



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**Μοντελοποίηση και προσομοίωση διεργασίας εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση
ιοντικών υγρών για το διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης-νερού.**

Κωνσταντίνος Ράλλης

Υπεύθυνος καθηγητής

Βουτσάς Ε.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την ανάκτηση αιθανόλης καθαρότητας 99.5% κ.β. Η αιθανόλη που διαχωρίζεται είναι βιοαιθανόλη, που έχει προκύψει από την ζύμωση υπολείμματος καλαμποκιού.

Για το σκοπό αυτό, προτείνεται η διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση ιοντικών υγρών ως διαλύτες (entrainers), μιας νέας κατηγορίας διαλυτών με σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κλασικών. Η προσθήκη του ιοντικού υγρού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σχετικής πτητικότητας της αιθανόλης ως προς το νερό με αποτέλεσμα τη μετακίνηση του αζεοτρόπου σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης και την εξαφάνιση του σε υψηλότερες αναλογίες ιοντικού υγρού/μίγμα βιοαιθανόλης. Ως προϊόντα της εκχυλιστικής απόσταξης λαμβάνεται στην κορυφή της στήλης αιθανόλη, που ικανοποιεί την προδιαγραφή καθαρότητας, και στον πυθμένα μίγμα νερού/ιοντικού υγρού το οποίο στη συνέχεια διαχωρίζεται προκειμένου το ιοντικό υγρό να ανακυκλωθεί στην αποστακτική στήλη.

Η προτεινόμενη διεργασία συγκρίνεται με τη συνήθη διεργασία που ακολουθείται για την ανάκτηση βιοαιθανόλης, δηλαδή ατμοσφαιρική κλασματική απόσταξη για τη λήψη αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-νερού ακολουθούμενη από περαιτέρω αφυδάτωση του προϊόντος με προσρόφηση σε μοριακά κόσκινα ώστε να ικανοποιείται η προδιαγραφή της καθαρότητας του τελικού προϊόντος σε αιθανόλη.

Η μελέτη των διεργασιών διαχωρισμού πραγματοποιήθηκε στο περιβάλλον προσομοίωσης Aspen Plus. Τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν είναι το 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄]), το οποίο αποτελεί ένα από τα πρώτα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στη βιβλιογραφία και το 2-hydroxyethylammonium acetate(2-HEAA), το οποίο έχει μελετηθεί γι' αυτό το σκοπό στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του ΕΜΠ, που σε σύγκριση με άλλα, κυρίως ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα με κυριότερα την ευκολία σύνθεσής του, τη βιοαποικοδομησιμότητα του και τη μη τοξικότητά του.

Ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν κατά την προσομοίωση της συμπεριφοράς των ιοντικών υγρών είναι η έλλειψη πειραματικών δεδομένων διαφόρων ιδιοτήτων που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση των διεργασιών.

Στη συγκεκριμένη εργασία σημαντικό ρόλο παίζουν η τάση ατμών και η ειδική θερμοχωρητικότητα του ιοντικού υγρού. Ιδιαίτερα όσο αφορά τη θερμοχωρητικότητα, είναι εξαιρετικά σημαντική για τον καθορισμό των ενεργειακών απαιτήσεων της διεργασίας. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν βιβλιογραφικές μέθοδοι πρόβλεψης της θερμοχωρητικότητας που βασίζονται στην αρχή της συνεισφοράς ομάδων.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των διεργασιών ανάκτησης της βιοαιθανόλης έδειξαν ότι και τα δύο ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για την ανάκτηση της αιθανόλης. Οι ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας δεν διαφοροποιούνται σημαντικά ανάλογα με το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιείται. Όμως το ιοντικό υγρό 2-HEAA πλεονεκτεί αναφορικά με την απαιτούμενη μαζική παροχή του στη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης η οποία αποτελεί περίπου το 25% της αντίστοιχης παροχής του [EMIM][BF₄].

Τέλος, η σύγκριση της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης με ιοντικά υγρά με τη διεργασία διαχωρισμού με απόσταξη και μοριακά κόσκινα έδειξε ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις του διαχωρισμού με ΙΥ είναι περίπου 28% χαμηλότερες σε σχέση με το διαχωρισμό με μοριακά κόσκινα της δεύτερης, γεγονός που αναδεικνύει την εκχυλιστική απόσταξη ως μια υποσχόμενη εναλλακτική διεργασία, η οποία αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω.

Λέξεις κλειδιά: Βιοαιθανόλη, εκχυλιστική απόσταξη, ιοντικά υγρά, μοριακά κόσκινα.

Abstract

This diploma thesis studies the recovery of 99.5% w/w ethanol from bioethanol derived from biomass fermentation and especially from corn residues.

For this purpose, the process of extractive distillation using ionic liquids (ILs) as entrainers is examined. ILs belongs to a new class of solvents with significant advantages over the classical organic ones. The addition of the ionic liquids in the ethanol-water mixture leads to an increase in the relative volatility of ethanol, resulting in the shift of the azeotrope to higher concentrations of ethanol and even in its elimination at higher ratios of ionic liquid/aqueous ethanol mixtures. As products from the extractive distillation, ethanol is received at the top of the column, which satisfies the purity specification, while at the bottom of the column a mixture of water/ionic liquid is obtained, which is then separated in order for the ionic liquid to be recycled to the distillation column.

The proposed process is compared to a common process used to recover bioethanol, which is the atmospheric fractional distillation to obtain an azeotrope mixture of ethanol-water followed by further dehydration of the product using molecular sieve absorption to meet the purity specification of the final product in ethanol. The study of the separation processes was carried out in the Aspen Plus simulation platform.

The ionic liquids examined are the 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄]), which is one of the first ionic liquids studied, and the 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA) that has been studied for this purpose in the Laboratory of Thermodynamics and Transports of NTUA. 2-HEAA IL as compared to others, mainly imidazolium ionic liquids, presents significant advantages such as its ease of synthesis, its biodegradability and its nontoxicity.

One of the problems encountered in simulating the behavior of ionic liquids is the lack of experimental data of various properties, necessary for processes simulation. In this work, the vapor pressure and the specific heat capacity of the ionic liquid are of great significance. Especially the heat capacity is extremely important for determining the energy requirements of the process. For this reason, group contribution predictive methods for the heat capacity were considered.

The results of the simulation of the bioethanol recovery processes showed that both ionic liquids can be successfully used to recover ethanol. The energy requirements of the process do not vary significantly depending on the ionic liquid used. However, the 2-HEAA is advantageous to its required amount in the extractive distillation column, which is the 25% approximately of the corresponding amount of [EMIM][BF₄].

Finally, the comparison of the extractive distillation using ionic liquids process with molecular sieves adsorption process has shown that the energy requirements for the first case are about 20% lower,

a result that makes the extractive distillation a promising alternative process which deserves further study.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	i
Abstract.....	iii
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	vii
Περιεχόμενα Εικόνων	viii
Περιεχόμενα Πινάκων	ix
Πίνακες παραρτήματος.....	xi
Εισαγωγή	1
Σκοπός.....	1
Σύντομη περιγραφή εργασίας.....	1
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος	3
1.1 Βιοαιθανόλη	3
1.1.1 Βιοκαύσιμα:	3
1.1.2 Βιοαιθανόλη	5
Χρήση Βιοαιθανόλης.....	7
Παραγωγή Βιοαιθανόλης.....	7
1.2 Διαχωρισμός αιθανόλης	10
1.2.1 Σύντομη περιγραφή	10
1.2.2 Διαχωρισμός με μεμβράνες.....	10
1.2.3 Αζεοτροπική απόσταξη.....	11
1.2.4 Εκχύλιση υγρού-υγρού	11
1.2.5 Εκχυλιστική απόσταξη	11
1.2.6 Απορρόφηση με μοριακά κόσκινα	12
1.3 Ιοντικά υγρά	14
1.3.1 Περιγραφή.....	14
1.3.2 Χρήσεις	15
1.4 Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση.....	17
1.4.1 Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας (<i>cp</i>)	17
1.4.1.1: Περιγραφή μεθόδων.....	17
1.4.1.3: 1 ^η Μέθοδος (<i>Joback</i>):.....	21
1.4.1.4: 2 ^η Μέθοδος (<i>Mass connectivity index</i>)	24
1.4.1.5: 3 ^η Μέθοδος	26
1.4.1.6: Σύγκριση Μεθόδων	28
1.4.2 Θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL/Unifac	33
1.4.2.1 Περιγραφή.....	33
NRTL.....	33
Unifac.....	34
1.4.2.2 Παράμετροι που ορίζονται στο Aspen.....	35
1.4.2.3 Εφαρμογή του μοντέλου στα ιοντικά υγρά.....	38
1.5 Προσομοίωση	42
1.5.1 Γενικά στοιχεία	42
1.5.2 Περιβάλλον ιδιοτήτων	43
1.5.3 Περιβάλλον προσομοίωσης	45

1.5.3.1: 1 ^η Προσομοίωση	45
1.5.3.2: 2 ^η Προσομοίωση	46
1.5.3.3: 3 ^η Προσομοίωση	50
1.5.3.4: 4 ^η Προσομοίωση	52
Κεφάλαιο 2: - Αποτελέσματα-Υπολογισμοί	55
2.1: Αποτελέσματα cp	55
2.1.1: 1 ^η Μέθοδος:	55
2.1.2: 2 ^η Μέθοδος:	56
2.1.3: 3 ^η Μέθοδος	56
2.1.4: Συμπεράσματα	57
2.2: Αποτελέσματα βιβλιογραφικής προσομοίωσης	58
2.3: Αποτελέσματα προσομοίωσης [EMIM][BF₄]	60
2.3.1: Ανάλυση ευαισθησίας	60
2.3.2: Τελικά αποτελέσματα	65
2.4: Αποτελέσματα προσομοίωσης 2-hydroxyethylammonium acetate	70
2.4.1: Ανάλυση ευαισθησίας	70
2.4.2: Τελικά αποτελέσματα	75
2.5: Αποτελέσματα προσομοίωσης μοριακών κοσκίνων	79
2.6: Σύγκριση προσομοιώσεων με ιοντικά υγρά.....	82
2.7: Σύγκριση με μοριακά κόσκινα	87
Κεφάλαιο 3:	89
3.1: Συμπεράσματα	89
3.2: Μελλοντική Εργασία	91
Βιβλιογραφία	92
Παράρτημα	I

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας όπου γίνεται σύγκριση των πειραματικών τιμών με τα υπολογισμένα c_p από τις δύο μεθόδους.....	29
Διάγραμμα 2: Θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 335.15K για πειραματικά και υπολογισμένα σημεία.....	30
Διάγραμμα 3: Θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας και σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ της μεθόδου Joback και της μεθόδου αριστοποίησής της.....	31
Διάγραμμα 4: Σύγκριση πειραματικών και υπολογισμένων τιμών για το c_p	32
Διάγραμμα 5: Σχετική πτητικότητα για δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό.....	39
Διάγραμμα 6: Σχετική πτητικότητα για διάφορες συστάσεις 2-HEAA.....	40
Διάγραμμα 7: Σχετική πτητικότητα για διάφορες συστάσεις [EMIM][BF ₄].....	41
Διάγραμμα 8: Προφίλ θερμοκρασιών για την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης.....	59
Διάγραμμα 9: Προφίλ συστάσεων της υγρής φάσης των συστατικών στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.....	59
Διάγραμμα 10: Προφίλ συστάσεων στην ατμώδη φάση για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.....	59
Διάγραμμα 11: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή ποσότητα ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Φαίνεται η επιρροή του λόγου αναρροής στην καθαρότητα της αιθανόλης.....	61
Διάγραμμα 12: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη ποσότητα ιοντικού υγρού. Εξετάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης συναρτήσει της παροχής του IY.....	61
Διάγραμμα 13: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής.....	62
Διάγραμμα 14: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη παροχή ιοντικού υγρού. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο αναβραστήρα συναρτήσει της παροχής IY.....	62
Διάγραμμα 15: Επίδραση πίεσης του δοχείου εκτόνωσης στο συνολικό θερμικό φορτίο της διεργασίας.....	64
Διάγραμμα 16: Προφίλ θερμοκρασιών για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].....	66
Διάγραμμα 17: Προφίλ συστάσεων υγρής φάσης για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.....	66
Διάγραμμα 18: Προφίλ συστάσεων ατμώδους φάσης για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.....	67
Διάγραμμα 19: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Εξετάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης συναρτήσει του λόγου αναρροής.....	70
Διάγραμμα 20: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη παροχή ιοντικού υγρού. Εξετάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης συναρτήσει της παροχής IY.....	71
Διάγραμμα 21: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο της διεργασίας συναρτήσει λόγου αναρροής.....	71
Διάγραμμα 22: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη παροχή ιοντικού υγρού. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο της διεργασίας συναρτήσει παροχής ιοντικού υγρού.....	72
Διάγραμμα 23: Επίδραση της πίεσης του δοχείου εκτόνωσης στο θερμικό φορτίο της διεργασίας.....	74
Διάγραμμα 24: Προφίλ θερμοκρασιών για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.....	75
Διάγραμμα 25: Προφίλ συστάσεων υγρής φάσης στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, με το ιοντικό υγρό 2-HEAA.....	76
Διάγραμμα 26: Προφίλ συστάσεων ατμώδους φάσης για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, με το ιοντικό υγρό 2-HEAA.....	76
Διάγραμμα 27: Σύγκριση θερμοκρασιών ανά δίσκο για κάθε στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.....	83

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων [6].	4
Εικόνα 2: Διεργασία παραγωγής βιοκαυσίμων 4 ^{ης} γενιάς με δέσμευση του CO ₂ . [4]	4
Εικόνα 3: Παραγωγή βιοαιθανόλης στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής την περίοδο 2010-2017.	5
Εικόνα 4: Παραγωγή και ζήτηση της βιοαιθανόλης στην Ευρώπη την περίοδο 2006-2018.	6
Εικόνα 5: Τυπικό διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής βιοαιθανόλης από βιομάζα. [13]	8
Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα καλαμποκιού [14].	9
Εικόνα 7: Διάγραμμα T-x,y μίγματος αιθανόλης νερού.	10
Εικόνα 8: Μοριακά κόσκινα τύπου 3A που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη-νερό. [39]	12
Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής για την διεργασία διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα.	13
Εικόνα 10: Το μόριο του ιοντικού υγρού 2-hydroxyethylammonium acetate.	16
Εικόνα 11: Το μόριο του ιοντικού υγρού [EMIM][BF ₄] [44].	16
Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄] με βάση την βιβλιογραφία [27]	46
Εικόνα 13: Διάγραμμα ροής για την εκχυλιστική απόσταξη με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	46
Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής για την προσομοίωση της εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.	50
Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής διεργασίας διαχωρισμού μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα, όπως γίνεται στην πραγματικότητα. [40]	52
Εικόνα 16: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα.	53
Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης με μοριακά κόσκινα.	79

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρώπη για το χρονικό διάστημα 2011-2018.	6
Πίνακας 2: Πειραματικά δεδομένα <i>cp</i> [28] για τα ιοντικά υγρά.	20
Πίνακας 3: Ομάδες ιοντικών υγρών.	22
Πίνακας 4: Υπολογισμός ιδιοτήτων με τη μέθοδο Joback.	22
Πίνακας 5: Αποκλίσεις των πειραματικών δεδομένων με τα πειραματικά δεδομένα.	23
Πίνακας 6: Ομάδες ιοντικών υγρών για MCI.	25
Πίνακας 7: Παράμετροι υπολογισμού λ	25
Πίνακας 8: Αποκλίσεις πειραματικών και υπολογισμένων <i>cp</i> για τα ιοντικά υγρά.	26
Πίνακας 9: Παράμετροι συνεισφορά ομάδων CH ₃ , CH ₂	27
Πίνακας 10: Αποκλίσεις <i>cp</i> από τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.	27
Πίνακας 11: Σύγκριση υπολογισμένων κρίσιμων ιδιοτήτων.	28
Πίνακας 12: Παράμετροι για τον υπολογισμό του <i>cp</i> σε υψηλότερες θερμοκρασίες.	28
Πίνακας 13: Παράμετροι NRTL για το [EMIM][BF ₄]. [27]	36
Πίνακας 14: Παράμετροι NRTL 2-HEAA [34].	37
Πίνακας 15: Λειτουργικές ομάδες για το μοντέλο UNIFAC.	38
Πίνακας 16: Παράμετροι για την εκτεταμένη εξίσωση Antoine που ορίζονται στο Aspen Plus και για τα δύο ιοντικά υγρά.	44
Πίνακας 17: Παράμετροι <i>cp</i> για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	44
Πίνακας 18: Παράμετροι για την εξίσωση <i>cp</i> για το ιοντικό υγρό 2-HEAA.	45
Πίνακας 19: Δεδομένα που ορίζονται για την τροφοδοσία.	47
Πίνακας 20: Δεδομένα ρεύματος τροφοδοσίας ιοντικού υγρού.	47
Πίνακας 21: Μεταβλητές που ορίζονται για την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης.	48
Πίνακας 22: Μεταβλητές που ορίζονται για το δοχείο εκτόνωσης.	49
Πίνακας 23: Μεταβλητές που ορίζονται στην στήλη απορρόφησης STRIP.	49
Πίνακας 24: Δεδομένα ρεύματος τροφοδοσίας του ιοντικού υγρού.	50
Πίνακας 25: Μεταβλητές που ορίζονται στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.	51
Πίνακας 26: Μεταβλητές που ορίζονται στο δοχείο εκτόνωσης.	51
Πίνακας 27: Μεταβλητές που ορίζονται στην στήλη απορρόφησης STRIP.	51
Πίνακας 28: Μεταβλητές που ορίζονται για την στήλη της ατμοσφαιρικής απόσταξης.	53
Πίνακας 29: Υπολογισμός κρίσιμων σημείων και <i>cp</i> για τα δύο ιοντικά υγρά που ζητείται η τιμή τους.	55
Πίνακας 30: <i>Cr</i> υπολογισμένα μέσω της μεθόδου για διάφορες θερμοκρασίες.	55
Πίνακας 31: <i>Cr</i> του ιοντικού υγρού 2-hydroxyethylammonium acetate για διάφορες θερμοκρασίες.	56
Πίνακας 32: Αποτελέσματα της μεθόδου και σύγκρισή τους με την Joback μέθοδο.	56
Πίνακας 33: Σύγκριση αποτελεσμάτων <i>cp</i> για τα δύο ιοντικά υγρά με τρεις μεθόδους που έχουν προταθεί.	57
Πίνακας 34: Αποτελέσματα της προσομοίωσης και σύγκριση με την προσομοίωση της βιβλιογραφίας. [27]	58
Πίνακας 35: Αποτελέσματα από την εναλλαγή πίεσης στο δοχείο flash, από 0.1-0.5 bar.	63
Πίνακας 36: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.	65
Πίνακας 37: : Αποτελέσματα ρευμάτων για το δοχείο flash.	68
Πίνακας 38: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη απορρόφησης με αέρα, STRIP.	68
Πίνακας 39: Αποτελέσματα ενεργειακών απαιτήσεων για την διεργασία διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη.	69
Πίνακας 40: Αποτελέσματα για το δοχείο flash σε θερμοκρασία 150 °C.	73
Πίνακας 41: Βέλτιστες μεταβλητές λειτουργίας που ορίστηκαν στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και στο δοχείο flash.	74
Πίνακας 42: Αποτελέσματα ρευμάτων της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης.	75
Πίνακας 43: Αποτελέσματα ρευμάτων δοχείου flash.	77
Πίνακας 44: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη απορρόφησης με αέρα, STRIP.	78
Πίνακας 45: Ενεργειακές απαιτήσεις διεργασίας διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη και χρήση του ιοντικού υγρού, 2-hydroxyethylammonium acetate.	78
Πίνακας 46: Αποτελέσματα ρευμάτων στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης, D-100.	79
Πίνακας 47: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη με τα μοριακά κόσκινα, MS.	80
Πίνακας 48: Απαιτήσεις ενέργειας για την διεργασία διαχωρισμού μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα.	81

<i>Πίνακας 49: Σύγκριση μαζικών και μοριακών παροχών των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις.</i>	<i>82</i>
<i>Πίνακας 50: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις στήλες εκχυλιστικής απόσταξης για τα δύο ιοντικά υγρά.</i>	<i>82</i>
<i>Πίνακας 51: Σύγκριση ενεργειακών απαιτήσεων του εναλλάκτη HX1 για κάθε προσομοίωση.</i>	<i>83</i>
<i>Πίνακας 52: Σύγκριση αποτελεσμάτων δοχείου flash για κάθε προσομοίωση.</i>	<i>84</i>
<i>Πίνακας 53: Σύγκριση αποτελεσμάτων για την στήλη απορρόφησης με αέρα για κάθε προσομοίωση.</i>	<i>85</i>
<i>Πίνακας 54: Σύγκριση απαιτήσεων σε ενέργεια για τις προσομοιώσεις όπου χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά. .</i>	<i>86</i>
<i>Πίνακας 55: Σύγκριση απαιτήσεων ενέργειας για τις προσομοιώσεις με μοριακά κόσκινα και με την εκχυλιστική απόσταξη για κάθε ιοντικό υγρό.</i>	<i>87</i>
<i>Πίνακας 56: Ενέργεια ανά κιλό παραγόμενης αιθανόλης.</i>	<i>88</i>

Πίνακες παραρτήματος

Πίνακας Π. 1: Παράμετροι για το μοντέλο NRTL, όπως ορίζονται στο Aspen Plus.....	I
Πίνακας Π. 2: Παράμετροι για το μοντέλο NRTL για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	II
Πίνακας Π. 3: Πειραματικά δεδομένα για το μίγμα αιθανόλη νερό που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των διαγραμμάτων σχετικής πτητικότητας. [37]	III
Πίνακας Π. 4: Προφίλ θερμοκρασίας και συστάσεων της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.....	IV
Πίνακας Π. 5: Προφίλ θερμοκρασιών και συστάσεων για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης στην προσομοίωση που χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	V
Πίνακας Π. 6: Αποτελέσματα ρευμάτων για την προσομοίωση που χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.	VI
Πίνακας Π. 7: Αποτελέσματα ρευμάτων για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	VIII
Πίνακας Π. 8: Ανάλυση ευαισθησίας για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης της προσομοίωσης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	X
Πίνακας Π. 9: Αποτελέσματα από την ανάλυση που έγινε μεταβάλλοντας τις συνθήκες λειτουργίας για το δοχείο flash, της προσομοίωσης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF ₄].	XIII
Πίνακας Π. 10: Ανάλυση ευαισθησίας για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης της προσομοίωσης που χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.....	XV
Πίνακας Π. 11: Αποτελέσματα ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε μεταβάλλοντας τις μεταβλητές λειτουργίας του δοχείου flash.....	XVII

Εισαγωγή

Σκοπός

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης με ιοντικά υγρά, ΙΥ, του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλης-νερού προερχόμενο από μια πραγματική διεργασία παραγωγής βιοαιθανόλης από υπολείμματα καλαμποκιού. Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων απαιτείται μελέτη των ιδιοτήτων της τάσης ατμών, της ειδικής θερμοχωρητικότητας καθώς και των παραμέτρων για το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL για τα ιοντικά υγρά. Σκοπός σε αυτήν την εργασία είναι να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το νερό, σε καθαρότητα 99.5% w/w. Τέλος γίνεται και η σύγκρισή της μεθόδου της εκχυλιστικής απόσταξης με ιοντικά υγρά με την μέθοδο διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα, μιας μεθόδου που χρησιμοποιείται ήδη στην βιομηχανία για το συγκεκριμένο διαχωρισμό.

Σύντομη περιγραφή εργασίας

Εξετάζεται ένα ρεύμα που περιέχει στο μεγαλύτερο μέρος του μίγμα αιθανόλη-νερό, και προέρχεται από την επεξεργασία βιομάζας και ειδικότερα επεξεργασία υπολειμμάτων καλλιέργειας καλαμποκιού. Τα δεδομένα για το ρεύμα αυτό προέρχονται από μια τεχνική αναφορά που είχε πραγματοποιηθεί από το NREL, το οποίο είναι το εθνικό εργαστήριο ανανεώσιμων μορφών ενέργειας για τις Η.Π.Α. Στην αναφορά αυτή έχει γίνει εκτενής μελέτη για την κατασκευή μιας βιομηχανικής μονάδας, στην οποία θα γίνεται επεξεργασία υπολείμματος καλλιέργειας καλαμποκιού με βασικό σκοπό την παραγωγή βιοαιθανόλης. Για την παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιείται ένα μέρος της αναφοράς αυτής και ειδικότερα το κομμάτι επεξεργασίας του ρεύματος που περιέχει το μίγμα αιθανόλη-νερό ύστερα από την πρώτη επεξεργασία, για την απομάκρυνση των αερίων και των στερεών, σε μια στήλη εκχυλιστικής απόσταξης (beer column). [1].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται μέσω προσομοιώσεων στο πρόγραμμα Aspen Plus ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το νερό με την μέθοδο της εκχυλιστικής απόσταξης, χρησιμοποιώντας ως διαλύτες τα ιοντικά υγρά και γίνεται σύγκριση του διαχωρισμού αυτού με τον διαχωρισμό κάνοντας χρήση μοριακών κόσκινων.

Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται δύο ιοντικά υγρά, το 1-ethyl-2-methylimidazolium tetrafluoroborate, ή [EMIM][BF₄] και το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate, ή 2HEAA, το οποίο αναπτύχθηκε και μελετάται στο εργαστήριο.

Η μελέτη του συγκεκριμένου διαχωρισμού με τα ιοντικά υγρά έχει πολύ μεγάλη σημασία, όσον αφορά την εφαρμογή του στις βιομηχανίες. Συγκεκριμένα ο διαχωρισμός ανάμεσα στην αιθανόλη και στο νερό είναι πολύ δύσκολος, καθώς εμφανίζεται ένα αζεοτροπικό σημείο στους 78.1°C και σύσταση αιθανόλης 89.5% κατά mol [2]. Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, οι οποίες διευκολύνουν το συγκεκριμένο διαχωρισμό, όπως για παράδειγμα η εκχυλιστική απόσταξη,

αζεοτροπική απόσταξη, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, ο διαχωρισμός με μοριακά κόσκινα κ.α.. Η μελέτη όλων αυτών των μεθόδων διαχωρισμού ενός μίγματος αιθανόλης-νερού οφείλεται στην αύξηση χρήσης της βιοαιθανόλης ως καύσιμο, με αποτέλεσμα την αύξηση στην παραγωγή της και ζητείται μια μέθοδος, η οποία θα μειώσει το κόστος παραγωγής της βιοαιθανόλης αλλά και τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Το τελευταίο εμφανίζεται κυρίως σε διεργασίες όπου γίνεται χρήση οργανικών πτητικών διαλυτών, με συνηθέστερο την αιθυλενογλυκόλη, η οποία έχει αποδειχθεί ότι είναι τοξική για το περιβάλλον και τους ανθρώπους.

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

1.1 Βιοαιθανόλη

1.1.1 Βιοκαύσιμα:

Με την πάροδο του χρόνου και με την συνεχή μείωση των ορυκτών καυσίμων λόγω της μεγάλης κατανάλωσής τους, είναι αναγκαίο να βρεθούν εναλλακτικές πηγές ενέργειας, οι οποίοι θα είναι ανανεώσιμοι και πιο οικολογικοί. Με βάση το παραπάνω, συνεχώς εντείνεται η αύξηση στην χρήση και κατ' επέκταση και στην παραγωγή των βιοκαυσίμων.

Τα βιοκαύσιμα αποτελούνται κυρίως από υδρογονάνθρακες, τα όποια έχουν προέλθει από κατάλληλη επεξεργασία ζωντανών οργανισμών, όπως φυτά, ή από την επεξεργασία αποβλήτων, τα οποία μπορεί να είναι απόβλητα καλλιεργειών, οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα. Πρακτικά όποιος υδρογονάνθρακας παράγεται από οργανική ύλη, ζωντανή ή πρόσφατα ζωντανή, θεωρείται βιοκαύσιμο. Αντίθετα τα ορυκτά καύσιμα χρειάζονται εκατομμύρια χρόνια για να δημιουργηθούν [3]. Η οργανική ύλη, η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων ονομάζεται βιομάζα. Ειδικότερα τα συγκεκριμένα καύσιμα προέρχονται είτε άμεσα είτε έμμεσα από ζωική ή φυτική βιομάζα, ενώ έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι παραγωγής βιομάζας από μικροοργανισμούς. Συμβάλλουν στην βελτίωση του περιβάλλοντος καθώς, έχουν μικρότερες εκπομπές ρύπων και κυρίως μείωση των αερίων του θερμοκηπίου, με βασικότερο του CO₂, ενώ συμβάλλουν και στην οικονομία των χωρών όπου παράγεται, καθώς προάγεται η καλλιέργεια βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων λόγω της αυξανόμενης ζήτησής τους. Τα βιοκαύσιμα με το πέρασμα των χρόνων διακρίνονται σε 4 γενιές, οι οποίες σχετίζονται με την προέλευσή τους [4].

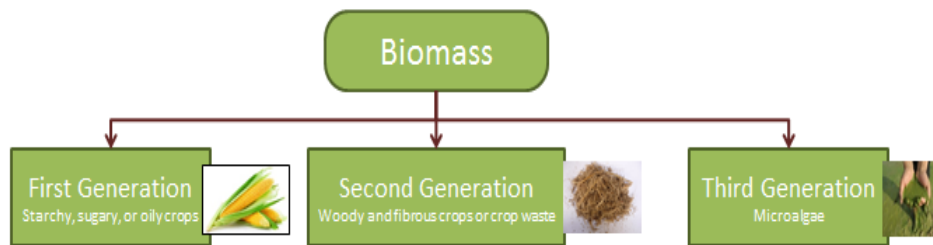
Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς προέρχονται από καλλιέργειες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην τροφική αλυσίδα και τα πιο συνηθισμένα είναι το σιτάρι και η ζάχαρη. Τα βιοκαύσιμα αυτά αφορούν έλαια που προήλθαν μέσω κατάλληλης επεξεργασίας της βιομάζας και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοντίζελ και παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω ζύμωσης. Τα συγκεκριμένα καύσιμα όμως εμφανίζουν πολλά προβλήματα. Η χρήση τους δεν εξασφαλίζει την μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και ειδικότερα του CO₂, καθώς υπάρχει μεγάλη εκπομπή κατά την παραγωγή τους και το συνολικό ισοζύγιο είναι αρνητικό διότι η ποσότητα του CO₂ που απορροφάται από την βιομάζα κατά την καλλιέργειά της είναι μικρότερη από την παραγόμενη. Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα έγκειται στην χρήση βρώσιμης βιομάζας ως καύσιμο, το οποίο προκαλεί μεγάλες συζητήσεις καθώς οι καλλιέργειες αυξάνονται παράγοντας βιομάζα για παραγωγή βιοκαυσίμων, παρά για χρήση σε τροφές [5].

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς αντιμετωπίζουν το πρόβλημα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς καθώς η βιομάζα που χρησιμοποιείται είναι μη βρώσιμη και μπορεί να είναι ξύλο, οργανικά απόβλητα, απόβλητα καλλιεργειών. Παρόλα αυτά και αυτή η γενιά των βιοκαυσίμων δημιουργούν πρόβλημα με

τα αέρια του θερμοκηπίου καθώς η παραγόμενη ποσότητα CO₂ θεωρείται μεγαλύτερη από την απορρόφηση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια καλλιέργειας της βιομάζας.

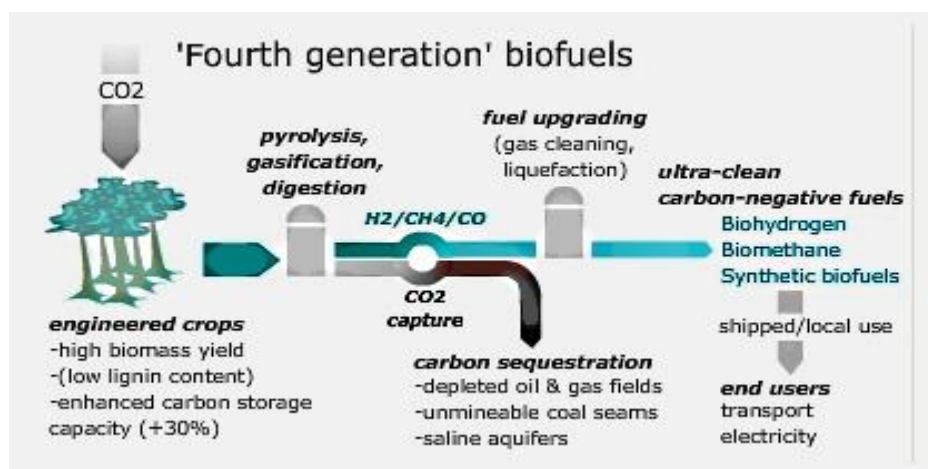
Τα τρίτης γενιάς βιοκαύσιμα βασίζονται στην βελτίωση της παραγωγής της βιομάζας. Η βιομάζα προέρχεται από ειδικά σχεδιασμένες ενεργειακές καλλιέργειες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η άλγη, η οποία έχει χαμηλό κόστος, υψηλά ποσά διαθέσιμης ενέργειας για κάθε στρέμμα καλλιέργειας και μπορεί να είναι πλήρως ανανεώσιμη. Επίσης μπορεί να καλλιεργηθεί σε περιοχές και συνθήκες, όπου είναι ακατάλληλες για την καλλιέργεια της βιομάζας πρώτης και δεύτερης γενιάς. Ωστόσο χρειάζεται περαιτέρω έρευνα όσον αφορά το κομμάτι της εκχύλισης για να γίνει ανταγωνιστικά οικονομικά με τα καύσιμα που προέρχονται από τα ορυκτά [4, 5] .

Στην *Εικόνα 1* φαίνονται οι βιομάζες που χρησιμοποιούνται για την 1^η έως και την 3^η γενιά βιοκαυσίμων, ενώ στην *Εικόνα 2* φαίνεται η διαδικασία παραγωγής της 4^{ης} γενιάς βιοκαυσίμων.



Εικόνα 1: Είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων [6].

Η τέταρτη γενιά βιοκαυσίμων έχει ως στόχο την απορρόφηση και αποθήκευση του CO₂. Η παραγωγή τους είναι ίδια με την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς, όμως κατά την διάρκεια της παραγωγής όλη η ποσότητα του CO₂ που παράγεται δεσμεύεται μέσω διεργασιών όπως η καύση με καθαρό οξυγόνο. Το CO₂ στη συνέχεια αποθηκεύεται σε παλιά κοιτάσματα πετρελαίου ή αερίου. [4]

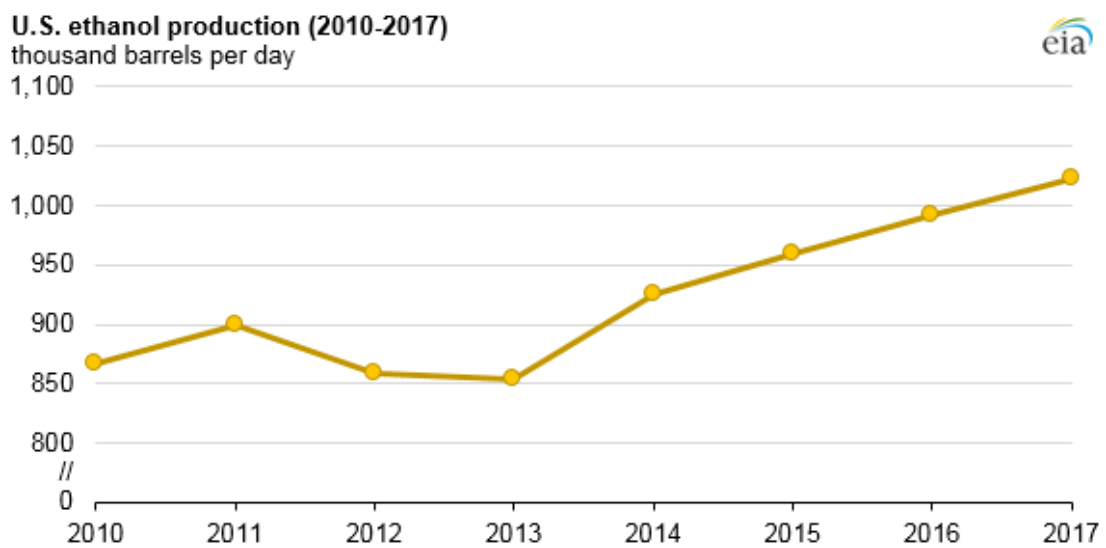


Εικόνα 2: Διεργασία παραγωγής βιοκαυσίμων 4^{ης} γενιάς με δέσμευση του CO₂. [4]

1.1.2 Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη είναι η αιθανόλη που παράγεται μέσω ζύμωσης της βιομάζας. Ανήκει στα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερης γενιάς. Η ζύμωση της αιθανόλης βασίζεται στην μετατροπή των σακχάρων της βιομάζας σε αιθανόλη με την βοήθεια μικροοργανισμών. Η βιομάζα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της είναι κυρίως φυτικής προέλευσης και είναι περιλαμβάνει διάφορα είδη σιτηρών καθώς και απόβλητα από την επεξεργασία τους.

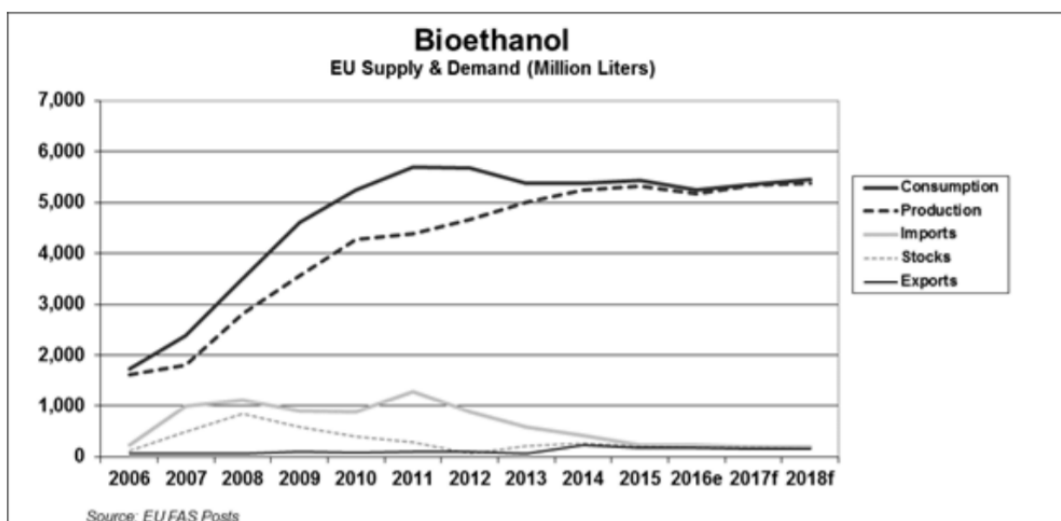
Η παραγωγή της βιοαιθανόλης στις Η.Π.Α. ανέρχεται σε 1.02 εκατομμύρια βαρέλια ημερησίως κατά μέσο όρο για το πρώτο μισό του 2017. Γενικότερα τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια αύξηση στην παραγωγή της όπως φαίνεται και παρακάτω [7]:



Εικόνα 3: Παραγωγή βιοαιθανόλης στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής την περίοδο 2010-2017.

Η αύξηση στην καλλιέργεια των καλαμποκιών αλλά και η σταθερή τιμή του βοήθησε στην αύξηση παραγωγής της βιοαιθανόλης κάνοντάς την περισσότερο κερδοφόρα.

Όσον αφορά την Ευρώπη, η παραγωγή της βιοαιθανόλης εμφάνισε αύξηση με την πάροδο των χρόνων όπως φαίνεται και παρακάτω [8]:



Εικόνα 4: Παραγωγή και ζήτηση της βιοαιθανόλης στην Ευρώπη την περίοδο 2006-2018.

Οι ευρωπαϊκές χώρες που κατέχουν την πρώτη θέση στην ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης είναι η Γαλλία, η Γερμανία και ακολουθεί η Μ. Βρετανία όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρώπη για το χρονικό διάστημα 2011-2018.

Calendar Year	2011 ^r	2012 ^r	2013 ^r	2014 ^r	2015 ^e	2016 ^e	2017 ^f	2018 ^f
France	846	829	995	1,018	1,039	1,040	1,040	1,040
Germany	730	776	851	920	937	935	950	950
United Kingdom	89	215	278	329	538	660	815	885
Hungary	190	291	392	456	589	590	590	595
Belgium	400	410	451	557	557	570	570	570
Netherlands	275	451	524	520	563	445	530	565
Spain	464	381	442	455	494	328	280	280
Poland	174	218	242	181	220	240	255	265
Austria	216	216	223	230	223	230	230	230
Total	4,392	4,658	5,000	5,253	5,316	5,165	5,340	5,380

r = revised / e = estimate / f = forecast; source: EU FAS Posts

Η βασική βιομάζα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοαιθανόλη² είναι το καλαμπόκι. Ειδικότερα οι καλλιέργειες καλαμποκιού στην κεντρική Ευρώπη χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης, ενώ στη Γερμανία, την Γαλλία και το Ηνωμένο Βασίλειο χρησιμοποιείται το σιτάρι ως βιομάζα για την αιθανόλη. Επίσης σε κάποιες χώρες χρησιμοποιούνται και ζαχαρότευτλα, όπως η Τσεχία και το Βέλγιο.

Χρήση Βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται σαν καύσιμο, κυρίως ως πρόσθετο. Αρχικά αντικατέστησε το MTBE σε μεγάλο βαθμό ως οξυγονωτής καυσίμου [9]. Εκτός από την αντικατάσταση του MTBE χρησιμοποιείται και σαν προσθετικό. Για την ακρίβεια υπάρχουν δύο είδη καυσίμου, αλλιώς μίγματα καυσίμων με περιεκτικότητα 10% και 85% σε αιθανόλη (E10 και E85 αντίστοιχα). Το ευρέως χρησιμοποιούμενο είναι το E10 καύσιμο και συνεχώς εξετάζονται και καινούργια καύσιμα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη, το οποίο εξαρτάται από τους κινητήρες των οχημάτων που θα τα χρησιμοποιούν [10]. Όσον αφορά την Ευρώπη η βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται ως οξυγονωτής αλλά και ως προσθετικό στην βενζίνη με περιεκτικότητες 5% και 10%. Οι περιεκτικότητες αυτές σε βιοαιθανόλη πλέον είναι υποχρεωτικές με βάση τους Ευρωπαϊκούς κανονισμούς.

Σε σχέση με την βενζίνη η αιθανόλη δεν είναι τοξική και είναι βιοδιασπώμενη. Και τα δύο καύσιμα είναι εύκολα αναφλέξιμα υγρά. Ωστόσο η χρήση βιοαιθανόλης για καύση, οδηγεί στην παραγωγή του CO₂. Η διαφορά με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι για την παραγωγή της βιοαιθανόλης δεσμεύεται CO₂ από τις καλλιέργειες από τις οποίες προέρχεται η βιομάζα για την παραγωγή της. Έτσι τελικά η ποσότητα του CO₂ είναι μειωμένο σε σχέση με των ορυκτών καυσίμων. Να σημειωθεί ότι η τελική ποσότητα του CO₂ που διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα εξαρτάται και από τον τρόπο παραγωγής της βιοαιθανόλης, καθώς πολλές εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαιθανόλης καίνε την υπολειπόμενη βιομάζα, αυξάνοντας την ποσότητα του CO₂ [11].

Παραγωγή Βιοαιθανόλης

Τα βασικά στάδια της παραγωγής της αιθανόλης είναι η ζύμωση των σακχάρων, η απόσταξη και η αφυδάτωση της αιθανόλης με απώτερο σκοπό την παραγωγή αιθανόλης υψηλής καθαρότητας.

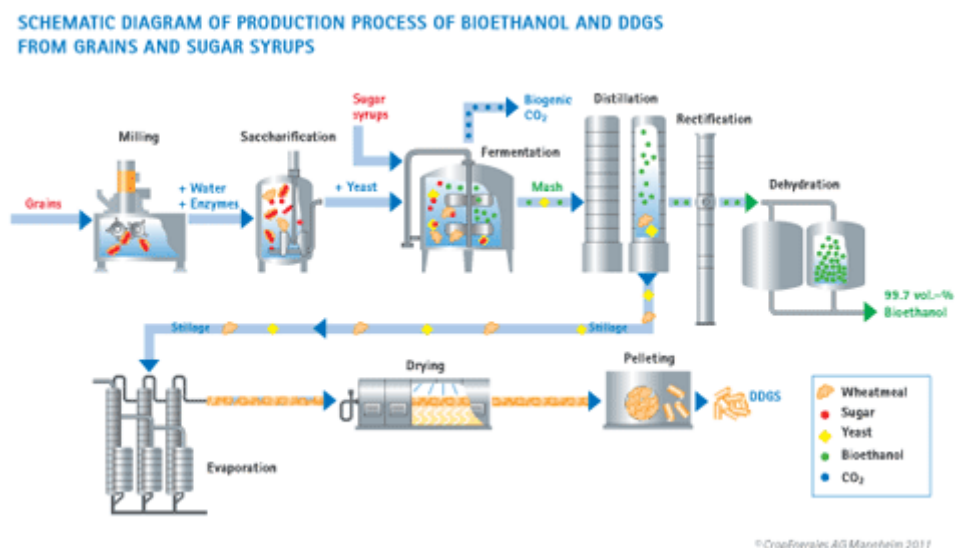
Η παραγωγή της αιθανόλης ξεκινάει από την αποθήκευση της βιομάζας σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο προκειμένου να μειωθεί η πιθανότητα ζύμωσης αλλά και η βακτηριδιακή μόλυνση. Το επόμενο βήμα είναι η προ επεξεργασία της βιομάζας πριν την ζύμωση, μέσω άλεσης. Εναλλακτικά η υγροποίηση της βιομάζας μπορεί να γίνει και με υδρόλυση χρησιμοποιώντας διάφορα μέσα, όπως οξέα ή ένζυμα. Ανάλογα την διεργασία επεξεργασίας της βιομάζας, το βασικό προϊόν οδηγείται για ζύμωση, ενώ τα παραπροϊόντα, όπως η υπολειπόμενη βιομάζα χρησιμοποιείται σε άλλες διεργασίες.

Η διεργασία της ζύμωσης γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία μεταξύ 25°C και 30°C και μπορεί να διαρκέσει από 6 ως 72 ώρες ανάλογα με το είδος του μίγματος. Για την ζύμωση χρησιμοποιούνται καταλύτες, οι οποίοι αρχικά μετατρέπουν τη σουκρόζη σε φρουκτόζη και γλυκόζη και εν συνεχεία παράγεται η αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα.

Το ρεύμα από την διεργασία της ζύμωσης που περιέχει την αιθανόλη εισέρχεται σε μια αποστακτική στήλη, όπου το προϊόν κορυφής περιέχει αιθανόλη σε σύσταση κοντά στο σημείο όπου εμφανίζεται το αζεότροπο με το νερό [12].

Το παραπάνω μίγμα χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης σύστασης 99.5% w/w. Το προϊόν πυθμένα της απόσταξης μπορεί να επεξεργαστεί περισσότερο για την παραγωγή άλλων προϊόντων όπως φαγώσιμη ύλη για ζώα, λίπασμα ή και ακόμα για παραγωγή ατμού, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην διεργασία αλλά και για παραγωγή ηλεκτρισμού.

Μια σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας παραγωγής βιοαιθανόλης φαίνεται στην παρακάτω *Εικόνα 5*:



Εικόνα 5: Τυπικό διάγραμμα ροής διεργασίας παραγωγής βιοαιθανόλης από βιομάζα. [13]

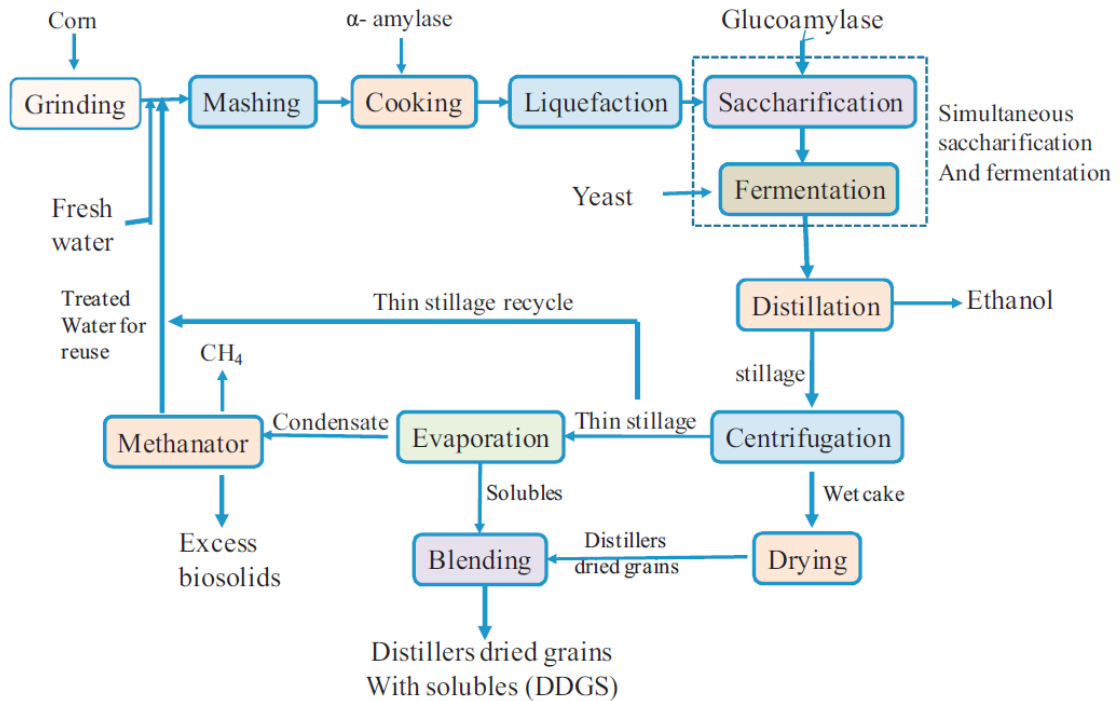
Η καθαρότητα της αιθανόλης μετά την διεργασία αφυδάτωσης διαφέρει, αλλά ως επί το πλείστον είναι μεγαλύτερη ή ίση του 99.5% w/w.

Για την παρούσα διπλωματική εργασία μεγάλη σημασία έχει η διεργασία παραγωγής βιοαιθανόλης από υπολείμματα καλλιέργειας καλαμποκιού καθώς μελετάται η τεχνική αναφορά για παραγωγή μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης, από την παραπάνω βιομάζα, που είχε εκπονηθεί από το NREL.

Η παραγωγή της αιθανόλης από την συγκεκριμένη βιομάζα περιέχει και κάποια παραπάνω βήματα:

Αρχικά γίνεται η προκατεργασία με το άλεσμα της βιομάζας, ακολουθεί ρευστοποίηση και εν συνεχεία υδρολύεται με ένζυμα για την παραγωγή των σακχάρων που θα χρησιμοποιηθούν στη ζύμωση. Η βάση της συγκεκριμένης βιομάζας είναι λιγνοκυτταρινική. Ειδικότερα αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη και διάφορες άλλες ουσίες. Η σύστασή τους διαφέρει ανάλογα με την βιομάζα.

Σε πολλές μονάδες η υδρόλυση και η ζύμωση γίνονται ταυτόχρονα με σκοπό την μείωση του κόστους του εξοπλισμού και μείωση του κινδύνου μόλυνσης του μίγματος. Η διεργασία αυτή αναφέρεται ως «simultaneous saccharification and fermentation (SSF)».



Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα καλαμποκιού [14].

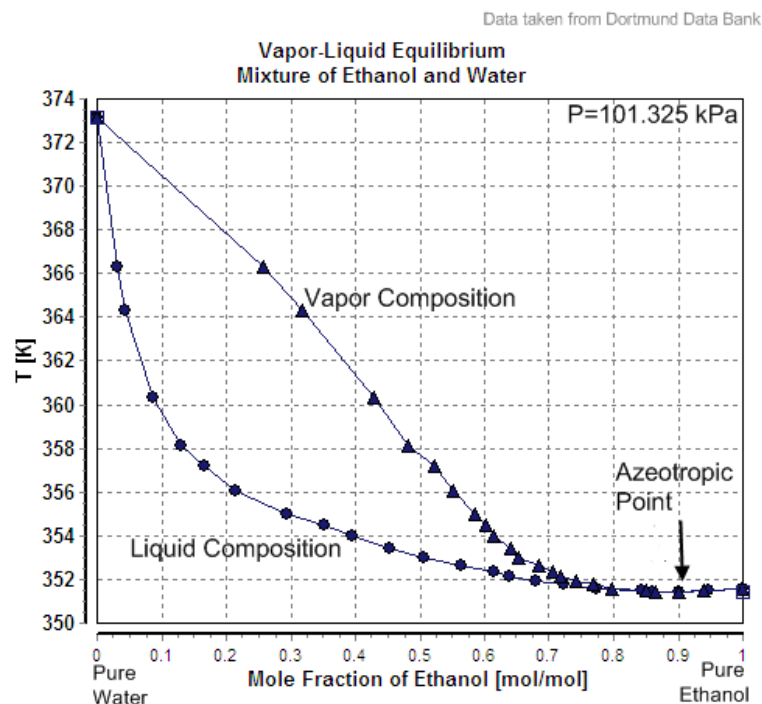
Τα στερεά που απομένουν από την παραπάνω διεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε έναν καυστήρα για την παραγωγή ενέργειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ενεργειακό ολοκλήρωμα της διεργασίας.

Κατά την διεργασία της απόσταξης απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος του CO_2 , μεγάλη ποσότητα νερού και σωματιδίων καθώς και λαμβάνεται μίγμα αιθανόλης νερού σε αζεοτροπική σύσταση. Ο περαιτέρω διαχωρισμός του νερού με την αιθανόλη, σε σημείο μεγαλύτερο του αζεοτρόπου επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους, καθώς δεν μπορεί να επιτευχθεί με την συμβατική κλασματική απόσταξη [14].

1.2 Διαχωρισμός αιθανόλης

1.2.1 Σύντομη περιγραφή

Η ύπαρξη ποσότητας νερού στη βιοαιθανόλη, καθιστά προβληματική τη χρήση της σε συμβατικούς κινητήρες. Επομένως, κρίνεται απαραίτητος ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το νερό. Ένα σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά το διαχωρισμό του μίγματος συνδέεται με την εμφάνιση αζεotropικού σημείου, κάνοντας έτσι τον διαχωρισμό με απλή απόσταξη αδύνατον. Το αζεότροπο σημείο ανάμεσα στην αιθανόλη και το νερό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, που εμφανίζει ένα διάγραμμα T-x, με x το κλάσμα της αιθανόλης κατά mol. Όπως φαίνεται το αζεότροπο εμφανίζεται σε σύσταση 89.5% mol, σε αιθανόλη σε θερμοκρασία 79,1°C [15].



Εικόνα 7: Διάγραμμα T-x,y μίγματος αιθανόλης νερού.

Δεδομένου ότι η ύπαρξη του αζεοτρόπου δυσχεραίνει τον διαχωρισμό του μίγματος με συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού, όπως η κλασματική απόσταξη έχουν αναπτυχθεί διάφορες μεθοδολογίες διαχωρισμού. Οι πιο σημαντικοί τρόποι είναι η αζεοτροπική απόσταξη, η χρήση μοριακών κοσκίνων, η εκχυλιστική απόσταξη και ο διαχωρισμός με μεμβράνες.

1.2.2 Διαχωρισμός με μεμβράνες

Υπάρχουν δύο είδη μηχανισμών όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός με μεμβράνες. Ο πρώτος βασίζεται σε μηχανισμό μέσω αλλαγής της πίεσης με χαρακτηριστικό παράδειγμα την αντίστροφη ώσμωση. Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην εκλεκτική ρόφηση ενός υγρού μίγματος διαμέσου της μεμβράνης και στην εκρόφησή του μέσω ατμού στην άλλη πλευρά της μεμβράνης. Σε σχέση με τον μηχανισμό που βασίζεται στην πίεση ο δεύτερος μηχανισμός υστερεί λόγω της μεγάλης ενέργειας που απαιτείται, για την αλλαγή φάσης. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται είναι η ενθαλπία

εξάτμισης του καθαρού προϊόντος που ζητείται ο διαχωρισμός. Ένα αρνητικό ακόμη εντοπίζεται στην μικρή επιφάνεια διαπερατότητας της μεμβράνης, που οδηγεί σε χαμηλή παροχή παραγωγής προϊόντος [16].

1.2.3 Αζεοτροπική απόσταξη

Η αρχή λειτουργίας του παραπάνω διαχωρισμού βασίζεται στην προσθήκη ενός τρίτου συστατικού, το οποίο συμβάλλει στην αύξηση των σχετικών πτητικότητας για το δυαδικό μίγμα. Οι συνηθέστεροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι βενζόλιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο, ν-πεντάνιο κ.α.. Η τροφοδοσία που περιέχει την αιθανόλη που προορίζεται για διαχωρισμό εισέρχεται ψηλά στην στήλη, όπου έρχεται σε επαφή με το διαλύτη. Λόγω της αλλαγής στην σχετική πτητικότητα με την προσθήκη του τρίτου συστατικού, η αιθανόλη οδηγείται προς το πυθμένα και εξέρχεται από τον πυθμένα σαν άνυδρη αιθανόλη. Το προϊόν κορυφής ψύχεται και εισέρχεται σε ένα δοχείο διαχωρισμού, όπου δημιουργούνται δύο στρώσεις. Το ένα στρώμα που είναι πλούσιο σε διαλύτη ανακυκλώνεται στην στήλη, ενώ το δεύτερο οδηγείται σε μια στήλη για περαιτέρω ανάκτηση του διαλύτη. Αν υπάρχει σημαντική ποσότητα αιθανόλης, τότε μπορεί και αυτή να επιστραφεί στην στήλη για μεγαλύτερη ανάκτηση της αρχικής τροφοδοσίας σε αιθανόλη. [17]

Ενεργειακά το μεγαλύτερο κόστος εντοπίζεται στην ενέργεια που απαιτείται για την συντήρηση, την κυκλοφορία του διαλύτη και για την θέρμανση του αναβραστήρα [18].

1.2.4 Εκχύλιση υγρού-υγρού

Η εκχύλιση υγρού-υγρού προτείνεται σαν μια εναλλακτική μέθοδο διαχωρισμού της αιθανόλης από το νερό μετά την πρώτη απόσταξη, όπου το ρεύμα κορυφής είναι αιθανόλη σύστασης κοντά στο αζεότροπο σημείο. Ως διαλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί βενζυλική αλκοόλη, μεθυλ-ισοβουτυλική κετόνη [19]. Πρόσφατα λόγω της συνεχής ανάπτυξης των ιοντικών υγρών και των εκτεταμένων εφαρμογών τους έχουν χρησιμοποιηθεί και αυτά σαν διαλύτες στην διεργασία, με κυριότερα αυτά που έχουν ως βάση το ιμιδαζόλιο.

1.2.5 Εκχυλιστική απόσταξη

Είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης [20] και χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία και για άλλους διαχωρισμούς μη ιδανικών μιγμάτων. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στο ότι ο διαλύτης που εισέρχεται στην στήλη αλλάζει την σχετική πτητικότητα των διαχωριζόμενων συστατικών με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται το αζεότροπο σημείο. Ακόμη ο διαλύτης είναι πλήρως αναμίξιμος στο μίγμα.

Ο πιο σύνηθες διαλύτης που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό της αιθανόλης με το νερό είναι η αιθυλενογλυκόλη. Η διεργασία αυτή είναι πολύ ενεργοβόρα και για τον λόγο αυτό υπάρχει η ανάγκη για την εύρεση καλύτερων διαλυτών ή εναλλακτικών μεθόδων για την μείωση της ενέργειας

που απαιτείται. Εκτός όμως από την ενέργεια που απαιτείται πλέον υπάρχει ανάγκη αλλαγής των διαλυτών που χρησιμοποιούνται καθώς πολλοί από αυτοί είναι τοξικοί, όπως η αιθυλενογλυκόλη.

Η διεργασία πραγματοποιείται σε δύο στήλες. Στην πρώτη στήλη εισάγεται η τροφοδοσία του μίγματος και του διαλύτη και το προϊόν κορυφής είναι η αιθανόλη, ενώ στον πυθμένα εξέρχεται ένα μίγμα με νερό και διαλύτη. Προκειμένου η διεργασία να είναι οικονομική ο διαλύτης καθαρίζεται από το νερό και επιστρέφει στην πρώτη στήλη για την εκ νέου χρήση του. Ο διαχωρισμός μεταξύ του νερού και του διαλύτη είναι σχετικά εύκολος, καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο διαλύτης είναι πλήρως αναμίξιμος με τα παραπάνω συστατικά. Η είσοδος του διαλύτη στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης γίνεται πάντοτε σε δίσκο υψηλότερο του δίσκου εισόδου του μίγματος αιθανόλης-νερού.

Με την πάροδο του χρόνου και την ανάπτυξη των ιοντικών υγρών και τον έλεγχο τους σε διάφορες διεργασίες, πλέον γίνονται πολλές έρευνες και προσομοιώσεις πάνω στο κομμάτι των εκχυλιστικών αποστάξεων προκειμένου να ελεγχθούν αν θα μπορούσαν τα ιοντικά υγρά να χρησιμοποιηθούν σαν διαλύτες. Η ανάγκη αυτή προκύπτει καθώς τα ιοντικά υγρά θεωρούνται πράσινες διαλύτες, οι οποίοι δεν είναι πτητικοί και τοξικοί.

1.2.6 Απορρόφηση με μοριακά κόσκινα

Τα μοριακά κόσκινα είναι κατασκευασμένα από ζεόλιθους. Ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το νερό με χρήση κλινών μοριακών κόσκινων στηρίζεται στον εγκλωβισμό των μορίων του νερού και επιτρέποντας στα μόρια της αιθανόλης να τα διαπεράσουν, καθώς το αέριο μίγμα διέρχεται μέσα από αυτά. Ο διαχωρισμός γίνεται σε διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο πιο διαδεδομένος είναι η απορρόφηση με εναλλαγή πίεσης και η διεργασία αυτή θεωρείται ότι έχει το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Η απορρόφηση στην υγρή φάση χρειάζεται έναν διαλύτη για τον καθαρισμό των κόσκινων, ενώ η απορρόφηση σε υψηλή θερμοκρασία χρειάζεται μεγάλους χρόνους θέρμανσης και ψύξης μειώνοντας την αποδοτικότητα των κλινών, αλλά και αυξάνει και την ενέργεια για την θέρμανση, καθώς χρειάζεται και περαιτέρω θέρμανση για τον καθαρισμό των κόσκινων [21].

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι διακρίνονται σε δύο βασικά στάδια, την απορρόφηση και την εκρόφηση, αποτελούν έναν κύκλο διαχωρισμού και ανάλογα με το αν γίνονται με εναλλαγή θερμοκρασίας (Temperature swing adsorption, TSA) ή αλλαγή πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA).

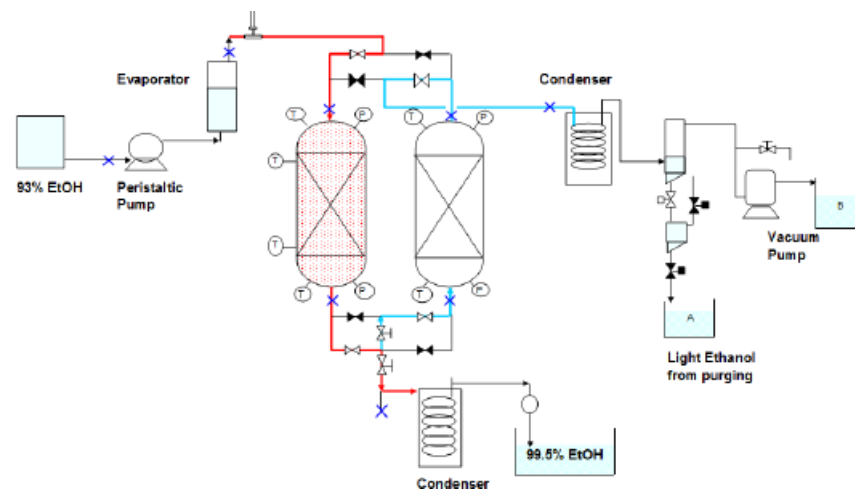
Τα πιο συνηθισμένα μοριακά κόσκινα που χρησιμοποιούνται είναι τα 3A για αυτόν τον διαχωρισμό, που φαίνονται στην Εικ. 9.



Εικόνα 8: Μοριακά κόσκινα τύπου 3A που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη-νερό. [39]

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εμφανίζεται για την απορρόφηση με την αλλαγή πίεσης, καθώς αυτός ο διαχωρισμός μελετάται και στο περιβάλλον προσομοίωσης, της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Οι συνθήκες λειτουργίας ποικίλλουν ανάλογα με την τροφοδοσία. Γενικότερα όμως στην στήλη της απορρόφησης η πίεση είναι μεγαλύτερη των 2 bar και θερμοκρασία μεγαλύτερη των 100 °C. [22]. Στην στήλη εκρόφησης, όπου γίνεται ο καθαρισμός των κόσκινων χρησιμοποιείται και ένα μέρος της καθαρής αιθανόλης. Η αιθανόλη αυτή χρησιμοποιείται εκτός από τον καθαρισμό των κόσκινων και για να επαναφέρει την πίεση στην κλίνη για να εισαχθεί στην στήλη απορρόφησης και να ξεκινήσει ο νέος κύκλος του διαχωρισμού.



Εικόνα 9: Διάγραμμα ροής για την διεργασία διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα.

Το διάγραμμα ροής για τον διαχωρισμό της αιθανόλης από το νερό με χρήση μοριακών κοσκίων σε δύο κλίνες, με την μέθοδο απορρόφησης με αλλαγή πίεσης. (PSA). Στην βιομηχανία συνήθως χρησιμοποιούνται τρεις κλίνες.

Ένα αρνητικό του διαχωρισμού αυτού είναι ότι η ποσότητα της καθαρής αιθανόλης που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των κοσκίων στην στήλη εκρόφησης θα πρέπει να καθαριστεί εκ νέου, λόγω της μόλυνσής της από το νερό, μειώνοντας έτσι την ποσότητα του τελικού προϊόντος που παράγεται.

1.3 Ιοντικά υγρά

1.3.1 Περιγραφή

Τα ιοντικά υγρά εμφανίστηκαν στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, ωστόσο μέχρι πρόσφατα το ενδιαφέρον γύρω από αυτά ήταν χαμηλό. Με την πάροδο των χρόνων και ειδικότερα τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη τους και η έρευνά τους από την επιστημονική κοινότητα έχει και πλέον βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές διεργασίες στις βιομηχανίες. Τα ιοντικά υγρά, ΙΥ, Αποτελούνται από ένα ασύμμετρο οργανικό κατιόν και από ένα μικρότερο οργανικό ή ανόργανο ανιόν και σε θερμοκρασία κάτω των 100 °C βρίσκονται σε υγρή φάση, ενώ τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι σε υγρή φάση ακόμα και στην θερμοκρασία περιβάλλοντος [23]. Η διαφορά τους με τους υπόλοιπους οργανικούς διαλύτες αφορά τον ιοντικό χαρακτήρα και το χαμηλό σημείο τήξης, που δικαιολογείται από την ασυμμετρία στο ανιόν και κατιόν, η οποία ασυμμετρία μεταφράζεται στην μείωση της ενέργειας πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος [24].

Η μεγαλύτερη διαφορά των ιοντικών υγρών με τους οργανικούς διαλύτες είναι η πολύ μικρή τάση ατμών τους. Τα ιοντικά υγρά έχουν χαρακτηριστεί ως «πράσινοι διαλύτες» συγκριτικά με τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες, ενώ η μεγάλη ποικιλία στη δομή των ιόντων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση, τα καθιστά ελκυστικά για την χρήση τους ως καταλύτες σε διάφορες διεργασίες. Εκτός όμως από την πολύ χαμηλή τάση ατμών, τα ιοντικά υγρά διακρίνονται επίσης για την χημική και θερμική σταθερότητά τους, τη μη αναφλεξιμότητά τους καθώς και την υψηλή ιοντική τους αγωγιμότητα.

Η δομή των ιοντικών υγρών φαίνεται να επηρεάζει τις ιδιότητες τους, ειδικότερα η δομή του κατιόντος επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, ιξώδες κ.α.), ενώ η δομή του ανιόντος τις χημικές ιδιότητες (θερμική, χημική αγωγιμότητα κ.α.). Πολύ μικρές αλλαγές στην δομή ενός ιοντικού υγρού μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες αλλαγές στις φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες του, με αποτέλεσμα ανάλογα με την διεργασία να σχεδιάζονται κατάλληλα ιοντικά υγρά [25].

Ο συνηθέστερος τρόπος κατηγοριοποίησης των ιοντικών υγρών βασίζεται στο είδος του κατιόντος. Με βάση αυτό υπάρχουν 4 κατηγορίες:

1. Αλκυλαμμωνιακής βάσης ΙΥ (alkylammonium)
2. Διαλκυμιδαζολικής βάσης ΙΥ
3. Φωσφονικής βάσης ΙΥ (phosphonium)
4. N-αλκυλοπυριδινικής βάσης ΙΥ

Μια άλλη κατηγορία ιοντικών υγρών που ερευνάται έντονα τα τελευταία χρόνια είναι τα πρωτικά ιοντικά υγρά. Τα εν λόγω ΙΥ σχηματίζονται από τον συνδυασμό ισομοριακών ποσοτήτων ενός οξέος και μιας βάσης κατά Bronsted. Η διαφοροποίηση τους από τα υπόλοιπα ΙΥ έχει να κάνει με τη μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στη βάση που οδηγεί στη δημιουργία περιοχών όπου μπορούν να

σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου. Αυτά τα ΙΥ βρίσκουν χρήση κυρίως ως δότες ηλεκτρονίων σε διάφορες διεργασίες, όπως στη χημεία καυσίμων και πετρελαίου.

Η χαμηλή τάση ατμών των ιοντικών υγρών οδήγησε στην αντικατάσταση των κοινών, πτητικών, οργανικών διαλυτών σε διεργασίες της οργανικής χημείας αλλά και σε διεργασίες όπως οι εκχυλιστικές αποστάξεις. Τα ιοντικά υγρά εκτός από μη πτητικά είναι και μη αναφλέξιμα, κάνοντας τον χαρακτηρισμό των ΙΥ ως φιλικούς διαλύτες προς το περιβάλλον περισσότερο βάσιμο. Η ιδιότητα αυτή δεν συνεπάγεται ότι τα ΙΥ δεν καίγονται, αντιθέτως τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν και μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμο [21]

Τέλος η πολικότητα των ιοντικών υγρών διαφέρει ανάλογα με την επιλογή των ιόντων. Τα περισσότερα ΙΥ είναι υδρόφιλα, ωστόσο με κατάλληλη τροποποίηση μπορούν να μετατραπούν σε λιπόφιλα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω από τις πολύ χαμηλές τάσεις ατμών των ιοντικών υγρών συνεπάγεται ότι ο αέρας δεν μολύνεται από αυτά, όμως η τοξικότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα είναι κάποιες ιδιότητες που δεν έχουν μελετηθεί εις βάθος. Η αξία της γνώσης των παραπάνω ιδιοτήτων είναι πολύ σημαντική, καθώς τα ΙΥ στην πλειοψηφία τους είναι υδρόφιλα, και διαλυτά στο νερό με αποτέλεσμα να είναι άγνωστες οι επιπτώσεις τους στον υδροφόρο ορίζοντα.

1.3.2 Χρήσεις

Οι χρήσεις των ιοντικών υγρών προκύπτουν από τις φυσικές ιδιότητες που έχουν. Παραδείγματος χάρη, τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως φαρμακευτικά άλατα, όπου το ανιόν ή το κατιόν είναι ένα ενεργό φαρμακευτικό συστατικό. Η χρήση τους σε αυτή την εφαρμογή γίνεται λόγω του χαμηλού σημείου τήξεως των ιοντικών υγρών.

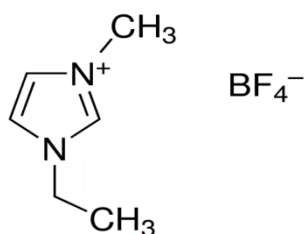
Χρησιμοποιούνται ευρέως ως διαλύτες, καθώς προσφέρουν καλύτερα περιβάλλοντα διάλυσης σε σχέση με τους μοριακούς διαλύτες. Η εφαρμογή τους ως διαλύτες μπορεί να είναι από την χρήση τους σε αντιδράσεις σύνθεσης ενώσεων, σε εκχύλιση ενώσεων και διαχωρισμού αερίου. Εξετάζεται και η εφαρμογή τους σαν διαλύτες για την επεξεργασία της βιομάζας, καθώς τα βασικά συστατικά της, όπως αναφέρθηκαν και παραπάνω, η κυτταρίνη, η λιγνίνη κλπ είναι αδιάλυτες σε μοριακούς διαλύτες. Ερευνώντας περαιτέρω τα ιοντικά υγρά, δύναται η ικανότητα εφαρμογής τους στην βιοτεχνολογία, και ειδικότερα στην επεξεργασία πρωτεϊνών και μορίων DNA, RNA, δημιουργώντας νέους τεχνολογικούς δρόμους [26].

Η ηλεκτροχημική σταθερότητα κάποιων ιοντικών υγρών μπορεί να επιτρέψει την χρήση τους στην διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Εκτός όμως από την παραπάνω διάσπαση τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση νέων ενώσεων, ανόργανων, οργανικών και βιολογικών, λόγω της ικανότητας διάλυσης των ενώσεων, οι οποίες είναι δύσκολα διαλυτές [26].

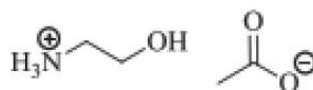
Μια χρήση τους, η οποία εξετάζεται προς το παρόν και δεν έχει βρει ευρεία εφαρμογή είναι η χρήση τους σαν ρευστά για μεταφορά θερμότητας. Η εφαρμογή τους σε αυτή τη χρήση βρίσκεται στη μεγάλη τιμή θερμοχωρητικότητας που έχουν και στην καλή θερμική σταθερότητα των μορίων τους [26].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται δύο ιοντικά υγρά ως διαλύτες για την διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης μίγματος αιθανόλης-νερό, που προέρχεται από μια πραγματική διεργασία παραγωγής αιθανόλης από βιομάζα.

Τα ιοντικά υγρά που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι το 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF₄] και το 2-hydroxyethylammonium acetate. Η δομή των ιοντικών υγρών εμφανίζεται παρακάτω:



Εικόνα 11: Το μόριο του ιοντικού υγρού [EMIM][BF₄] [44].



2-hydroxy ethylammonium acetate

Εικόνα 10: Το μόριο του ιοντικού υγρού 2-hydroxyethylammonium acetate.

1.4 Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση

1.4.1 Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας (c_p)

Τα ιοντικά υγρά λόγω της πρόσφατης ανάπτυξής τους καθώς και της ιδιαίτερης μορφής που έχουν δημιουργούν δυσκολίες στην μέτρηση πειραματικά πολλών ιδιοτήτων. Ιδιότητες όπως η πυκνότητα και το ιξώδες είναι οι πιο συνηθισμένες που μετρούνται πειραματικά. Η χρήση τους όμως σε διάφορες διεργασίες απαιτεί και κάποιες άλλες ιδιότητες για να μπορέσουν να αξιολογηθούν και να εξαχθούν συμπεράσματα για το αν είναι κατάλληλα για την χρήση τους σε αυτές τις διεργασίες.

Στην προσομοίωση της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης είναι απαραίτητη η γνώση της ειδικής θερμοχωρητικότητας των ιοντικών υγρών συναρτήσει της θερμοκρασίας, προκειμένου τα αποτελέσματα από τις εναλλαγές θερμοκρασιών που εμφανίζονται κατά την διάρκεια της διεργασίας να αντιπροσωπεύουν όσο γίνεται καλύτερα την πραγματικότητα.

Για πολλές ενώσεις που η ειδική θερμοχωρητικότητα (c_p) δεν είναι μετρημένη πειραματικά χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι πρόβλεψης που βασίζονται σε πειραματικά δεδομένων ενώσεων που έχουν παραπλήσια δομή με την ζητούμενη ένωση. Κάτι αντίστοιχο πραγματοποιείται και για τα ιοντικά υγρά που εξετάζονται στην διπλωματική εργασία, καθώς για το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate δεν υπήρχαν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για το c_p , σε αντίθεση με το [EMIM][BF₄], για το οποίο υπήρχαν δεδομένα από την βιβλιογραφία [27].

14.1.1: Περιγραφή μεθόδων

Μια απαραίτητη ιδιότητα για την διεξαγωγή των προσομοιώσεων όπου χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά είναι η θερμοχωρητικότητα και πως μεταβάλλεται με την θερμοκρασία. Η ιδιότητα αυτή δίνει την δυνατότητα για τον υπολογισμό των θερμικών απαιτήσεων της διεργασίας όπου χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά.

Στόχος ήταν η εύρεση μιας αξιόπιστης μεθοδολογίας για την πρόβλεψη της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού 2-hydroxyethylammonium acetate, μιας και δεν υπάρχουν μετρημένα πειραματικά σημεία.

Οι περισσότερες μέθοδοι εκτίμησης του c_p βασίζονται σε παραμέτρους από την συνεισφορά ομάδων που περιέχονται στο ιοντικό υγρό. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι έχουν εμφανίσει αρκετά καλά αποτελέσματα, καθώς οι παράμετροι προκύπτουν από τη συσχέτιση πειραματικών δεδομένων της ειδικής θερμοχωρητικότητας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ιοντικού υγρού.

Με βάση τα παραπάνω η επιλογή μιας μεθοδολογίας εκτίμησης του c_p βασίστηκε όσο το δυνατόν γινόταν σε μεθοδολογίες που χρησιμοποιούσαν πειραματικά σημεία c_p , για ιοντικά υγρά με παρόμοια μορφή με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate. Χρησιμοποιήθηκαν ιοντικά υγρά που είχαν παρόμοιο ανιόν ή κατιόν ωστόσο ακόμα και τώρα λίγες είναι οι μετρήσεις που έχουν

γίνει για τον υπολογισμό c_p τέτοιων ιοντικών υγρών. Με βάση την βιβλιογραφία [28] λαμβάνονται διάφορα πειραματικά σημεία για τα ακόλουθα ιοντικά υγρά:

- N-methyl-2-hydroxyethylammonium propionate
- N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate
- N-methyl-2-hydroxyethylammonium pentanoate.

Τα παραπάνω ιοντικά υγρά εμφανίζουν μεγάλες ομοιότητες με το ιοντικό υγρό που ζητείται να υπολογιστεί το c_p , με μόνες διαφορές την ύπαρξη μιας μεθυλομάδας στο κομμάτι του κατιόντος και την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας στο κομμάτι του ανιόντος.

Στην συγκεκριμένη δημοσίευση γίνεται και υπολογισμός του c_p με δύο μεθόδους πρόβλεψης προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα των μεθόδων με τα πειραματικά δεδομένα και να κριθούν αν είναι κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν για αυτού του είδους τα ιοντικά υγρά. Η αξιολόγηση αυτή γίνεται γιατί οι συγκεκριμένες μέθοδοι εκτίμησης έχουν προκύψει κάνοντας χρήση ιοντικών υγρών διαφορετικά από αυτά που μελετώνται στην δημοσίευση και είναι τύπου:

- Imidazolium
- Pyridinium
- Pyrrolidinium
- Phosphonium
- Alkyl-ammonium

Τέλος εξετάζεται και μια τρίτη μέθοδος η οποία και αυτή βασίζεται στη συνεισφορά ομάδων και κατ' ουσία είναι μια βελτιστοποίηση της πρώτης μεθόδου.

Οι περισσότερες μέθοδοι πρόβλεψης για τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών βασίζονται κυρίως σε μεθόδους συνεισφοράς των ομάδων και τα αποτελέσματα που έχουν εμφανίσει είναι αρκετά αξιόπιστα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται στην προκειμένη περίπτωση είναι και αυτές τέτοιου τύπου μέθοδοι και ειδικότερα η πρώτη μεθοδολογία βασίζεται στον υπολογισμό του c_p ιδανικού αερίου και με εφαρμογή της αρχής των αντίστοιχων καταστάσεων γίνεται ο υπολογισμός του c_p υγρού. Για να γίνει όμως αυτό χρειάζονται και οι κρίσιμες ιδιότητες του ιοντικού, οι οποίες και αυτές υπολογίζονται με αντίστοιχη μέθοδο. Αναλυτικά η μέθοδος περιγράφεται παρακάτω.

Η δεύτερη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε βασίζεται και αυτή στην αρχή της συνεισφοράς ομάδων, ωστόσο χρησιμοποιεί και έναν παράγοντα λ , ο οποίος ονομάζεται mass connectivity index (MCI) και συνδέει την μάζα των ομάδων καθώς και την σύνδεση μεταξύ τους που υπάρχουν στο ιοντικό υγρό.

Η τρίτη μεθοδολογία που αναφέρεται είναι κυρίως αριστοποίηση της πρώτης μεθοδολογίας υπολογισμού της ειδικής θερμοχωρητικότητας από την ιδανική κατάσταση. Η αριστοποίηση γίνεται

καθώς φαίνεται ότι οι ομάδες CH₃ και CH₂ που είναι κοντά σε φορτισμένο N⁺ ή σε φορτισμένο ανιόν έχουν διαφορετική επίδραση στο μόριο με αποτέλεσμα να διαφοροποιούνται οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς.

Ο Πίνακας 2 , που έχει προέλθει από την δημοσίευση [28], εμφανίζει τα πειραματικά δεδομένα σε τρεις θερμοκρασίες (298K, 350K, 400K) Με τονισμένους χαρακτήρες είναι τα ιοντικά υγρά των οποίων τα αποτελέσματα εμφανίζουν έντονο ενδιαφέρον καθώς έχουν πολύ μεγάλη ομοιότητα με τα ιοντικό υγρό που μελετάται και τα αποτελέσματά τους κρίνουν την χρήση των μεθόδων εκτίμησης για τον υπολογισμό του ϵ_r . Τέλος εμφανίζονται και άλλα ιοντικά υγρά που το πειραματικό ϵ_r είναι μετρημένο σε άλλες δημοσιεύσεις.

Πίνακας 2: Πειραματικά δεδομένα c_p [28] για τα ιοντικά υγρά

Ionic liquid	Tb(K)	Tc(K)	Pc(MPa)	Vc(cm ³ mol ⁻¹)	ω	λ	T(K)	$C_{p,m}(J K^{-1} mol^{-1})$		
								Exp	Ge	Vald
$[C_2OHC_1NH_2][C_2COO]$	499.7	676.5	3.41	453.6	0.86	0.828	298	328	330	331
							350	351	339	343
							400	359	350	353
$[C_2OHC_1NH_2][C_3COO]$	522.6	698.8	3.06	510.7	0.9	0.97	298	361	361	363
							350	388	372	376
							400	413	385	388
$[C_2OHC_1NH_2][C_4COO]$	545.5	721.1	2.78	567.8	0.93	1.113	298	401	393	394
							350	419	406	409
							400	437	421	423
$[C_2OHC_3(C_1)_2N][Br]$	531.9	710.1	2.74	569.3	0.85		400	376	390	
$[C_2OHC_6(C_1)_2N][Br]$	600.6	776.6	2.16	740.7	0.96		350	444	479	
							400	473	500	
$[C_2OH(C_1)_3N][C_4SO_3]$	499.7	677	1.38	1113.8	0.38		350	514	505	
							400	529	534	
$[C_2OHC_2(C_1)_2N][C_1SO_3]$	870.5	1212	1.53	999.6	0.29		350	404	463	
							400	439	484	
$[C_2OHC_2(C_1)_2N][C_8SO_3]$	1031	1323	1.13	1399.3	0.59		350	706	718	
							400	754	751	
$[C_2OHC_2(C_1)_2N][C_2SO_4]$	499.7	683	1.46	1072.3	0.36		350	491	491	
							400	516	517	
$[C_2OH(C_1)_3N][NTf_2]$	761.7	1074	3.08	862	0.56		303	417	596	

Παρακάτω γίνεται ανάλυση των τριών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του c_p διάφορων ιοντικών υγρών.

1.4.1.3: 1^η Μέθοδος (Joback):

Χρησιμοποιείται η Joback μέθοδος για την πρόβλεψη της θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου. Το c_p υγρού υπολογίζεται μέσω της αρχής αντίστοιχων καταστάσεων, με χρήση των κρίσιμων ιδιοτήτων που υπολογίζονται από την τροποποιημένη Lydersen-Joback-Reid μέθοδο, συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος από 276K ως 470K [29].

Οι θερμοχωρητικότητες ιδανικού αερίου υπολογίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και βασίζεται στο άθροισμα των παραμέτρων συνεισφοράς των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν στην μοριακή δομή του συστατικού, με βάση την εξίσωση:

$$c_p^\circ(T) = [\sum_k n_k A_{Cpk} - 37.93] + [\sum_k n_k B_{Cpk} + 0.210]T + [\sum_k n_k C_{Cpk} - 3.91 \times 10^{-4}]T^2 + [\sum_k n_k D_{Cpk} + 2.06 \times 10^{-7}]T^3 \quad (2)$$

Όπου A_{Cpk} , B_{Cpk} , C_{Cpk} , D_{Cpk} οι παράμετροι συνεισφοράς των γκρουπ, n_k ο αριθμός των γκρουπ k και T η θερμοκρασία σε K. Ωστόσο στα ιοντικά υγρά μεγαλύτερη σημασία έχει η θερμοχωρητικότητα υγρού παρά η θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου και αυτό γιατί είναι περισσότερο εύχρηστο το c_p υγρού στις θερμοκρασίες λειτουργίας των διεργασιών. Με βάση την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων και άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του, μπορεί να υπολογισθεί το c_p υγρού κάνοντας χρήση της εξίσωσης:

$$\frac{C_p^r}{R} = \frac{C_p - C_p^\circ}{R} = 1.586 + \frac{0.49}{1 - T_r} + \omega [4.2775 + \frac{6.3(1 - T_r)^{\frac{1}{3}}}{T_r} + \frac{0.4355}{1 - T_r}] \quad (3)$$

Παρατηρείται ότι για την εκτίμηση της θερμοχωρητικότητας είναι αναγκαίο να είναι γνωστό ή να είναι δυνατή η εκτίμηση του σημείου βρασμού και των κρίσιμων ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών. Με βάση την τροποποιημένη μέθοδο Lydersen-Joback-Reid που βασίζεται στη συνεισφορά ομάδων μπορούν να υπολογιστούν τα κρίσιμα σημεία, το σημείο βρασμού, οι ακεντρικοί παράγοντες και οι κρίσιμες ιδιότητες. Η παραπάνω μέθοδος συνοψίζεται στις παρακάτω σχέσεις:

$$T_b = 198.2 + \sum_k n_k \Delta T_{bMk} \quad (4)$$

$$T_c = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum_k n_k \Delta T_{Mk} - (\sum_k n_k \Delta T_{Mk})^2} \quad (5)$$

$$P_c = \frac{M}{[C_M + \sum_k n_k \Delta P_{Mk}]^2} \quad (6)$$

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0.7T_c - 43)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] + \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1 \quad (7)$$

Όπου τα ΔT_{bMk} , ΔT_{Mk} και ΔP_{Mk} είναι παράμετροι συνεισφοράς των ομάδων για κάθε τύπο k, και A_M , B_M , C_M είναι σταθερές που δίνονται.

Με βάση την βιβλιογραφία [29] υπολογίζονται τα κρίσιμα σημεία και κατ' επέκταση και το c_p για τα ιοντικά υγρά που έχουν χρησιμοποιηθεί προκειμένου να επιβεβαιωθεί η χρήση της μεθόδου κατά τον ίδιο τρόπο.

Πίνακας 3: Ομάδες ιοντικών υγρών.

Γκρουπ	$[C_2OHC_1NH_2][C_2COO]$	$[C_2OHC_1NH_2][C_3COO]$	$[C_2OHC_1NH_2][C_4COO]:$
-CH ₃ -	2	2	2
-CH ₂ -	3	4	5
-OH	1	1	1
-COO-	1	1	1
-NH ₂	1	1	1

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο υπολογίζονται τα εξής:

Πίνακας 4: Υπολογισμός ιδιοτήτων με τη μέθοδο Joback.

IL	T_b/K	T_c/K	p_c/bar	$V_c/cm^3.mol^{-1}$	ω	$T_{br}=T_b/T_c$	T_r	C_p^{cal}	C_p^{exp}	
$[C_2OHC_1NH_2][C_2COO]$	499.720	676.502	34.331	453.560	0.863	0.739	0.440723	1.413E+02	330.73	328 (298K)
							0.517367	2.135E+02	340.92	351 (350K)
							0.591277	1.183E+02	353.56	359 (400K)
$[C_2OHC_1NH_2][C_3COO]$	522.600	698.806	30.826	510.670	0.897	0.748	0.426441	1.494E+02	361.64	361 (298K)
							0.500854	1.342E+02	373.91	388 (350K)
							0.572405	1.241E+02	388.50	413 (400K)
$[C_2OHC_1NH_2][C_4COO]$	545.480	721.052	27.967	567.780	0.932	0.757	0.413285	1.580E+02	393.05	401 (298K)
							0.485402	1.414E+02	407.34	419 (350K)
							0.554745	1.303E+02	423.87	437 (400K)

Από τον Πίνακα 4 παρατηρείται ότι τα υπολογισμένα σημεία για την ειδική θερμοχωρητικότητα των ιοντικών υγρών εμφανίζουν μικρές διαφορές σε σχέση με τα πειραματικά. Οι μικρότερες διαφορές εμφανίζονται στην θερμοκρασία των 298K, καθώς εκεί υπάρχουν τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στην μέθοδο. Ωστόσο το c_p και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες δεν εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις. Στον Πίνακα 5 δίνονται οι αποκλίσεις:

Πίνακας 5: Αποκλίσεις των πειραματικών δεδομένων με τα πειραματικά δεδομένα.

IL	C_p^{cal}	C_p^{exp}	%AAD
	330.73	328 (298K)	0.83%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₂ COO]	340.92	351 (350K)	2.87%
	353.56	359 (400K)	1.52%
	361.64	361 (298K)	0.18%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₃ COO]	373.91	388 (350K)	3.63%
	388.50	413 (400K)	5.93%
	393.05	401 (298K)	1.98%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₄ COO]	407.34	419 (350K)	2.78%
	423.87	437 (400K)	3.00%

1.4.1.4: 2^η Μέθοδος (Mass connectivity index)

Για την μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκαν 469 πειραματικά σημεία c_p στην θερμοκρασία των 298K για 32 ιοντικά υγρά. Τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μέθοδο αποτελούνται από τις εξής κύριες ομάδες:

- Imidazolium
- Pyridinium
- Pyrrolidinium
- Phosphonium
- Alkyl-ammonium

Για να μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος και σε ιοντικά υγρά με διαφορετική ή παραπλήσια δομή με τα ιοντικά που περιέχουν τις παραπάνω ομάδες χρησιμοποιήθηκαν και πειραματικά σημεία του c_p για κάποιες οργανικές ενώσεις, και συγκεκριμένα για 126 οργανικές ενώσεις.

Η μέθοδος αυτή (MCI) λαμβάνει υπόψη το τύπο της σύνδεσης μεταξύ των ομάδων και την μάζα κάθε ομάδας [30]. Το mass connectivity index, το οποίο συμβολίζεται με λ , δίνεται από την σχέση:

$$\lambda = \sum \left(\frac{1}{\sqrt{(m_i m_j)}} \right)_{ij} \quad (8)$$

Στην παραπάνω εξίσωση m_i και m_j είναι οι μάζες των γειτονικών ομάδων “i” και “j” αντίστοιχα. Στη μέθοδο αυτή, θεωρείται ότι οι επιδράσεις $m_i m_j$ είναι διαφορετικές από τις επιδράσεις $m_j m_i$. Η μέθοδος αυτή μπορεί να περιγράψει την μεταβολή του c_p συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα ιοντικά υγρά. Για να γίνει αυτό είναι απαραίτητο ένα C_{p_0} αναφοράς, του οποίου η τιμή είναι πολύ σημαντική ώστε να προκύψει καλή συσχέτιση. Η σχέση είναι:

$$C_p = C_{p_0} + \lambda [c(T - T_0) + d(T - T_0)^2] \quad (9)$$

Αν αναπτυχθεί αυτή η εξίσωση μπορεί να γραφεί στη συνέχεια στην παρακάτω μορφή:

$$C_p = C_{p_0} + B\lambda + \lambda [CT + DT^2] \quad (10)$$

Όπου :

$$B = cT_0 + dT_0^2 \quad (11)$$

$$C = c + 2\lambda T_0 \quad (12)$$

$$d = D \quad (13)$$

Όπως περιγράφεται η μέθοδος στη δημοσίευση των Valderrama et al. χρησιμοποιείται για την εύρεση του c_p των ιοντικών υγρών, το C_{p_0} το οποίο είναι υπολογισμένο από μέθοδο συνεισφοράς

ομάδων στους 298K και για ιοντικά υγρά που είναι σε υγρή φάση σε αυτή τη θερμοκρασία και με βάση την σχέση:

$$Cp_o = A + \sum g_i G_i \quad (14)$$

Στην παραπάνω εξίσωση g_i είναι η συχνότητα που εμφανίζεται το γκρουπ i και G_i είναι η τιμή της παραμέτρου του γκρουπ i . Αντικαθιστώντας την *Εξίσωση 14* στην *Εξίσωση 10* προκύπτει η εξίσωση:

$$Cp(T) = \sum g_i G_i + A + B\lambda + \lambda[CT + DT^2] \quad (15)$$

Αρχικά γίνεται υπολογισμός του c_p για τα ιοντικά υγρά με τα μετρημένα πειραματικά δεδομένα προκειμένου να επιβεβαιωθεί η σωστή χρήση της μεθόδου και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για το 2-HEAA/Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού:

Υπολογίζονται οι μάζες των ομάδων, τα οποία ισχύουν και για τα 5 ιοντικά υγρά (της δημοσίευσης και του ζητούμενο) και είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό του λ .

Πίνακας 6: Ομάδες ιοντικών υγρών για MCI.

	CH ₃	CH ₂	CH	OH	COO	NH ₂
Μοριακό βάρος	15,034	14,027	13,019	17,007	44,009	16,024

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα κατασκευάζεται ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 7: Παράμετροι υπολογισμού λ .

	CH ₃ *NH	NH*CH ₃	NH*CH ₂	CH ₂ *NH	CH ₂ *CH ₂	CH ₂ *CH ₂	CH ₂ *OH
$\frac{1}{\sqrt{(m_i m_j)}}$	0,064	0,064	0,067	0,067	0,071	0,071	0,065
	OH*CH ₂	CH ₃ *CH ₂	CH ₂ *CH ₃	CH ₂ *COOH	COOH*CH ₂	NH*COO	COO*NH
$\frac{1}{\sqrt{(m_i m_j)}}$	0,065	0,069	0,069	0,040	0,040	0,038	0,038

Με βάση τα παραπάνω υπολογίζεται ότι το λ είναι ίσο με 0.828.

Το c_p που προκύπτει για τους 298,15K είναι 331,13 J mol⁻¹ K⁻¹, τιμή η οποία συμπίπτει με την βιβλιογραφική. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με την προηγούμενη μέθοδο που έχει περιγραφεί παραπάνω φαίνονται οι αποκλίσεις της μεθόδου για τα τρία ιοντικά υγρά που είναι διαθέσιμα τα δεδομένα.

Πίνακας 8: Αποκλίσεις πειραματικών και υπολογισμένων c_p για τα ιοντικά υγρά.

IL	C_p^{cal}	C_p^{exp}	% AAD
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₂ COO]	331	328 (298K)	0,91%
	343	351 (350K)	2,28%
	353	359 (400K)	1,67%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₃ COO]	363	361 (298K)	0,55%
	376	388 (350K)	3,09%
	388	413 (400K)	6,05%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₄ COO]	394	401 (298K)	1,75%
	409	419 (350K)	2,39%
	423	437 (400K)	3,20%

Όπως φαίνεται και παραπάνω οι αποκλίσεις είναι σχετικά μικρές, όπως και στην πρώτη μέθοδο, επομένως μπορεί να θεωρηθεί και αυτή αξιόπιστη.

1.4.1.5: 3^η Μέθοδος

Με βάση την βιβλιογραφία [31] οι φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών είναι πολύ σημαντικές για την χρήση τους σε διεργασίες μεταφοράς θερμότητας. Γίνεται εκτίμηση των ήδη υπαρχόντων μεθόδων και προσπάθεια βελτιστοποίησής τους. Στην δημοσίευση των Oster et al. [31] γίνεται έλεγχος για την θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμοχωρητικότητα των ιοντικών υγρών προτείνοντας βελτιωμένες παραμέτρους συνεισφοράς ομάδων για τον υπολογισμό του c_p με βάση την Joback μέθοδο. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται είναι ίδιες με την 1^η μέθοδο και η διαφοροποίηση εμφανίζεται για τις μεθυλομάδες στα ανιόντα και στα κατιόντα (γίνεται διαφοροποίηση με βάση το κατιόν και κυρίως αν το κατιόν έχει ως βάση το αμμώνιο, το φωσφόνιο ή το ιμιδαζόλιο κλπ.). Να σημειωθεί πως στην εργασία των Oster et al. [31] ελέγχεται και το ιοντικό υγρό N-methyl-2-hydroxy-ethylammonium butanoate, του οποίου έχουν μετρηθεί οι πειραματικές τιμές του c_p καθώς έχει γίνει και πρόβλεψή του στην βιβλιογραφία [28].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μόνη διαφορά με την 1^η μέθοδο είναι στις παραμέτρους του CH₃ και CH₂ με βάση το που βρίσκονται στο μόριο. Παρακάτω στον πίνακα φαίνονται οι παράμετροι όπως δίνονται στην βιβλιογραφία [31].

Πίνακας 9: Παράμετροι συνεισφορά ομάδων CH₃, CH₂.

	<i>-CH_{3,neutral}</i>	<i>-CH_{3,N-based}</i>	<i>-CH_{3,anion-based}</i>	<i>-CH_{2-neutral}</i>	<i>-CH_{2-N-based}</i>	<i>-CH_{2-anion-based}</i>
Mi	15.035	15.035	15.035	14.027	14.027	14.027
ΔTc	0.0275	0.0275	0.0275	0.0159	0.0159	0.0159
ΔPc	0.3031	0.3031	0.3031	0.2165	0.2165	0.2165
ΔVc	66.81	66.81	66.81	57.11	57.11	57.11
ΔTb	23.58	23.58	23.58	22.88	22.88	22.88
A	42.22	16.84	11.51	1.62	-9.15	-28.24
B	-0.06	0.01	-0.03	0.09	0.11	0.16
C	1.52E-04	1.52E-04	1.54E-04	-5.54E-05	-5.28E-05	-5.41E-05
D	-9.67E-08	-9.67E-08	-9.67E-08	1.19E-08	1.19E-08	1.19E-08

Όπως έγινε και παραπάνω υπολογίζονται τα *c_p* για τα τρία ιοντικά υγρά στις θερμοκρασίες 298, 350 και 400 K. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 10: Αποκλίσεις *c_p* από τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας.

<i>IL</i>	<i>C_p^{cal}</i>	<i>C_p^{exp}</i>	<i>Dev</i>
	328.84	328 (298K)	-0,91%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₂ COO]	340.47	351 (350K)	2,28%
	355.62	359 (400K)	1,67%
	352.68	361 (298K)	-0,55%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₃ COO]	370.01	388 (350K)	3,09%
	390.62	413 (400K)	6,05%
	399.67	401 (298K)	1,75%
[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₄ COO]	421.04	419 (350K)	2,39%
	445.57	437 (400K)	3,20%

Για τον υπολογισμό των c_p των ιοντικών υγρών είναι απαραίτητος και ο υπολογισμός των κρίσιμων σημείων όπως αναφέρει η μέθοδος. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα που ορίζονται από τις δύο μεθόδους. Η πρώτη είναι η Joback και η 3^η μέθοδος ορίζεται σαν optimized.

Πίνακας 11: Σύγκριση υπολογισμένων κρίσιμων ιδιοτήτων.

	Joback	Optimized	%AAD
V_c ($cm^3 mol^{-1}$)	453.56	505.82	11.52%
T_b (K)	499.72	538.15	7.69%
T_c (K)	676.50	720.25	6.47%
p_c (bar)	34.33	34.04	0.84%
T_r	0.44	0.42	5.40%
ω	0.86	0.94	9.44%

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 11, παρατηρούνται μικρές διαφορές στις τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών. Λόγω της έλλειψης πειραματικών τιμών για τις συγκεκριμένες ιδιότητες, οι μέθοδοι δεν μπορούν να κριθούν ως αξιόπιστες ή όχι.

1.4.1.6: Σύγκριση Μεθόδων

Οι πειραματικές μετρήσεις που είναι διαθέσιμες αφορούν το εύρος από 287.15-335.15K [28]. Οι πειραματικές τιμές που αναφέρονται στους πίνακες της βιβλιογραφίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες από 335.15K έχουν προκύψει από μια εξίσωση της μορφής:

$$C_{p,m} = c_0 + c_1 T \quad (16)$$

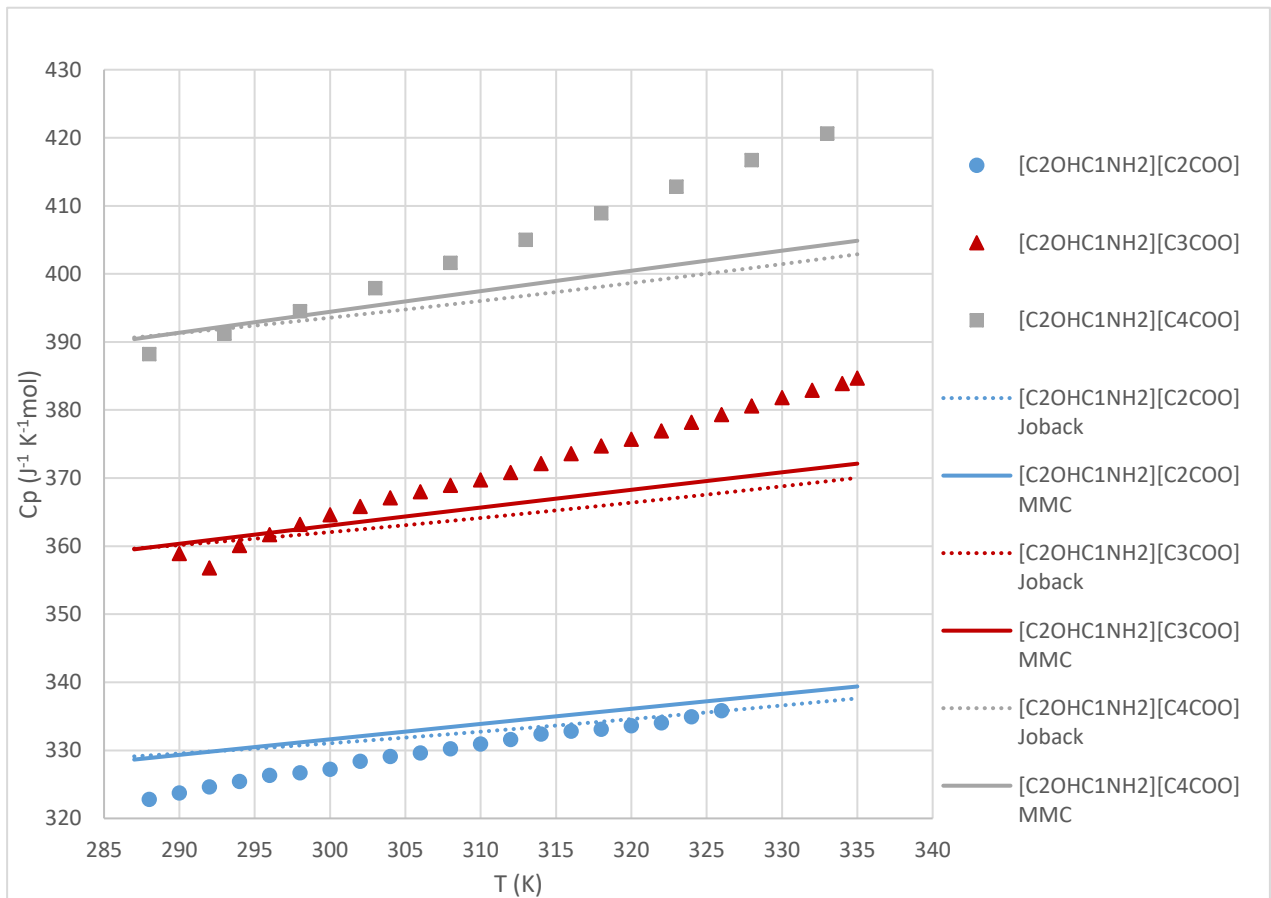
Όπου c_0 και c_1 σταθερές που έχουν προκύψει από τις πειραματικές τιμές που μετρήθηκαν και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Οι σταθερές αυτές για κάθε ιοντικό φαίνονται παρακάτω μαζί με τα σφάλματα όπως δίνεται στην βιβλιογραφία [28].

Πίνακας 12: Παράμετροι για τον υπολογισμό του c_p σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Parameter	[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₂ COO]	[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₃ COO]	[C ₂ OHC ₁ NH ₂][C ₄ COO]
$c_0/(J^{-1} K^{-1} molI)$	235.31 ± 2.09	211.74 ± 6.27	181.36 ± 2.93
$c_1/(J^{-1} K^{-1} molI)$	0.3091 ± 0.0069	0.5037 ± 0.0200	0.7161 ± 0.095

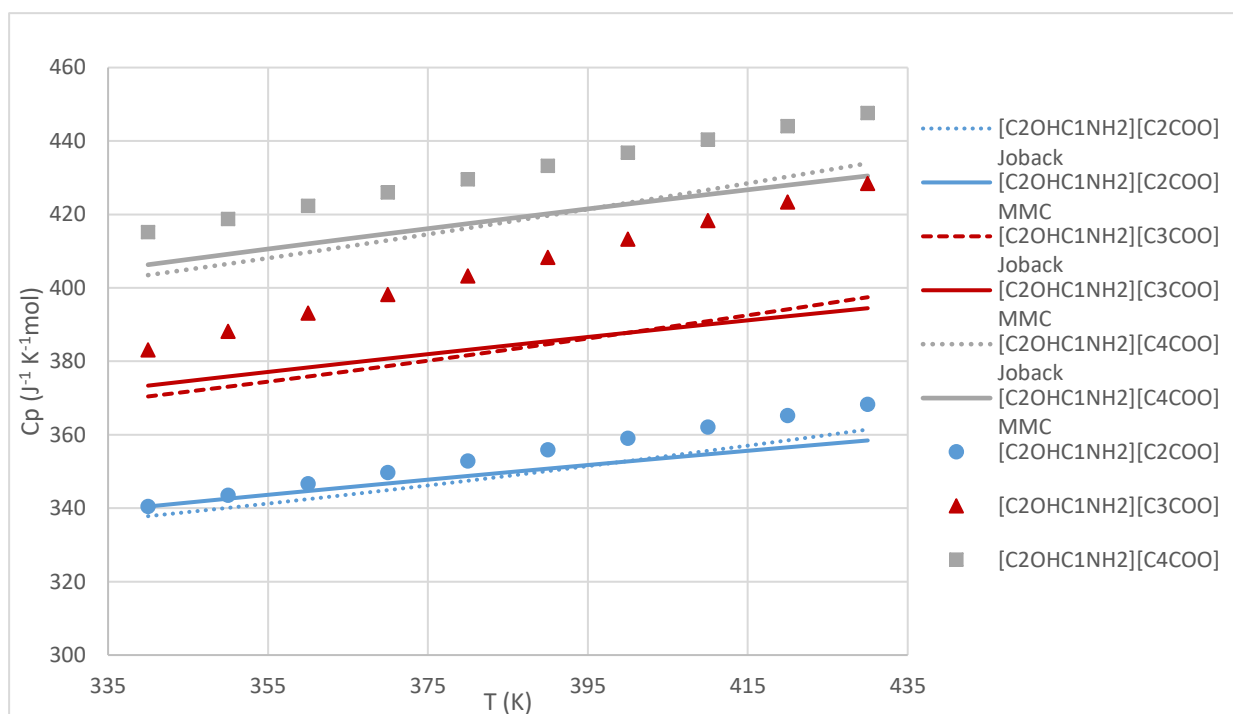
Για να γίνει σύγκριση των μεθόδων πρόβλεψης κατασκευάζονται δύο διαγράμματα. Το πρώτο διάγραμμα παρουσιάζει τα πειραματικά σημεία που έχουν μετρηθεί με τα υπολογισμένα σημεία των μεθόδων για θερμοκρασιακό εύρος από 287.15K-335K. Το δεύτερο διάγραμμα παρουσιάζει τα c_p που

έχουν υπολογιστεί από την Εξίσωση 14 και συγκρίνονται με τα υπολογιστικά στο θερμοκρασιακό εύρος 340.15-430.15K.



Διάγραμμα 1: Θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας όπου γίνεται σύγκριση των πειραματικών τιμών με τα υπολογισμένα cp από τις δύο μεθόδους

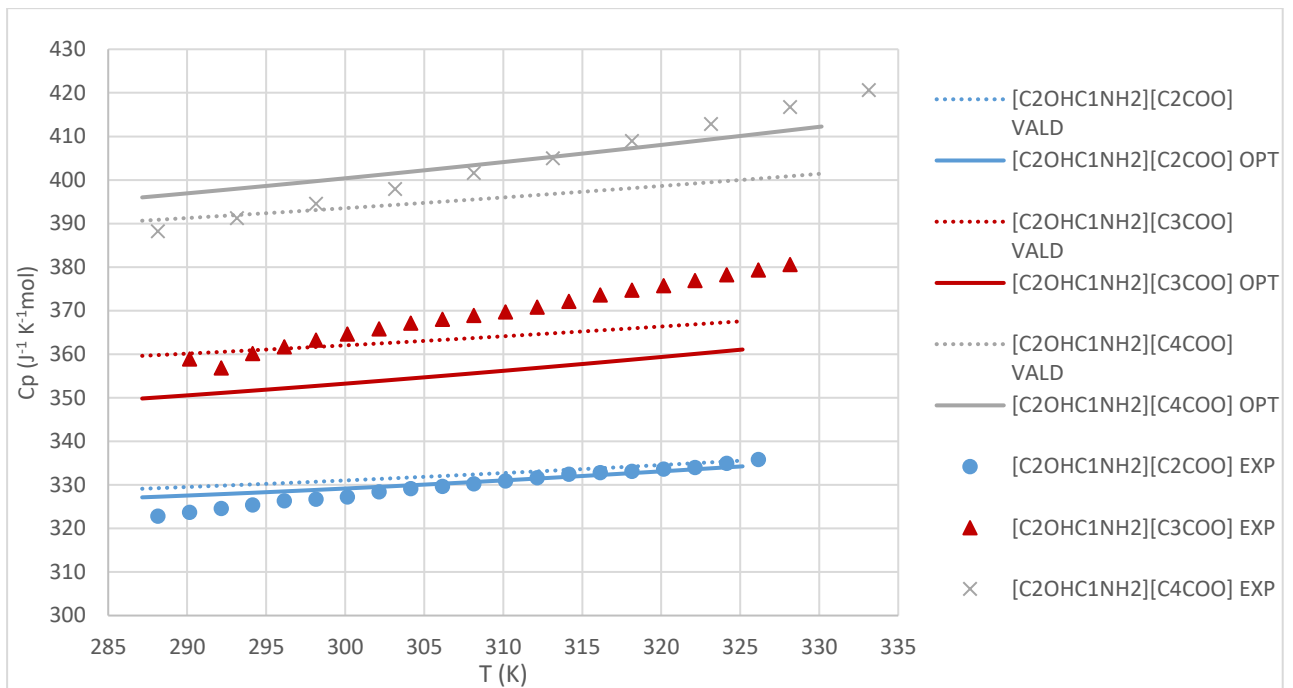
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι τα ανιόντα που έχουν λιγότερα άτομα άνθρακα εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα και στις δύο μεθόδους. Ωστόσο και οι δύο μέθοδοι είναι παραπλήσιες στα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 2: Θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 335.15K για πειραματικά και υπολογισμένα σημεία.

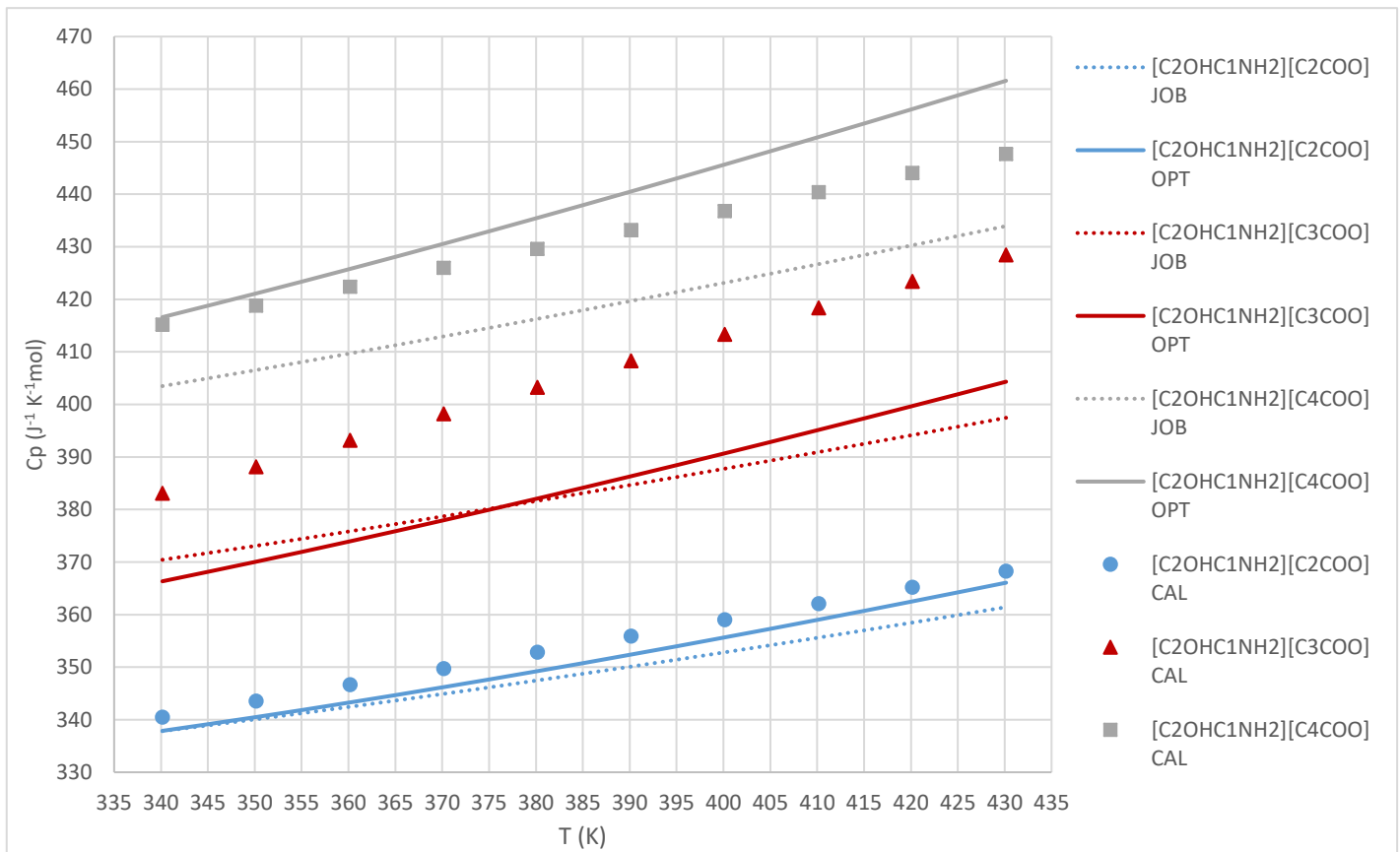
Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα η προσαρμογή των c_p που έχουν βρεθεί από τις μεθόδους πρόβλεψης και των σημείων που έχουν εκτιμηθεί από την Εξίσωση 16 δεν είναι αρκετά καλή. Μεγάλη απόκλιση εμφανίζεται στα ιοντικά υγρά $[C_2OHC_1NH_2][C_3COO]$ και $[C_2OHC_1NH_2][C_4COO]$, η οποία μπορεί να δικαιολογηθεί καθώς οι αποκλίσεις των σταθερών c_0 και c_1 , όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 είναι αρκετά μεγάλες και μπορούν να επηρεάσουν τα σημεία που προκύπτουν.

Τέλος παρακάτω γίνεται σύγκριση της μεθόδου Joback με την 3^η μέθοδο, όπου γίνεται προσπάθεια αριστοποίησης. Όπως έγινε και παραπάνω κατασκευάζονται δύο διαγράμματα, το ένα για τα πειραματικά σημεία που έχουν μετρηθεί και το άλλο για τα σημεία που έχουν υπολογισθεί με την Εξίσωση 16.



Διάγραμμα 3: Θερμοχωρητικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας και σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ της μεθόδου Joback και της μεθόδου αριστοποίησής της..

Αξίζει να σημειωθεί ότι για το ιοντικό υγρό N-methyl-2-hydroxy-ethylammonium pentanoate αν χρησιμοποιηθεί η παράμετρος του CH_3 , anion based οι τιμές που προκύπτουν είναι αρκετά χαμηλότερες των πειραματικών σημείων. Στο παραπάνω διάγραμμα η παράμετρος επιλέχθηκε για CH_3 , neutral. Για μεγάλες αλυσίδες που είναι μακριά από το φορτίο γινόταν η παραπάνω επιλογή στην βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι καλύτερα και πιο κοντά στα πειραματικά σημεία. Το ίδιο ωστόσο δεν μπορούσε να πραγματοποιηθεί και για το butyrate καθώς εμφάνιζαν ακόμα μεγαλύτερη απόκλιση.



Διάγραμμα 4: Σύγκριση πειραματικών και υπολογισμένων τιμών για το c_p συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Διάγραμμα 4 φαίνεται ότι για το ιοντικό υγρό N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate τα σημεία που υπολογίζονται από την Εξίσωση 16 και τα σημεία που προκύπτουν από τις δύο μεθόδους δεν εμφανίζουν καλή προσαρμογή. Το ίδιο συμβαίνει και για το N-methyl-2-hydroxyethylammonium pentanoate με μόνη διαφορά ότι για την μέθοδο Optimized φαίνεται ότι έχουμε καλύτερη προσαρμογή στα σημεία που έχουν υπολογιστεί από την Εξίσωση 16.

1.4.2 Θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL/Unifac

1.4.2.1 Περιγραφή

Για την προσομοίωση στο Aspen Plus πρέπει να οριστεί ένα θερμοδυναμικό μοντέλο για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων. Στις προσομοιώσεις που λαμβάνουν χώρα χρησιμοποιείται το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL.

Οι παράμετροι όμως που χρησιμοποιούνται δεν επαρκούν για την προσομοίωση καθώς υπάρχουν και ενώσεις για τις οποίες δεν είναι γνωστές οι συγκεκριμένες παράμετροι, όπως παραδείγματος χάρη, οι παράμετροι για το δυαδικό μίγμα φουρφουράλη-ιοντικό υγρό. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται η εκτίμηση μέσω UNIFAC των παραμέτρων που δεν υπάρχουν με βάση τη δομή του μορίου, και ειδικότερα με βάση τις λειτουργικές ομάδες που περιέχονται στα μόρια των ιοντικών υγρών.

Η χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων για την περιγραφή ιδιοτήτων στην ισορροπία φάσεων είναι σχεδόν αναγκαία για τον σχεδιασμό διεργασιών διαχωρισμού. Η ανάγκη προκύπτει καθώς με την χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων δεν χρειάζεται η εκτέλεση πειραμάτων για τον υπολογισμό των επιθυμητών και αναγκαίων ιδιοτήτων εξοικονομώντας χρόνο και χρήμα.

NRTL

Για τους υπολογισμούς στην ισορροπία φάσεων χρησιμοποιείται ο συντελεστής ενεργότητας (γ) για την περιγραφή της μη ιδανικής συμπεριφοράς της υγρής φάσης των συστατικών σε ένα μίγμα. Υπάρχουν πολλά μοντέλα για τον συντελεστή ενεργότητας που χρησιμοποιούνται για την ισορροπία υγρού-ατμού (vapor liquid equilibrium, VLE) και την ισορροπία υγρού-υγρού (liquid liquid equilibrium, LLE). Μια από αυτές τις μεθόδους είναι και η nonrandom two liquid (NRTL) μέθοδος, η οποία βασίζεται σε θεωρητικά μοντέλα και όχι σε ημι-εμπειρικές σχέσεις [32].

Η NRTL είναι ανάμεσα στις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας. Το μοντέλο βασίζεται σε τρεις μεταβλητές παραμέτρους, οι οποίες συμπεριλαμβάνουν δύο παραμέτρους ενεργειακής αλληλεπίδρασης (a_{12} και a_{21}) καθώς και στην παράμετρο τυχαίας κατανομής (a_{12}). Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται αρκετά καλά σε μη ιδανικά μίγματα και σε μερικώς αναμίξιμα συστήματα.

Η NRTL αναπτύχθηκε το 1968 από τον Renon και Prausnitz και βασίζεται στην θεωρία τοπικής σύστασης του Wilson και στην θεωρία διάλυσης δύο υγρών του Scott. Οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο είναι [33]:

Εξίσωση 1: Εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητας με το μοντέλο NRTL.

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x + j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \quad (17)$$

Εξίσωση 2: Εξίσωση υπολογισμού του G_{ij} .

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (18)$$

Εξίσωση 3: Εξίσωση υπολογισμού του τ_{ij} .

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{a_{ij}}{RT} \quad (19)$$

Όπου α_{ij} είναι η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής, g_{ij} είναι ενεργειακή αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων i και j , x_i η σύσταση του συστατικού i , T η θερμοκρασία και R η παγκόσμια σταθερά αερίων. Το a_{ij} εκφράζει την διαφορά ανάμεσα στο g_{ij} και g_{jj} .

Όσον αφορά την περιγραφή των συστημάτων όπου περιέχονται ιοντικά υγρά, χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον μοντέλα που βασίζονται στην περίσσεια ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs. Τέτοια μοντέλα είναι το μοντέλο NRTL και το μοντέλο UNIQUAC.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται το μοντέλο NRTL. Ο λόγος για την επιλογή αυτή βασίζεται στην ύπαρξη παραμέτρων για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] από την βιβλιογραφία [27]. Όσον αφορά το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate είναι διαθέσιμες οι παράμετροι και για τα δύο μοντέλα NRTL και UNIQUAC. Και για τα δύο ιοντικά υγρά οι τιμές των παραμέτρων προέκυψαν από προσαρμογή τους σε πειραματικά αποτελέσματα για τριαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό και ιοντικό υγρό σε εύρος κοντά στο αζεότροπο σημείο, ειδικότερα από 0.65-0.98 κλάσμα υγρής αιθανόλης [34].

Unifac

Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη των συντελεστών ενεργότητας σε υγρά μίγματα με βάση τη θεωρία συνεισφοράς ομάδων. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει την συνεισφορά παραμέτρων με το μοντέλο για τους συντελεστές ενεργότητας που προσδιορίζονται από το μοντέλο UNIQUAC.

Η βασική ιδέα για την χρήση παραμέτρων ομάδων σε τέτοιου είδους μοντέλα είναι η χρήση πειραματικών μετρήσεων ισορροπίας για την εκτίμηση της ισορροπίας φάσης για συστήματα, για τα οποία δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Οι εξισώσεις για ένα πολυσυστατικό μίγμα, για το μοντέλο UNIFAC είναι:

Εξίσωση 4: Εξισώσεις υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας μέσω του μοντέλου UNIFAC για ένα πολυσυστατικό μίγμα.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (20)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i [1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji})] - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (22)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); z = 10 \quad (23)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (24)$$

$$\tau_{ji} = \exp - \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \quad (25)$$

Το γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας για ένα συγκεκριμένο συστατικό. $\ln \gamma_i^C$ και $\ln \gamma_i^R$ αντιστοιχούν στο συνδυαστικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και στο υπολειμματικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος. θ_i και Φ_i τα κλάσμα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα. Z είναι ο αριθμός σύνταξης (ίσως με 10), u_{ij} ενεργειακές παράμετροι και q και r παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi [35] [36].

Το μοντέλο UNIFAC βασίζεται στο μοντέλο UNIQUAC και χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση για τους συντελεστές ενεργότητας. Το συνδυαστικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας δίνεται από την παραπάνω εξίσωση και υπεισέρχονται μόνον οι ιδιότητες r_i και q_i των καθαρών συστατικών, οι οποίες υπολογίζονται ως άθροισμα των παραμέτρων όγκου R_k και επιφάνειας Q_k , των ομάδων που τα απαρτίζουν.

Εξίσωση 5: Ιδιότητες r_i και q_i για τον υπολογισμό του συνδυαστικού τμήματος του συντελεστή ενεργότητας της εξίσωσης του μοντέλου UNIQUAC.

$$r_i = \sum_k \nu_k^i \quad q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad (26)$$

Το υπολειμματικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας αντικαθίσταται από την εξίσωση:

Εξίσωση 6: Εξίσωση υπολειμματικού τμήματος που χρησιμοποιείται στην εξίσωση του μοντέλου UNIQUAC.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (27)$$

Όπου Γ_k είναι ο εναπομένον συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k , και Γ_k^i είναι ο εναπομένον συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφορά που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i .

1.4.2.2 Παράμετροι που ορίζονται στο Aspen

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι παράμετροι για το μοντέλο NRTL λήφθηκαν βιβλιογραφικά και ορίστηκαν στο Aspen Plus. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται στο πρόγραμμα είναι παρόμοιες, ωστόσο εμφανίζουν μερικές διαφορές με τις εξισώσεις που περιεγράφηκαν παραπάνω.

Συγκεκριμένα οι εξισώσεις για το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL που χρησιμοποιούνται στο πρόγραμμα είναι οι εξής:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(t_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad T_{lower} \leq T \leq T_{upper} \quad (28)$$

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad (29)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (30)$$

$$a_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T_{273.15K}) \quad (31)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (32)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (33)$$

Για την επίλυση των παραπάνω χρησιμοποιείται η σχέση θεωρώντας ότι το $a_{ij}=a_{ji}=0$

$$t_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (34)$$

Από τα παραπάνω γνωρίζουμε ότι

$$d_{ij} = 0 \quad (35)$$

$$e_{ij} = 0 \quad (36)$$

$$f_{ij} = 0 \quad (37)$$

$$0.3 = c_{ij} \quad (38)$$

Χρειαζόμαστε το b_{ij} που θα υπολογιστεί εξισώνοντας το τ_{ij} , και η εξίσωση που θα προκύψει θα είναι:

$$\frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{b_{ij}}{T} \quad (39)$$

Οι τιμές των παραμέτρων για το κάθε ιοντικό υγρό που ορίστηκαν φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 13: Παράμετροι NRTL για το [EMIM][BF₄]. [27]

Component i	Ethanol	Ethanol	Water
Component j	Water	[EMIM][BF ₄]	[EMIM][BF ₄]
a_{ij}	0	1.52	0
a_{ji}	0	2.22	0
b_{ij}	-39.14	-188.97	-91.22
b_{ji}	216.27	-949.13	-198.41
c_{ij}	0.3	0.3	0.3

Πίνακας 14: Παράμετροι NRTL 2-HEAA [34].

<i>Component i</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Water</i>
<i>Component j</i>	Water	2-hydroxyethylammonium acetate	2-hydroxyethylammonium acetate
a_{ij}	0	0	0
a_{ji}	0	0	0
b_{ij}	-39.14	1868.84	1364.04
b_{ji}	216.27	-903.17	-1014.43
c_{ij}	0.3	0.3	0.3

Οι παράμετροι αυτοί είναι ικανές να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενώσεων νερού, αιθανόλης και ιοντικού υγρού. Ωστόσο το ρεύμα που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις περιέχει και δύο παραπάνω συστατικά, την φουρφουράλη και το οξικό οξύ. Η προσομοίωση μπορεί να εκτελεστεί και χωρίς την εισαγωγή των υπόλοιπων παραμέτρων, που θα περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της φουρφουράλης και του οξικού οξέος με τα άλλα συστατικά, αλλά για την ορθότητα και την προσομοίωση όσο το δυνατόν πιο κοντά στην πραγματικότητα επιλέγεται η εκτίμηση των παραμέτρων που απουσιάζουν μέσω της UNIFAC.

Όπως περιεγράφηκε παραπάνω η εκτίμηση μέσω UNIFAC γίνεται μέσω παραμέτρων συνεισφοράς ομάδων που αποτελούν το μόριο. Εκτός των ιοντικών υγρών, όλα τα άλλα συστατικά έχουν καταχωρημένη την δομή τους στην βάση δεδομένων του προγράμματος και κατ' επέκταση τα γκρουπ έχουν συμπεριληφθεί. Για να πραγματοποιηθεί η εκτίμηση των παραμέτρων ορίζονται τα γκρουπ, που αποτελούν τα μόρια των ιοντικών υγρών και θα χρησιμοποιηθούν στην UNIFAC. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται οι ομάδες που ορίστηκαν για κάθε ιοντικό υγρό, μαζί με την κωδική ονομασία που έχουν στο πρόγραμμα Aspen Plus και τον αριθμό εμφάνισής τους στο μόριο.

Πίνακας 15: Λειτουργικές ομάδες για το μοντέλο UNIFAC.

Ομάδες	[EMIM][BF ₄]		Ομάδες	2-hydroxyethylammonium acetate	
	Κωδικός προγράμματος	Αριθμός εμφάνισης γκρουπ		Κωδικός προγράμματος	Αριθμός εμφάνισης γκρουπ
-C-CH<	1150	3	-CH3	1015	1
-CH₃	1015	1	>CH2	1010	1
CH₃-NH₂	1660	1	-OH	1200	1
-CH₂-N<	1750	1	HCOO-	1550	1
-CF₃	2960	1	-CH2-	1655	1
			NH2		
-Br	2600	1			

Οι παράμετροι που προέκυψαν μετά την εισαγωγή των παραπάνω ομάδων για τα ιοντικά υγρά φαίνονται συνολικά για κάθε ένωση στον πίνακα του παραρτήματος.

1.4.2.3 Εφαρμογή του μοντέλου στα ιοντικά υγρά

Προτού πραγματοποιηθούν οι προσομοιώσεις έγιναν κάποιες αναλύσεις για να παρατηρηθεί η εφαρμογή των μοντέλων. Ελέγχθηκαν οι παράμετροι NRTL που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία ως προς την ικανότητα περιγραφής της συμπεριφοράς τριαδικών μιγμάτων που περιέχουν ιοντικά υγρά. Ειδικότερα εξετάστηκε η σχετική πτητικότητα για τα τριαδικά μίγματα αιθανόλη-νερό-ιοντικό υγρό, σε διάφορες συστάσεις ιοντικού υγρού.

Κατασκευάζεται ένα διάγραμμα στο οποίο παριστάνεται η σχετική πτητικότητα στον άξονα y και το κλάσμα υγρής αιθανόλης στον άξονα x. Για την κατασκευή των διαγραμμάτων, επιλέγεται το κλάσμα της αιθανόλης σε free basis, το οποίο υποδηλώνει ένα ψευδοδυναδικό μίγμα μεταξύ του νερού και της αιθανόλης και προκύπτει από την Εξίσωση 41 :

$$x_{IL, free\ basis} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (40)$$

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της σχετικής πτητικότητας είναι:

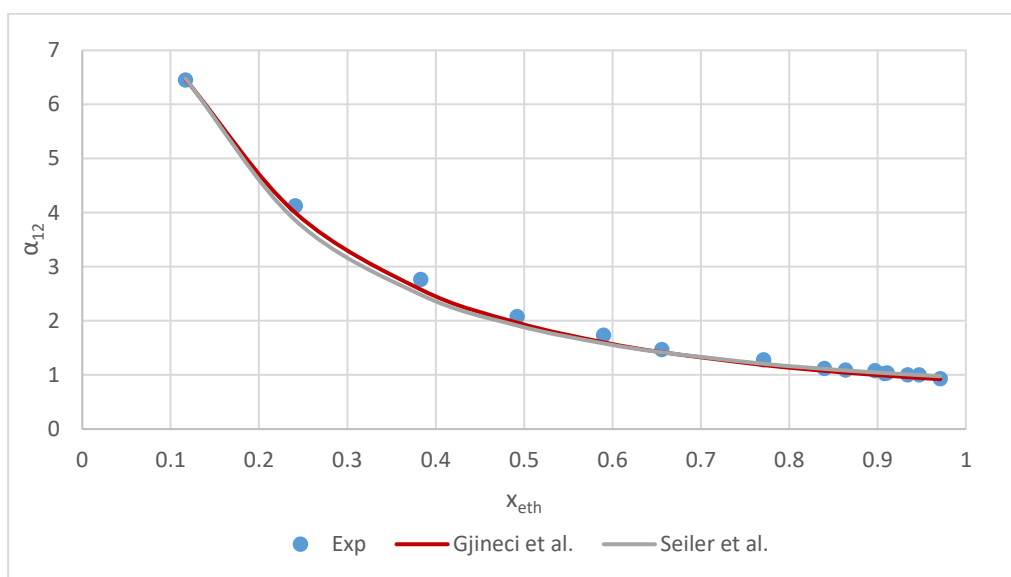
$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} \quad (41)$$

, όπου ο δείκτης 1 αντιστοιχεί στην αιθανόλη και ο δείκτης 2 στο νερό.

Για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά σημεία από την βιβλιογραφία, τα οποία φαίνονται σε πίνακα στο παράρτημα [37].

Μέσω του προγράμματος ASPEN Plus ελέγχθηκαν τα τριαδικά μίγματα αιθανόλη-νερό-ιοντικό υγρό. Εξετάστηκαν διάφορες συστάσεις ιοντικού υγρού, από 5% ως και 50% κατά βάρος.

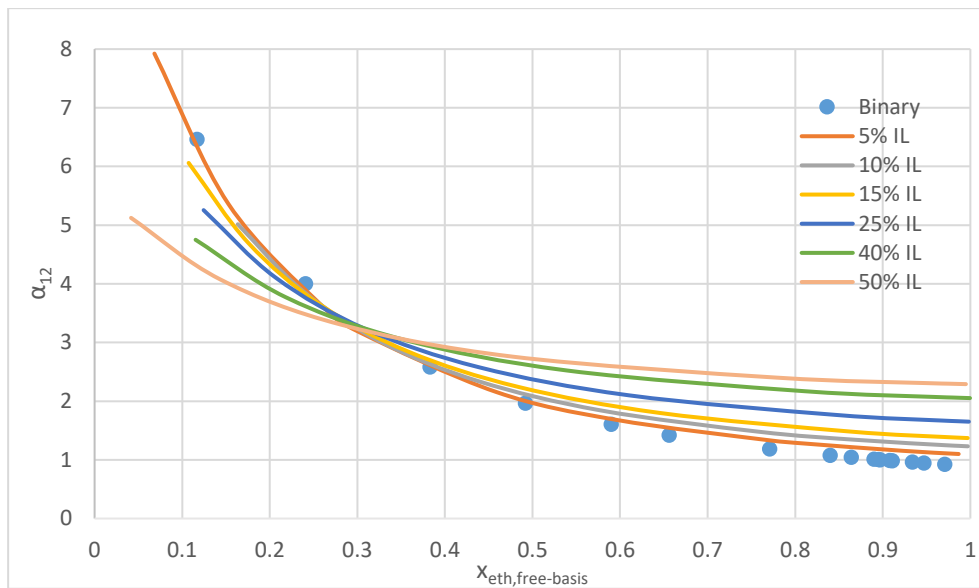
Η ανάγκη για τον έλεγχο του θερμοδυναμικού μοντέλου προέκυψε από το γεγονός ότι οι παράμετροι της NRTL για το 2-hydroxyethylammonium acetate που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία αφορούσαν συστάσεις ιοντικού υγρού μέχρι 15% w/w, ενώ από τις πρώτες προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν φάνηκε η ανάγκη σε μεγαλύτερη ποσότητες. Για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] τα δεδομένα λήφθηκαν κατευθείαν από την βιβλιογραφία [27] και έγινε έλεγχος της σχετικής πτητικότητας σε διάφορες συστάσεις.



Διάγραμμα 5: Σχετική πτητικότητα για δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό.

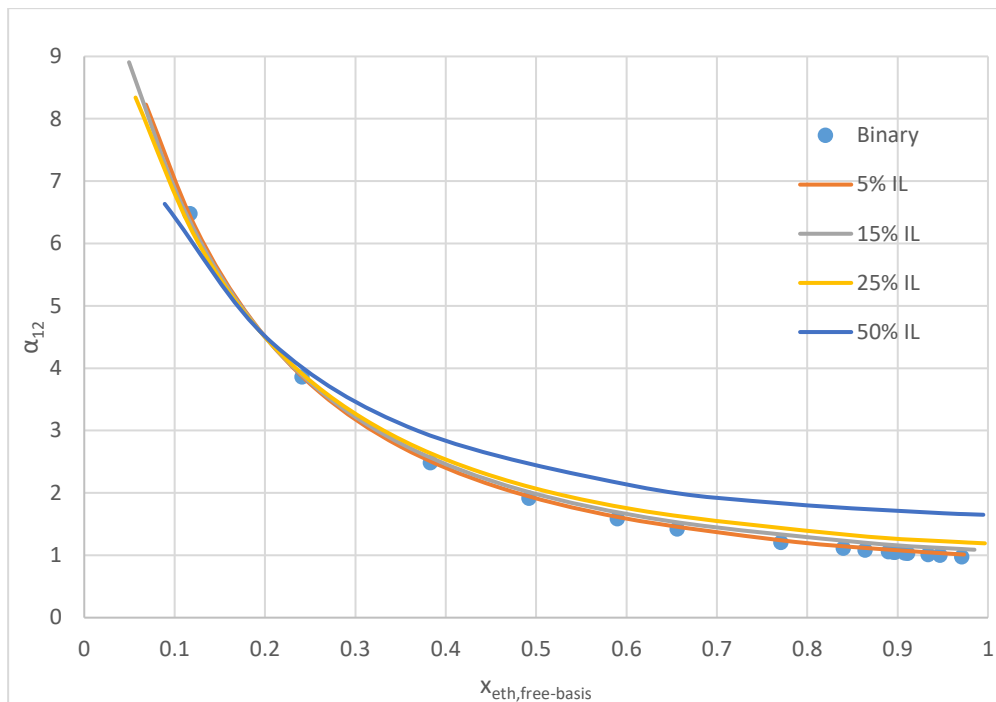
Το Διάγραμμα 5 εμφανίζει τα σημεία που αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα x - α_{12} για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό. Οι καμπύλες προέκυψαν από σημεία που υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα, όπου η καμπύλη Seiler et al. είναι τα σημεία που προέκυψαν για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό με τις παραμέτρους της NRTL που δίνονται στην βιβλιογραφία [27], ενώ η καμπύλη Gjineci et al. είναι τα σημεία που υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό από τις παραμέτρους της NRTL που δίνονται στην βιβλιογραφία [34].

Από το παραπάνω διάγραμμα εξήχθη το συμπέρασμα σε όλες τις προσομοιώσεις να χρησιμοποιηθούν οι παράμετροι της NRTL που δίνονται στην εργασία Gjineci et al. [34], καθώς εμφανίζουν καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα κυρίως στο τμήμα εμφάνισης του αζεοτροπικού σημείου.



Διάγραμμα 6: Σχετική πτητικότητα για διάφορες συστάσεις 2-HEAA.

Στο Διάγραμμα 6 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της σχετικής πτητικότητας συναρτήσει του κλάσματος αιθανόλης x , σε free basis για διάφορες συστάσεις ιοντικού υγρού. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η προσαρμογή των παραμέτρων έγινε για περιεκτικότητες ιοντικού υγρού μέχρι και 15% κ.β. και για κλάσματα αιθανόλης κοντά στο αζεοτροπικό σημείο, ειδικότερα στο εύρος από 0.65-0.98. Είναι αναμενόμενο ότι το μοντέλο μπορεί να μην προβλέπει σωστά για κλάσματα χαμηλότερα των πειραματικών δεδομένων που έγινε η προσαρμογή. Κάτι τέτοιο φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα, ακόμα και από χαμηλές περιεκτικότητες ιοντικού υγρού. Τα δεδομένα φαίνονται να εφαρμόζουν καλά για συστάσεις ιοντικού υγρού μέχρι και 15% κ.β, ενώ για μεγαλύτερες συστάσεις εμφανίζουν αποκλίσεις από τα πειραματικά σημεία. Συγκεκριμένα φαίνεται για περιεκτικότητα 25% κ.β. ΙΥ, η σχετική πτητικότητα να είναι χαμηλότερη από αυτή του δυαδικού μίγματος, για σύσταση αιθανόλης μέχρι 0.4. Η σχετική πτητικότητα για το εύρος 0-0.4 φαίνεται ότι μικραίνει σε σχέση με το δυαδικό μίγμα όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ιοντικό υγρό. Αυτό συνεπάγεται ότι όσο η περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού αυξάνεται ο διαχωρισμός γίνεται πιο δύσκολος σε χαμηλά κλάσματα αιθανόλης καθώς οι σχετικές πτητικότητες που προκύπτουν είναι χαμηλότερες σε σχέση με του δυαδικού μίγματος.



Διάγραμμα 7: Σχετική πητικότητα για διάφορες συστάσεις [EMIM][BF₄].

Στο παραπάνω γράφημα φαίνονται οι σχετικές πητικότητες για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] σε σχέση με το δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό. Παρατηρείται μια πιο ομαλή και ομοιόμορφη μορφή στις καμπύλες και φαίνεται ότι όσο μεγαλώνει η περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού, αυξάνεται και η σχετική πητικότητα της αιθανόλης, κάνοντας τον διαχωρισμό με το νερό πιο εύκολο

1.5 Προσομοίωση

1.5.1 Γενικά στοιχεία

Για την προσομοίωση της διεργασίας στο πρόγραμμα Aspen Plus ακολουθήθηκε μια σειρά ενεργειών προκειμένου να προκύψουν τα τελικά αποτελέσματα. Αρχικά έπρεπε να εντοπιστούν οι αρχές λειτουργίας για μια τέτοια προσομοίωση καθώς και διάφορες ιδιότητες που ενδεχομένως να ήταν απαραίτητες προκειμένου τα αποτελέσματα που θα προκύπταν να είναι ακριβή. Τα παραπάνω αφορούν τις προσομοιώσεις της εκχυλιστικής απόσταξης με ιοντικά υγρά αλλά και την προσομοίωση του διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα. Οι προσομοιώσεις έλαβαν χώρα στο πρόγραμμα Aspen Plus, στην έκδοση 8.8.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 βασικές προσομοιώσεις, όπου φαίνονται παρακάτω συνοπτικά:

1. Αναπαραγωγή αποτελεσμάτων προσομοίωσης από την βιβλιογραφία [27] της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης για τον διαχωρισμό μίγματος αιθανόλη-νερό, 70% mol αιθανόλη με χρήση του ιοντικού υγρού [EMIM][BF₄].
2. Ολοκληρωμένη διεργασία για τον διαχωρισμό πραγματικού μίγματος αιθανόλη-νερό, προερχόμενο από την επεξεργασία βιομάζας (NREL) με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].
3. Ολοκληρωμένη διεργασία για τον διαχωρισμό πραγματικού μίγματος αιθανόλη-νερό, προερχόμενο από την επεξεργασία βιομάζας (NREL) με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.
4. Διεργασία διαχωρισμού του πραγματικού μίγματος αιθανόλη-νερό (NREL) με την χρήση μοριακών κοσκίνων.

Για να γίνει η σύγκριση μεταξύ των δύο μεθόδων (εκχυλιστικής απόσταξης και μοριακών κοσκίνων) τέθηκαν κάποιες σταθερές. Οι σταθερές αυτές ήταν:

- Ίδια σύσταση και παροχή τροφοδοσίας στις στήλες διαχωρισμού.
- Καθαρότητα αιθανόλης στο τελικό προϊόν ίση με 99.5% κατά βάρος.
- Ίδια πίεση λειτουργίας στις στήλες εκχυλιστικής απόσταξης και στην στήλη απόσταξης πριν τα μοριακά κόσκινα.

Η εκχυλιστική απόσταξη είναι μια διεργασία που έχει πραγματοποιηθεί στο συγκεκριμένο πρόγραμμα με διάφορους συνδυασμούς. Λόγω της πρόσφατης αύξησης στο ενδιαφέρον γύρω από τα ιοντικά υγρά, και την συνεχή μελέτη τους η βάση δεδομένων του προγράμματος δεν είναι ενημερωμένο με τις ιδιότητες που απαιτούνται για την ομαλή διεξαγωγή της προσομοίωσης. Συνεπώς δημιουργείται η ανάγκη εύρεσης των απαιτούμενων ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών για τις προσομοιώσεις.

Αναζητώντας στην βιβλιογραφία βρέθηκαν αρκετές προσομοιώσεις εκχυλιστικής απόσταξης με ιοντικά υγρά. Χρησιμοποιώντας μια από αυτές [27] έγινε προσπάθεια για τον εντοπισμό των ελλειπόν

ιδιοτήτων καθώς και για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, μιας και το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] που χρησιμοποιήθηκε στην παραπάνω βιβλιογραφία, χρησιμοποιείται και για την συγκεκριμένη διεργασία.

Όσον αφορά τα μοριακά κόσκινα, η διεργασία δεν μπορεί να αποτυπωθεί επακριβώς στο περιβάλλον προσομοίωσης και αυτό έγκειται στη χρήση των μοριακών κοσκίων, τα οποία μέχρι στιγμής δεν μπορούν να εισαχθούν στο Aspen Plus και να είναι ελεύθερη η δυνατότητα επεξεργασία των διάφορων μεταβλητών της διεργασίας.

1.5.2 Περιβάλλον ιδιοτήτων

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζεται στην προσομοίωση της εκχυλιστικής απόσταξης, καθώς χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά, τα οποία δεν είναι διαθέσιμα στη βάση δεδομένων του προγράμματος. Η προσομοίωση των μοριακών κοσκίων δεν είχε κάποια δυσκολία όσον αφορά το μέρος των ιδιοτήτων, μιας και όλα τα συστατικά που υπάρχουν στο ρεύμα τροφοδοσίας είναι διαθέσιμα στην βάση δεδομένων. Για τον λόγο αυτό τα παρακάτω αφορούν στο μεγαλύτερο κομμάτι την προσομοίωση της εκχυλιστικής απόσταξης.

Στο τμήμα εισαγωγής των ενώσεων που θα χρησιμοποιηθούν εισάγεται το ιοντικό υγρό με την μορφή “pseudocomponent”, ορίζοντας το μοριακό βάρος και την θερμοκρασία βρασμού και εν συνεχεία ορίζονται και τα υπόλοιπα συστατικά.

Για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] το μοριακό βάρος είναι ίσο με 198 g/mol και η θερμοκρασία βρασμού βρέθηκε βιβλιογραφικά ίση με 449.5K [38]. Για το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate το μοριακό βάρος είναι 121.14 g/mol και η θερμοκρασία βρασμού υπολογίστηκε ίση με 453.15K από τις μεθόδους πρόβλεψης cp, που περιεγράφηκαν παραπάνω.

Απαραίτητη ιδιότητα είναι η εισαγωγή των παραμέτρων για την εκτενή εξίσωση Antoine. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω τα ιοντικά υγρά έχουν πολύ χαμηλές τάσεις ατμών, σχεδόν μηδενικές. Για τον λόγο αυτό ορίζονται παράμετροι που δίνουν πολύ χαμηλές τάσεις ατμών στις θερμοκρασίες όπου πραγματοποιείται η διεργασία της απόσταξης. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται από το πρόγραμμα είναι η παρακάτω:

$$\ln p^{LV} = D_1 + \frac{D_2}{T + D_3} + D_4 T + D_5 \ln T + D_6 T^{D_7} \quad (42)$$

Η θερμοκρασία είναι σε K και η πίεση σε 1 atm.

Οι παράμετρο D₁-D₇ που ορίστηκαν για τα δύο ιοντικά υγρά είναι.

Πίνακας 16: Παράμετροι για την εκτεταμένη εξίσωση Antoine που ορίζονται στο Aspen Plus και για τα δύο ιοντικά υγρά.

<i>P^s</i> Παράμετροι	
<i>D</i> ₁	6.02
<i>D</i> ₂	-5196.34
<i>D</i> ₃	-88.63
<i>D</i> ₄	0
<i>D</i> ₅	0
<i>D</i> ₆	0
<i>D</i> ₇	0

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω σημαντική ιδιότητα είναι και η ανάγκη εισαγωγής των παραμέτρων για τον υπολογισμό της ειδικής θερμοχωρητικότητας, συναρτήσεως της θερμοκρασίας (*c_p*), προκειμένου τα ποσά της θερμότητας που χρησιμοποιούνται να είναι όσο το δυνατόν ακριβή. Αυτό είναι απαραίτητο γιατί πρέπει να υπάρχει η δυνατότητα σύγκρισης του ενεργειακού κόστους με άλλες προσομοιώσεις. Για τα δύο ιοντικά υγρά που ελέγχονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι παράμετροι για το *c_p* του ιοντικού υγρού [EMIM][BF₄] λαμβάνονται αυτούσια από την βιβλιογραφία [27], ενώ για το ιοντικό υγρό 2-hydroxy-ethylammonium acetate εκτιμήθηκε με την μέθοδο πρόβλεψης Joback που αναλύθηκε παραπάνω. Η εξίσωση του *c_p* συναρτήσεως της θερμοκρασίας που ορίζεται στο πρόγραμμα είναι η εξής:

$$C_{p,i}^l = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + \frac{C_{5i}}{T^2} \quad (43)$$

Η θερμοκρασία ορίζεται σε °C και το *C_p* δίνεται σε kJ/(kmol K).

Οι παράμετροι για τα δύο ιοντικά υγρά που ορίστηκαν στο πρόγραμμα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 17: Παράμετροι *c_p* για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

<i>C_p</i> παράμετροι για το [EMIM][BF ₄]	
<i>C</i> ₁	287.72
<i>C</i> ₂	-0.27
<i>C</i> ₃	3.5E-03
<i>C</i> ₄	-1.36E-05
<i>C</i> ₅	1.5E-08
<i>C</i> ₆	0

Πίνακας 18: Παράμετροι για την εξίσωση c_p για το ιοντικό υγρό 2-HEAA.

C_p παράμετροι για το 2-hydroxyethylammonium acetate

C_1	277.262303
C_2	-0.190655
C_3	0.00048
C_4	-1.36E-05
C_5	1.5E-08
C_6	0

Τέλος ορίστηκαν και οι παράμετροι αλληλεπίδρασης για την NRTL, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω στους Πίνακες 14 και 15.

1.5.3 Περιβάλλον προσομοίωσης

Έχοντας ορίσει τις απαραίτητες ιδιότητες για την εκάστοτε διεργασία στήνεται η προσομοίωση. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω πραγματοποιήθηκαν 4 συνολικά προσομοιώσεις. Η βάση στην οποία σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν οι παραπάνω προσομοιώσεις είναι η τεχνική αναφορά από το NREL, που είχε πραγματοποιήσει τον σχεδιασμό βιομηχανικής μονάδας για την παραγωγή αιθανόλης από υπολείμματα καλαμποκιού. Συγκεκριμένα, από την παραπάνω αναφορά λήφθηκε το ρεύμα κορυφής της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης (beer column). Στην συγκεκριμένη στήλη έγινε διαχωρισμός του μίγματος αιθανόλη-νερό από διαλυμένα και αδιάλυτα στερεά, το CO₂ καθώς και άλλα αέρια που παράχθηκαν στο στάδιο της ζύμωσης και μιας μεγάλης ποσότητας νερού. Το ρεύμα αυτό που περιέχει την αιθανόλη-νερό αλλά και κάποιες άλλες ενώσεις, όπως η φουρφουράλη και το οξικό οξύ αποτέλεσε την τροφοδοσία για όλες τις μονάδες διαχωρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις.

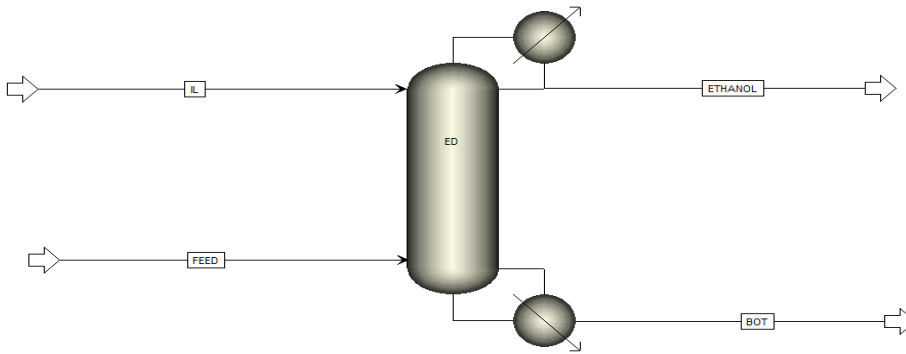
1.5.3.1: 1^η Προσομοίωση

Στην προσομοίωση αυτή σκοπός ήταν η αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφικής προσομοίωσης και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δεδομένα που παρουσιάζονται στη δημοσίευση. Σημειώνεται ότι στόχος της συγκεκριμένης προσομοίωσης ήταν η αναπαραγωγή της στήλης της εκχυλιστικής απόσταξης και όχι ολόκληρης της προσομοίωσης.

- Το ρεύμα τροφοδοσίας είναι μίγμα αιθανόλη-νερό παροχής 200 kmol/hr και σύστασης 70% mol σε αιθανόλη. Η πίεση είναι 1.013 bar και η θερμοκρασία 75°C. Η μάζα του ρεύματος είναι **7530 kg/hr**.
- Το ρεύμα του ιοντικού υγρού είναι εξ ολοκλήρου ιοντικό υγρό παροχής 100 kmol/hr. Η πίεση είναι 1.013 bar και η θερμοκρασία 75°C. Η μάζα του ιοντικού υγρού είναι 19,800 kg/hr. **Αντιστοιχεί περίπου σε 70% της τροφοδοσίας.**
- Η στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης αποτελείται από 28 θεωρητικούς δίσκους. Το block που χρησιμοποιείται είναι RadFrac με τύπο υπολογισμού equilibrium.
- Η πίεση λειτουργίας είναι 1.013 bar.

- Ο λόγος αναρροής της στήλης 0.41.
- Η παροχή του αποστάγματος ορίζεται ίση με 140 kmol/hr.
- Η αριθμηση των δίσκων γίνεται από την κορυφή προς τον πυθμένα. Το μίγμα αιθανόλη-νερό εισάγεται στον 22^ο δίσκο, ενώ το ιοντικό υγρό στο 2^ο δίσκο.
- Ορίζεται ολικός συμπυκνωτήρας στην κορυφή και αναβραστήρας τύπου kettle.

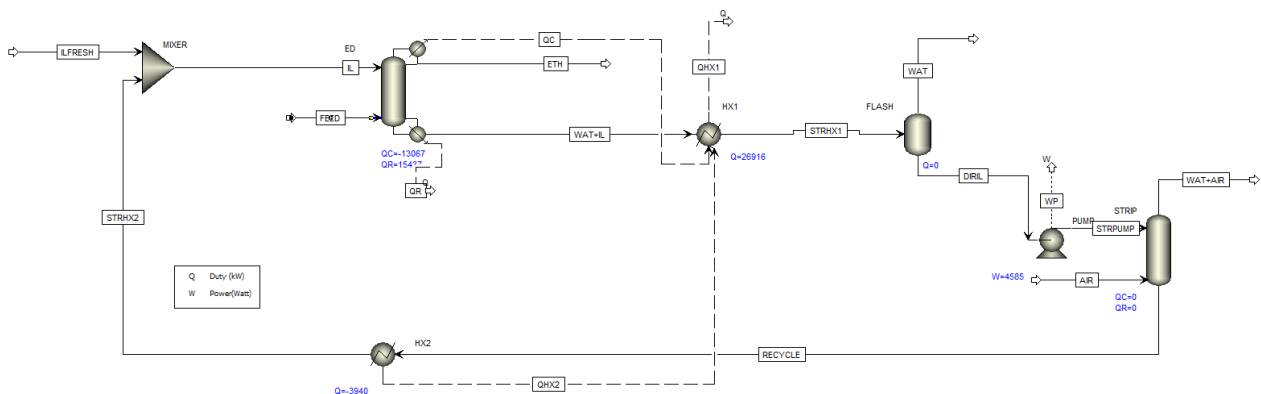
Το διάγραμμα ροής της παραπάνω προσομοίωσης φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] με βάση την βιβλιογραφία [27]

1.5.3.2: 2^η Προσομοίωση

Παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] και τροφοδοσία αιθανόλης που προέρχεται από επεξεργασία βιομάζας.



Εικόνα 13: Διάγραμμα ροής για την εκχυλιστική απόσταξη με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

Στην προσομοίωση αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα ρεύμα τροφοδοσίας που προέρχεται από την επεξεργασία βιομάζας για την παραγωγή αιθανόλης. Για τον λόγο αυτό περιέχονται και άλλες ενώσεις, εκτός από αιθανόλη και το νερό. Τα στοιχεία του ρεύματος φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 19: Δεδομένα που ορίζονται για την τροφοδοσία.

<i>Stream: Feed</i>	
<i>T, °C</i>	75
<i>P, atm</i>	1
<i>Components</i>	Mass Flow, kg/hr
<i>Ethanol</i>	24583
<i>Water</i>	37135
<i>Furfural</i>	321
<i>Acetic Acid</i>	259
<i>CO₂</i>	29
<i>Total Flow, kg/hr</i>	62327

Παρατηρείται ότι η ποσότητα της τροφοδοσίας είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την 1^η προσομοίωση. Αυτό συνεπάγεται ότι χρειάζεται και μεγαλύτερη ποσότητα ιοντικού υγρού, δεδομένου ότι στην 1^η προσομοίωση το ιοντικό υγρό είναι σχεδόν 3 φορές περισσότερο από το ρεύμα τροφοδοσίας της αιθανόλης και του νερού.

Για την εύρεση της ποσότητας του ιοντικού υγρού έγινε ανάλυση ευαισθησίας, η οποία περιγράφεται παρακάτω. Εκτός όμως από την ποσότητα του ιοντικού υγρού έπρεπε να βρεθούν και οι άλλες παράμετροι που αριστοποιούσαν την στήλη, με βάση την καθαρότητα της αιθανόλης στο απόσταγμα και το ενεργειακό κόστος. Οι παράμετροι αυτοί ήταν ο λόγος αναρροής, οι εισοδοί των τροφοδοσιών και οι θεωρητικοί δίσκοι της στήλης.

Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες με τα δεδομένα που εισάχθηκαν στην προσομοίωση.

Πίνακας 20: Δεδομένα ρεύματος τροφοδοσίας ιοντικού υγρού.

<i>Stream: IL</i>	
<i>T, °C</i>	75
<i>P, atm</i>	1
<i>Components</i>	Mass Flow, kg/hr
<i>[EMIM][BF₄]</i>	89100
<i>Total Flow, kg/hr</i>	62327

Πίνακας 21: Μεταβλητές που ορίζονται για την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης.

Block: ED

<i>Stages</i>	30
<i>Reflux ratio</i>	1.01
<i>Distillate rate, kg/hr</i>	24583
<i>Feed Stage</i>	23
<i>IL stage</i>	2
<i>Condenser</i>	Total
<i>Reboiler</i>	Kettle

Η στήλη όπου πραγματοποιείται η εκχυλιστική απόσταξη, είναι ένα block RadFrac με τύπο υπολογισμού equilibrium, με τα δεδομένα που ορίζονται στον Πίνακα 21.

Το επόμενο block που ορίζεται είναι το δοχείο εκτόνωσης (flash), όπου διαχωρίζεται η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού από τον προϊόν πυθμένα. Παρατηρήθηκε ότι μετά την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης είναι το αμέσως επόμενο μπλοκ που οι συνθήκες λειτουργίας επηρεάζουν όλη την διεργασία. Ειδικότερα το συγκεκριμένο δοχείο flash λειτουργεί σε πίεση χαμηλότερης της 1 atm και σε θερμοκρασία κοντά στους 90°C. Αν αλλάξουν οι συνθήκες λειτουργίας του δοχείου, αλλάζουν και οι ποσότητες των συστατικών που μεταβαίνουν στο υγρό ρεύμα και εισέρχονται στην στήλη απορρόφησης με αέρα. Αν δεν επιτευχθεί καλός διαχωρισμός του νερού στο δοχείο flash, τότε ο διαχωρισμός στην στήλη απορρόφησης δεν είναι επαρκής και μια ποσότητα του νερού καθώς και άλλων συστατικών επιστρέφει στην στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης λόγω της ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που δημιουργείται είναι η αλλαγή στην καθαρότητα της αιθανόλης στο απόσταγμα της στήλης, η οποία είναι κατώτερη της προδιαγραφής. Για το ζήτημα αυτό έγινε μια ανάλυση για το πως επηρεάζει το δοχείο εκτόνωσης την διεργασία και τα αποτελέσματα φαίνονται στο τμήμα των αποτελεσμάτων για την προσομοίωση αυτή.

Έχοντας κατά νου τα παραπάνω οι συνθήκες του δοχείου που ορίστηκαν τελικά είναι:

Πίνακας 22: Μεταβλητές που ορίζονται για το δοχείο εκτόνωσης.

<i>Block: Flash</i>	
Θερμοκρασία λειτουργίας, °C	140
Πίεση λειτουργίας, atm	0.5

Ο εναλλάκτης που φαίνεται στο διάγραμμα ροής είναι για να θερμάνει το ρεύμα πυθμένα (WAT+IL), καθώς και να ορίσει την μεταβολή της πίεσης που ζητείται για την λειτουργία του δοχείου flash. Αυτό γίνεται γιατί το Aspen Plus μπορεί να υπολογίσει την ενέργεια που απαιτείται για την μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης για το ρεύμα τροφοδοσίας και δίνεται σαν την ενέργεια που χρησιμοποιεί το δοχείο flash. Ωστόσο επιλέγεται η εισαγωγή του εναλλάκτη, προκειμένου να είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα. Επομένως οι μεταβλητές που ορίζονται στον εναλλάκτη HX-1 είναι ίδιες με αυτές που ορίζονται στο δοχείο flash.

Στη συνέχεια το ρεύμα που εξέρχεται στην υγρή φάση εισέρχεται σε μια αντλία για να επανέλθει η πίεση του στη 1 atm, προκειμένου να εισαχθεί στην στήλη απορρόφησης με αέρα (stripping column). Τα δεδομένα για την στήλη φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 23: Μεταβλητές που ορίζονται στην στήλη απορρόφησης STRIP.

<i>Block: STRIP</i>	
Stages	8
STRPUMP Stage	1
AIR stage	8
AIR flow, kg/hr	22000

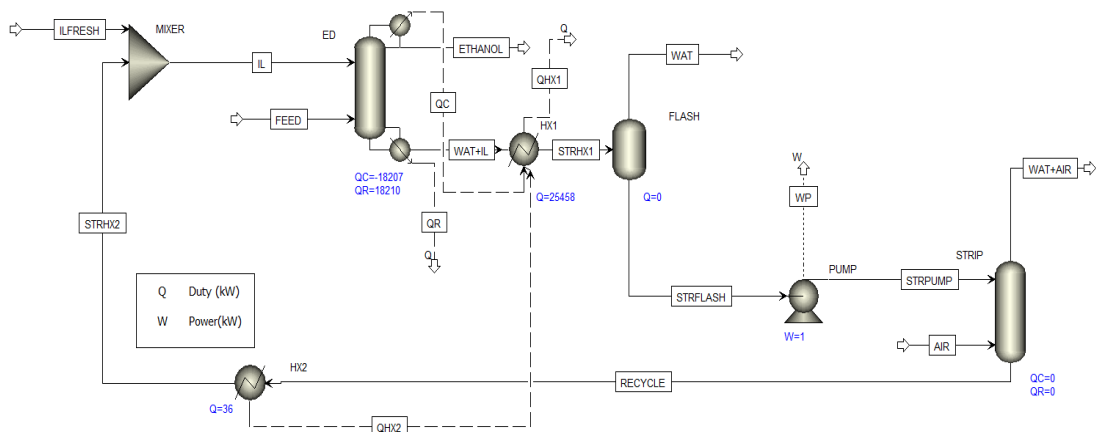
Τέλος το ρεύμα του πυθμένα που περιέχει το ιοντικό υγρό και ελάχιστες ποσότητες από τα υπόλοιπα συστατικά διέρχεται ενός εναλλάκτη θερμότητας για να έρθει στην θερμοκρασία των 75 °C.

Δεδομένου ότι υπάρχει μια πολύ μικρή απώλεια ιοντικού υγρού στην διεργασία, το ρεύμα ανακύκλωσης δεν περιέχει την ίδια ποσότητα με το ρεύμα της τροφοδοσίας του ιοντικού υγρού. Για τον λόγο αυτό τοποθετείται ένας míxer που αναμιγνύει το ρεύμα της ανακύκλωσης με το ρεύμα ILFRESH, το οποίο απλά προσθέτει την ποσότητα του ιοντικού υγρού που έχει χαθεί. Η προσθήκη αυτή έγινε μέσω design specification, όπου ορίστηκε να παραμείνει σταθερή η ποσότητα του ιοντικού υγρού στο ρεύμα IL και να είναι ίση με 89,100 kg/hr.

1.5.3.3: 3^η Προσομοίωση

Η προσομοίωση αυτή εμφανίζει μεγάλες ομοιότητες με την 2^η προσομοίωση καθώς βασική της διαφορά είναι η αλλαγή του ιοντικού υγρού. Ειδικότερα σε αυτήν την προσομοίωση χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate. Τα blocks που χρησιμοποιούνται είναι τα ίδια και αλλάζουν μόνο οι συνθήκες λειτουργίας.

Το διάγραμμα ροής της συγκεκριμένης προσομοίωσης είναι το εξής:



Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής για την προσομοίωση της εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.

Το ρεύμα τροφοδοσίας που περιέχει την αιθανόλη και το νερό είναι ίδιο και για τις δύο προσομοιώσεις, επομένως σαν ρεύμα FEED ορίζονται οι τιμές του Πίνακα 19.

Ωστόσο λόγω της χρήσης του διαφορετικού ιοντικού υγρού μεταβάλλονται η τροφοδοσία του ρεύματος IL, που είναι το ιοντικό υγρό που εισάγεται στην στήλη διαχωρισμού, οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης της εκχυλιστικής απόσταξης, του δοχείου εκτόνωσης και της στήλης απορρόφησης με αέρα.

Πίνακας 24: Δεδομένα ρεύματος τροφοδοσίας του ιοντικού υγρού.

Stream: IL	
$T, ^\circ\text{C}$	75
P, atm	1
Components	Mass Flow, kg/hr
2-hydroxyethylammonium acetate	28000
Total Flow, kg/hr	62327

Πίνακας 25: Μεταβλητές που ορίζονται στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.

Block: ED

<i>Πίεση, atm</i>	1
<i>Stages</i>	30
<i>Reflux ratio</i>	1.9
<i>Distillate rate, kg/hr</i>	24583
<i>Feed Stage</i>	20
<i>IL stage</i>	2
<i>Condenser</i>	Total
<i>Reboiler</i>	Kettle

Πίνακας 26: Μεταβλητές που ορίζονται στο δοχείο εκτόνωσης.

Block: Flash

<i>Θερμοκρασία λειτουργίας, °C</i>	160
<i>Πίεση λειτουργίας, atm</i>	0.5

Πίνακας 27: Μεταβλητές που ορίζονται στην στήλη απορρόφησης STRIP.

Block: STRIP

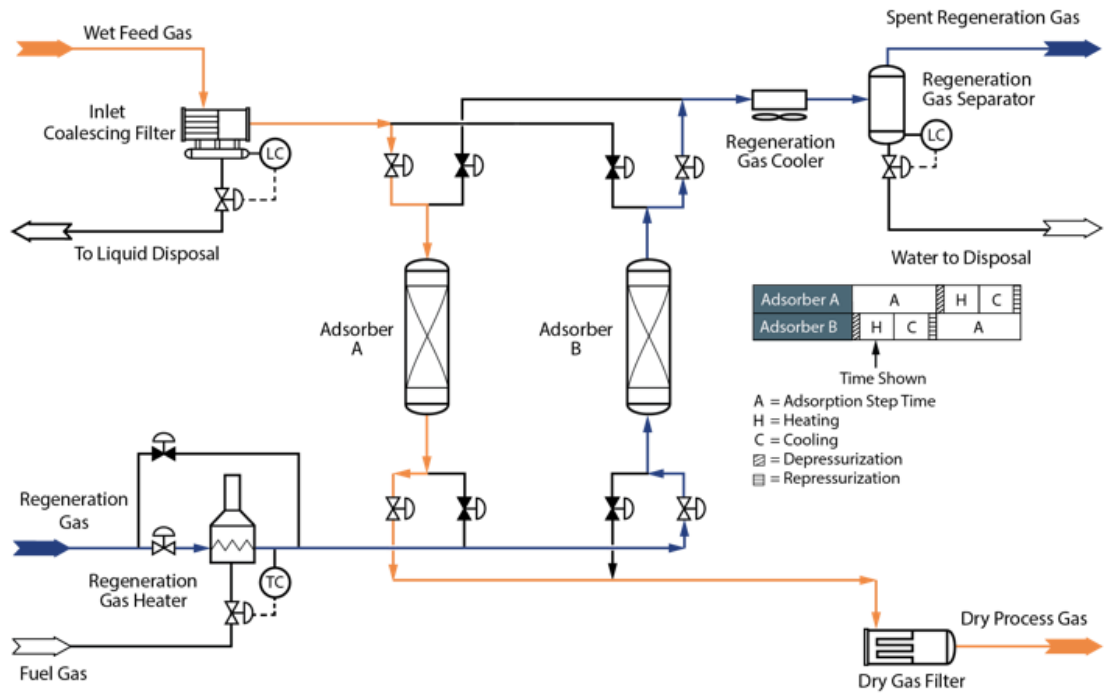
<i>Stages</i>	8
<i>STRPUMP Stage</i>	1
<i>AIR stage</i>	8
<i>AIR flow, kg/hr</i>	18000

Όπως αναφέρθηκε και στη 2^η προσομοίωση μεγάλη σημασία έχει και σε αυτή την προσομοίωση οι συνθήκες λειτουργίας του δοχείου εκτόνωσης. Αντίστοιχα στο ρεύμα ILFRESH έχει οριστεί να μεταβάλλεται η ποσότητα του ιοντικού υγρού μέσω design specification για την κάλυψη της απώλειας του ιοντικού υγρού που υπάρχει στην διεργασία.

1.5.3.4: 4^η Προσομοίωση

Η προσομοίωση μιας διεργασίας όπου χρησιμοποιούνται τα μοριακά κόσκινα διαφέρει από την πραγματική διεργασία. Αυτό συμβαίνει διότι όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν είναι δυνατή η εισαγωγή τους στο πρόγραμμα.

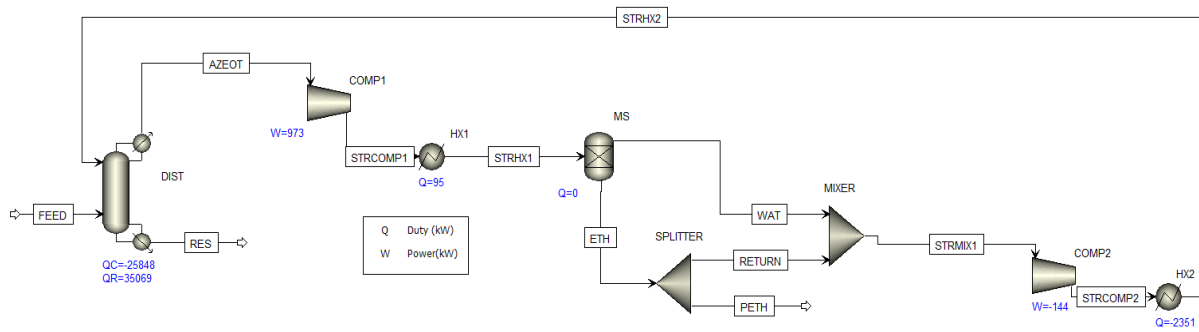
Το διάγραμμα ροής μιας τέτοιας διεργασίας, που περιέχει μόνο το τμήμα του καθαρισμού της αιθανόλης είναι το εξής:



Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής διεργασίας διαχωρισμού μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα, όπως γίνεται στην πραγματικότητα. [40]

Σημειώνεται εδώ ότι στην προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε τοποθετήθηκε και μια στήλη απόσταξης. Αυτό έγινε γιατί το ρεύμα τροφοδοσίας μίγματος αιθανόλη-νερό που χρησιμοποιήθηκε στις άλλες δύο προσομοιώσεις προέρχεται από την beer column και περιέχει και άλλες ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις όμως δεν μπορούν να εισέλθουν στα μοριακά κόσκινα γιατί θα τα καταστρέψουν, δημιουργώντας έτσι πρόβλημα στην διεργασία του διαχωρισμού.

Το διάγραμμα ροής της προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκε είναι το εξής:



Εικόνα 16: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης διαχωρισμού του μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα.

Όπως φαίνεται συγκρίνοντας τα διαγράμματα ροής παρατηρούνται μεγάλες διαφορές. Η στήλη DIST είναι η στήλη απόσταξης που διαχωρίζει την φουρφουράλη, το οξικό οξύ και μεγάλη ποσότητα του νερού στο ρεύμα πυθμένα, ενώ στην κορυφή εξέρχεται μίγμα αιθανόλη-νερό κοντά στο αζεότροπο σημείο. Το ρεύμα FEED είναι ίδιο με τις προηγούμενες προσομοιώσεις.

Στην στήλη D-100 ορίζονται τα εξής:

Πίνακας 28: Μεταβλητές που ορίζονται για την στήλη της ατμοσφαιρικής απόσταξης.

Block: D-100	
Πίεση, atm	1
Stages	36
Reflux ratio	3.2
Distillate rate, kg/hr	30,800
Feed Stage	26
STRHX2 Stage	12
Condenser	Partial vapor
Reboiler	Kettle

Το ρεύμα στην κορυφή εξέρχεται σε ατμώδη φάση και εισέρχεται στο μπλοκ COMP1, όπου αυξάνεται η πίεση από 1 atm σε 3 atm. Η έξοδος από το μπλοκ αυτό θερμαίνεται στους 150 °C μέσω του εναλλάκτη HX1.

Δεδομένου ότι δεν γίνεται να προσομοιωθεί ο διαχωρισμός με μοριακά κόσκινα και να χρησιμοποιηθούν οι μηχανισμοί του συγκεκριμένου διαχωρισμού εισάγεται ένα μπλοκ τύπου SEP2, που ονομάζεται MS. Οι εξόδοι του είναι τα ρεύματα ETH και WAT.

Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός ορίζεται ένα design specification στο μπλοκ MS, προκειμένου η αιθανόλη να πάει στο ρεύμα ETH με συγκέντρωση 99.5% κατά βάρος. Είναι ζητούμενο η ποσότητα της αιθανόλης που διαφεύγει στο ρεύμα WAT να είναι πολύ μικρή.

Το ρεύμα ETH διέρχεται από ένα διαχωριστήρα ρεύματος, μπλοκ SPLITTER, το οποίο σπάει το ρεύμα σε δύο. Το πρώτο είναι το RETURN και το δεύτερο είναι το PETH. Το PETH είναι το ρεύμα που περιέχει την καθαρή αιθανόλη και οδηγείται είτε σε αποθήκευση είτε για περαιτέρω χρήση σε κάποια άλλη διεργασία. Το ρεύμα RETURN αποτελεί το 15% του ρεύματος ETH.

Στη συνέχεια αναμιγνύονται τα ρεύματα WAT και RETURN, που αντιστοιχεί στο κομμάτι του καθαρισμού των μοριακών κόσκινων. Εφόσον δεν μπορεί να προσομοιωθεί το συγκεκριμένο κομμάτι λαμβάνονται υπόψη τα ενεργειακά ποσά που χρειάζονται για την εκτίμηση της διεργασίας. Το αναμιγμένο ρεύμα εισέρχεται στο μπλοκ COMP2, το οποίο επιστρέφει την πίεση στην 1 atm και το ψύχει στην θερμοκρασία των 78°C και επιστρέφει στην στήλη απόσταξης για εκ νέο διαχωρισμό.

Κεφάλαιο 2: - Αποτελέσματα-Υπολογισμοί

2.1: Αποτελέσματα cp

Παρακάτω υπολογίζεται η ειδική θερμοχωρητικότητα υγρού για το ιοντικό υγρό, 2-hydroxyethylammonium acetate, που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις.

2.1.1: 1^η Μέθοδος:

Για το ιοντικό υγρό 2-HEAA:

$[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$ (Mr=121.14 g/mol) [2-hydroxyethylammonium acetate]

Πίνακας 29: Υπολογισμός κρίσιμων σημείων και cp για τα δύο ιοντικά υγρά που ζητείται η τιμή τους.

<i>IL</i>	T_b/K	T_c/K	p_c /bar	$V_c /cm^3.mol^{-1}$	ω	$T_{br}=T_b/T_c$	Tr	C_p $J K^{-1}mol^{-1}$	C_p^{cal}
$[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$	453.260	637.414	49.834	329.640	0.788	0.711	0.46775	1.257E+02	264.10

Αναμένεται το cp των τριών ιοντικών υγρών να αυξάνεται με την προσθήκη μεθυλομάδων στο ανιόν [28]. Για το 2-HEAA τα αποτελέσματα θα πρέπει να είναι χαμηλότερα από τα πειραματικά δεδομένα των ιοντικών υγρών N-methyl-2hydroxyethylammonium propanoate, butyrate και pentanoate. Από τον πίνακα παρατηρείται ότι κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται και τα cp που υπολογίζονται για τα ιοντικά υγρά και σε διάφορες θερμοκρασίες με βάση την μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό τους:

Πίνακας 30: Cp υπολογισμένα μέσω της μεθόδου για διάφορες θερμοκρασίες.

<i>IL</i>	T/K	C_p^{cal}
$[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$	298,15	263,09
	350	269,39
	400	277,89

2.1.2: 2η Μέθοδος:

Για το ιοντικό υγρό $[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$, το λ είναι ίσο με 0,552 και το c_p στις διάφορες θερμοκρασίες είναι ίσο με:

Πίνακας 31: C_p του ιοντικού υγρού 2-hydroxyethylammonium acetate για διάφορες θερμοκρασίες.

<i>IL</i>	<i>T /K</i>	<i>C_p^{cal}</i>
$[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$	298	267.15
	350	274.77
	400	281.54

2.1.3: 3η Μέθοδος

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει κάνοντας χρήση της Optimized μεθόδου και συγκρίνεται με την Joback μέθοδο στα αποτελέσματα που προκύπτουν όσον αφορά στο c_p αλλά και στις κρίσιμες ιδιότητες.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα της μεθόδου και σύγκρισή τους με την Joback μέθοδο.

<i>IL</i>	<i>T_b /K</i>	<i>T_c /K</i>	<i>p_c /bar</i>	<i>V_c /cm³.mol⁻¹</i>	<i>ω</i>	<i>Tr</i>	<i>C_p^{cal}</i>
$[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$ Joback	453,26	637,41	49,83	329,64	0,79	0,47	264,10
$[C_1OHC_1NH_2][C_1COO]$ Optimized	491,69	682,09	49,72	381,90	0,88	0,44	267,57

Για το 2-hydroxyethylammonium acetate η διαφορά στις τιμές που προκύπτουν μεταξύ των δύο μεθόδων δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για κάθε μέθοδο στις θερμοκρασίες 298, 350 και 400K.

Πίνακας 33: Σύγκριση αποτελεσμάτων c_p για τα δύο ιοντικά υγρά με τρεις μεθόδους που έχουν προταθεί.

<i>IL</i>	T /K	<i>MCI</i>	<i>Joback</i>	<i>Optimized</i>
		C_p^{cal}	C_p^{cal}	C_p^{cal}
[C ₁ OHC ₁ NH ₂][C ₁ COO]	298,00	267.15	263,09	267,57
	350,00	274.77	269,39	270,85
	400,00	281.54	277,89	277,50

2.1.4: Συμπεράσματα

Στον Πίνακα 2 παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της εργασίας των Talavera-Pietro et al. [28] για διάφορα ιοντικά υγρά. Από τις τρεις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν μόνο η Joback χρησιμοποιήθηκε για εκτίμηση του c_p όλων των αναφερθέντων ιοντικών υγρών. Αυτό έγινε γιατί όπως αναφέρεται η μέθοδος Mass Connectivity Index για τα άλλα ιοντικά υγρά εμφανίζει μεγάλες διαφορές και αυτό δικαιολογείται από το μικρό εύρος πειραματικών σημείων. Ειδικότερα η μεγάλη διαφορά εμφανίζεται στην ομάδα του αμμωνίου καθώς για να προκύψει η παράμετρος συνεισφοράς του χρησιμοποιήθηκε μόνο ένα ιοντικό υγρό στην μέθοδο.

Τα αποτελέσματα όμως για τα τρία ιοντικά υγρά φαίνονται να είναι αρκετά ικανοποιητικά και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθούν για το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate. Ωστόσο λόγω αυτής της αναφοράς για την ελλιπή ύπαρξη δεδομένων για την ομάδα του αμμωνίου αλλά και του γεγονότος ότι για την προσομοίωση στο Aspen είναι καλό να υπάρχουν και τα κρίσιμα σημεία κρίνεται καλύτερη μέθοδος η Joback.

Έχοντας αποκλείσει την μέθοδο με το mass connectivity index και ανάμεσα στις μεθόδους της Joback και της Optimized μεθόδου καλύτερη φαίνεται να είναι η optimized, αν και τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι παραπλήσια. Οι μεγαλύτερες διαφορές εμφανίζονται στις κρίσιμες ιδιότητες και όχι τόσο στο c_p . Ωστόσο η συγκεκριμένη μέθοδος λαμβάνει υπόψη το N⁺ και το ανιόν στην συνεισφορά στο group contribution, επομένως μπορεί να θεωρηθεί καλύτερη μέθοδος πρόβλεψης των κρίσιμων ιδιοτήτων και των c_p των ιοντικών υγρών που θα χρησιμοποιηθούν στην προσομοίωση για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης-νερού.

2.2: Αποτελέσματα βιβλιογραφικής προσομοίωσης

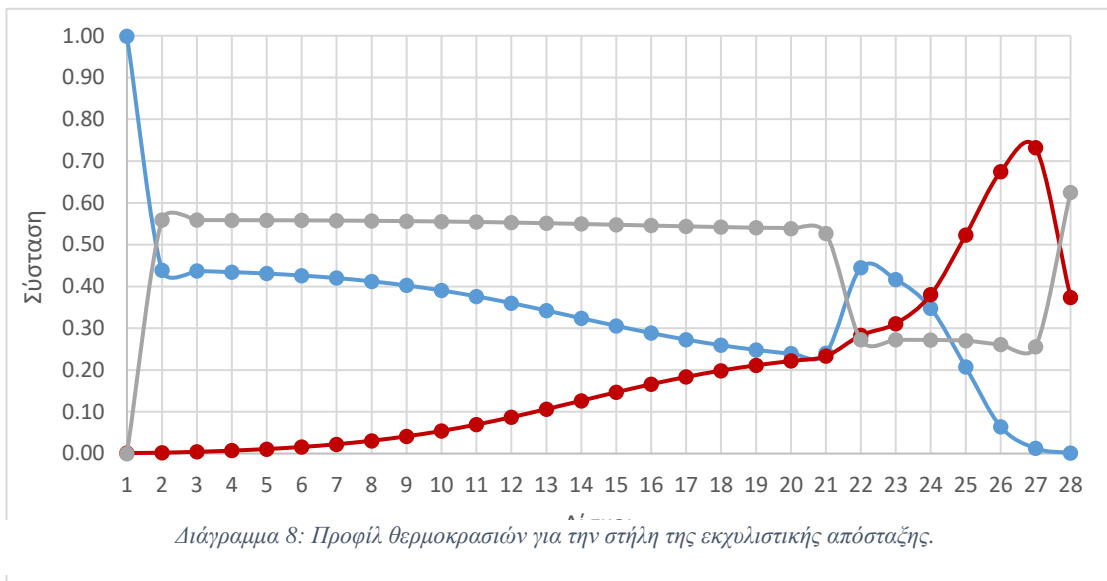
Σκοπός της προσομοίωσης αυτής ήταν η αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης της δημοσίευσης των Seiler et al. [27]. Τα αποτελέσματα αφορούν μόνο την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης. Παρουσιάζεται ο πίνακας όπου γίνεται η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων με την δημοσίευση:

Πίνακας 34: Αποτελέσματα της προσομοίωσης και σύγκριση με την προσομοίωση της βιβλιογραφίας. [27]

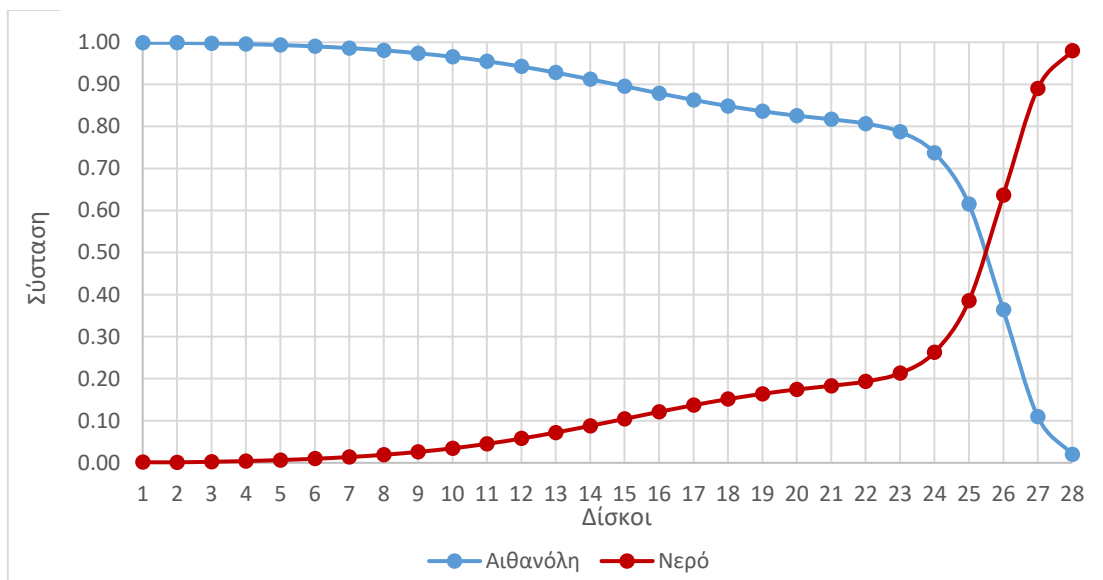
	<i>Arlt</i>	<i>Προσομοίωση</i>
<i>Ποσότητα ιοντικού υγρού, kmol/hr</i>	100	100
<i>Ποσότητα ιοντικού υγρού, kg/hr</i>	19800	19800
<i>Στήλη εκχυλιστικής απόσταξης</i>		
<i>Θεωρητικοί δίσκοι</i>	28	28
<i>Πίεση λειτουργίας, bar</i>	1.013	1.013
<i>Καθαρότητα αιθανόλης, %mol</i>	99.8	99.81
<i>Λόγος αναρροής</i>	0.41	0.41
<i>Είσοδος ιοντικού υγρού</i>	1	2
<i>Είσοδος τροφοδοσίας</i>	22	22
<i>Θερμοκρασία πυθμένα, K</i>	412.4	412,8
<i>Θερμικό φορτίο αναβραστήρα, kW</i>	2994	3255

Όπως παρατηρείται παραπάνω τα αποτελέσματα είναι πολύ κοντά με την βιβλιογραφική προσομοίωση. Η μόνη διαφορά εμφανίζεται στο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα μεταξύ των δύο προσομοιώσεων. Η διαφορά είναι 8% ανάμεσα στις δύο τιμές και η τιμή του θερμικού φορτίου του αναβραστήρα της προσομοίωσης είναι μεγαλύτερο σε σχέση με την βιβλιογραφική. Η εξήγηση που δίνεται για αυτή την απόκλιση είναι στην χρήση των διαφορετικών εκδόσεων του προγράμματος Aspen Plus που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των προσομοιώσεων.

Στα παρακάτω διαγράμματα εμφανίζονται τα προφίλ των θερμοκρασιών και των συστάσεων υγρής και ατμώδους φάσης για κάθε δίσκο της στήλης απόσταξης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους πίνακες στο παράρτημα.



Διάγραμμα 9: Προφίλ συστάσεων της υγρής φάσης των συστατικών στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.



Διάγραμμα 10: Προφίλ συστάσεων στην ατμώδη φάση για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.

Από το διάγραμμα όπου αποτυπώνεται το προφίλ των θερμοκρασιών παρατηρείται ένα μεγάλο μέρος των δίσκων να έχουν σταθερή θερμοκρασία. Ειδικότερα οι δίσκοι μεταξύ 3-19 έχουν πολύ μικρή διαφορά στην θερμοκρασία. Αυτό φαίνεται και από τα προφίλ των συστάσεων για το νερό και την αιθανόλη που από τον 2^ο έως και τον 10^ο δίσκο παρατηρείται ένα ευθύγραμμο κομμάτι. Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από αυτή την παρατήρηση είναι ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν λιγότεροι δίσκοι στην στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης.

2.3: Αποτελέσματα προσομοίωσης [EMIM][BF₄]

2.3.1: Ανάλυση ευαισθησίας

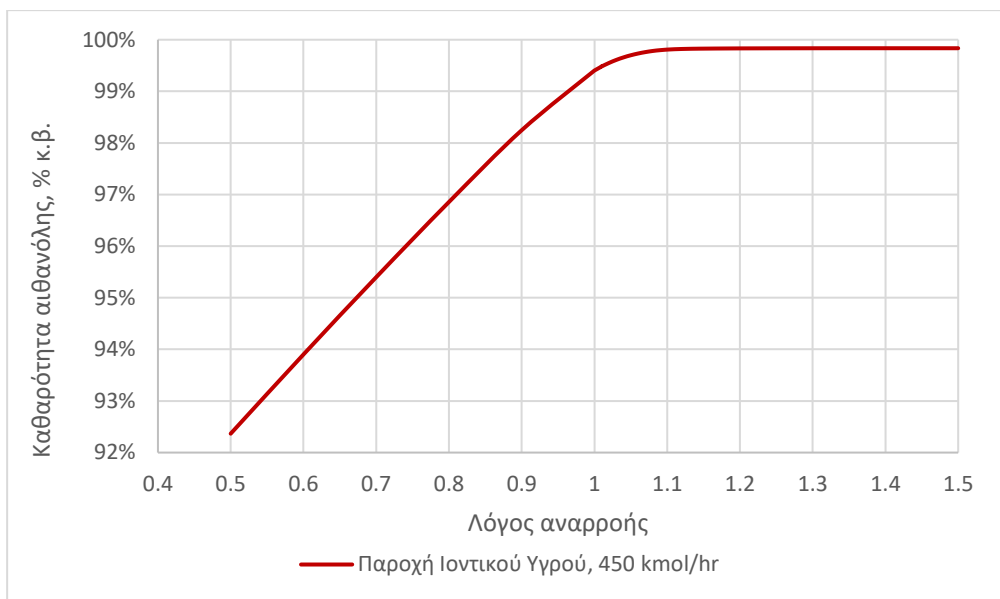
Η προσομοίωση αυτή είναι μια ολοκληρωμένη διεργασία για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη-νερό προερχόμενο από επεξεργασία βιομάζας. Έχοντας αυτό ως βάση, έγιναν πολλές προσομοιώσεις προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας των βασικών μπλοκ που υπάρχουν στην διεργασία.

Οι μεταβλητές της διεργασίας που ελέγχθηκαν για την επίδρασή τους στην καθαρότητα της αιθανόλης καθώς και στο ενεργειακό κόστος, ήταν μεταβλητές της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης, οι συνθήκες λειτουργίας του δοχείου εκτόνωσης καθώς και της στήλης καθαρισμού με αέρα. Ειδικότερα για την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης ελέγχθηκαν οι θεωρητικοί δίσκοι, ο λόγος αναρροής, οι εισοδοί της τροφοδοσίας και του ιοντικού υγρού καθώς και η ποσότητα του ιοντικού υγρού. Για το δοχείο εκτόνωσης ελέγχθηκαν η πίεση και η θερμοκρασία λειτουργίας, ενώ για την στήλη καθαρισμού η ποσότητα του αέρα.

Από τις αναλύσεις ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν, αλλά και από άλλες βιβλιογραφικές προσομοιώσεις, τη μεγαλύτερη επιρροή στην στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης έχει ο λόγος αναρροής και η ποσότητα του ιοντικού υγρού. Οι θεωρητικοί δίσκοι καθώς και οι εισοδοί των ρευμάτων τροφοδοσίας επιλέχθηκαν αρχικά με βάση βιβλιογραφική προσομοίωση και μετά εξετάστηκαν, όμως η επίδραση ήταν πολύ μικρή στην καθαρότητα της αιθανόλης και στο φορτίο του αναβραστήρα.

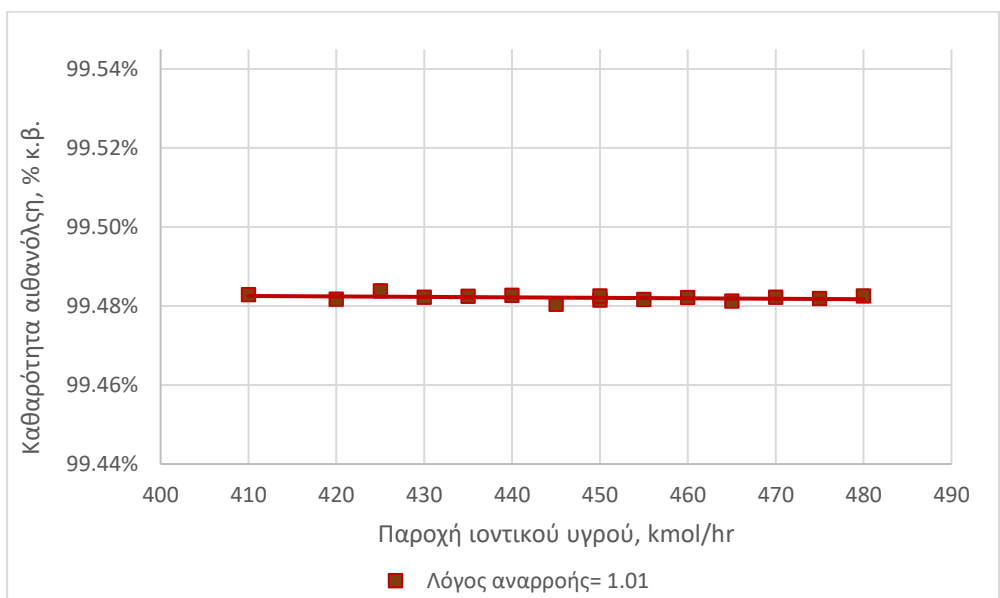
Όπως αναφέρθηκε την μεγαλύτερη επιρροή στην διεργασία είχαν οι συνθήκες λειτουργίας της στήλης της εκχυλιστικής απόσταξης καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας του δοχείου flash.

Για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας εξετάστηκε ο λόγος αναρροής και η τροφοδοσία του ιοντικού υγρού. Ειδικότερα πραγματοποιήθηκαν πολλές αναλύσεις για να βρεθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Αρχικά έγινε μια ανάλυση ευαισθησίας σε μεγάλο εύρος λόγου αναρροής, από 0.5-1.5 και τροφοδοσία ιοντικού υγρού από 400-480 kmol/hr. Σκοπός ήταν να περιοριστεί το εύρος των παραπάνω τιμών με βάση την καθαρότητα της αιθανόλης στην κορυφή της στήλης, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας από το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα. Όπως παρουσιάζεται και στο *Διάγραμμα 11*, για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού ίση με 450 kmol/hr, τιμές του λόγου αναρροής μεγαλύτερες της μονάδας δεν επηρεάζουν την καθαρότητα της αιθανόλης



Διάγραμμα 11: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή ποσότητα ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Φαίνεται η επιρροή του λόγου αναρροής στην καθαρότητα της αιθανόλης.

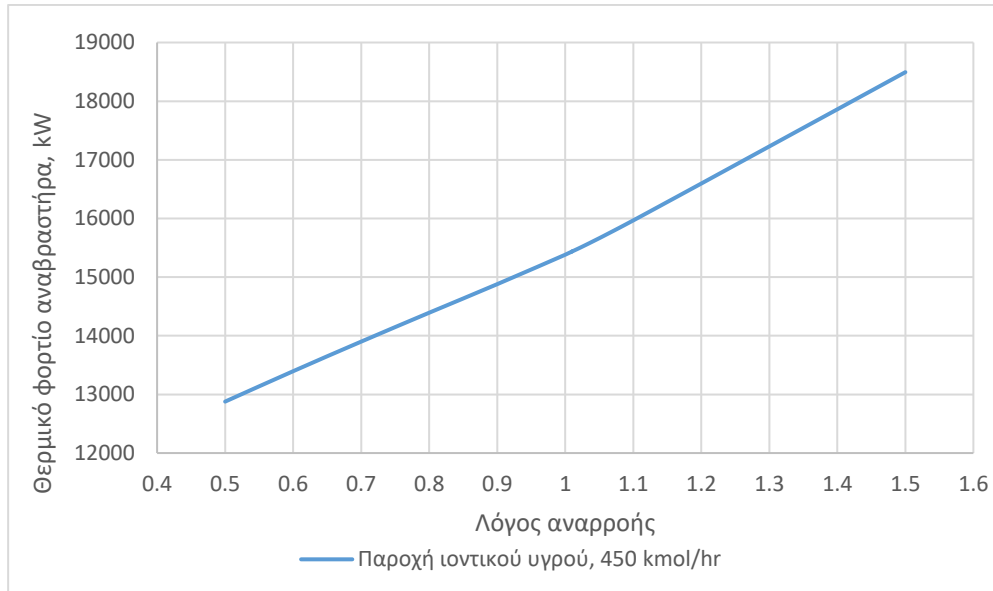
Εξετάζεται και η επιρροή της τροφοδοσίας του ιοντικού υγρού, υπό σταθερό λόγο αναρροής. Συγκεκριμένα στο Διάγραμμα 12 παρουσιάζεται η μεταβολή της καθαρότητας της αιθανόλης συναρτήσει της παροχής του ιοντικού υγρού για λόγο αναρροής ίσο με 1.01.



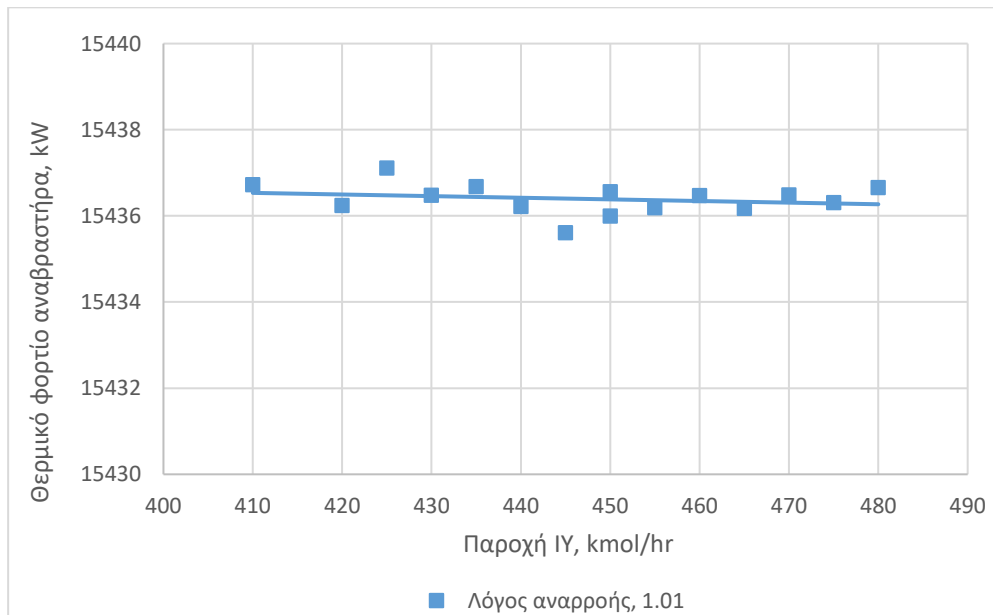
Διάγραμμα 12: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη ποσότητα ιοντικού υγρού. Εξετάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης συναρτήσει της παροχής του ΙΥ.

Είναι φανερό ότι η επίδραση της παροχής του ιοντικού υγρού στην καθαρότητα του προϊόντος είναι αμελητέα. Σημειώνεται εδώ ότι η μεταβολή αυτή είναι πολύ μικρή για το συγκεκριμένο διάστημα όπου γίνεται η ανάλυση ευαισθησίας. Σε μεγαλύτερο εύρος φάνηκε να προκύπτουν προβλήματα σύγκλισης στην προσομοίωση.

Η ανάλυση ευαισθησίας για το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα έδειξε τα ακόλουθα αποτελέσματα, όπως φαίνονται στα *Διαγράμματα 13 και 14*. Στο *Διάγραμμα 13* εξετάζεται η επίδραση του λόγου αναρροής, για παροχή ιοντικού υγρού ίση με 450 kmol/hr και στο *Διάγραμμα 14* εξετάζεται η επίδραση της παροχής του ιοντικού υγρού για λόγο αναρροής 1.01.



Διάγραμμα 13: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα συναρτήσει του λόγου αναρροής.



Διάγραμμα 14: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη παροχή ιοντικού υγρού. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο αναβραστήρα συναρτήσει της παροχής IY.

Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι ξεκάθαρη η σημαντική επίδρασή του λόγου αναρροής στην ενέργεια που απαιτείται στον αναβραστήρα. Συγκεκριμένα με την αύξηση του λόγου αναρροής παρατηρείται και αύξηση στην απαίτηση ενέργειας. Αντίθετα, όπως και στην περίπτωση της

καθαρότητας του προϊόντος κορυφής, η μεταβολή της παροχής του ιοντικού υγρού, στο εύρος που εξετάζεται εδώ, έχει αμελητέα επίδραση στο θερμικό φορτίο του αναβραστήρα, καθώς οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται σχετίζονται με τα όρια σύγκλισης της προσομοίωσης.

Έχοντας κάνει την παραπάνω ανάλυση ευαισθησίας για την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης, επιλέχθηκε λόγος αναρροής ίσος με 1.01 και τροφοδοσία ιοντικού υγρού 450 kmol/hr.

Αναλύθηκαν ακόμη και οι συνθήκες λειτουργίας του δοχείου flash. Όπως είναι ήδη γνωστό ανάλογα με τον διαχωρισμό που επιτυγχάνεται στο δοχείο flash μεταβάλλονται και τα αποτελέσματα στην στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης λόγω της ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού.

Η ανάλυση που έγινε αφορούσε την λειτουργία του δοχείου flash σε πιέσεις από 0.1-1.013 bar και σε θερμοκρασία από 110-170 °C. Η ανάλυση όμως δεν ήταν δυνατή να πραγματοποιηθεί για το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος σε κάθε σημείο πίεσης. Αυτό συνέβη γιατί σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες δεν επιτυγχανόταν επαρκής διαχωρισμός του νερού με το ιοντικό υγρό, με αποτέλεσμα μεγάλη ποσότητα νερού να επιστρέφει στην στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης μέσω της ανακυκλοφορίας του ιοντικού υγρού. Το αποτέλεσμα ήταν να μην επιτυγχάνεται η προδιαγραφή στην καθαρότητα της αιθανόλης.

Για την εύρεση των συνθηκών λειτουργίας εξετάστηκε η ποσότητα του νερού στο ρεύμα ανακύκλωσης, η ποσότητα της φουρφουράλης, η απώλεια του ιοντικού υγρού στο σύνολο της διεργασίας και το συνολικό θερμικό φορτίο του αναβραστήρα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 35 και 36.

Πίνακας 35: Αποτελέσματα από την εναλλαγή πίεσης στο δοχείο flash, από 0.1-0.5 bar.

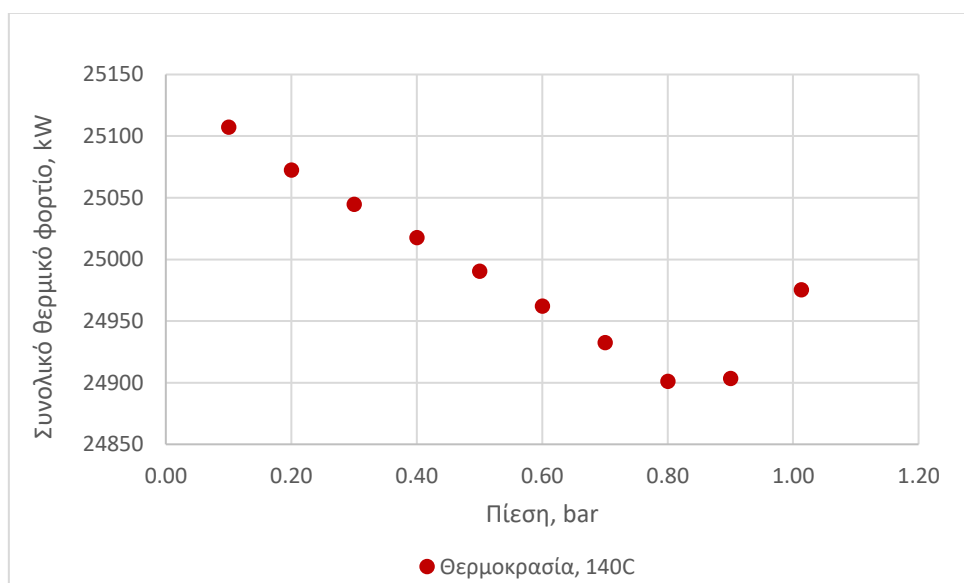
Πίεση, bar	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Ιοντικό υγρό	EMIMBF4	EMIMBF4	EMIMBF4	EMIMBF4	EMIMBF4
Θερμοκρασία, °C	140	140	140	140	140
Καθαρότητα αιθανόλης %wt	99.49%	99.50%	99.51%	99.51%	99.52%
Φουρφουράλη (Recycle stream, kg/hr)	2.12	4.50	6.90	9.16	11.21
Νερό (Recycle stream, kg/hr)	0.13	0.55	1.66	4.31	10.13
Απώλεια ιοντικού υγρού, kg	181.10	87.26	55.90	40.17	30.68
Συνολικό θερμικό φορτίο, kW	25107	25072	25045	25017	24990

Πίνακας 35 (Συνέχεια): Αποτελέσματα από την εναλλαγή πίεσης στο δοχείο flash, από 0.6-1.013 bar.

Πίεση, bar	0.6	0.7	0.8	0.9	1.013
Ιοντικό υγρό	EMIMBF4	EMIMBF4	EMIMBF4	EMIMBF4	EMIMBF4
Θερμοκρασία, °C	140	140	140	142	144
Καθαρότητα αιθανόλης %wt	99.52%	99.52%	99.51%	99.50%	99.51%
Φουρφουράλη (Recycle stream, kg/hr)	13.00	14.56	15.90	16.47	15.88

Νερό (Recycle stream, kg/hr)	21.82	43.24	79.19	104.89	83.78
Απώλεια ιοντικού υγρού, kg	24.38	19.85	16.42	14.76	15.15
Συνολικό θερμικό φορτίο, kW	24962	24932	24901	24903	24975

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 35 αφορούν σε μία θερμοκρασία (140 °C) για λόγους σύγκρισης. Τα αναλυτικά αποτελέσματα για όλο το θερμοκρασιακό εύρος βρίσκονται στο παράρτημα. Κατασκευάζεται το διάγραμμα της συνολικής ενέργειας της διεργασίας συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας του δοχείου εκτόνωσης.



Διάγραμμα 15: Επίδραση πίεσης του δοχείου εκτόνωσης στο συνολικό θερμικό φορτίο της διεργασίας.

Από το Διάγραμμα 15 συμπεραίνεται ότι υπάρχει μια μείωση στις απαιτήσεις ενέργειας, μέχρι την πίεση 0.8 bar. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται είναι πολύ μικρή, συγκεκριμένα μικρότερη των 500 kW (~2%). Η μορφή του διαγράμματος φαίνεται ότι αλλάζει στο σημείο πίεσης 0.8 bar, και οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου προκειμένου η προσομοίωση να πραγματοποιηθεί ομαλά αποφεύγοντας σφάλματα σύγκλισης. Η διαφορά στην θερμοκρασία παρουσιάζεται για πίεση μεγαλύτερη του 0.8 bar και είναι πολύ μικρή όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 35.

Για τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν επιλέχθηκε μια πίεση λειτουργίας ίση με 0.5 bar και θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 140°C. Στην πραγματικότητα η επιλογή των συγκεκριμένων μεταβλητών βασίζεται στα όρια λειτουργίας των συσκευών που υπάρχουν στην βιομηχανία.

2.3.2: Τελικά αποτελέσματα

Έχοντας ολοκληρώσει τις αναλύσεις προκύπτουν τα τελικά αποτελέσματα της προσομοίωσης.

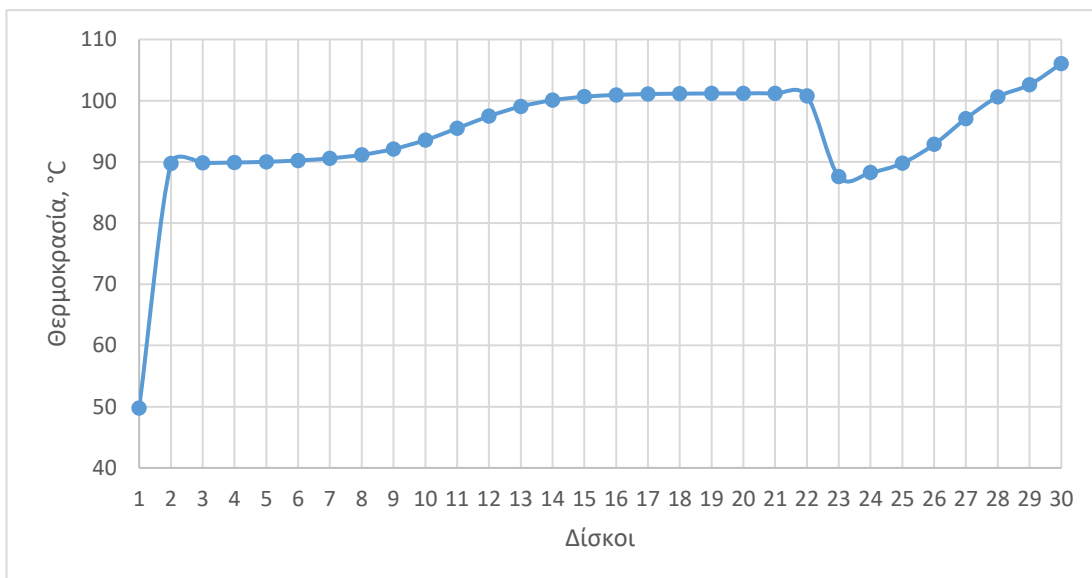
Όσον αφορά την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης:

Πίνακας 36: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.

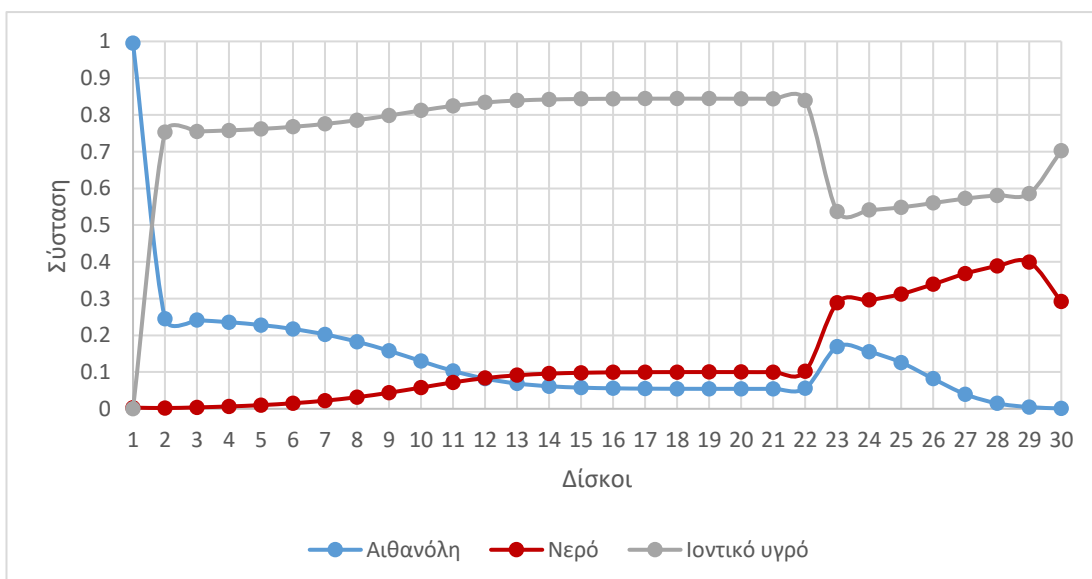
	Ρεύμα: FEED	Ρεύμα: ETH	Ρεύμα: WAT+IL
Θερμοκρασία, °C	75	49.8	106
Πίεση, atm	1	1	1
Παροχή, kg/hr	62327	24583	126875
	Σύσταση Συστατικών, w/w%:		
Στήλη: ED			
Αιθανόλη	39,4	99.5	0.1
Νερό	59,6	0.3	29.2
Φουρφουράλη	0,5	0	0.3
Οξικό Οξύ	0,4	0	0.2
CO ₂	0	0.1	0
[EMIM][BF ₄]	0	0	70.2

Η επιθυμητή τιμή της καθαρότητας της αιθανόλης επιτυγχάνεται χωρίς την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων από φουρφουράλη, οξικό οξύ και ιοντικό υγρό.

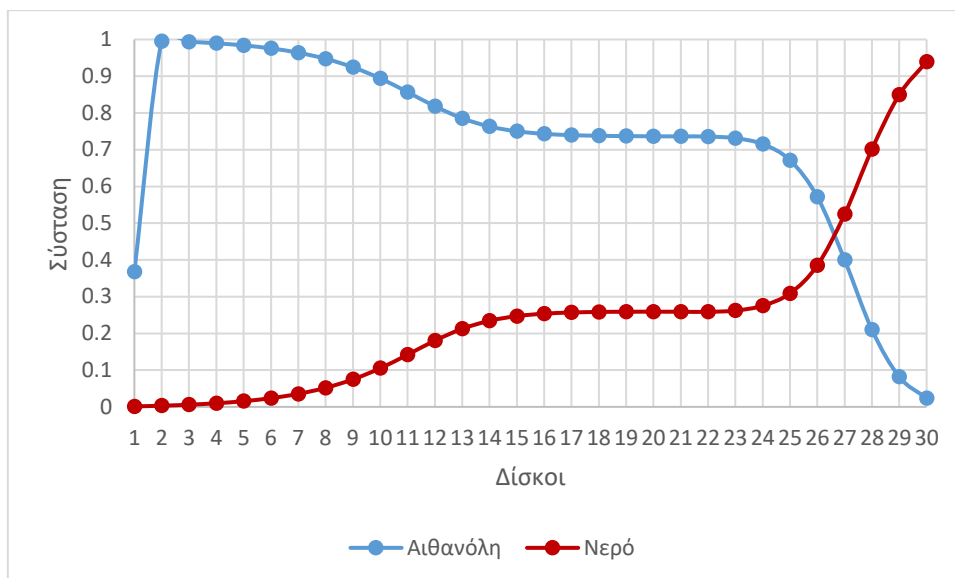
Παρουσιάζονται όπως και τα διαγράμματα που δείχνουν την θερμοκρασία συναρτήσεως των δίσκων καθώς και την σύσταση υγρής και ατμώδους φάση συναρτήσεως των δίσκων.



Διάγραμμα 16: Προφίλ θερμοκρασιών για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].



Διάγραμμα 17: Προφίλ συστάσεων υγρής φάσης για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.



Διάγραμμα 18: Προφίλ συστάσεων ατμώδους φάσης για τα συστατικά στην στήλη εκχλωριστικής απόσταξης.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ένα ευθύγραμμο τμήμα μεταξύ των δίσκων 13-23 τόσο όσον αφορά την θερμοκρασία αλλά και τις συστάσεις υγρής και ατμώδους φάσης. Αυτό ερμηνεύεται με την δυνατότητα μείωσης δίσκων ή την αλλαγή στην τροφοδοσία του μίγματος αιθανόλη-νερό.

Τέλος στο *Διάγραμμα 18*, παρατηρείται ότι η σύσταση της ατμώδους φάσης όπως αιθανόλης πέφτει κατακόρυφα από το 0.995 στο 0.38. Αυτό εξηγείται διότι ο δίσκος 1 και ο δίσκος 30 αντιστοιχούν στον συμπυκνωτήρα και τον αναβραστήρα όπως στήλης. Ειδικότερα στον δίσκο 1 η αιθανόλη συμπυκνώνεται και ένα μέρος της επιστρέφει σαν ανακυκλοφορία και το υπόλοιπο είναι το τελικό προϊόν. Ωστόσο η τιμή θα έπρεπε να ήταν 1 όπως στο *Διάγραμμα 17* αλλά υπάρχει κάποια ποσότητα αέρα και CO₂. Ο αέρας προέρχεται από το ρεύμα ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού, ενώ το CO₂ προέρχεται από το μίγμα όπως τροφοδοσίας της αιθανόλης. Και τα δύο αυτά συστατικά είναι στην ατμώδη φάση. Τέλος στο συγκεκριμένο διάγραμμα δεν έχει οριστεί η καμπύλη του ιοντικού υγρού μιας και η σύσταση της ατμώδους φάσης για το συστατικό αυτό είναι μηδενική.

Το ρεύμα ETH πλέον οδηγείται για αποθήκευση, ενώ το ρεύμα WAT+IL επεξεργάζεται περαιτέρω προκειμένου να διαχωριστεί το ιοντικό υγρό με το νερό και να χρησιμοποιηθεί εκ νέου στην στήλη απόσταξης.

Τα αποτελέσματα των ρευμάτων για το δοχείο flash είναι τα εξής:

Πίνακας 37: : Αποτελέσματα ρευμάτων για το δοχείο flash

	Ρεύμα: STRHX1	Ρεύμα: WAT	Ρεύμα: DIRIL
Θερμοκρασία, °C	140	140	140
Πίεση, atm	0.5	0.5	0.5
Παροχή, kg/hr	126875	35507	91368
Σύσταση Συστατικών, w/w%:			
Αιθανόλη	0.1	0.3	0
Νερό	29.2	98.1	2.5
Φουρφουράλη	0.3	0.8	0
Οξικό Οξύ	0.2	0.7	0
[EMIM][BF ₄]	70.2	0.1	97.5

Το μεγαλύτερο μέρος του νερού απομακρύνεται από το ατμώδες ρεύμα του δοχείου flash και ειδικότερα η ανάκτηση του νερού στο ρεύμα WAT είναι 93,9% κ.β.. Επίσης η μεγαλύτερη ποσότητα της φουρφουράλης και του οξικού οξέος διαχωρίζονται στο εν λόγω ρεύμα.

Το τελευταίο βήμα της προσομοίωσης είναι ο καθαρισμός του ιοντικού υγρού στον μεγαλύτερο δυνατόν βαθμό, για αυτό χρησιμοποιείται μια στήλη απορρόφησης με αέρα (stripping column). Τα αποτελέσματα της στήλης απορρόφησης φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 38: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη απορρόφησης με αέρα, STRIP.

	Ρεύμα: STPUMP	Ρεύμα: WAT+AIR	Ρεύμα: RECYCLE
Θερμοκρασία, °C	140	128.6	112.1
Πίεση, atm	1	1	1
Παροχή, kg/hr	91368	24268	89100
Σύσταση Συστατικών, w/w%:			
Αιθανόλη	0	0	0
Νερό	2.5	9.2	0.01
Φουρφουράλη	0	0.1	0.01
Οξικό Οξύ	0	0.1	0
[EMIM][BF ₄]	97.5	0	99.97
AIR	0	90.6	0.01

Μετά και τον διαχωρισμό από την stripping column το ιοντικό υγρό εξέρχεται με καθαρότητα 99.97% w/w ψύχεται και χρησιμοποιείται εκ νέου στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης. Η ποσότητα του νερού και της φουρφουράλης είναι πολύ μικρή, ενώ η συνολική απώλεια του ιοντικού υγρού είναι

30.7 kg/hr (η συγκεκριμένη τιμή είναι και η παροχή του ρεύματος ILFRESH), τιμή πολύ χαμηλή σε σχέση με την αρχική τροφοδοσία των 89,100 kg/hr.

Τα ενεργειακά κόστη που απαιτούνται για την εκτέλεση της διεργασίας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Ειδικότερα περιλαμβάνει τα θερμικά φορτία του συμπυκνωτήρα και του αναβραστήρα της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης, τους εναλλάκτες HX1 και HX2 καθώς και την ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την αντλία, PUMP1.

Πίνακας 39: Αποτελέσματα ενεργειακών απαιτήσεων για την διεργασία διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη.

<i>Ενέργεια</i>	
<i>Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW</i>	-13155
<i>Ενέργεια αναβραστήρα, kW</i>	15478
<i>Ενέργεια HX1, kW</i>	25184
<i>Ενέργεια HX2, kW</i>	-2518
<i>Ενέργεια αντλίας, kW</i>	3
<i>Συνολική Ενέργεια, kW</i>	24994

Για να γίνει εξοικονόμηση ενέργειας τα ποσά θερμότητας που αποδίδονται στον συμπυκνωτήρα και στον εναλλάκτη HX2, χρησιμοποιούνται για την μείωση της ενέργειας που χρειάζεται ο εναλλάκτης HX1. Ο εναλλάκτης, φαίνεται ότι χρειάζεται ένα πολύ μεγάλο ποσό ενέργειας καθώς έχει να θερμάνει μεγάλες ποσότητες ιοντικού υγρού και νερού από τους 106°C έως 140°C προκειμένου να εισέλθει στο δοχείο flash.

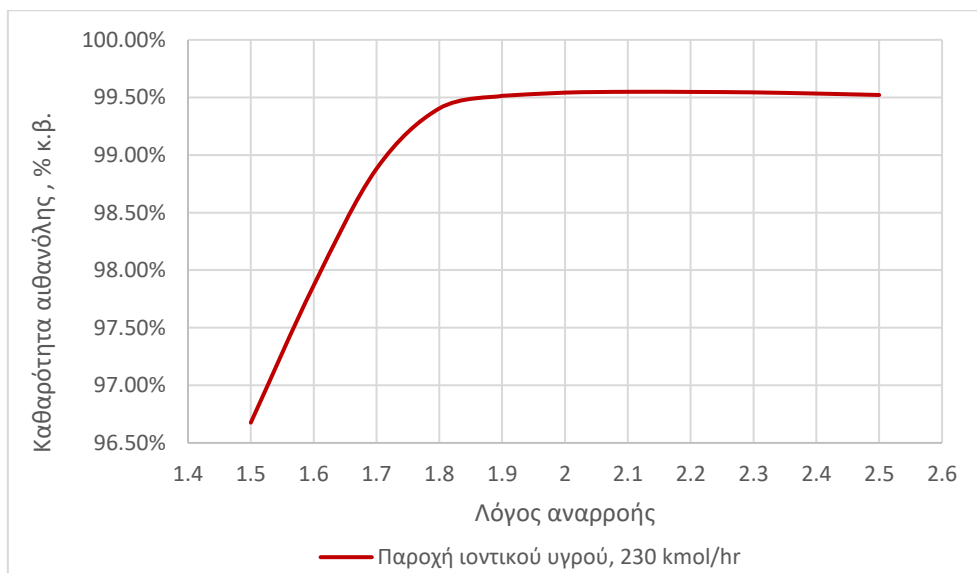
2.4: Αποτελέσματα προσομοίωσης 2-hydroxyethylammonium acetate

2.4.1: Ανάλυση ευαισθησίας

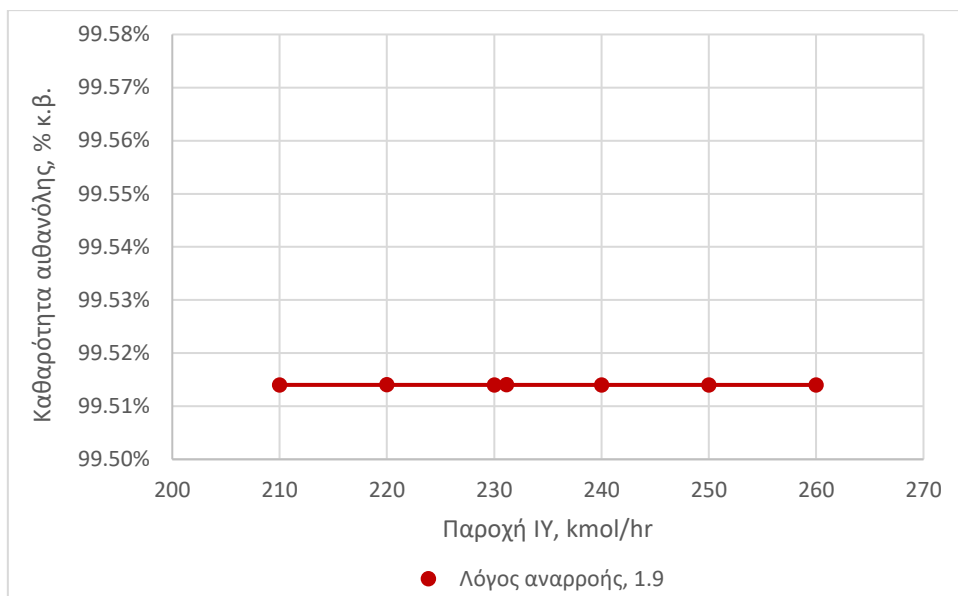
Όπως και στην προσομοίωση με το [EMIM][BF₄] έπρεπε να γίνει ανάλυση ευαισθησίας προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης αλλά και του δοχείου flash.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι παρόμοια. Αρχικά έγινε ανάλυση ευαισθησίας σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος τιμών λόγου αναρροής και παροχής ιοντικού υγρού. Ωστόσο, με βάση τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, η ποσότητα του ιοντικού υγρού 2HEAA που απαιτείται είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με το [EMIM][BF₄], αλλά χρειάζεται μεγαλύτερο λόγο αναρροής.

Ως αρχικό εύρος ορίστηκε το 1.5-2.5 και παροχή ιοντικού υγρού από 210 kmol/hr- 260 kmol/hr. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά σε πίνακα στο παράρτημα.



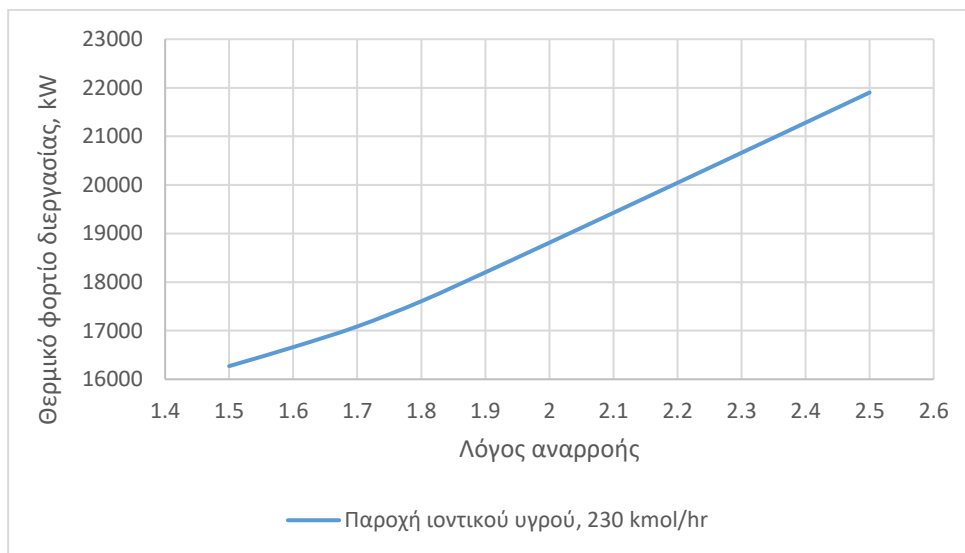
Διάγραμμα 19: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Εξετάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης συναρτήσει του λόγου αναρροής.



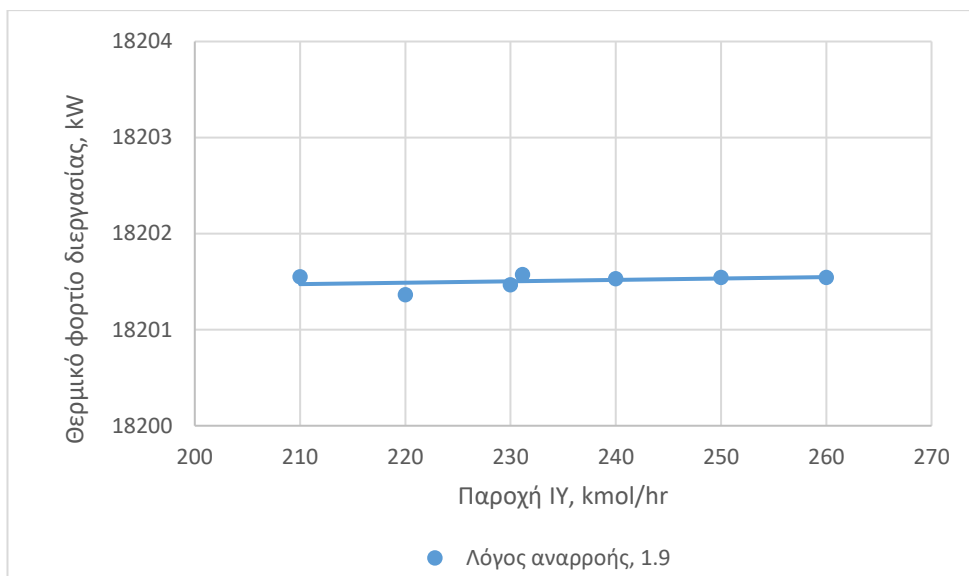
Διάγραμμα 20: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη παροχή ιοντικού υγρού. Εξετάζεται η καθαρότητα της αιθανόλης συναρτήσει της παροχής ΙΥ.

Από τα παραπάνω διαγράμματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι και σε αυτήν την περίπτωση μεγαλύτερο ρόλο στην καθαρότητα της αιθανόλης παίζει ο λόγος αναρροής και όχι τόσο η παροχή σε ιοντικό υγρό. Για λόγους αναρροής μεγαλύτερους του 1.8 φαίνεται η καμπύλη να παίρνει μορφή ευθείας. Κριτήριο για την επιλογή του θα είναι και πάλι το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα.

Η παροχή του 2-HEAA επηρεάζει ελάχιστα έως καθόλου την καθαρότητα της αιθανόλης. Η διαφορά είναι στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο επί τοις εκατό ποσότητας κλάσματος βάρους της αιθανόλης.



Διάγραμμα 21: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερή παροχή ιοντικού υγρού και μεταβαλλόμενο λόγο αναρροής. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο της διεργασίας συναρτήσει λόγου αναρροής.



Διάγραμμα 22: Ανάλυση ευαισθησίας για σταθερό λόγο αναρροής και μεταβαλλόμενη παροχή ιοντικού υγρού. Εξετάζεται το θερμικό φορτίο της διεργασίας συναρτήσει παροχής ιοντικού υγρού.

Από τα Διαγράμματα 21 και 22 εξάγεται το συμπέρασμα ότι το θερμικό φορτίο της διεργασίας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση του λόγου αναρροής, κάτι το οποίο αναμενόταν. Όπως αναφέρθηκε για λόγους αναρροής μεγαλύτερους του 1.8 επιτυγχάνεται η καθαρότητα της αιθανόλης στην κορυφή, και από το Διάγραμμα 21 ο βέλτιστος λόγος αναρροής ισούται με 1.9.

Από το Διάγραμμα 22 παρατηρείται μια μεταβολή στο θερμικό φορτίο της διεργασίας, ωστόσο όπως και στην περίπτωση του [EMIM][BF₄] η παροχή του ιοντικού υγρού επηρεάζει σε πολύ μικρό βαθμό την συγκεκριμένη ποσότητα.

Έχοντας βρει τις καλύτερες συνθήκες λειτουργίας της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης επόμενο βήμα ήταν να βρεθούν η θερμοκρασία και πίεση στην οποία θα γίνεται ο διαχωρισμός στο δοχείο flash.

Μεταβάλλοντας την πίεση και την θερμοκρασία, από εύρος 0.1-1.013 bar για την πίεση και χωρίς σταθερό θερμοκρασιακό εύρος μετρήθηκαν η καθαρότητα της αιθανόλης κατά βάρος, η απώλεια του ιοντικού υγρού στο ρεύμα ανακύκλωσης, οι ποσότητες της φουρφουράλης και του νερού στο ρεύμα ανακύκλωσης και το συνολικό ενεργειακό κόστος της διεργασίας.

Στον Πίνακα 41 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής, όπου μεταβαλλόταν η πίεση. Τα αποτελέσματα αφορούν όπου γινόταν την ίδια θερμοκρασία, και δεν αντιπροσωπεύουν τα βέλτιστα για κάθε πίεση. Αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε ζεύγος τιμών πίεσης και θερμοκρασίας βρίσκονται στους πίνακες του παραρτήματος.

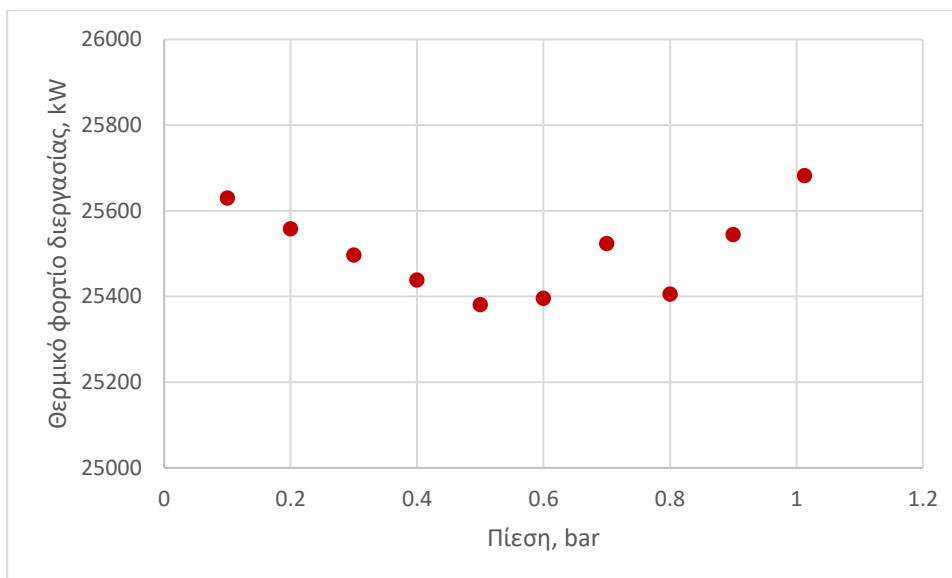
Πίνακας 40: Αποτελέσματα για το δοχείο flash σε θερμοκρασία 150 °C.

Πίεση, bar	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Ιοντικό υγρό	Acetate	Acetate	Acetate	Acetate	Acetate
Θερμοκρασία, °C	150	150	150	150	150
Καθαρότητα αιθανόλης % w/w	99,60%	99,59%	99,50%	99,32%	99,07%
Φουρφουράλη (Recycle stream, kg/hr)	0,25	1,63	3,96	6,78	9,89
Νερό (Recycle stream, kg/hr)	0,44	10,14	54,14	135,82	244,16
Απώλεια ιοντικού υγρού, kg	175,17	82,15	51,26	35,97	26,92
Συνολικό θερμικό φορτίο, kW	25630	25558	25497	25438	25381

Πίνακας 41 (συνέχεια): Αποτελέσματα για το δοχείο flash σε θερμοκρασία 150 °C..

Πίεση, bar	0,6	0,7	0,8	0,9	1,013
Ιοντικό υγρό	Acetate	Acetate	Acetate	Acetate	Acetate
Θερμοκρασία, °C	152	157	160	160	165
Καθαρότητα αιθανόλης % w/w	98,95%	99,06%	99,07%	98,87%	99,04%
Φουρφουράλη (Recycle stream, kg/hr)	11,63	10,73	10,99	13,51	11,84
Νερό (Recycle stream, kg/hr)	301,18	249,00	247,33	337,72	258,79
Απώλεια ιοντικού υγρού, kg	23,62	25,47	25,09	21,22	23,8
Συνολικό θερμικό φορτίο, kW	25396	25523	25405	25544	25682

Παρατηρώντας τις θερμοκρασίες στους Πίνακες 41,42 φαίνεται ότι δεν είναι ίσες με την τιμή των 150 °C. Ο λόγος για αυτό είναι ότι σε πίεση μεγαλύτερη του 0.5 bar οι 150 °C οδηγούσαν σε πρόβλημα σύγκλισης στην προσομοίωση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας. Για το εύρος 0.1-1.013 bar δεν υπάρχει κάποια τιμή της θερμοκρασίας που να είναι ίδια, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ωστόσο με βάση τα παραπάνω κατασκευάζεται το Διάγραμμα 23 για να φανεί το πώς επηρεάζουν οι μεταβλητές της πίεσης και της θερμοκρασίας στο δοχείο flash τις απαιτήσεις σε ενέργεια της διεργασίας.



Διάγραμμα 23: Επίδραση της πίεσης του δοχείου εκτόνωσης στο θερμικό φορτίο της διεργασίας.

Από το Διάγραμμα 23, φαίνεται ότι η επίδραση της πίεσης, καθώς και η συνεπαγόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας σε ορισμένες περιπτώσεις, στο δοχείο flash δεν επηρεάζει το θερμικό φορτίο της διεργασίας το οποίο μεταβάλλεται στη ακραία περίπτωση λιγότερο από 1.5 %

Όπως ήταν αναμενόμενο στο σημείο όπου αυξήθηκε η θερμοκρασία λειτουργίας του δοχείου flash, δηλαδή για πίεση 0.6 bar και πάνω προκύπτει αύξηση στις απαιτήσεις ενέργειας. Οι αυξομειώσεις στο τμήμα από 0.7-1.013 έχουν να κάνουν με τη μεταβολή της σύστασης του προϊόντος πυθμένα του δοχείου flash και ειδικότερα αυξομειώσεις στην περιεκτικότητα σε νερό. Δεδομένου ότι το προϊόν πυθμένα του δοχείου flash αποτελεί το ρεύμα ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού στην αποστακτική στήλη, οι μεταβολές αυτές στη σύσταση οδηγούν σε διαφορετικές απαιτήσεις ενέργειας στον αναβραστήρα της στήλης της εκχυλιστικής απόσταξης. Ολοκληρώνοντας τις παραπάνω αναλύσεις οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέχθηκαν φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 41: Βέλτιστες μεταβλητές λειτουργίας που ορίστηκαν στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης και στο δοχείο flash.

Μπλοκ	ED	Flash
Λόγος αναρροής	1.9	
Παροχή ιοντικού υγρού, kg/hr	28,000	
Θερμοκρασία, °C		160
Πίεση, bar		0.5

2.4.2: Τελικά αποτελέσματα

Εφόσον έχουν βρεθεί οι συνθήκες λειτουργίας για τα μπλοκ που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ενέργεια και την καθαρότητα της αιθανόλης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ρευμάτων για κάθε μπλοκ της προσομοίωσης.

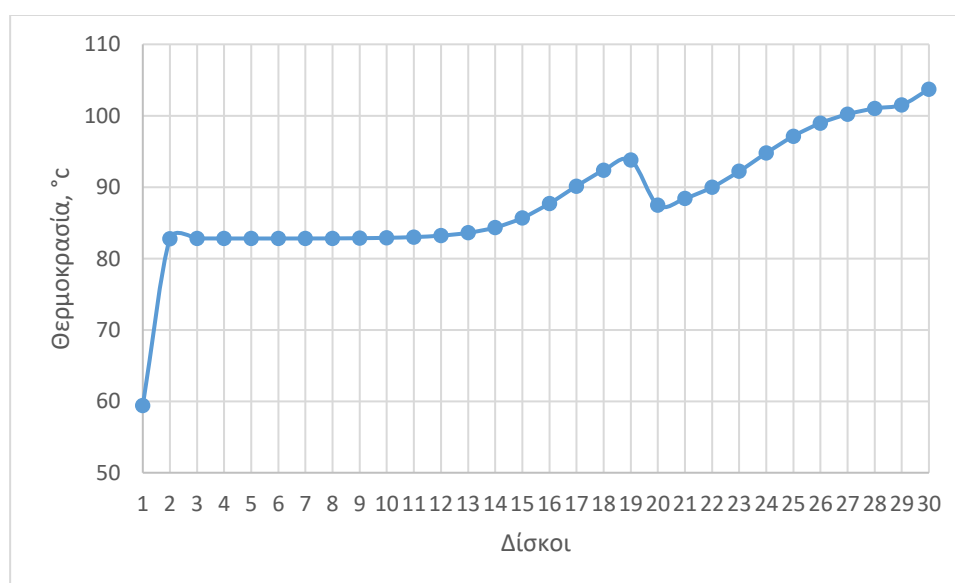
Τα αποτελέσματα για την στήλη της εκχυλιστικής απόσταξης είναι:

Πίνακας 42: Αποτελέσματα ρευμάτων της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης

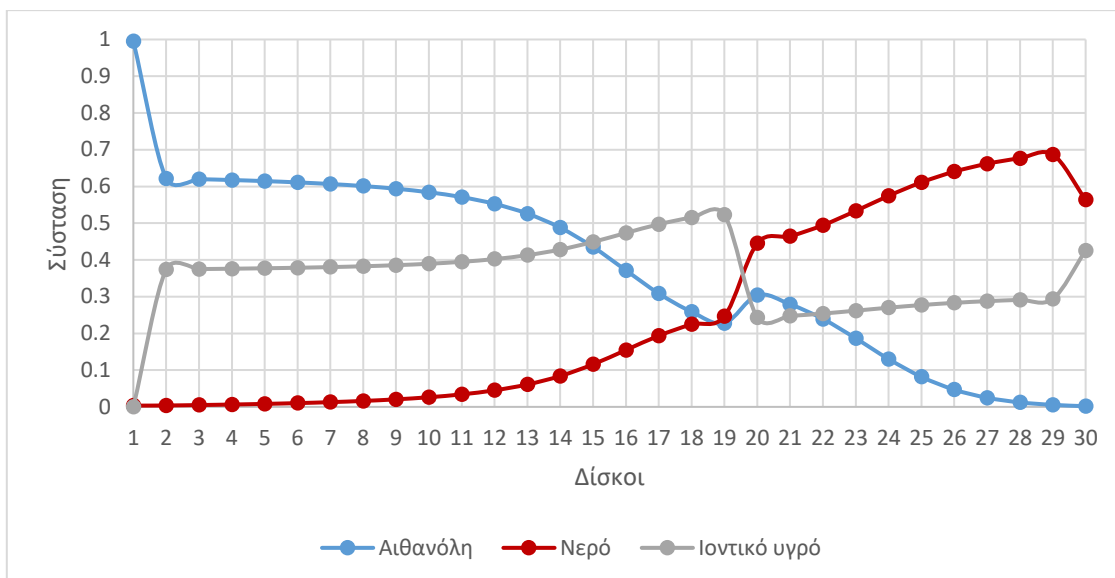
	Ρεύμα: FEED	Ρεύμα: ETH	Ρεύμα: WAT+IL
Θερμοκρασία, °C	75	59.4	103.7
Πίεση, atm	1	1	1
Παροχή, kg/hr	62327	24583	65802
Σύσταση Συστατικών, w/w%:			
Στήλη: ED			
Αιθανόλη	39,4	99.5	0.2
Νερό	59,6	0.3	56.4
Φουρφουράλη	0,5	0	0.5
Οξικό Οξύ	0,4	0	0.4
CO ₂	0	0.1	0
2-HEAA	0	0	42.6

Η αιθανόλη στην κορυφή έχει την επιθυμητή καθαρότητα, ενώ δεν περιέχει αξιοσημείωτες ποσότητες άλλων ουσιών, εκτός του νερού.

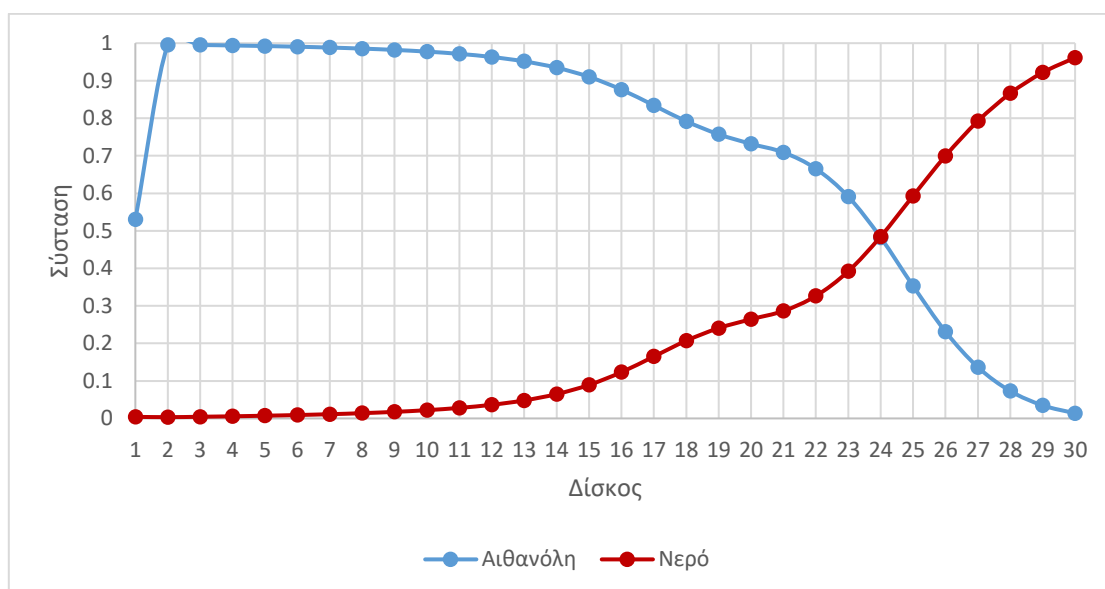
Παρουσιάζονται και τα διαγράμματα των προφίλ της θερμοκρασίας και της σύστασης, υγρής και ατμάδους φάσης συναρτήσει των δίσκων της στήλης.



Διάγραμμα 24: Προφίλ θερμοκρασιών για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.



Διάγραμμα 25: Προφίλ συστάσεων υγρής φάσης στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, με το ιοντικό υγρό 2-HEAA.



Διάγραμμα 26: Προφίλ συστάσεων ατμώδους φάσης για τα συστατικά στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης, με το ιοντικό υγρό 2-HEAA.

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι δεν υπάρχει τόσο μεγάλο ευθύγραμμο τμήμα τόσο στο προφίλ των θερμοκρασιών όσο και στο προφίλ των συστάσεων, όπως παρατηρήθηκε στα αντίστοιχα διαγράμματα όπου χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

Η δεύτερη παρατήρηση έχει να κάνει με το διάγραμμα 21, το προφίλ της σύστασης στην ατμώδη φάση, όπου η σύσταση της αιθανόλης στον δίσκο 2 είναι 0.995 και στον δίσκο είναι λίγο παραπάνω από 0.5. Αυτό οφείλεται στο ότι ο δίσκος 1 είναι ο συμπυκνωτήρας και ότι στο ρεύμα της αιθανόλης εξέρχεται η ποσότητα του CO₂ καθώς και η ποσότητα του αέρα που είχε διέλθει από το ρεύμα ανακύκλωσης του ιοντικού υγρού, τα οποία είναι στην ατμώδη κατάσταση για την δεδομένη θερμοκρασία.

Το ρεύμα ETHANOL, περιέχει την καθαρή αιθανόλη και οδηγείται για αποθήκευση, ενώ το προϊόν πυθμένα της στήλης οδηγείται για διαχωρισμό, προκειμένου να καθαριστεί το ιοντικό υγρό και να επαναχρησιμοποιηθεί.

Το ρεύμα WAT+IL διέρχεται από έναν εναλλάκτη (HX1), στον οποίο θερμαίνεται στους 160°C και μειώνεται η πίεσή του στο 0.5 bar και εισέρχεται στο δοχείο flash. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 43: Αποτελέσματα ρευμάτων δοχείου flash.

		Ρεύμα: STRHX1	Ρεύμα: WAT	Ρεύμα: STRFLASH
Δοχείο Flash	Θερμοκρασία, °C	160	160	160
	Πίεση, atm	0.5	0.5	0.5
	Παροχή, kg/hr	65802	36851.8	28949.7
	Σύσταση Συστατικών, w/w%:			
	Αιθανόλη	0.2	0.3	0
	Νερό	56.4	98	3.4
	Φουρφουράλη	0.5	0.8	0.1
	Οξικό Οξύ	0.4	0.7	0
	CO ₂	0	0	0
2-HEAA	42.6	0.1	96.6	

Η ανάκτηση του νερού στο ρεύμα WAT είναι 97.4%. Εκτός από το νερό φεύγουν και σε μεγάλο ποσοστό η φουρφουράλη και το οξικό οξύ αλλά και ένα μικρό ποσό ιοντικού υγρού.

Το ρεύμα του πυθμένα του flash, το οποίο είναι σε υγρή κατάσταση διέρχεται από μια αντλία για να αυξηθεί η πίεσή του πάλι στο 1.013 bar και εισέρχεται στην στήλη απορρόφησης με αέρα (stripping column) για πλήρη καθαρισμό και ανακύκλωση του ιοντικού υγρού.

Τα αποτελέσματα είναι τα εξής:

Πίνακας 44: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη απορρόφησης με αέρα, STRIP.

	Ρεύμα: STRPUMP	Ρεύμα: WAT+AIR	Ρεύμα: RECYCLE
Θερμοκρασία, °C	160	130.6	160
Πίεση, atm	1	1	1
Παροχή, kg/hr	28949.7	18938.8	28949.7
Σύσταση Συστατικών, w/w%:			
Αιθανόλη	0	0	0
Νερό	3.4	4.9	0.17
Φουρφουράλη	0.1	0.1	0.01
Οξικό Οξύ	0	0	0
CO ₂	0	0	0
2-HEAA	96.6	0	99.79
AIR	0	95	0.02

Η ανάκτηση του ιοντικού υγρού είναι 99.8% και η καθαρότητα του κατά βάρος 99.8%. Η απώλεια του ιοντικού υγρού είναι 46.6 kg/hr, το οποίο είναι και η παροχή του ρεύματος ILFRESH.

Το ενεργειακό κόστος της προσομοίωσης εμφανίζεται παρακάτω:

Πίνακας 45: Ενεργειακές απαιτήσεις διεργασίας διαχωρισμού με εκχυλιστική απόσταξη και χρήση του ιοντικού υγρού, 2-hydroxyethylammonium acetate.

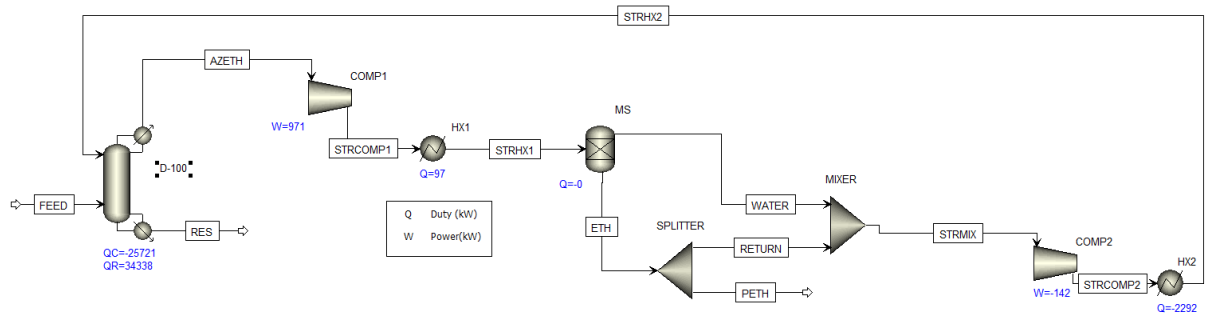
<i>Μπλοκ προσομοίωσης</i>	
<i>Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW</i>	-18196
<i>Ενέργεια αναβραστήρα, kW</i>	18201
<i>Ενέργεια HX1, kW</i>	25688
<i>Ενέργεια HX2, kW</i>	20
<i>Ενέργεια αντλίας, kW</i>	3
<i>Συνολική Ενέργεια, kW</i>	25717

Και σε αυτή την προσομοίωση φαίνεται ότι το μεγαλύτερο ποσό ενέργειας απαιτείται στον εναλλάκτη HX1 που θερμαίνει το ρεύμα εισόδου στο δοχείο flash, και περιέχει μεγάλες ποσότητες νερού και ιοντικού υγρού. Σε αυτή την προσομοίωση ο εναλλάκτης HX2 χρειάζεται 20 kW ενέργειας σε σχέση με τον αντίστοιχο εναλλάκτη της προσομοίωσης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

2.5: Αποτελέσματα προσομοίωσης μοριακών κοσκίνων

Η προσομοίωση με τα μοριακά κόσκινα όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν αντιπροσωπεύει την πραγματικότητα της διεργασίας διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα, λόγω του προβλήματος που δημιουργείται από την ύπαρξη των μοριακών κοσκίνων.

Η προσομοίωση προσπάθησε να βασιστεί κυρίως στο ενεργειακό κομμάτι της διεργασίας, καθώς εκεί εμφανίζονται οι μεγαλύτερες ανάγκες. Το διάγραμμα ροής της διεργασίας όπως φάνηκε και στην περιγραφή της, φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής προσομοίωσης με μοριακά κόσκινα.

Η πρώτη στήλη είναι μια στήλη απόσταξης, όπου το ρεύμα κορυφής περιέχει αιθανόλη κοντά στο αζεότροπο σημείο και είναι στην ατμώδη φάση. Ειδικότερα τα αποτελέσματα της στήλης αυτής είναι:

Το ρεύμα FEED εισέρχεται στην στήλη απόσταξης D-100 στον 24° δίσκο ενώ, το ρεύμα STRHX2, εισέρχεται την στήλη στον 12° δίσκο (η αριθμηση είναι από πάνω προς τα κάτω). Τα αποτελέσματα των ρευμάτων φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 46: Αποτελέσματα ρευμάτων στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης, D-100.

	Ρεύμα: FEED	Ρεύμα: STRHX2	Ρεύμα: AZETH	Ρεύμα: RES
Θερμοκρασία, °C	78	78	78.17	99.16
Πίεση, atm	1	1	1	1
Παροχή, kg/hr	62327	6302.4	30800	37829.4
Στήλη: D-100	Σύσταση Συστατικών, w/w%:			
Αιθανόλη	39,4	70.54	93.57	0.55
Νερό	59,6	29.38	6.31	97.92
Φουρφουράλη	0,5	0	0	0.85
Οξικό Οξύ	0,4	0	0	0.68
CO ₂	0.05	0.08	0.11	0

Όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα στον παραπάνω πίνακα, η μεγαλύτερη ποσότητα της αιθανόλης βρίσκεται στο ρεύμα AZETH. Ειδικότερα η ποσότητα της αιθανόλης που ανακτάται στο συγκεκριμένο ρεύμα είναι 99,3%. Στον υπολογισμό αυτό συμπεριλαμβάνεται και η αιθανόλη που προστίθεται από το ρεύμα STRX2.

Όπως περιεγράφηκε στην διεργασία των μοριακών κόσκινων, η διεργασία βασίζεται στην αλλαγή πίεσης. Συνήθως η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε πιέσεις μεταξύ 2-4 atm και θερμοκρασίες άνω των 100°C. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η πίεση ορίζεται στις 3 atm και η θερμοκρασία στους 150 °C. Τα αποτελέσματα των ρευμάτων παραλείπονται, καθώς δεν υπάρχει κάποια άλλη μεταβολή, εκτός των προαναφερθέντων στην πίεση και την θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα που εμφανίζουν ενδιαφέρον αφορούν το ενεργειακό κομμάτι των μπλοκ COMP1 και HX1, τα οποία παρουσιάζονται στο τέλος.

Έχοντας αυξήσει την θερμοκρασία και την πίεση στο ρεύμα κορυφής της στήλης απόσταξης γίνεται ο διαχωρισμός μεταξύ της αιθανόλης και του νερού, με τον σκοπό απόκτησης αιθανόλης καθαρότητας 99.5% w/w. Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται στο μπλοκ MS και τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 47: Αποτελέσματα ρευμάτων για την στήλη με τα μοριακά κόσκινα, MS.

		Ρεύμα: STRHX1	Ρεύμα: ETH	Ρεύμα: WATER
Στήλη: MS	Θερμοκρασία, °C	150	150	150
	Πίεση, atm	3	3	3
	Παροχή, kg/hr	30800	28820.95	1979
	Αιθανόλη	93.57	99.5	7.28
	Νερό	6.32	0.38	92.72
	Φουρφουράλη	0	0	0
	Οξικό Οξύ	0	0	0
	CO ₂	0.11	0.12	0

Η αιθανόλη στο ρεύμα ETH έχει την ζητούμενη σύσταση και η ανάκτησή της συμπίπτει με την καθαρότητα. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν χάνεται μεγάλο μέρος της αιθανόλης στο ρεύμα του νερού.

Εν συνεχεία, ο διαχωρισμός με μοριακά κόσκινα χρειάζεται ένα ποσοστό της καθαρής αιθανόλης να επιστρέψει στη διεργασία, προκειμένου να γίνει ο καθαρισμός των κόσκινων στην στήλη εκρόφησης. Δεδομένου όμως ότι δεν μπορεί να προσομοιωθεί η συγκεκριμένη στήλη, επιλέγεται το ποσοστό της αιθανόλης που χρειάζεται να επιστρέψει και αναμιγνύεται με το ρεύμα του νερού, που θεωρητικά εκροφάται από τα μοριακά κόσκινα. Το ποσό αυτό λαμβάνεται ίσο με 15% της παροχής του ρεύματος ETH και είναι 4323.14 kg/hr. Η ποσότητα αυτή αναμιγνύεται με το ρεύμα WATER σε ένα

μίκτη, διέρχεται διαμέσου ενός μπλοκ εναλλαγής πίεσης, COMP2, προκειμένου να επανέλθει η πίεση στην 1 atm και ενός εναλλάκτη θερμότητας για να μειωθεί η θερμοκρασία του στους 78°C, ώστε να εισέλθει στην στήλη απόσταξης D-100. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτό είναι η μεγάλη ποσότητα της αιθανόλης που χρησιμοποιείται για την εκρόφιση και είναι αναγκαίο ο καθαρισμός της για την διατήρηση της παραγόμενης αιθανόλης σε υψηλές τιμές. Βέβαια, στη θεωρητική περιγραφή της διεργασίας αυτής αναφέρθηκε ότι η ανακύκλωση αυτού του μέρους της αιθανόλης κοστίζει σημαντικά, ωστόσο το κόστος της διεργασίας θα ήταν πολύ μεγαλύτερο αν δεν γινόταν εκμετάλλευση αυτής της ποσότητας.

Οι αναλυτικοί πίνακες όλων των ρευμάτων βρίσκονται στο παράρτημα.

Τέλος παρακάτω παρατίθενται τα ενεργειακά κόστη της διεργασίας:

Πίνακας 48: Απαιτήσεις ενέργειας για την διεργασία διαχωρισμού μίγματος αιθανόλη-νερό με μοριακά κόσκινα.

<i>Μπλοκ προσομοίωσης</i>	
<i>Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW</i>	-25721
<i>Ενέργεια αναβραστήρα, kW</i>	34338
<i>Ενέργεια HX1, kW</i>	97
<i>Ενέργεια HX2, kW</i>	-2292
<i>Συνολική Ενέργεια, kW</i>	32143
<i>Ενέργεια COMP1</i>	971
<i>Ενέργεια COMP2</i>	-142
<i>Συνολική Ενέργεια, kW (COMP)</i>	829

Όπως φαίνεται παραπάνω η ενέργεια που απαιτείται είναι 32143 kW, η οποία είναι κυρίως η θερμότητα που χρειάζεται και μπορεί να ληφθεί μέσω βοηθητικών παροχών ατμού. Στη συνολική θερμική ενέργεια δεν λαμβάνεται υπόψη η θερμότητα που δίνεται από τον συμπυκνωτήρα, καθώς δεν γινόταν να χρησιμοποιηθεί στον αναβραστήρα. Ωστόσο σε μια ολοκληρωμένη διεργασία η ενέργεια αυτή θα μπορούσε να αξιοποιηθεί, βελτιώνοντας το ενεργειακό κόστος της. Η ενέργεια των μπλοκ COMP είναι ηλεκτρική, για αυτό και δεν συμπεριλαμβάνεται στο άθροισμα της συνολικής ενέργειας και η ανάγκη σε αυτή την μορφή ενέργειας για την εκτέλεση της διεργασίας είναι 829 kW.

2.6: Σύγκριση προσομοιώσεων με ιοντικά υγρά

Για τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με τα δύο ιοντικά υγρά έγινε προσπάθεια να βασιστούν στην ίδια βάση, χρησιμοποιώντας όσο το δυνατόν γίνεται ίδιες στήλες και ίδιες συνθήκες λειτουργίας, για να είναι άμεση η σύγκριση.

Στο κομμάτι αυτό της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκριτικά για κάθε προσομοίωση και τονίζονται οι διαφορές.

Η στήλη για την εκχυλιστική απόσταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι σχεδόν ίδια. Οι διαφορές είναι στην είσοδο των ρευμάτων τροφοδοσίας και στον λόγο αναρροής για την λειτουργία της στήλης. Μεγάλη διαφορά όμως εμφανίζεται και στην παροχή του ιοντικού υγρού στην είσοδο της στήλης, η οποία φαίνεται ως εξής:

Πίνακας 49: Σύγκριση μαζικών και μοριακών παροχών των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις.

	[EMIM][BF ₄]	2-HEAA
Παροχή, kg/hr	89,100	28,000
Παροχή, kmol/hr	451	234

Από τον συγκεκριμένο πίνακα παρατηρείται ότι χρειάζεται 69% περισσότερο ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄], με βάση την μάζα για να προκύψει αιθανόλη καθαρότητας 99.5%. Ωστόσο η χρήση του ιοντικού υγρού δεν μπορεί να είναι το μοναδικό κριτήριο για την αξιολόγηση της διεργασίας και για τον λόγο αυτό αναλύονται παρακάτω και τα υπόλοιπα μπλοκ που χρησιμοποιούνται.

Συγκεκριμένα οι διαφορές στην στήλη ED για τις προσομοιώσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν τα ιοντικά υγρά [EMIM][BF₄] και 2-hydroxyethylammonium acetate φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 50: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις στήλες εκχυλιστικής απόσταξης για τα δύο ιοντικά υγρά.

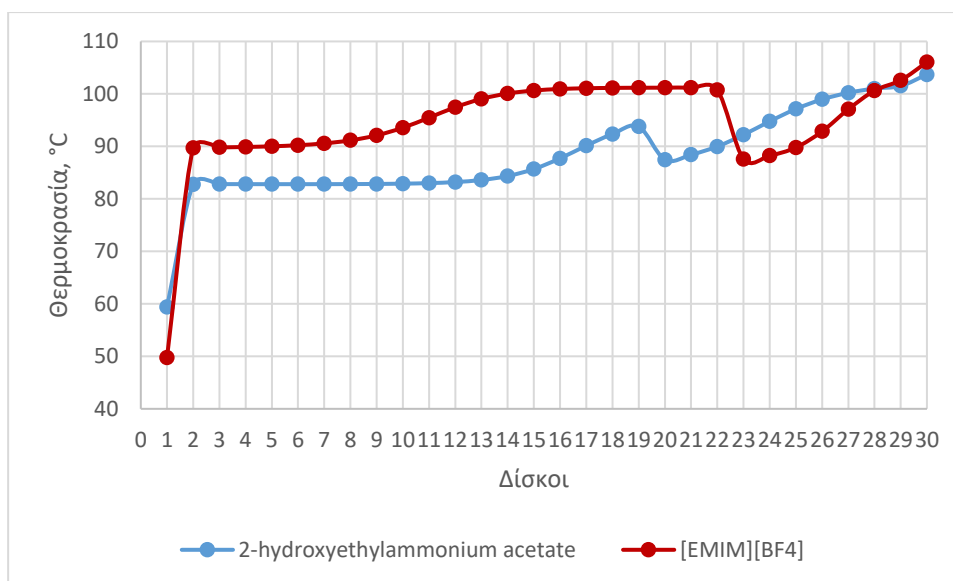
	[EMIM][BF ₄]	2-HEAA
Αριθμός Δίσκων	30	30
Είσοδος ρεύματος FEED	23	20
Είσοδος ρεύματος: IL	2	2
Λόγος αναρροής	1.01	1.9
Ποσότητα αιθανόλης (κορυφή), kg/hr	24464.9	24463.5
Θερμοκρασία πυθμένα, °C	106	104
Θερμοκρασία κορυφής, °C	49.8	59.4
Θερμικό φορτίο αναβραστήρα, kW	15478	18201
Θερμικό φορτίο συμπυκνωτήρα, kW	-13155	-18196

Στήλη: ED

Και οι δύο παραπάνω στήλες έχουν ως ρεύμα κορυφής την αιθανόλη με καθαρότητα 99.5%. Οι ποσότητες σε αιθανόλη στο ρεύμα κορυφής εμφανίζουν πάρα πολύ μικρή διαφορά.

Ο λόγος αναρροής της στήλης όπου χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate είναι σχεδόν διπλάσιος, και αυτό δικαιολογείται από το διάγραμμα σχετικών πτητικοτήτων που παρουσιάστηκε παραπάνω. Ως αποτέλεσμα του αυξημένου λόγου αναρροής είναι η αύξηση του θερμικού φορτίου του αναβραστήρα.

Όσον αφορά τις θερμοκρασίες που λειτουργεί ο κάθε δίσκος της στήλης, κατασκευάζεται το παρακάτω διάγραμμα που εμφανίζονται οι θερμοκρασίες ανά δίσκο για κάθε προσομοίωση:



Διάγραμμα 27: Σύγκριση θερμοκρασιών ανά δίσκο για κάθε στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.

Παρατηρείται ότι για το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] η θερμοκρασία στους δίσκους είναι μεγαλύτερη σχεδόν κατά 10 βαθμούς, ωστόσο οι διαφορές στις θερμοκρασίες εξόδου είναι πολύ μικρές.

Το επόμενο κομμάτι που εξετάζεται και τίθεται υπό σύγκριση είναι ο εναλλάκτης θερμότητας και το δοχείο flash που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό του μεγαλύτερου μέρους της ποσότητας του νερού, από το ρεύμα πυθμένα της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά τον εναλλάκτη θερμότητας είναι:

Πίνακας 51: Σύγκριση ενεργειακών απαιτήσεων του εναλλάκτη HX1 για κάθε προσομοίωση.

	[EMIM][BF ₄]	2-HEAA
HX1		
Θερμοκρασία, °C	140	160
Πίεση, atm	0.5	0.5
Θερμικό φορτίο, kW	25184.2	25688

Παρατηρείται ότι το ενεργειακό φορτίο είναι ίδιο και για τα δύο ιοντικά υγρά, παρά την αύξηση κατά 20°C στην θερμοκρασία του ιοντικού υγρού 2-hydroxyethylammonium acetate. Αυτό δικαιολογείται από την μειωμένη ποσότητα του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού σε σχέση με το [EMIM][BF₄].

Οι σημαντικότερες τιμές που ελέγχονται εδώ είναι η ποσότητα του νερού που φεύγει στην ατμώδη φάση από το δοχείο flash, η απώλεια του ιοντικού υγρού καθώς και οι ανακτήσεις της φουρφουράλης και του οξικού οξέος στο ρεύμα της ατμώδης φάσης στην κορυφή του δοχείου flash.

Πίνακας 52: Σύγκριση αποτελεσμάτων δοχείου flash για κάθε προσομοίωση.

	[EMIM][BF ₄]	2-HEAA
Θερμοκρασία, °C	140	160
Πίεση, atm	0.5	0.5
Flash Ποσότητα νερού (κορυφή), kg/hr	34823.47	36127.73
Flash Ανάκτηση νερού, (κορυφή)	93.9%	97.3%
Flash Απώλεια ιοντικού υγρού, kg/hr	26.54	44.52
Flash Ανάκτηση ιοντικού υγρού, (πυθμένας)	99.97%	99.84%
Flash Ανάκτηση φουρφουράλης (κορυφή)	88.75%	94.5%
Flash Ανάκτηση οξικού οξέος (κορυφή)	94.8%	98.1%

Είναι φανερό ότι στην προσομοίωση με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate οι τιμές για τα συστατικά που φεύγουν στην ατμώδη φάση είναι καλύτερες σε σχέση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄], κυρίως λόγω της μεγαλύτερης θερμοκρασίας λειτουργίας flash. Βέβαια η τιμή αυτή της θερμοκρασίας έχει ως αρνητικό και την μεγαλύτερη απώλεια ιοντικού υγρού.

Τέλος εξετάζεται το κομμάτι της αντλίας και της στήλης απορρόφησης με αέρα (STRIP).

Σκοπός της αντλίας είναι να επαναφέρει την πίεση στην 1 atm, ενώ της στήλης απορρόφησης τον πλήρη καθαρισμό του ιοντικού υγρού από το νερό και τις υπολειπόμενες ενώσεις. Η στήλη απορρόφησης που χρησιμοποιείται και στις δύο προσομοιώσεις είναι η ίδια σχεδιαστικά και μόνη διαφορά υπάρχει στην παροχή του αέρα που χρησιμοποιείται. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 53: Σύγκριση αποτελεσμάτων για την στήλη απορρόφησης με αέρα για κάθε προσομοίωση.

		[EMIM][BF ₄]	2-HEAA
STRIP	Θερμοκρασία εξόδου ρεύμα RECYCLE, °C	112.1	73.3
	Πίεση, atm	1	1
	Ποσότητα αέρα, kg/hr	22,000	18,000
	Ανάκτηση ιοντικού υγρού κ.β., (πυθμένας)	99.96%	99.83%
	Καθαρότητα ιοντικού υγρού, mol%	99.8	98.8
	Ποσότητα νερού στο ρεύμα RECYCLE, kg/hr	10.13	47.11
	Ποσότητα αέρα στο ρεύμα RECYCLE	9.64	6.17
	Ποσότητα φουρφουράλης στο ρεύμα RECYCLE, kg/hr	11.21	4.2
	Ποσότητα οξικού οξέος στο ρεύμα RECYCLE, kg/hr	0	0

Για το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate παρατηρείται ότι υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα νερού στο ρεύμα ανακύκλωσης και μεγαλύτερη συνολική απώλεια ιοντικού υγρού στη συνολική διεργασία. Μεγάλη διαφορά εμφανίζεται και στις θερμοκρασίες εξόδου του ρεύματος RECYCLE. Σημειώνεται ότι ο αέρας που εισέρχεται είναι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ίση με 25 °C. Η διαφορά αυτή έχει να κάνει με την διαφορά στο cp των δύο ιοντικών υγρών καθώς και στην ποσότητα των δύο ιοντικών υγρών, καθώς όπως έχει αναφερθεί, το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] είναι κατά 3.2 φορές περισσότερο σε μαζική παροχή. Τέλος η χρήση περισσότερου αέρα στην προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] δικαιολογείται και αυτή από την διαφορά στην ποσότητα των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται στην εκάστοτε προσομοίωση.

Τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις ενεργειακές απαιτήσεις. Όπως έχει φανεί και από τα διαγράμματα ροής η ενέργεια που προσφέρεται από τον συμπυκνωτήρα στην στήλη εκχυλιστικής απόσταξης χρησιμοποιείται στον εναλλάκτη HX1, προκειμένου να μειωθεί η συνολική απαίτηση σε ενέργεια. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται συγκριτικά οι ενέργειες για κάθε μπλοκ των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν:

Πίνακας 54: Σύγκριση απαιτήσεων σε ενέργεια για τις προσομοιώσεις όπου χρησιμοποιούνται τα ιοντικά υγρά.

	[EMIM][BF ₄]	2-HEAA	
Ενέργεια διεργασίας	Ενέργεια αναβραστήρα, kW	15,478	18,201
	Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW	-13,154	-18,196
	Ενέργεια HX1, kW	25,184	25,688
	Ενέργεια, HX2, kW	-2518	-20
	Ενέργεια PUMP1 (ηλεκτρική) ,kW	3,2	0.8
	Συνολική Ενέργεια, kW	24990	25673

Παρ' όλο που παρατηρείται μια διαφορά στις ενεργειακές απαιτήσεις των στηλών εκχυλιστικής απόσταξης μεταξύ των δύο ιοντικών υγρών, φαίνεται τελικά ότι οι δύο διεργασίες συνολικά είναι ενεργειακά ισοδύναμες.

Έχοντας τα παραπάνω δεδομένα, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ακριβές συμπέρασμα, λόγω και των παραδοχών που έχουν πραγματοποιηθεί, ωστόσο το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate φαίνεται να υπερέχει έναντι του [EMIM][BF₄], λόγω της μειωμένης ποσότητας του ιοντικού υγρού που απαιτείται για την πραγματοποίηση της διεργασίας.

2.7: Σύγκριση με μοριακά κόσκινα

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν εκτός από το να εξεταστεί το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate στην διεργασία του διαχωρισμού αιθανόλης από νερό με εκχυλιστική απόσταξη και η σύγκρισή του με μια μέθοδο που εφαρμόζεται στην πραγματικότητα και να φανούν τυχόν διαφορές, σχετικά με το κόστος και την ενέργεια της διεργασίας.

Δεδομένου ότι χρησιμοποιείται διαφορετικός εξοπλισμός στον διαχωρισμό και ότι το αποτέλεσμα στην αιθανόλη είναι το ίδιο, εξετάζεται το ενεργειακό κομμάτι κάθε διεργασίας για την αξιολόγησή τους.

Πίνακας 55: Σύγκριση απαιτήσεων ενέργειας για τις προσομοιώσεις με μοριακά κόσκινα και με την εκχυλιστική απόσταξη για κάθε ιοντικό υγρό.

<i>Molecular Sieves</i>		<i>Εκχυλιστική Απόσταξη</i>	<i>[EMIM][BF₄]</i>	<i>2-HEAA</i>
<i>Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW</i>	-25721	<i>Ενέργεια αναβραστήρα, kW</i>	15,478	18,201
<i>Ενέργεια αναβραστήρα, kW</i>	34338	<i>Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW</i>	-13,154	-18,196
<i>Ενέργεια HX1, kW</i>	97	<i>Ενέργεια HX1, kW</i>	25,184	25,688
<i>Ενέργεια HX2, kW</i>	-2292	<i>Ενέργεια, HX2, kW</i>	-2518	-20
<i>Συνολική Ενέργεια, kW</i>	32143	<i>Ενέργεια PUMPI(Συνολική ηλεκτρική ενέργεια) ,kW</i>	3,2	0.8
<i>Ενέργεια COMP1</i>	971	<i>Συνολική Ενέργεια, kW</i>	24990	25673
<i>Ενέργεια COMP2</i>	-142			
<i>Συνολική ηλεκτρική ενέργεια, kW (COMP)</i>	829			

Οι δύο διεργασίες της εκχυλιστικής απόσταξης είναι ισοδύναμες ενεργειακά όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Σε σχέση με την διεργασία διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα φαίνεται να υπάρχει μια διαφορά 22% με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] και 20% με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate, όσον αφορά την ανάγκη σε θερμότητα. Η διαφορά στην ηλεκτρική ενέργεια είναι κατά πολύ μεγαλύτερη. Ειδικότερα η διεργασία με τα μοριακά κόσκινα απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα σε ηλεκτρική ενέργεια, η οποία οφείλεται στις αλλαγές πιέσεων που πραγματοποιούνται στην διεργασία.

Για να γίνει περαιτέρω σύγκριση εξετάζεται και το ενεργειακό κόστος για την παραγωγή ενός κιλού αιθανόλης, με βάση το κάθε μπλοκ της διεργασίας.

Πίνακας 56: Ενέργεια ανά κιλό παραγόμενης αιθανόλης.

Μοριακά κόσκινα		Εκχυλιστική απόσταξη	[EMIM][BF ₄]	2-HEAA
Παραγωγή αιθανόλης	24068,93	Παραγωγή καθαρής αιθανόλης	24464,9	24463,5
Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW/kg eth	-1,069	Ενέργεια αναβραστήρα, kW/kg eth	0,633	0,744
Ενέργεια αναβραστήρα, kW/kg eth	1,427	Ενέργεια συμπυκνωτήρα, kW/kg eth	-0,538	-0,744
Ενέργεια HX1, kW/kg eth	0,004	Ενέργεια HX1, kW/kg eth	1,029	1,050
Ενέργεια HX2, kW/kg eth	-0,095	Ενέργεια HX2, kW/kg eth	-0,103	-0,001
Ενέργεια COMP1, kW/kg eth	0,040	Ενέργεια PUMP1, kW/kg eth	0,000	0,000
Ενέργεια COMP2, kW/kg eth	-0,006			

Στον Πίνακα 56 παρατηρείται ότι για τα μοριακά κόσκινα το μεγαλύτερο κόστος της χρειάζεται για την λειτουργία του αναβραστήρα της αποστακτικής στήλης για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη-νερό σε σύσταση κοντά στο αζεότροπο σημείο. Στις διεργασίες όμως όπου πραγματοποιείται η εκχυλιστική απόσταξη το μεγαλύτερο κόστος ανά κιλό παραγόμενης αιθανόλης εμφανίζεται στους εναλλάκτες που προθερμαίνουν το μίγμα για την εισαγωγή του στο δοχείο flash, προκειμένου να καθαριστεί σε μεγάλο μέρος το ιοντικό υγρό από το νερό.

Κεφάλαιο 3:

3.1: Συμπεράσματα

Στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν να εξεταστεί η διεργασία ανάκτησης αιθανόλης καθαρότητας 99.5% κ.β. που προέρχεται από ένα ρεύμα αντιπροσωπευτικό της πραγματικότητας.

Στη παρούσα διπλωματικής εργασία πραγματοποιήθηκε προσομοίωση στο περιβάλλον προσομοίωσης Aspen Plus της διεργασίας της εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση ιοντικών υγρών ως συνδιαλύτες και έγινε σύγκριση αυτής με τη διεργασία αφυδάτωσης αιθανόλης με χρήση μοριακών κοσκίνων.

Χρησιμοποιήθηκαν δυο ΙΥ, το [EMIM][BF₄] και το 2HEAA και εξετάστηκαν κάποιες θερμοδυναμικές ιδιότητες που απαιτούνται για τη προσομοίωση συγκεκριμένα η ειδική θερμοχωρητικότητα. Όσον αφορά στην τάση ατμών έγινε η παραδοχή ότι είναι πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Για την ειδική θερμοχωρητικότητα του 2-hydroxy-ethylammonium acetate χρειάστηκε να γίνει εκτίμηση, καθώς δεν υπήρχαν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, ενώ για το [EMIM][BF₄] χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι που δίνονται βιβλιογραφικά. Βρέθηκαν τρεις μέθοδοι εκτίμησης του c_p , οι οποίες βασίζονται στην αρχή συνεισφοράς ομάδων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν παραπλήσια και, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ειδικής θερμοχωρητικότητας του 2HEAA για την άμεση αξιολόγηση των μεθόδων πρόβλεψης, επιλέχθηκε η μέθοδος που αναφέρεται ως *Optimized*, καθώς η μέθοδος αυτή προβλέπει με μικρότερο σφάλμα την ειδική θερμοχωρητικότητα ΙΥ της βιβλιογραφίας παρόμοιας δομής με το 2HEAA. [28].

Τα αποτελέσματα προσομοίωσης της εκχυλιστικής απόσταξης δεν παρουσιάζουν διαφορές ως προς την καθαρότητα της αιθανόλης και την παραγωγικότητα της απόσταξης. Συγκεκριμένα και στις δύο περιπτώσεις ως προϊόν λήφθηκε αιθανόλη καθαρότητας 99.5% κ.β., ενώ η παραγωγικότητα ήταν ίδια και για τις δύο προσομοιώσεις και ίση με περίπου 24,465 kg αιθανόλης/hr. Διαφοροποίηση δεν υπήρξε και στο κομμάτι των απαιτήσεων σε ενέργεια, κυρίως σε μορφή θερμότητας καθώς όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα οι δύο διεργασίες είναι ενεργειακά ισοδύναμες. Η σημαντικότερη διαφορά που παρατηρήθηκε είναι στην απαίτηση ιοντικού υγρού για την ανάκτηση της αιθανόλης. Για την προσομοίωση της εκχυλιστικής απόσταξης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄] απαιτείται μια παροχή ίση με 89,100 kg [EMIM][BF₄]/hr, ενώ για το ιοντικό υγρό 2-HEAA χρειάζεται 28,000 kg 2-HEAA/hr. Τέλος, και στις δύο περιπτώσεις οι απώλειες σε ΙΥ ήταν πολύ μικρές, το οποίο φαίνεται από τις ανακτήσεις των ιοντικών υγρών στο ρεύματος ανακύκλωσης, όπου για το [EMIM][BF₄] η ανάκτηση ανέρχεται σε 99.93% κ.β. και για το 2-HEAA σε 99.83% κ.β..

Σε σύγκριση με την διεργασία προσρόφησης με μοριακά κόσκινα προέκυψε ότι απαιτείται 25% περισσότερη ενέργεια σε σχέση με την διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης. Συγκεκριμένα για παραγωγή αιθανόλης (99.5% κ.β) 24,068 kg/hr χρειάζεται ενέργεια ίση με 32143 kW, σε σύγκριση με

τα περίπου 25000 kW (περίπου 28% χαμηλότερη) που απαιτούνται στην εκχυλιστική απόσταξη. Αυτό υποδηλώνει ότι ο διαχωρισμός ενός μίγματος αιθανόλης-νερού με τη μέθοδο της εκχυλιστικής απόσταξης και τη χρήση ιοντικών υγρών είναι πολλά υποσχόμενη και χρήζει περαιτέρω έρευνας.

3.2: Μελλοντική Εργασία

Τα ιοντικά υγρά όπως εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία εμφάνισαν πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα για την εφαρμογή τους στο διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη-νερό. Ωστόσο είναι απαραίτητη η μελέτη τους περαιτέρω, όσον αφορά τις θερμοδυναμικές ιδιότητες τους, για μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

Εκτός από την μέτρηση ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών, είναι απαραίτητο τα ιοντικά υγρά να μελετηθούν και στο κομμάτι της εισαγωγής τους σε περιβάλλοντα προσομοίωσης. Ειδικότερα, λόγω της πρόσφατης ανάπτυξής τους, τα ιοντικά υγρά δεν αναγνωρίζονται στο πρόγραμμα προσομοίωσης, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθεί μια μελέτη που θα περιγράφει τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών που είναι απαραίτητες για όσον τον δυνατόν καλύτερη προσομοίωση μιας διεργασίας.

Τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι κάποια από τα ιοντικά υγρά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον εν λόγω διαχωρισμό. Είναι δυνατόν να ελεγχθούν ή και να αναπτυχθούν και άλλα ιοντικά υγρά με καλύτερα αποτελέσματα για το συγκεκριμένο διαχωρισμό σε σχέση με αυτά που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, θα μπορούσε να γίνει ανάπτυξη ιοντικών υγρών που θα απαιτούσε μικρότερη ποσότητα για το διαχωρισμό, ή πιο εύκολο διαχωρισμό του ιοντικού υγρού με το νερό μετά τη στήλη εκχυλιστικής απόσταξης.

Τέλος θα μπορούσε να εξεταστεί και η προσομοίωση με μοριακά κόσκινα στο Aspen Plus, καθώς όπως αναφέρθηκε, δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, μιας και τα μοριακά κόσκινα και κατ' επέκταση οι μηχανισμοί ρόφησης και εκρόφησης δεν εφαρμόζονται. Μια τέτοια μελέτη θα έδινε ακριβέστερα αποτελέσματα για το κόστος μιας διεργασίας διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για συγκρίσεις με άλλες διεργασίες διαχωρισμού.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Aden, M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. S. J. Neeves και B. Wallace, *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2002.
- [2] «Azeotrope databank,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://web.archive.org/web/20070424062750/http://eweb.chemeng.ed.ac.uk/chem_eng/azeotrope_bank.html.
- [3] «BIOFUEL.org.uk,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://biofuel.org.uk/>.
- [4] «Energy from waste and wood,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://energyfromwasteandwood.weebly.com/generations-of-biofuels.html>.
- [5] «Generation of Biofuels,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://agsci.oregonstate.edu/sites/agsci.oregonstate.edu/files/bioenergy/generations-of-biofuels-v1.3.pdf>.
- [6] «Fundamental Trajectory,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://fundamentaltrajectory.wordpress.com/2015/10/19/biofuels-from-unconventional-sources-part-1-why-develop-biofuels/>.
- [7] «U.S. Energy Information Administration 1,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=32152>.
- [8] «EU Biofuels Annual 2017, Gain report Number: NL7015,» 2017.
- [9] S.-T. Yang, «Chapter 1: Bioprocessing- from Biotechnology to Biorefinery,» *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, pp. 1-24, 2007.
- [10] «U.S. Energy Information Administration 3,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=biofuel_ethanol_use#tab2.
- [11] «U.S. Energy Information Administration 2,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=biofuel_ethanol_environment.
- [12] «What is Bioethanol,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_bioethanol.htm.
- [13] «Crop Energies,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.cropenergies.com/en/Bioethanol/Produktionsverfahren/>.
- [14] M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar και S. Patil, «Bioethanol production: Feedstock and current technologies,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, pp. VOL.2, p573-584, March 2014.
- [15] «Wikimedia,» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vapor-Liquid_Equilibrium_Mixture_of_Ethanol_and_Water.png.

- [16 M. Mulder, J. Oude Hendrickman, H. Hegeman και C. Smolders, «Ethanol-water separation by pervaporation,» *Journal of Membrane Science*, pp. Vol. 16, p 269-284, 1983.
- [17 R. Katzen, P. Madson και G. Moon, «Chapter 18,» σε *Chapter 18, Ethanol distillation: the fundamentals*.
- [18 V. Gomis, R. Pedraza, O. Francees, A. Font και J. Asensi, «Dehydration of Ethanol Using Azeotropic Distillation with Isooctane,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. Vol 46, p. 4572-4576, 2007.
- [19 H. Solimo, H. Martinez και R. Riggio, «Liquid-liquid extraction of ethanol from aqueous solution with amyl acetate, benzyl alcohol, and methyl isobutyl ketone at 298.15K,» *Journal of chemical & engineering data*, pp. Vol.34, p176-179, 1989.
- [20 M. Ravagnani, M. Reis, R. Maciel Filho και M. Wolf-Macie, «Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study,» *Process Safety and Environmental Protection*, pp. Vol. 88, p.67-73, 2010.
- [21 Z. Abdel-Rahman, M. Mahmood και A. Ali, «Ethanol-Water Separation by Pressure Swing Adsorption (PSA),» *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, pp. Vol.15, p. 1-7, June 2014.
- [22 P. Pruksathorn και T. Vitidsant, «Production of Pure Ethanol from Azeotropic Solution by Pressure Swing Adsorption,» *American Journal of Engineerign and Applied Sciences*, pp. vol.1, p.1-7, 2009.
- [23 R. Rogers και K. Seddon, *Ionic Liquids*, American Chemical Society, 2002.
- [24 M. J. Earle και K. R. Seddon, «Ionic liquids. Green solvents for the future,» *Pure and Applied Chemistry*, τόμ. 72, αρ. 7, pp. 1391-1398, 2000.
- [25 K. Gong, F. D. Wang Hua-Lan και Z.-L. Liu, «Basic ionic liquids as catalyst for the rapid and green synthesis of subsituted 2-amino-2-chromenes in aqueous media,» *Catalysis Communications*, τόμ. 9, αρ. 5, pp. 650-653, 2008.
- [26 D. MacFarlane, M. Kar και J. Pringle, *Fundamentals of Ionic Liquids, From chemistry to applications*, Wiley-VCH, 2017.
- [27 M. Seiler, C. Jork, A. Kavarnou και W. Arlt, «Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquifs,» *AIChE Journal*, pp. vol.50, p. 2439-2454, October 2004.
- [28 N. Talavera-Prieto, A. Ferreira, P. Simoes, P. Carvalho, S. Mattedi και J. Coutinho, «Thermophysical characterization of N-methyl-2-hydroxyethylammonium carboxilate ionic liquids,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, pp. Vol. 68, p. 221-234, January 2014.
- [29 R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow και D. Rooney, «Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1MPa. Measurement and Prediction,» *Journal of chemical & engineering data*, pp. Vol.53, p. 2148-2153, August 2008.

- [30 J. Valderrama, A. Toro και R. Rojas, «Prediction of the heat capacity of ionic liquids using the mass connectivity index and a group contribution method,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, pp. Vol. 43, p. 1068-1073, July 2011.
- [31 K. Oster, J. Jacquemin, C. Hardacre, A. Ribeiro και A. Elsinawi, «Further development of the predictive models for physical properties of pure ionic liquids: Thermal conductivity and heat capacity,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, pp. Vol. 118, p. 1-15, March 2018.
- [32 S. Gebreyohannes, B. Neely και K. Gasem, «One-parameter modified nonrandom two-liquid (NRTL) activity coefficient model,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. Vol.379,p.196-205, October 2014.
- [33 S. Gebreyohannes, B. Neely και K. Gasem, «Generalizes Nonrandom two-liquid (NRTL) interaction model parameters for predictin liquid-liquid equilibrium behavior,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. Vol.53, p.12445-12454, July 2014.
- [34 N. Gjineci, E. Boli, A. Tzani, A. Detsi και E. Voutsas, «Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents,» *Fluid phase equilibria*, pp. Vol. 424, p.1-7, July 2015.
- [35 A. Fredenslund, R. Jones και J. Prausnitz, «Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures,» *AIChE*, τόμ. 21, αρ. 6, pp. 1086-1099, 1975.
- [36 Δ. Τασσιός, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2001.
- [37 E. Voutsas, C. Pamouktsis, D. Argyris και G. Pappa, «Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol-water system with emphasis to the azeotropic region,» *Fluid phase equilibria*, pp. Vol. 208, p. 135-141, September 2011.
- [38 J. O. Valderrama και R. E. Rojas, «Properties of ionic liquids. Revisited,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 6890-6900, 06 09 2009.
- [39 «Delta Adsorbents,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.deltaadsorbents.com/3a-4x8-molecular-sieve-desiccant>.
- [40 «Adsorption Dehydration,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.google.com/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fwww.jmcampbell.com%2Ftip-of-the-month%2Fwp-content%2Fuploads%2F2015%2F10%2Ffig1.png&imgrefurl=http%3A%2F%2Fwww.jmcampbell.com%2Ftip-of-the-month%2F2015%2F11%2Fadsorption-dehydration-two-tower-vs-three-towe>.
- [41 [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.organic-chemistry.org/topics/ionic-liquids.shtm>.
- [42 «The Earth Project,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://theearthproject.com/biofuels/>.
- [43 T. Welton, «Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis,» *Chem. Rev.*, pp. Vol.99, p.2071-2083, 1999.

[44 «Sigma-Aldrich,» [Ηλεκτρονικό]. Available:

] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/00768?lang=en®ion=GR>.

Παράρτημα

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται όλα τα δεδομένα και αποτελέσματα που δεν μπορούσαν να ενσωματωθούν στο κύριο μέρος της διπλωματικής εργασίας, λόγω του μεγάλου όγκου τους.

Πίνακας Π. 1: Παράμετροι για το μοντέλο NRTL, όπως ορίζονται στο Aspen Plus.

Component i	WATER	ETHAN-01	WATER	WATER	ETHAN-01	WATER	ETHAN-01	FURFURAL
Component j	ETHAN-01	ACETATE	ACETATE	FURFURAL	FURFURAL	ACETI-01	ACETI-01	ACETI-01
Temperature units	K	K	K	C	C	C	C	C
Source	USER	USER	USER	APV88 VLE-IG	APV88 VLE-IG	R-PCES	R-PCES	R-PCES
Property units								
AIJ	0	0	0	7,1079	0	0	0	0
AJI	0	0	0	-5,8732	0	0	0	0
BIJ	-34,59	1868,84	1364	-1265,84	68,2707	574,5821	-153,745	865,277182
BJI	621,7	-903,17	-1014,4	2335,049	397,0705	-169,162	169,0019	-420,061497
CIJ	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DIJ	0	0	0	0	0	0	0	0
EIJ	0	0	0	0	0	0	0	0
EJI	0	0	0	0	0	0	0	0
FIJ	0	0	0	0	0	0	0	0
FJI	0	0	0	0	0	0	0	0
TLOWER	0	0	0	58,2	50	25	25	25
TUPPER	1000	1000	1000	161,7	134	25	25	25

Παραπάνω είναι και οι παράμετροι που έχουν υπολογιστεί μέσω του μοντέλου UNIFAC. Οι παράμετροι αυτοί διακρίνονται από την γραμμή SOURCE που είναι ίση με R-PCES. Με το όνομα ACETATE είναι το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.

Πίνακας Π. 2: Παράμετροι για το μοντέλο NRTL για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

Component i	ETHANOL	ETHANOL	WATER	ETHANOL	WATER	ETHANOL	WATER	FURFURAL	FURFURAL	ACETI-01
Component j	WATER	FURFURAL	FURFURAL	EMIMBF4	EMIMBF4	ACETI-01	ACETI-01	ACETI-01	EMIMBF4	EMIMBF4
Temperature units	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Source	USER	APV88 VLE-IG	APV88 VLE-IG	USER	USER	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES
Property units										
AIJ	0	0	7,1079	1,52	0	0	0	0	0	0
AJI	0	0	-5,8732	2,22	0	0	0	0	0	0
BIJ	-34,59	68,2707	-1265,8367	-188,97	-91,22	-153,745371	574,582075	865,277182	-481,207583	-801,120349
BJI	621,73	397,0705	2335,0493	-949,13	-198,41	169,001873	-169,162437	-420,061497	690,450607	1598,45856
CIJ	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EJI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FIJ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FJI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TLOWER	0	50	58,2	0	0	25	25	25	25	25
TUPPER	1000	134	161,7	1000	1000	25	25	25	25	25

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι παραπάνω παράμετροι περιλαμβάνουν και τις παραμέτρους που υπολογίστηκαν από το μοντέλο UNIFAC. Οι παράμετροι για τα δυαδικά μίγματα αιθανόλη-φουρφουράλη, αιθανόλη-οξικό οξύ, νερό-φουρφουράλη και νερό-οξικό οξύ ορίζονται και στην προσομοίωση με τα μοριακά κόσκινα. Οι τιμές των παραμέτρων είναι ίσες με τις τιμές που δίνονται στους παραπάνω πίνακες.

Πίνακας Π. 3: Πειραματικά δεδομένα για το μίγμα αιθανόλη νερό που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των διαγραμμάτων σχετικής πιητικότητας. [37]

<i>No.</i>	x_1	x_2	<i>Temperature (K)</i>	y_1	y_2	$a_{1,2}$
1	0,117	0,883	313,71	0,461	0,539	6,4549
2	0,241	0,759	310,7	0,567	0,433	4,124
3	0,383	0,617	309,53	0,632	0,368	2,7667
4	0,492	0,508	308,82	0,668	0,332	2,0775
5	0,59	0,41	308,36	0,714	0,286	1,7349
6	0,656	0,344	308,1	0,737	0,263	1,4695
7	0,771	0,229	307,7	0,812	0,188	1,2829
8	0,84	0,16	307,54	0,855	0,145	1,1232
9	0,864	0,136	307,56	0,874	0,126	1,0919
10	0,897	0,103	307,51	0,904	0,096	1,0813
11	0,908	0,092	307,46	0,91	0,09	1,0245
12	0,911	0,089	307,5	0,914	0,086	1,0383
13	0,934	0,066	307,48	0,934	0,066	1
14	0,947	0,053	307,45	0,947	0,053	1
15	0,971	0,029	307,44	0,969	0,031	0,9336

Πίνακας Π. 4: Προφίλ θερμοκρασίας και συστάσεων της στήλης εκχυλιστικής απόσταξης για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.

Stage	Liquid			Vapor			Temperature
	WATER	ETHAN-01	ACETATE	WATER	ETHAN-01	ACETATE	C
1	0,3%	99,5%	0,0%	0,4%	53,0%	0,0%	59,40
2	0,4%	62,2%	37,4%	0,3%	99,5%	0,0%	82,79
3	0,5%	62,0%	37,5%	0,4%	99,5%	0,0%	82,81
4	0,6%	61,7%	37,6%	0,6%	99,4%	0,0%	82,81
5	0,8%	61,5%	37,7%	0,7%	99,2%	0,0%	82,81
6	1,0%	61,1%	37,9%	0,9%	99,1%	0,0%	82,81
7	1,3%	60,7%	38,0%	1,1%	98,8%	0,0%	82,81
8	1,6%	60,1%	38,3%	1,4%	98,6%	0,0%	82,82
9	2,1%	59,4%	38,6%	1,8%	98,2%	0,0%	82,85
10	2,6%	58,4%	39,0%	2,2%	97,7%	0,0%	82,90
11	3,4%	57,1%	39,5%	2,8%	97,1%	0,0%	83,01
12	4,5%	55,3%	40,2%	3,6%	96,3%	0,0%	83,21
13	6,1%	52,6%	41,3%	4,8%	95,2%	0,0%	83,60
14	8,4%	48,8%	42,8%	6,5%	93,5%	0,0%	84,35
15	11,6%	43,5%	44,9%	8,9%	91,0%	0,0%	85,69
16	15,5%	37,2%	47,3%	12,3%	87,6%	0,0%	87,72
17	19,4%	30,9%	49,7%	16,5%	83,4%	0,0%	90,14
18	22,5%	25,9%	51,5%	20,7%	79,2%	0,0%	92,35
19	24,7%	22,8%	52,3%	24,1%	75,7%	0,0%	93,79
20	44,5%	30,4%	24,3%	26,4%	73,2%	0,0%	87,47
21	46,5%	27,9%	24,8%	28,6%	70,9%	0,0%	88,42
22	49,5%	23,9%	25,4%	32,6%	66,5%	0,0%	89,98
23	53,3%	18,6%	26,2%	39,2%	59,1%	0,0%	92,21
24	57,4%	13,0%	27,0%	48,5%	48,2%	0,0%	94,77
25	61,1%	8,2%	27,7%	59,3%	35,3%	0,0%	97,14
26	64,0%	4,7%	28,3%	70,0%	23,1%	0,0%	98,96
27	66,2%	2,5%	28,8%	79,2%	13,7%	0,0%	100,21
28	67,7%	1,2%	29,1%	86,6%	7,3%	0,0%	101,02
29	68,7%	0,5%	29,4%	92,2%	3,5%	0,0%	101,52
30	56,4%	0,2%	42,6%	96,1%	1,4%	0,0%	103,71

Πίνακας Π. 5: Προφίλ θερμοκρασιών και συστάσεων για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης στην προσομοίωση που χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

Stage	Liquid			Vapor			Temperature
	ETHANOL	WATER	EMIMBF4	ETHANOL	WATER	EMIMBF4	C
1	99,52%	0,32%	0,00%	36,82%	0,13%	0,00%	49,78
2	24,49%	0,21%	75,29%	99,52%	0,32%	0,00%	89,73
3	24,12%	0,39%	75,49%	99,35%	0,59%	0,00%	89,81
4	23,57%	0,64%	75,78%	98,96%	0,99%	0,00%	89,89
5	22,80%	1,00%	76,18%	98,39%	1,55%	0,00%	90,02
6	21,72%	1,51%	76,76%	97,57%	2,37%	0,00%	90,23
7	20,24%	2,21%	77,53%	96,40%	3,54%	0,00%	90,57
8	18,27%	3,16%	78,56%	94,75%	5,19%	0,00%	91,15
9	15,79%	4,37%	79,82%	92,45%	7,48%	0,00%	92,10
10	12,98%	5,78%	81,20%	89,41%	10,52%	0,00%	93,56
11	10,30%	7,20%	82,46%	85,69%	14,20%	0,00%	95,47
12	8,22%	8,35%	83,37%	81,82%	18,03%	0,00%	97,46
13	6,88%	9,13%	83,91%	78,55%	21,25%	0,00%	99,05
14	6,14%	9,57%	84,19%	76,31%	23,44%	0,00%	100,08
15	5,76%	9,81%	84,33%	75,00%	24,71%	0,00%	100,65
16	5,58%	9,92%	84,39%	74,31%	25,37%	0,00%	100,94
17	5,49%	9,97%	84,41%	73,97%	25,69%	0,00%	101,08
18	5,45%	9,99%	84,42%	73,79%	25,84%	0,00%	101,14
19	5,43%	10,00%	84,41%	73,70%	25,89%	0,00%	101,17
20	5,43%	10,00%	84,40%	73,65%	25,91%	0,00%	101,19
21	5,44%	9,99%	84,36%	73,62%	25,89%	0,00%	101,17
22	5,60%	10,20%	83,96%	73,57%	25,87%	0,00%	100,75
23	16,89%	28,82%	53,71%	73,13%	26,21%	0,00%	87,60
24	15,50%	29,60%	54,08%	71,51%	27,54%	0,00%	88,25
25	12,60%	31,25%	54,84%	67,14%	30,89%	0,00%	89,79
26	8,17%	33,91%	56,01%	57,16%	38,51%	0,00%	92,86
27	3,96%	36,79%	57,22%	39,99%	52,43%	0,00%	97,07
28	1,49%	38,85%	58,09%	20,99%	70,14%	0,00%	100,63
29	0,47%	39,92%	58,61%	8,17%	84,98%	0,00%	102,61
30	0,09%	29,21%	70,23%	2,34%	93,97%	0,00%	106,05

Πίνακας Π. 6: Αποτελέσματα ρευμάτων για την προσομοίωση που χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.

	Units	ILFRESH	IL	FEED	ETHANOL	WAT+IL	STRHX1	WAT	STRFLASH	STRPUMP	AIR	WAT+AIR	RECYCLE	STRHX2
<i>From</i>			MIXER		ED	ED	HX1	FLASH	FLASH	PUMP		STRIP	STRIP	HX2
<i>To</i>		MIXER	ED	ED		HX1	FLASH		PUMP	STRIP	STRIP		HX2	MIXER
<i>Substream: MIXED</i>														
<i>Phase: All</i>														
<i>Temperature</i>	C	75	75	75	59,40009	103,7071	160	160	160	160,0487	25	130,642	73,30606	75
<i>Pressure</i>	N/SQM	101300	101300	101300	101300	101300	50000	50000	50000	101300	101300	101300	101300	101300
<i>Mass Flow</i>	KG/HR	46,60044	28057,49	62327	24583	65801,49	65801,49	36851,79	28949,7	28949,7	18000	18938,81	28010,89	28010,89
<i>Component Mass Flow</i>														
<i>WATER</i>	KG/HR	0,00	47,11	37135,00	84,21	37097,90	37097,90	36127,73	970,17	970,17	0,00	923,06	47,11	47,11
<i>ETHAN-01</i>	KG/HR	0,00	0,00	24583,00	24463,52	119,49	119,49	118,27	1,22	1,22	0,00	1,22	0,00	0,00
<i>ACETATE</i>	KG/HR	46,60	28000,00	0,00	0,00	27999,99	27999,99	44,52	27955,47	27955,47	0,00	2,07	27953,40	27953,40
<i>FURFURAL</i>	KG/HR	0,00	4,20	321,00	0,10	325,10	325,10	307,15	17,96	17,96	0,00	13,75	4,20	4,20
<i>CO2</i>	KG/HR	0,00	0,00	29,00	29,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>ACETI-01</i>	KG/HR	0,00	0,01	259,00	0,00	259,01	259,01	254,12	4,88	4,88	0,00	4,88	0,01	0,01
<i>AIR</i>	KG/HR	0,00	6,17	0,00	6,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18000,00	17993,83	6,17	6,17
<i>Component Mass Fraction</i>														
<i>WATER</i>		0,0%	0,2%	59,6%	0,3%	56,4%	56,4%	98,0%	3,4%	3,4%	0,0%	4,9%	0,17%	0,2%
<i>ETHAN-01</i>		0,0%	0,0%	39,4%	99,5%	0,2%	0,2%	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	1,54E-08	0,0%
<i>ACETATE</i>		100,0%	99,8%	0,0%	0,0%	42,6%	42,6%	0,1%	96,6%	96,6%	0,0%	0,0%	99,79%	99,8%
<i>FURFURAL</i>		0,0%	0,0%	0,5%	0,0%	0,5%	0,5%	0,8%	0,1%	0,1%	0,0%	0,1%	0,01%	0,0%
<i>CO2</i>		0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,0%
<i>ACETI-01</i>		0,0%	0,0%	0,4%	0,0%	0,4%	0,4%	0,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	2,10E-07	0,0%
<i>AIR</i>		0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	100,0%	95,0%	0,02%	0,0%
<i>Mole Flow</i>	KMOL/HR	0,38	234,01	2603,23	536,57	2300,67	2300,67	2015,76	284,92	284,92	621,74	673,03	233,62	233,62
<i>Component Mole Flow</i>														
<i>WATER</i>	KMOL/HR	0,00	2,61	2061,31	4,67	2059,25	2059,25	2005,39	53,85	53,85	0,00	51,24	2,62	2,62

<i>ETHAN-01</i>	KMOL/HR	0,00	0,00	533,61	531,02	2,59	2,59	2,57	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00
<i>ACETATE</i>	KMOL/HR	0,38	231,14	0,00	0,00	231,14	231,14	0,37	230,77	230,77	0,00	0,02	230,75	230,75
<i>FURFURAL</i>	KMOL/HR	0,00	0,04	3,34	0,00	3,38	3,38	3,20	0,19	0,19	0,00	0,14	0,04	0,04
<i>CO2</i>	KMOL/HR	0,00	0,00	0,66	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>ACETI-01</i>	KMOL/HR	0,00	0,00	4,31	0,00	4,31	4,31	4,23	0,08	0,08	0,00	0,08	0,00	0,00
<i>AIR</i>	KMOL/HR	0,00	0,21	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	621,74	621,53	0,21	0,21
<i>Component Mole Fraction</i>														
<i>WATER</i>		0,0%	1,1%	79,2%	0,9%	89,5%	89,5%	99,5%	18,9%	18,9%	0,0%	7,6%	1,1%	1,1%
<i>ETHAN-01</i>		0,0%	0,0%	20,5%	99,0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>ACETATE</i>		100,0%	98,8%	0,0%	0,0%	10,0%	10,0%	0,0%	81,0%	81,0%	0,0%	0,0%	98,8%	98,8%
<i>FURFURAL</i>		0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>CO2</i>		0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>ACETI-01</i>		0,0%	0,0%	0,2%	0,0%	0,2%	0,2%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>AIR</i>		0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	100,0%	92,3%	0,1%	0,1%

Πίνακας Π. 7: Αποτελέσματα ρευμάτων για την προσομοίωση με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

	Units	ILFRESH	IL	FEED	ETH	WAT+IL	STRHX1	WAT	DIRIL	STRPUMP	AIR	WAT+AIR	RECYCLE	STRHX2
From			MIXER		ED	ED	HX1	FLASH	FLASH	PUMP		STRIP	STRIP	HX2
To		MIXER	ED	ED		HX1	FLASH		PUMP	STRIP	STRIP		HX2	MIXER
<i>Substream: MIXED</i>														
<i>Phase: All</i>														
Temperature	C	75	75	75	49,77813	106,049	140	140	140	140,0419	25	128,6139	112,0897	75
Pressure	BAR	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	0,5	0,5	0,5	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
Mass Flow	KG/HR	30,70592	89130,98	62327	24583	126875	126875	35507,13	91367,85	91367,85	22000	24267,58	89100,27	89100,27
<i>Component Mass Flow</i>														
ETHANOL	KG/HR	0,00	0,00	24583,00	24464,92	118,08	118,08	117,08	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00
WATER	KG/HR	0,00	10,13	37135,00	78,85	37066,27	37066,27	34823,47	2242,80	2242,80	0,00	2232,67	10,13	10,13
CO ₂	KG/HR	0,00	0,00	29,00	29,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AIR	KG/HR	0,00	9,64	0,00	9,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22000,00	21990,36	9,64	9,64
FURFURAL	KG/HR	0,00	11,21	321,00	0,47	331,74	331,74	294,44	37,30	37,30	0,00	26,09	11,21	11,21
ACETI-01	KG/HR	0,00	0,00	259,00	0,00	259,00	259,00	245,48	13,52	13,52	0,00	13,52	0,00	0,00
EMIMBF ₄	KG/HR	30,71	89100,00	0,00	0,12	89099,88	89099,88	26,65	89073,23	89073,23	0,00	3,94	89069,29	89069,29
<i>Component Mass Fraction</i>														
ETHANOL		0,0%	0,0%	39,4%	99,5%	0,1%	0,1%	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,0%
WATER		0,0%	0,0%	59,6%	0,3%	29,2%	29,2%	98,1%	2,5%	2,5%	0,0%	9,2%	0,01%	0,0%
CO ₂		0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,0%
AIR		0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	100,0%	90,6%	0,01%	0,0%
FURFURAL		0,0%	0,0%	0,5%	0,0%	0,3%	0,3%	0,8%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,01%	0,0%
ACETI-01		0,0%	0,0%	0,4%	0,0%	0,2%	0,2%	0,7%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,00%	0,0%
EMIMBF ₄		100,0%	100,0%	0,0%	0,0%	70,2%	70,2%	0,1%	97,5%	97,5%	0,0%	0,0%	99,97%	100,0%
Mole Flow	KMOL/HR	0,16	451,01	2603,23	536,42	2517,82	2517,82	1942,83	574,99	574,99	759,91	884,04	450,86	450,86
<i>Component Mole Flow</i>														

<i>ETHANOL</i>	KMOL/HR	0,00	0,00	533,61	531,05	2,56	2,56	2,54	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
<i>WATER</i>	KMOL/HR	0,00	0,56	2061,31	4,38	2057,49	2057,49	1933,00	124,49	124,49	0,00	123,93	0,56	0,56
<i>CO2</i>	KMOL/HR	0,00	0,00	0,66	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>AIR</i>	KMOL/HR	0,00	0,33	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	759,91	759,57	0,33	0,33
<i>FURFURAL</i>	KMOL/HR	0,00	0,12	3,34	0,00	3,45	3,45	3,06	0,39	0,39	0,00	0,27	0,12	0,12
<i>ACETI-01</i>	KMOL/HR	0,00	0,00	4,31	0,00	4,31	4,31	4,09	0,23	0,23	0,00	0,23	0,00	0,00
<i>EMIMBF4</i>	KMOL/HR	0,16	450,00	0,00	0,00	450,00	450,00	0,13	449,86	449,86	0,00	0,02	449,84	449,84
<i>Component Mole Fraction</i>														
<i>ETHANOL</i>		0,0%	0,0%	20,5%	99,0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>WATER</i>		0,0%	0,1%	79,2%	0,8%	81,7%	81,7%	99,5%	21,7%	21,7%	0,0%	14,0%	0,1%	0,1%
<i>CO2</i>		0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>AIR</i>		0,0%	0,1%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	100,0%	85,9%	0,1%	0,1%
<i>FURFURAL</i>		0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>ACETI-01</i>		0,0%	0,0%	0,2%	0,0%	0,2%	0,2%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
<i>EMIMBF4</i>		100,0%	99,8%	0,0%	0,0%	17,9%	17,9%	0,0%	78,2%	78,2%	0,0%	0,0%	99,8%	99,8%

Πίνακας Π. 8: Ανάλυση ευαισθησίας για την στήλη εκχολιστικής απόσταξης της προσομοίωσης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

	<i>Reflux ratio</i>	<i>IL feed</i>	<i>Ethanol purity</i>	<i>Reboiler heat duty, kW</i>
1	0,5	425	92,37%	12877
2	0,5	430	92,37%	12877
3	0,5	435	92,37%	12876
4	0,5	440	92,36%	12877
5	0,5	445	92,37%	12877
6	0,5	450	92,37%	12877
7	0,5	455	92,37%	12877
8	0,5	460	92,37%	12877
9	0,5	465	92,37%	12877
10	0,5	470	92,37%	12877
11	0,5	475	92,37%	12877
12	0,5	480	92,37%	12877
13	0,6	425	93,90%	13396
14	0,6	430	93,90%	13396
15	0,6	435	93,90%	13395
16	0,6	440	93,90%	13395
17	0,6	445	93,90%	13395
18	0,6	450	93,90%	13396
19	0,6	455	93,90%	13396
20	0,6	460	93,90%	13395
21	0,6	465	93,90%	13395
22	0,6	470	93,90%	13396
23	0,6	475	93,90%	13396
24	0,6	480	93,90%	13396
25	0,7	425	95,40%	13900
26	0,7	430	95,40%	13900
27	0,7	435	95,40%	13899
28	0,7	440	95,39%	13899
29	0,7	445	95,40%	13900
30	0,7	450	95,40%	13900
31	0,7	455	95,40%	13900
32	0,7	460	95,40%	13900
33	0,7	465	95,40%	13900
34	0,7	470	95,40%	13900
35	0,7	475	95,40%	13900
36	0,7	480	95,40%	13900
37	0,8	425	96,86%	14393
38	0,8	430	96,85%	14393
39	0,8	435	96,85%	14392
40	0,8	440	96,85%	14391
41	0,8	445	96,85%	14393
42	0,8	450	96,85%	14393
43	0,8	455	96,85%	14393
44	0,8	460	96,86%	14393
45	0,8	465	96,85%	14393
46	0,8	470	96,86%	14393
47	0,8	475	96,85%	14393
48	0,8	480	96,85%	14393
49	0,9	410	98,25%	14880

50	0,9	425	98,24%	14880
51	0,9	430	98,25%	14880
52	0,9	435	98,25%	14879
53	0,9	440	98,24%	14877
54	0,9	445	98,24%	14879
55	0,9	450	98,25%	14880
56	0,9	455	98,25%	14880
57	0,9	460	98,24%	14877
58	0,9	465	98,25%	14880
59	0,9	470	98,24%	14877
60	0,9	475	98,25%	14880
61	0,9	480	98,25%	14880
62	1	410	99,40%	15383
63	1	415	99,40%	15383
64	1	420	99,40%	15382
65	1	425	99,40%	15382
66	1	430	99,40%	15382
67	1	435	99,40%	15382
68	1	440	99,40%	15383
69	1	445	99,40%	15382
70	1	450	99,40%	15382
71	1	455	99,40%	15382
72	1	460	99,40%	15382
73	1	465	99,40%	15383
74	1	470	99,40%	15382
75	1	475	99,40%	15382
76	1	480	99,40%	15382
77	1,1	400	99,81%	15967
78	1,1	405	99,81%	15967
79	1,1	410	99,81%	15967
80	1,1	415	99,81%	15967
81	1,1	420	99,81%	15967
82	1,1	425	99,81%	15967
83	1,1	430	99,81%	15967
84	1,1	435	99,81%	15967
85	1,1	440	99,81%	15967
86	1,1	445	99,81%	15967
87	1,1	450	99,81%	15967
88	1,1	455	99,81%	15967
89	1,1	460	99,81%	15967
90	1,1	465	99,81%	15967
91	1,1	470	99,81%	15966
92	1,1	475	99,81%	15967
93	1,1	480	99,81%	15967
94	1,2	400	99,83%	16596
95	1,2	405	99,83%	16593
96	1,2	410	99,83%	16596
97	1,2	415	99,83%	16596
98	1,2	420	99,83%	16596
99	1,2	425	99,83%	16596
100	1,2	430	99,83%	16596
101	1,2	435	99,83%	16596
102	1,2	440	99,83%	16594

103	1,2	445	99,83%	16595
104	1,2	450	99,83%	16596
105	1,2	455	99,83%	16597
106	1,2	460	99,83%	16596
107	1,2	465	99,83%	16596
108	1,2	470	99,83%	16596
109	1,3	400	99,83%	17229
110	1,3	405	99,83%	17228
111	1,3	410	99,83%	17229
112	1,3	415	99,83%	17229
113	1,3	420	99,83%	17228
114	1,3	425	99,83%	17229
115	1,3	430	99,83%	17228
116	1,3	435	99,83%	17228
117	1,3	440	99,83%	17226
118	1,3	445	99,83%	17228
119	1,3	450	99,83%	17229
120	1,3	455	99,83%	17229
121	1,3	460	99,83%	17229
122	1,3	465	99,83%	17229
123	1,4	400	99,84%	17862
124	1,4	405	99,84%	17861
125	1,4	410	99,84%	17861
126	1,4	415	99,84%	17861
127	1,4	420	99,84%	17861
128	1,4	425	99,84%	17861
129	1,4	430	99,84%	17861
130	1,4	435	99,84%	17861
131	1,4	440	99,84%	17861
132	1,4	445	99,84%	17861
133	1,4	450	99,84%	17861
134	1,4	455	99,84%	17862
135	1,4	460	99,84%	17861
136	1,5	400	99,83%	18495
137	1,5	405	99,83%	18490
138	1,5	410	99,83%	18495
139	1,5	415	99,83%	18494
140	1,5	420	99,83%	18494
141	1,5	425	99,83%	18495
142	1,5	430	99,83%	18494
143	1,5	435	99,83%	18494
144	1,5	440	99,83%	18494
145	1,5	445	99,83%	18494
146	1,5	450	99,83%	18494
147	1,5	455	99,83%	18494
148	1,5	460	99,83%	18494
149	1,01	450	99,48%	15436

Πίνακας Π. 9: Αποτελέσματα από την ανάλυση που έγινε μεταβάλλοντας τις συνθήκες λειτουργίας για το δοχείο flash, της προσομοίωσης με το ιοντικό υγρό [EMIM][BF₄].

Στοιχεία Flash								
Temp	Pressure	Hx-1 required duty	Furf_rec	Water_recy	Ethanol_pur %w/w	IL Loss (kg)	Q Reb	Total Q
108		8590	16,39	192,29	99,41%	28	15561	24151
110		8672	15,19	145,74	99,48%	31,93	15543	24216
120	0.1	9019	9,85	24,29	99,53%	59,71	15497	24516
130		9342	5,46	2,06	99,52%	106,25	15468	24811
140		9661	2,12	0,13	99,49%	181,1	15446	25107
150		9981	0,45	0,01	99,47%	297,46	15426	25407
118		8875	16,65	131,29	99,49%	23,93	15534	24409
120		8949	15,46	91,90	99,52%	27,2	15522	24471
130	0.2	9293	9,73	9,38	99,52%	49,98	15481	24774
140		9619	4,50	0,55	99,50%	87,26	15453	25072
150		9939	1,13	0,03	99,48%	145,86	15432	25371
122		8945	17,78	157,29	99,46%	18,82	15542	24487
130	0.3	9245	13,02	28,41	99,53%	31,28	15495	24739
140		9583	6,90	1,66	99,51%	55,9	15461	25045
150		9910	2,04	0,08	99,48%	95,12	15437	25346
126		9032	17,88	157,40	99,46%	16,89	15541	24573
130		9193	15,53	68,06	99,52%	21,88	15511	24704
140	0.4	9548	9,16	4,31	99,51%	40,17	15469	25017
150		9883	3,17	0,19	99,49%	69,64	15442	25324
160		10207	0,49	0,01	99,46%	115,26	15420	25627
131		9175	16,90	111,54	99,50%	17,48	15525	24700
140	0.5	9512	11,21	10,13	99,52%	30,68	15478	24990
150		9856	4,47	0,40	99,49%	54,24	15447	25303
160		10186	0,77	0,02	99,47%	91,04	15423	25609
133		9197	17,34	134,59	99,49%	15,53	15532	24729
140	0.6	9474	13,00	21,82	99,52%	24,38	15488	24962
150		9829	5,89	0,82	99,50%	43,91	15452	25282
160		10166	1,14	0,03	99,47%	74,79	15427	25593
170		10491	0,11	0,00	99,44%	121,58	15407	25898
137		9312	16,41	95,77	99,51%	16,29	15519	24830
140	0.7	9433	14,56	43,24	99,52%	19,85	15500	24932
150		9802	7,35	1,64	99,50%	36,46	15458	25260
160		10146	1,62	0,05	99,47%	63,04	15430	25576
170		10475	0,16	0,00	99,45%	103,71	15409	25884
140		9388	15,90	79,19	99,51%	16,42	15513	24901
150	0.8	9773	8,81	3,19	99,51%	30,85	15464	25237
160		10125	2,21	0,09	99,48%	54,19	15434	25559
170		10460	0,22	0,00	99,45%	90,16	15411	25871
141		9382	16,47	104,89	99,50%	14,76	15521	24903
150	0.9	9744	10,22	6,07	99,51%	26,45	15471	25214
160		10104	2,93	0,16	99,48%	47,2	15438	25542
170		10444	0,31	0,01	99,45%	79,5	15414	25858

144	1.013	9461	15,88	83,78	99,51%	15,15	15514	24975
150		9708	11,71	12,14	99,52%	22,49	15479	25187
160		10080	3,88	0,29	99,49%	40,91	15442	25522
170		10427	0,44	0,01	99,46%	69,88	15416	25843

Πίνακας Π. 10: Ανάλυση ευαισθησίας για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης της προσομοίωσης που χρησιμοποιείται το ιοντικό υγρό 2-hydroxyethylammonium acetate.

		<i>Reflux ratio</i>	<i>IL feed, kmol.hr</i>	<i>Ethanol purity</i>	<i>Reboiler heat duty, kW</i>
1	OK	1,5	210	96,7%	16272
2	OK	1,5	220	96,7%	16272
3	OK	1,5	230	96,7%	16272
4	OK	1,5	240	96,7%	16272
5	OK	1,5	250	96,7%	16272
6	OK	1,6	210	97,9%	16662
7	OK	1,6	220	97,9%	16662
8	OK	1,6	230	97,9%	16662
9	OK	1,6	240	97,9%	16662
10	OK	1,6	250	97,9%	16662
11	OK	1,7	210	98,9%	17088
12	OK	1,7	220	98,9%	17088
13	OK	1,7	230	98,9%	17088
14	OK	1,7	240	98,9%	17088
15	OK	1,7	250	98,9%	17088
16	OK	1,7	260	98,9%	17088
17	OK	1,8	210	99,4%	17606
18	OK	1,8	220	99,4%	17606
19	OK	1,8	230	99,4%	17606
20	OK	1,8	240	99,4%	17606
21	OK	1,8	250	99,4%	17606
22	OK	1,8	260	99,4%	17606
23	OK	1,9	210	99,5%	18202
24	OK	1,9	220	99,5%	18201
25	OK	1,9	230	99,5%	18201
26	OK	1,9	240	99,5%	18202
27	OK	1,9	250	99,5%	18202
28	OK	1,9	260	99,5%	18202
29	OK	2	210	99,5%	18812
30	OK	2	220	99,5%	18812
31	OK	2	230	99,5%	18812
32	OK	2	240	99,5%	18812
33	OK	2	250	99,5%	18812
34	OK	2	260	99,5%	18812
35	OK	2,1	210	99,5%	19427
36	OK	2,1	220	99,5%	19427
37	OK	2,1	230	99,5%	19427
38	OK	2,1	240	99,5%	19427
39	OK	2,1	250	99,5%	19427
40	OK	2,1	260	99,5%	19427
41	OK	2,2	210	99,5%	20044
42	OK	2,2	220	99,5%	20044
43	OK	2,2	230	99,5%	20044
44	OK	2,2	240	99,5%	20044
45	OK	2,2	250	99,5%	20044
46	OK	2,2	260	99,5%	20044
47	OK	2,3	210	99,5%	20663
48	OK	2,3	220	99,5%	20662
49	OK	2,3	230	99,5%	20662

50	OK	2,3	240	99,5%	20663
51	OK	2,3	250	99,5%	20663
52	OK	2,3	260	99,5%	20662
53	OK	2,4	210	99,5%	21283
54	OK	2,4	220	99,5%	21283
55	OK	2,4	230	99,5%	21282
56	OK	2,4	240	99,5%	21282
57	OK	2,4	260	99,5%	21283
58	OK	2,5	210	99,5%	21904
59	OK	2,5	220	99,5%	21904
60	OK	2,5	230	99,5%	21903
61	OK	2,5	240	99,5%	21903
62	OK	2,5	250	99,5%	21903
63	OK	2,5	260	99,5%	21904
64	OK	1,9	231,1375	99,5%	18202

Πίνακας Π. 11: Αποτελέσματα ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε μεταβάλλοντας τις μεταβλητές λειτουργίας του δοχείου flash.

Στοιχεία Flash

Temp, °C	Pressure, bar	Hx01 required duty	Furf_rec	Water_recy	Ethanol_pur %w/w	IL Loss (kg)	Q_reb	Total duty
110	0.1	5787	11,88	538,39	98,43%	17,00	18627	24413
120		6348	6,89	245,27	99,07%	33,19	18392	24740
130		6809	3,56	78,60	99,45%	60,66	18239	25048
140		7186	1,38	10,97	99,59%	105,27	18155	25341
150		7515	0,25	0,44	99,60%	175,17	18115	25630
130	0.2	6496	9,21	301,42	98,95%	26,65	18437	24933
140		7004	4,66	92,01	99,42%	48,04	18251	25255
150		7406	1,63	10,14	99,59%	82,15	18152	25558
160		7745	0,20	0,25	99,60%	134,65	18107	25853
170		8071	0,01	0,01	99,60%	213,08	18078	26148
120	0.3	5410	25,11	1132,99	97,28%	7,71	19047	24457
140		6139	8,72	238,24	99,09%	29,23	18383	24522
150		7287	3,96	54,14	99,50%	51,26	18210	25497
160		7672	0,93	2,69	99,60%	85,65	18130	25802
142	0.4	6693	11,72	349,46	98,84%	22,62	18475	25167
150		7147	6,78	135,82	99,32%	35,97	18291	25438
160		7597	2,36	15,29	99,58%	61,19	18160	25757
170		7956	0,23	0,25	99,60%	99,76	18106	26062
180		8292	0,01	0,00	99,60%	156,97	18073	26365
147	0.5	6591	12,01	337,98	98,87%	22,58	18465	25056
150		6994	9,89	244,16	99,07%	26,92	18387	25381
160		7512	4,20	47,11	99,51%	46,6	18202	25714
170		7905	0,71	1,37	99,60%	76,97	18121	26026
152	0.6	6962	11,63	301,18	98,95%	23,62	18434	25396
160		7415	6,30	98,84	99,40%	36,95	18255	25671
170		7853	1,62	5,76	99,59%	61,81	18139	25993
180		8212	0,08	0,05	99,60%	99,45	18092	26304
157	0.7	7133	10,73	249,00	99,06%	25,47	18390	25523
160		7172	8,58	166,80	99,25%	30,14	18319	25491
170		7798	2,87	17,52	99,57%	51,03	18163	25960
180		8174	0,21	0,19	99,60%	82,91	18102	26276
160	0.8	7017	10,99	247,33	99,07%	25,09	18389	25405
170		7736	4,32	39,75	99,53%	43	18192	25928
180		8136	0,50	0,65	99,60%	70,5	18113	26249
160	0.9	7081	13,51	337,72	98,87%	21,22	18464	25544
170		7668	5,92	72,90	99,46%	36,8	18229	25896
180		8100	1,02	2,06	99,60%	60,87	18124	26224
165	1.013	7284	11,84	258,79	99,04%	23,8	18398	25682
170		7583	7,87	122,09	99,35%	31,32	18277	25860
180		8056	1,91	6,37	99,59%	52,32	18140	26196
190		8431	0,07	0,04	99,60%	84,29	18088	26518