιξωδόμετρου κωνοκυλίνδρου	32
Εικόνα 2.5. Σχηματική απεικόνιση ιξωδόμετρου παράλληλων δίσκων	33
Εικόνα 2.6. Ιξωδόμετρο Ostwald [90]	33
Εικόνα 2.7. Ιξωδόμετρο Cannon-Fenske [90]	34
Εικόνα 3.1. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAF	51
Εικόνα 3.2. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAA	52
Εικόνα 3.3. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAB	52
Εικόνα 3.4. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAH	52
Εικόνα 3.5. Αναλυτική φωτογραφία του ιξωδόμετρου Brookfield DV1	53
Εικόνα 3.6. Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF όπου: 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	55

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.1. Πυκνότητες αλκανολαμμωνικών ιοντικών υγρών (ακρωνύμια στον πίνακα 2)	6
Διάγραμμα 1.2. Ιξώδη αλκανολαμμωνικών ιοντικών υγρών (ακρωνύμια στον πίνακα 2).....	8
Διάγραμμα 1.3. [37] Συσχέτιση τάσης ατμών μη ιοντικών υγρών(NIL- H ₂ O, C ₆ H ₆), ανόργανων τηγμένων αλάτων (IFS- NaCl, CdCl ₂) και ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου (RTIL-[C ₈ mim][NTf ₂], [C ₄ mim][dca], [C ₂ mim][NTf ₂]).....	9
Διάγραμμα 2.1. Εξάρτηση δυναμικού ιξώδους κορεσμένου υγρού και ατμού βενζολίου από τη θερμοκρασία	22
Διάγραμμα 2.2. Καμπύλη ροής νευτωνικού ρευστού(αριστερά) και σχέση ιξώδους-ρυθμού γωνιακής παραμόρφωσης για νευτωνικό ρευστό(δεξιά) [85]	23
Διάγραμμα 2.3. Καμπύλη ροής (α) ιδανικού και (β) πραγματικού πλαστικού ρευστού, όπου τ ₀ η τάση ροής και μ _r το πλαστικό ιξώδες	25
Διάγραμμα 2.4. Καμπύλη ροής (α) και (β) εξάρτηση του φαινόμενου ιξώδους ψευδοπλαστικού ρευστού από το ρυθμό διάτμησης του.....	26
Διάγραμμα 2.5. Καμπύλη ροής (α) και εξάρτηση του φαινόμενου ιξώδους από το ρυθμό διάτμησης(β) για διασταλτικό ρευστό.....	27
Διάγραμμα 2.6. Καμπύλες ροής για ιδανικό πλαστικό Bingham(μαύρη διακεκομμένη), πραγματικό πλαστικό Bingham(μαύρη διακεκομμένη), ψευδοπλαστικό(μπλε), διασταλτικό(πράσινη) και νευτωνικό ρευστό(μαύρη)	28
Διάγραμμα 2.7. Μεταβολή του ιξώδους με τον ρυθμό διάτμησης για νευτωνικά(μαύρη), ψευδοπλαστικά(μπλε) και διασταλτικά(πράσινη) ρευστά.....	29
Διάγραμμα 2.8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους ιοντικών υγρών με λιπαρά οξέα ως κατιόντα. tetraoctylammonium oleate, [N ₈₈₈][C _{18:1}] (μπλε), tetrahexylammonium oleate, [N ₆₆₆][C _{18:1}](κόκκινο), methyltrioctylammonium oleate, [N ₈₈₈][C _{18:1}] (μωβ), methyltrioctylammonium 4-ethylcanoate, [N ₈₈₈][⁴ C ₂ C _{8:0}] (πράσινο), trioctylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [N ₈₈₈][NTf ₂] (γκρι) [97]	36
Διάγραμμα 2.9. Επίδραση θερμοκρασίας στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών, όπου: 1 [P666,14][DCA], 2: [S133][DCA], 3 [N1888][NTf ₂], 4 [N4446][NTf ₂], 5: [N111,3OC1][TF2N], 6: [N111,(CH ₂) ₂ OOCCH ₃][NTf ₂], 7: [S11,CH ₂ COOC ₂ H ₅]-[NTf ₂], 8: [S222][NTf ₂], 9: [S11,CH ₂ C[tbond]CH][NTf ₂], 10: [C ₂ mim][NTf ₂], 11: [C ₄ mim]-[NTf ₂], 12 [C ₆ mim][NTf ₂], 13: [C ₄ C ₁ mim][NTf ₂], 14: [C ₆ C ₁ mim][NTf ₂], 15: [C ₁ (2o2)pyr][NTf ₂], 16: [C ₄ C ₁ pyr]-[NTf ₂], 17 [C ₆ ² C ₂ ³ C ₁ ⁵ C ₁ py][NTf ₂], 18 [C ₄ mim][BF ₄], 19: [C ₄ C ₁ mim][BF ₄], 20: [iC=4mim][BF ₄], 21: [C ₄ py][BF ₄], 22 [C ₈ py][BF ₄], 23 [C ₄ ² C ₁ py][BF ₄], 24: [C ₁ mim][C ₁ SO ₄], 25 [N1,13,(C ₂ OC ₂ OH) ₂][C ₁ SO ₄], 26: [C ₂ mim][C ₂ SO ₄], 27: [C ₂ py][C ₂ SO ₄], 28 [C ₂ ² CNpy][C ₂ SO ₄], 29 [C ₂ ³ CNpy][C ₂ SO ₄], 30 [C ₂ ⁴ CNpy][C ₂ SO ₄], 31 [C ₄ mim][OAc], 32: [NHHH,C ₂ OH][OAc], 33 [NHH,(C ₂ OH) ₂][OAc], 34 [CO ₃ mim][Cl], 35 [P666,14][Cl], 36 [P444,C ₃ NH ₂][Ala], 37 [P444,C ₃ NH ₂][Gly], 38 [C ₄ mim][PF ₆], 39: [C ₄ mim][SbF ₆], 40: [C ₄ mim][TFO], 41 [N4444][doc], 42: [C ₃ C ₁ pyr][FSI], 43 [C ₄ mim][C ₅ H ₁₁ O ₂ SO ₄] [94]	36
Διάγραμμα 2.10. Ιξώδες ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών συναρτήσει της πίεσης για T=323K [94]	37
Διάγραμμα 2.11. Ιξώδες των [C ₂ C ₁ Im][TOS] (κόκκινο), [C ₁₀ C ₁ Im][NTf ₂] (λευκό), [C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄] (κίτρινο), [C ₄ C ₁ Pyrr][NTf ₂] (πράσινο), [C ₁ OC ₂ C ₁ Pyrr][NTf ₂] (μπλε), [C ₆ C ₁ Im][NTf ₂] (μαύρος κύκλος), [C ₄ C ₁ Im][NTf ₂] (μωβ), [C ₂ C ₁ Im][NTf ₂] (μαύρο x). [98] ..	37

Διάγραμμα 2.12. Ιξώδες των Bmim ⁺ PF ₆ ⁻ (μαύρος κύκλος), Bmim ⁺ NTf ₂ ⁻ (λευκός κύκλος), Bmim ⁺ BF ₄ ⁻ (μαύρο τετράγωνο), N ₄₁₁₁ ⁺ NTf ₂ ⁻ (λευκό τετράγωνο), Emim ⁺ NTf ₂ ⁻ (μαύρο τρίγωνο), Emim ⁺ EtSO ₄ ⁻ (λευκό τρίγωνο)	38
Διάγραμμα 2.13. Μεταβολή του ιξώδους των [C ₅ H ₆ N ⁺][HCOO ⁻], [C ₅ H ₆ N ⁺][CH ₃ COO ⁻] και [C ₅ H ₆ N ⁺][CH ₃ CH ₂ COO ⁻].....	38
Διάγραμμα 2.14. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους των ιοντικών υγρών με ανιόν N(SO ₂ CF ₃) ₂	40
Διάγραμμα 2.15. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους των ιοντικών υγρών με κατιόν EMIm	41
Διάγραμμα 2.16. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους των [C ₂ mim][CH ₃ CO ₂] (μαύρος κύκλος), [C ₂ mim][CH ₃ OHPO ₂] (μαύρος ρόμβος), [C ₂ mim][CH ₃ SO ₃] (μαύρο τρίγωνο), [C ₂ mim][CF ₃ SO ₃] (μαύρο τετράγωνο), [C ₂ mim][N(CN) ₂] (γκρι κύκλος), [C ₂ mim][SCN] (γκρι ρόμβος), [C ₂ mim][Tos] (γκρι τρίγωνο), [C ₂ mim][(OCH ₃) ₂ PO ₂] (γκρι τετράγωνο).	41
Διάγραμμα 2.17. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ιξώδους των [BHEA][For] (μαύρο), [BHEA][Ace] (κόκκινο), [BHEA][Pro] (μπλε), [BHEA][But] (μωβ) και [BHEA][Pent] (πράσινο)	42
Διάγραμμα 2.18 Ιξώδη αλκανολαμμυνικών ιοντικών υγρών (ακρωνύμια στον πίνακα 2)....	43
Διάγραμμα 3.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους για τα τέσσερα ιοντικά υγρά.....	57
Διάγραμμα 3.2. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-νερού συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 293,15K.....	62
Διάγραμμα 3.3. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-νερού συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 298,15K.....	62
Διάγραμμα 3.4. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-νερού συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 303,15K.....	63
Διάγραμμα 3.5. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 293,15K	67
Διάγραμμα 3.6. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 298,15K	67
Διάγραμμα 3.7. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 303,15K	68
Διάγραμμα 3.8. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης-νερού συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης για θερμοκρασία 293,15K	72
Διάγραμμα 3.9. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης-νερού συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης για θερμοκρασία 298,15K	72
Διάγραμμα 3.10. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης-νερού συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης για θερμοκρασία 303,15K	73
Διάγραμμα 4.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους για τα τέσσερα ιοντικά υγρά. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την σχέση VFT	74
Διάγραμμα 4.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για το δυαδικό διάλυμα νερού αιθανόλης στους 298,15K με τη χρήση του απλού μοντέλου GN	76
Διάγραμμα 4.3.Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAF-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan.....	76
Διάγραμμα 4.4. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAA-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan.....	77
Διάγραμμα 4.5. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAB-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με	

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Σύγκριση γενικών χαρακτηριστικών οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών [24]	5
Πίνακας 1.2. Ακρωνύμια για τα ανιόντα και τα κατιόντα των ιοντικών υγρών	7
Πίνακας 1.3. [41] Ιδιότητες του EAN (πρωτικού ιοντικού υγρού) και του [C4mim][PF6] (απρωτικού ιοντικού υγρού) σε σύγκριση με το νερό, τηγμένο χλωριούχο νάτριο (στους 850oC και τον υδράργυρο)	10
Πίνακας 1.4. Διαλυτότητα κυτταρίνης στο ιοντικό υγρό ανά περίπτωση	12
Πίνακας 1.5 Υδρογόνωση και ισομερισμός 1-πεντενίου	13
Πίνακας 2.1. Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν από τους Seki et al για την παρασκευή των προς μελέτη ιοντικών υγρών.	39
Πίνακας 2.2. Ακρωνύμια για τα ανιόντα και τα κατιόντα των ιοντικών υγρών του διαγράμματος 18.....	43
Πίνακας 3.1.Σφάλμα μέτρησης του ιξώδους ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής της βελόνας του ιξωδομέτρου	54
Πίνακας 3.2. Ποσοστό κατά βάρος νερού στο κάθε ιοντικό υγρό.....	56
Πίνακας 3.3. Συγκεντρωτικά οι πειραματικές μετρήσεις με τα τυπικά σφάλματα του ιξώδους με τη θερμοκρασία και για τα τέσσερα ιοντικά υγρά	57
Πίνακας 3.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAF-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	59
Πίνακας 3.5. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAA-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	59
Πίνακας 3.6. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAB-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	60
Πίνακας 3.7. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAH-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	61
Πίνακας 3.8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	64
Πίνακας 3.9. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	64
Πίνακας 3.10. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	65
Πίνακας 3.11. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	66
Πίνακας 3.12. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	69

Πίνακας 3.13. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	69
Πίνακας 3.14. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	70
Πίνακας 3.15. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [107]	71
4.1. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τις σταθερές παραμέτρους της εξίσωσης VFT καθώς και η μέση σχετική απόκλιση για κάθε ιοντικό υγρό.....	75
Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τις σταθερές παραμέτρους της τροποποιημένης Grunberg-Nissan καθώς και η μέση σχετική απόκλιση για το μίγμα 2HEAF-νερό	77
Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAA -νερού με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan.....	78
Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAB -νερού με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan.....	79
Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAH -νερού με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan.....	79
Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAF -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	80
Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAA -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	81
Πίνακας 4.8. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAB -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	82
Πίνακας 4.9. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAH -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	83
Πίνακας 4.10. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος νερού-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	84
Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAF-νερο-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	85
Πίνακας 4.12. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAA-νερο-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	86
Πίνακας 4.13. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAB-νερό-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	87
Πίνακας 4.14. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAH-νερο-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan	88

1. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1.1. Εισαγωγή

Παρόλο που οποιοδήποτε υγρό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης, σχετικά λίγα έχουν ευρεία χρήση. Έτσι, με την ενασχόληση της βιομηχανίας αλλά και της ακαδημαϊκής κοινότητας με όλο και πιο φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες, η αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων έναντι των επιβλαβών διαλυτών αποτελεί υψηλή προτεραιότητα. Οι διαλύτες βρίσκονται ψηλά στην λίστα με τα επικίνδυνα χημικά για δύο απλούς λόγους: (i) είναι συνήθως πτητικά υγρά που είναι δύσκολο να περιοριστούν και (ii) χρησιμοποιούνται σε τεράστιες ποσότητες [1].

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να αποτελέσουν μια πολύ καλή εναλλακτική επιλογή, καθώς, μεταξύ άλλων ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, έχουν πολύ χαμηλή, σχεδόν αμελητέα τάση ατμών. Την τελευταία δεκαετία τα ιοντικά υγρά έχουν εξελιχθεί εκπληκτικά, καθώς, από σπάνιες ουσίες που λίγες ερευνητικές ομάδες κατασκεύαζαν και είχαν πρόσβαση, έχουν πλέον τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Το πρώτο ιοντικό υγρό θερμοκρασίας δωματίου (room temperature ionic liquid, RTIL), το νιτρικό αιθυλαμμώνιο ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_2]$), με σημείο τήξης $12\text{ }^\circ\text{C}$ παρασκεύασε ο Paul Walden στις αρχές του 1914, μέσω αντίδρασης εξουδετέρωσης αιθυλαμίνης με συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ [1]. Τότε, το αποτέλεσμα της αντίδρασης αποδόθηκε στην ανεπαρκή καθαρότητα των συστατικών, η οποία οδήγησε στην παραγωγή ενός υγρού αντί για το στερεό που αναμενόταν και, έτσι, αυτή η σημαντική ανακάλυψη αγνοήθηκε για αρκετά χρόνια.

Πλέον, τα ιοντικά υγρά αποτελούν αντικείμενο έντονων ερευνών σε πολλούς τομείς, με χιλιάδες δημοσιεύσεις που αναφέρουν τη χρήση τους ως διαλύτες, χημική σύνθεση, διαχωρισμό, εκχύλιση, ηλεκτροχημεία, νανοτεχνολογία κ.ά. Έτσι, τα ιοντικά υγρά αποτελούν πλέον μια μεγάλη οικογένεια χημικών ενώσεων, που λόγω και της αυξανόμενης εμπορικής τους διαθεσιμότητας, αναπτύσσεται ραγδαία [2].

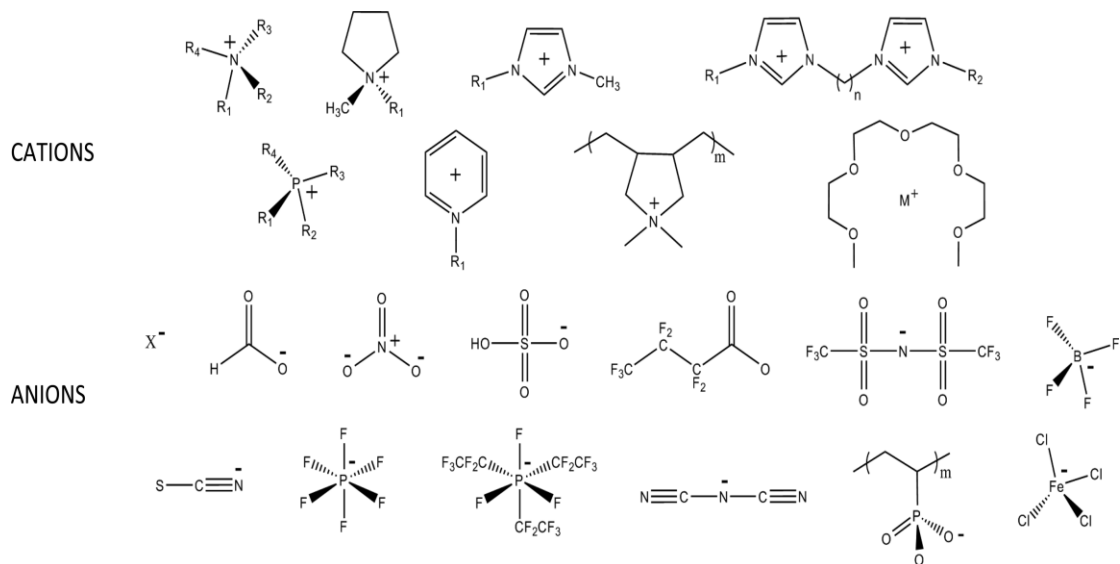
1.2. Ορισμός

Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα που συντίθενται από οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα, με σημείο τήξης χαμηλότερο των $100\text{ }^\circ\text{C}$. Μπορεί να είναι και μίγματα αλάτων με τουλάχιστον ένα οργανικό συστατικό [3]. Με τη χρήση κατάλληλων πρώτων υλών, μάλιστα, είναι δυνατή η παρασκευή ιοντικών υγρών με σημείο τήξης χαμηλότερο των $25\text{ }^\circ\text{C}$, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των Ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου [4]. Τα ιοντικά υγρά διαφοροποιούνται, λοιπόν, από τους υπόλοιπους, κοινούς, οργανικούς διαλύτες, χάρη σε αυτόν τον ιοντικό τους χαρακτήρα, ενώ η ασυμμετρία ανάμεσα στο ανιόν και στο κατιόν τους οδηγεί σε μείωση της ενέργειας πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος με συνέπεια να μειώνεται το σημείο τήξης [5].

1.3. Δομή

Η δομή των ιοντικών υγρών παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιαίτερες ιδιότητες που τα διαχωρίζουν από τους συμβατικούς διαλύτες, παρότι σε γενικές γραμμές θεωρείται τυπική. Είναι εντυπωσιακό το γεγονός πως, μια μικρή αλλαγή στη δομή είτε του κατιόντος είτε του ανιόντος ενός ιοντικού υγρού, μπορεί να επιφέρει σημαντική μεταβολή των ιδιοτήτων του, όπως η διαλυτότητα στο νερό, το ιξώδες ή το σημείο τήξης. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, ότι με κατάλληλη επιλογή ανιόντος και κατιόντος μπορεί να παρασκευαστεί ένα ιοντικό υγρό με επιθυμητές, για την εκάστοτε εφαρμογή, φυσικοχημικές ιδιότητες. Αυτός είναι άλλωστε και

ο λόγος που τα ιοντικά υγρά έχουν χαρακτηριστεί ως διαλύτες σχεδιασμού (designer solvents) [6]. Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι οι φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα) καθορίζονται από το μήκος της αλυσίδας του κατιόντος ενώ οι χημικές ιδιότητες (διαλυτότητα, χημική και θερμική σταθερότητα κλπ.) καθορίζονται από το ανιόν [7].



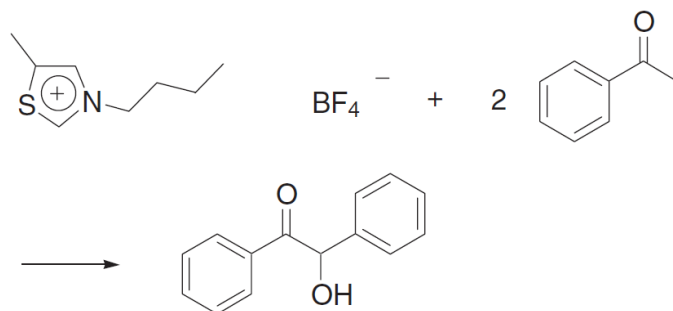
Εικόνα 1.1. Συνήθη κατιόντα και ανιόντα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ιοντικών υγρών

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

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, όπως και οι κλασσικοί οργανικοί διαλύτες, βάσει της δομής τους. Ωστόσο, επειδή έχουν δομικά χαρακτηριστικά που θυμίζουν τηγμένα άλατα, ιοντικούς κρυστάλλους και μοριακά υγρά και οι πιθανοί συνδυασμοί είναι, επί της ουσίας, απεριόριστοι [8], αυτή η κατηγοριοποίηση είναι πολύ δύσκολη και πολύπλοκη. Ο διαχωρισμός σε πρωτικά [9] και μη πρωτικά [10] ιοντικά υγρά είναι κοινός, ανάλογα με το αν η παρασκευή τους βασίζεται στη μεταφορά υδρογονοκατιόντος [11]. Συγκεκριμένα, τα πρωτικά ιοντικά υγρά είναι εκείνα που έχουν απασχολήσει περισσότερο τα τελευταία χρόνια, κυρίως εξαιτίας της εύκολης και οικονομικής παραγωγής τους, πλεονεκτήματα που συνοδεύονται από ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες. Παρασκευάζονται μέσω μιας αντίδρασης εξουδετέρωσης ισομοριακής ποσότητας ενός Brønsted οξέος και μιας Brønsted βάσης, με μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στη βάση, δημιουργώντας έτσι περιοχές που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου. Για παράδειγμα, ο δεσμός υδρογόνου που αναπτύσσεται μεταξύ αμμωνιακών κατιόντων και νιτρικών ανιόντων φαίνεται να δημιουργεί ένα δίκτυο που προσομοιάζει κατά κάποιον τρόπο το τρισδιάστατο δίκτυο δεσμών υδρογόνου του νερού [12] [13] [14].

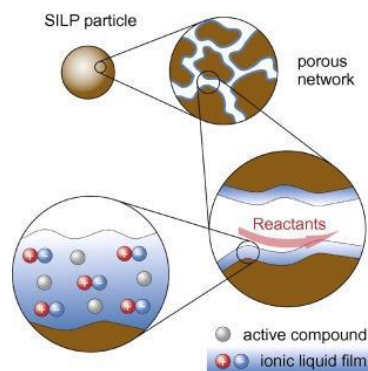
Μία κατηγορία ιοντικών υγρών με ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελούν τα ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής (Task-Specific Ionic Liquids-TSILs). Τα TSILs ορίζονται ως ιοντικά υγρά που μια λειτουργική ομάδα συνδέεται ομοιοπολικά με το κατιόν ή το ανιόν ή και τα δύο.

Επιπλέον, η ενσωμάτωση αυτής της λειτουργικής ομάδας, προσδίδει στο άλας την ικανότητα να συμπεριφέρεται όχι μόνο ως μέσο αντίδρασης αλλά επίσης ως αντιδραστήριο ή καταλύτης σε κάποια οργανική αντίδραση ή διεργασία.



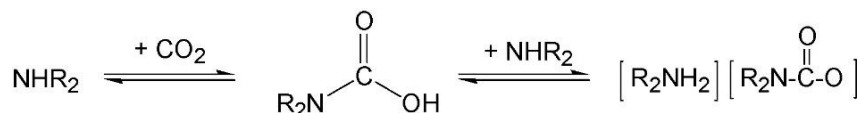
Εικόνα 1.2. Ιοντικό υγρό ειδικής αποστολής [15]

Άλλη μια κατηγορία ιοντικών υγρών αποτελούν τα ιοντικά υγρά υποστηριζόμενα σε στερεή φάση (Supported Ionic Liquid phase-SILP). Αυτή η κατηγορία ιοντικών υγρών επιτρέπει την παραγωγή στερεών υλικών που περιέχουν υγρά που δεν εξατμίζονται, μέσω επιφανειακής τροποποίησης ενός πορώδους στερεού διασκορπίζοντας πάνω του ένα λεπτό φιλμ ιοντικού υγρού, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 1.3 [16] [17].



Εικόνα 1.3. Σχηματική απεικόνιση ενός υποστηριζόμενου σε πορώδες υλικό ιοντικού υγρού

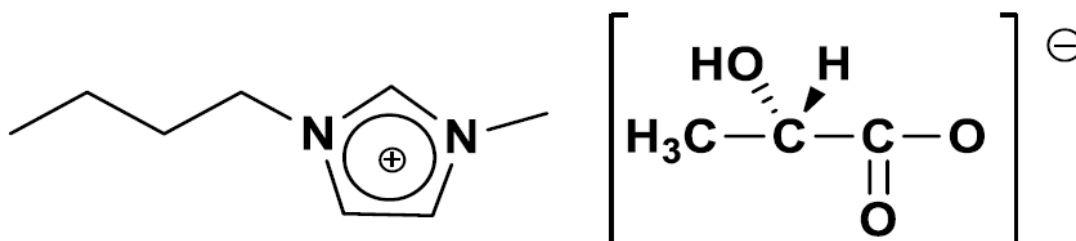
Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα ιοντικά υγρά εναλλασσόμενης πολικότητας (Switchable Polarity Solvents-SPS). Αυτά είναι ουδέτερα υγρά που μπορούν να μετατραπούν αντιστρεπτά σε πολικά ιοντικά υγρά όταν εκτίθενται σε CO₂. Το ιοντικό υγρό μπορεί να μετατραπεί ξανά σε ουδέτερο υγρό παρουσία αερίου N₂ ή Ar ή θερμότητας (Εικόνα 1.4) [18].



Εικόνα 1.4. Ιοντικό υγρό εναλλασσόμενης πολικότητας (SPS)

Υπάρχουν επίσης ιοντικά υγρά, αποτελούμενα από πολυμερικά ιόντα, τα πολυμερικά ιοντικά υγρά. Τα κατιόντα και τα ανιόντα, δηλαδή, που τα συνθέτουν, έχουν μία ή περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες. Συνδυάζοντας την ποικιλία των πολυμερών, που αποτελούνται από αλληλουχία ενός ή περισσότερων ειδών μονομερών, με την πληθώρα κατιόντων και ανιόντων των ΙΥ που δίνουν ποικίλες επιθυμητές ιδιότητες στα πολυμερικά ΙΥ, ανοίγονται δρόμοι για νέες εφαρμογές [19].

Σε περίπτωση ύπαρξης ενός χειρόμορφου κέντρου σε κάποιο από τα ιόντα που αποτελούν ένα ιοντικό υγρό, προκύπτει ένα χειρόμορφο ιοντικό υγρό. Η κατηγορία αυτή των ιοντικών υγρών βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην ασύμμετρη κατάλυση καθώς και στη φασματοσκοπία και τη χρωματογραφία [20]. Επιπλέον, τα χειρόμορφα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ιδιαίτερη επιτυχία στην εκχύλιση μεταλλικών ιόντων (κυρίως τοξικών, όπως για παράδειγμα ο υδράργυρος) από υδατικά απόβλητα [21], ενισχύοντας έτσι τον “πράσινο” χαρακτήρα των ιοντικών υγρών.



Εικόνα 1.5. Χειρόμορφο ιοντικό υγρό [BIMIM][lactate]

Άλλο ένα είδος ιοντικών υγρών, παρότι λιγότερο μελετημένο αλλά πολλά υποσχόμενο είναι τα ιοντικά υγρά μεταλλικών ιόντων. Συμπεριφέρονται ως οξέα, δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ακινητοποίηση καταλυτών, στην παρασκευή νανοϋλικών και στην ηλεκτροχημεία [22].

1.4. Διαφορές από τηγμένα άλατα

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν εν ευρεία εννοία ως τηγμένα άλατα. Όμως, τόσο το αρκετά χαμηλό σημείο τήξεως τους όσο δε, πολύ περισσότερο, το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών που παραμένουν σε υγρή κατάσταση, τα διαφοροποιούν από αυτήν την οικογένεια των τηγμένων αλάτων. Σε μοριακό επίπεδο, είναι η ασυμμετρία σε ένα τουλάχιστον από τα ιόντα του ιοντικού υγρού χάρη στην οποία παραμένει υγρό, καθώς ελαττώνεται η ενέργεια του πλέγματος, ενώ αντίθετα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες (ιοντικές αλληλεπιδράσεις) ένα τηγμένο άλας κρυσταλλώνεται [23].

1.5. Διαφορές από κλασσικούς διαλύτες

Η βασική ιδιότητα που διαχωρίζει τα ιοντικά υγρά από τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες είναι η χαμηλή, σχεδόν αμελητέα πτητικότητα τους. Αυτός είναι άλλωστε και ο λόγος που, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν είναι εύφλεκτα και μπορούν να ανακυκλωθούν, χαρακτηρίζονται ως “πράσινοι διαλύτες”. Έτσι, οι ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζουν όπως η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η θερμική και χημική σταθερότητα καθώς και η τεράστια ποικιλία και ευκολία στην παραγωγή τους, έχουν στρέψει το ενδιαφέρον πολλών κλάδων της βιομηχανίας πάνω τους. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες σε διάφορες ηλεκτροχημικές διατάξεις, όπως μπαταρίες, ως καταλύτες στην διεξαγωγή πράσινων καταλυτικών αντιδράσεων ή σε διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων. Στον πίνακα 1 φαίνονται κάποια συγκριτικά γενικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών και των οργανικών διαλυτών που κυριαρχούν σήμερα στις διάφορες βιομηχανικές διεργασίες.

Πίνακας 1.1 Σύγκριση γενικών χαρακτηριστικών οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών [24]

Ιδιότητα	Οργανικοί διαλύτες	Ιοντικά υγρά
Ποικιλία διαλυτών	περισσότερα από 1000	περισσότερα από 1000000
Καταλυτική ικανότητα	Σπάνια	Σύνηθης και μεταβλητή
Χειρομορφία	Σπάνια	Σύνηθης και μεταβλητή
Τάση ατμών	Σύμφωνα με Clausius – Clapeyron	Αμελητέα σε συνήθεις συνθήκες
Ευφλεκτότητα	Συνήθως εύφλεκτα	Συνήθως μη εύφλεκτα
Ευελιξία	Περιορισμένη	Απεριόριστοι (<i>Designer solvents</i>)
Κόστος	Συνήθως φθηνοί	~2 – 100 φορές μεγαλύτερο
Ανακύκλωση	Υποχρεωτική για περιβαλλοντικούς λόγους	Υποχρεωτική για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους
Πυκνότητα (g/cm ³)	0.6 – 1.7	0.8 – 3.3
Ιξώδες (cP)	0.2 – 100	22 – 40000

1.6. Ιδιότητες

1.6.1. Σημείο τήξης

Για να χαρακτηριστεί ένα ιοντικό υγρό ως ιοντικό υγρό θερμοκρασίας δωματίου, θα πρέπει το σημείο τήξεως του να είναι πολύ μικρότερο των 100°C, συνήθως κάτω από 20°C. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης ενός ιοντικού υγρού είναι η κατανομή του φορτίου των ιόντων, η ικανότητα του να αναπτύσσει δεσμούς υδρογόνου, η συμμετρία των ιόντων και οι δυνάμεις van der Waals. Προς έκπληξη πολλών, το χαμηλό σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι ανεξάρτητο από τις ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Συγκρίνοντας τα σημεία τήξης των ιοντικών υγρών με εκείνα των ανόργανων αλάτων (για παράδειγμα, 803°C για το χρωμιούχο νάτριο και 60°C για το 1-προπυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου χλωριδίου), είναι ξεκάθαρο πως η μείωση αυτή οφείλεται στην αντικατάσταση των μικρών ανόργανων κατιόντων από ογκώδη και ασύμμετρα οργανικά κατιόντα. Ωστόσο, το σημείο τήξης αρκετών ιοντικών υγρών δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, καθώς υφίστανται σημαντική υπέρψυξη. Έχει παρατηρηθεί πως η αλλαγή φάσης μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα αν η ουσία θερμαίνεται ή ψύχεται, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις σημειώθηκε υπέρψυξη μεγαλύτερη των 70°C, ενώ υπήρξαν και περιπτώσεις υαλώδους μετάπτωσης [25].

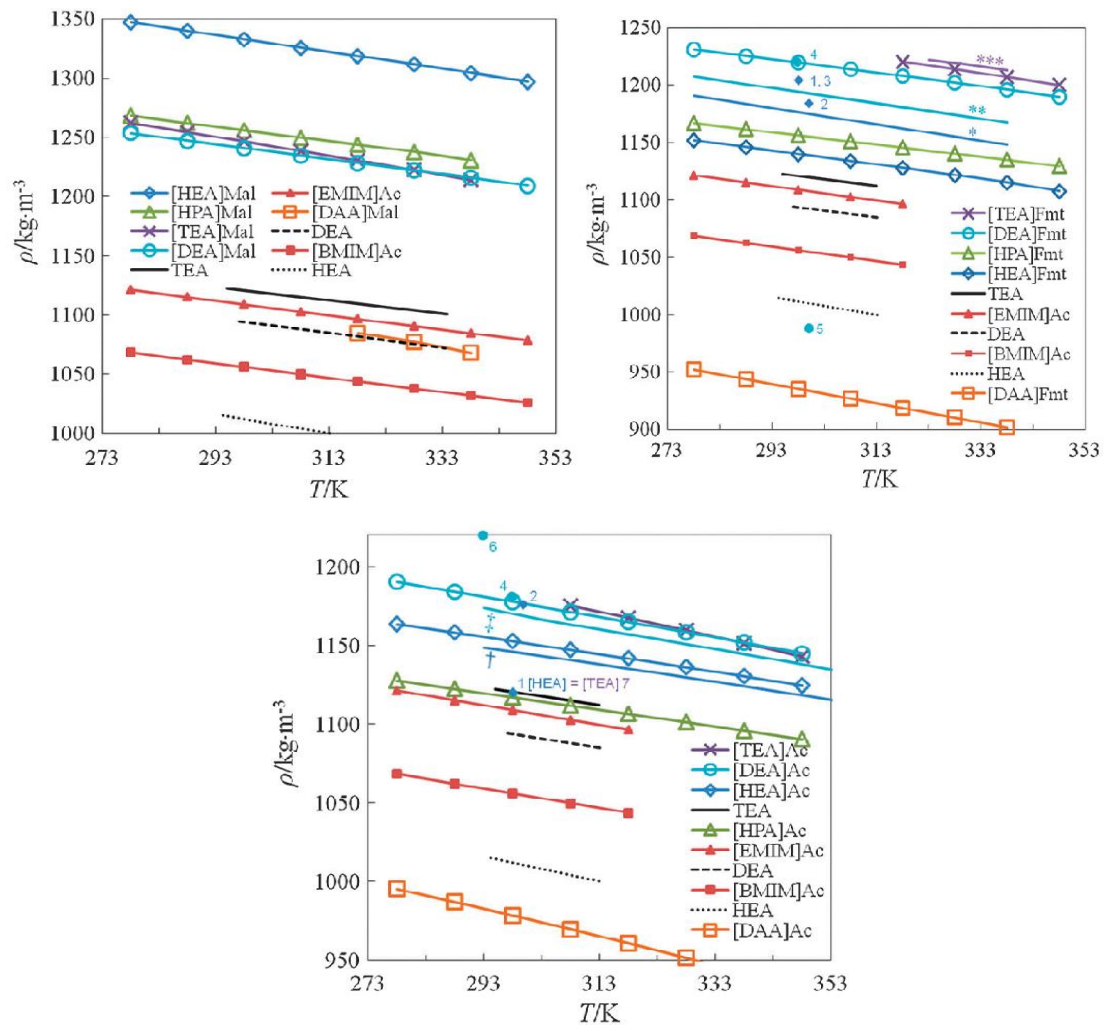
Συστηματικές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και σχετικά με την επίδραση της αλκαλικής αλυσίδας στο σημείο τήξης των ιοντικών υγρών. Γενικά, το σημείο τήξης, μειώνεται με την αύξηση των μεθυλίων στην αλυσίδα μέχρι κάποιο σημείο και στη συνέχεια, αν οι μεθυλομάδες είναι περισσότερες, αρχίζει η αύξηση του. Ωστόσο, δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις που θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης αναφέρονται ως σημεία τήξης [26] [27] [28] [29].

Διάφορες σχέσεις έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του σημείου τήξης. Μία εξ αυτών χρησιμοποιήθηκε για ιοντικά υγρά με κατιόν βρωμιούχο πυριδίνιο και

αναφέρει πως, στατιστικά, οι σημαντικότεροι παράμετροι επηρεασμού του σημείου τήξης είναι το μοριακό σχήμα, η συμμετρία και οι ηλεκτροστατικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις [30].

1.6.2. Πυκνότητα

Η πλειοψηφία των ιοντικών υγρών είναι πυκνότερα του νερού με τιμές μεταξύ 1-1,6 g/cm³. Γενικά, η πυκνότητα των ιοντικών υγρών με ίδιο ανιόν μειώνεται με την αύξηση του όγκου του οργανικού κατιόντος, ενώ παρατηρείται αύξηση παράλληλα με την αύξηση του μοριακού βάρους του ανιόντος, κυρίως για μικρά ανιόντα. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στην πυκνότητα ενός ιοντικού υγρού παίζει και η καθαρότητα του, αφού έχει βρεθεί πως αν η περιεκτικότητα του νερού είναι αυξημένη, η πυκνότητα μειώνεται [31]. Στο διάγραμμα 1.1 αποτυπώνονται αυτές οι τάσεις για μερικά πρωτικά ιοντικά υγρά [32].



Διάγραμμα 1.1. Πυκνότητες αλκανολαμμωνικών ιοντικών υγρών (ακρωνύμια στον πίνακα 1.2)

Πίνακας 1.2. Ακρωνύμια για τα ανιόντα και τα κατιόντα των ιοντικών υγρών

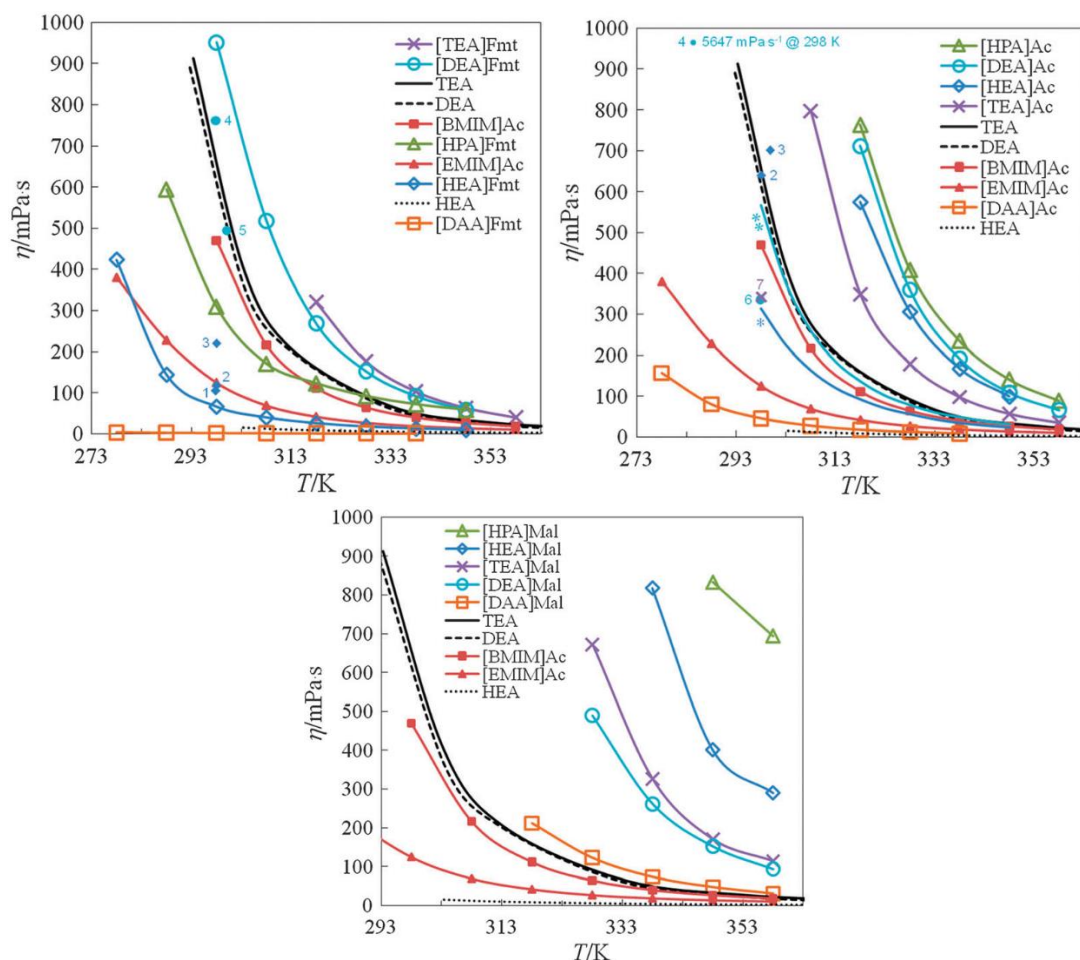
Ακρωνύμιο	Ονομασία
[HEA]	2-Hydroxyethylammonium
[HPA]	3-Hydroxypropylammonium
[DEA]	Bis(2-hydroxyethyl)ammonium
[TEA]	Tris(2-hydroxyethyl)ammonium
[DAA]	Diallylammonium
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
HEA	Ethanolamine
DEA	Diethanolamine
TEA	Triethanolamine
Fmt	Formate
Ac	Acetate
Mal	Malonate

1.6.3. Ιξώδες

Τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι ιξώδη υγρά, με ιξώδες συγκρίσιμο των λαδιών (μία με τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο των συμβατικών οργανικών διαλυτών) και αυτό αποτελεί βασικό μειονέκτημα στη χρήση τους σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, καθιστώντας τα ακατάλληλα σε διεργασίες που απαιτούν άντληση, ανάδευση ή μεταφορά μάζας. Από την άλλη, αποτελούν ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για άλλες χρήσεις, ως λιπαντικό για παράδειγμα. Ωστόσο, έχει ήδη αναφερθεί ότι με την κατάλληλη επιλογή ιόντων κατά την σύνθεση, το ιξώδες, όπως και όλες οι ιδιότητες του ιοντικού υγρού, μπορεί να ρυθμιστεί. Σημαντική είναι και η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία. Το ιξώδες δεν έχει γραμμική σχέση με τη θερμοκρασία, αφού σε χαμηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός μείωσης μείωση του είναι μεγάλη, ενώ όσο σε υψηλές θερμοκρασίες τείνει ασυμπτωτικά σε μία χαμηλή τιμή. αφού με μικρή αύξηση της παρατηρείται σημαντική ελάττωση του, ιδιαίτερα για τα πιο ιξώδη ιοντικά υγρά.

Γενικά, σε ιοντικό υγρό με ίδιο ανιόν, η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους, κυρίως λόγω της αύξησης των αλληλεπιδράσεων, όπως οι δυνάμεις van der Waals. Βέβαια, πολύ σημαντικότερο ρόλο από το μέγεθος παίζει το σχήμα των ιόντων, καθώς με την προσθήκη διακλαδώσεων το ιξώδες αυξάνει δραματικά. Πρέπει να τονισθεί επίσης πως ο ρόλος του κατιόντος φαίνεται να είναι πολύ μεγαλύτερος στη διαμόρφωση του ιξώδους και άλλων φυσικών ιδιοτήτων σε σχέση με του ανιόντος, ενώ ιδιαίτερη βάση δίδεται στο είδος των δεσμών (απλοί, διπλοί, αλυσιδωτοί ή κυκλικοί) και της διαμόρφωσης (επίπεδη ή μη) του υγρού [33]. Όσον αφορά την εξάρτηση του ιξώδους από το ανιόν, τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι ακόμα αρκετά ώστε να προκύπτει κάποια συγκεκριμένη τάση. Παρόλα αυτά, φαίνεται πως οι αλληλεπιδράσεις Coulomb υπερσχύουν των δυνάμεων van der Waals, αφού σε ανιόντα με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα στο ανιόν παρατηρείται μείωση του ιξώδους, η οποία αποδίδεται στην μεγαλύτερη διασπορά του

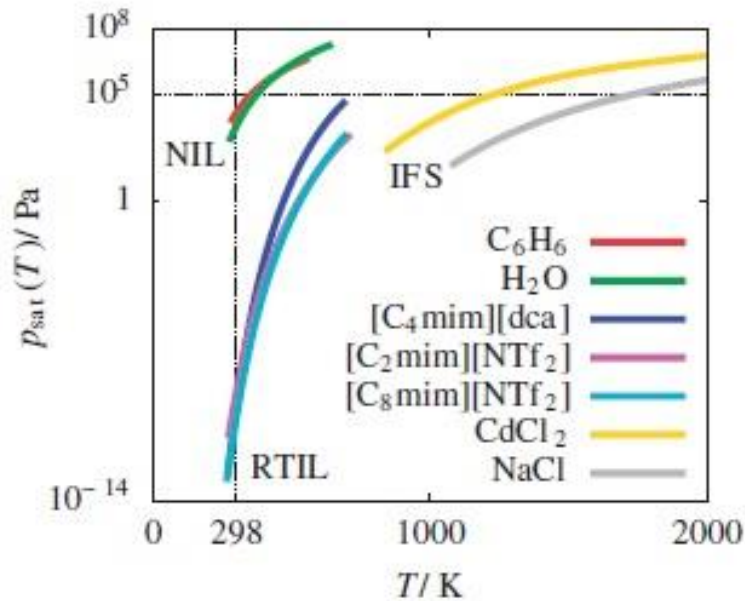
φορτίου στο μόριο και άρα ασθενέστερης αλληλεπίδρασης ανιόντος-κατιόντος, ενώ κάποιο ρόλο φαίνεται να παίζει και η έλλειψη βαθμών ελευθερίας στα μικρότερα μόρια [34].



Διάγραμμα 1.2 Ιξώδη αλκανολαμμωνικών ιοντικών υγρών (ακρωνύμια στον πίνακα 2)

1.6.4. Τάση ατμών

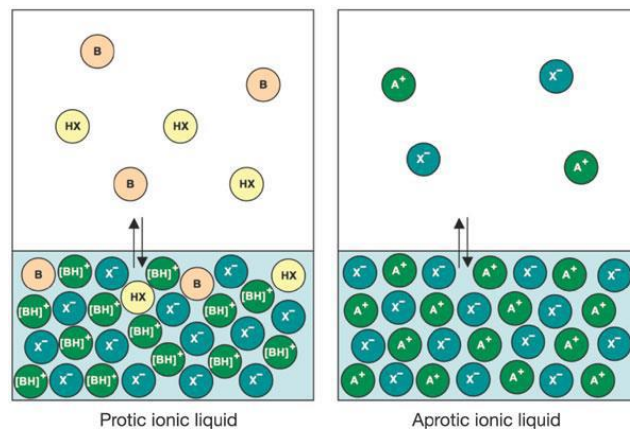
Για πολλά χρόνια, τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονταν ως ‘μη πτητικά’, ενώ υποστηριζόταν η άποψη πως η τάση ατμών τους είναι τόσο χαμηλή που δεν μπορεί να μετρηθεί. Πλέον, είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε πως, ενώ η πτητικότητα των ιοντικών υγρών μπορεί να μετρηθεί πειραματικά, αυτή είναι πράγματι πολύ χαμηλή και στις περισσότερες περιπτώσεις μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η τάση ατμών του $[C_4mim][PF_6]$, που στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ είναι 100 pPa [35], με εκείνη του νερού στην ίδια θερμοκρασία να βρίσκεται στα 3 kPa [36]! Έχει αποδειχθεί πως για τις χαμηλές αυτές τιμές οφείλονται τόσο οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ιόντων όσο και το χαμηλό σημείο τήξης και ο ιοντικός χαρακτήρας των υγρών αυτών, ενώ αρχικά μόνο ο ιοντικός αυτός χαρακτήρας θεωρήθηκε υπεύθυνος [37]. Αυτή η διαπίστωση έγινε μετά από σύγκριση της τάσης ατμών των ιοντικών υγρών με εκείνη των ανόργανων αλάτων, αφού παρότι και εκείνα έχουν ιοντικό χαρακτήρα, εντούτοις δεν εμφανίζουν τόσο χαμηλή πτητικότητα.



Διάγραμμα 1.3. [37] Συσχέτιση τάσης ατμών μη ιοντικών υγρών (NIL- H₂O, C₆H₆), ανόργανων τηγμένων αλάτων (IFS- NaCl, CdCl₂) και ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου (RTIL- [C₈mim][NTf₂], [C₄mim][dca], [C₂mim][NTf₂])

Στο διάγραμμα 1.3 φαίνεται ότι, με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις της κάθε κατηγορίας ουσιών, τα ιοντικά υγρά βρίσκονται ανάμεσα στα μη ιοντικά υγρά, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν με ασθενείς δυνάμεις διασποράς και δεσμούς υδρογόνου, και των τηγμένων αλάτων, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν κυρίως με ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Λόγω των μεγάλων μορίων των ιοντικών υγρών και της πιθανής μετεγκατάστασης του φορτίου, οι αλληλεπιδράσεις τους είναι ασθενέστερες από εκείνες των τηγμένων αλάτων.

Σημαντικό είναι να σημειωθεί η διαφορά της τάσης ατμών μεταξύ απρωτικών και πρωτικών ιοντικών υγρών. Φαίνεται πως για την πλειονότητα των πρωτικών, αναμένεται στην ατμώδη φάση να υπάρχουν το μοριακό οξύ και η μοριακή βάση ως ουδέτερα είδη. Όσον αφορά στα απρωτικά, στην αέρια φάση παρουσιάζονται ισχυρά συνδεδεμένα είδη ζευγών-ιόντων, τα οποία μπορεί ή και όχι, να βρίσκονται σε μερικώς συσσωματωμένη κατάσταση [38]. Στην εικόνα 1.6 εμφανίζεται σχηματικά αυτή η διαφορά.



Εικόνα 1.6. [39] Σχηματική αναπαράσταση των διαφορών μεταξύ πρωτικών (αριστερά) και απρωτικών (δεξιά) ιοντικών υγρών στην υγρή και την αέρια φάση

1.6.5. Τοξικότητα

Τα ιοντικά υγρά έχουν χαρακτηριστεί ως πράσινοι διαλύτες και οι προσδοκίες για αντικατάσταση των κλασικών πτητικών οργανικών διαλυτών είναι μεγάλες. Μέχρι πρόσφατα πολύ λίγες ήταν οι αναφορές στην τοξικότητα των ιοντικών υγρών, με τις έρευνες να είναι πολύ περιορισμένες. Πλέον, έχουν αρχίσει πιο εντατικές μελέτες αναφορικά με την τοξικότητα και τη βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών, με τα αποτελέσματα να είναι ανάμικτα. Όπως και με όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες, έτσι και στην περίπτωση της τοξικότητας, η επιλογή των κατάλληλων ιόντων κατά την παραγωγή των ιοντικών υγρών παίζει πρωτεύοντα ρόλο. Η χαμηλή πτητικότητα περιορίζει στο ελάχιστο την ρύπανση του αέρα, ωστόσο δεν ισχύει το ίδιο για την ρύπανση υδάτινων οικοσυστημάτων και ζωντανών οργανισμών. Σε γενικές γραμμές, έχει φανεί πως ιοντικά υγρά με βάση κατιόντα με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες εμφανίζουν έντονη τοξικότητα, ενώ και ορισμένα τοξικά ανιόντα μεταφέρουν την τοξικότητα τους στα ιοντικά υγρά που σχηματίζουν. Ο ρόλος του μήκους της αλυσίδας του κατιόντος, όμως, είναι πολύ σημαντικότερος από την αλλαγή του ανιόντος [40]. Τα πιο λιπόφιλα ιοντικά υγρά, επίσης, είναι πιο επιβλαβή για τους ζωντανούς οργανισμούς, αφού μπορούν πιο εύκολα να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες των κυττάρων.

Στον πίνακα 1.3 παρουσιάζεται σύγκριση μεταξύ των ιδιοτήτων ατομικού διαλύτη (υδραργύρου), μοριακών διαλυτών (νερού και βενζολίου), τηγμένου άλατος (NaCl) και πρωτικού (EAN) και απρωτικού ([C₄mim][PF₆]) ιοντικού υγρού.

Πίνακας 1.3. [41] Ιδιότητες του EAN (πρωτικού ιοντικού υγρού) και του [C₄mim][PF₆] (απρωτικού ιοντικού υγρού) σε σύγκριση με το νερό, τηγμένο χλωριούχο νάτριο (στους 850οC και τον υδράργυρο)

	Τύπος διαλύτη					
	Ατομικός	Μοριακός		Τηγμένο άλας	Ιοντικά υγρά	
	Υδράργυρος	Νερό	Βενζόλιο	Τηγμένο χλωριούχο νάτριο	ethylammonium nitrate (EAN)	1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C ₄ mim][PF ₆])
Ιδιότητα						
Χημική δομή	Hg	H ₂ O	C ₆ H ₆	NaCl	[CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺][NO ₃ ⁻]	[C ₄ mim ⁺][PF ₆ ⁻]
Σημείο τήξης (°C)	-38.8	0	5.5	801	12	10
Σημείο βρασμού (°C)	356.7	100	80.1	1413	255	409
Πυκνότητα (g cm ⁻³) (25°C)	13.534	0.9970	0.8765	1.539 (850°C)	1.21	1.366
Ιξώδες (cP) (25°C)	1.526	0.895	0.6076	1.25 (850°C)	35.9	280
Τάση ατμών (Pa) (25°C)	2.67	3173	12700	128 (850°C)	0.49	<0.01

1.7. Εφαρμογές

Ο αριθμός των εφαρμογών των ιοντικών υγρών σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας και της επιστήμης βαίνει συνεχώς αυξανόμενος. Στον τομέα της βιοχημείας ως διαλύτες ή σε εκείνων της οργανικής σύνθεσης, ως καταλύτες, τα ιοντικά υγρά προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον ως εναλλακτικές ουσίες για τις διάφορες εφαρμογές.

1.7.1. Βιοχημεία

1.7.1.1. Βιοκατάλυση

Αναμενόμενο ήταν οι εξαιρετικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών να απασχολήσουν και τον τομέα της βιοχημείας. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται τα τελευταία χρόνια στις καταλυτικές δυνατότητες των ιοντικών υγρών. Τα οφέλη της χρήσης τους είναι πολλά και ένα από τα σημαντικότερα είναι τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα που εμφανίζουν έναντι των συμβατικών μεθόδων. Βασικό μειονέκτημα των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων καταλυτών είναι η έντονη οξύτητα τους. Τα ιοντικά υγρά, από την άλλη και πιο συγκεκριμένα τα Brønsted όξινα ιοντικά υγρά και τα πρωτικά ιοντικά υγρά εμφανίζουν καλή επιλεξιμότητα και ενεργότητα, ενώ συνήθως το μοναδικό παραπροϊόν της κατάλυσης είναι το νερό. Αντίθετα, με τη χρήση οργανικών διαλυτών η ανακύκλωση του καταλύτη αλλά και του διαλύτη δεν είναι εύκολη, ενώ επικίνδυνα όξινα απόβλητα απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Αρχικά, οι έρευνες εστιάστηκαν στην χρήση χλωροαργυλικών ιοντικών υγρών, κυρίως λόγω του όξινου χαρακτήρα τους, τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις είχαν τη δυνατότητα να καταλύουν αντιδράσεις, χωρίς να απαιτείται η χρήση επιπλέον καταλύτη [4]. Τα ιοντικά υγρά έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες ή συν-καταλύτες για καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης [42].

1.7.1.2. Διάλυση ενζύμων

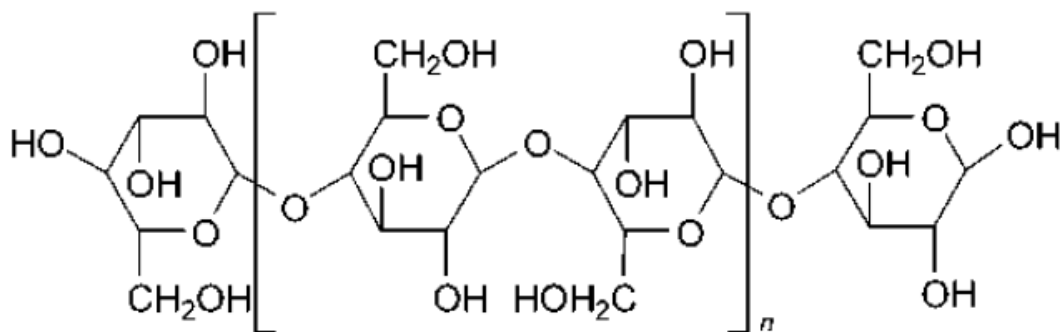
Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μίγματα με νερό για τη διάλυση ενζύμων. Μάλιστα, τα ένζυμα φαίνεται να συμπεριφέρονται καλύτερα σε διαλύματα νερού-ιοντικού υγρού από ότι σε υδατικά διαλύματα οργανικών διαλυτών, παρουσιάζοντας ενισχυμένη ενεργότητα, σταθερότητα και επιλεξιμότητα. Πολλές υδρολάσες, ειδικά αυτές που λειτουργούν σε διαλύματα συμβατικών οργανικών διαλυτών είναι σε θέση να εκτελέσουν μη υδρολυτικές αντιδράσεις σε ιοντικά υγρά. Τα ενζυμοσυμβατά ιοντικά υγρά δεν αντιδρούν ιδιαίτερα με τα ένζυμα και δεν προκαλούν τη διάλυσή τους. Είναι προφανής η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν κατά κόρον στο μέλλον τα ιοντικά υγρά ως μέσα αντίδρασης για το βιομετασχηματισμό υποστρωμάτων με μεγάλη πολικότητα, όπως πολυσακχαρίτες, που δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υδατικό περιβάλλον [43].

1.7.1.3. Βιομετασχηματισμοί

Η υψηλή πολικότητα των ιοντικών υγρών τους επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν ως μέσο για αντιδράσεις βιομετασχηματισμού μεγάλης γκάμας υποστρωμάτων, όπως οι πολύ πολικοί υδατάνθρακες και τα αμινικά οξέα που είναι δυσδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες. Επίσης, πολύ σημαντικό θεωρείται το γεγονός πως τα ιοντικά υγρά ανήκουν στην κατηγορία των διαλυτών σχεδιασμού. Έτσι, με την κατάλληλη επιλογή ιόντων κατά την παραγωγή του ιοντικού υγρού μπορεί να επιλεγεί διαφορετικό κατά περίπτωση ιοντικό υγρό, ανάλογα με τις ιδιότητες που απαιτούνται κάθε φορά και οι οποίες καθορίζονται από το ένζυμο το οποίο έχει επιλεγεί [43].

1.7.1.4. Διάλυση κυτταρίνης

Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο ανανεώσιμο υλικό, ενώ βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς κλάδους, με μερικούς εξ αυτών να είναι τα υφάσματα, το χαρτί, οι μεμβράνες, τα πολυμερή και οι βιομηχανίες βαφών. Καθίσταται σαφές πως η επεξεργασία της και κυρίως η διάλυσή της είναι υψίστης σημασίας. Η πρώτη αναφορά στην διάλυση της κυτταρίνης γίνεται το 1934 [44], όταν και προτίνεται η χρήση τηγμένου άλατος χλωριούχου Ν-αιθυλοπυριδινίου παρουσία αμμωνιούχου βάσης. Όμως, εξαιτίας της δυσκολίας χρήσης τηγμένων αλάτων, κυρίως εξαιτίας του υψηλού σημείου τήξεως, η χρήση ιοντικών υγρών φαίνεται να έχει κερδίσει σημαντικό έδαφος. Ιδιαίτερη προκατεργασία δεν απαιτείται, παρά μόνο ελεγχόμενη θέρμανση προς αποφυγή αποσύνθεσης. Απαιτείται η χρήση κατάλληλου ιοντικού υγρού, το οποίο να είναι ισχυρός αποδέκτης δεσμού υδρογόνου ενώ σημαντικότερη κρίνεται και η απουσία υγρασίας, καθώς μειώνει δραστικά την διαλυτότητα της κυτταρίνης [45]. Στον πίνακα 1.4 φαίνεται η διαλυτότητα της κυτταρίνης σε διάφορα ιοντικά υγρά και με διάφορες επεξεργασίες [45].



Εικόνα 1.7. Πολυμερική αλυσίδα κυτταρίνης, $400 < n < 1000$

Πίνακας 1.4. Διαλυτότητα κυτταρίνης στο ιοντικό υγρό ανά περίπτωση

Ιοντικό υγρό	Μέθοδος	Διαλυτότητα (%κ.β.)
[C ₄ mim]Cl	Θέρμανση (100 °C) (70 °C)	10% 3%
[C ₄ mim]Cl	Θέρμανση(80)+υπέρηχοι	5%
[C ₄ mim]Cl	Θέρμανση με μικροκύματα	25%, καθαρό ιξώδες διάλυμα
[C ₄ mim]Br	Μικροκύματα	5-7%
[C ₄ mim]SCN	Μικροκύματα	5-7%
[C ₄ mim][BF ₄]	Μικροκύματα	Αδιάλυτο
[C ₄ mim][PF ₆]	Μικροκύματα	Αδιάλυτο
[C ₆ mim]Cl	Θέρμανση (100 °C)	5%
[C ₈ mim]Cl	Θέρμανση (100 °C)	Ελαφρώς διαλυμένο

1.7.2. Οργανική σύνθεση

1.7.2.1. Αποθείωση καυσίμων

Η συμβατική αποθείωση του πετρελαίου γίνεται με καταλυτική υδρογονοκατεργασία. Ωστόσο, για να επιτευχθεί υψηλού βαθμού αποθείωση απαιτούνται πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας και υδρογόνου ενώ, ακόμα κι αν γίνει, απομακρύνονται μόνο οργανοθειικές αλειφατικές ή αλεικυκλικές ενώσεις. Οι αρωματικές ενώσεις του θείου όπως τα θειοφένια, τα διβενζοθειφένια και τα αλκυλιωμένα παράγωγά τους μετατρέπονται πολύ δύσκολα σε H₂S.

Μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι η εκχυλιστική αποθείωση, λόγω του χαμηλού ενεργειακού κόστους, της αποδέσμευσης από την κατανάλωση υδρογόνου, της διατήρησης της χημικής δομής των καυσίμων και της μη απαίτησης σε νέο εξοπλισμό. Τελευταίες μελέτες δείχνουν μια προτίμηση στα ιοντικά υγρά έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών [46].

1.7.2.2. Υδρογόνωση

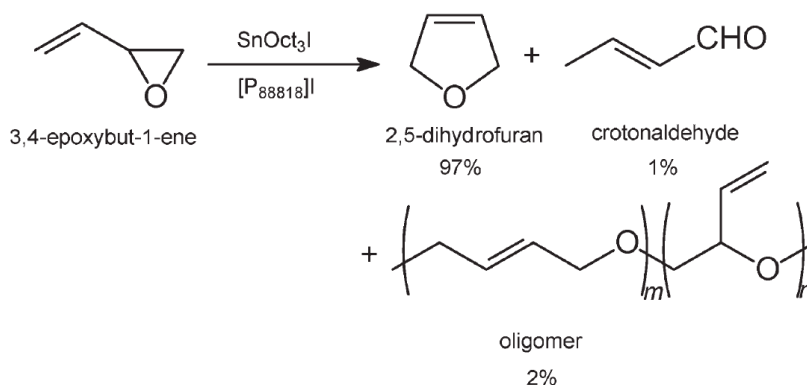
Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για την ανάπτυξη διφασικών διεργασιών για υδρογόνωση ομογενούς κατάλυσης από σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως. Ο ασύμμετρος καταλύτης υδρογόνωσης [RuCl₂-(S)-BINAP]₂-NEt₃ μπορεί να διαλυθεί στο ιμιδαζολικό ιοντικό υγρό [bmim]BF₄ άμεσα, χωρίς καμία τροποποίηση και να χρησιμοποιηθεί σε διφασικό σύστημα με ισοπροπανόλη ως οργανική φάση. Υδρογονωμένα προϊόντα έχουν ληφθεί με υψηλή εναντιοεκλεκτικότητα (96 ee%). Τα προϊόντα παραμένουν στην φάση της ισοπροπανόλης και μπορούν να διαχωριστούν με απλή απόχυση [47] [48] [49]. Η ανακτημένη ιονική υγρή φάση που περιέχει τον καταλύτη μπορεί στη συνέχεια να επαναχρησιμοποιηθεί αρκετές φορές χωρίς καμία σημαντική απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας ή της εναντιοεκλεκτικότητας.

1.7.2.3. Ισομερισμός

Ο ισομερισμός των αλκανίων είναι μία από τις πιο σημαντικές διεργασίες παραγωγής ανανεωμένης βενζίνης. Οι μελέτες στον τομέα αυτό έχουν αφήσει πολλά ερωτήματα αναπάντητα. Ο ισομερισμός του 1-πεντενίου προς 2-πεντένιο παρατηρήθηκε κατά την προσπάθεια υδρογόνωσης του 1-πεντενίου χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο Osborn, [Rh(nbd)(PPh₃)₂]⁺[PF₆]⁻, ως κατιονικού προδρόμου καταλύτη. [50] Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε υδρογόνωση όταν χρησιμοποιήθηκε το [bmim]Cl /CuCl ως διαλυτικό μέσο. Το προϊόν ήταν cis-2-πεντένιο με εκλεκτικότητα 98%, αν και η μετατροπή ήταν σχετικά χαμηλή (18%). Τα αποτελέσματα της υδρογόνωσης δίνονται στον πίνακα 1.5.

Πίνακας 1.5 Υδρογόνωση και ισομερισμός 1-πεντενίου

Διαλύτης	Μετατροπή(%)		Απόδοση(%)	
	1-πεντένιο	πεντάνιο	1-πεντένιο	2-πεντένιο
Ακετόνη	99	38	61	
[bmim]SbF ₆	96	83	13	
[bmim]PF ₆	97	56	41	
[bmim]BF ₄	10	5	5	
[bmim]Cl/CuCl	18	0	18(98% cis)	
[bmim]PF ₆	99	25	74	



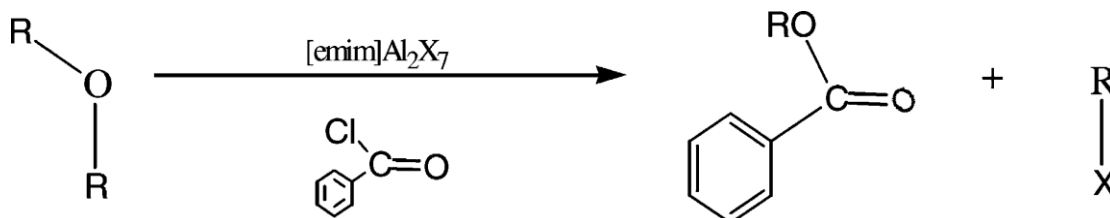
Εικόνα 1.8. Ισομερισμός 3,4-εποξυ-1-βουτενίου σε 2,5-διυδροφουράνιο από την εταιρία Eastman Chemical Company [51]

1.7.2.4. Πυρόλυση

Η καταλυτική πυρόλυση πολύ-αιθενίου προς σχηματισμό ελαφρών αλκανίων αποτελεί μία από τις βασικότερες διεργασίες για την ανακύκλωση πλαστικών. Οι κλασσικές μέθοδοι για την αντίδραση περιλαμβάνουν καταλυτική πυρόλυση με όξινα υλικά και αντιδράσεις σε υπερκρίσιμο νερό. Η μεγάλη ποσότητα παραπροϊόντων όμως αποτελεί μεγάλο μειονέκτημα. Μια νέα μέθοδος που χρησιμοποιεί όξινα χλωροαργυλικά ιοντικά υγρά για το σπάσιμο των πολυαιθυλενίου έχει αρχίσει να εφαρμόζεται [52]. Η επιπλέον χρήση τέτοιων ιοντικών υγρών ως συνκαταλύτες, όπως το [emim][HCl₂] ή πυκνού θειικού οξέος είναι απαραίτητη ως πηγή πρωτονίων. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις πυρόλυσης που χρησιμοποιούν υπερκρίσιμο νερό ή ζεόλιθους, τα προϊόντα είναι κυρίως πτητικά αλκάνια (C₃-C₅), συμπεριλαμβανομένων του προπανίου και του 2-μεθυλοπροπανίου, ενώ αλκένια δεν παρατηρούνται. Έχει φανεί ότι αυτή η μέθοδος είναι ιδανική για χρήση πρώτων υλών μικρού μοριακού βάρους. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αποτελεί ο εύκολος διαχωρισμός προϊόντων-ιοντικού υγρού με εκχύλιση ή κάποια άλλη μέθοδο φυσικού διαχωρισμού.

1.7.2.5. Διάσπαση αιθέρων

Παρότι αρκετές είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το σπάσιμο κυκλικών και άκυκλων αιθέρων, δεν υπάρχει κάποια αξιόπιστη για την επιλεκτική διάσπαση των δεσμών του αιθέρα [53]. Ιοντικά υγρά προερχόμενα από [emim]I/AlCl₃ έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες και κατά Lewis οξέα ως καταλύτες για ακυλιωτική διάσπαση σε μία σειρά κυκλικών και άκυκλων αιθέρων όπως το τετραϋδροφουράνιο, 1,4-διμεθυλοτετραϋδροφουράνιο, τετραϋδροπυράνιο, διαιθυλαιθέρα και δισοπροπυλαιθέρα με εξαιρετικές επιλεκτικές ιδιότητες (Εικόνα 1.9)



Εικόνα 1.9 Ακυλίωση αιθέρα σε [emim]I/AlCl₃

1.7.2.6. Λιπαντικά

Όπως αναφέρθηκε, το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι αρκετά υψηλό και συχνά τα καθιστά δύσχρηστα για κάποιες εφαρμογές, ελκυστικότερα όμως για άλλες, με τον κλάδο των λιπαντικών να αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα. Διάφορα πρωτικά αλκυλαμμωνικά και απρωτικά ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά έχουν δοκιμαστεί ως λιπαντικά, κυρίως για εφαρμογές με χάλυβα ή αλουμίνιο. Τα πρωτικά έχει φανεί να έχουν καλύτερη συμπεριφορά και μικρότερο συντελεστή τριβής από τα συνηθισμένα υδρογονανθρακικά λάδια, φθείρουν ωστόσο περισσότερο το αλουμίνιο [54]. Φαίνεται ότι τα πρωτικά ιοντικά υγρά αντιδρούν γρηγορότερα με την επιφάνεια του μετάλλου, σχηματίζοντας ένα λεπτό φιλμ.

1.7.3. Διάλυση

1.7.3.1. Εκχυλίσσεις ιοντικού υγρού- υπερκρίσιμου CO₂

Η χαμηλή πτητικότητα των ιοντικών υγρών, παρότι τα κατατάσσει στην κατηγορία των «πράσινων» διαλυτών, αποτελεί ένα επιπλέον πρόβλημα για το περαιτέρω διαχωρισμό τους. Εάν το προϊόν είναι πτητικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκχυλιστική απόσταση για να απομακρυνθεί το ιοντικό υγρό. Η μεγάλη πρόκληση είναι η ανάκτηση μη πτητικών και θερμοευαίσθητων προϊόντων. Για να υπερνικηθεί και αυτό το εμπόδιο χρησιμοποιείται μια άλλη ομάδα «πράσινων» διαλυτών, τα υπερκρίσιμα ρευστά. Ανάμεσα στα υπερκρίσιμα ρευστά, το πιο διαδεδομένο είναι το CO₂, που χρησιμοποιείται ήδη στην εκχύλιση της καφεΐνης και άλλων φυσικών προϊόντων. Το πτητικό και άπολο υπερκρίσιμο CO₂ δημιουργεί διφασικά συστήματα με τα μη πτητικά και πολικά ιοντικά υγρά. Η αρχή της ανάκτησης του προϊόντος βασίζεται στη διαλυτότητα του διοξειδίου στο ιοντικό υγρό, η οποία ελέγχεται από την πίεση, για να μεταφέρει τα οργανικά συστατικά στην φάση του υπερκρίσιμου διοξειδίου. Επίσης, έχει βρεθεί ότι χρησιμοποιώντας χαμηλής πίεσης διοξείδιο, (μικρότερη από 5.2MPa) τόσο τα υδρόφοβα όσο και τα υδρόφιλα ιοντικά υγρά μπορούν να διαχωριστούν από το υδατικό διάλυμα. Το συμπέρασμα αυτό είναι σημαντικό για τον διαχωρισμό των ιοντικών υγρών από τα υδατικά διαλύματα.

1.7.3.2. Απορρόφηση αερίων

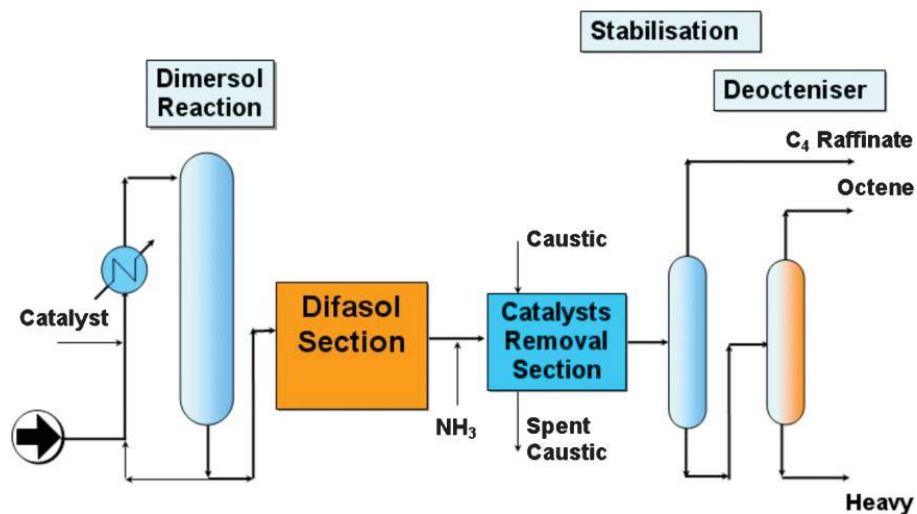
Λόγω της υψηλής διαλυτότητας πολλών αερίων στα ιοντικά υγρά, έχει διερευνηθεί, τα τελευταία χρόνια, η δυνατότητα εφαρμογής τους σε διεργασίες απορρόφησης αερίων. Η απορρόφηση CO₂ από ρεύματα ατμών είναι ένα θέμα που κερδίζει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς οι περιβαλλοντικοί κανονισμοί γίνονται πιο αυστηροί, ενώ και ο καθαρισμός του βιοαερίου με ιοντικά υγρά είναι άλλη μια καινοτόμα εφαρμογή που απομακρύνει με οικονομικό τρόπο το μεθάνιο για ενσωμάτωση του βιοαερίου στο δίκτυο του φυσικού αερίου. SLIMs (Supported Ionic Liquid Membranes) έχουν μελετηθεί με επιτυχία για τον εμπλουτισμό αερίων ρευμάτων σε υδρογόνο με παράλληλη απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών (CO₂, N₂) [55], για την απομάκρυνση όξινων αερίων από το φυσικό αέριο [56] καθώς και για την απομάκρυνση CO₂ από απαέρια. [57]

1.7.4. Βιομηχανίες

1.7.4.1. IFP (Institut Français du Pétrole) – Axens

Η πρώτη χρήση ιοντικών υγρών σε πιλοτική μονάδα πραγματοποιήθηκε από το IFP. Η διεργασία διμερισμού των αλκενίων (Dimersol), κυρίως προπενίου και βουτενίου, σε διακλαδισμένα εξένια και οκτένια καταλύεται από κατιοντικό σύμπλεγμα νικελίου ([LNiCH₂R][AlCl₄], L=PR₃) χωρίς την χρήση κάποιου διαλύτη. Όταν το ιοντικό υγρό χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτη, παρατήρηση ότι αφενός σχηματίζονται δύο φάσεις-μία για το προϊόν και μια για ιοντικό υγρό και τον καταλύτη- κάνοντας ευκολότερη τη διαδικασία του διαχωρισμού (όμοια με την διεργασία BASIL της

BASF), αφετέρου η δραστικότητα και εκλεκτικότητα του διαλύτη βελτιώθηκαν. Η καινοτομία αυτή αποτελεί μια νέα διεργασία, τη Difasol, ενώ πλέον εφαρμόζεται μια συνδυασμένη διεργασία Dimersol-Difasol,



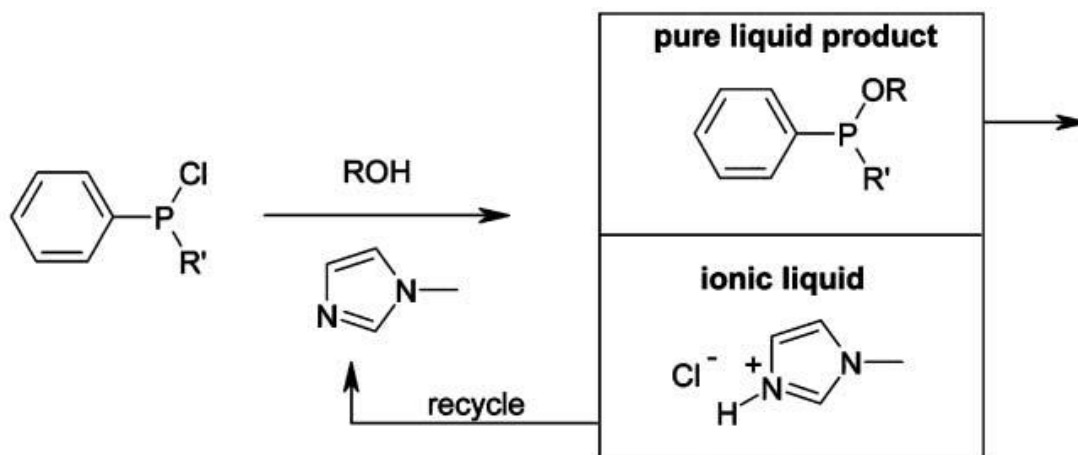
Εικόνα 1.10. Η συνδυαστική διεργασία Dimersol-Difasol

1.7.4.2. BASF

Η βιομηχανία BASF είναι από τις διασημότερες εταιρίες με έντονη δραστηριότητα στον τομέα των ιοντικών υγρών και η πρώτη που ανακοίνωσε πως εργάζεται γύρω από αυτά σε μεγάλη κλίμακα. Κατέχουν το μεγαλύτερο μερίδιο σε πατέντες, ενώ συνεργάζονται με πολυάριθμες ερευνητικές ομάδες.

1.7.4.2.1. Διεργασία BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids)

Μία από τις πιο πετυχημένες βιομηχανικές χρήσεις ιοντικών υγρών αποτελεί η διεργασία BASIL της BASF. Η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται στην παραγωγή των προδρόμων φωτοεκκινητών των αλκοξυ-φαινυλο-φωσφωνών, οι οποίοι προστατεύουν επιστρώσεις χρωμάτων από την υπεριώδη ακτινοβολία. Ενώ αρχικά το επιθυμητό προϊόν πρόκυπτε σε μίγμα δύσκολα διαχωρίσιμο, τελικά η εταιρία ανέπτυξε την τελική διεργασία, κατά την οποία μαζί με το προϊόν παράγεται και το ιοντικό υγρό 1-μεθυλοιμιδαζολικό χλωρίδιο, το οποίο διαχωρίζεται εύκολα από το υπόλοιπο δείγμα, αφού σχηματίζονται δυο διακριτές φάσεις, με το ιοντικό υγρό να ανακυκλώνεται και να επαναχρησιμοποιείται στην διεργασία [58] (εικόνα 1.11).



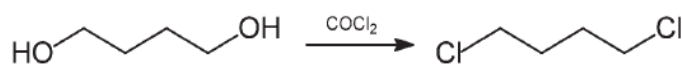
Εικόνα 1.11 Η διεργασία BASIL

1.7.4.2.2. Σπάσιμο αζεότροπων

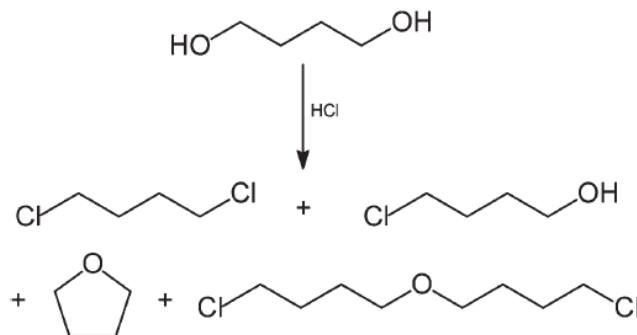
Ως συνδιαλύτες, τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται στον διαχωρισμό αζεότροπων συστημάτων όπως το σύστημα νερό/αιθανόλη και νερό/ τετραϋδροφουράνιο. Το κόστος του διαχωρισμού και της ανακύκλωσης μειώνεται σημαντικά σε σχέση με τους κοινούς διαλύτες ή τις τυπικές διεργασίες που ακολουθούνται.

1.7.4.2.3. Αντικατάσταση φωσγενίου

Ένας από τους πολλούς τομείς επένδυσης στα ιοντικά υγρά από την BASF αποτελεί ο σχεδιασμός 'πυρηνόφιλου HCl'. Το υδροχλώριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας χλωρίωσης αρωματικών υδρογονανθράκων. Η εταιρία απέδειξε πως το HCl σε ιοντικά υγρά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του COCl₂. Η αρχική αντίδραση του φωσγενίου με την 1,4-βουτανοδιόλη παράγει το επιθυμητό 1,4-διχλωροβουτάνιο με ικανοποιητική απόδοση. Αν χρησιμοποιηθεί υδροχλώριο αντί για φωσγένιο παράγονται τέσσερα προϊόντα, με το 1,4-διχλωροβουτάνιο να αποτελεί απλά δευτερεύον προϊόν. Αν όμως το HCl είναι διαλυμένο σε ιοντικό υγρό, το προϊόν είναι σχεδόν αποκλειστικά το 1,4-διχλωροβουτάνιο.



Εικόνα 1.12. Αντίδραση 1,4-βουτανοδιόλης με φωσγένιο



Εικόνα 1.13. Αντίδραση 1,4-βουτανοδιόλης με υδροχλώριο

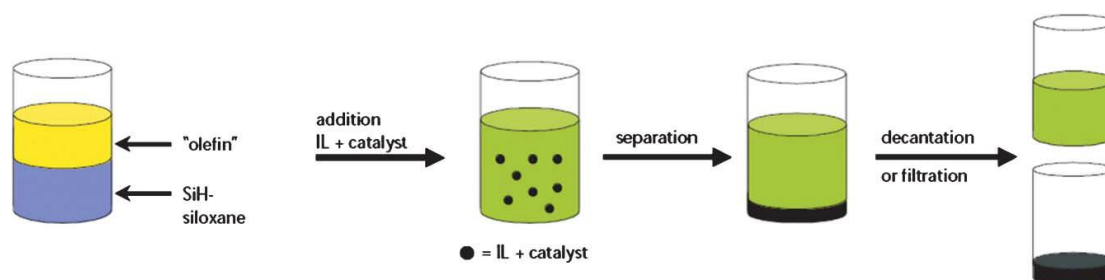
1.7.4.3. PetroChina

Πολύ σημαντικές για τη βιομηχανία θεωρούνται οι αντιδράσεις αλκυλίωσης διυλιστηρίου [59], αντιδράσεις στις οποίες ολεφίνες βραχείας αλυσίδας (τριών με πέντε ατόμων άνθρακα) μετασχηματίζονται με ισοβουτάνιο σε καύσιμο υψηλού αριθμού οκτανίων. Η εταιρία PetroChina χρησιμοποιεί αυτές τις αντιδράσεις προκειμένου να δημιουργήσει μια διαδικασία αλκυλίωσης βασισμένη σε ένα συνθετικό καταλυτικό σύστημα, αποτελούμενο από όξινο χλωροαργυλικό ιοντικό υγρό και χλωριούχο χαλκό. Η προσθήκη του χλωριούχου χαλκού οδήγησε σε βελτίωση της επιλεκτικότητας σε οκτάνια. Αυτή η διεργασία αντικατέστησε σε μονάδα αλκυλίωσης στην Κίνα [60] την συνήθη διαδικασία χρήσης H_2SO_3 με καταλυτικά συστήματα αζωτούχου βάσης [61], με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας από 65.000 τόνων/έτος σε 100.000 τόνους/έτος.

1.7.4.4. Degussa

1.7.4.4.1. Υδροπυριτιλίωση

Η υδροπυριτιλίωση [62] είναι μια διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρασκευή σιλανών και σιλοξανών. Η εταιρία Degussa ανέπτυξε μια διφασική διεργασία για να πραγματοποιήσει την υδροπυριτιλίωση κατά την οποία ο καταλύτης διασπείρεται στην φάση του ιοντικού υγρού, από την οποία διαχωρίζεται το καθαρό προϊόν και μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα. Ο καταλύτης που βρίσκεται στη φάση του ιοντικού υγρού παραμένει ενεργός και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Η Degussa χρησιμοποιεί τη συγκεκριμένη αντίδραση σε πιλοτική κλίμακα πετυχαίνοντας μετατροπές τουλάχιστον 99% .



Εικόνα 1.14. Διεργασία υδροπυριτιλίωσης

1.7.4.4.2. Βαφές

Η Degussa χρησιμοποιεί επίσης ιοντικά υγρά ως πρόσθετα σε βαφές, ώστε να βελτιώσει τα προϊόντα χρώματος, προσφέροντας καλύτερη εμφάνιση και βελτιώνοντας το χρόνο στεγνώματος. Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται επίσης ως παράγοντες διασποράς/διάχυσης, ώστε οι βαφές με βάση το νερό και οι σχηματιζόμενες πάστες αυτών να εφαρμόζονται σε όλους τους τύπους χρωμάτων και επικαλύψεων, περιορίζοντας έτσι τη χρήση πτητικών οργανικών ουσιών [62].

1.7.4.4.3. Μπαταρίες λιθίου

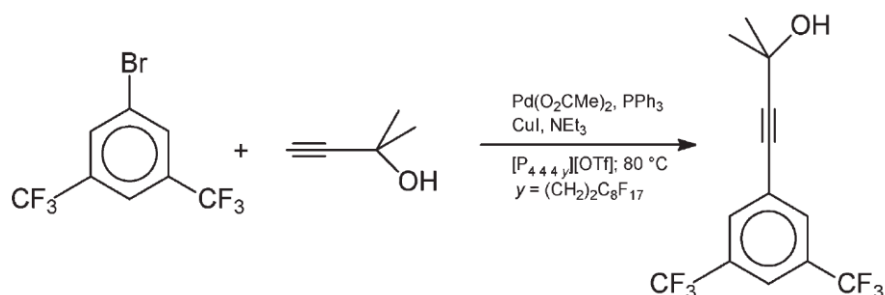
Επιπλέον, η εταιρία διεξάγει μελέτες για αντικατάσταση των πτητικών και εύφλεκτων μιγμάτων από οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες λιθίου από ιοντικά υγρά, με τα πρώτα αποτελέσματα να είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

1.7.4.4. Αέρια προϊόντα

Στο πρώτο διεθνές συνέδριο σχετικά με τα ιοντικά υγρά παρουσιάστηκε μια νέα τεχνολογία για χρήση σε αέρια προϊόντα, η οποία στηρίζεται στη συμπλοκοποίηση δραστικών αερίων από το ιοντικό υγρό με απόδοση τουλάχιστον διπλάσια της κλασσικής διαδικασίας, που στηρίζεται στη φυσική προσρόφηση αερίων σε στερεά. Η μέθοδος επιτρέπει τη μεταφορά δραστικών και επικίνδυνων αερίων με ασφαλή, αποδοτικότερο και εύκολα διαχειρίσιμο τρόπο, μειώνοντας έτσι την επικινδυνότητα και τους κινδύνους στους χώρους εργασίας. Σε αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει και το γεγονός ότι τα αέρια αποθηκεύονται και μεταφέρονται σε υποατμοσφαιρική πίεση, σε αντίθεση με τους συνήθεις κυλίνδρους πίεσης. Η φιλοσοφία της εφαρμογής αυτής υπακούει στο νόμο οξύτητας ή βασικότητας κατά Lewis, καθώς τα όξινα αέρια (όπως τριφθοριούχο βόριο) αποθηκεύονται σε βασικά ιοντικά υγρά (όπως $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$) και τα βασικά αέρια (όπως φωσφίνη ή αρσίνη) σε όξινα ιοντικά υγρά (όπως $[C_n\text{mim}][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ or $[C_n\text{mim}][\text{Cu}_2\text{Br}_3]$).

1.7.4.5. Central Glass Company

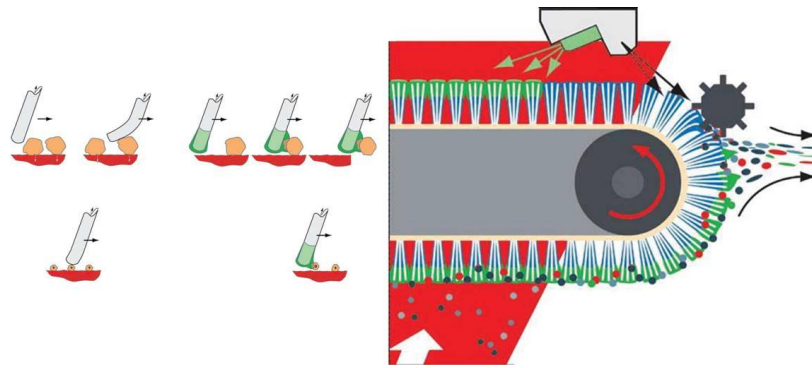
Η εταιρία Central Glass Company είναι η πρώτη επιχείρηση παραγωγής ενδιάμεσων φαρμακευτικών προϊόντων με τη χρήση ιοντικών υγρών. Η σύζευξη Sonogashira είναι αντίδραση αρυλαλογονιδίων και αλκυλ- ή αρυλαλκυλίων καταλυόμενη από παλλάδιο-χαλκό, επιτρέποντας την παρασκευή αλκυλο-, αρυλο- και διαρυλο- υποκατεστημένων αλκυνίων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οπτικές, ηλεκτρονικές και φαρμακευτικές εφαρμογές. Οι έρευνες της εταιρίας κατέληξαν πως αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε ιοντικά υγρά τετραλκυλοφωσφονίου, αντί για οργανικούς διαλύτες, όπως τολουόλιο, η απόδοση είναι καλύτερη. Το προϊόν μπορεί να διαχωριστεί με εκχύλιση με εξάνιο και το διάλυμα ιοντικού υγρού-καταλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά αρκετές φορές με μικρή απώλεια ενεργότητας.



Εικόνα 1.15. Η αντίδραση που χρησιμοποιεί η Central Glass Company

1.7.4.6. IoLiTec (Ionic Liquids Technologies)

Η εταιρία IoLiTec δραστηριοποιείται στην ανάπτυξη εφαρμογών και στην προώθηση των ιοντικών υγρών [63]. Στην εταιρία αυτή έχουν αναπτύξει έναν πρακτικό και λειτουργικό τρόπο καθαρισμού ευαίσθητων και μεγάλης αξίας επιφανειών, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά ως αντιστατικούς παράγοντες (εικόνα 1.16). Η IoLiTec ενδιαφέρεται και για τις εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην ιατρική (επικαλυμμένα εμφυτεύματα), στην ανάλυση τροφίμων, στους ανιχνευτές και στις αντλίες θερμότητας ενώ ασχολείται με την ανάπτυξη κι άλλων πράσινων εφαρμογών με ιοντικά υγρά όπως ηλεκτρολύτες για ευαίσθητα στις βαφές ηλιακά κελιά [64] και υλικά που αλλάζουν φάση [65] (PCMs - phase changing materials) για αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας.



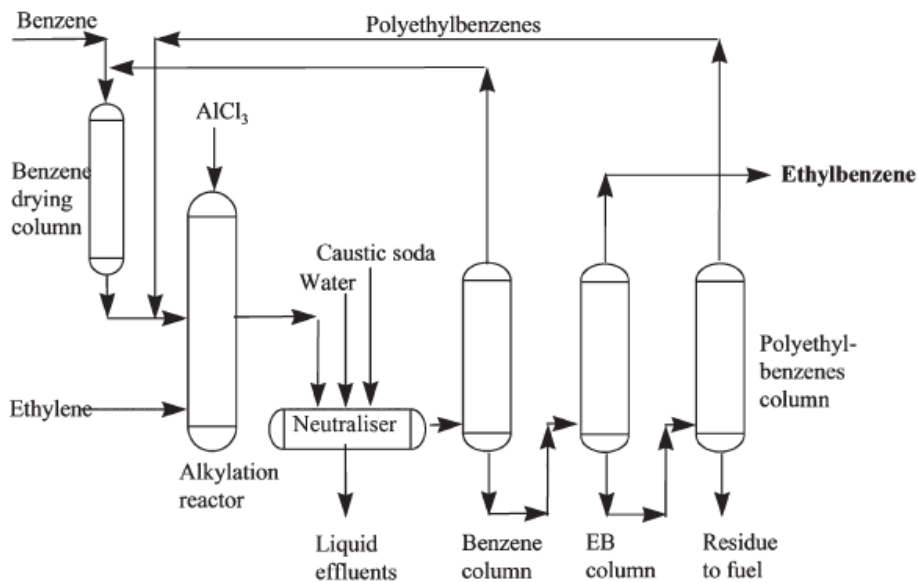
Εικόνα 1.16. Αριστερά η συμβατική αφαίρεση σκόνης με χρήση βούρτσας και δεξιά η αποτελεσματικότερη μέθοδος της IoLiTec, με επικάλυψη των τριχών της βούρτσας από ιοντικό υγρό, με τη χρήση λεπτού ακροφυσίου

1.7.4.7. SASOL

Η SASOL δραστηριοποιείται στη χρήση ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις όπως η μετάθεση και ο τριμερισμός των ολεφινών [66]. Επίσης, μελέτησαν την επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος, καταλήγοντας πως μικρότερες αλυσίδες οδηγούν σε καλύτερα αποτελέσματα. Η αντίδραση είναι ομογενής, πολύ εκλεκτική με λίγο ή καθόλου ισομερισμό.

1.7.4.8. British Petrol (BP)

Η BP χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά λόγω της δυνατότητας τους να λειτουργούν απευθείας και άμεσα σε διεργασίες όπως διύλιση, παραγωγή πετροχημικών και γενικότερα σε δραστηριότητες που αφορούν στην έρευνα, στην εξόρυξη καθώς και τη μετέπειτα επεξεργασία του πετρελαίου (διαχωρισμοί, μετατροπές, αναμίξεις, εμπορία) [67]. Μάλιστα, έχουν δημοσιοποιήσει λεπτομέρειες για την βιομηχανική μονάδα παραγωγής αιθυλοβενζολίου (εικόνα 1.17), Μια διεργασία βασισμένη στην αρωματική αλκυλίωση σε χλωροαργυλικά ιοντικά υγρά.



Εικόνα 1.17. Σχηματική απεικόνιση μονάδας παραγωγής αιθυλοβενζολίου από βενζόλιο και αιθυλένιο

1.7.4.9. ExxonMobil

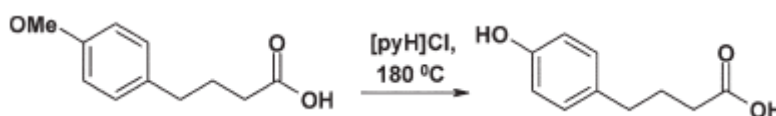
Όπως και η BP, η ExxonMobil κατέχει σημαντικό χαρτοφυλάκιο με πατενταρισμένες διεργασίες με ιοντικά υγρά. Το ενδιαφέρον τους είναι στραμμένο σε διεργασίες όπως διφασική καταλυτική καρβονυλίωση με χρήση συμβατικών καταλυτών ροδίου σε κατά Lewis όξινα ιοντικά υγρά, η ηλεκτροχημική οξείδωση θεικών ενώσεων σε νάφθα [68], η χρήση ενισχυμένων ιοντικών υγρών [69], η καταλυόμενη υδροφορμυλίωση [70] [71], οι αλδολικές συμπυκνώσεις [72] και η σύνθεση ιοντικών υγρών [73].

1.7.4.10. Chevron and Chevron Phillips

Η Chevron Phillips χρησιμοποιεί όξινα ιοντικά υγρά για ολιγομερισμό ολεφινών. [74] [75] Με τη διαδικασία αυτή παράγονται συνθετικά λιπαντικά έλαια τα οποία χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών. Το CPChem's Synfluid PAO 25cSt, το οποίο παράγεται με καταλύτη ιοντικό υγρό έχει ιξώδες 25cSt στους 100°C, κάτι που το καθιστά μοναδικό στη χημική βιομηχανία. Πριν τη χρήση ιοντικών υγρών PAOs 25cst παράγονταν μόνο με ανάμιξη PAOs υψηλού και χαμηλού ιξώδους. Ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ακόμα στις διυλιστηριακές αλκυλίωσεις [76], στις γαλακτωματοποιήσεις [77] καθώς και στην απομάκρυνση CO₂ από τα βιομηχανικά απαέρια [78].

1.7.4.11. Eli Lilly

Η φαρμακευτική Eli Lilly έχει περιγράψει την απομεθυλίωση αρωματικών μεθοξυ-ομάδων σε ιοντικό υγρό, [79] σε πιλοτική κλίμακα (εικόνα 1.18).



Εικόνα 1.18. Αντίδραση απομεθυλίωσης

1.7.4.12. Pionics

Η ιαπωνική εταιρία Pionics εξειδικεύεται στις μπαταρίες λιθίου. Σε συνεργασία με την Trekion [80] ανέπτυξαν μια νέα αποτελεσματική και ασφαλή μπαταρία λιθίου ενώ κατασκευάζει στη Shiga της Ιαπωνίας ένα μαζικής παραγωγής, εμπορικό εργοστάσιο για να παράξει αυτοσβηνούμενες, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου [81].

1.7.4.13. Scionix

Η Scionix ανέπτυξε έναν νέο τρόπο σχηματισμού ευτηκτικών ιοντικών υγρών συνδυάζοντας χλωρίδιο χολίνης μαζί με ενώσεις που περιέχουν δεσμούς υδρογόνου αντί για αλογονίδιο μετάλλων [82]. Επιπλέον, η Scionix σε συνεργασία με τη Anopol Ltd αναπτύσσει ένα εμπορικό μεσαίας κλίμακας εργοστάσιο που χρησιμοποιεί τέτοιους πρωτοποριακούς ηλεκτρολύτες. [83] Η νέα διεργασία μειώνει σημαντικά το συνολικό όγκο των αποβλήτων καθώς και την τοξικότητά τους.

1.7.4.14. Linde

Η Linde έχει σχεδιάσει μια συσκευή που ονομάζει 'ιοντικό συμπιεστή' [84]. Είναι μια συσκευή που συμπιέζει αέρια υπό σταθερή θερμοκρασία και υψηλή πίεση χρησιμοποιώντας ιοντικό υγρό ως ένα είδος υγρού εμβόλου, εκμεταλλευόμενη την πολύ χαμηλή συμπιεστότητα των ιοντικών υγρών. Το σύστημα διατηρεί σταθερή πίεση 250bar και παραδίδει 500 m³ αερίου ανά ώρα. Έχει προταθεί για χρήση σε σταθμούς ανεφοδιασμού φυσικού αερίου και υδρογόνου.

2. ΙΞΩΔΕΣ

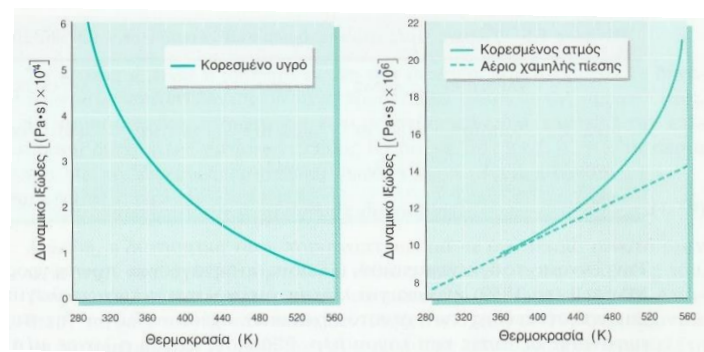
2.1. Εισαγωγή

Το ιξώδες ορίζεται ως η ιδιότητα εκείνη των ρευστών που της δίνει τη δυνατότητα να αντιστέκονται σε κάθε προσπάθεια αλλαγής της μορφής τους. Η παραμόρφωση ή διάτμηση των ρευστών προκαλείται από την επίδραση διατμητικών τάσεων. Ο νόμος ιξώδους του Νεύτωνα περιγράφει τη σχέση μεταξύ ιξώδους διατμητικής τάσης και ρυθμού γωνιακής παραμόρφωσης για ένα ρευστό, για την ειδική περίπτωση στρωτής και μονοδιάστατης ροής και είναι ο εξής: $\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ όπου μ : δυναμικό ιξώδες (dynamic viscosity), τ : διατμητική τάση (shear stress) και $\dot{\gamma}$ ρυθμός γωνιακής παραμόρφωσης (shear rate). Μονάδα μέτρησης του ιξώδους στο Διεθνές Σύστημα SI είναι το pascal επί δευτερόλεπτο [$1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2 = 1 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$], ενώ συχνά χρησιμοποιείται το poise ($1 \text{ P} = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) και υποδιαιρέσεις του, συνηθέστερα το cP, που αποτελεί και μια πολύ πρακτική μονάδα, λόγω του ότι το ιξώδες του νερού στους 20°C είναι 1 cP . Συχνά ονομάζεται δυναμικό ιξώδες, προς διάκριση από το κινηματικό ιξώδες $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.

Το ιξώδες εξαρτάται από τη μοριακή φύση του ρευστού, την πίεση και τη θερμοκρασία, ενώ σε περιπτώσεις μιγμάτων και από τη σύσταση αυτών.

Σε χαμηλές πιέσεις, το δυναμικό ιξώδες των καθαρών ρευστών είναι πρακτικά ανεξάρτητο από την πίεση και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Σε υψηλές πιέσεις ωστόσο, για δεδομένη θερμοκρασία, το ιξώδες μ του ρευστού αυξάνεται συνήθως με την αύξηση της πίεσης. Για παράδειγμα, το ιξώδες νερού θερμοκρασίας 20°C σε πίεση 10000 atm είναι 2 cP .

Αντίθετα προς την πίεση, η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ιξώδες των ρευστών. Όμως, διαφορετική είναι η επίδρασή της στα υγρά από ότι στα αέρια. Έτσι, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας ενός υγρού οδηγεί σε μείωση του ιξώδους του, στα αέρια και τους ατμούς παρατηρείται η αντίθετη πορεία, με αύξηση τους ιξώδους σε αυξημένη θερμοκρασία. Αυτή η τάση φαίνεται στο διάγραμμα 2.1, όπου η εξάρτηση του ιξώδους του βενζολίου από τη θερμοκρασία για την περίπτωση κορεσμένου υγρού και κορεσμένου ατμού, ενώ με διακεκομμένες φαίνεται αέριο βενζόλιο σε πίεσης 1 bar . Για δεδομένη θερμοκρασία το ιξώδες του υγρού είναι αρκετά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του αερίου, με τον λόγο να είναι μεγαλύτερος για τις μικρότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, στο κρίσιμο σημείο το ιξώδες κορεσμένου υγρού και ατμού εξισώνεται.



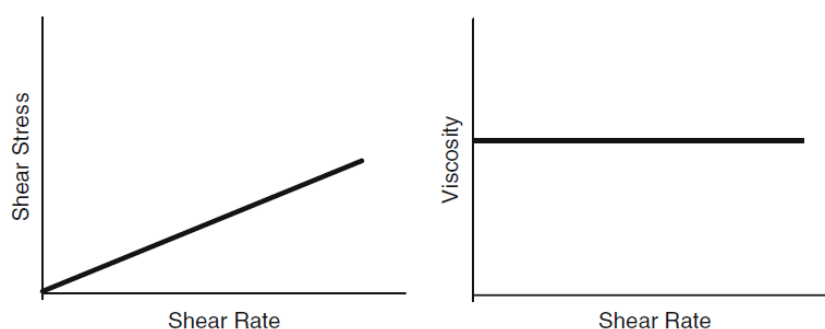
Διάγραμμα 2.1 Εξάρτηση δυναμικού ιξώδους κορεσμένου υγρού και ατμού βενζολίου από τη θερμοκρασία

Η διαφορετική αυτή επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες των υγρών και των αερίων μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη η μοριακή φύση του ρευστού. Η αντίσταση των ρευστών σε διάτμηση εξαρτάται από τις διαμοριακές δυνάμεις και από την ταχύτητα μεταφοράς μοριακής ορμής από μια περιοχή του ρευστού σε μία άλλη. Στα υγρά, οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες αποστάσεις στα αέρια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι δυνάμεις συνοχής στα υγρά να είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες δυνάμεις στα αέρια και τους ατμούς. Έτσι, στα υγρά η αντίσταση σε διάτμηση οφείλεται κυρίως στις δυνάμεις συνοχής ενώ στα αέρια στην ταχύτητα μεταφοράς μοριακής ορμής. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι δυνάμεις συνοχής μειώνονται ενώ η ταχύτητα κίνησης των μορίων αυξάνεται, γεγονός που δικαιολογεί και τη διαφορετική επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες των υγρών και των αερίων.

Όλα εκείνα τα ρευστά που υπακούουν στο νόμο ιξώδους του Νεύτωνα ονομάζονται Νευτωνικά, ενώ τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως μη Νευτωνικά ρευστά.

2.2. Νευτωνικά Ρευστά

Νευτωνικά ονομάζονται τα ρευστά εκείνα στα οποία η εξάρτηση της ιξώδους τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού είναι γραμμική, υπακούουν δηλαδή στο νόμο ιξώδους του Νεύτωνα, από όπου και πήραν την ονομασία τους. Γενικά, νευτωνική συμπεριφορά εμφανίζουν τα αέρια, τα περισσότερα συνήθη υγρά και τα διαλύματα ουσιών μικρού μοριακού βάρους. Τα πιο κοινά νευτωνικά ρευστά είναι ο αέρας και το νερό. Το χαρακτηριστικό των νευτωνικών ρευστών είναι ότι το ιξώδες αποτελεί για αυτά πραγματική ιδιότητα, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη μοριακή φύση και τη κατάσταση (πίεση και θερμοκρασία) στην οποία βρίσκεται το ρευστό. Η καμπύλη που παριστάνει την εξάρτηση της διατμητικής τάσης από το ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης ονομάζεται καμπύλη ροής και παρακάτω φαίνεται η μορφή της για νευτωνικό ρευστό(διάγραμμα 2.2).



Διάγραμμα 2.2. Καμπύλη ροής νευτωνικού ρευστού(αριστερά) και σχέση ιξώδους-ρυθμού γωνιακής παραμόρφωσης για νευτωνικό ρευστό(δεξιά) [85]

2.3. Μη Νευτωνικά Ρευστά

Μη νευτωνικά ρευστά ονομάζονται τα ρευστά εκείνα στα οποία η εξάρτηση της ιξώδους τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού είναι μη γραμμική, η καμπύλη ροής δηλαδή παύει να είναι ευθεία γραμμή, όπως στην περίπτωση των νευτωνικών ρευστών. Έτσι, η κλίση της καμπύλης εξαρτάται, εκτός από τη θερμοκρασία και την πίεση, και από το ρυθμό διάτμησης του ρευστού. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως το ιξώδες ως έννοια δεν έχει νόημα στα μη νευτωνικά ρευστά, παρά μόνο στην περίπτωση που αυτό συνδέεται με συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης. Για αυτό, όταν αναφερόμαστε σε μη νευτωνικά ρευστά, χρησιμοποιούμε τον όρο του *φαινόμενου ιξώδους*, το οποίο ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης, τ , προς τον αντίστοιχο ρυθμό διάτμησης, $\dot{\gamma}$, του ρευστού: $\mu_{\varphi} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$.

Οι περιπτώσεις εφαρμογών που συναντώνται τα μη νευτωνικά ρευστά δεν είναι λίγες, αφού στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και πλαστικών η πλειονότητα των ρευστών που χρησιμοποιούνται είναι μη νευτωνικά.

Με βάση τη ρεολογική τους συμπεριφορά, τα μη νευτωνικά ρευστά χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου, ρευστά στα οποία ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού εξαρτάται μόνο από τη διατμητική τάση
- Με νευτωνικά ρευστά εξαρτώμερα από το χρόνο, ρευστά στα οποία εκτός από το μέγεθος της διατμητικής τάσης, η ρεολογική τους συμπεριφορά εξαρτάται και από την κατάσταση τους σε προηγούμενους χρόνους.

2.3.1. Μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου

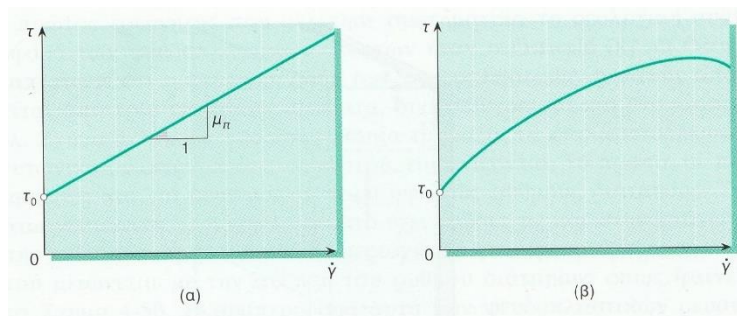
Η ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών της κατηγορίας αυτής περιγράφεται από μια συναρτησιακή σχέση της μορφής: $\dot{\gamma} = f(\tau)$. Η σχέση αυτή δηλώνει ότι ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας εξαρτάται μόνο από τη διατμητική τάση που ασκείται στο ρευστό. Ανάλογα με την αναλυτική μορφή της παραπάνω εξίσωσης, τα μη νευτωνικά ρευστά τα ανεξάρτητα του χρόνου χωρίζονται σε *πλαστικά*, *ψευδοπλαστικά* και *διασταλτικά*.

2.3.1.1. Πλαστικά Ρευστά

Πλαστικά ρευστά (ή πλαστικά Bingham) ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά τα οποία ρέουν μόνον όταν η εφαρμοζόμενη σε αυτά διατμητική τάση υπερβεί μια ορισμένη τιμή, τ_0 , η οποία ονομάζεται *τάση ροής* του ρευστού. Η οριακή τιμή τ_0 εξαρτάται από τη φύση του πλαστικού ρευστού. Όταν η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση υπερβεί την τιμή τ_0 το πλαστικό Bingham αρχίζει να ρέει, συμπεριφερόμενο σα νευτωνικό ρευστό το οποίο υφίσταται την επίδραση της διατμητικής τάσης $\tau - \tau_0$ δηλαδή: $\tau - \tau_0 = \mu_{\pi} \dot{\gamma}$, όταν $\tau > \tau_0$, όπου ο συντελεστής μ_{π} ονομάζεται *πλαστικό ιξώδες* (ή συντελεστής ακαμψίας) του πλαστικού ρευστού. Η καμπύλη ροής των πλαστικών ρευστών είναι ευθεία γραμμή και, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.3, τέμνει τον άξονα των τάσεων στο σημείο $(0, \tau_0)$. Η κλίση της γραμμής αυτής είναι ίση με το πλαστικό ιξώδες του ρευστού. Όμως, πρέπει να έχουμε υπόψη μας ότι το

Ιξώδες δεν αποτελεί πραγματική ιδιότητα του ρευστού. Πειραματικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι το πλαστικό ιξώδες των ρευστών Bingham δεν παραμένει σταθερό όταν ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού μεταβάλλεται σημαντικά (διάγραμμα 2.3β). Επομένως, η παραπάνω εξίσωση είναι η υλική σχέση των ιδανικών πλαστικών ρευστών. Στην πράξη, η εξίσωση αυτή δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα περισσότερα ρευστά της κατηγορίας αυτής.

Όταν η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση είναι μικρότερη ή ίση με την τάση ροής, το πλαστικό ρευστό αντιδρά με στατική παραμόρφωση συμπεριφερόμενο σαν στερεό σώμα.



Διάγραμμα 2.3. Καμπύλη ροής (α) ιδανικού και (β) πραγματικού πλαστικού ρευστού, όπου τ_0 η τάση ροής και μ_{π} το πλαστικό ιξώδες

Στην κατηγορία των πλαστικών ρευστών ανήκουν οι οδοντόπαστες, το μέλι, η μαγιονέζα, οι ζελατίνες, η ιλύς γεωτρήσεων. κ.ά.

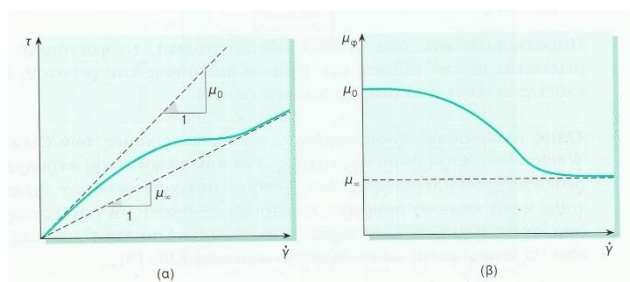
Μια, πιθανή, ερμηνεία της ρεολογικής συμπεριφοράς των πλαστικών ρευστών είναι η εξής: Σε κατάσταση ηρεμίας, τα πλαστικά ρευστά έχουν κάποια τριδιάστατη ελαστική δομή. Η δομή αυτή αντέχει όταν το ρευστό υφίσταται την επίδραση μικρών διατμητικών τάσεων, αλλά καταρρέει όταν οι τάσεις αυτές υπερβούν μια ορισμένη τιμή (την τ_0). Μετά την άρση της διατμητικής τάσης που προκάλεσε την παραμόρφωση ή την πλήρη κατάρρευση της δομής του πλαστικού ρευστού, η τελευταία επανέρχεται βαθμιαία στην αρχική της μορφή.

2.3.1.2. Ψευδοπλαστικά Ρευστά

Ψευδοπλαστικά ρευστά (shear thinning) ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες των οποίων μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η τάση ροής των ρευστών αυτών είναι μηδέν. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως «ψευδοπλαστικά» ρευστά προς διάκριση από τα πραγματικά πλαστικά ρευστά, η τάση ροής των οποίων είναι διάφορη του μηδενός ($\tau_0 \neq 0$). Τα ψευδοπλαστικά ρευστά αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία μη νευτωνικών ρευστών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το αίμα, οι χυμοί φρούτων, οι φυσικές κόλλες, ο χαρτοπολτός, τα τήγματα πλαστικών, τα κολλοειδή διαλύματα, τα γαλακτώματα κ.ά.

Ο πρώτος ερευνητής που μελέτησε συστηματικά τη ρεολογική συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών ρευστών ήταν ο Ostwald, ο οποίος διαπίστωσε ότι η καμπύλη ροής των ψευδοπλαστικών ρευστών αποτελείται από τρία επιμέρους τμήματα, δύο ευθύγραμμα και ένα καμπύλο (διάγραμμα 2.4α). Τα δύο ευθύγραμμα τμήματα, τα οποία υποδηλώνουν νευτωνική συμπεριφορά του ρευστού, εμφανίζονται, το πρώτο, σε πολύ χαμηλούς και, το

δεύτερο, σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης. Στην κάτω νευτωνική περιοχή το ρευστό έχει ιξώδες μ_0 και στην επάνω μ_∞ . Στην ενδιάμεση (μη νευτωνική) περιοχή, το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.4β. Η συμπεριφορά αυτή των ψευδοπλαστικών ρευστών βρίσκει σημαντική πρακτική εφαρμογή. Για παράδειγμα, στα λιπαντικά δίνεται η ιδιότητα της ψευδοπλαστικότητας με προσθήκη οργανικών ουσιών πολύ μεγάλης μοριακής μάζας (τα μόρια των ουσιών αυτών αποτελούνται από 10^3 έως 10^6 άτομα). Με τον τρόπο αυτό, το λιπαντικό στην περιοχή λίπανσης εδράνων, όπου ο ρυθμός διάτμησης είναι αρκετά υψηλός, προβάλλει μικρή αντίσταση στην περιστροφή των αξόνων, ενώ στις φλάντζες και σε άλλες συναρμογές μηχανικών εξαρτημάτων, όπου ο ρυθμός διάτμησης έχει μικρή τιμή, το λιπαντικό γίνεται παχύρευστο ώστε να αποφεύγεται η διαρροή του.



Διάγραμμα 2.4. Καμπύλη ροής (α) και (β) εξάρτηση του φαινόμένου ιξώδους ψευδοπλαστικού ρευστού από το ρυθμό διάτμησης του

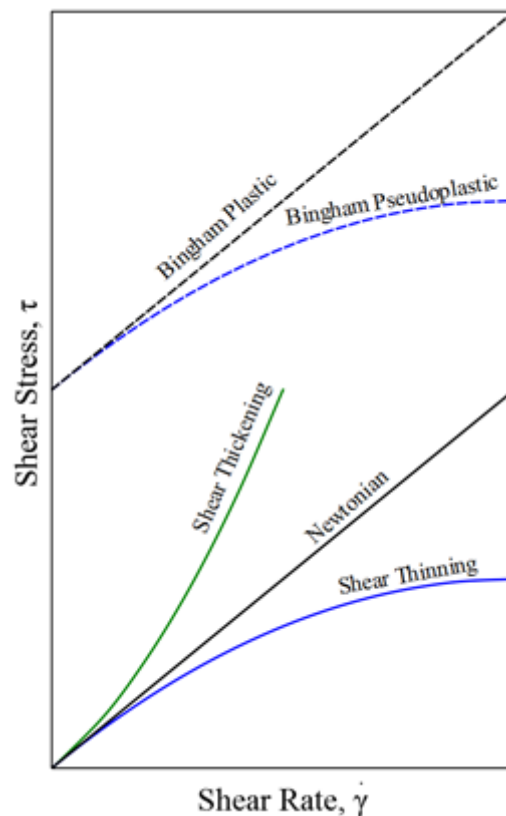
Η περιγραφείσα μορφή τα καμπύλης ροής των ψευδοπλαστικών ρευστών δυσκολεύει σημαντικά τη μαθηματική περιγραφή της. Για την περιγραφή της ρεολογικής συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών ρευστών, ο Ostwald πρότεινε την εμπειρική σχέση: $\tau = k\dot{\gamma}^n$, όπου τα μεγέθη k και n είναι σταθερές και η τιμή τους εξαρτάται από τη φύση του ρευστού. Η σχέση αυτή ονομάστηκε *εκθετικός νόμος των Ostwald-de Waele* και δίνει καλές προσεγγίσεις για ρυθμούς διάτμησης μεταξύ $1-30 \text{ s}^{-1}$. Ο συντελεστής k ονομάζεται δείκτης συνοχής ή ρεολογική σταθερά του ρευστού και αποτελεί μέτρο ευστάθειας του ψευδοπλαστικού ρευστού. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη k τόσο πιο ιξώδες είναι το ρευστό. Ο δείκτης συνοχής των νευτωνικών ρευστών είναι ίσος με το ιξώδες τους, δηλαδή $k=\mu$. Ο εκθέτης n είναι αδιάστατο μέγεθος και ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς του ρευστού. Ο δείκτης n λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Για την περίπτωση των νευτωνικών ρευστών ο δείκτης λαμβάνει την τιμή της μονάδας. Όσο μεγαλύτερη η απόκλιση από την μονάδα, τόσο πιο έντονη είναι η μη νευτωνική συμπεριφορά του ρευστού.

Το φαινόμενο ιξώδες των ψευδοπλαστικών ρευστών υπολογίζεται από την εξίσωση: $\mu_\varphi = k\dot{\gamma}^{n-1}$. Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι, στα ψευδοπλαστικά ρευστά, το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης αφού ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς n είναι μικρότερος της μονάδας.

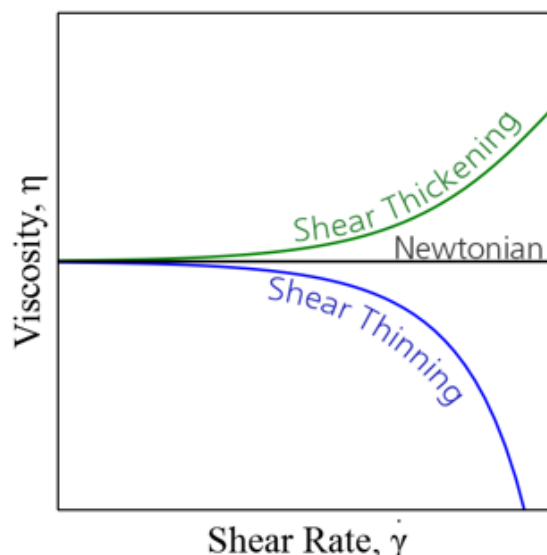
Σχετικά με την φυσική ερμηνεία των ψευδοπλαστικών ρευστών, μια πιθανή εξήγηση είναι η εξής: Τα ψευδοπλαστικά ρευστά αποτελούνται από αιωρούμενα ασύμμετρα σωματίδια, όπως επιμήκη μεγαλομόρια οργανικών ενώσεων. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, οι αλυσίδες των μορίων του ρευστού είναι πλεγμένες μεταξύ τους. Με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, οι αλυσίδες αυτές τείνουν να προσανατολιστούν κατά την διεύθυνση της ροής, γεγονός το οποίο συμβάλλει στη μείωση του φαινόμένου ιξώδους του ρευστού. Σε πού μεγάλους ρυθμούς διάτμησης, ο προσανατολισμός των αλυσίδων των μορίων είναι πλήρης, οπότε το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού λαμβάνει τη μικρότερη δυνατή τιμή του (ίση με μ_∞).

Έτσι, η «λίπανση» της κίνησης των στερεών σωματιδίων είναι ανεπαρκής, γεγονός που συνεπάγεται αύξηση του φαινόμενου ιξώδους του ρευστού. Όμως, ορισμένα ρευστά, όπως π.χ., οι αμυλούχες κόλλες, εμφανίζουν αύξηση του ιξώδους με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, χωρίς η αύξηση αυτή να συνοδεύεται από διόγκωση του υλικού. Παρ' όλα αυτά ο όρος «διασταλτικά ρευστά» εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα.

Στο διάγραμμα 2.6 φαίνονται συγκεντρωμένες οι καμπύλες των μη νευτωνικών ρευστών που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθώς και η καμπύλη νευτωνικού ρευστού ενώ στο διάγραμμα 2.7 φαίνεται η μεταβολή του ιξώδους σε σχέση με τον ρυθμό διάτμησης. [86]



Διάγραμμα 2.6. Καμπύλες ροής για ιδανικό πλαστικό Bingham(μαύρη διακεκομμένη), πραγματικό πλαστικό Bingham(μαύρη διακεκομμένη), ψευδοπλαστικό(μπλε), διασταλτικό(πράσινη) και νευτωνικό ρευστό(μαύρη)



Διάγραμμα 2.7. Μεταβολή του ιξώδους με τον ρυθμό διάτμησης για νευτωνικά(μαύρη), ψευδοπλαστικά(μπλε) και διασταλτικά(πράσινη) ρευστά

2.3.2. Μη νευτωνικά ρευστά εξαρτώμενα από το χρόνο

Η ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών της κατηγορίας αυτής περιγράφεται από μια συναρτησιακή σχέση της μορφής: $\tau = f(\dot{\gamma}, t)$.

Η σχέση αυτή δηλώνει ότι η διατμητική τάση που αναπτύσσεται σε ένα ρευστό εξαρτάται όχι μόνον από τον τοπικό ρυθμό διάτμησης, αλλά και από τη διάρκεια της διάτμησης του ρευστού. Έτσι, το φαινόμενο ιξώδες ενός τέτοιου ρευστού μεταβάλλεται με το χρόνο ακόμα και αν η διάτμηση του γίνεται με σταθερό ρυθμό. Ανάλογα με το είδος της μεταβολής αυτής, τα ρευστά χαρακτηρίζονται είτε ως θιξοτροπικά είτε ως ρεοπηκτικά.

2.3.2.1. Θιξοτροπικά Ρευστά

Θιξοτροπικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες των οποίων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου όταν υφίστανται διάτμηση με σταθερό ρυθμό (σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας). Η περίεργη αυτή συμπεριφορά των θιξοτροπικών ρευστών βρίσκει σημαντική εφαρμογή στη βιομηχανία πλαστικών, χρωμάτων και τροφίμων. Για παράδειγμα, ένα καλό χρώμα βαφής της επιφάνειας στερεών πρέπει να είναι θιξοτροπικό, ώστε όταν είναι στο κουτί του να είναι πολύ ιξώδες για να μη διαχωρίζεται (καθιζάνει) η χρωστική ουσία από το διαλυτικό μέσο, όταν ανακατεύεται να γίνεται λεπτόρευστο για να απλώνεται εύκολα στην επιφάνεια κατά το βάψιμο και αμέσως μετά τη χρησιμοποίησή του να ξαναγίνεται παχύρευστο για να συγκρατείται πάνω στη βαμμένη επιφάνεια, ώστε το βάψιμό της να παραμένει ομοιόμορφο.

Μια, πιθανή, ερμηνεία της ρεολογικής συμπεριφοράς των θιξοτροπικών ρευστών είναι η εξής: Σε κατάσταση ηρεμίας, τα θιξοτροπικά ρευστά έχουν μια ορισμένη ελαστική δομή η οποία χαρακτηρίζεται από κάποιο βαθμό ακαμψίας. Όταν ένα θιξοτροπικό ρευστό υποβάλλεται σε συνεχή διάτμηση, με σταθερό ρυθμό, η δομή του αρχίζει να καταστρέφεται, με αποτέλεσμα το ρευστό να γίνεται λιγότερο ιξώδες. Η καταστροφή αυτή οφείλεται στη μηχανική λύση των δεσμών που συνδέουν τις δομικές μονάδες του ρευστού. Ο ρυθμός καταστροφής της δομής του ρευστού εξαρτάται από τον αριθμό των παρόντων δεσμών οι οποίοι, κάθε στιγμή, προσφέρονται για μηχανική διάσπαση. Ο αριθμός αυτός μειώνεται με

την πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του ιξώδους του ρευστού. Όμως, παράλληλα με τη λύση, αρχίζει και ο επανασχηματισμός δεσμών από τις ελεύθερες δομικές μονάδες του ρευστού. Ο ρυθμός αποκατάστασης της δομής αυξάνεται με τον χρόνο, λόγω της αύξησης των ελεύθερων δομικών μονάδων (που προέρχονται από την καταστροφή της δομής). Τελικά, σε κάποια στιγμή, ο ρυθμός καταστροφής και ο ρυθμός αποκατάστασης της δομής του ρευστού γίνονται ίσοι, οπότε αποκαθίσταται μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Από τη στιγμή εκείνη και μετά, το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού παραμένει σταθερό. Η αρχική δομή των θιζοτροπικών ρευστών επανέρχεται, όταν αφεθούν να ηρεμήσουν, δηλαδή η θιζοτροπία είναι αντιστρεπτό φαινόμενο.

2.3.2.2. Ρεοπηκτικά Ρευστά

Ρεοπηκτικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά τα οποία, αντίθετα προς τα θιζοτροπικά, παρουσιάζουν αύξηση του φαινομένου ιξώδους των με το χρόνο όταν υφίστανται διάτμηση με σταθερό ρυθμό (σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης). Τα ρεοπηκτικά ρευστά έχουν σπάνιες εφαρμογές. Ρεοπηκτική συμπεριφορά εμφανίζουν τα αραιά υδατικά διαλύματα του πεντοξειδίου του βαναδίου, τα πυκνά διαλύματα ένυδρου γύψου και ο μπεντονίτης.

Η διάτμηση των ρεοπηκτικών ρευστών φαίνεται ότι ευνοεί το σχηματισμό δομών μεγαλύτερης ακαμψίας, με αποτέλεσμα τα ρευστά αυτά να γίνονται πιο παχύρρευστα ή, ακόμα, και να στερεοποιούνται. Συνήθως, η αύξηση του φαινομένου ιξώδους συνεχίζεται μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται (πιθανόν, λόγω κατάρρευσης της δομής του ρευστού). Η δομή των ρεοπηκτικών ρευστών αποκαθίσταται όταν αφεθούν σε ηρεμία για κάποιο χρονικό διάστημα. Δηλαδή, η ρεοπηξία είναι αντιστρεπτό φαινόμενο. [87]

2.4. Μέθοδοι μέτρησης

2.4.1. Εισαγωγή

Το ιξώδες ενός ρευστού υπολογίζεται με την χρήση κάποιου ιξωδόμετρου. Διάφορες είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του ιξώδους ενός ρευστού. Συνήθως βασίζονται σε κάποιο από τα παρακάτω φαινόμενα:

- Μια κινούμενη επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με το ρευστό
- Ένα κινούμενο αντικείμενο που κινείται μέσα στο ρευστό
- Ένα ρευστό που ρέει μέσω ενός συστατικού αντίστασης

Τα τρία παραπάνω φαινόμενα χρησιμοποιούν οι τρεις συνηθέστερη τύποι ιξωδόμετρων, τα οποία είναι το περιστροφικό ιξωδόμετρο, ιξωδόμετρο πτώσης σφαίρας και το τριχοειδές ιξωδόμετρο. [88]

2.4.2. Ιξωδόμετρο σφαίρας (falling-ball viscometer)

Το ιξωδόμετρο σφαίρας χρησιμοποιείται για την μέτρηση του δυναμικού ιξώδους νευτωνικών υγρών και αερίων. Η σφαίρα ολισθαίνει εντός ενός κεκλιμένου κυλινδρικού σωλήνα γεμάτο με το υγρό που πρόκειται να ελεγχθεί. Το ιξώδες μετριέται σε mPa s και υπολογίζεται απ' ευθείας από το χρόνο που η σφαίρα χρειάζεται για να διανύσει μια ορισμένη απόσταση μέσα από το υγρό στο σωλήνα μέτρησης. Ο σωλήνας μπορεί στην συνέχεια να αναποδογυρίσει έτσι ώστε να μετρηθεί εκ νέου ο χρόνος της πτώσης. [89]

Παρότι τα ιξωδόμετρα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται ευρέως και αναφέρονται στα διεθνή πρότυπα, συνήθως προτιμάται η χρήση άλλου τύπου οργάνου. Για παράδειγμα, είναι δύσκολο να υπολογιστεί τότε η ταχύτητα της σφαίρας φτάνει την επιθυμητή οριακή τιμή, ενώ η σφαίρα κυλάει, εκτός της πτώσης της, λόγω της κλίσης του σωλήνα.



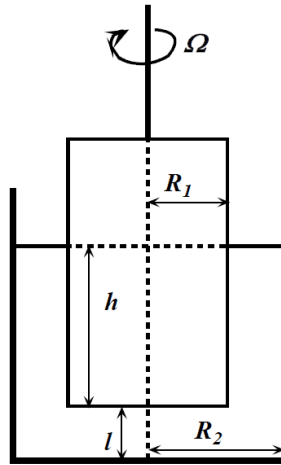
Εικόνα 2.1. Ιξωδόμετρο σφαίρας της εταιρίας ATAS educational [90]

Περιστροφικό ιξωδόμετρο (rotational viscometer)

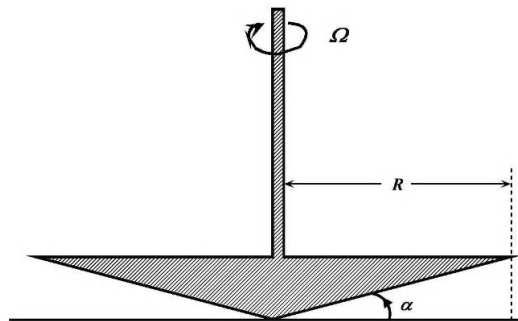
Η αρχή λειτουργίας των περιστροφικών ιξωδόμετρων έγκειται στον υπολογισμό του ρυθμού περιστροφής ενός στερεού αντικειμένου μέσα σε ένα ιξώδες ρευστό υπό την επίδραση γνωστής δύναμης ή ροπής, ώστε το αντικείμενο να περιστρέφεται με συγκεκριμένη γωνιακή ταχύτητα. Η χρήση τους ενδείκνυται τόσο για νευτωνικά όσο και για μη νευτωνικά ρευστα, ενώ τα πλεονεκτήματα που προσφέρουν είναι αρκετά. Κάποια από αυτά είναι η δυνατότητα μέτρησης σε μόνιμη κατάσταση (steady state), πολλαπλές μετρήσεις με τη χρήση του ίδιου δείγματος και σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ ο εφαρμοζόμενος κάθε φορά ρυθμός διάτμησης παραμένει αμετάβλητος καθόλη τη διάρκεια της μέτρησης. [91]

Υπάρχουν διάφορα περιστροφικά ιξωδόμετρα στο εμπόριο, που ανάλογα με το σχεδιασμό τους χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

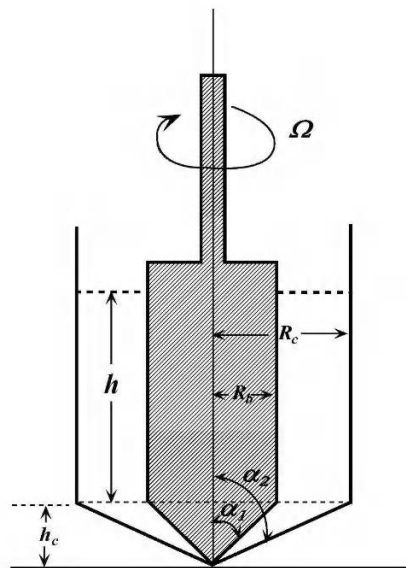
- Ομοαξονικού κυλίνδρου (Coaxial-Cylinder Viscometer) (εικόνα 2.2)
- Κώνου-πλάκας (Cone and Plate Viscometer) (εικόνα 2.3)
- Κωνοκυλίνδρου (Coni-Cylinder Viscometer) (εικόνα 2.4)
- Παράλληλων περιστρεφόμενων δίσκων (Rotating/parallel disk viscometer-Mooney Viscometer) (εικόνα 2.5)



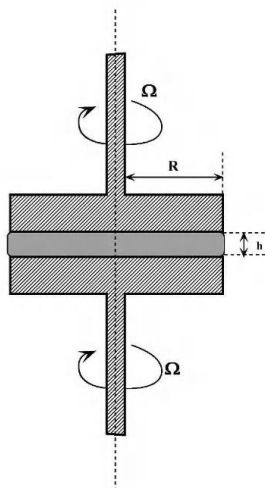
Εικόνα 2.2. Βασική δομή ιξωδόμετρου ομοαξωνικών κυλίνδρων



Εικόνα 2.3. Δομή ιξωδόμετρου κώνου-πλάκας



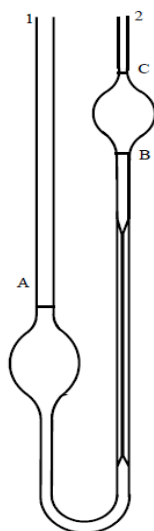
Εικόνα 2.4. Δομή ιξωδόμετρου κωνοκυλίνδρου



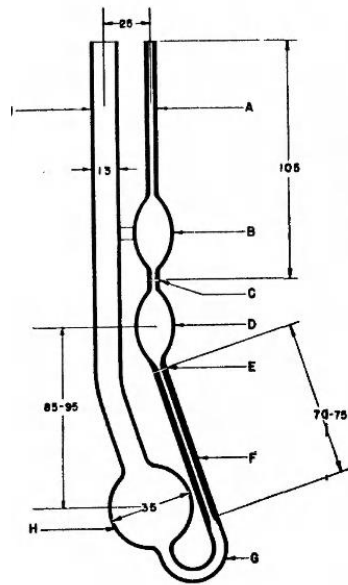
Εικόνα 2.5. Σχηματική απεικόνιση ιξωδόμετρου παράλληλων δίσκων

2.4.3. Τριχοειδές ιξωδόμετρο

Τα ιξωδόμετρα αυτής της κατηγορίας είναι απλά και φθηνά. Κατασκευάζονται από γυαλί και έχουν σχήμα U, με δυο βολβούς και ένα τριχοειδή σωλήνα, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6. Το πρώτο ιξωδόμετρο αυτού του τύπου σχεδιάστηκε από τον Γερμανό χημικό Wilhelm Ostwald, το όνομα του οποίου φέρει (Ostwald viscometer). Ωστόσο, πλέον χρησιμοποιείται η παραλλαγή των Cannon-Fenske (εικόνα 2.7), οι οποίοι μετακίνησαν τους βολβούς ώστε να είναι ομοαξονικοί, βελτιώνοντας έτσι δραματικά την ακρίβεια του οργάνου [91]. Το ιξωδόμετρο τοποθετείται σε υδατικό λουτρό, ώστε να ρυθμιστεί η επιθυμητή θερμοκρασία μέτρησης. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός πως υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες του ρευστού, αφού βασική κινητήρια δύναμη αποτελεί η βαρύτητα και, άρα, είναι απαραίτητο είτε να είναι γνωστή η πυκνότητα του προς μέτρηση ρευστού ή να μετρηθεί εξ αρχής [88].



Εικόνα 2.6. Ιξωδόμετρο Ostwald [91]



Εικόνα 2.7. Ιξωδόμετρο Cannon-Fenske [91]

2.4.4. Ιξωδόμετρα ταλάντωσης

Τα ιξωδόμετρα αυτού του τύπου έχουν αρκετά πλεονεκτήματα και χρησιμοποιούνται κατά κόρων στη βιομηχανία, όπου με τη χρήση φορητών ιξωδομέτρων αυτού του τύπου, μπορεί να πραγματοποιηθεί επιτόπια μέτρηση του ιξώδους. Το ιξωδόμετρο ταλάντωσης έχει τη δυνατότητα υπολογισμού του ιξώδους με πολύ μικρό δείγμα μέτρησης, υψηλή ευαισθησία, συνεχείς αναγνώσεις, μεγάλο εύρος τιμών και ευκολία στον καθαρισμό.

Η λειτουργία του ιξωδόμετρου ταλάντωσης βασίζεται στον υπολογισμό της απόσβεσης της ταλάντωσης ενός ηλεκτρομηχανικού συντονιστή, βυθισμένου μέσα στο προς μέτρηση ρευστό. Η απόσβεση του συντονιστή μπορεί να μετρηθεί με κάποια από τις παρακάτω μεθόδους:

- Υπολογίζεται η ενέργεια που απαιτείται ώστε το εύρος της ταλάντωσης του συντονιστή να παραμένει σταθερό. Η ενέργεια αυτή είναι ανάλογη του ιξώδους και, έτσι, όσο πιο ιξώδες το ρευστό, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για τη διατήρηση του πλάτους της ταλάντωσης.
- Η δόνηση του συντονιστή σταματάει και υπολογίζεται ο χρόνος μέχρι την πλήρη ακινητοποίηση του. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του ρευστού, τόσο γρηγορότερα έρχεται η απόσβεση της δόνησης.
- Υπολογίζεται η συχνότητα της διαφοράς φάσης μεταξύ του μήκους κύματος της διέγερσης και της απόκρισης του συντονιστή. Όσο μεγαλύτερο το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη η διαφορά φάσης για μία συγκεκριμένη αλλαγή. [91]

2.5. Ιξώδες Ιοντικών υγρών

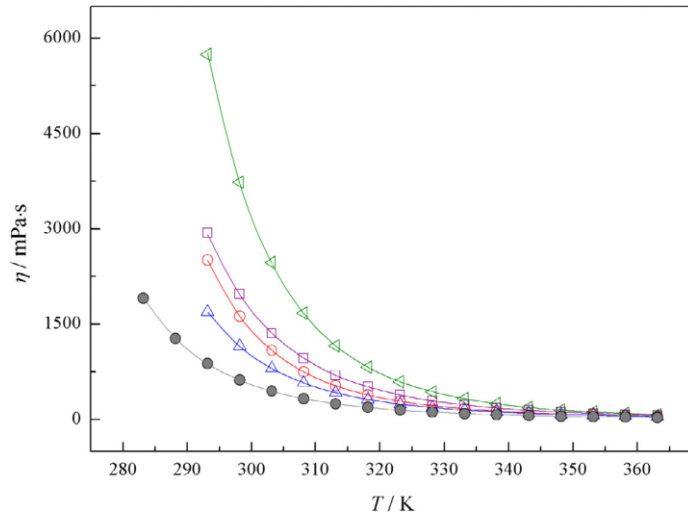
2.5.1. Εισαγωγή

Γενικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερο ιξώδες σε σχέση με τους κλασσικούς οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται, συνήθως δύο με τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερο. [92] Προφανώς, αυτή τους η ιδιότητα προκαλεί διάφορα προβλήματα στην χημική επεξεργασία, όπως η δυσκολία στον χειρισμό (διάχυση, απόχυση, διήθηση), η υψηλή απαίτηση ενέργειας, μειωμένος ρυθμός μεταφοράς μάζας και ενέργειας σε αντιδράσεις και διαδικασίες διαχωρισμού. Ωστόσο, υπάρχουν άλλες εφαρμογές που τα ιξώδη ιοντικά υγρά προτιμώνται, όπως στην στατική φάση αέριας χρωματογραφίας [93] ενώ απαιτείται ένα εύρος ιξώδους σε ιοντικά υγρά κατά τη χρήση τους ως λιπαντικά. [94] Έτσι, κρίνεται αναγκαία η σύνθεση ιοντικών υγρών με συγκεκριμένο ιξώδες ενώ πέρα από τον πειραματικό υπολογισμό του ιξώδους, είναι απαραίτητο να κατανοηθεί πλήρως η σχέση που υπάρχει ανάμεσα σε αυτό και την δομή των ιοντικών υγρών, ώστε κάθε φορά να σχεδιάζεται ένα υγρό με την επιθυμητή τιμή ιξώδους.

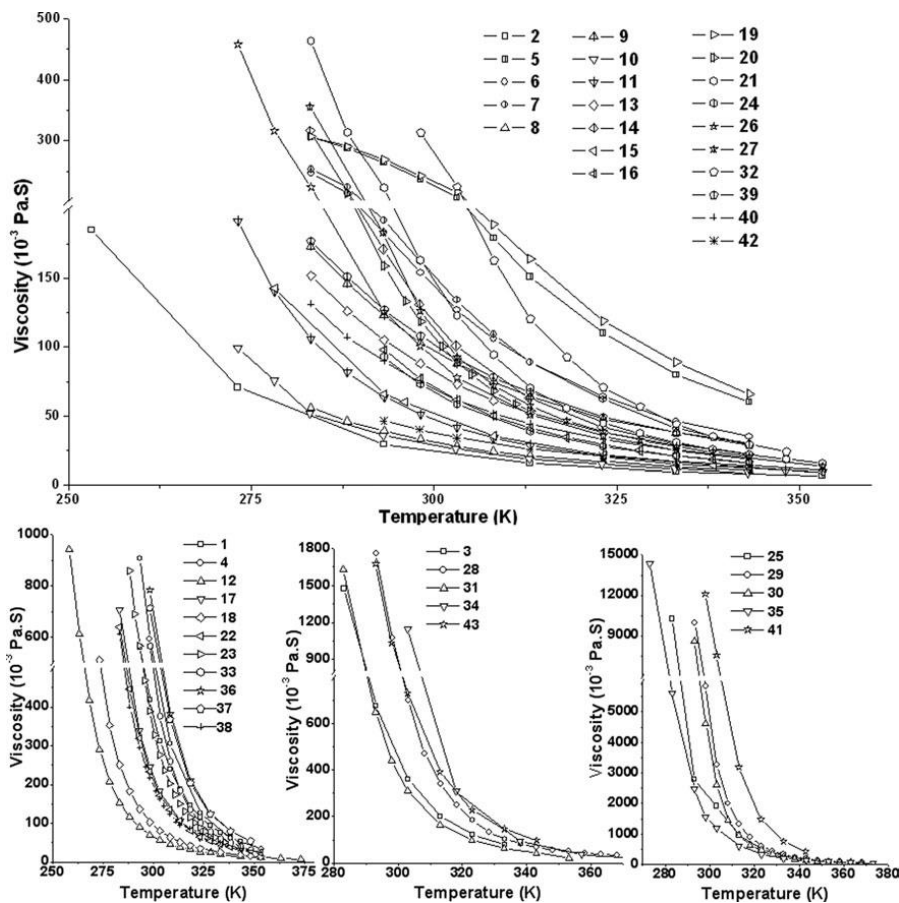
2.5.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το ιξώδες των υγρών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τα ιοντικά υγρά, ειδικά, η μείωση αυτή είναι ιδιαίτερα απότομη σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες των 300K ενώ όσο πιο ιξώδες είναι το ιοντικό υγρό, τόσο πιο απότομη είναι και η μείωση του ιξώδους του με τη θερμοκρασία. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το ιξώδες τείνει να προσεγγίσει ασυμπτωτικά μια χαμηλή τιμή. [95] Αυτή η μείωση του ιξώδους σε μεγάλες θερμοκρασίες οφείλεται στην μείωση της έντασης των διαμοριακών δυνάμεων. Οι τάσεις αυτές φαίνονται για κάποια ιοντικά υγρά στο διάγραμμα 2.8-2.9.

Πολλά είναι τα μοντέλα που έχουν προταθεί για την πρόβλεψη του ιξώδους των ιοντικών υγρών. Ίσως η πιο γνωστή σχέση από όλες είναι η Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) [96], η οποία γράφεται ως $\mu(T) = A * \exp(\frac{B}{T-T_0})$, όπου n το δυναμικό ιξώδες, T η θερμοκρασία και A, B, C σταθερές, διαφορετικές για κάθε ρευστό. Η VFT απορρέει από την εξίσωση του Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$. Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται αρκετά στον τομέα της μηχανικής. [91] Η σχέση Daubert-Danner χρησιμοποιείται επίσης συχνά, η μαθηματική έκφραση της οποίας είναι $\ln(\eta) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E$ όπου n το δυναμικό ιξώδες, T η θερμοκρασία σε K και A, B, C, D, E σταθερές διαφορετικές για κάθε ιοντικό υγρό [97].



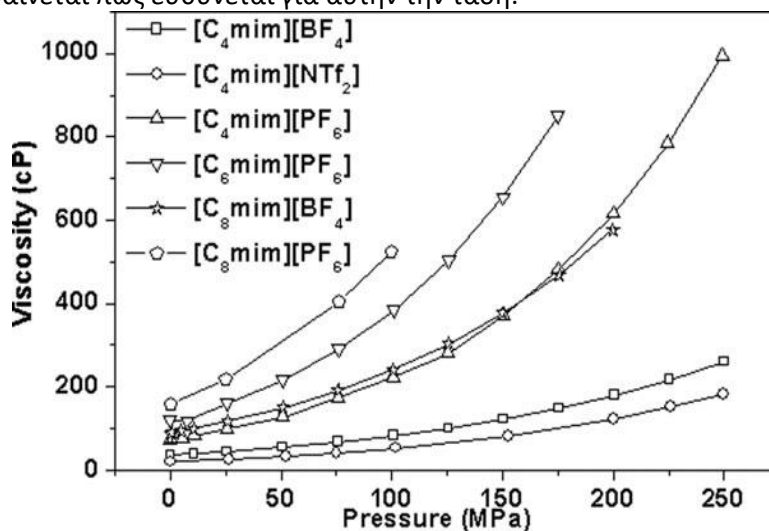
Διάγραμμα 2.8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους ιοντικών υγρών με λιπαρά οξέα ως κατιόντα. tetraoctylammonium oleate, $[N_{8888}][C_{18:1}]$ (μπλε), tetrahexylammonium oleate, $[N_{6666}][C_{18:1}]$ (κόκκινο), methyltrioctylammonium oleate, $[N_{8881}][C_{18:1}]$ (μωβ), methyltrioctylammonium 4-ethyloctanoate, $[N_{8881}][^4C_2C_{8:0}]$ (πράσινο), trioctylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[N_{8881}][NTf_2]$ (γκρι) [98]



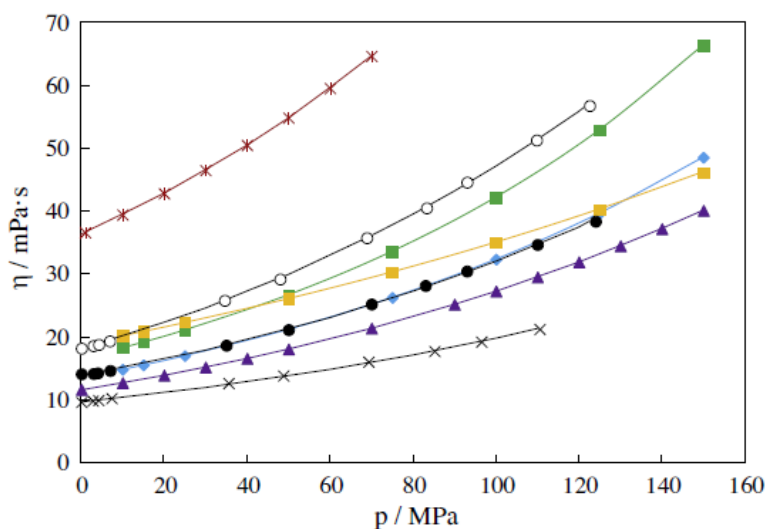
Διάγραμμα 2.9. Επίδραση θερμοκρασίας στο ιξώδες διαφόρων ιοντικών υγρών, όπου: 1 $[P_{666,14}][DCA]$, 2: $[S_{133}][DCA]$, 3 $[N_{1888}][NTf_2]$, 4 $[N_{4446}][NTf_2]$, 5: $[N_{111,30Cl}][TF_2N]$, 6: $[N_{111}](CH_2)_2OOCCH_3][NTf_2]$, 7: $[S_{11,CH_2COOC_2H_5}][NTf_2]$, 8: $[S_{222}][NTf_2]$, 9: $[S_{11,CH_2C}(tbond)CH][NTf_2]$, 10: $[C_2mim][NTf_2]$, 11: $[C_4mim][NTf_2]$, 12 $[C_6mim][NTf_2]$, 13: $[C_4C_1mim][NTf_2]$, 14: $[C_6C_1mim][NTf_2]$, 15: $[C_1(2o2)pyr][NTf_2]$, 16: $[C_4C_1pyr][NTf_2]$, 17 $[C_6^2C_2^2C_1^3C_1py][NTf_2]$, 18 $[C_4mim][BF_4]$, 19: $[C_4C_1mim][BF_4]$, 20: $[iC_4mim][BF_4]$, 21: $[C_4py][BF_4]$, 22 $[C_8py][BF_4]$, 23 $[C_4^2C_1py][BF_4]$, 24: $[C_1mim][C_1SO_4]$, 25 $[N_{1,13}](C_2OC_2OH)_2][C_1SO_4]$, 26: $[C_2mim][C_2SO_4]$, 27: $[C_2py][C_2SO_4]$, 28 $[C_2^2CNpy][C_2SO_4]$, 29 $[C_2^2CNpy][C_2SO_4]$, 30 $[C_2^2CNpy][C_2SO_4]$, 31 $[C_4mim][OAc]$, 32: $[N_{HHH},C_2OH][OAc]$, 33 $[N_{HHH},C_2OH)_2][OAc]$, 34 $[Co_3mim][Cl]$, 35 $[P_{666,14}][Cl]$, 36 $[P_{444},C_3NH_2][Ala]$, 37 $[P_{444},C_3NH_2][Gly]$, 38 $[C_4mim][PF_6]$, 39: $[C_4mim][SbF_6]$, 40: $[C_4mim][TFO]$, 41 $[N_{4444}][doc]$, 42: $[C_3C_1pyr][FSI]$, 43 $[C_4mim][C_5H_{11}O_2SO_4]$ [95]

2.5.3. Εξάρτηση από την πίεση

Γενικά, το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. Η τάση αυτή παρατηρείται, έτσι, και στα ιοντικά υγρά. Ωστόσο, για χαμηλές πιέσεις, η εξάρτηση από την πίεση είναι αρκετά μικρή και μόνο όταν η πίεση είναι πολύ μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής αρχίζει η εξάρτηση να γίνεται έντονη. Οι τάσεις αυτές αποτυπώνονται και στα διαγράμματα 2.10-2.11. Μάλιστα, στο διάγραμμα 10 παρατηρείται πως ο ρυθμός αύξησης του ιξώδους με την πίεση των $[C_4mim][PF_6]$, $[C_6mim][PF_6]$, $[C_8mim][BF_4]$, και $[C_8mim][PF_6]$ είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο των $[C_4mim][BF_4]$ and $[C_4mim][NTf_2]$, με το μεγαλύτερο μέγεθος του κατιόντος των πρώτων να φαίνεται πως ευθύνεται για αυτήν την τάση.



Διάγραμμα 2.10. Ιξώδες ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών συναρτήσει της πίεσης για $T=323K$ [95]

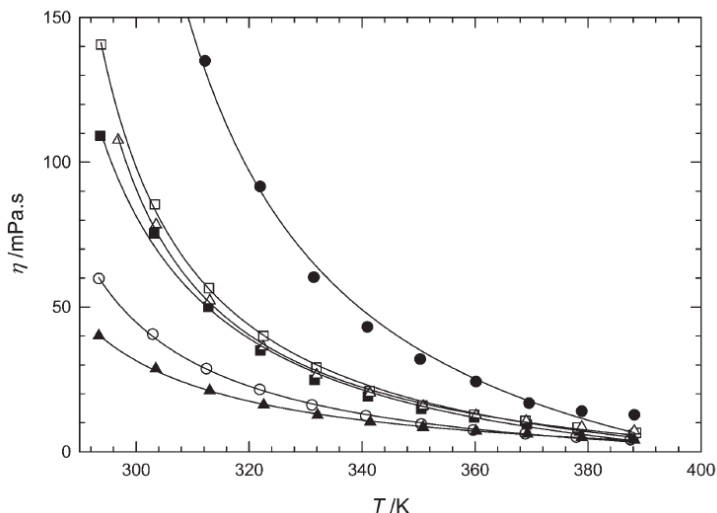


Διάγραμμα 2.11. Ιξώδες των $[C2C1Im][TOS]$ (κόκκινο), $[C10C1Im][NTf_2]$ (λευκό), $[C2C1Im][C2SO_4]$ (κίτρινο), $[C4C1Pyrri][NTf_2]$ (πράσινο), $[C10C2C1Pyrri][NTf_2]$ (μπλε), $[C6C1Im][NTf_2]$ (μαύρος κύκλος), $[C4C1Im][NTf_2]$ (μωβ), $[C2C1Im][NTf_2]$ (μαύρο x). [99]

2.5.4. Επίδραση της δομής

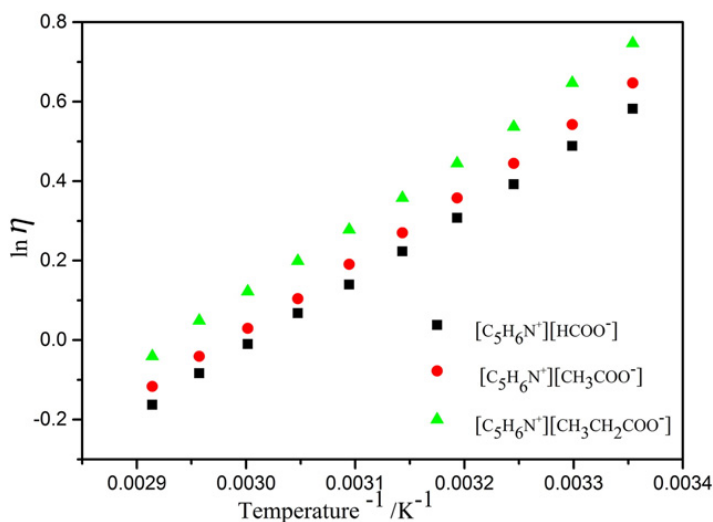
Πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του ιξώδους διαδραματίζει και η δομή του ιοντικού υγρού και των ιόντων από τα οποία αποτελείται. Οι Jacquemin et al. [100] βρήκαν πως υπό το ίδιο ανιόν, τα ιοντικά υγρά αλκυλαμμωνικής βάσης εμφανίζουν μεγαλύτερο ιξώδες από

τα ιμιδαζολικής βάσης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.12. Επιπλέον, αύξηση του μήκους της αλυσίδας που ενώνεται με τον ιμιδαζολικό δακτύλιο οδηγεί επίσης σε αύξηση του ιξώδους, με τους Bohnote et al [101] να αποδίδουν την αύξηση αυτή στην αύξηση των αλληλεπιδράσεων van der Waals, η οποία οφείλεται στο μεγαλύτερο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.



Διάγραμμα 2.12. Ιξώδες των Bmim+PF₆ (μαύρος κύκλος), Bmim+NTf₂ (λευκός κύκλος), Bmim+BF₄ (μαύρο τετράγωνο), N₄₁₁₁+NTf₂ (λευκό τετράγωνο), Emim+NTf₂ (μαύρο τρίγωνο), Emim+EtSO₄ (λευκό τρίγωνο)

Αύξηση του ιξώδους με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας των πυριδινικών ιοντικών υγρών παρατήρησαν οι Rashid et al, [102] που μελέτησαν τις ιδιότητες των φορμικού ([C₅H₆N⁺][HCOO⁻]), οξικού ([C₅H₆N⁺][CH₃COO⁻]) και προπιονικού ([C₅H₆N⁺][CH₃CH₂COO⁻]) πυριδινίου. Και αυτοί απέδωσαν την αύξηση του ιξώδους με την αλυσίδα στην αύξηση των δυνάμεων van der Waals. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους παρουσιάζονται στο διάγραμμα 2.13.



Διάγραμμα 2.13. Μεταβολή του ιξώδους των [C₅H₆N⁺][HCOO⁻], [C₅H₆N⁺][CH₃COO⁻] και [C₅H₆N⁺][CH₃CH₂COO⁻]

Οι Seki et al. [103] μελέτησαν κάποια ιοντικά υγρά, καταλήγοντας σε κάποια συμπεράσματα σχετικά με την εξάρτηση του ιξώδους των ιοντικών υγρών από τα ανιόντα και τα κατιόντα

που τα απαρτίζουν. Τα ιόντα των ιοντικών υγρών που μελετήθηκαν φαίνονται στον πίνακα 2.1. Για την μελέτη της επίδρασης του κατιόντος χρησιμοποιήσαν ως σταθερό ανιόν το $N(SO_2CF_3)_2$ και για την επίδραση του ανιόντος ως σταθερό κατιόν χρησιμοποιήθηκε το EMIm ενώ προσπάθησαν να δουν αν το μοριακό βάρος των ιόντων παίζει κάποιο ρόλο στη διαμόρφωση του ιξώδους.

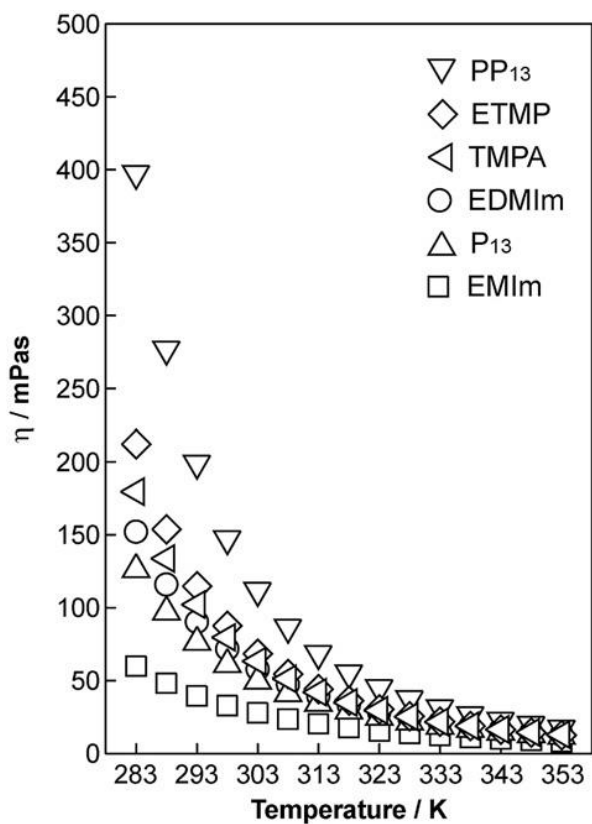
Πίνακας 2.1. Ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν από τους Seki et al για την παρασκευή των προς μελέτη ιοντικών υγρών.

Ανιόν	Μοριακό βάρος ανιόντος	Κατιόν	Μοριακό βάρος κατιόντος
(pentafluoroethanesulfonyl) amide ($N(SO_2C_2F_5)_2$)	380.16	1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIm)	111.17
bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ($N(SO_2CF_3)_2$)	280.15	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium (EDMIm)	125.2
bis(fluorosulfonyl) amide ($N(SO_2F)_2$)	180.13	N-methyl-N-propylpyrrolidinium (P_{13})	128.24
Trifluoromethanesulfonate (SO_3CF_3)	149.07	N-methyl-N-propylpiperidinium (PP_{13})	142.26
tetrafluoroborate (BF_4)	86.8	1-ethyl-2,3,5-trimethylpyrazolium (ETMP)	139.22
Thiocyanate (SCN)	58.08	trimethylpropylammonium	102.2
Dicyanamide ($N(CN)_2$)	66.04	(TMPA)	

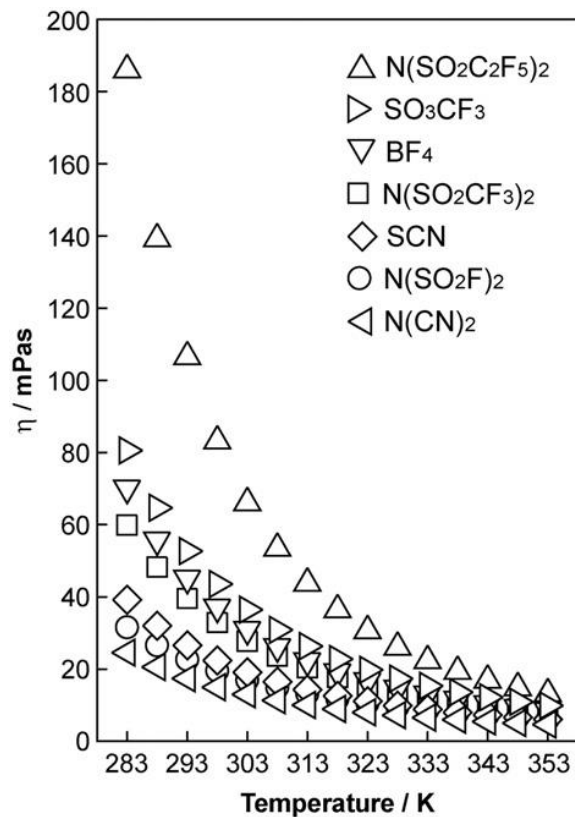
Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.14, όσων αφορά τη δράση του κατιόντος στο ιξώδες, κατά σειρά αύξησης του ιξώδους τα κατιόντα κατανέμονται ως εξής: $EMIm < P_{13} < EDMIm < TMPA < ETMP < PP_{13}$ για όλες τις θερμοκρασίες. Και σε αυτήν την περίπτωση, φαίνεται πως το μέγεθος της αλυσίδας παίζει σημαντικό ρόλο, αντίθετα με το μοριακό βάρος του ιόντος. Για παράδειγμα, μια αύξηση του ανθρακικού δακτυλίου από πέντε άνθρακες σε έξι ή η αύξηση στο μέγεθος ενός υποκαταστάτη πάνω σε έναν δακτύλιο οδηγεί και στην αύξηση του ιξώδους.

Για την μελέτη της επίδρασης του ανιόντος στο ιξώδες των ιοντικών υγρών, η ομάδα χρησιμοποίησε ως σταθερό κατιόν το EMIm. Τα ιξώδη που προέκυψαν για το κάθε κατιόν είναι κατά σειρά αύξησης του ιξώδους : $N(CN)_2 < N(SO_2F)_2 < SCN < N(SO_2CF_3)_2 < BF_4 < SO_3CF_3 < N(SO_2C_2F_5)_2$, όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα 2.15. Συγκεκριμένα, σημειώνεται πως για το αμίδιο του τύπου $N(SO_2C_xF_{2x+1})_2$ όπου $x=0, 1, 2$, υπήρξε αύξηση του ιξώδους με την αύξηση του μοριακού βάρους. Από την άλλη, για τα ανιόντα $N(CN)_2$, SCN και BF_4 παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ των ιξώδων των ιοντικών τους υγρών, με τιμές 13 cP, 19 cP και 31 cP, αντίστοιχα στους 30°C. Παρότι, δηλαδή, το μοριακό βάρος και των τριών ανιόντων είναι μικρότερο του 100, το σχήμα του μορίου είναι αυτό που καθορίζει το ιξώδες. Συγκεκριμένα, η διαμοριακή τριβή που προκαλούν τα ανιόντα $N(CN)_2$ και SCN, που έχουν σχήμα ράβδου, είναι μεγαλύτερη από

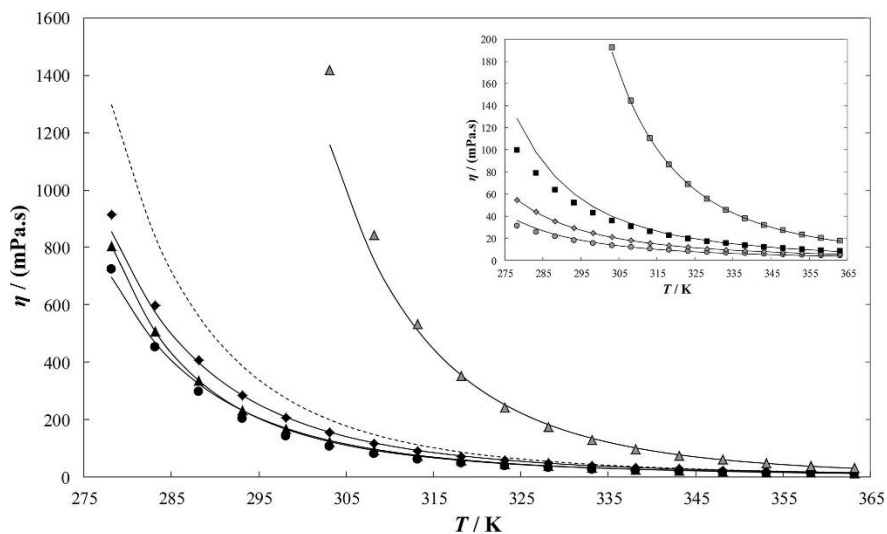
εκείνη των σφαιρικών ανιόντων BF_4^- , με άμεσο αντίκτυπο στο ιξώδες των ιοντικών υγρών που δίνουν. Με αυτά τα ευρήματα συμφωνούν και οι Freire et al, [104] που ασχολήθηκαν με τον χαρακτηρισμό ιοντικών υγρών ικανών να χρησιμοποιηθούν για τη διάλυση βιομάζας και τα αποτελέσματα των οποίων εμφανίζονται στο διάγραμμα 2.16.



Διάγραμμα 2.14. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους των ιοντικών υγρών με ανιόν $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

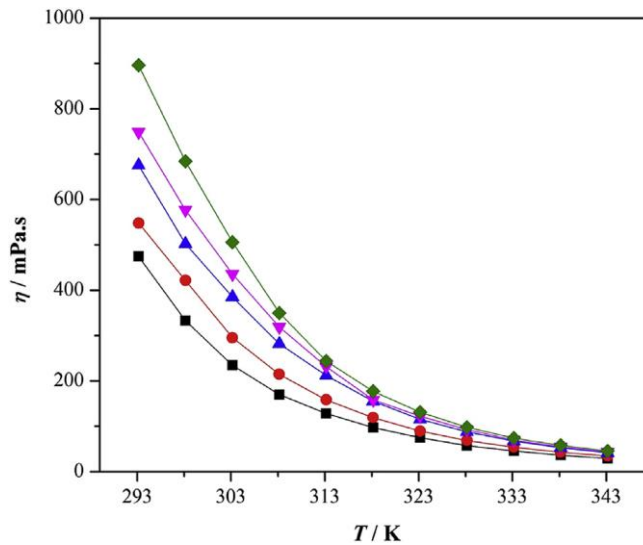


Διάγραμμα 2.15. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους των ιοντικών υγρών με κατιόν EMIm



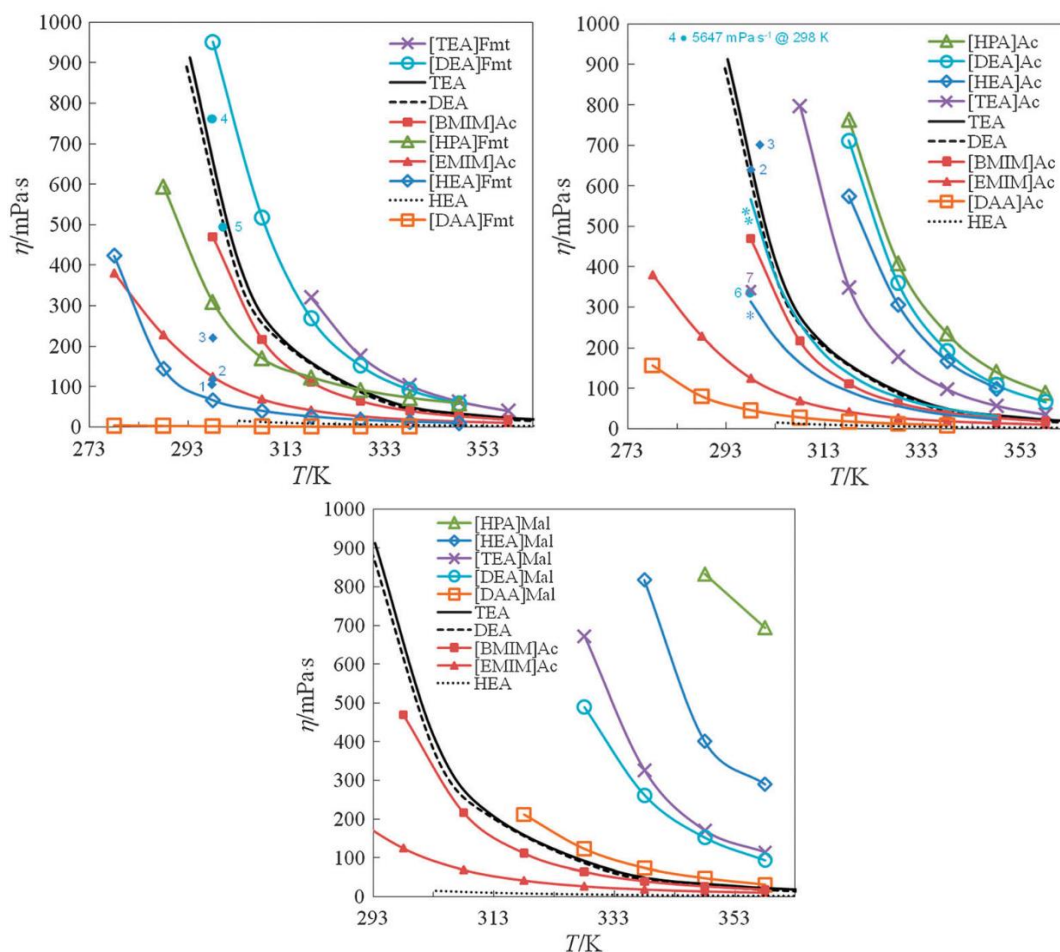
Διάγραμμα 2.16. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους των $[C_2mim][CH_3CO_2]$ (μαύρος κύκλος), $[C_2mim][CH_3OHPO_2]$ (μαύρος ρόμβος), $[C_2mim][CH_3SO_3]$ (μαύρο τρίγωνο), $[C_2mim][CF_3SO_3]$ (μαύρο τετράγωνο), $[C_2mim][N(CN)_2]$ (γκρι κύκλος), $[C_2mim][SCN]$ (γκρι ρόμβος), $[C_2mim][Tos]$ (γκρι τρίγωνο), $[C_2mim][(OCH_3)_2PO_2]$ (γκρι τετράγωνο).

Οι Chennuri και Gardas [105] μελέτησαν την επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος στο ιξώδες πρωτικών ιοντικών υγρών υδροξυαιθυλοαμμωνιακής βάσης και πιο συγκεκριμένα των N-butyl-2-hydroxyethylammonium formate [BHEA][For], N-butyl-2-hydroxyethylammonium acetate [BHEA][Ace], N-butyl-2-hydroxyethylammonium propionate [BHEA][Pro], N-butyl-2-hydroxyethylammonium butanoate [BHEA][But] και N-butyl-2-hydroxyethylammonium pentanoate [BHEA][Pent]. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 2.17, αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος με το ίδιοκατιόν οδήγησε σε αύξηση του ιξώδους του ιοντικού υγρού.



Διάγραμμα 2.17. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ιξώδους των [BHEA][For] (μαύρο), [BHEA][Ace] (κόκκινο), [BHEA][Pro] (μπλε), [BHEA][But] (μωβ) και [BHEA][Pent] (πράσινο)

Ενδιαφέροντα αποτελέσματα προκύπτουν από τους Pinkert et al [32] που ασχολήθηκαν με πρωτικά ιοντικά υγρά αλκυλαμμωνικής βάσης. Για τα ιοντικά υγρά με φορμικό ανιόν, λοιπόν, φαίνεται πως το κατιόν επηρεάζει πολύ το τελικό ιξώδες του ιοντικού υγρού, το οποίο αυξάνεται τόσο με την αύξηση του μεγέθους του κατιόντος όσο και με την προσθήκη υδροξυλίων σε αυτό, δίνοντας την σειρά ιξώδους [DAA] < [HEA] < [HPA] < [DEA] < [TEA] (ακρωνύμια στον πίνακα). Έτσι, το [DAA]Fmt που δεν έχει κάποια υδροξυλομάδα εμφανίζει πολύ χαμηλό ιξώδες. Επίσης, τα ιοντικά υγρά με οξικό ανιόν εμφανίζουν μεγαλύτερο ιξώδες από εκείνα με φορμικό. Η επίδραση του ανιόντος είναι μεγαλύτερη, εάν από το κατιόν απουσιάζουν πλήρως οι υδροξυλομάδες. Από όλα τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν και εμφανίζονται στο διάγραμμα 2.18, τα μηλονικής βάσης(malonate) εμφανίζουν το μεγαλύτερο ιξώδες, προφανώς εξαιτίας του μεγέθους του ανιόντος και των υδροξυλομάδων. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή, η ύπαρξη επιπλέον υδροξυλομάδων και στο κατιόν δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα το ιξώδες, μάλλον λόγω των ήδη αρκετών υδροξυλομάδων στο ανιόν. Παρόλα αυτά, όλα τα μηλονικής βάσης ιοντικά υγρά με υδροξυλομάδα στο κατιόν έχουν μεγαλύτερο ιξώδες από τα ιοντικά υγρά μηλονικού διαλκυλαμμωνίου.



Διάγραμμα 2.18 Ιξώδη αλκαλοαμμωνικών ιοντικών υγρών (ακρωνύμια στον πίνακα 2)

Πίνακας 2.2. Ακρωνύμια για τα ανιόντα και τα κατιόντα των ιοντικών υγρών του διαγράμματος 18

Ακρωνύμιο	Ονομασία
[HEA]	2-Hydroxyethylammonium
[HPA]	3-Hydroxypropylammonium
[DEA]	Bis(2-hydroxyethyl)ammonium
[TEA]	Tris(2-hydroxyethyl)ammonium
[DAA]	Diallylammonium
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
HEA	Ethanolamine
DEA	Diethanolamine
TEA	Triethanolamine
Fmt	Formate
Ac	Acetate
Mal	Malonate

Βιβλιογραφία

- [1] P. Walden, «Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts,» *Bull Acad Imp Sci*, pp. 405-422, 1914.
- [2] N. Dorr, «Special Issue on Ionic Liquids as Lubricants,» *J Engineering Tribology*, τόμ. 226, αρ. 11, pp. 889-890, 2012.
- [3] H. Niedermeyer, J. Hallett, I. Villar-Garcia, P. Hunt και T. Welton, «Mixtures of ionic liquids,» *Chem Soc Rev*, αρ. 41, pp. 7780-7802, 2012.
- [4] T. Welton, «Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis,» *Chem. Rev*, αρ. 99, pp. 2071-2083, 1999.
- [5] M. J. Earle και K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem*, τόμ. 7, αρ. 72, pp. 1391-1392, 2002.
- [6] K. Gong, H. L. Wang, D. Fang και Z. L. Liu, *Catal. Commun*, p. 650, 2008.
- [7] A. Pereiro, J. Araújo, J. Esperança, I. Marrucho και L. Rebelo, «Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review,» *J. Chem. Thermodynamics*, τόμ. 46, pp. 2-28, 2012.
- [8] D. Adam, *Nature*, pp. 938-941, 2000.
- [9] T. L. Greaves και C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, pp. 206-237, 2008.
- [10] C. A. Angell, N. Byrne και J. Belieres, *P. Acc. Chem. Res.*, pp. 1228-1236, 2007.
- [11] W. Xu και C. Angell, *A. Science*, p. 422, 2003.
- [12] H. Weing, A. Knocks, W. Schrader και U. Katze, *J. Phys. Chem.*, τόμ. 105, pp. 8646-8650, 2001.
- [13] D. F. Evans, S. H. Chen, G. W. Schriver και E. M. Arnett, *J. Am. Chem.Soc.*, τόμ. 103, pp. 481-482, 1981.
- [14] D. Evans, E. W. Kaier και W. J. Benton, *J. Phys. Chem*, τόμ. 87, pp. 533-535, 1983.
- [15] J. H. και J. Davis, «Task-Specific Ionic Liquids,» *Chemistry Letters*, τόμ. 33, αρ. 9, pp. 1072-1077, 2004.
- [16] R. Fehrmann, M. Haumann και A. Riisager, «Introduction. In Supported Ionic Liquids,» *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, pp. 1-10, 2014.
- [17] A. Kaftan, H. Klefer, M. Haumann, M. Laurin, P. Wasserscheid και J. Libuda, «An operando DRIFTS-MS study of NH₃ removal by supported ionic liquid phase (SILP) materials.,» *Separation and Purification Technology*, τόμ. 174, pp. 245-250, 2017.

- [18] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna και D. Morvan, «Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications,» *Applied Catalysis A: General*, τόμ. 3737, αρ. 1, pp. 1-56, 2010.
- [19] D. Mecerreyes, «Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes.,» *Progress in Polymer Science*, τόμ. 36, αρ. 12, pp. 1629-1648, 2011.
- [20] Baudequinm, Baudoux, Levillian, Cahard, Gaumont και Plaqueuvm, *Tetrahedron Asymmetry*, τόμ. 14, pp. 1081-1093, 2003.
- [21] R. Germani, M. V. Mancini, G. Savelli και N. Spreti, *Tetrahedron Letters.*, τόμ. 46, pp. 1767-1769, 2007.
- [22] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple και M. Ladisch, *Bioresour. Technol*, τόμ. 96, pp. 673-686, 2005.
- [23] J. Dupont, «From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey,» *Acc. Chem. Res.*, τόμ. 44, αρ. 11, pp. 1223-1231, 2011.
- [24] Seddon, N. V. Plechkova και K. R., «Applications of ionic liquids in the chemical industry,» *Chemical Society Reviews*, 2007.
- [25] H. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens και A. McEwen, «Thermal properties of imidazolium ionic liquids,» *Thermochim. Acta*, Τόμ. 1 από 2357-358, pp. 97-102, 2000.
- [26] J.D. Holbrey και K. Seddon, «The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals,» *J. Chem. Soc.*, αρ. 13, pp. 2133-2140, 1999.
- [27] A. Visser, J. Holbrey και R. Rogers, «Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid–liquid separations,» *Chem. Comm*, τόμ. 23, pp. 2484-2485, 2001.
- [28] S.V. Dzyuba και R. Bartsch, «New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetrical imidazolium cations,» *Chem. Comm*, αρ. 16, pp. 1466-1467, 2001.
- [29] S. Chun, S. Dzyuba και R. Bartsch, «Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether.,» *Anal. Chem*, τόμ. 73, αρ. 15, pp. 3737-3741, 2001.
- [30] Katritzky, A. Lomaka, Petrukhin, Jain, Karelson, Visser και R. Rogers, «Correlation of the melting points of potential ionic liquids (imidazolium bromides and benzimidazolium bromides) using the CODESSA program.,» *J. Comp. Info. Comp. Sci*, τόμ. 41, pp. 71-74, 2002.
- [31] R. S. Kenneth, A. Stark και M.-J. Torres, «Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, in: Clean Solvents,» *American Chemical Society*, pp. 34-49, 2002.

- [32] A. Pinkert, K. L. Ang, K. N. Marsh και S. Pang, «Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, τόμ. 13, pp. 5136-5463, 2011.
- [33] S. Seki, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi και Y. Umebayashi, «Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids,» *Journal of Molecular Liquids*, τόμ. 152, pp. 9-13, 2010.
- [34] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto και K. Tatsumi, «Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, Characterization, and Properties,» *Chem. Eur. J.*, τόμ. 12, pp. 2196-2212, 2006.
- [35] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin και O. A. Vydrov, «Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State,» *J. Chem. Eng. Data*, τόμ. 48, αρ. 3, pp. 457-462, 2003.
- [36] E. Lemmon, M. M. και D.F. Friend, «NIST,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://webbook.nist.gov>.
- [37] M. Bier και D. S., «Vapour pressure of ionic liquids,» *Molecular Physics*, τόμ. 108, αρ. 2, pp. 211-214, 2010.
- [38] D. R. MacFarlane, M. Kar και J. M. Pringle, «An Introduction to Ionic Liquids. In Fundamentals of Ionic Liquids,» *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, pp. 1-25, 2017.
- [39] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon και J. A. Widegren, «The distillation and volatility of ionic liquids,» *Nature*, τόμ. 439, αρ. 7078, pp. 831-834, 2006.
- [40] C. Zhang, L. Zhu, J. Wang, J. Wang, T. Zhou, Y. Xu και C. Cheng, «The acute toxic effects of imidazolium-based ionic liquids with different,» *The acute toxic effects of imidazolium-based ionic liquids with different alkyl-chain lengths and anions on zebrafish (Danio rerio)*, τόμ. 140, pp. 235-240, 2017.
- [41] R. Hayes, G. G. W. και R. Atkin, «Structure and Nanostructure in Ionic Liquids,» *Chem. Rev.*, τόμ. 115, pp. 6357-6426, 2015.
- [42] J. Nidhi, A. Kumar, S. Chauhan και C. S. M. S., «Chemical and biochemical transformations in ionic liquids,» *Tetrahedron*, τόμ. 61, p. 1015, 2004.
- [43] Z. Yang και W. Pan, «Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis,» *Enzyme and Microbial Technology*, τόμ. 37, pp. 19-28, 2005.
- [44] C. Graenacher, «Cellulose Solution.,» *U.S. Patent*, p. 176, 1934.
- [45] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey και R. D. Rogers, «Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids,» *J. AM. CHEM. SOC*, τόμ. 124, pp. 4974-4975, 2002.
- [46] U. Domanska και M. Whazlo, *Fuel.*, τόμ. 134, pp. 114-125, 2014.
- [47] D. Ellis, P. Dyson, D. Parker και T. Welton, *J. Mol. Catal.*, τόμ. 150, p. 71, 1999.

- [48] P. Dyson, D. Ellis, D. Parker και T. Welton, *Chem. Commun.*, p. 25, 1999.
- [49] Montero, F. Zinn, Souzan και J. Dupont, *Tetrahedron Asymmetry* 8, p. 177, 1997.
- [50] Y. Chauvin, L. Mussmann και H. Olivier, *Chem. Int. Ed. Engl.*, τόμ. 34, p. 2698, 1995.
- [51] J. D. Holbrey, N. V. Plechkova και K. R. Seddon, *Green Chem.*, τόμ. 8, pp. 411-414, 2006.
- [52] C. Adams, M. Earle και K. Seddon, *Green Chem.*, τόμ. 2, p. 2123, 2000.
- [53] L. Green, I. Hemeon και R. Singer, *Tetrahedron Lett*, τόμ. 41, p. 1343, 2000.
- [54] J. Qua, J.J. Truhan, H. L. S. Dai και P. Blau, «Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives,» *Tribol. Lett.*, τόμ. 22, αρ. 3, pp. 207-214, 2006.
- [55] L. Neves, N. Nemestothy, V. Alves, P. Cserjesi, K. B. elafi-Bako και I. Coelho., *Desalination*, τόμ. 236, pp. 311-315, 2009.
- [56] Y.-I. Park, B.-S. Kim, Y.-H. Byun, S.-H. Lee, E.-W. Lee και J.-M. Lee, *Desalination.*, τόμ. 236, pp. 342-348, 2009.
- [57] S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota και M. Goto, *Journal of membrane science*, τόμ. 314, pp. 1-4, 2008.
- [58] M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch και M. Becker, «Method for the separation of acids from chemical reaction mixtures by means of ionic fluids». WO Ευρεσιτεχνία 062171, 2003.
- [59] Y. Chauvin, A. Hirschauer και H. Olivier, *J Mol Catal*, τόμ. 92, αρ. 2, pp. 155-165, 1994.
- [60] L. Z, Z. RUI, X. C και X. R, *Oil Gas J*, τόμ. 104, αρ. 40, pp. 52-56, 2006.
- [61] C. Xu, «New refinery alkylation process: composite using ionic liquid alkylation (CILA),» σε *Gordon Research Conference*, 2014.
- [62] B. Weyershausen και K. Lehmann, *Green Chem*, τόμ. 7, pp. 15-19, 2005.
- [63] S. P. T. Biotech/Life, «A new class of materials: Ionic liquids,» 2007. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.bio-pro.de/en/region/freiburg/magazin/01053/index.html>.
- [64] M. Gratzel, M. K. Nazeerudin και B. O'Regan, *Photovoltaic cells.*, τόμ. 91, pp. 16-19, 1991.
- [65] M. Kenisarin και K. M. , *Renew. Sust. Energy Rev*, τόμ. 11, pp. 1939-1965, 2007.
- [66] M. J. Green, «Ionic Liquids: A Road Map to Commercialisation,» *Royal Society of Chemistry*, 2004.
- [67] N. Morgan, «Stanby for Supersolvents,» *BP Frontriers*, pp. 6-10, 2005.
- [68] R. Schucker και W. Baird Jr, «Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha». Ευρεσιτεχνία 6338788, 2002.

- [69] C. Mehnert, R. Cook, N. Dispenziere και E. Mozeleski, *Chem. Commun*, pp. 3010-3011, 2002.
- [70] E. v. Driessche, P. L. Buess, R. F. Caers, A. v. Vliet, R. Y. Saleh, J. M. Vargas, K. L. Riley και M. Agosto, «by the catalytic hydroformylation and hydrogenation of alkenes». WO Ευρεσιτεχνία 058782, 2005.
- [71] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere και E. J. Mozeleski, *Polyhedron.*, τόμ. 23, pp. 2679-2688, 2004.
- [72] Dispenziere, C. P. Mehnert και N. C., «Process for conducting aldol condensation reactions in ionic liquid media, particularly imidazolium and pyridinium salts». WO Ευρεσιτεχνία 002502, 2003.
- [73] C. P. Mehnert, N. C. Dispenziere και R. A. Cook, «Method for preparing high-purity ionic liquids». US Pat Ευρεσιτεχνία 074842, 2004.
- [74] K. D. Hope, M. S. Driver και T. V. Harris, «High-viscosity poly(alpha-olefins) prepared with ionic liquid catalysts». US Pat Ευρεσιτεχνία 6395948, 2002.
- [75] Krug και S. J. M. a. R. R., «Two-stage dimerization of C5-11- alkene fractions for production of basestocks for lubricating oils». WO Ευρεσιτεχνία 055633, 2002.
- [76] S. Elomari, S. Trumbull, H. K. C. Timken και R. Cleverdon, «Alkylation process using chloroaluminate ionic liquid catalysts». US Pat Ευρεσιτεχνία 0135839, 2006.
- [77] L. H. Bergman, K. D. Hope, E. A. Benham και D. A. Stern, «Method and system to add high shear to improve an ionic liquid catalyzed chemical reaction.». US Pat Ευρεσιτεχνία 0119423, 2005.
- [78] D. Chinn, D. Vu, M. S. Driver και L. C. Boudreau, «Carbon dioxide removal from gas using ionic liquid absorbents.». US Pat Ευρεσιτεχνία 129598, 2005.
- [79] C. R. Schmid, C. A. Beck, J. S. Cronin και M. A. Staszak, *Process Res. Dev.*, τόμ. 8, pp. 670-673, 2004.
- [80] [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.trekion.co.jp/English/e_home.html.
- [81] D. Teramoto, R. Yokoyama, H. Kagawa, T. Sada και N. Ogata., σε *EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*, Hammamet,, 2006.
- [82] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, J. Archer και C. John, *Trans. Inst. Met. Finish*, τόμ. 82, pp. 14-17, 2004.
- [83] A. P. Abbott, D. L. Davies, G. Capper, R. K. Rasheed και V. Tambyrajah, «Ionic liquids and their use as solvents». WO Ευρεσιτεχνία 026701, 2002.
- [84] R. A. a. H. Mayer, «Procedure for lubricating and/or cooling a compressor by using ionic liquids». DE Pat Ευρεσιτεχνία 102005026916, 2006.

- [85] H. George και F. Qureshi, «Newton's Law of Viscosity, Newtonian and Non-Newtonian Fluids,» *Encyclopedia of Tribology*, pp. 2359-2466, 2013.
- [86] «RheoSense,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian>.
- [87] Α. Παπαϊωάννου, *Μηχανική των Ρευστών ΤΟΜΟΣ 1*, Αθήνα: ΚΟΡΑΛΙ, 2002.
- [88] P. Wasserscheid και T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Second version, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [89] P. Yuan και B.-Y. Lin, «American Laboratory,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/778-Measurement-of-Viscosity-in-a-Vertical-Falling-Ball-Viscometer/>.
- [90] [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.atas.gr/product.php?products_id=7212.
- [91] D. S. VISWANATH, T. K. GHOSH, D. H. L. PRASAD, N. K. DUTT και K. Y. RANI, *Viscosity of Liquids Theory, Estimation, Experiment, and Data*, Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007.
- [92] R. Gardas και J. Coutinho, «A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids,» *Fluid Phase Equilib*, τόμ. 266, pp. 195-201, 2008.
- [93] A. JL και A. DW, «High-stability ionic liquids. a new class of stationary phases for gas chromatography,» *Anal Chem.*, τόμ. 75, pp. 4851-4858, 2003.
- [94] M. Z, L. W, Z. S και Z. F., «Functional room-temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system,» *Chem Lett.*, τόμ. 33, pp. 524-525, 2004.
- [95] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang και X. Chen, «Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis,» *Aiche J*, τόμ. 58, pp. 2885-2899, 2012.
- [96] H. Vogel, *Phys. Z.*, pp. 645-646, 1921.
- [97] R. Haghbakhsh και S. Raeissi, «Two simple correlations to predict viscosities of pure and aqueous solutions of ionic liquids,» *Journal of Molecular Liquids*, τόμ. 211, pp. 948-956, 2015.
- [98] M. A. Rocha, A. v. d. Bruinhorst, W. Schröer, B. Rathke και M. C. Kroon, «Physicochemical properties of fatty acid based ionic liquids,» *J. Chem. Thermodynamics*, τόμ. 100, pp. 156-164, 2016.
- [99] F. M. Gaciño, X. Paredes, M. J. Comuñas και J. Fernández, «Effect of the pressure on the viscosities of ionic liquids: Experimental values for 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and two bis(trifluoromethyl-sulfonyl),» *J. Chem. Thermodynamics*, τόμ. 54, pp. 302-309, 2012.
- [100] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua και V. Majer, «Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids,» *Green Chemistry*, τόμ. 8, pp. 172-180, 2005.

- [101] P. B. te, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram και M. Gratzel, *Inorg. Chem*, τόμ. 35, p. 1168, 1996.
- [102] T. Rashid, C. F. Kait και T. Murugesan, «Effect of alkyl chain length on the thermophysical properties of pyridinium carboxylates,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, τόμ. 25, pp. 1266-1272, 2017.
- [103] S. Seki, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi και Y. Umebayashi, «Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids,» *Journal of Molecular Liquids*, τόμ. 152, pp. 9-13, 2010.
- [104] M. G. Freire, A. R. R. Teles, M. A. A. Rocha, B. Schroder, C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, D. V. Evtuguin, L. M. N. B. F. Santos και †. Joao A. P. Coutinho*, «Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass,» *J. Chem. Eng. Data*, τόμ. 56, pp. 4813-4822, 2011.
- [105] B. K. Chennuri και R. L. Gardas, «Measurement and correlation for the thermophysical properties of hydroxyethyl ammonium based protic ionic liquids: Effect of temperature and alkyl chain length on anion,» *Fluid Phase Equilibria*, τόμ. 427, pp. 282-290, 2016.
- [106] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang και X. Chen, «Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis,» *Aiche J*, τόμ. 58, pp. 2885-2899, 2012.
- [107] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto και a. K. Tatsumi, «Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis, Characterization, and Properties,» *Chem. Eur. J*, τόμ. 12, pp. 2196-2212, 2006.
- [108] I. S. Khattab, F. Bandarkar, M. A. A. Fakhree και A. Jouyban, «Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K,» *Korean J. Chem. Eng*, τόμ. 29, αρ. 6, pp. 812-817, 2012.
- [109] D. P. Tassios, Εφαρμοσμένη θερμοδυναμική χημικής μηχανικής, ΑΘΗΝΑ: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΕΜΠ, 2001.
- [110] B. K. Chennuri και R. L. Gardas, «Measurement and correlation for the thermophysical properties of hydroxyethyl ammonium based protic ionic liquids: Effect of temperature and alkyl chain length on anion,» *Fluid Phase Equilibria*, τόμ. 427, pp. 282-290, 2016.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μέτρηση και μοντελοποίηση ιξώδους πρωτικών υδροξυαιθυλαμμωνικών ιοντικών υγρών σε διάφορες θερμοκρασίες καθώς και μιγμάτων αυτών με κλασσικούς διαλύτες, σε διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. Έτσι, παρασκευάστηκαν τα ιοντικά υγρά 2-hydroxyethylammonium formate (2HEAF, 2-hydroxyethylammonium acetate (2HEAA), 2-hydroxyethylammonium butyrate (2HEAB) και 2-hydroxyethylammonium hexanoate (2HEAH) και πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις του ιξώδους των καθαρών ιοντικών υγρών αλλά και μιγμάτων τους με νερό και αιθανόλη. Τέλος, έγινε μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση της σχέσης VFT για τα καθαρά υγρά και της Grunberg-Nissan για τα διαλύματα των ιοντικών υγρών.

3.2. Περιγραφή πειραματικών μεθόδων – Όργανα και συσκευές

3.2.1. Σύνθεση ιοντικών υγρών

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

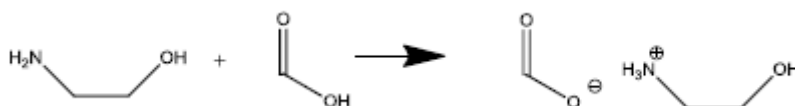
3.2.1.1. Γενική μέθοδος

Η αμίνη τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη όπου και γίνεται η στάγδην προσθήκη του οξέος. Χρησιμοποιούνται στοιχειομετρικές ποσότητες αντιδρώντων. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης το μίγμα αναδεύεται συνεχώς σε αδρανείς συνθήκες με διοχέτευση αζώτου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αρκετά εξώθερμες και γι' αυτό το λόγο η σφαιρική φιάλη τοποθετείται πάνω σε παγόλουτρο ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία αρκετά χαμηλή. Μετά το πέρας της προσθήκης, αφαιρείται το παγόλουτρο και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 24h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, το παραγόμενο ιοντικό υγρό τοποθετείται σε κενό υπό θέρμανση στους 60°C για 10h ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας καθώς και οι τυχόν ποσότητες αντιδρώντων που δεν αντέδρασαν.

3.2.1.2. Σύνθεση 2HEAF : φορμικό οξύ + αιθανολαμίνη

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 65,7 g αιθανολαμίνης (1.075 mol) και 49,5 g (1.075 mol) φορμικού οξέος. Το ιοντικό υγρό που προκύπτει είναι ιξώδες, έχει ανοιχτό κίτρινο χρώμα και ελαφριά οσμή.

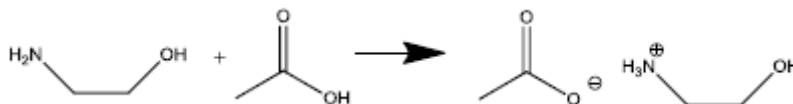
Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής :



Εικόνα 3.1. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAF

3.2.1.3. Σύνθεση 2HEAA : οξικό οξύ + αιθανολαμίνη

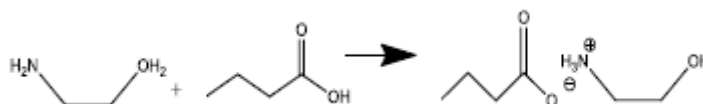
Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 49 g (0.802 mol) αιθανολαμίνης και 48.2 g (0.802 mol) οξικού οξέος. Το ιοντικό υγρό που προκύπτει έχει καφεκόκκινο χρώμα, μεγάλο ιξώδες και οσμή οξικού οξέος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Εικόνα 3.2. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAA

3.2.1.4. Σύνθεση 2HEAB : Βουτυρικό οξύ + αιθανολαμίνη

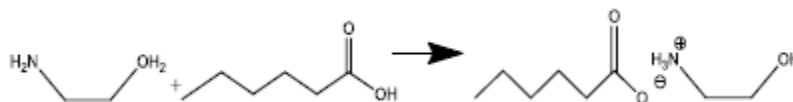
Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 40,4 g (0.66 mol) αιθανολαμίνης και 58,3 g (0.66 mol) βουτυρικού οξέος. Το ιοντικό υγρό που προκύπτει έχει καφεκόκκινο χρώμα, μεγάλο ιξώδες και έντονη οσμή βουτυρικού οξέος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Εικόνα 3.3. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAB

3.2.1.5. Σύνθεση 2HEAH : Εξανοϊκό οξύ + αιθανολαμίνη

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τη γενική μέθοδο, χρησιμοποιώντας 36,8 g (0.60 mol) αιθανολαμίνης και 70 g (0.6 mol) εξανοϊκού οξέος. Το ιοντικό υγρό που προκύπτει έχει πορτοκαλοκόκκινο χρώμα, μεγάλο ιξώδες και έντονη οσμή εξανοϊκού οξέος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Εικόνα 3.4. Αντίδραση σύνθεσης 2HEAH

3.2.2. Ιξωδομετρία

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για την πειραματική διαδικασία της ιξωδομετρίας είναι το ψηφιακό ιξωδόμετρο Brookfield DV1 της εταιρίας Brookfield AMETEK. Το ιξωδόμετρο αποτελείται από δυο ομόκεντρους κυλίνδρους και το προς μέτρηση υγρό να τοποθετείται ανάμεσά τους. Ο εσωτερικός κύλινδρος (βελόνα ή spindle) είναι συνδεδεμένος με ένα βαθμονομημένο ελατήριο. Ο εξωτερικός κύλινδρος (θάλαμος ή chamber) παραμένει ακίνητος ενώ ο εσωτερικός τίθεται σε κίνηση, υπό σταθερή για κάθε μέτρηση ταχύτητα (εικόνα 3.5β). Επιπλέον, ο εξωτερικός κύλινδρος συνδέεται με υδατικό λουτρό, ώστε να ρυθμίζεται κάθε φορά η επιθυμητή θερμοκρασία. Το βαθμονομημένο ελατήριο υπολογίζει την αντίσταση που ασκεί το υγρό στον εσωτερικό εν κινήσει κύλινδρο, υπολογίζοντας έτσι και την τιμή του ιξώδους του υγρού.



Εικόνα 3.5. Φωτογραφία του ιξωδόμετρου Brookfield DV1 (α) και το σύστημα θαλάμου-βελόνας (chamber-spool) (β) που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις ιξώδους

Το δείγμα των 6,7ml του προς μέτρηση υγρού τοποθετείται με χρήση γυάλινης σύριγγας μέσα στον θάλαμο. Η χρήση γυάλινης σύριγγας είναι αναγκαία, εξαιτίας του μεγάλου ιξώδους των ιοντικών υγρών και της δυσκολίας ροής τους. Στην συνέχεια, ο θάλαμος τοποθετείται στον υποδοχέα και η βελόνα εισέρχεται μέσα στον θάλαμο. Όταν το δείγμα φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, η βελόνα τίθεται σε κίνηση, επιλέγοντας από τις ρυθμίσεις του ιξωδόμετρου την επιθυμητή ταχύτητα περιστροφής, ανάλογα με το ιξώδες του υγρού κάθε φορά. Όταν σταθεροποιηθεί η ταχύτητα της βελόνας περιμένουμε μέχρις ότου σταθεροποιηθεί και η τιμή του ιξώδους στην οθόνη του ιξωδόμετρου και στη συνέχεια καταγράφεται. Βασικό πλεονέκτημα του ιξωδομέτρου DV1 είναι η δυνατότητα που παρέχεται στο χρήστη για συνεχείς μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες αλλά και ταχύτητες της βελόνας, άρα και ρυθμού διάτμησης, χωρίς να απαιτείται η χρήση ξεχωριστού δείγματος. Έτσι, η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διάφορες θερμοκρασίες και ρυθμούς διάτμησης. Καθόλη τη διάρκεια διεξαγωγής των μετρήσεων, το ιξωδόμετρο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή για ψηφιακή καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθούμε στην ακρίβεια των μετρήσεων του οργάνου. Συγκεκριμένα, αυτή εξαρτάται από την εκάστοτε ταχύτητα περιστροφής της βελόνας. Πιο αναλυτικά, ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής της βελόνας, το ιξωδόμετρο μπορεί να υπολογίζει το ιξώδες του υγρού με ένα ανώτατο όριο. Η ακρίβεια της μέτρησης καθορίζεται

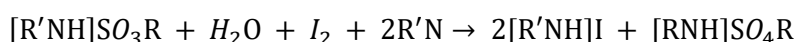
στο $\pm 2\%$ αυτού του ανώτατου ορίου. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται αυτές οι παραπάνω τιμές. Σημειώνεται επίσης πως η ακρίβεια της θερμοκρασίας είναι $\pm 0,1K$.

Πίνακας 3.1. Σφάλμα μέτρησης του ιξώδους ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής της βελόνας του ιξωδομέτρου

Ταχύτητα περιστροφής βελόνας (rpm)	Μέγιστη τιμή ιξώδους (cP)	Σφάλμα μέτρησης (cP)
0,3	10000	± 200
0,5	6000	± 120
0,6	5000	± 100
1	3000	± 60
1,5	2000	± 40
2	1500	± 30
2,5	1250	± 25
3	1000	± 20
4	750	± 15
5	600	± 12
6	500	± 10
10	300	± 6
12	200	± 4
20	150	± 3
30	100	± 2
50	60	± 1.2
60	50	± 1
100	30	± 0.6

3.2.3. Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης νερού σε ένα δείγμα, βασίζεται στην ογκομετρική μέθοδο τιτλοδότησης Karl Fischer. Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου είναι η αντίδραση μεταξύ ιωδίου και νερού σε αλκοολούχο διάλυμα παρουσία διοξειδίου του θείου (SO_2) και μιας βάσης. Η αλκοόλη αντιδρά με το διοξειδίου του θείου και τη βάση προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου άλας, το οποίο στη συνέχεια, οξειδώνεται από το ιώδιο σε αλκυλοθειικό άλατος. Αυτή η αντίδραση οξειδωσης καταναλώνει νερό, όπως φαίνεται και παρακάτω.



Από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες είναι η μεθανόλη καθώς και ο diethylene glycol monoethyl ether (DEGEE). Στην παραπάνω αντίδραση, το νερό με το ιώδιο καταναλώνονται σε αναλογία 1:1. Έτσι, όταν όλο το νερό καταναλωθεί, η παρουσία περίσσειας ιωδίου ανιχνεύεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίου που διαθέτει η συσκευή και η

ποσότητα του νερού στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τον όγκο του τίτλου γνωστής συγκέντρωσης ιωδίου, που καταναλώνεται. Ο προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής Titrator TitroLine KF with Titration Stand TM KF της εταιρίας SCHOTT Instruments, όπως φαίνεται στην εικόνα καθώς και τα μέρη από τα οποία αποτελείται.



Εικόνα 3.6. Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF όπου: 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

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον υπολογισμό του νερού στο δείγμα είναι τα εξής:

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

6. Με την κατάλληλη σύριγγα λαμβάνεται ποσότητα δείγματος τέτοια ώστε, ανάλογα με την υγρασία που περιέχει, να καταναλωθεί τίτλος από 0.5 μέχρι 5 mL για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα. Στη συνέχεια η σύριγγα μαζί με το δείγμα ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και πιέζεται το "Tare".

7. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" για να αρχίσει η διαδικασία. Στην οθόνη φαίνεται ο αύξων αριθμός του δείγματος (έχει απλά ενημερωτικό χαρακτήρα), πιέζεται το πλήκτρο "F1" και εμφανίζεται η οθόνη στην οποία πρέπει να εισαχθεί η μάζα του δείγματος.

8. Γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στο δοχείο τιτλοδότησης. Αδειάζεται η σύριγγα με μια απότομη ώθηση του εμβόλου μέχρι τέρμα, στη συνέχεια έλκεται το έμβολο λίγο, ώστε να απορροφηθούν τυχόν σταγόνες και κατόπιν απομακρύνεται η σύριγγα από το δοχείο.

9. Ζυγίζεται η σύριγγα στον αναλυτικό ζυγό όπως αυτός είχε αφεθεί πριν κατά το βήμα 7 και σημειώνεται η ένδειξη (αρνητική) η οποία αποτελεί και τη μάζα της ποσότητας που εισήχθη τελικά στο δοχείο τιτλοδότησης.

10. Η μάζα εισάγεται με τα βελάκια και πιέζεται το πλήκτρο "F1". Ξεκινά η τιτλοδότηση και όταν ολοκληρωθεί ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος ενώ στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Αυτά καταγράφονται και επαναλαμβάνεται η διαδικασία όσες φορές είναι επιθυμητό.

3.3. Πειραματικά αποτελέσματα

3.3.1. Ποσότητα νερού στα ιοντικά υγρά

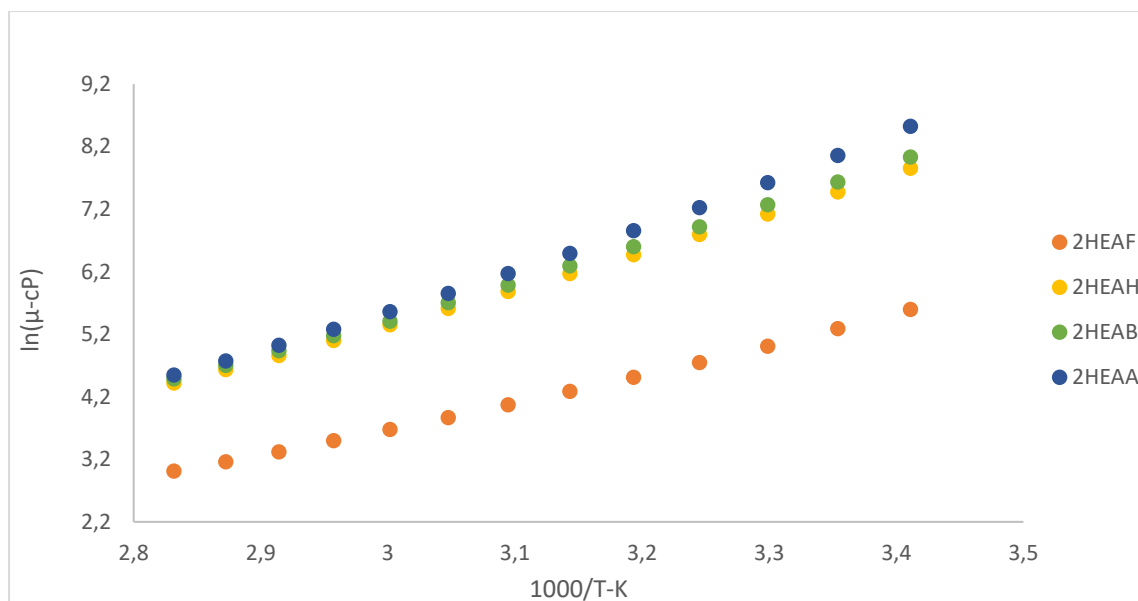
Με την ολοκλήρωση της σύνθεσης των ιοντικών υγρών και ύστερα από το τελευταίο βήμα της διαδικασίας, που είναι η ξήρανση τους, υπολογίστηκε η ποσότητα του νερού στο δείγμα με μέθοδο τιτλοδότησης Karl Fischer. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Ποσοστό κατά βάρος νερού στο κάθε ιοντικό υγρό

Ιοντικό Υγρό	%w/w ποσοστό νερού
2HEAF	0.642
2HEAA	0.707
2HEAB	0.709
2HEAH	0.727

3.3.2. Μετρήσεις ιξώδους καθαρών ιοντικών υγρών

Κατά την πειραματική διαδικασία της ιξωδομετρίας, εκτός από την τιμή του ιξώδους του κάθε ιοντικού υγρού σε διάφορες θερμοκρασίες, ελέγχθηκε και η νευτωνική συμπεριφορά των τεσσάρων υγρών, η οποία επιβεβαιώνεται αφού για διάφορες τιμές ρυθμού διάτμησης, το αποτέλεσμα που προκύπτει για το ιξώδες δεν μεταβάλλεται (βλ. Υπόμνημα Ι) Στο διάγραμμα 3.1 εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα και για τα τέσσερα ιοντικά υγρά, τα οποία παρουσιάζονται και στον πίνακα 3.3.



Διάγραμμα 3.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους για τα τέσσερα ιοντικά υγρά

Πίνακας 3.3. Συγκεντρωτικά οι πειραματικές μετρήσεις με τα τυπικά σφάλματα του ιξώδους με τη θερμοκρασία και για τα τέσσερα ιοντικά υγρά

T (K)	μ (cP) ± τυπικό σφάλμα			
	2HEAF	2HEAA	2HEAB	2HEAH
293.15	268.87 ± 0.89	5032.00 ± 45.43	3077.20 ± 19.73	2570.75 ± 21.31
298.15	198.11 ± 0.34	3167.25 ± 35.92	2070.80 ± 14.65	1765.40 ± 14.89
303.15	149.53 ± 0.52	2044.40 ± 18.84	1434.00 ± 7.27	1239.12 ± 10.32
308.15	115.44 ± 0.55	1369.20 ± 10.94	1011.30 ± 3.96	892.16 ± 3.37
313.15	91.00 ± 0.45	947.70 ± 10.79	733.47 ± 3.27	645.83 ± 1.14
318.15	72.85 ± 0.62	661.00 ± 2.12	539.63 ± 2.80	477.60 ± 2.02
323.15	58.64 ± 0.51	477.47 ± 2.88	397.82 ± 3.00	358.51 ± 2.91
328.15	47.72 ± 0.35	347.82 ± 1.67	300.75 ± 2.81	274.19 ± 1.49
333.15	39.46 ± 0.46	259.90 ± 0.91	228.93 ± 1.68	210.85 ± 1.31
338.15	32.98 ± 0.46	196.63 ± 0.54	178.50 ± 1.70	164.41 ± 1.05
343.15	27.59 ± 0.01	151.83 ± 1.08	139.30 ± 0.79	128.80 ± 1.23
348.15	23.60 ± 0.11	118.13 ± 0.93	110.02 ± 1.18	103.13 ± 0.62
353.15	20.31 ± 0.18	94.20 ± 0.45	88.82 ± 0.30	83.10 ± 0.40
358.15	17.57 ± 0.24	76.12 ± 0.92	72.07 ± 0.70	67.40 ± 0.57
363.15	15.15 ± 0.19	60.90 ± 0.65	58.39 ± 0.37	54.60 ± 0.59

Όπως παρατηρούμε και παραπάνω, τα τέσσερα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν κατατάσσονται κατά σειρά ιξώδους ως εξής: 2HEAF<2HEAH<2HEAB<2HEAA σε όλες τις θερμοκρασίες. Φαίνεται το ιξώδες να μεταβάλλεται απότομα στις χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα πιο ιξώδη υγρά εμφανίζουν πιο έντονη την μείωση αυτή. Και οι δύο αυτές τάσεις επιβεβαιώνουν όσα αναφέρονται και στην βιβλιογραφία [106].

Από εκεί και πέρα, παρατηρείται πως το 2HEAF, με ένα άτομο άνθρακα στο ανιόν εμφανίζει το μικρότερο ιξώδες από τα τέσσερα ιοντικά υγρά και μάλιστα με τεράστια διαφορά από το επόμενο. Ωστόσο, το 2HEAA με μόλις ένα παραπάνω άτομο άνθρακα στην αλυσίδα του ανιόντος εμφανίζει κατά πολλές φορές υψηλότερο ιξώδες από το 2HEAF, ενώ είναι και το πιο ιξώδες από τα τέσσερα ιοντικά υγρά που μετρήθηκαν. Παρότι η ανθρακική αλυσίδα αυξάνεται κατά μόλις έναν άνθρακα, φαίνεται πως οι επιπλέον δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούνται από τα υδρογόνα της μιας παραπάνω μεθυλομάδας είναι αρκετοί για να δικαιολογήσουν την ραγδαία αυτή αύξηση στο ιξώδες. Παρόλα αυτά, δεν συνεχίζεται αυτή η τάση αύξησης του ιξώδους με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας, καθώς το 2HEAB με τέσσερα άτομα στην ανθρακική αλυσίδα του ανιόντος έχει μικρότερο ιξώδες από το 2HEAA, ενώ και το 2HEAH των έξι ατόμων άνθρακα στο ανιόν είναι με τη σειρά του λιγότερο ιξώδες από το 2HEAB. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη διασπορά του αρνητικού φορτίου στο ανιόν, εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους και άρα την πιο αδύναμη σύνδεση ανιόντος-κατιόντος. Αυτό θα σήμαινε πως, παρότι έχουμε αύξηση στις αλληλεπιδράσεις van der Waals, αυτή δεν είναι αρκετή για να υπερνικήσει την μείωση της ενέργειας του ιοντικού δεσμού που προκαλεί η αυξημένη διασπορά του αρνητικού φορτίου. Μία επιπλέον αιτία για την παρατηρούμενη τάση μπορεί να είναι και η έλλειψη βαθμών ελευθερίας για τα μικρά ανιόντα, όπως εξήγησαν οι Zhi-Bin Zhou et al. [107]

3.3.3. Μέτρηση ιξώδους δυαδικών μιγμάτων

Αφού αποδείχθηκε πως και τα τέσσερα προς μελέτη ιοντικά υγρά είναι νευτωνικά ρευστά, στη συνέχεια εξετάστηκε πως επηρεάζεται το ιξώδες τους από την προσθήκη νερού και αιθανόλης. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού και ιοντικού υγρού-αιθανόλης διαφόρων συστάσεων και μετρήθηκε το ιξώδες των μιγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες. Αντίθετα με την περίπτωση των καθαρών ιοντικών υγρών, το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε για τα δυαδικά διαλύματα είναι πολύ μικρότερο, καθώς έπρεπε να ληφθούν υπόψιν οι πολύ χαμηλές τιμές ιξώδους, που θα είχαν σαν αποτέλεσμα την αδυναμία του οργάνου να μετρήσει με ακρίβεια τις τιμές αυτές.

3.3.3.1. Μέτρηση ιξώδους δυαδικού συστήματος ιοντικού υγρού-νερού

Παρασκευάστηκαν δυαδικά διαλύματα με περιεκτικότητα κατά βάρος σε ιοντικό υγρό ίση με: 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40% και 50% και το ιξώδες του καθενός μετρήθηκε στις θερμοκρασίες 293,15K, 298,15K και 303,15K. Λόγω του χαμηλού ιξώδους των μιγμάτων, η ταχύτητα περιστροφής της βελόνας που χρησιμοποιήθηκε ήταν, για όλες τις μετρήσεις, οι 100 rpm. Στους πίνακες 3.4-3.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το κάθε δυαδικό μίγμα, ενώ στα διαγράμματα 3.2-3.4 εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα και για τα τέσσερα δυαδικά μίγματα για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά.

Πίνακας 3.4. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAF-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W _{2HEAF}	X _{2HEAF}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.00
298.15			0.89
303.15			0.80
	0.05	0.0088	
293.15			1.23
298.15			1.08
303.15			0.99
	0.10	0.0186	
293.15			1.29
298.15			1.17
303.15			1.05
	0.15	0.02883	
293.15			1.48
298.15			1.35
303.15			1.23
	0.20	0.041	
293.15			1.84
298.15			1.61
303.15			1.39
	0.30	0.0673	
293.15			2.17
298.15			1.91
303.15			1.72
	0.40	0.1001	
293.15			2.81
298.15			2.52
303.15			0.86
	0.50	0.1439	
293.15			3.94
298.15			3.51
303.15			3.12

Πίνακας 3.5. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAA-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W _{2HEAA}	X _{2HEAA}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.00
298.15			0.89
303.15			0.80
	0.05	0.0075	
293.15			1.31
298.15			1.17
303.15			1.05
	0.10	0.0163	

293.15			1.51
298.15			1.34
303.15			1.22
	0.15	0.0257	
293.15			1.71
298.15			1.51
303.15			1.35
	0.20	0.0359	
293.15			2.01
298.15			1.79
303.15			1.58
	0.30	0.0597	
293.15			2.88
298.15			2.51
303.15			2.23
	0.40	0.0900	
293.15			4.47
298.15			3.84
303.15			3.35
	0.50	0.1282	
293.15			7.46
298.15			6.31
303.15			5.45

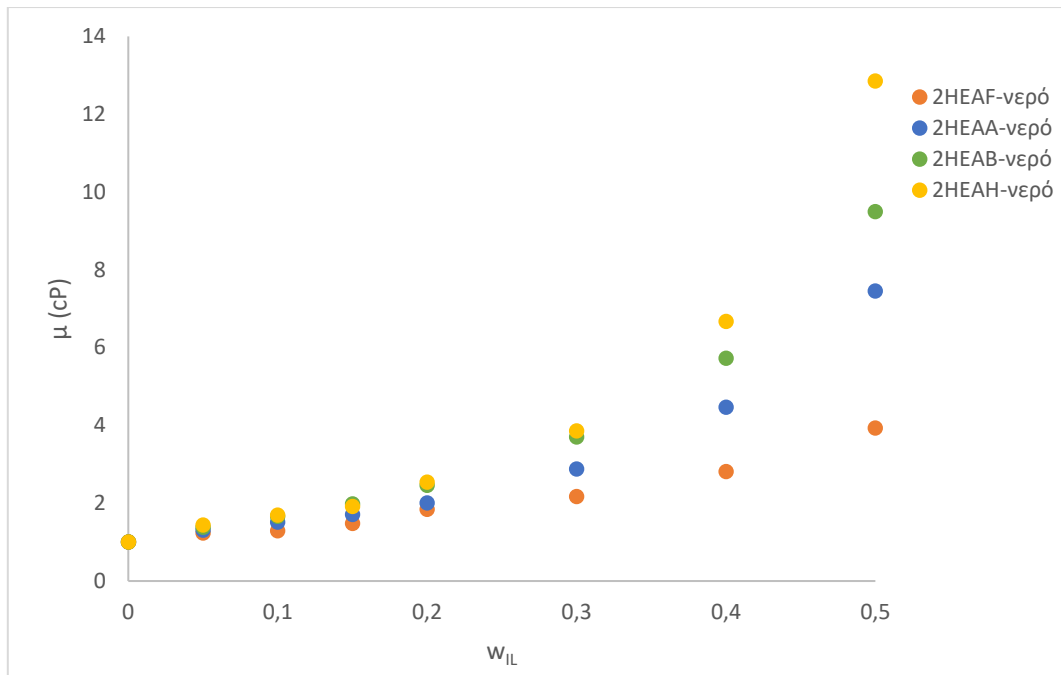
Πίνακας 3.6. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAB-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W _{2HEAB}	X _{2HEAB}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.00
298.15			0.89
303.15			0.80
	0.05	0.0063	
293.15			1.38
298.15			1.25
303.15			1.10
	0.10	0.0132	
293.15			1.66
298.15			1.48
303.15			1.32
	0.15	0.0207	
293.15			1.98
298.15			1.78
303.15			1.59
	0.20	0.0294	
293.15			2.46
298.15			2.15
303.15			1.88
	0.30	0.0492	
293.15			3.70

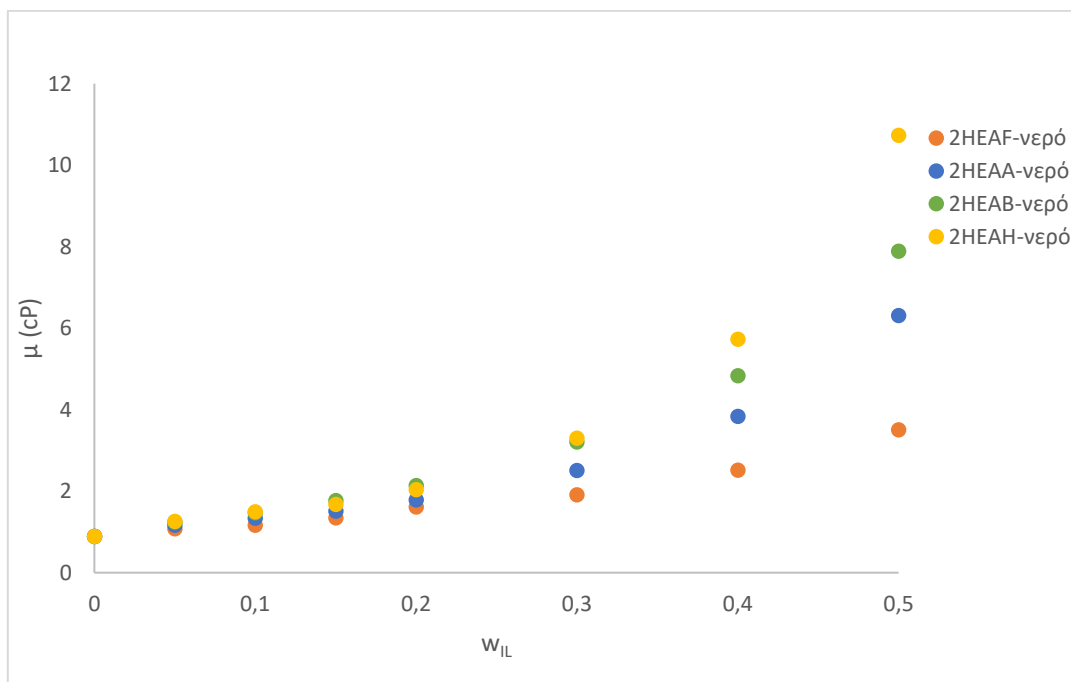
298.15			3.21
303.15			2.81
	0.40	0.0746	
293.15			5.73
298.15			4.84
303.15			4.18
	0.50	0.1073	
293.15			9.50
298.15			7.89
303.15			6.60

Πίνακας 3.7. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος ΖΗΕΑΗ-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

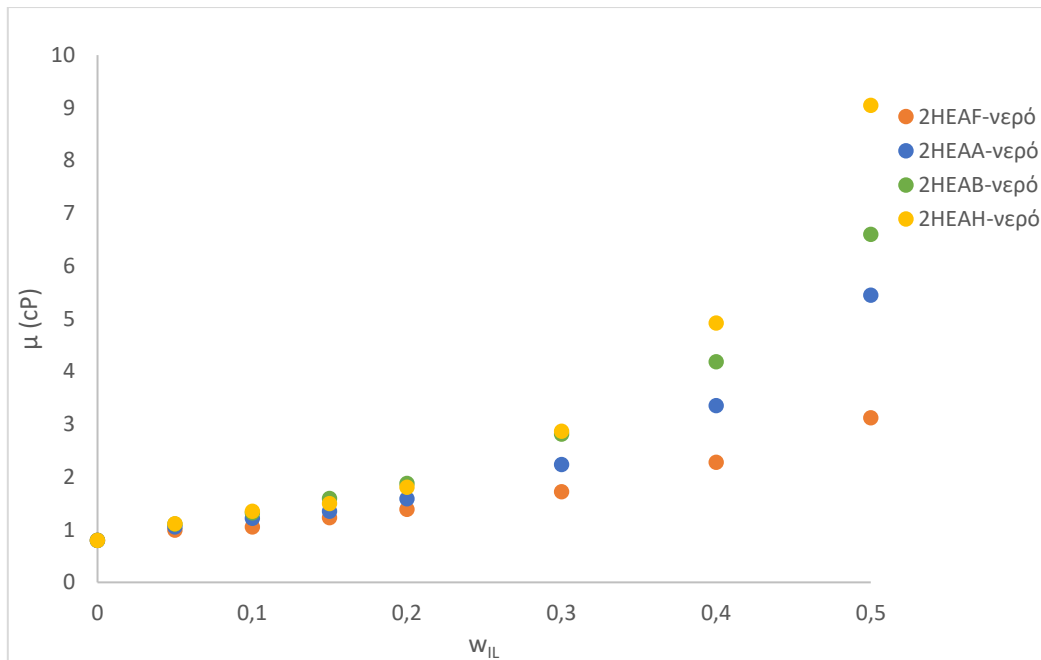
T (K)	$w_{\text{ΖΗΕΑΗ}}$	$x_{\text{ΖΗΕΑΗ}}$	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.00
298.15			0.89
303.15			0.80
	0.05	0.0533	
293.15			1.44
298.15			1.26
303.15			1.11
	0.10	0.0114	
293.15			1.69
298.15			1.50
303.15			1.35
	0.15	0.0176	
293.15			1.92
298.15			1.68
303.15			1.49
	0.20	0.0247	
293.15			2.55
298.15			2.04
303.15			1.81
	0.30	0.4170	
293.15			3.86
298.15			3.31
303.15			2.87
	0.40	0.0636	
293.15			6.67
298.15			5.73
303.15			4.92
	0.50	0.0926	
293.15			12.85
298.15			10.73
303.15			9.05



Διάγραμμα 3.2. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-νερού συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 293,15K



Διάγραμμα 3.3. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-νερού συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 298,15K



Διάγραμμα 3.4. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-νερού συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 303,15K

Η προσθήκη νερού στα ιοντικά υγρά οδηγεί σε μείωση του ιξώδους του μίγματος, όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς διαταράσσεται η μοριακή δομή των ιοντικών υγρών με αποτέλεσμα την εξασθένιση των ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων του ιοντικού υγρού.

Παρατηρείται εκθετική αύξηση του ιξώδους συναρτήσει του κλάσματος μάζας του ιοντικού υγρού για όλα τα δυαδικά συστήματα, με την κλίση να είναι πιο απότομη για τα πιο ιξώδη διαλύματα. Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα και στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, οι τάσεις του ιξώδους των δυαδικών μειγμάτων είναι ίδιες. Πιο αναλυτικά, κατά σειρά ιξώδους τα δυαδικά συστήματα κατατάσσονται ως εξής: 2HEAH-νερό < 2HEAB-νερό < 2HEAA-νερό < 2HEAF-νερό για κλάσμα μάζας ιοντικού μεταξύ 0,3-0,5, ενώ σε μικρότερα ποσοστά ποσότητας ιοντικού υγρού στο μίγμα τα ιξώδη και των τεσσάρων δυαδικών συστημάτων προσεγγίζουν το ένα το άλλο, με εκείνα των 2HEAH-νερό και 2HEAB-νερό σχεδόν να εξισώνονται.

Φαίνεται λοιπόν πως η σειρά του ιξώδους των δυαδικών συστημάτων ιοντικού υγρού-νερού δεν συμφωνεί με εκείνη των καθαρών ιοντικών υγρών. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως το ιξώδες των μιγμάτων αυξάνεται, όσο αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα του ανιόντος του ιοντικού υγρού του διαλύματος. Πιθανόν, η αύξηση του αριθμού των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που προκαλείται εξαιτίας της μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας, όπως οι δεσμοί υδρογόνου, να είναι υπεύθυνη για την τάση αυτή του ιξώδους.

3.3.3.2. Μέτρηση ιξώδους δυαδικού συστήματος ιοντικού υγρού-αιθανόλης

Η διαδικασία παρασκευής και μέτρησης των δειγμάτων είναι ίδια με την περίπτωση των δυαδικών μειγμάτων ιοντικού υγρού-νερού, δηλαδή παρασκευάστηκαν δυαδικά διαλύματα με περιεκτικότητα κατά βάρος σε ιοντικό υγρό ίση με: 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40% και 50% και το ιξώδες του καθενός μετρήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση στις θερμοκρασίες 293,15K, 298,15K και 303,15K. Στους πίνακες 3.8-3.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για

το κάθε δυαδικό μίγμα, ενώ στα διαγράμματα 3.5-3.7 εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα και για τα τέσσερα δυαδικά μίγματα για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά.

Πίνακας 3.8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	w _{2HEAF}	x _{2HEAF}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.19
298.15			1.10
303.15			1.06
	0.05	0.0221	
293.15			1.86
298.15			1.71
303.15			1.58
	0.10	0.0456	
293.15			2.28
298.15			2.06
303.15			1.90
	0.15	0.0706	
293.15			2.76
298.15			2.50
303.15			2.27
	0.20	0.0970	
293.15			3.32
298.15			3.00
303.15			2.73
	0.30	0.1540	
293.15			5.01
298.15			4.44
303.15			3.98
	0.40	0.2240	
293.15			7.77
298.15			6.76
303.15			5.97
	0.50	0.3010	
293.15			13.34
298.15			10.54
303.15			9.08

Πίνακας 3.9. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	w _{2HEAA}	x _{2HEAA}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.19
298.15			1.10
303.15			1.06

	0.05	0.0196	
293.15			1.61
298.15			1.46
303.15			1.32
	0.10	0.0405	
293.15			2.00
298.15			1.81
303.15			1.65
	0.15	0.0627	
293.15			2.55
298.15			2.28
303.15			2.07
	0.20	0.0864	
293.15			3.17
298.15			2.85
303.15			2.55
	0.30	0.1400	
293.15			5.50
298.15			4.80
303.15			4.21
	0.40	0.2004	
293.15			9.89
298.15			8.45
303.15			7.26
	0.50	0.2770	
293.15			20.45
298.15			16.96
303.15			14.22

Πίνακας 3.10. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

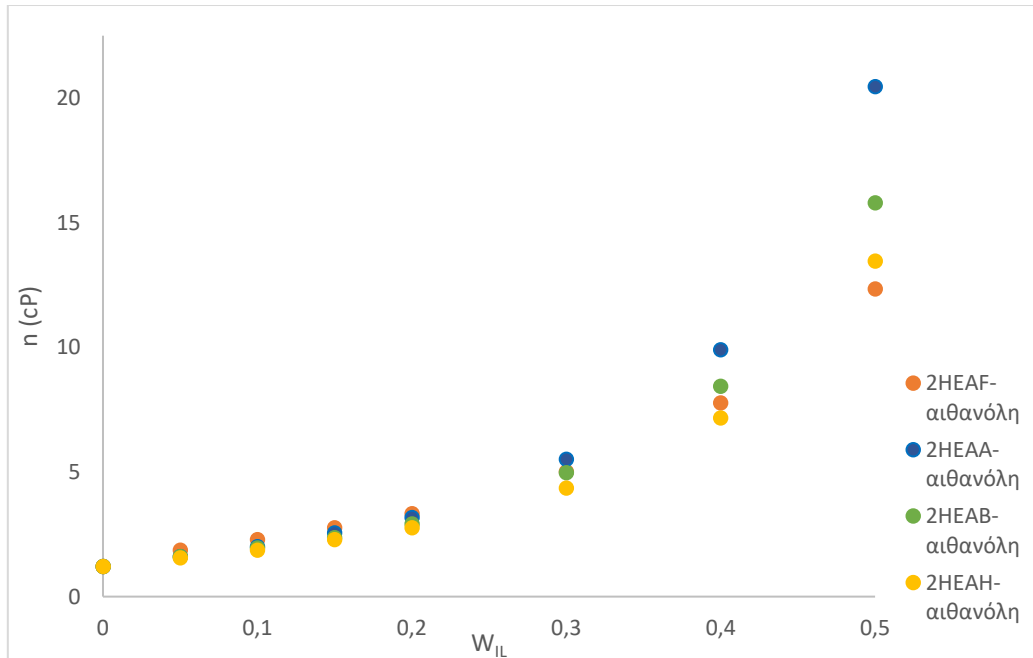
T (K)	w _{2HEAB}	x _{2HEAB}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.19
298.15			1.10
303.15			1.06
	0.05	0.0158	
293.15			1.61
298.15			1.46
303.15			1.35
	0.10	0.0330	
293.15			1.94
298.15			1.75
303.15			1.60
	0.15	0.0517	
293.15			2.36
298.15			2.15
303.15			1.92
	0.20	0.0710	

293.15			2.91
298.15			2.60
303.15			2.34
	0.30	0.1176	
293.15			4.97
298.15			4.40
303.15			3.88
	0.40	0.1694	
293.15			8.44
298.15			7.27
303.15			6.33
	0.50	0.2315	
293.15			15.79
298.15			13.23
303.15			11.24

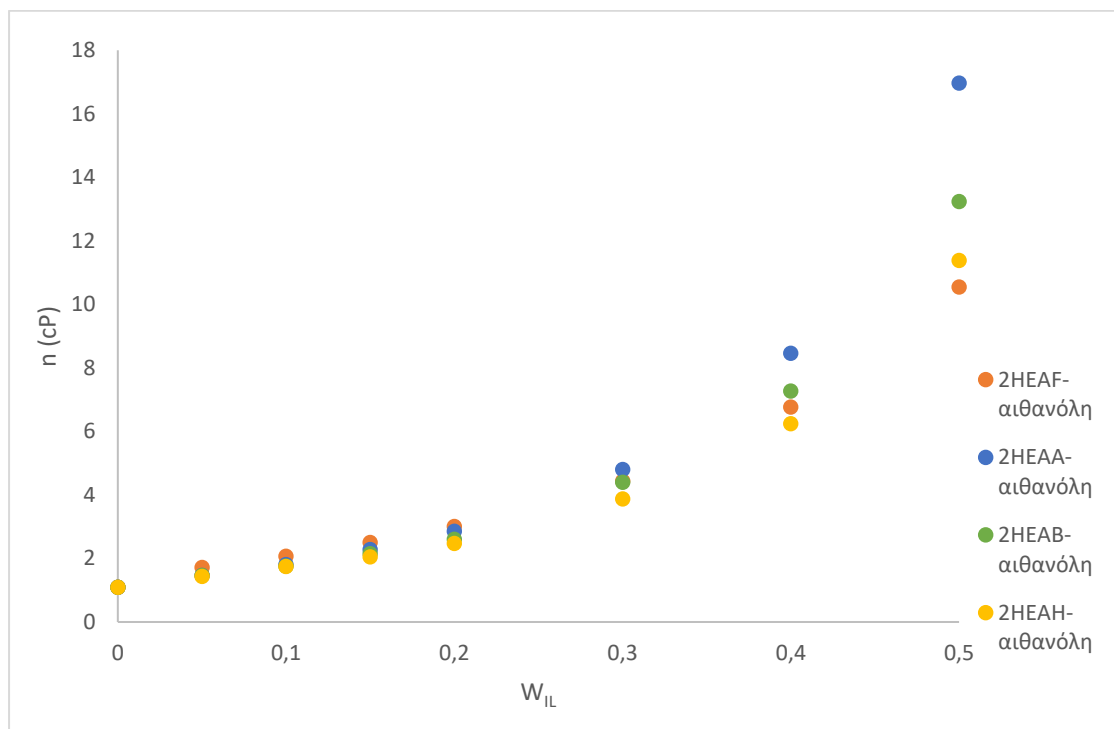
Πίνακας 3.11. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του δυαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W_{2HEAH}	X_{2HEAH}	μ (cP)
	0	0	
293.15			1.19
298.15			1.10
303.15			1.06
	0.05	0.0135	
293.15			1.55
298.15			1.43
303.15			1.29
	0.10	0.0280	
293.15			1.86
298.15			1.74
303.15			1.51
	0.15	0.0437	
293.15			2.28
298.15			2.05
303.15			1.85
	0.20	0.0610	
293.15			2.76
298.15			2.47
303.15			2.22
	0.30	0.1000	
293.15			4.35
298.15			3.87
303.15			3.39
	0.40	0.1456	
293.15			7.16
298.15			6.24
303.15			5.43

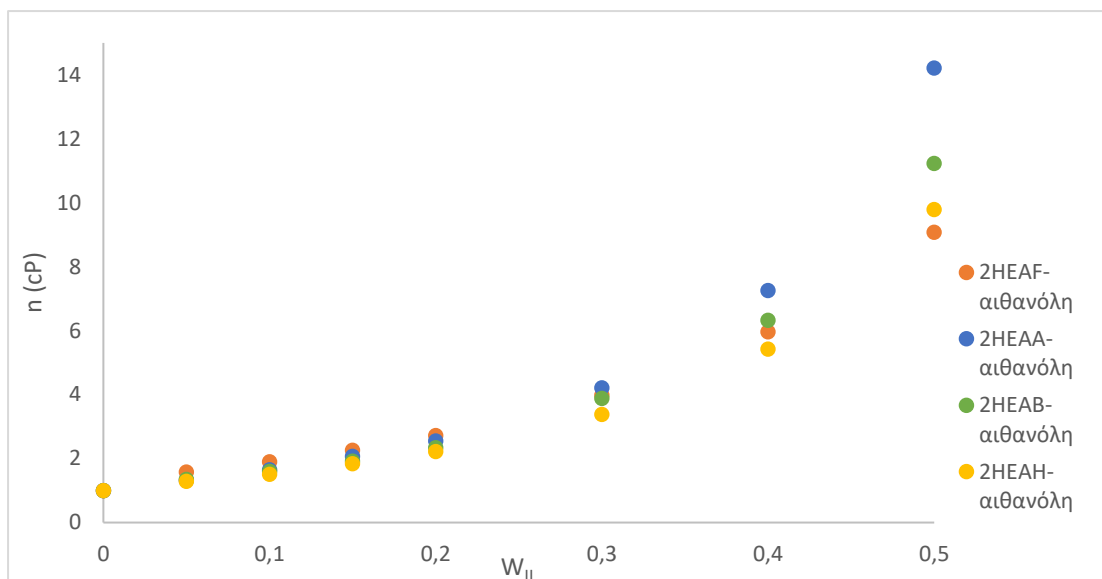
	0.50	0.2060	
293.15			13.46
298.15			11.38
303.15			9.79



Διάγραμμα 3.5. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 293,15K



Διάγραμμα 3.6. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 298,15K



Διάγραμμα 3.7. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης συναρτήσει του ποσοστού ιοντικού υγρού για θερμοκρασία 303,15K

Όπως και στην περίπτωση των δυαδικών συστημάτων ιοντικού υγρού-νερού, έτσι και στα συστήματα ιοντικού υγρού-αιθανόλης παρατηρείται εκθετική αύξηση του ιξώδους με την ποσότητα του ιοντικού υγρού, με την κλίση να είναι και σε αυτήν την περίπτωση πιο έντονη όσο πιο ιξώδες είναι το σύστημα.

Ωστόσο, η επίδραση του νερού στο ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι πιο έντονη από ότι εκείνη της αιθανόλης. Επιπλέον, η σειρά αύξησης ιξώδους είναι επίσης διαφορετική, αφού για υψηλές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού η σειρά είναι ίδια με εκείνη των καθαρών ιοντικών υγρών, ενώ για μικρότερες οι τιμές ιξώδους όλων των διαλυμάτων σχεδόν εξισώνονται. Ωστόσο, το διάλυμα με 2HEAH φαίνεται να είναι το λιγότερο ιξώδες σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 40% w/w.

3.3.4. Μέτρηση ιξώδους τριαδικού συστήματος ιοντικού υγρού-νερού-αιθανόλης

Για τις πειραματικές μετρήσεις ιξώδους σε τριαδικά συστήματα ιοντικού υγρού-αιθανόλης-νερού ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων: Μετρήθηκαν τα ιξώδη σε τριαδικά συστήματα ιοντικού υγρού-αιθανόλης-νερού, με τη συγκέντρωση του ιοντικού υγρού να είναι σταθερή και ίση με 10% w/w και σε 5 διαφορετικές συστάσεις μίγματος, όπου το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης ήταν ίσο ή περίπου ίσο με 75%, 80%, 85%, 90% και 95%. Οι θερμοκρασίες μέτρησης για όλες τις συστάσεις ήταν οι 293,15K, 298,15K και 303,15K. Λόγω του χαμηλού ιξώδους των μιγμάτων, η ταχύτητα περιστροφής της βελόνας που χρησιμοποιήθηκε ήταν, για όλες τις μετρήσεις, οι 100 rpm. Στους πίνακες 3.12-15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το κάθε τριαδικό μίγμα, ενώ στα διαγράμματα 3.8-3.10 εμφανίζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα και για τα τέσσερα τριαδικά μίγματα για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά.

Πίνακας 3.12. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W _{2HEAF}	W _{νερού}	W _{αιθανόλης}	X _{2HEAF}	X _{νερού}	X _{αιθανόλης}	μ (cP)
	0	0	1	0	0	1	
293.15							1.19
298.15							1.10
303.15							1.06
	0	1	0	0	1	0	
293.15							1.00
298.15							0.89
303.15							0.80
	0.0990	0.0900	0.8110	0.0390	0.2120	0.7490	
293.15							2.47
298.15							2.22
303.15							1.99
	0.1000	0.0677	0.8313	0.0410	0.1650	0.7940	
293.15							2.38
298.15							2.13
303.15							1.92
	0.1020	0.047	0.8510	0.0432	0.1180	0.8300	
293.15							2.31
298.15							2.09
303.15							1.89
	0.1000	0.0245	0.8750	0.0440	0.0640	0.8920	
293.15							2.19
298.15							1.99
303.15							1.82
	0.1000	0.0020	0.8980	0.0450	0.0050	0.9500	
293.15							2.05
298.15							1.84
303.15							1.68

Πίνακας 3.13. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W _{2HEAA}	W _{νερού}	W _{αιθανόλης}	X _{2HEAA}	X _{νερού}	X _{αιθανόλης}	μ (cP)
	0	0	1	0	0	1	
293.15							1.19
298.15							1.10
303.15							1.06
	0	1	0	0	1	0	
293.15							1.00
298.15							0.89
303.15							0.80
	0.0985	0.0940	0.8075	0.0345	0.2200	0.7440	

293.15							2.43
298.15							2.13
303.15							1.91
	0.1000	0.0678	0.8320	0.0366	0.1660	0.7974	
293.15							2.34
298.15							2.06
303.15							1.86
	0.1035	0.0460	0.8506	0.0400	0.1165	0.8444	
293.15							2.25
298.15							1.98
303.15							1.77
	0.1000	0.0227	0.8768	0.0390	0.0600	0.9010	
293.15							2.06
298.15							1.86
303.15							1.68
	0.1010	0.0030	0.8960	0.0410	0.0086	0.9500	
293.15							2.03
298.15							1.80
303.15							1.62

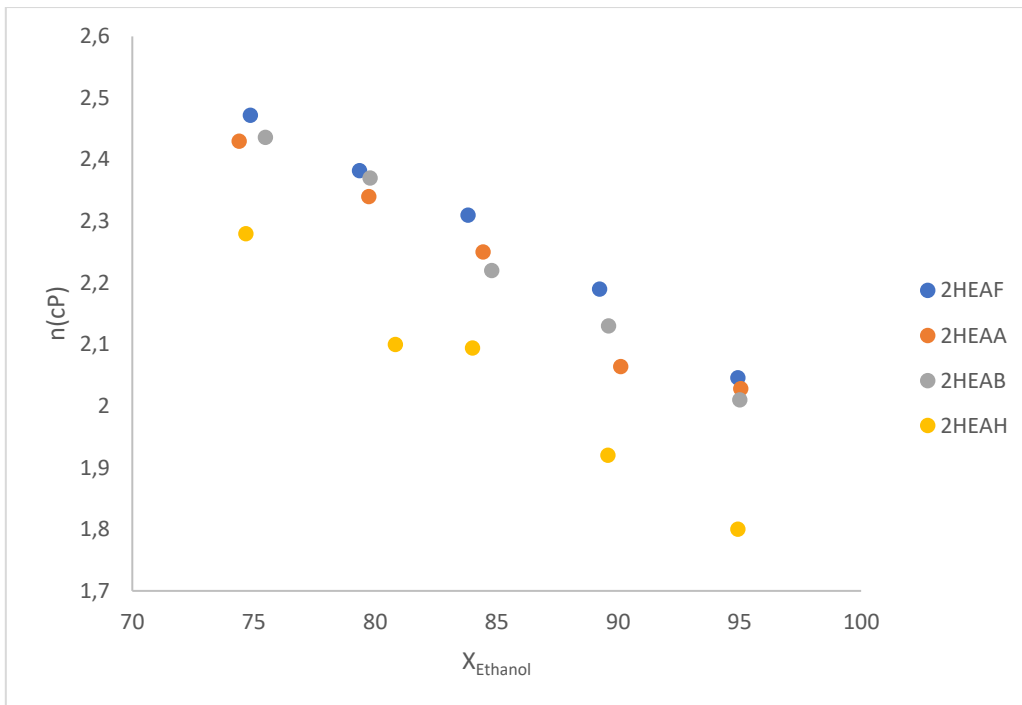
Πίνακας 3.14. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

T (K)	W _{2HEAB}	W _{νερού}	W _{αιθανόλης}	X _{2HEAB}	X _{νερού}	X _{αιθανόλης}	μ (cP)
	0	0	1	0	0	1	
293.15							1.19
298.15							1.10
303.15							1.06
	0	1	0	0	1	0	
293.15							1.00
298.15							0.89
303.15							0.80
	0.1	0.09	0.81	0.0288	0.216	0.755	
293.15							2.44
298.15							2.16
303.15							1.93
	0.1	0.07	0.83	0.03	0.172	0.798	
293.15							2.37
298.15							2.04
303.15							1.84
	0.098	0.048	0.854	0.03	0.1217	0.848	
293.15							2.22
298.15							2,00
303.15							1.8
	0.0990	0.0276	0.8730	0.0315	0.0725	0.8960	
293.15							2.13
298.15							1.92
303.15							1.74
	0.1000	0.0064	0.8940	0.0327	0.0174	0.9500	

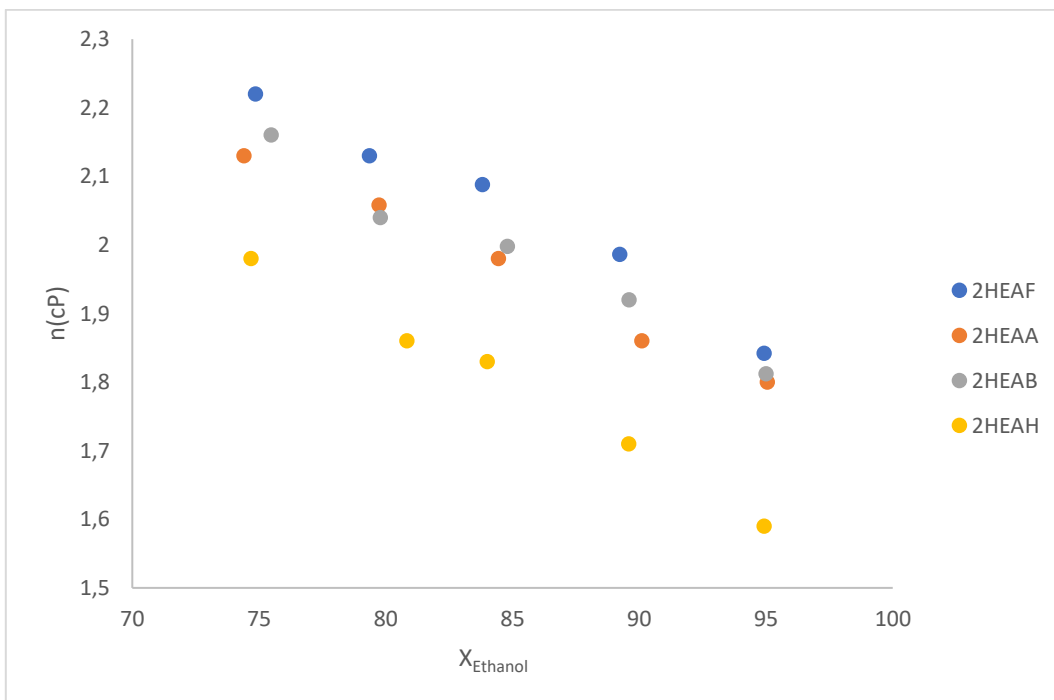
293.15							2.01
298.15							1.81
303.15							1.69

Πίνακας 3.15. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους του τριαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης-νερού σε διάφορες συστάσεις. Για την καθαρή αιθανόλη και το καθαρό νερό χρησιμοποιήθηκαν τιμές της βιβλιογραφίας [108]

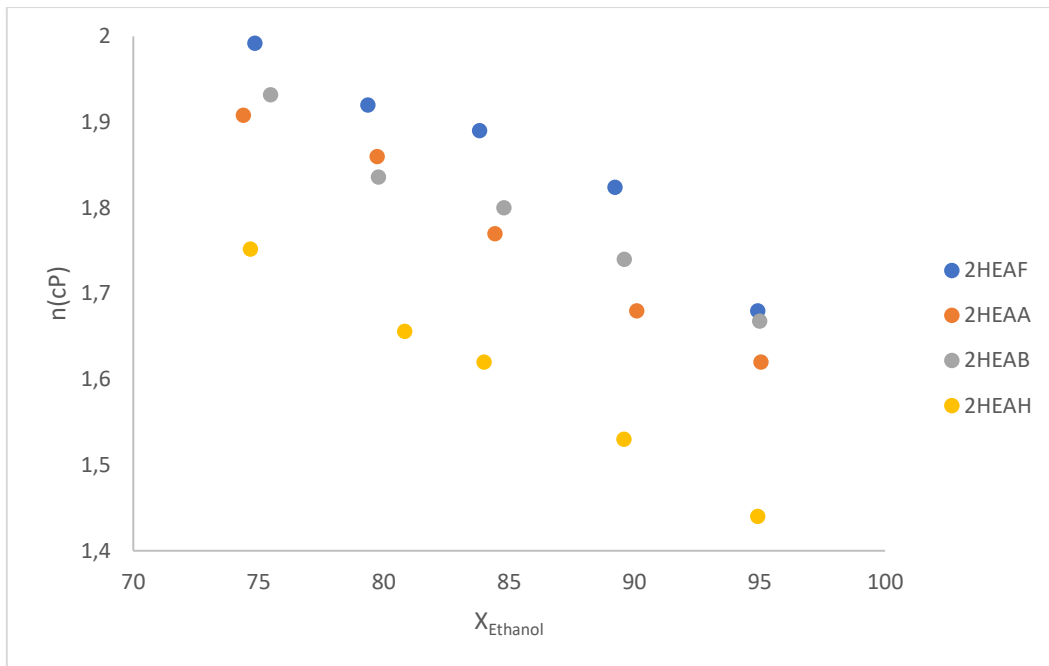
T (K)	W _{2HEAH}	W _{νερού}	W _{αιθανόλης}	X _{2HEAH}	X _{νερού}	X _{αιθανόλης}	μ (cP)
	0	0	1	0	0	1	
293.15							1.19
298.15							1.10
303.15							1.06
	0	1	0	0	1	0	
293.15							1.00
298.15							0.89
303.15							0.80
	0.1000	0.0963	0.8030	0.0243	0.2290	0.7468	
293.15							2.28
298.15							1.98
303.15							1.75
	0.0986	0.0677	0.8340	0.0248	0.1669	0.8083	
293.15							2.1
298.15							1.86
303.15							1.66
	0.9840	0.0532	0.8480	0.0253	0.135	0.084	
293.15							2.09
298.15							1.83
303.15							1.62
	0.1000	0.0300	0.8700	0.0268	0.0774	0.8958	
293.15							1.92
298.15							1.71
303.15							1.53
	0.9900	0.0124	0.8880	0.0270	0.0330	0.9400	
293.15							1.80
298.15							1.59
303.15							1.44



Διάγραμμα 3.8. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης-νερού συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης για θερμοκρασία 293,15K



Διάγραμμα 3.9. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης-νερού συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης για θερμοκρασία 298,15K



Διάγραμμα 3.10. Μεταβολή του ιξώδους των μιγμάτων ιοντικών υγρών-αιθανόλης-νερού συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος της αιθανόλης για θερμοκρασία 303,15K

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από τα διαγράμματα, το ιξώδες των τριαδικών συστημάτων μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας της αιθανόλης ή αλλιώς, με την μείωση της ποσότητας του νερού. Αξίζει να σημειωθεί πως οι τάσεις μοιάζουν αρκετά με εκείνες των δυαδικών συστημάτων με την αιθανόλη, όπου επίσης παρατηρείται το ιξώδες του διαλύματος με ιοντικό το 2HEAH να είναι, με μικρή διαφορά, το λιγότερο ιξώδες, ενώ τα άλλα τρία τριαδικά έχουν παραπλήσιες τιμές ιξώδους.

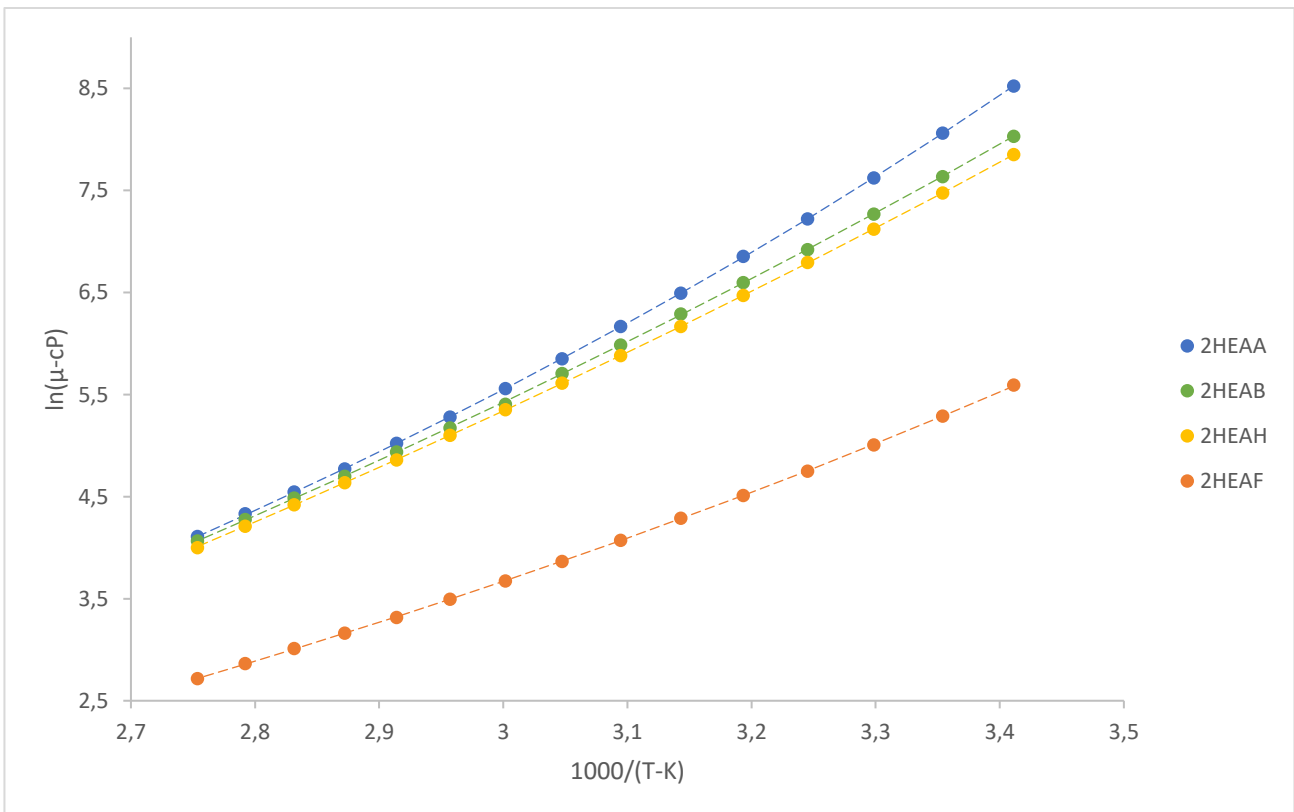
4. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

4.1. Εισαγωγή

Για την μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές εμπειρικές σχέσεις. Για την περίπτωση των καθαρών ιοντικών υγρών έγινε χρήση της τριπαραμετρικής εξίσωσης Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), ενώ για την περίπτωση των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη σχέση της μεθόδου Grunberg-Nissan (GN).

4.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης των καθαρών ιοντικών υγρών με την εξίσωση VFT

Για τον υπολογισμό του ιξώδους των υγρών έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες εμπειρικές και ημιεμπειρικές σχέσεις [91]. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται κυρίως δύο εξισώσεις, όσον αφορά την θερμοκρασιακή εξάρτηση: το μοντέλο Arrhenius $\mu(T) = \mu_{\infty} * \exp(-\frac{E_a}{R*T})$ και το μοντέλο Vogel-Fulcher-Tammann $\mu(T) = A * \exp(\frac{B}{T-T_0})$. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο VFT, καθώς δίνει καλύτερες προσεγγίσεις για την περίπτωση των ιοντικών υγρών, ενώ προτιμάται έναντι των υπολοίπων στον τομέα της μηχανικής. Οι τιμές των προσαρμοστικών παραμέτρων A,B και T_0 υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται, μαζί και με τα σχετικά σφάλματα που προέκυψαν, στον πίνακα 4.1, ενώ στο διάγραμμα 4.1 φαίνονται γραφικά τα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 4.1. Θερμοκρασιακή εξάρτηση ιξώδους για τα τέσσερα ιοντικά υγρά. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την σχέση VFT

4.1. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τις σταθερές παραμέτρους της εξίσωσης VFT καθώς και η μέση σχετική απόκλιση για κάθε ιοντικό υγρό

Ιοντικό Υγρό	A (cP)	B (K)	T ₀ (K)	%ARD
2HEAF	0.04500	1235.15	150.91	0.35
2HEAA	0.01520	1671.97	161.60	0.29
2HEAB	0.00506	2199.50	128.00	0.54
2HEAH	0.00400	2323.90	119.36	0.24

Όπως φαίνεται και από τις τιμές τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.1, η μοντελοποίηση με την μέθοδο VFT κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική, αφού οι τιμές των σχετικών σφαλμάτων είναι πολύ χαμηλές, παραμένοντας στις περισσότερες περιπτώσεις σε τιμές μικρότερες του 0,5%.

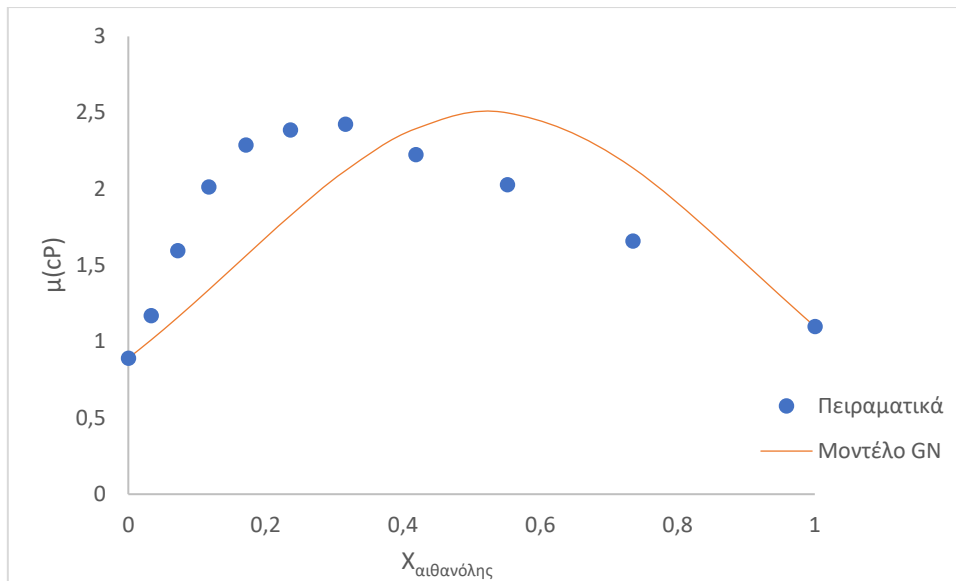
4.3. Αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων με την τροποποιημένη εξίσωση GN

Για την μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων των δυαδικών μιγμάτων έγινε χρήση ενός τροποποιημένου μοντέλου GN, αφού το αρχικό μοντέλο $\ln(\mu_{mix}) = x_1 \ln(\mu_1) + x_2 \ln(\mu_2) + x_1 x_2 G_{12}$, όπου x τα γραμμομοριακά κλάσματα των ουσιών και G_{12} προσαρμοστικός παράγων, δεν έδινε ικανοποιητικά αποτελέσματα, εξαιτίας του τελευταίου όρου $x_1 x_2 G_{12}$ που δεν μπορούσε να περιγράψει σωστά τη συμπεριφορά του δυαδικού μίγματος αιθανόλης-νερού, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.2. Έτσι, η παραπάνω απλοποιημένη σχέση τροποποιήθηκε με τη χρήση της εξίσωσης van Laar [109] και προέκυψαν οι παρακάτω σχέσεις, αντίστοιχα:

- $\ln(\mu_{mix}) = x_1 \ln(\mu_1) + x_2 \ln(\mu_2) + \frac{Ax_1x_2}{(\frac{A}{B})x_1+x_2}$
- $\ln(\mu_{mix}) = x_1 \ln(\mu_1) + x_3 \ln(\mu_3) + \frac{Cx_1x_3}{(\frac{C}{D})x_1+x_3}$
- $\ln(\mu_{mix}) = x_2 \ln(\mu_2) + x_3 \ln(\mu_3) + \frac{Ex_2x_3}{(\frac{E}{F})x_2+x_3}$

όπου: 1: το εκάστοτε ιοντικό υγρό, 2: η αιθανόλη και 3: το νερό και A, B, C, D, E και F προσαρμοστικοί παράγοντες. Σημειώνεται πως οι παραπάνω σταθερές είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες και για το λόγο αυτό προκύπτουν διαφορετικές για κάθε θερμοκρασία.

Με τον υπολογισμό των προσαρμοστικών παραγόντων για το κάθε δυαδικό διάλυμα, πραγματοποιήθηκε, τελικά, πρόβλεψη για τα τριαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-αιθανόλης-νερού με τη χρήση της σχέσης: $\ln(\mu_{mix}) = x_1 \ln(\mu_1) + x_2 \ln(\mu_2) + x_3 \ln(\mu_3) + \frac{Ax_1x_2}{(\frac{A}{B})x_1+x_2+(\frac{F}{E})x_3} + \frac{Cx_1x_3}{(\frac{C}{D})x_1+x_2+(\frac{E}{F})x_3} + \frac{Ex_2x_3}{(\frac{C}{D})x_1+(\frac{E}{F})x_2+x_3}$.

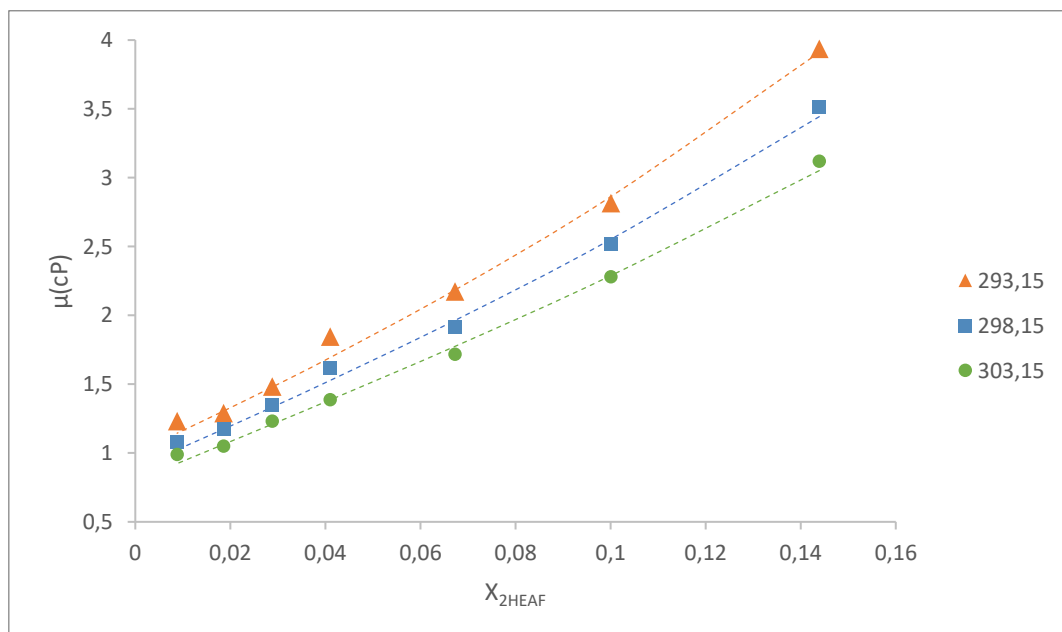


Διάγραμμα 4.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για το δυαδικό διάλυμα νερού αιθανόλης στους 298,15K με τη χρήση του απλού μοντέλου GN

4.3.1. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τα δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού

4.3.1.1. 2HEAF-νερό

Στο διάγραμμα 4.3 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το δυαδικό σύστημα 2HEAF-νερού και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.2 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.3. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAF-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

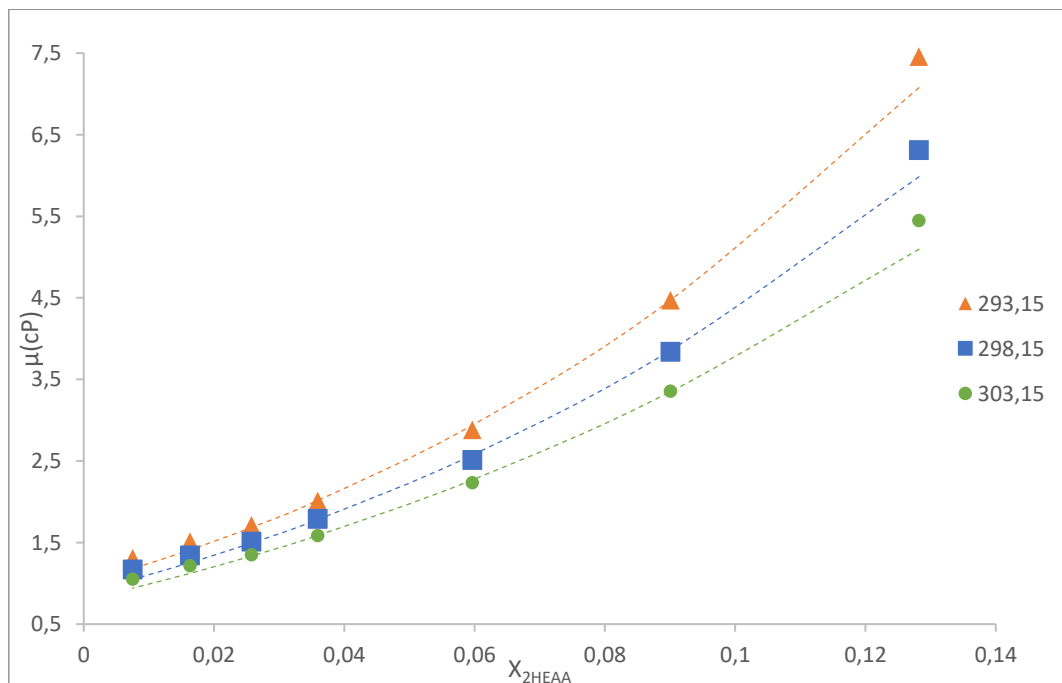
Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τις σταθερές παραμέτρους της τροποποιημένης Grunberg-Nissan καθώς και η μέση σχετική απόκλιση για το μίγμα 2HEAF-νερό

T(K)	A	B	%ARD
293.15	10.1751	1.047	2.8
298.15	11.3686	1.033	2.6
303.15	12.5621	1.018	2.2

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.2, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι ικανοποιητικά για το δυαδικό διάλυμα 2HEAF-νερού, αφού οι τιμές τους δεν ξεπερνούν το 2.8%.

4.3.1.2. 2HEAA-νερό

Στο διάγραμμα 4.4 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το δυαδικό σύστημα 2HEAA-νερού και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.3 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.4. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAA-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

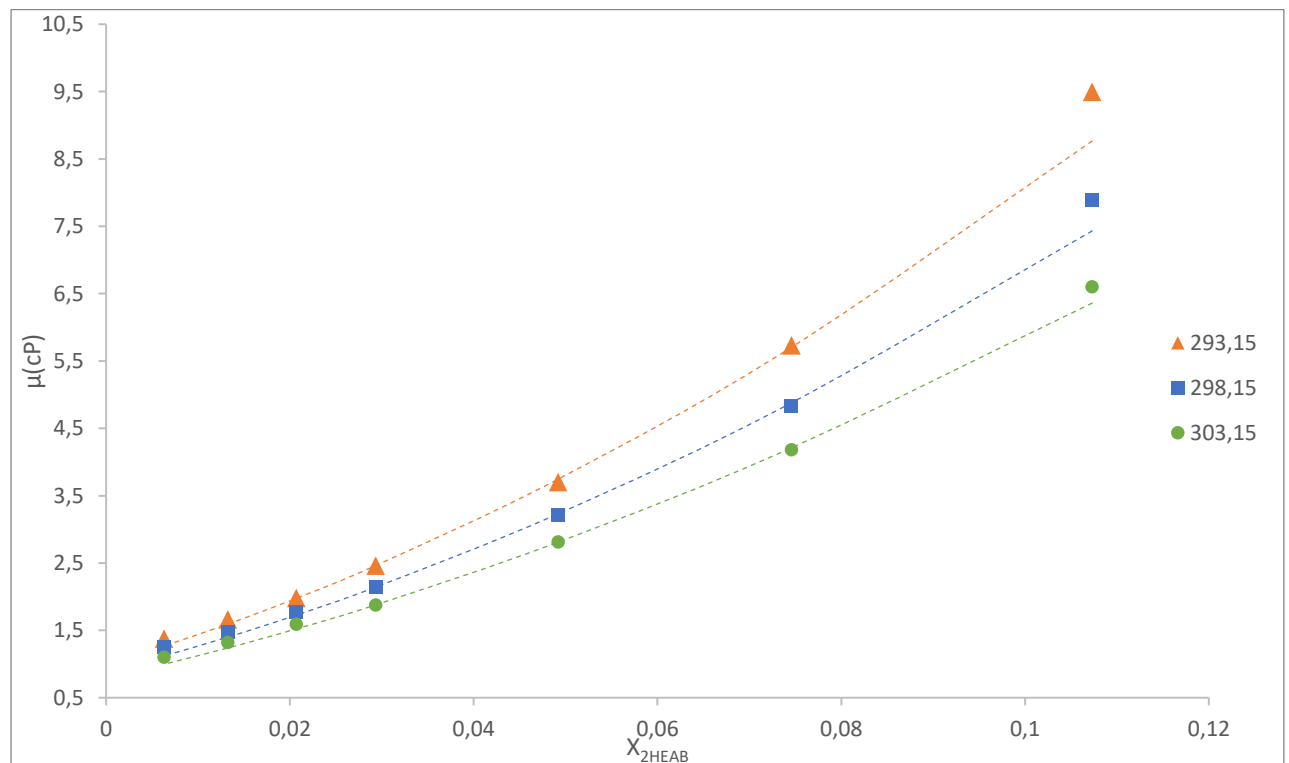
Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAA -νερού με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	A	B	%ARD
293.15	13.8514	1.9182	3.65
298.15	14.3554	1.8347	3.80
303.15	14.8594	1.7512	4.00

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.3, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι ικανοποιητικά και για το δυαδικό διάλυμα 2HEAA-νερού, αφού, παρότι οι τιμές αυτές είναι ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες του διαλύματος 2HEAF-νερού, δεν ξεπερνούν το 4%. Από το διάγραμμα 4.4 φαίνεται πως σε κάποιο βαθμό το σφάλμα αυτό οφείλεται στο σημείο $x_{2HEAA}=0,13$.

4.3.1.3. 2HEAB-νερό

Στο διάγραμμα 4.5 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το δυαδικό σύστημα 2HEAB-νερού και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.4 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.5. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAB-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

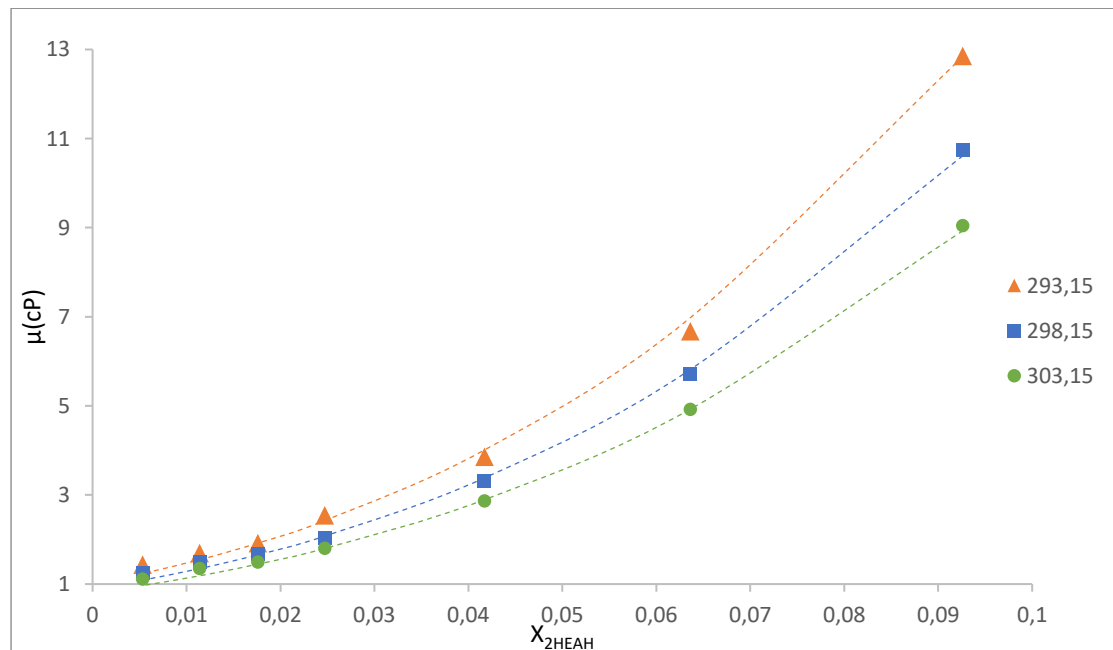
Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAB -νερού με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	A	B	%ARD
293.15	31.7258	2.3747	3.13
298.15	30.9088	2.3617	3.70
303.15	30.0918	2.3487	3.53

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.4, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι ικανοποιητικά και για το δυαδικό διάλυμα 2HEAB-νερού, αφού οι τιμές τους δεν ξεπερνούν το 3.7%.

4.3.1.4. 2HEAH-νερό

Στο διάγραμμα 4.6 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το δυαδικό σύστημα 2HEAH-νερού και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.5 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.6. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAH-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.5. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAH -νερού με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

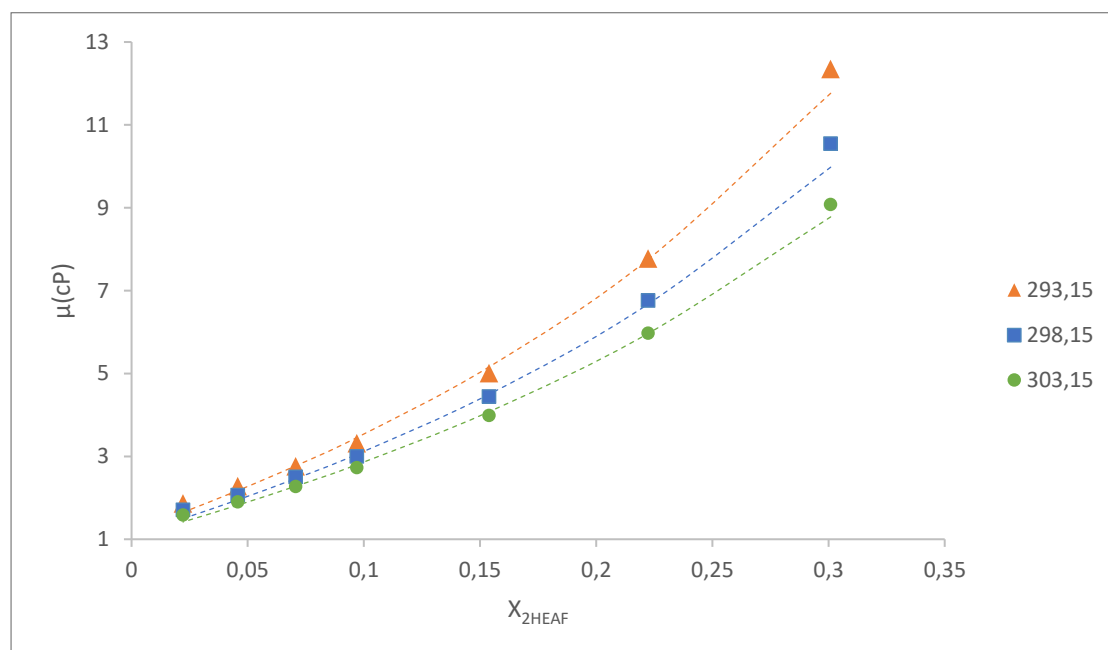
T(K)	A	B	%ARD
293.15	32.093	5.0945	5.17
298.15	30.598	5.228	4.60
303.15	29.103	5.3615	4.40

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που φαίνονται στον πίνακα 4.5, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το δυαδικό διάλυμα 2HEAF-νερού είναι αυτά που εμφανίζουν το σημαντικότερο σφάλμα από τα τέσσερα δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού, με τιμές που φτάνουν το 5,17%. Παρόλα αυτά, το χρησιμοποιηθέν μοντέλο δίνει καλή προσέγγιση του ιξώδους.

4.3.2. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τα δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-αιθανόλης

4.3.2.1. 2HEAF-αιθανόλη

Στο διάγραμμα 4.7 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το δυαδικό σύστημα 2HEAF-αιθανόλης, ενώ στον πίνακα 4.6 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



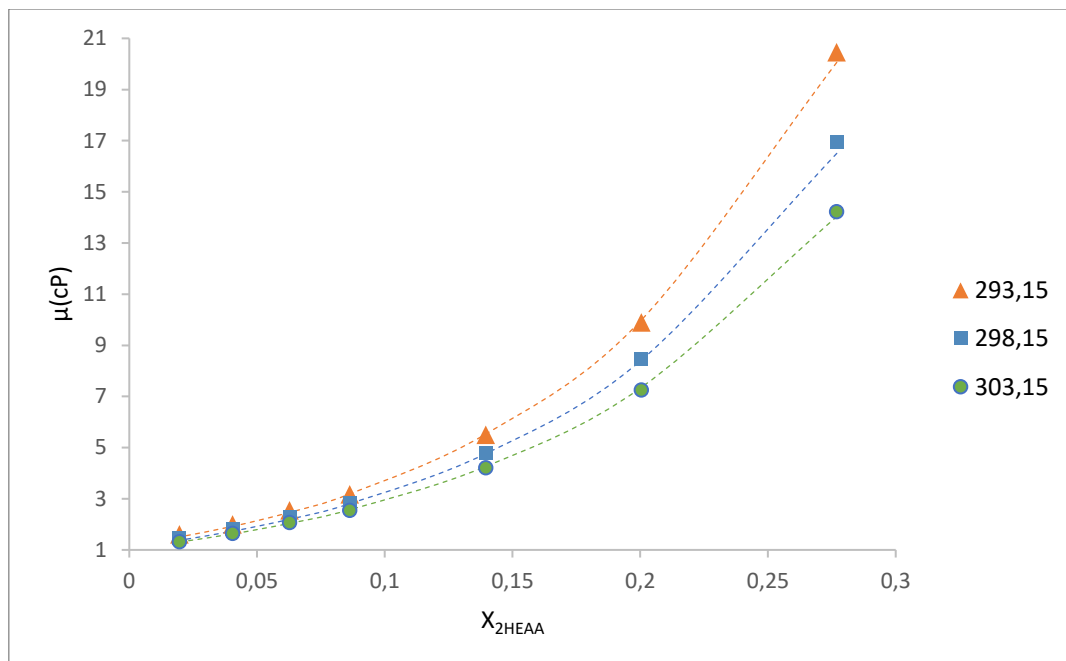
Διάγραμμα 4.7. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAF-αιθανόλης και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.6. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAF -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	C	D	%ARD
293.15	11.4502	1.1685	4.05
298.15	10.5872	1.1520	4.10
303.15	9.7242	1.1355	3.37

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.6, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι ικανοποιητικά για το δυαδικό διάλυμα 2HEAF-αιθανόλης, αφού οι τιμές τους δεν ξεπερνούν το 4.1%.

4.3.2.2. 2HEAA-αιθανόλη



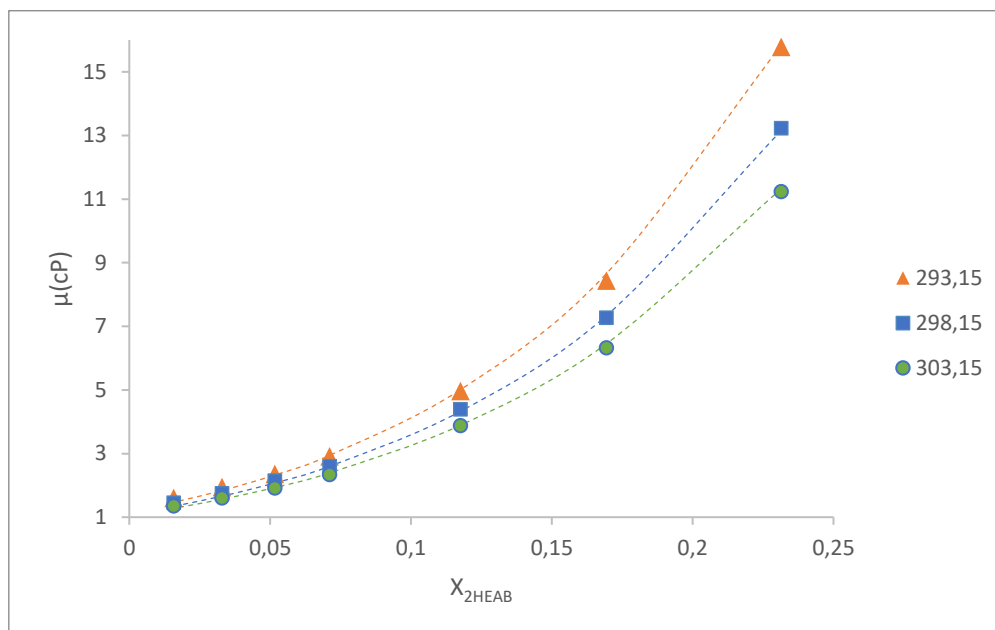
Διάγραμμα 4.8 Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAA-αιθανόλης και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.7. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAA -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	C	D	%ARD
293.15	3.9372	1.3411	2.51
298.15	3.6092	1.3991	2.60
303.15	3.2812	1.4571	1.24

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.7, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι πολύ ικανοποιητικά για το δυαδικό διάλυμα 2HEAA-αιθανόλης, αφού οι τιμές τους δεν ξεπερνούν το 2,6%.

4.3.2.3. 2HEAB-αιθανόλη



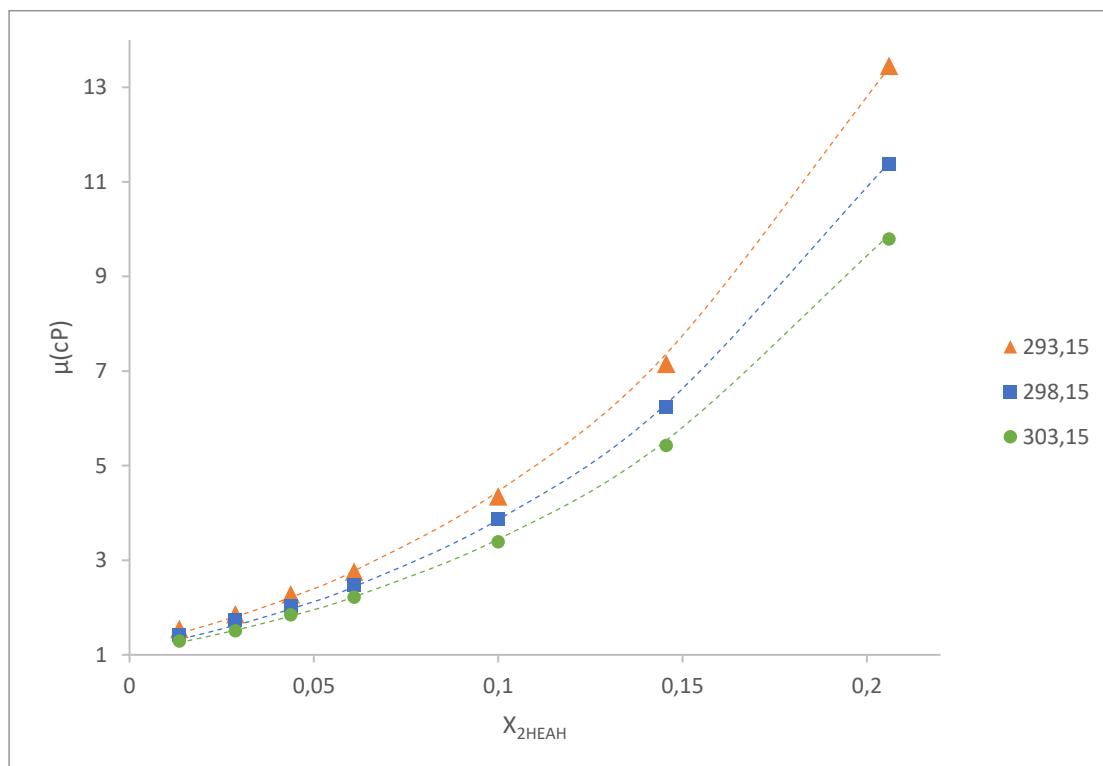
Διάγραμμα 4.9 Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAB-αιθανόλης και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.8. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAB -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	C	D	%ARD
293.15	5.8242	2.3401	2.94
298.15	5.3662	2.3551	2.80
303.15	4.9082	2.3701	1.93

Και σε αυτήν την περίπτωση, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, αφού το σχετικό σφάλμα είναι αρκετά μικρό, κάτω από 3%.

4.3.2.4. 2HEAH-αιθανόλη



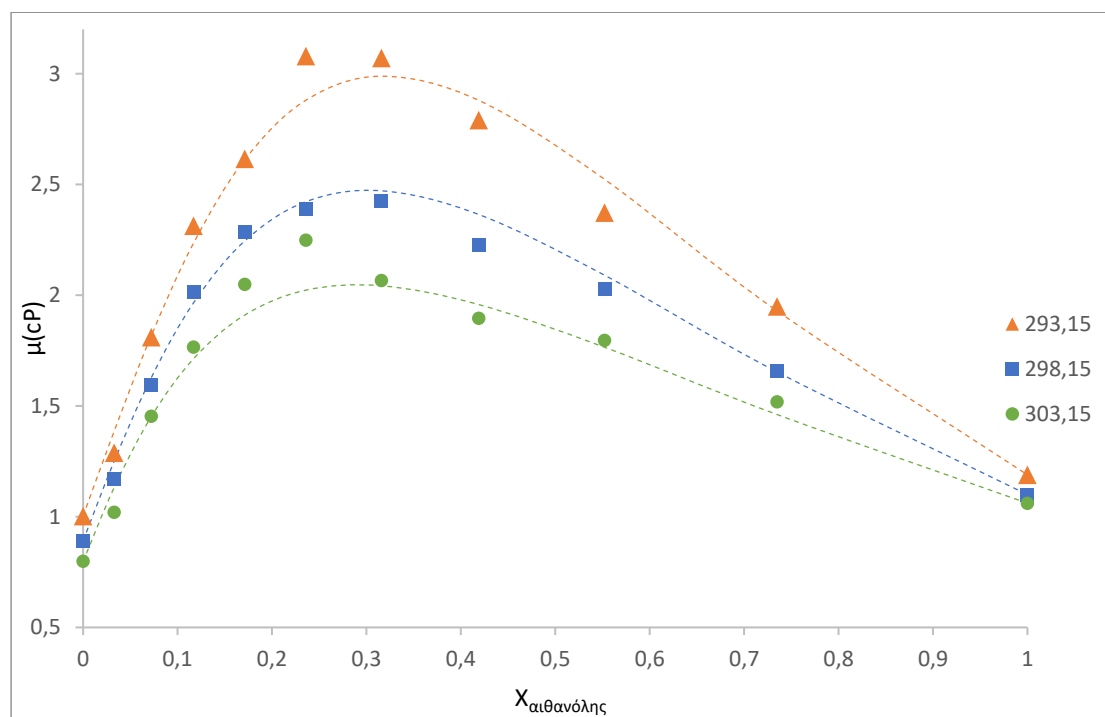
Διάγραμμα 4.10. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα 2HEAH-αιθανόλης και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.9. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος 2HEAH -αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	C	D	%ARD
293.15	7.5568	2.3039	2.59
298.15	6.6848	2.5404	2.90
303.15	5.8128	2.7769	1.29

Όπως προκύπτει και από τις τιμές των σφαλμάτων που εμφανίζονται στον πίνακα 4.9, τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης είναι πολύ ικανοποιητικά για το δυαδικό διάλυμα 2HEAH-αιθανόλης, αφού οι τιμές τους δεν ξεπερνούν το 2,9%.

4.3.3. Αιθανόλη-νερό



Διάγραμμα 4.11. Μεταβολή ιξώδους για το δυαδικό σύστημα νερού-αιθανόλης και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.10. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του δυαδικού μίγματος νερού-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

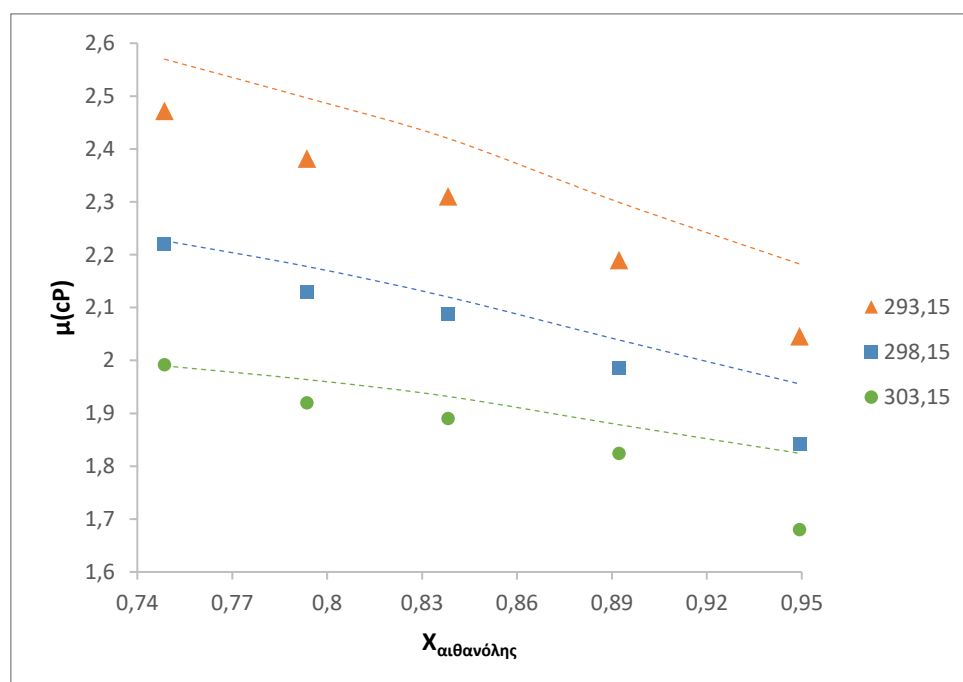
T(K)	E	F	%ARD
293.15	2.1298	11.4284	3.47
298.15	1.8428	12.3824	2.92
303.15	1.5558	13.3364	4.60

Όπως φαίνεται τόσο στο διάγραμμα 4.11 όσο και στον πίνακα 4.10, η μοντελοποίηση για το δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού δίνει καλή προσέγγιση της τιμής του ιξώδους. Σε αντίθεση με την απλή σχέση GN, που, όπως φάνηκε και στο διάγραμμα 4.2, δεν μπορούσε να προσεγγίσει σωστά το ιξώδες του διαλύματος στο σημείο του αζεοτρόπου, το τροποποιημένο μοντέλο δίνει πολύ καλή προσέγγιση και σε αυτά τα σημεία.

4.3.4. Αποτελέσματα μοντελοποίησης για τα τριαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού-αιθανόλης

4.3.4.1. 2HEAF-νερό-αιθανόλη

Στο διάγραμμα 4.12 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το τριαδικό σύστημα 2HEAF-νερού-αιθανόλης και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.11 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.12. Μεταβολή ιξώδους για το τριαδικό σύστημα 2HEAF-αιθανόλης-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

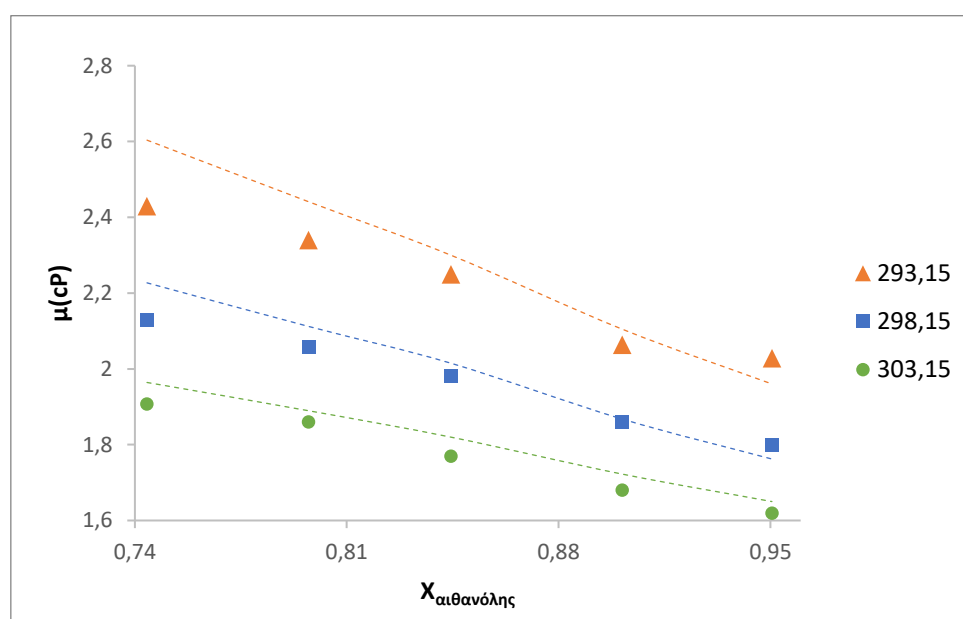
Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAF-νερο-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	A	B	C	D	E	F	%ARD
293.15	10.1751	1.0470	11.4502	1.1685	2.1298	11.4284	5.04
298.15	11.3686	1.0325	10.5872	1.1520	1.8428	12.3824	2.58
303.15	12.5621	1.0180	9.7242	1.1355	1.5558	13.3364	3.24

Από το διάγραμμα 4.12 φαίνεται πως υπάρχει υπερεκτίμηση του ιξώδους από το μοντέλο GN, το σφάλμα όμως δεν εμφανίζει μεγάλες τιμές και ειδικά στις θερμοκρασίες 298,15K και 303,15K είναι αρκετά μικρό. Η πρόβλεψη του ιξώδους του τριαδικού συστήματος κρίνεται ικανοποιητική.

4.3.4.2. 2HEAA-νερό-αιθανόλη

Στο διάγραμμα 4.13 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το τριαδικό σύστημα 2HEAA-νερού-αιθανόλης και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.12 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.13. Μεταβολή ιξώδους για το τριαδικό σύστημα 2HEAA-αιθανόλης-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.12. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAA-νερο-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

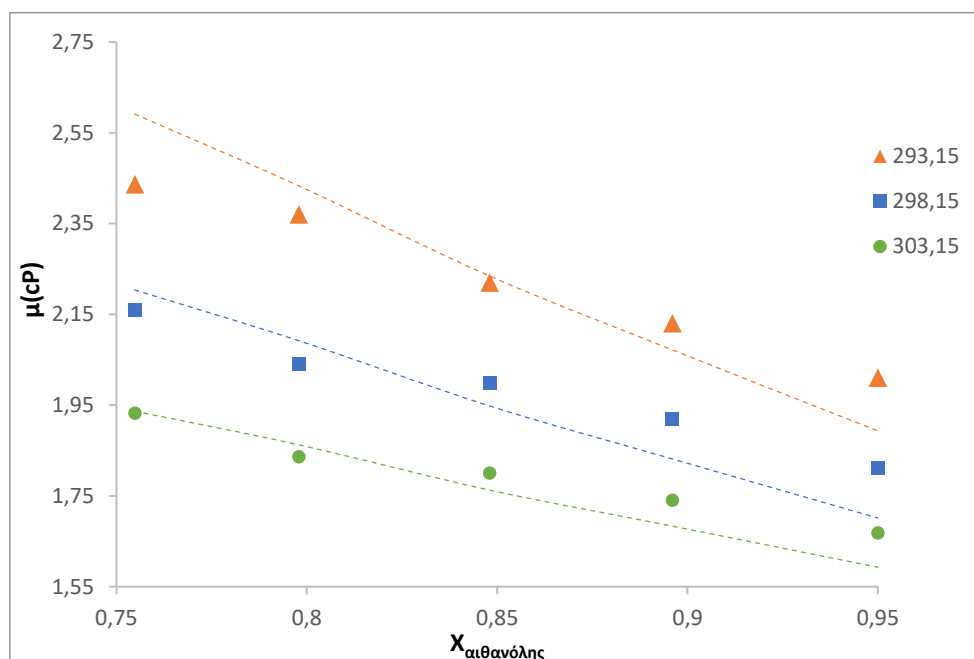
T(K)	A	B	C	D	E	F	%ARD
293.15	13.8514	1.9182	3.9372	1.3411	2.1298	11.4284	3.80
298.15	14.3554	1.8347	3.6092	1.3991	1.8428	12.3824	2.39
303.15	14.8594	1.7512	3.2812	1.4571	1.5558	13.3364	3.35

Από το διάγραμμα 4.13 αλλά και από τον πίνακα 4.12, όπου εμφανίζονται τα σφάλματα της πρόβλεψης του μοντέλου, φαίνεται πως η προσέγγιση της τιμής του ιξώδους είναι αρκετά, χωρίς να παρατηρείται έντονη υπερεκτίμηση, όπως στην περίπτωση του τριαδικού μίγματος του 2HEAF.

4.3.4.3. 2HEAB-νερό-αιθανόλη

Στο διάγραμμα 4.14 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το τριαδικό σύστημα 2HEAB-νερού-αιθανόλης και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.13

εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.14. Μεταβολή ιξώδους για το τριαδικό σύστημα 2HEAB-αιθανόλης-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

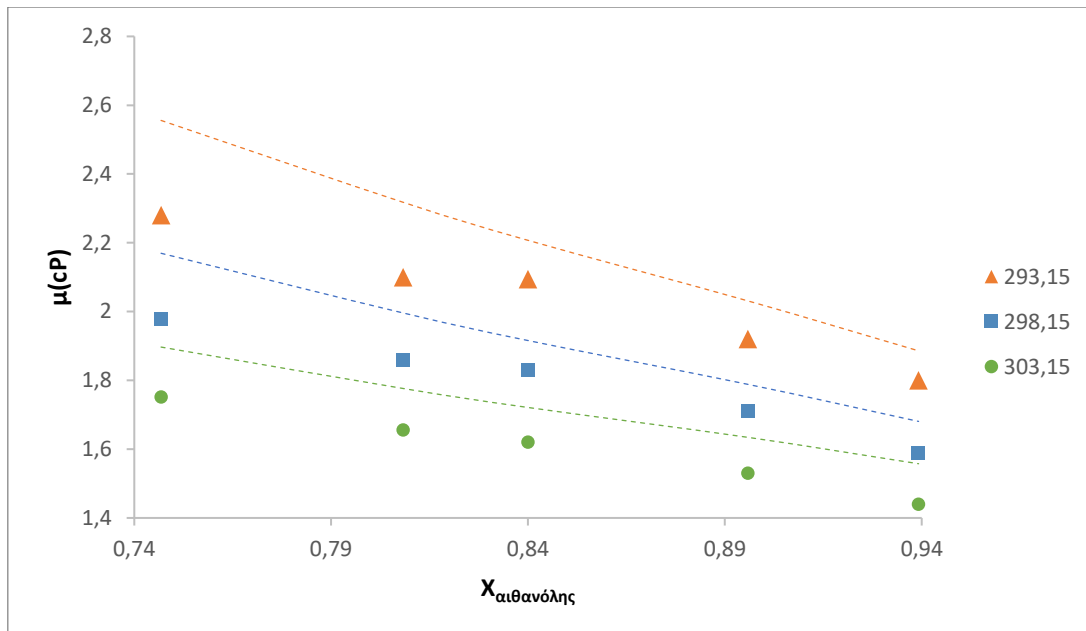
Πίνακας 4.13. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAB-νερό-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	A	B	C	D	E	F	%ARD
293.15	31.7258	2.3747	5.8242	2.3401	2.1298	11.4284	3.65
298.15	30.9088	2.3617	5.3662	2.3551	1.8428	12.3824	3.56
303.15	30.0918	2.3487	4.9082	2.3701	1.5558	13.3364	2.30

Όμοια με την περίπτωση του τριαδικού μίγματος του 2HEAA, έτσι και εδώ το μοντέλο φαίνεται να δίνει καλή πρόβλεψη της τιμής του ιξώδους του τριαδικού μίγματος, με ελαφριά υπερεκτίμηση για $X_{\text{αιθ.}}$ ίσο με 75% και 80 και μικρή υποεκτίμηση για τις πιο μεγάλες τιμές γραμμομοριακού κλάσματος αιθανόλης.

4.3.4.4. 2HEAH-νερό-αιθανόλη

Στο διάγραμμα 4.15 αποτυπώνονται γραφικά τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για το τριαδικό σύστημα 2HEAH-νερού-αιθανόλης και για κάθε θερμοκρασία, ενώ στον πίνακα 4.14 εμφανίζονται οι τιμές των σταθερών της τροποποιημένης εξίσωσης GN, όπως αυτές προέκυψαν για το συγκεκριμένο διάλυμα.



Διάγραμμα 4.15. Μεταβολή ιξώδους για το τριαδικό σύστημα 2HEAH-αιθανόλης-νερού και στις τρεις θερμοκρασίες μέτρησης, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Με διακεκομμένες τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης με την τροποποιημένη σχέση Grunberg-Nissan

Πίνακας 4.14. Αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος 2HEAH-νερο-αιθανόλης με την τροποποιημένη εξίσωση Grunberg-Nissan

T(K)	A	B	C	D	E	F	%ARD
293.15	32.093	5.0945	7.5568	2.3039	2.1298	11.4284	7.68
298.15	30.598	5.2280	6.6848	2.5404	1.8428	12.3824	6.37
303.15	29.103	5.3615	5.8128	2.7769	1.5558	13.3364	7.35

Αντίθετα με τις περιπτώσεις των προηγούμενων τριών τριαδικών διαλυμάτων, σε αυτό του 2HEAH τα σφάλματα είναι αρκετά μεγαλύτερα και φτάνουν μέχρι και 7,68%. Επιπλέον, παρατηρείται υπερεκτίμηση της τιμής του ιξώδους σε όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σύνθεση τεσσάρων ιοντικών υγρών. Συγκεκριμένα, παρήχθησαν τα 2hydroxyethyl ammonium formate ή 2HEAF ($[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$), 2hydroxyethyl ammonium acetate ή 2HEAA ($[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$), 2hydroxyethyl ammonium butyrate ή 2HEAB ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$) και 2hydroxyethyl ammonium hexanoate ή 2HEAH ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις του ιξώδους τους. Μετρήθηκε επίσης το ιξώδες δυαδικών διαλυμάτων καθενός από τα παραπάνω ιοντικά υγρά με νερό και αιθανόλη. Η τελευταία σειρά πειραματικών μετρήσεων ιξώδους αφορούσε τριαδικά διαλύματα καθενός από τα ιοντικά υγρά με νερό και αιθανόλη. Με το πέρας των πειραματικών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Vogel-Fulcher-Tammann για την πρόβλεψη του ιξώδους των καθαρών ιοντικών υγρών και ένα τροποποιημένο μοντέλο Grunberg-Nissan για την πρόβλεψη του ιξώδους των μιγμάτων τους.

Σχετικά με τα αποτελέσματα της ιξωδομέτρησης των καθαρών ιοντικών υγρών, πιο ιξώδες από τα τέσσερα βρέθηκε πως είναι το 2HEAA, με ιξώδες που στους 20 °C φθάνει τα 5023 cP. Επόμενο κατά σειρά βρέθηκε το 2HEAB, με ιξώδες στους 20 °C ίσο με 3077 cP, ακολουθεί το 2HEAH με 2571 cP στους 20 °C και τέλος, με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα τέσσερα, το 2HEAF βρέθηκε να έχει ιξώδες ίσο με 269 cP στους 20 °C. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του ανιόντος παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του ιξώδους των ιοντικών υγρών, αφού όσο η αλυσίδα μεγαλώνει, τόσο το ιξώδες μειώνεται. Την τάση, όμως, αυτή, δεν ακολουθεί το 2HEAF, αφού το ιξώδες του είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερο των υπολοίπων ιοντικών υγρών. Αναφορικά με το μοντέλο πρόβλεψης του ιξώδους VFT, αυτό δίνει πολύ ακριβείς τιμές.

Όσον αφορά τα δυαδικά διαλύματα ιοντικού υγρού-νερού, το ιξώδες τους είναι αναμενόμενα, πολύ χαμηλό, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0,99 cP και 12.85 cP. Πιο αναλυτικά, το πιο ιξώδες διάλυμα από τα τέσσερα βρέθηκε να είναι το 2HEAH-νερό, παρότι το ιξώδες του καθαρού 2HEAH βρίσκεται μόλις τρίτο στη σειρά ανάμεσα στα τέσσερα ιοντικά υγρά. Τα υπόλοιπα τέσσερα δυαδικά μίγματα κατατάσσονται κατά σειρά ιξώδους ως εξής: 2HEAB-νερό < 2HEAA-νερό < 2HEAF-νερό. Αυτή η σειρά, ωστόσο είναι ξεκάθαρη μόνο για ποσότητες ιοντικού υγρού στο διάλυμα μεγαλύτερες από 30 % w/w, αφού σε μικρότερες ποσότητες τα ιξώδη των διαλυμάτων είναι πολύ μικρά και διαφέρουν μεταξύ τους μόνο κατά 0,5 cP περίπου. Σχετικά με την πρόβλεψη του ιξώδους για τις διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες με τη χρήση του τροποποιημένου μοντέλου Grunberg-Nissan, οι τιμές που αυτό προβλέπει κρίνονται ικανοποιητικές, αφού τα σφάλματα είναι μικρά, σημειώνοντας υψηλές τιμές μόνο στα σημεία όπου η ποσότητα ιοντικού υγρού είναι πολύ χαμηλή.

Τα δυαδικά διαλύματα ιοντικών υγρών-αιθανόλης εμφανίζουν και αυτά σημαντικά χαμηλό ιξώδες, με τις τιμές των πειραματικών αποτελεσμάτων να κυμαίνονται μεταξύ 1,29 cP και 20.45 cP. Το πιο ιξώδες διάλυμα σε αυτήν την περίπτωση βρέθηκε να είναι το 2HEAA-αιθανόλη, με τα 2HEAB-αιθανόλη, 2HEAH-αιθανόλη και 2HEAF-αιθανόλη να ακολουθούν, κατά σειρά μείωσης του ιξώδους. Αυτή όμως η φορά παρατηρήθηκε μόνο για υψηλές συγκεντρώσεις ιοντικού υγρού, μεγαλύτερης του 50 % w/w, αφού για μικρότερες τιμές το 2HEAH-αιθανόλη έχει ελαφρώς μικρότερο ιξώδες από το 2HEAF-αιθανόλη. Και σε αυτήν την περίπτωση, ωστόσο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις το ιξώδες και των τεσσάρων διαλυμάτων είναι χαμηλό με τις τιμές τους να είναι παραπλήσιες. Οι τιμές του ιξώδους που προέκυψαν

από την μοντελοποίηση με την τροποποιημένη σχέση GN ήταν πολύ κοντινές με τις πειραματικές, με τα σφάλματα να είναι μικρότερα σε σχέση με εκείνα που σημειώθηκαν στα δυαδικά διαλύματα με το νερό.

Τέλος, τα ιξώδη που μετρήθηκαν για τα τριαδικά μίγματα είναι ιδιαίτερος χαμηλά, με τιμές ανάμεσα σε 1,44 cP και 2,47 cP. Αυτό όμως που έχει ενδιαφέρον είναι η πρόβλεψη με τη χρήση του τροποποιημένου μοντέλου GN, το οποίο δίνει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα σφάλματα που προέκυψαν ήταν χαμηλά, με εξαίρεση εκείνα για τα τριαδικά μίγματα με το 2HEAH, που βρέθηκαν περίπου ίσα με 7 % , ενώ παρατηρήθηκε και μικρή τάση υπερεκτίμησης του ιξώδους.

Εν κατακλείδι, τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται ως αρκετά ιξώδεις ουσίες σε σχέση με τους κλασσικούς οργανικούς διαλύτες. Όμως, σε μίγματα με νερό ή αιθανόλη παρατηρείται ραγδαία πτώση του ιξώδους τους, καθιστώντας τα διαλύματα ιοντικών υγρών με άλλους διαλύτες ως πολύ ενδιαφέρουσες εναλλακτικές για περιπτώσεις για την βιομηχανία.

Παράρτημα Ι

Πίνακας 1. Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους για το ZHEAF

	T (K)	μ (cP)	Speed (rpm)	Shear Stress (mPa)	Shear rate (s^{-1})
	293.15	268.50	10	3544	13.200
		269.00	6	2130	7.920
		267.60	5	1766	6.600
		269.25	4	1422	5.280
		270.00	3	1069	3.960
Μέση τιμή ιξώδους		268.87			
	298.15	198.25	12	3140	15.840
		197.70	10	2610	13.200
		198.00	6	1568	7.920
		198.60	5	1311	6.600
		198.00	4	1045	3.960
Μέση τιμή ιξώδους		198.11			
	303.15	150.00	20	3960	26.400
		148.75	12	2356	15.840
		150.00	10	1980	13.200
		149.50	6	1184	7.920
		149.40	5	986	6.600
Μέση τιμή ιξώδους		149.53			
	308.15	115.35	20	3045	26.400
		115.25	12	1826	15.840
		115.20	10	1521	13.200
		115.00	6	911	7.920
		116.40	5	768	6.600
Μέση τιμή ιξώδους		115.44			
	313.15	90.60	30	3588	39.600
		90.45	20	2388	26.400
		91.25	12	1445	15.840
		91.20	10	1204	13.200
		91.50	6	725	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		91.00			
	318.15	72.20	30	2859	39.600
		72.45	20	1913	26.400
		73.25	12	1160	15.840
		73.50	10	970	13.200
Μέση τιμή ιξώδους		72.85			

		58.26	50	3845	66.000
		58.10	30	2301	39.600
	323.15	58.50	20	1544	26.400
		59.25	12	939	15.840
		59.10	10	780	13.200
Μέση τιμή ιξώδους		58.64			
		47.45	60	3758	79.200
		47.64	50	3144	66.000
	328.15	47.40	30	1877	39.600
		47.85	20	1263	26.400
		48.25	12	764	15.840
Μέση τιμή ιξώδους		47.72			
		39.25	60	3109	79.200
		39.06	50	2578	66.000
	333.15	39.30	30	1556	39.600
		39.45	20	1041	26.400
		40.25	12	638	15.840
Μέση τιμή ιξώδους		39.46			
		32.60	60	2582	79.200
		32.64	50	2154	66.000
	338.15	32.90	30	1303	39.600
		33.00	20	871	26.400
		33.75	12	535	15.840
Μέση τιμή ιξώδους		32.98			
		27.57	100	3639	132.000
	343.15	27.60	60	2186	79.200
		27.60	50	1822	66.000
		27.60	30	1093	39.600
Μέση τιμή ιξώδους		27.59			
		23.64	100	3120	132.000
		23.45	60	1857	79.200
	348.15	23.52	50	1552	66.000
		23.70	30	939	39.600
		23.70	20	626	26.400
Μέση τιμή ιξώδους		23.60			

		20.13	100	2657	132.000
		20.15	60	1596	79.200
	353.15	20.40	50	1323	66.000
		20.30	30	804	39.600
		20.55	20	543	26.400
Μέση τιμή ιξώδους		20.306			
		17.46	100	2305	132.000
		17.45	60	1382	79.200
	358.15	17.46	50	1152	66.000
		17.50	30	693	39.600
		18.00	20	475	26.400
Μέση τιμή ιξώδους		17.57			
		15.00	100	1980	132.000
		15.00	60	1188	79.200
	373.15	15.06	50	994	66.000
		15.40	30	610	39.600
		15.30	20	404	26.400
Μέση τιμή ιξώδους		15.15			

Πίνακας 2. Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους για το 2HEAA

	T (K)	μ (cP)	Speed (rpm)	Shear Stress (mPa)	Shear rate (s^{-1})
	293.15	5052.00	0.5	3334	0.660
		4980.00	0.3	1972	0.396
		5064.00	0.5	3342	0.660
Μέση τιμή ιξώδους		5032.00			
	298.15	3220.00	0.3	1275	0.396
		3145.00	0.6	2491	0.792
		3144.00	0.5	2075	0.660
		3160.00	0.6	2503	0.792
Μέση τιμή ιξώδους		3167.25			
	303.15	2070.00	0.6	1639	0.792
		2052.00	1	2709	1.320
		2034.00	0.5	1342	0.660
		2020.00	0.3	800	0.396
		2046.00	1	2701	1.320
Μέση τιμή ιξώδους		2044.40			

		1386.00	1	1830	1.320
		1371.00	2	3619	2.640
	308.15	1368.00	1.5	2709	1.980
		1356.00	0.5	895	0.660
		1365.00	0.6	1081	0.792
Μέση τιμή ιζώδους		1369.20			
		966.00	1	1275	1.320
		946.50	2	2499	2.640
	313.15	942.00	2.5	3109	3.300
		946.00	3	3746	3.960
		938.00	1.5	1857	1.980
Μέση τιμή ιζώδους		947.70			
		658.00	1.5	1303	1.980
	318.15	663.00	2	1750	2.640
		661.00	3	2618	3.960
		660.00	2.5	2178	3.300
		663.00	4	3501	5.280
Μέση τιμή ιζώδους		661.00			
		482.40	2.5	1592	3.300
		476.25	4	2515	5.280
	323.15	475.20	5	3136	6.600
		477.50	6	3782	7.920
		476.00	3	1885	3.960
Μέση τιμή ιζώδους		477.47			
		348.00	6	2756	7.920
		346.20	5	2285	6.600
	328.15	346.50	4	1830	5.280
		348.00	3	1378	3.960
		350.40	2.5	1156	3.300
Μέση τιμή ιζώδους		347.82			
		260.40	10	3437	13.200
		260.00	6	2059	7.920
	333.15	258.60	5	1707	6.600
		259.50	4	1370	5.280
		261.00	3	1034	3.960
Μέση τιμή ιζώδους		259.90			

		196.50	12	3113	15.840
		197.10	10	2602	132.000
	338.15	196.80	5	1299	6.600
		197.00	6	1560	7.920
		195.75	4	1034	5.280
Μέση τιμή ιξώδους		196.63			
		153.00	12	2424	15.840
		151.20	10	1996	13.200
	343.15	153.00	6	1212	7.920
		151.20	5	998	6.600
		150.75	4	796	5.280
Μέση τιμή ιξώδους		151.83			
		119.40	20	3152	26.400
		118.25	12	1873	15.840
	348.15	118.50	10	1564	13.200
		117.50	6	931	7.920
		117.00	5	772	6.600
Μέση τιμή ιξώδους		118.13			
		94.10	30	3730	39.600
		94.65	20	2499	26.400
	353.15	94.25	12	1493	15.840
		94.50	10	1247	13.200
		93.50	6	741	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		94.20			
		75.30	30	2982	39.600
		75.30	20	1988	26.400
	358.15	76.00	12	1204	15.840
		76.50	10	1010	13.200
		77.50	6	614	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		76.12			
		60.40	30	2392	39.600
		60.45	20	1596	26.400
	373.15	60.75	12	962	15.840
		60.90	10	804	13.200
		62.00	6	491	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		60.90			

Πίνακας 3. Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους για το 2HEAB

	T (K)	μ (cP)	Speed (rpm)	Shear Stress (mPa)	Shear rate (s^{-1})
	293.15	3080.00	0.6	2439	0.792
		3066.00	0.5	2024	0.660
		3060.00	0.3	1212	0.396
Μέση τιμή ιξώδους		3077.00			
	298.15	2088.00	1	2756	1.320
		2065.00	0.6	1635	0.792
		2058.00	0.5	1358	0.660
		2085.00	0.3	826	0.396
Μέση τιμή ιξώδους		2071.00			
	303.15	1438.50	2	3798	2.640
		1440.00	1.5	2851	1.980
		1422.00	1	1877	1.320
		1437.00	0.6	1138	0.792
		1433.00	0.5	946	0.660
Μέση τιμή ιξώδους		1434.00			
	308.15	1011.60	2.5	3338	3.300
		1011.00	2	2669	2.640
		1006.00	1.5	1992	1.980
		1016.40	1	1342	1.320
		1008.00	0.6	798	0.792
Μέση τιμή ιξώδους		1011.00			
	313.15	731.25	4	3861	5.280
		738.00	3	2922	3.960
		729.60	2.5	2408	3.300
		735.00	2	1940	2.640
		733.50	1.5	1452	1.980
Μέση τιμή ιξώδους		733.50			
	318.15	539.40	5	3560	6.600
		540.75	4	2855	5.280
		535.00	3	2119	3.960
		542.40	2.5	1790	3.300
		540.60	2	1427	2.640
Μέση τιμή ιξώδους		539.60			

		402.50	6	3188	7.920
		396.60	5	2618	6.600
	323.15	396.00	4	2091	5.280
		399.00	3	1580	3.960
		395.00	2.5	1304	3.300
Μέση τιμή ιζώδους		397.80			
		299.10	10	3948	13.200
		303.50	6	2404	7.920
	328.15	299.40	5	1976	6.600
		297.75	4	1572	5.280
		304.00	3	1204	3.960
Μέση τιμή ιζώδους		300.80			
		229.75	12	3639	15.840
		231.00	10	3049	13.200
	333.15	227.00	6	1798	7.920
		227.40	5	1501	6.600
		229.50	4	1212	5.280
Μέση τιμή ιζώδους		228.93			
		178.25	12	2823	15.840
		177.00	10	2336	13.200
	338.15	175.50	6	1390	7.920
		174.60	5	1152	6.600
		178.50	4	942	5.280
Μέση τιμή ιζώδους		178.50			
		140.10	20	3699	26.400
		139.25	12	2206	15.840
	343.15	138.00	10	1822	13.200
		139.65	6	1106	7.920
		139.50	5	921	6.600
Μέση τιμή ιζώδους		139.30			
		110.85	20	2926	26.400
		110.00	12	1742	15.840
	348.15	110.40	10	1457	13.200
		108.00	6	855	7.920
		110.85	5	732	6.600
Μέση τιμή ιζώδους		110.00			

		88.60	30	3509	39.600
		88.95	20	2348	26.400
	353.15	89.25	12	1414	15.840
		88.80	10	1172	13.200
		88.50	6	701	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		88.82			
		71.50	30	2831	39.600
		71.70	20	1893	26.400
	358.15	72.90	12	1151	15.840
		72.75	10	962	13.200
		71.50	6	566	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		72.02			
		58.02	50	3829	66.000
		58.20	30	2305	39.600
	373.15	58.35	20	1540	26.400
		59.00	12	935	15.840
		58.50	10	772	13.200
Μέση τιμή ιξώδους		58.41			

Πίνακας 4. Πειραματικά αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους για το 2HEAH

	T (K)	μ (cP)	Speed (rpm)	Shear Stress (mPa)	Shear rate (s^{-1})
	293.15	2592.00	1	3421	1.320
		2555.00	0.6	2024	0.792
		2586.00	0.5	1707	0.660
		2550.00	0.3	1010	0.396
Μέση τιμή ιξώδους		2570.75			
	298.15	1774.00	1.5	3513	1.980
		1764.00	1	2328	1.320
		1775.00	0.6	1406	0.792
		1740.00	0.5	1148	0.660
		1774.00	0.3	703	0.396
Μέση τιμή ιξώδους		1765.40			

		1248.00	2	3295	2.640
		1240.00	1.5	2455	1.980
	303.15	1233.00	1	1628	1.320
		1225.00	0.6	970	0.792
		1249.60	0.5	825	0.660
Μέση τιμή ιξώδους		1239.12			
	308.15	893.00	3	3536	3.960
		894.00	2.5	2950	3.300
		888.00	2	2344	2.640
		892.80	1.5	1768	1.980
		893.00	1	1179	1.320
Μέση τιμή ιξώδους		892.16			
		647.25	4	3417	5.280
		646.00	3	2558	3.960
	313.15	644.40	2.5	2127	3.300
		645.00	2	1703	2.640
		646.50	1.5	1280	1.980
Μέση τιμή ιξώδους		645.83			
		479.50	6	3798	7.920
		478.20	5	3156	6.600
	318.15	474.75	4	2507	5.280
		478.00	3	1893	3.960
		479.50	2.5	1582	3.300
Μέση τιμή ιξώδους		477.61			
		356.50	6	2823	7.920
		355.80	5	2348	6.600
	323.15	362.25	4	1913	5.280
		357.00	3	1414	3.960
		361.00	2.5	1191	3.300
Μέση τιμή ιξώδους		358.51			
		275.10	10	3631	13.200
		275.50	6	2182	7.920
	328.15	271.80	5	1794	6.600
		273.75	4	1445	5.280
		274.80	3	1088	3.960
Μέση τιμή ιξώδους		274.20			

		212.00	12	3358	15.840
		212.40	10	2804	13.200
	333.15	209.50	6	1659	7.920
		210.60	5	1390	6.600
		209.75	4	1108	5.280
Μέση τιμή ιξώδους		210.85			
		165.00	12	2614	15.840
		165.30	10	2182	13.200
	338.15	164.00	6	1299	7.920
		165.00	5	1089	6.600
		162.75	4	859	5.280
Μέση τιμή ιξώδους		164.40			
		129.45	20	3417	26.400
	343.15	128.10	10	1691	13.200
		130.00	12	2059	15.840
		127.00	6	1006	7.920
		129.45	5	854	6.600
Μέση τιμή ιξώδους		128.80			
		103.80	20	2740	26.400
		102.50	12	1624	15.840
	348.15	103.20	10	1362	13.200
		102.50	6	812	7.920
		103.65	5	684	6.600
Μέση τιμή ιξώδους		103.13			
		82.80	30	3279	39.600
		83.10	20	2194	26.400
	353.15	83.25	12	1319	15.840
		83.70	10	1105	13.200
		82.70	6	655	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		83.11			
		66.90	30	2649	39.600
		67.20	20	1774	26.400
	358.15	68.00	12	1077	15.840
		68.10	10	899	13.200
		67.00	6	531	7.920
Μέση τιμή ιξώδους		67.44			

		54.48	50	3596	66.000
		54.40	30	2154	39.600
	373.15	53.85	20	1422	26.400
		55.25	12	875	15.840
		55.20	10	729	13.200
Μέση τιμή ιζώδους		55.20			

Παράρτημα II

Πίνακας 1. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης για 2HEAF

T(K)	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
293.15	268.87	265.73	3.14	1.17
298.15	198.11	197.87	0.24	0.12
303.15	149.53	150.22	0.69	0.46
308.15	115.44	116.06	0.62	0.54
313.15	91.00	91.10	0.10	0.12
318.15	72.85	72.56	0.29	0.40
323.15	58.64	58.56	0.08	0.14
328.15	47.72	47.83	0.11	0.24
333.15	39.46	39.51	0.05	0.12
338.15	32.98	32.97	0.01	0.03
343.15	27.59	27.77	0.18	0.64
348.15	23.60	23.60	0.01	0.03
353.15	20.31	20.21	0.09	0.47
358.15	17.57	17.44	0.13	0.75
363.15	15.15	15.16	0.01	0.04

Πίνακας 2. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης για 2HEAA

T(K)	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
293.15	5032.00	5030.67	1.33	0.03
298.15	3167.25	3158.71	8.54	0.27
303.15	2044.40	2049.62	5.22	0.26
308.15	1369.20	1369.79	0.59	0.04
313.15	947.70	940.12	7.58	0.80
318.15	661.00	660.93	0.07	0.01
323.15	477.47	474.89	2.58	0.54
328.15	347.82	348.06	0.24	0.07
333.15	259.90	259.77	0.13	0.05
338.15	196.63	197.11	0.48	0.25
343.15	151.83	151.86	0.03	0.02
348.15	118.13	118.64	0.51	0.43
353.15	94.20	93.89	0.31	0.32
358.15	76.12	75.20	0.92	1.21
363.15	60.90	60.89	0.01	0.01

Πίνακας 3. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης για 2HEAB

T(K)	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
293.15	3077.20	3077.30	0.10	0.00
298.15	2070.80	2080.66	9.86	0.48
303.15	1434.00	1438.59	4.59	0.32
308.15	1011.30	1015.24	3.94	0.39
313.15	733.47	730.09	3.38	0.46
318.15	539.63	534.21	5.42	1.00
323.15	397.82	397.20	0.62	0.16

328.15	300.75	299.73	1.02	0.34
333.15	222.69	229.30	6.61	2.97
338.15	176.77	177.67	0.90	0.51
343.15	139.3	139.31	0.01	0.01
348.15	110.02	110.45	0.43	0.39
353.15	88.82	88.47	0.35	0.39
358.15	72.07	71.55	0.52	0.72
363.15	58.393	58.39	0.00	0.00

Πίνακας 4. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης για 2HEAH

T(K)	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
293.15	2570.80	2566.82	3.98	0.15
298.15	1765.40	1766.00	0.60	0.03
303.15	1239.10	1239.99	0.89	0.07
308.15	892.20	887.12	5.08	0.57
313.15	645.80	645.73	0.07	0.01
318.15	477.60	477.60	0.00	0.00
323.15	358.50	358.51	0.01	0.00
328.15	274.20	272.83	1.37	0.50
333.15	210.90	210.30	0.60	0.28
338.15	164.40	164.04	0.36	0.22
343.15	128.80	129.39	0.59	0.46
348.15	103.10	103.12	0.02	0.02
353.15	83.10	82.98	0.12	0.14
358.15	67.40	67.39	0.01	0.01
363.15	54.60	55.20	0.60	1.09

Πίνακας 5. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης διαδικτού συστήματος 2HEAF-νερού στους 293.15K

X_{2HEAF}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1439	3.94	3.91	0.03	0.66
0.1001	2.81	2.86	0.05	1.74
0.0673	2.17	2.19	0.01	0.69
0.0410	1.85	1.69	0.15	8.25
0.0288	1.48	1.48	0.00	0.15
0.0186	1.29	1.31	0.02	1.22
0.0088	1.23	1.14	0.09	6.98

Πίνακας 6. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης διαδικτού συστήματος 2HEAF-νερού στους 298.15K

X_{2HEAF}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1439	3.51	3.44	0.07	1.89
0.1001	2.52	2.55	0.03	1.31
0.0673	1.91	1.96	0.05	2.62
0.0410	1.61	1.53	0.08	5.37
0.0288	1.35	1.33	0.02	1.22
0.0186	1.17	1.17	0.00	0.35
0.0088	1.08	1.02	0.06	5.18

Πίνακας 7. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAF-νερού στους 303.15K

χ_{2HEAF}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1439	3.12	3.05	0.07	2.2
0.1001	2.28	2.29	0.01	0.40
0.0673	1.72	1.78	0.06	3.46
0.0410	1.39	1.39	0.00	0.01
0.0288	1.23	1.21	0.02	1.64
0.0186	1.05	1.06	0.01	1.26
0.0088	0.99	0.92	0.07	6.73

Πίνακας 8. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAA-νερού στους 293.15K

χ_{2HEAA}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1282	7.46	7.08	0.38	5.12
0.0901	4.47	4.47	0.00	0.05
0.0597	2.88	2.94	0.06	2.06
0.0359	2.01	2.02	0.01	0.28
0.0257	1.71	1.68	0.03	1.50
0.0163	1.51	1.41	0.10	6.73
0.0075	1.31	1.18	0.13	9.80

Πίνακας 9. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAA-νερού στους 298.15K

χ_{2HEAA}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1282	6.31	5.98	0.33	5.20
0.0901	3.84	3.86	0.02	0.45
0.0597	2.51	2.57	0.06	2.43
0.0359	1.79	1.78	0.01	0.33
0.0257	1.51	1.49	0.02	1.20
0.0163	1.34	1.25	0.09	6.76
0.0075	1.17	1.05	0.12	10.33

Πίνακας 10. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAA-νερού στους 303.15K

χ_{2HEAA}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1282	5.45	5.10	0.35	6.47
0.0901	3.35	3.35	0.00	0.14
0.0597	2.23	2.27	0.04	1.65
0.0359	1.58	1.59	0.00	0.19
0.0257	1.35	1.33	0.02	1.13
0.0163	1.22	1.12	0.10	7.89
0.0075	1.05	0.94	0.11	10.47

Πίνακας 11. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAB-νερού στους 33.15K

χ_{2HEAB}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1073	9.50	8.77	0.73	7.71
0.0746	5.73	5.71	0.02	0.43
0.0492	3.70	3.75	0.04	1.18
0.0294	2.46	2.46	0.00	0.17
0.0207	1.98	1.98	0.00	0.18
0.0132	1.66	1.59	0.07	4.16
0.0063	1.38	1.27	0.11	8.08

Πίνακας 12. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAB-νερού στους 298.15K

χ_{2HEAB}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1073	7.89	7.43	0.46	5.82
0.0746	4.84	4.88	0.04	0.92
0.0492	3.21	3.23	0.02	0.68
0.0294	2.15	2.14	0.00	0.07
0.0207	1.78	1.73	0.05	2.73
0.0132	1.48	1.40	0.08	5.22
0.0063	1.25	1.12	0.13	10.23

Πίνακας 13. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAB-νερού στους 303.15K

χ_{2HEAB}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.1073	6.60	6.36	0.24	3.65
0.0746	4.18	4.21	0.03	0.72
0.0492	2.81	2.81	0.00	0.10
0.0294	1.88	1.88	0.00	0.09
0.0207	1.59	1.52	0.07	4.29
0.0132	1.32	1.24	0.08	6.18
0.0063	1.10	1.00	0.10	9.68

Πίνακας 14. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAH-νερού στους 293.15K

χ_{2HEAH}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0926	12.85	12.84	0.01	0.11
0.0636	6.67	6.98	0.31	4.57
0.0417	3.86	4.01	0.15	3.94
0.0247	2.55	2.43	0.12	4.75
0.0176	1.92	1.92	0.00	0.04
0.0114	1.69	1.55	0.15	8.58
0.0053	1.44	1.24	0.20	14.19

Πίνακας 15. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAH-νερού στους 298.15K

$\chi_{2\text{HEAH}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0926	10.73	10.61	0.12	1.15
0.0636	5.73	5.81	0.08	1.47
0.0417	3.31	3.38	0.07	2.31
0.0247	2.04	2.08	0.04	1.80
0.0176	1.68	1.66	0.02	1.27
0.0114	1.50	1.35	0.15	10.16
0.0053	1.26	1.09	0.17	13.71

Πίνακας 16. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAH-νερού στους 303.15K

$\chi_{2\text{HEAH}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0926	9.05	8.93	0.12	1.32
0.0636	4.92	4.93	0.01	0.10
0.0417	2.87	2.89	0.02	0.91
0.0247	1.81	1.80	0.01	0.31
0.0176	1.49	1.45	0.04	3.03
0.0114	1.35	1.19	0.16	12.15
0.0053	1.11	0.97	0.15	13.05

Πίνακας 17. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης στους 293.15K

$\chi_{2\text{HEAF}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.3009	12.34	11.76	0.58	4.70
0.2224	7.77	7.76	0.01	0.19
0.1539	5.01	5.16	0.15	2.96
0.0969	3.32	3.45	0.14	4.10
0.0706	2.76	2.77	0.01	0.44
0.0456	2.28	2.17	0.11	4.66
0.0221	1.86	1.65	0.21	11.31

Πίνακας 18. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης στους 298.15K

$\chi_{2\text{HEAF}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.3009	10.54	9.98	0.56	5.34
0.2224	6.76	6.68	0.08	1.26
0.1539	4.44	4.50	0.06	1.32
0.0969	3.00	3.05	0.05	1.63
0.0706	2.50	2.46	0.04	1.50
0.0456	2.06	1.95	0.11	5.55
0.0221	1.71	1.50	0.21	12.43

Πίνακας 19. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης στους 303.15K

χ_{2HEAF}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.3009	9.08	8.78	0.30	3.30
0.2224	5.97	5.97	0.00	0.05
0.1539	3.98	4.08	0.09	2.33
0.0969	2.73	2.80	0.07	2.56
0.0706	2.27	2.28	0.013	0.55
0.0456	1.90	1.82	0.08	4.24
0.0221	1.58	1.42	0.17	10.53

Πίνακας 20. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης στους 293.15K

χ_{2HEAA}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2769	20.45	20.06	0.39	1.92
0.2004	9.89	9.99	0.1	0.96
0.1396	5.50	5.54	0.03	0.61
0.0864	3.17	3.19	0.02	0.73
0.0627	2.55	2.47	0.08	3.25
0.0405	2.00	1.92	0.08	3.80
0.0196	1.61	1.51	0.1	6.32

Πίνακας 21. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης στους 298.15K

χ_{2HEAA}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2769	16.96	16.50	0.46	2.71
0.2004	8.45	8.42	0.03	0.38
0.1396	4.80	4.77	0.03	0.65
0.0864	2.85	2.81	0.04	1.39
0.0627	2.28	2.20	0.08	3.62
0.0405	1.81	1.73	0.07	4.08
0.0196	1.46	1.38	0.08	5.71

Πίνακας 22. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης στους 303.15K

χ_{2HEAA}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2769	14.22	14.03	0.19	1.32
0.2004	7.26	7.36	0.10	1.30
0.1396	4.21	4.26	0.05	1.24
0.0864	2.55	2.58	0.03	0.97
0.0627	2.07	2.04	0.03	1.55
0.0405	1.65	1.63	0.02	1.40
0.0196	1.32	1.31	0.01	0.90

Πίνακας 23. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης στους 293.15K

χ_{2HEAB}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2315	15.79	15.85	0.06	0.35
0.1694	8.44	8.66	0.23	2.66
0.1176	4.97	5.01	0.04	0.86
0.0711	2.91	2.94	0.03	1.13
0.0517	2.36	2.33	0.04	1.56
0.0329	1.94	1.84	0.11	5.45
0.0158	1.61	1.47	0.14	8.57

Πίνακας 24. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης στους 298.15K

χ_{2HEAB}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2315	13.23	13.16	0.07	0.53
0.1694	7.27	7.34	0.07	0.89
0.1176	4.40	4.33	0.07	1.53
0.0711	2.60	2.60	0.00	0.09
0.0517	2.15	2.08	0.07	3.24
0.0329	1.75	1.66	0.09	5.22
0.0158	1.46	1.34	0.11	7.84

Πίνακας 25. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης στους 303.15K

χ_{2HEAB}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2315	11.24	11.33	0.09	0.83
0.1694	6.33	6.45	0.12	1.96
0.1176	3.88	3.89	0.01	0.27
0.0711	2.34	2.39	0.05	2.25
0.0517	1.92	1.93	0.01	0.74
0.0329	1.60	1.56	0.04	2.37
0.0158	1.35	1.28	0.07	5.13

Πίνακας 26. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης στους 293.15K

χ_{2HEAH}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2060	13.46	13.41	0.05	0.36
0.1456	7.16	7.37	0.21	2.91
0.1000	4.35	4.46	0.11	2.50
0.0609	2.76	2.78	0.02	0.56
0.0437	2.28	2.22	0.06	2.78
0.0287	1.86	1.81	0.06	2.95
0.0135	1.55	1.46	0.09	6.04

Πίνακας 27. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης στους 298.15K

χ_{2HEAH}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2060	11.38	11.40	0.02	0.23
0.1456	6.24	6.31	0.07	1.06
0.1000	3.87	3.86	0.01	0.30
0.0609	2.47	2.44	0.03	1.23
0.0437	2.05	1.97	0.08	3.69
0.0287	1.74	1.62	0.12	6.73
0.0135	1.43	1.33	0.10	7.17

Πίνακας 28. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης στους 303.15K

χ_{2HEAH}	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.2060	9.79	9.87	0.08	0.83
0.1456	5.43	5.54	0.11	1.93
0.1000	3.39	3.44	0.05	1.61
0.0609	2.22	2.23	0.01	0.37
0.0437	1.85	1.82	0.03	1.46
0.0287	1.51	1.52	0.01	0.48
0.0135	1.29	1.26	0.03	2.36

Πίνακας 29. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος Αιθανόλη-Νερό στους 293.15K
[108]

$\chi_{νερού}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
1.000	1.00	1.00	0.00	0.00
0.967	1.29	1.39	0.10	7.65
0.928	1.81	1.82	0.01	0.26
0.883	2.31	2.24	0.08	3.37
0.829	2.62	2.61	0.01	0.21
0.764	3.08	2.88	0.20	6.44
0.684	3.07	2.99	0.08	2.67
0.581	2.79	2.88	0.09	3.18
0.448	2.37	2.52	0.15	6.38
0.265	1.95	1.93	0.02	1.09
0.000	1.19	1.19	0.00	0.00

Πίνακας 30. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος στους Αιθανόλη-Νερό 298.15K
[108]

$\chi_{νερού}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
1.000	0.89	0.89	0.00	0.00
0.967	1.17	1.25	0.08	6.94
0.928	1.60	1.63	0.03	1.87
0.883	2.01	1.97	0.05	2.36
0.829	2.29	2.24	0.04	1.89
0.764	2.39	2.42	0.04	1.48
0.684	2.42	2.47	0.05	1.95

0.581	2.23	2.36	0.14	6.26
0.448	2.03	2.09	0.06	3.13
0.265	1.66	1.65	0.01	0.37
0.000	1.10	1.10	0.00	0.00

Πίνακας 31. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης δυαδικού συστήματος Αιθανόλη-Νερό στους 303.15K [108]

$\chi_{\text{νερού}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
1.000	0.80	0.80	0.00	0.00
0.967	1.02	1.13	0.11	11.04
0.928	1.45	1.45	0.00	0.25
0.883	1.77	1.71	0.05	2.99
0.829	2.05	1.91	0.14	6.80
0.764	2.25	2.02	0.23	10.05
0.684	2.07	2.04	0.02	1.18
0.581	1.90	1.96	0.06	3.26
0.448	1.80	1.77	0.03	1.76
0.265	1.52	1.46	0.06	3.81
0.000	1.06	1.06	0.00	0.00

Πίνακας 32. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης-νερού στους 293.15K

$\chi_{2\text{HEAF}}$	$\chi_{\text{νερού}}$	$\chi_{\text{αιθανόλης}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0393	0.2121	0.7486	2.47	2.57	0.10	3.96
0.0412	0.1652	0.7936	2.38	2.50	0.11	4.81
0.0432	0.1186	0.8382	2.31	2.42	0.11	4.76
0.0439	0.0638	0.8923	2.19	2.30	0.11	4.98
0.0454	0.0053	0.9493	2.05	2.18	0.14	6.67

Πίνακας 33. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης-νερού στους 298.15K

$\chi_{2\text{HEAF}}$	$\chi_{\text{νερού}}$	$\chi_{\text{αιθανόλης}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0393	0.2121	0.7486	2.22	2.23	0.01	0.29
0.0412	0.1652	0.7936	2.13	2.18	0.05	2.24
0.0432	0.1186	0.8382	2.09	2.12	0.03	1.53
0.0439	0.0638	0.8923	1.99	2.04	0.05	2.65
0.0454	0.0053	0.9493	1.84	1.96	0.11	6.17

Πίνακας 34. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAF-αιθανόλης-νερού στους 303.15K

$\chi_{2\text{HEAF}}$	$\chi_{\text{νερού}}$	$\chi_{\text{αιθανόλης}}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0393	0.2121	0.7486	1.99	1.99	0.00	0.11
0.0412	0.1652	0.7936	1.92	1.96	0.04	2.29
0.0432	0.1186	0.8382	1.89	1.93	0.04	2.22
0.0439	0.0638	0.8923	1.82	1.88	0.05	2.98
0.0454	0.0053	0.9493	1.68	1.82	0.14	8.59

Πίνακας 35. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης-νερού στους 293.15K

X_{2HEAA}	$X_{νερού}$	$X_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0345	0.2212	0.7440	2.43	2.60	0.17	7.14
0.0366	0.1660	0.7974	2.34	2.44	0.10	4.32
0.0390	0.1166	0.8444	2.25	2.30	0.05	2.22
0.0393	0.0596	0.9010	2.06	2.10	0.04	1.98
0.0409	0.0086	0.9505	2.03	1.96	0.07	3.34

Πίνακας 36. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης-νερού στους 298.15K

X_{2HEAA}	$X_{νερού}$	$X_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0345	0.2212	0.7440	2.13	2.23	0.10	4.56
0.0366	0.1660	0.7974	2.06	2.11	0.05	2.63
0.0390	0.1166	0.8444	1.98	2.02	0.04	1.77
0.0393	0.0596	0.9010	1.86	1.87	0.01	0.42
0.0409	0.0086	0.9505	1.80	1.76	0.04	2.10

Πίνακας 37. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAA-αιθανόλης-νερού στους 303.15K

X_{2HEAA}	$X_{νερού}$	$X_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0345	0.2212	0.7440	1.91	1.96	0.06	2.95
0.0366	0.1660	0.7974	1.86	1.89	0.03	1.59
0.0390	0.1166	0.8444	1.77	1.82	0.05	2.82
0.0393	0.0596	0.9010	1.68	1.72	0.04	2.53
0.0409	0.0086	0.9505	1.62	1.65	0.03	1.85

Πίνακας 38. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης-νερού στους 293.15K

X_{2HEAB}	$X_{νερού}$	$X_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0288	0.2164	0.7548	2.44	2.59	0.16	6.38
0.0299	0.1722	0.7979	2.37	2.43	0.06	2.66
0.0303	0.1217	0.8480	2.22	2.23	0.01	0.66
0.0315	0.0725	0.8960	2.13	2.07	0.06	2.73
0.0326	0.0174	0.9500	2.01	1.89	0.12	5.81

Πίνακας 39. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης-νερού στους 298.15K

X_{2HEAB}	$X_{νερού}$	$X_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0288	0.2164	0.7548	2.16	2.20	0.04	2.03
0.0299	0.1722	0.7979	2.04	2.09	0.05	2.55
0.0303	0.1217	0.8480	2.00	1.95	0.05	2.49
0.0315	0.0725	0.8960	1.92	1.83	0.09	4.61
0.0326	0.0174	0.9500	1.81	1.70	0.11	6.11

Πίνακας 40. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAB-αιθανόλης-νερού στους 303.15K

χ_{2HEAB}	$\chi_{νερού}$	$\chi_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0288	0.2164	0.7548	1.93	1.94	0.00	0.24
0.0299	0.1722	0.7979	1.84	1.86	0.03	1.45
0.0303	0.1217	0.8480	1.80	1.76	0.04	2.07
0.0315	0.0725	0.8960	1.74	1.68	0.06	3.25
0.0326	0.0174	0.9500	1.67	1.59	0.08	4.50

Πίνακας 41. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης-νερού στους 293.15K

χ_{2HEAH}	$\chi_{νερού}$	$\chi_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0243	0.2289	0.7468	2.28	2.56	0.28	12.09
0.0248	0.1669	0.8083	2.10	2.32	0.22	10.36
0.0254	0.1346	0.8400	2.09	2.21	0.11	5.40
0.0268	0.0774	0.8958	1.92	2.03	0.11	5.79
0.0273	0.0335	0.9392	1.80	1.89	0.09	4.77

Πίνακας 42. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης-νερού στους 298.15K

χ_{2HEAH}	$\chi_{νερού}$	$\chi_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0243	0.2289	0.7468	1.98	2.17	0.19	9.57
0.0248	0.1669	0.8083	1.86	2.00	0.14	7.31
0.0254	0.1346	0.8400	1.83	1.92	0.09	4.69
0.0268	0.0774	0.8958	1.71	1.79	0.08	4.59
0.0273	0.0335	0.9392	1.59	1.68	0.09	5.70

Πίνακας 43. Αναλυτικά αποτελέσματα μοντελοποίησης τριαδικού συστήματος 2HEAH-αιθανόλης-νερού στους 303.15K

χ_{2HEAH}	$\chi_{νερού}$	$\chi_{αιθανόλης}$	μ_{exp}	μ_{calc}	$\Delta\mu$	%ARD
0.0243	0.2289	0.7468	1.75	1.90	0.14	8.26
0.0248	0.1669	0.8083	1.66	1.78	0.12	7.27
0.0254	0.1346	0.8400	1.62	1.72	0.10	6.24
0.0268	0.0774	0.8958	1.53	1.63	0.10	6.82
0.0273	0.0335	0.9392	1.44	1.56	0.12	8.16

