



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Διπλωματική εργασία

**Πειραματικές μετρήσεις και μοντελοποίηση
ισορροπίας φάσεων σε μίγματα που περιέχουν
ιοντικά υγρά τρίτης γενιάς**

Σωκράτης Μουρσελάς

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

Αθήνα, Φεβρουάριος 2019

Ευχαριστίες

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

Καθ' όλη τη διάρκεια της υλοποίησης τόσο των πειραμάτων, όσο και της συγγραφής της εργασίας, μου δόθηκε μια μοναδική ευκαιρία να συνεργαστώ και να γνωρίσω πολλούς ανθρώπους, η βοήθεια των οποίων κρίθηκε καθοριστική για την ολοκλήρωση του τμήματος αυτού των σπουδών μου.

Αρχικά, οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα της εργασίας, Δρ. Επαμεινώνδα Βουτσά, Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π.. Από την πρώτη στιγμή, με δέχθηκε με πολύ μεγάλη χαρά στο εργαστήριο και μου ανέθεσε το συγκεκριμένο θέμα. Σε όλη την περίοδο εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, η ανταπόκριση του σε οποιοδήποτε ερώτημα μου ήταν άμεση και σαφής, οι οδηγίες ξεκάθαρες και τα θεωρητικά και πρακτικά εργαλεία παραπάνω από επαρκή. Ο χαρακτήρας και η συνέπεια του βοήθησαν σημαντικά την όλη διαδικασία και με έκαναν και εμένα να θέλω να δουλέψω όλο και περισσότερο πάνω στο θέμα, ώστε το αποτέλεσμα να είναι το καλύτερο δυνατόν.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα του εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς, Ελένη Μπόλη, όπου η καθημερινή υποστήριξη της όλους αυτούς τους μήνες με τον ίδιο ενθουσιασμό από την πρώτη μέρα, αλλά και η αξιοθαύμαστη εμπειρία και γνώση της πάνω στο θέμα, με ενέπνευσαν και είχαν πολύ σημαντικό αντίκτυπο στην ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Ευχαριστώ επίσης από καρδιάς όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς για την άψογη συνεργασία και συμπεριφορά τους όλους αυτούς τους μήνες που με έκαναν να νιώσω και εγώ μέλος αυτής της όμορφης ομάδας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου που με στήριξαν, με ενθάρρυναν και μου συμπαραστάθηκαν σε κάθε εύκολη, αλλά και κάθε δύσκολη στιγμή.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην πειραματική μελέτη και τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του μίγματος αιθανόλης με νερό παρουσία του βαθύ ευτηκτικού διαλύτη $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$. Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (ΒΕΔ) αναγνωρίζονται ως μια νέα κατηγορία διαλυτών, αναλόγων των ιοντικών υγρών με προοπτική να αντικαταστήσουν τους κοινούς οργανικούς διαλύτες σε πολλές διεργασίες. Οι ΒΕΔ παρασκευάζονται μέσα από την ανάμιξη ενώσεων δεκτών δεσμών υδρογόνου (HBA) και ενώσεων δωτών δεσμών υδρογόνου (HBD) και εμφανίζουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τα ιοντικά υγρά, υπερτερώντας σε τομείς όπως το κόστος των πρώτων υλών και η φιλικότητα τους προς το περιβάλλον. Συνήθως, τουλάχιστον ένα από τα δύο παραπάνω συστατικά των ΒΕΔ βρίσκεται σε στερεή μορφή και πράγματι στην περίπτωση του ΒΕΔ $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ σε αυτή την κατάσταση βρίσκεται η χολίνη (ChCl), ενώ η αιθυλενογλυκόλη (EG) χρησιμοποιήθηκε στην υγρή μορφή της. Για τη σύνθεση του $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ ήταν αρκετή η ανάμειξη των συστατικών στην ζητούμενη στοιχειομετρική αναλογία με τη βοήθεια ήπιας θέρμανσης σε περιβάλλον αζώτου.

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας ο ΒΕΔ $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ μελετάται ως συνδιαλύτης στη διεργασία της εκχυλιστικής απόσταξης του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-νερού σε ατμοσφαιρική πίεση, όπου είναι γνωστό ότι το μίγμα αιθανόλης-νερού εμφανίζει αζεότροπο, ελαχίστου ως προς τη θερμοκρασία. Για το σκοπό αυτό διεξήχθησαν πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού σε σταθερή πίεση (1013.3 mbar) του τριαδικού μίγματος αιθανόλη-νερό- $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ για τρεις αρχικές συγκεντρώσεις του $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$: 5%, 10% και 15% κατά βάρος. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού στα μίγματα αιθανόλης με $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ καθώς και νερού με $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά αυτών κατά την ισορροπία φάσεων σε πίεση 400mbar.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η εισαγωγή του συνδιαλύτη στο σύστημα αιθανόλη-νερό επιφέρει αύξηση των σχετικών πτητικότητων, δηλαδή επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός του μίγματος, καθώς ο συνδυασμός οδηγεί σε δέσμευση ορισμένης ποσότητας νερού, με αποτέλεσμα μικρότερη ποσότητα αυτού να μεταφέρεται στην ατμώδη φάση, εφόσον λόγω της πολύ χαμηλής τάσης ατμών του ο ΒΕΔ, μαζί με το δεσμευμένο νερό, παραμένουν στην υγρή φάση. Με τον τρόπο αυτό η αιθανόλη φτάνει καθαρότερη στην αέρια φάση. Σε όλες της περιπτώσεις, υπάρχει μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης, ακόμα και για την μικρότερη προσθήκη του ΒΕΔ όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα, δηλαδή 5%. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του συνδιαλύτη με αποτέλεσμα σε συγκεντρώσεις συνδιαλύτη περίπου 10% w/w να μην εντοπίζεται αζεοτροπικό σημείο.

Συγκριτικά με άλλα ιοντικά υγρά και ΒΕΔ το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ φαίνεται να είναι ένας αρκετά ικανοποιητικός διαλύτης για το διαχωρισμό αιθανόλης-νερού, καθώς σε συγκέντρωση 10% ξεπερνά σε απόδοση τους περισσότερους διαλύτες, όπως για παράδειγμα το $\text{ChCl}:\text{Triethylene Glycol}$ και άλλα ιοντικά υγρά και ΒΕΔ που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, αλλά υστερεί σε σχέση με διαλύτες που έχουν παρόμοια συμπεριφορά με το ιοντικό υγρό [1-butyl-3-methylimidazolium][Cl] ή απλώς [BMIM][Cl], βάσει της τιμής της σχετικής πτητικότητας σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.

Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η δυνατότητα μοντελοποίησης τόσο των δυαδικών αλλά και των τριαδικών συστημάτων με χρήση των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και NRTL.

Μελετήθηκε εκτενώς, η δυνατότητα συσχέτισης των πειραματικών σημείων των δυαδικών συστημάτων για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του τριαδικού συστήματος, αλλά και η δυνατότητα συσχέτισης των πειραματικών αποτελεσμάτων του τριαδικού συστήματος για την εκτίμηση της συμπεριφοράς των αντίστοιχων δυαδικών. Αποδείχθηκε ότι και τα δυο μοντέλα, UNIQUAC και NRTL, περιγράφουν την ισορροπία φάσεων όλων των μελετώμενων συστημάτων με ικανοποιητική ακρίβεια.

Πιο συγκεκριμένα τα συνολικά σφάλματα από τη συσχέτιση των παραμέτρων των δυαδικών συστημάτων δεν ξεπέρασαν το 1.2% όσον αφορά το μέσο ποσοστιαίο σφάλμα συσχέτισης της θερμοκρασίας ισορροπίας των δυαδικών μιγμάτων, ενώ ταυτόχρονα η πρόβλεψη της συμπεριφοράς του τριαδικού μίγματος με τις παραμέτρους αυτές δεν ξεπέρασε συνολικά το 5% ως προς την σχετική πτητικότητα. Επιπλέον, τα συνολικά μέσα σφάλματα από τη συσχέτιση των τριαδικών συστημάτων κυμάνθηκαν κάτω από 3.1% ως προς τον υπολογισμό της σχετικής πτητικότητας στα τριαδικά μίγματα, αλλά και στην εκτίμηση της θερμοκρασίας ισορροπίας των δυαδικών μιγμάτων το μέσο σφάλμα δεν υπερέβη το 2.7%.

Λέξεις κλειδιά: βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες, χολίνη, αιθυλενογλυκόλη, αζεότροπο, μοντελοποίηση, τοπική σύσταση, πράσινοι διαλύτες, ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, διαχωρισμοί, εκχυλιστική απόσταξη, αιθανόλη, νερό.

Abstract

The main purpose of this diploma thesis is the experimental research and modeling of the behavior of the ethanol-water mixture, when the deep eutectic solvent ChCl:EG(1:2) is present. Deep eutectic solvents (DES) are recognized as a new category of solvents, similar to ionic liquids with the possibility to replace common organic solvents, in a variety of processes. DES's are produced as a combination between a hydrogen bond acceptor (HBA) and a hydrogen bond donor (HBD) substance and they present similar physiochemical properties to ionic liquids, while surpassing them in some sections, such as the raw material cost and environmental friendliness. In most cases, at least one of the components of the DES is used at solid state. Indeed here, choline chloride (ChCl) is a solid, while ethylene glycol (EG) is used in a liquid form. In order to produce ChCl:EG(1:2), mixing the compounds in the given stoichiometric ratio is enough, with the help of mild heating in a noble gas environment (through the use of nitrogen gas).

As a part of this thesis, the DES ChCl:EG(1:2) is studied as a cosolvent in an extractive distillation process of the ethanol-water azeotropic mixture in atmospheric pressure. Hence, experimental vapor-liquid equilibrium calculations took place at constant pressure (1013.3 mbar) for the ternary mixture ethanol-water-ChCl:EG(1:2), starting from three different concentrations of the DES: 5%, 10% and 15% w/w. Also, alongside these calculations, experiments were also held between the binary mixtures of ethanol with ChCl:EG(1:2) and water with ChCl:EG(1:2) to study their behavior during a vapor-liquid equilibrium process. These experiments were held at constant pressure of 400mbar.

The results of this investigation show that the introduction of the cosolvent in the ethanol-water system causes an increase to the relative volatility and thus a better separation occurs, as the cosolvent binds some of the water. Therefore, less amount of water is left to move to the vapor phase, due to the DES's low vapor pressure. A displacement of the azeotropic point to a higher ethanol concentration is observed in all the cases studied, even in a minimum concentration of 5% DES. This phenomenon becomes more visible as the concentration of the cosolvent increases and the break of the azeotrope is observed close to when the cosolvent's concentration is 10% w/w.

In comparison with other ionic liquids and DESs, ChCl:EG(1:2) seems to be working satisfactory for the separation of the ethanol-water system, as it leads to a higher value of relative volatility than many other solvents, such as ChCl:Triethylene Glycol and other ionic liquids and DESs, when the concentration of the solvent in the mixture is 10%, whereas [1-butyl-3-methylimidazolium][Cl] or [BMIM][Cl] and other solvents which behave similarly to this solvent, seem to behave better than ChCl:EG(1:2).

Furthermore, an investigation was held to examine the possibility of the thermodynamic modelling not only of the binary, but also of the ternary mixtures of this study, using the activity coefficient models, UNIQUAC and NRTL. Research was carried out to correlate both the results of the binary and the ternary mixtures with the above models and extract parameters which could describe the behavior of the ternary mixture from the binary parameters and vice versa. As an outcome of this study, it was proved that both models can be used to describe good enough the equilibrium between all systems of this study.

To be more specific, the average error from the correlation of the equilibrium temperature of the binary mixtures was always under 1.2%, while also the use of the parameters from the correlation of the binary

mixture experimental results led to an average error of less than 5% for the prediction of the ternary mixture's relative volatility.

In addition, the average errors from the correlation of the ternary system experimental results were found less than 3.1% regarding the evaluation of the relative volatility and the error from the prediction of the equilibrium temperatures of the binary systems did not exceed 2.7%.

Keywords: deep eutectic solvents, choline chloride, ethylene glycol, azeotrope, modelling, local composition, green solvents, vapor-liquid equilibrium, separation, extractive distillation, ethanol, water.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
1 Θεωρητικό Μέρος	2
ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ – Ο ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-ΝΕΡΟΥ	2
1.1 Ο ρόλος και η ανάγκη της αιθανόλης στην παραγωγή	2
1.2 Μέθοδοι διαχωρισμού μίγματος Αιθανόλης - Νερού.....	3
1.2.1 Απόσταση με εναλλαγή πίεσης (Pressure Swing)	3
1.2.2 Μέθοδος Υπερεξάτμισης (Pervaporation).....	4
1.2.3 Απορρόφηση (Adsorption)	5
1.2.4 Εκχυλιστική Απόσταση – Αζεοτροπική Απόσταση.....	6
1.2.5 Ιοντικά υγρά.....	7
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΒΑΘΕΙΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	10
1.3 Τι είναι όμως βαθύς ευτηκτικός διαλύτης (DES);.....	10
1.3.1 Ιδιότητες Βαθών Ευτηκτικών Διαλυτών.....	11
1.3.2 Πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους διαλύτες	17
1.3.3 Εφαρμογές των Βαθών Ευτηκτικών Διαλυτών	17
1.3.4 ChCl:EG (1:2)	22
Βιβλιογραφία	25
2 Πειραματική Διαδικασία	31
2.1 Θερμοκρασία ισορροπίας ατμού-υγρού	31
2.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού	35
2.2.1 Διαδικασία βαθμονόμησης τίτλου	36
2.2.2 Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων	37
2.3 Αντίδραση σύνθεσης του ChCl:EG(1:2)	38
3 Πειραματικές Μετρήσεις δυαδικών και τριαδικών μιγμάτων αιθανόλης-νερού-ChCl:EG(1:2)	39
3.1 Μέθοδος Υπολογισμού Συντελεστών Ενεργότητας	39
3.2 Μετρήσεις Ισορροπίας υγρής και ατμώδους φάσης του δυαδικού συστήματος Αιθανόλη-ChCl:EG(1:2)	42
3.3 Μετρήσεις Ισορροπίας υγρής και ατμώδους φάσης του δυαδικού συστήματος Νερό-ChCl:EG(1:2)	44
3.4 Μετρήσεις Ισορροπίας Φάσεων του Τριαδικού Συστήματος Αιθανόλη-Νερό-ChCl:EG(1:2)	46

3.5 Σύγκριση της Επίδρασης του ChCl:EG(1:2) Στην Ισορροπία φάσεων Αιθανόλης-Νερού με Άλλους Διαλύτες	50
Βιβλιογραφία	52
4 Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση Δεδομένων Ισορροπίας Συστήματος Αιθανόλης-Νερού Παρουσία του ChCl:EG(1:2)	53
Εισαγωγή.....	53
4.1 Περιγραφή μοντέλου NRTL.....	54
4.2 Περιγραφή μοντέλου UNIQUAC	55
4.3 Αποτελέσματα Μοντελοποίησης.....	56
4.3.1 Αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων δυαδικών μιγμάτων αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2)	57
4.3.2 Αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων του τριαδικού μίγματος αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2)	66
Βιβλιογραφία	76
5 Συμπεράσματα – Μελλοντικές Προτάσεις	77
5.1 Συμπεράσματα.....	77
5.2 Μελλοντικές Προτάσεις.....	79
Παράρτημα	80
Πρωτογενείς Μετρήσεις	81

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Διάταξη διαδοχικών αποστάξεων με τη μέθοδο εναλλαγής πιέσεων.	4
Εικόνα 2. Διάταξη απορρόφησης	5
Εικόνα 3. Ενδεικτικές ομάδες ανιόντων και κατιόντων που αξιοποιούνται για τη δημιουργία των πιο κοινών ιοντικών υγρών.....	7
Εικόνα 4. Οι πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες και χρήσεις των ιοντικών υγρών βάσει στοιχείων της IOLITEC, 2005.	9
Εικόνα 5. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα δεκτών δεσμών υδρογόνου (Halide Salts) και δοτών αντίστοιχα (Hydrogen Bond Donors) [36].	11
Εικόνα 6. Ιμιδαζολικός κυκλικός δακτύλιος.	12
Εικόνα 7. Τυπωμένη ηλεκτρική πλακέτα (Printed Circuit Board - PCB). Οι χάλκινοι διάδρομοι έχουν επιμεταλλωθεί με σίδηρο, μέσω βύθισης σε DES.....	18
Εικόνα 8. Μόριο χολίνης (Choline chloride).	22
Εικόνα 9. Μόριο αιθυλενογλυκόλης (Ethylene glycol).....	23
Εικόνα 10. Η συσκευή FISCHER VLE 602 μέτρησης θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού.....	31
Εικόνα 11. Το κελί ισορροπίας της συσκευής FISCHER® LABODEST® VLE 602.	32
Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής συσκευής Fischer VLE 602.	33
Εικόνα 13. Συσκευή μέτρησης περιεκτικότητας νερού με τη μέθοδο Karl-Fischer.	35

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Μεταβολή θερμοκρασίας εμφάνισης αζεοτρόπου για διάφορες πιέσεις [12].	4
Πίνακας 2. Ιοντικά υγρά από βιβλιογραφικά δεδομένα, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση του αζεοτρόπου αιθανόλης και νερού. Εκλεκτικότητα από δεδομένα ισορροπίας υγρού-υγρού (SLE). Σχετική πτητικότητα από δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού (αVLE). Συντελεστής διαχωρισμού με μεμβράνες (αMEM) [27]. (α: κλάσμα αιθανόλης 0.55 και κλάσμα ιοντικού υγρού 0.10, β: κλάσμα αιθανόλης 0.95 και κλάσμα ιοντικού υγρού 0.05).....	9
Πίνακας 3. Κατηγοριοποίηση των τύπων DES που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα.....	12
Πίνακας 4. Σημείο τήξης για μερικά από τα πιο κοινά DES [36].(mp= θερμοκρασία τήξης, HBD=δότης δεσμών υδρογόνου, Tf=σημείο τήξης μίγματος)	14
Πίνακας 5. Φυσικές ιδιότητες ορισμένων DES, Ιοντικών υγρών και μοριακών διαλυτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 298K [36]......	15
Πίνακας 6. Ιξώδη των πιο συνηθισμένων DES σε διάφορες θερμοκρασίες [46]. (HBD=δότης δεσμών υδρογόνου).....	15
Πίνακας 7. Επίδραση οργανικών διαλυτών και βιοαποδομήσεων ή DES στη μονοαλκυλίωση της ανιλίνης με εξυλοβρωμίδιο, παρουσία βιοκαταλύτη λιπάσης.	19
Πίνακας 8. Ορισμένες ιδιότητες του $\text{CHCl}_3\text{:EG}(1:2)$ από βιβλιογραφικά δεδομένα [36],[46],[82].	24
Πίνακας 9. Υπόμνημα εικόνας 12.	32
Πίνακας 10. Σταθερές της εξίσωσης DIPPR 101 για το νερό και την αιθανόλη.	40
Πίνακας 11. Χρησιμοποιούμενες σταθερές υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας αιθανόλης και νερού.....	41

Πίνακας 12. Σταθερές εξίσωσης DIPPR 105 για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου της αιθανόλης και του νερού.....	42
Πίνακας 13. Πειραματικά αποτελέσματα για το μίγμα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) σε πίεση 400mbar.....	43
Πίνακας 14. Πειραματικά αποτελέσματα για το μίγμα νερό-ChCl:EG(1:2) σε πίεση 400mbar.....	45
Πίνακας 15. Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων στο τριαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) σε συγκεντρώσεις DES 5%, 10%, 15% αντίστοιχα.	48
Πίνακας 16. Παράμετροι επιφάνειας (α) και μεγέθους (r) για το μοντέλο UNIQUAC.....	56
Πίνακας 17. Παράμετροι μοντέλου NRTL που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των παραμέτρων των αποτελεσμάτων των δυαδικών μιγμάτων. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])	58
Πίνακας 18. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (NRTL).	58
Πίνακας 19. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (NRTL).	58
Πίνακας 20. Παράμετροι μοντέλου UNIQUAC που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των αποτελεσμάτων του δυαδικού μίγματος. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])	58
Πίνακας 21. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (UNIQUAC).	58
Πίνακας 22. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (UNIQUAC).	58
Πίνακας 23. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL μέσω συσχέτισης των πειραματικών σημείων των δυαδικών συστημάτων.....	61
Πίνακας 24. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων (NRTL).	62
Πίνακας 25. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο UNIQUAC από τις παραμέτρους που προήλθαν από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.	62
Πίνακας 26. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας από παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων (UNIQUAC).	63
Πίνακας 27. Παράμετροι μοντέλου NRTL που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των αποτελεσμάτων του τριαδικού μίγματος. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])	66
Πίνακας 28. Παράμετροι μοντέλου UNIQUAC που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των αποτελεσμάτων του τριαδικού μίγματος. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3]).....	66
Πίνακας 29. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL από τη συσχέτιση των πειραματικών σημείων του τριαδικού συστήματος.....	66
Πίνακας 30. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας από παραμέτρους από παραμέτρους συσχέτισης των πειραματικών σημείων του τριαδικού μίγματος (NRTL).	67
Πίνακας 31. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο UNIQUAC.....	67
Πίνακας 32. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους συσχέτισης των πειραματικών σημείων του τριαδικού μίγματος (UNIQUAC).....	68
Πίνακας 33. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL.	71

Πίνακας 34. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (NRTL).....	71
Πίνακας 35. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL.....	72
Πίνακας 36. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (NRTL).....	72
Πίνακας 37. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο UNIQUAC.....	72
Πίνακας 38. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (UNIQUAC).....	72
Πίνακας 39. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL.....	73
Πίνακας 40. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (UNIQUAC).....	73

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης, Copyrights:Energy-101.org.....	2
Διάγραμμα 2. Πειραματικά αποτελέσματα συστήματος αιθανόλης (1) και νερού (2) από όπου παρατηρείται η σχετική πτητικότητα να αγγίζει τη μονάδα για $x_1 \approx 0.9$	3
Διάγραμμα 3. Απεικόνιση της απόδοσης του συστήματος απορρόφησης με χρήση ζεόλιθου τύπου 3A σε βάθος χρόνου.....	6
Διάγραμμα 4. Αριθμός δημοσιεύσεων που συνδέονται άμεσα με ιοντικά υγρά μέχρι και το 2013. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκθετική αύξηση του αριθμού αυτών.	8
Διάγραμμα 5. Γενικευμένο διάγραμμα θερμοκρασίας - συγκέντρωσης ενός τυπικού βαθύ ευτηκτικού διαλύτη.	10
Διάγραμμα 6. Συσχέτιση της θερμοκρασίας τήξης και της ταπείνωσης της, για διάφορα μεταλλικά άλατα και αμίδια, όταν αυτά αναμειγνύονται με χολίνη σε αναλογία 1:2, όπου το κάθε σημείο αναπαριστά διαφορετικό μίγμα [36].	13
Διάγραμμα 7. Πειραματικές μετρήσεις, από βιβλιογραφία [82], θερμοκρασίας και πίεσης για διάφορες συγκεντρώσεις του ChCl:EG(1:2), αναφερόμενου ως ethaline.....	24
Διάγραμμα 8. Διάγραμμα φάσεων για το μίγμα αιθανόλης-ChCl:EG(1:2) που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα.	44
Διάγραμμα 9. Διάγραμμα φάσεων για το μίγμα νερό-ChCl:EG(1:2) που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα.	45
Διάγραμμα 10. Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας (α_{12}) – γραμμομοριακού κλάσματος αιθανόλης (x_1 free) με χρήση του DES ChCl:EG(1:2) σε διάφορες αναλογίες για το μείγμα ethanol (1) + water (2) σε πίεση 101.3 kPa, όπως αυτά έχουν προκύψει από τις πειραματικές μετρήσεις.....	49
Διάγραμμα 11. Συγκριτικό διάγραμμα σχετικής πτητικότητας σε διάφορες συγκεντρώσεις CHCl:EG(1:2) με άλλα DES και ιοντικά υγρά από βιβλιογραφία [1],[2],[3],[4].	51
Διάγραμμα 12. (α , β) Συγκριτικά αποτελέσματα πειραματικών σημείων με τα αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-νερό από παραμέτρους της βιβλιογραφίας [3].	57

Διάγραμμα 13. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στον υπολογισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας του δυαδικού συστήματος νερό-ChCl:EG(1:2) με παραμέτρους από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.....	59
Διάγραμμα 14. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας του δυαδικού συστήματος νερό-ChCl:EG(1:2) με παραμέτρους από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.	59
Διάγραμμα 15. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στη θερμοκρασία ισορροπίας του δυαδικού συστήματος αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με παραμέτρους συσχέτισης των δυαδικών μιγμάτων.....	60
Διάγραμμα 16. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας του δυαδικού συστήματος αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με παραμέτρους από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.....	60
Διάγραμμα 17. Πρόβλεψη των υπολογισμένων σχετικών πτητικοτήτων με τα πειραματικά σημεία για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων. (NRTL: διακεκομμένη γραμμή, UNIQUAC: συνεχής γραμμή)	63
Διάγραμμα 18. Πρόβλεψη του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 5% από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων.	64
Διάγραμμα 19. Πρόβλεψη του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 10% από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων.	64
Διάγραμμα 20. Πρόβλεψη του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 15% από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων.	65
Διάγραμμα 21. Συσχέτιση των υπολογισμένων σχετικών πτητικοτήτων, μέσω των παραμέτρων από συσχέτιση με τα πειραματικά σημεία για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2). (NRTL: διακεκομμένη γραμμή, UNIQUAC: συνεχής γραμμή)	69
Διάγραμμα 22. Συσχέτιση του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 5%.	69
Διάγραμμα 23. Συσχέτιση του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 10%.	70
Διάγραμμα 24. Συσχέτιση του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 15%.	70
Διάγραμμα 25. Πρόβλεψη των υπολογισμένων θερμοκρασιών ισορροπίας για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη - ChCl:EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.	73
Διάγραμμα 26. Πρόβλεψη των υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη - ChCl:EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.	74
Διάγραμμα 27. Πρόβλεψη των υπολογισμένων θερμοκρασιών ισορροπίας για το δυαδικό μίγμα νερό-ChCl:EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.....	74
Διάγραμμα 28. Πρόβλεψη των υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας για το δυαδικό μίγμα νερό-ChCl:EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.....	75
Διάγραμμα 29. Σχετική πτητικότητα(α_{12}) ως προς το κλάσμα Αιθανόλης(x_1 free).....	80
Διάγραμμα 30. Θερμοκρασία προς υγρό κλάσμα αιθανόλης.....	80

Εισαγωγή

Μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες διεργασιών στη χημική βιομηχανία αποτελούν οι διαχωρισμοί μιγμάτων στα επιμέρους συστατικά τους, με σκοπό είτε την χρήση τους ως ανεξάρτητες ουσίες, είτε ως συστατικά σε περαιτέρω διεργασίες. Σχεδόν σε κάθε βιομηχανία, κάθε εργαστήριο ή ερευνητικό κέντρο σε κάποια φάση ενός συνόλου διεργασιών λαμβάνει χώρα κάποιος διαχωρισμός, είτε ως κομμάτι ενός μεγαλύτερου συνόλου διαδικασιών και παραγωγής προϊόντων, είτε ως ανεξάρτητος. Από την επεξεργασία του πετρελαίου, μέχρι και τη δημιουργία ενός σύνθετου ή εξειδικευμένου φαρμάκου, είναι σχεδόν αδύνατο να μην είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός κάποιων ουσιών.

Η παραπάνω ανάγκη, έχει οδηγήσει στην εύρεση τεχνολογιών που μέχρι σήμερα αναπτύσσονται, με την έρευνα να επιδιώκει ολοένα αποδοτικότερους διαχωρισμούς, όπως επίσης και να ξεπεράσει ορισμένα φυσικά όρια εμφανίζονται από σύσταση των υλικών και την πληθώρα εσωτερικών δυνάμεων και ιδιοτήτων που εμφανίζουν αυτά.

Η επιστήμη πάντοτε ακολουθεί, αλλά και ακολουθείται από τις ανάγκες της εκάστοτε εποχής. Για παράδειγμα, όταν πρωτοεμφανίστηκε ο άνθρωπος, έπρεπε να φανεί εφευρετικός προκειμένου να εξασφαλίσει την επιβίωση του είτε κυνηγώντας ζώα με κοφτερά αντικείμενα για να τραφεί, είτε χτίζοντας μια στέγη για να προστατευτεί. Μόνο όταν έλυσε αυτά τα προβλήματα, μπόρεσε να κάνει τα επόμενα βήματα, να κοινωνικοποιηθεί και μέσα από έναν πολύ μακρύ δρόμο να φτάσει στο σημείο που βρίσκεται σήμερα. Με παρόμοια λογική και θεωρώντας ότι πλέον το ζήτημα της επιβίωσης της ανθρωπότητας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαχείριση του ενεργειακού δυναμικού του πλανήτη, γίνονται τεράστιες προσπάθειες και επενδύεται μεγάλο κομμάτι της «πίτας» σε μεθόδους που θα αποφέρουν την απαιτούμενη ενέργεια με τον πιο αποδοτικό, καθαρό και ευνοϊκό τρόπο και στην πιο ευνοϊκή μορφή, ώστε να επιβιώσει και πάλι ο άνθρωπος και να αποφευχθεί το μη ιδανικό σενάριο της ενεργειακής ανεπάρκειας.

Πράγματι λοιπόν, οι διάφορες συμβατικές διεργασίες διαχωρισμών, όπως η κλασική απόσταξη ή η εκχύλιση, έχουν βοηθήσει σημαντικά στην παραγωγή αγαθών και η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για την βελτίωση της απόδοσής τους έχει επιφέρει σημαντική βελτίωση στα αποτελέσματα δύσκολων διαχωρισμών, όπως για παράδειγμα του μίγματος αιθανόλης- νερού, όπου έχουν δοκιμαστεί συνδυαστικές μέθοδοι εκχυλιστικής απόσταξης με οργανικούς πτητικούς διαλύτες (VOC) ή διαχωρισμούς με μεμβράνες και λοιπά.

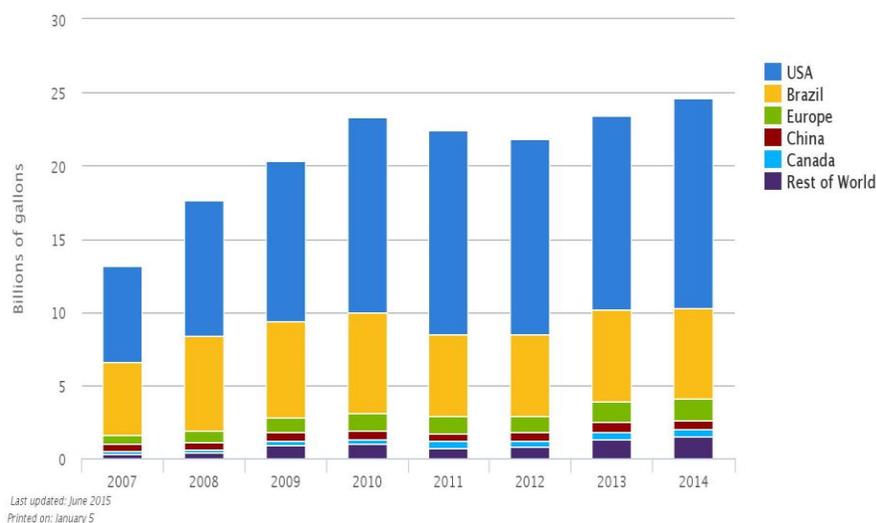
Οι VOCs είναι ένα πολύ καλό παράδειγμα που μπορεί να αποδείξει την ανάγκη για την ανακάλυψη νέων μέσων που θα τους αντικαταστήσουν. Όσο δηλαδή βοηθούν στη βελτίωση της απόδοσης ορισμένων διεργασιών, τόσο έντονος είναι και ο προβληματισμός για το αντίκτυπο που έχουν στο περιβάλλον. Θεωρούνται γενικά τοξικές ουσίες και μπορούν να δημιουργήσουν κινδύνους για το τριγύρω περιβάλλον, αλλά και τους ανθρώπους που βρίσκονται κοντά σε αυτούς τους πτητικούς διαλύτες. Ενώ και η πτητικότητα και η ευφλεκτότητα, τους κατατάσσουν στην κατηγορία των εκρηκτικών μιγμάτων. Είναι φανερό, ότι απαιτείται μεγάλη αναζήτηση κάποιας άλλης κατηγορίας διαλυτών που δεν θα περιλαμβάνει τα προβλήματα των VOCs. Προς αυτόν τον άξονα κινούνται τα ιοντικά υγρά και οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (DES).

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ – Ο ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-ΝΕΡΟΥ

1.1 Ο ρόλος και η ανάγκη της αιθανόλης στην παραγωγή

Από όταν ξεκίνησε η ενεργειακή κρίση πίσω στη δεκαετία του '70, έχει δημιουργηθεί ιδιαίτερη ανησυχία στην παγκόσμια επιστημονική κοινότητα ως προς τα αποθέματα καυσίμων. Για αυτό το λόγο, μελετώνται εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης των γνωστών καυσίμων με τη χρήση προσθέτων, αλλά και η ανακάλυψη νέων ενεργειακών πηγών. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει η αιθανόλη, η οποία όταν αναμειγνύεται με τη βενζίνη, μπορεί να αυξήσει σε σημαντικό βαθμό τον αριθμό οκτανίου και κατ'επέκταση την απόδοση των κινητήρων [1], [2]. Επίσης, η αιθανόλη στη χημική βιομηχανία αξιοποιείται και ως διαλύτης ουσιών που δε διαλύονται για παράδειγμα στο νερό. Σε πολύ μεγάλο βαθμό η αιθανόλη προέρχεται από τη ζύμωση καλαμποκιού, πατάτας, ζαχαρότευτλων ή ακόμα και από χρησιμοποιημένα χαρτιά [3]. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι στην Δυτική και Βορειοδυτική Αμερική, υπάρχουν τεράστιες εκτάσεις παραγωγής καλαμποκιού, αποκλειστικά για την εξαγωγή της αιθανόλης, με αποτέλεσμα να είναι και η μεγαλύτερη σε παραγωγή χώρα παγκοσμίως [4] όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 1. Ακόμα, παραπροϊόντα της παραγωγής αιθανόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφή για ζώα, όπως για παράδειγμα το στάρι [5].

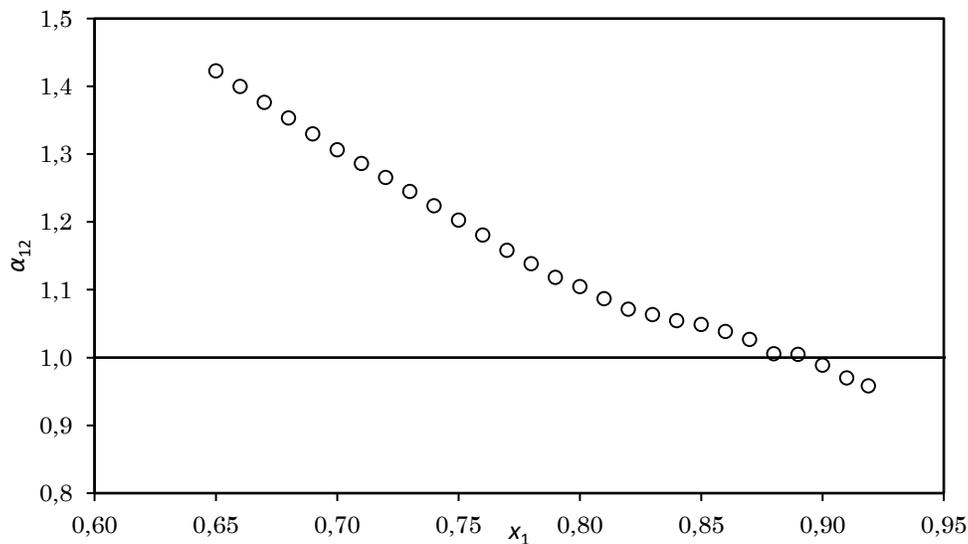


Διάγραμμα 1. Παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης, Copyrights:Energy-101.org.

Το πρόβλημα όμως με την παραγωγή αιθανόλης είναι ότι συνήθως περιλαμβάνει μεγάλη ποσότητα νερού, γεγονός που εμποδίζει τη χρήση της ως καύσιμο. Μια λογική σκέψη θα ήταν να πραγματοποιηθεί απόσταξη για τον πλήρη διαχωρισμό των συστατικών. Κάτι τέτοιο όμως είναι αδύνατο για το συγκεκριμένο μίγμα, καθώς τουλάχιστον σε ατμοσφαιρική πίεση (=1013.3 mbar), εμφανίζεται αζεότροπο, δηλαδή μετά από κάποιο σημείο απόσταξης, η σύσταση της αιθανόλης στην ατμώδη φάση φτάνει σε ένα μέγιστο και είναι αδύνατο να διαχωριστεί περαιτέρω [6]. Για την καλύτερη κατανόηση

αυτής της κατάστασης, μια χρήσιμη έννοια που μπορεί να βοηθήσει στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η σχετική πτητικότητα μεταξύ δύο συστατικών i και j (α_{ij}).

Η σχετική πτητικότητα χαρακτηρίζεται ως ένας όρος που μπορεί να δείξει πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορούν να διαχωριστούν δύο συστατικά και μπορεί να οριστεί ως το πηλίκο της συγκέντρωσης του πτητικότερου συστατικού στην ατμόσφαιρα προς την υγρή φάση, προς το λόγο της συγκέντρωσης του δεύτερου συστατικού στην ατμόσφαιρα προς την υγρή φάση. Όταν η τιμή του α_{ij} είναι μακριά από τη μονάδα, τότε θα είναι αποτελεσματικός ο διαχωρισμός υγρής και αέριας φάσης, ενώ στην αντίθετη περίπτωση θα πρέπει να εξεταστεί κάποιος άλλος τρόπος ή μέθοδος διαχωρισμού του μίγματος [7],[8]. Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η σχέση ανάμεσα στη σχετική πτητικότητα και τη συγκέντρωση της αιθανόλης όπως προκύπτει από πειραματική έρευνα των Matyushev et al. [9]. Σε μίγμα που αποτελείται μόνο από αιθανόλη και νερό η σχετική πτητικότητα προσεγγίζει τη μονάδα όταν η καθαρότητα ως προς την αιθανόλη προσεγγίζει σε γραμμομοριακό κλάσμα την τιμή 0.9



Διάγραμμα 2. Πειραματικά αποτελέσματα συστήματος αιθανόλης (1) και νερού (2) από όπου παρατηρείται η σχετική πτητικότητα να αγγίζει τη μονάδα για $x_1 \approx 0.9$.

Για βιομηχανική παραγωγή και πόσο μάλλον για την αξιοποίηση της ως πρόσθετο καυσίμου, αυτή δεν είναι ικανοποιητική τιμή για την ποιότητα της αιθανόλης και επομένως κρίνεται αναγκαίο να εξεταστούν εναλλακτικές μέθοδοι για τον καθαρισμό της από το νερό [10].

1.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ - ΝΕΡΟΥ

1.2.1 Απόσταξη με εναλλαγή πίεσης (Pressure Swing)

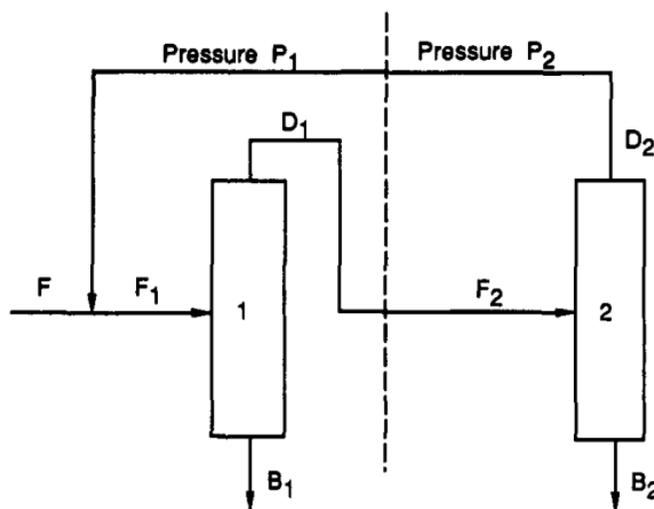
Μια κοινή μέθοδος διάσπασης του αζεοτρόπου που εξετάζεται είναι το λεγόμενο pressure swing, που σημαίνει ότι πραγματοποιούνται συνήθως δύο διαδοχικές αποστάξεις, η μια σε ατμοσφαιρική πίεση και η επόμενη σε κάποια χαμηλότερη. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο παρακάτω διάγραμμα ροής (διάγραμμα 2) το μίγμα αιθανόλης-νερού εισέρχεται αρχικά στη στήλη ατμοσφαιρικής πίεσης, όπου το μίγμα φτάνει μέχρι τη σύσταση του αζεοτρόπου. Στη συνέχεια, η αέρια φάση περνά στη δεύτερη στήλη που βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση, έτσι το αζεότροπο μεταφέρεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις

αιθανόλης. Στη διάταξη αυτή, υπάρχει και η δυνατότητα αναρροής με στόχο την αύξηση της απόδοσης του συστήματος [11].

Ενδεικτικά, ο τρόπος με τον οποίο η μείωση της πίεσης οδηγεί στη διάσπαση του αζεοτρόπου, φαίνεται στον πίνακα 1, όπου η μείωση της πίεσης στα 80mmHg επιτρέπει τον πλήρη διαχωρισμό της αιθανόλης από το νερό. Στην εικόνα 1 φαίνεται το διάγραμμα ροής της διεργασίας με ανατροφοδότηση.

Πίνακας 1. Μεταβολή θερμοκρασίας εμφάνισης αζεοτρόπου για διάφορες πιέσεις [12].

Πίεση (mmHg)	X αιθανόλης	T (K)
80	1,000	30,3
90	0,993	32,4
100	0,985	34,2
150	0,960	41,9
300	0,925	56,5
500	0,906	67,7



Εικόνα 1. Διάταξη διαδοχικών αποστάξεων με τη μέθοδο εναλλαγής πιέσεων.

Υπάρχουν ενδείξεις με βάσει προσομοιώσεις σε Aspen Plus ότι αυτή η μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί για το δυαδικό μίγμα αιθανόλης-νερού, όμως είναι μια σειρά διεργασιών υψηλού κόστους ενέργειας που δε συνίσταται [13].

1.2.2 Μέθοδος Υπερεξάτμισης (Pervaporation)

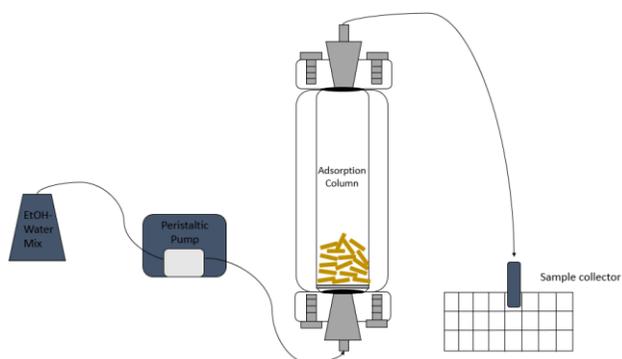
Η λεγόμενη υπερεξάτμιση (Pervaporation) είναι μία μέθοδος που βασίζει τις αρχές της στη λογική της αντίστροφης ώσμωσης. Η διαφορά τους προέρχεται από το γεγονός ότι στη μέθοδο αυτή, αντί να υπάρχει εξάρτηση από αυξημένη υδροστατική πίεση, το σύστημα βρίσκεται σε υποπίεση και η αέρια φάση μπορεί να διαχωριστεί μέσω φέροντος αερίου, εφαρμογής κενού ή συμπύκνωσης με χρήση ψυχρής παγίδας και εφαρμογής κενού. Η μέθοδος αυτή ξεπερνά τα όρια που θέτει η αντίστροφη ώσμωση και επιτρέπει τόσο τη διαλυτή διείδυση, όσο και την εξάτμιση μέσα από την ειδική μεμβράνη, με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού κόστους της διαδικασίας. Παρόλα αυτά, για να συγκρατηθεί

το ενεργειακό κόστος σε λογικά επίπεδα, είναι απαραίτητο η διαδικασία να συνοδεύεται από μια συμβατική αποστακτική στήλη. Αναλυτικότερα, η διαδικασία αυτή αποτελείται από το πρώτο στάδιο που μπορεί να είναι η συμβατική απόσταξη, το απόσταγμα της οποίας θα οδηγηθεί για pervaporation με χρήση κάποιας ειδικής μεμβράνης που θα είναι είτε φιλική στην αιθανόλη, είτε στο νερό διαχωρίζοντας τα συστατικά αυτά μέχρι και 99.5% κατά βάρος. Προτιμότερο από τη χρήση κενού είναι να χρησιμοποιηθεί φέρον αέριο για τον κατά δυνατόν περιορισμό του ενεργειακού κόστους, καθώς και μεγάλος λόγος επιφάνειας-όγκου για αύξηση του ρυθμού της διεργασίας που μπορεί να είναι αρκετά μικρός για το συγκεκριμένο σύστημα [14],[15].

1.2.3 Απορρόφηση (Adsorption)

Η απορρόφηση είναι μία μέθοδος που εφαρμόζεται σε τεράστιο βαθμό στη χημική βιομηχανία. Αποτελεί μάλιστα τη μέθοδο που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης-νερού. Γενικότερα, η μέθοδος της απορρόφησης στηρίζεται στην ικανότητα ορισμένων υλικών να συγκρατήσουν στη δομή τους ορισμένη ποσότητα μίας ουσίας καθώς το μίγμα περνά μέσα από κλίνη που περιλαμβάνει το μέσο απορρόφησης, επιτρέποντας τη διέλευση του υπόλοιπου μίγματος. Μεγάλη έρευνα πραγματοποιείται πάνω στη δομή των μέσων απορρόφησης, όπου ποικίλουν από απλά πολυεδρικά σχήματα μέχρι και σύνθετες δομές, για την αύξηση της ενεργού επιφάνειας του συστατικού [16].

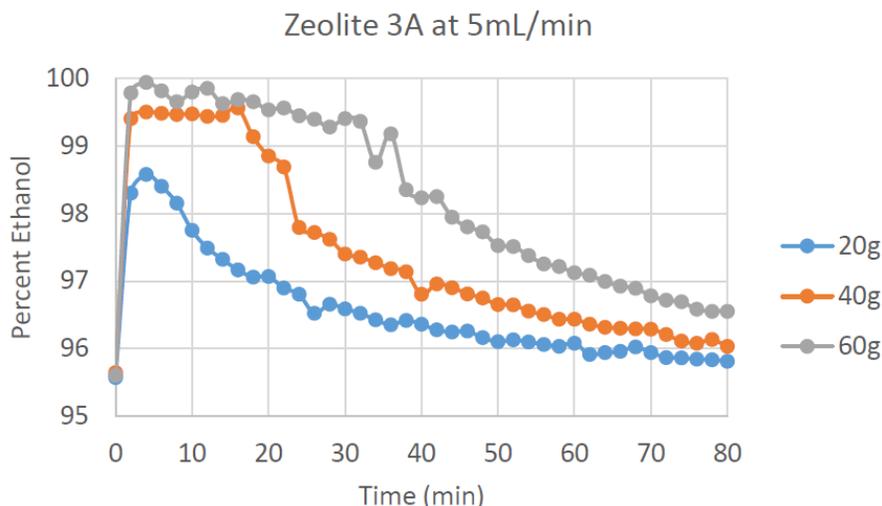
Στην περίπτωση του συγκεκριμένου συστήματος χρησιμοποιείται στήλη απορρόφησης, όπως αυτή παρουσιάζεται στην εικόνα 2. Συνήθως η διάταξη αυτή περιλαμβάνει αρχικά μια τυπική απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση, από όπου προέρχεται το μίγμα αιθανόλης-νερού στην αζεοτροπική αναλογία συγκεντρώσεων. Στη συνέχεια, το μίγμα περνά από τη στήλη απορρόφησης με τη βοήθεια αντλίας. Η στήλη περιλαμβάνει ξεχωριστά σε κάθε πείραμα συγκεκριμένη ποσότητα διαφόρων ειδών ζεόλιθων (3A και 4A), καθώς και ένα ειδικό είδος ρυζιού (sticky rice) [17]. Αυτά τα μέσα απορρόφησης ονομάζονται μοριακά κόσκινα και είναι ικανά να συγκρατήσουν ορισμένη ποσότητα νερού, έτσι ώστε να απελευθερώνεται η αιθανόλη και να λαμβάνεται σε πολύ υψηλή καθαρότητα [18].



Εικόνα 2. Διάταξη απορρόφησης

Ενδεικτικά κάποια αποτελέσματα με χρήση ζεόλιθου 3A [17] αποδεικνύουν ότι μπορεί να ληφθεί υψηλής καθαρότητας αιθανόλη με το σύστημα αυτό με την καθαρότητα να πλησιάζει το 99.94% ως προς την αιθανόλη. Από το διάγραμμα 3, μπορεί κανείς να καταλάβει ότι όταν το σύστημα τίθεται σε λειτουργία ο ζεόλιθος έχει τη δυνατότητα να συγκρατήσει σχεδόν όλη την ποσότητα του νερού που εισέρχεται, απελευθερώνοντας την αιθανόλη. Παρόλα αυτά και όπως είναι φυσιολογικό, σε χρονικό διάστημα 10 με 20 λεπτών ο ζεόλιθος αρχίζει να απορροφά νερό και ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση της

αιθανόλης αρχίζει να επιστρέφει στα αρχικά επίπεδα. Για την επανάληψη της διαδικασίας με την συγκεκριμένη ποσότητα ζεόλιθου, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ξήρανση σε αυτόν και στη συνέχεια πλύσιμο με καθαρή αιθανόλη.



Διάγραμμα 3. Απεικόνιση της απόδοσης του συστήματος απορρόφησης με χρήση ζεόλιθου τύπου 3A σε βάθος χρόνου.

Τα μειονεκτήματα αυτής της διαδικασίας γίνονται γρήγορα φανερά, καθώς εμφανίζεται μια συνεχής κατανάλωση ενέργειας, για την αρχική απόσταξη, τη λειτουργία της αντλίας και τον καθαρισμό του ζεόλιθου που απαιτεί καθαρή αιθανόλη. Επιπλέον, η παραγόμενη ποσότητα αιθανόλης είναι μόλις 0.8ml/γραμμάριο ζεόλιθου που στη βιομηχανία αυτό θα απαιτούσε πολλή μεγάλη ποσότητα του μέσου απορρόφησης και κατ' επέκταση μεγάλη αύξηση του κόστους των παραγόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

1.2.4 Εκχυλιστική Απόσταξη – Αζεοτροπική Απόσταξη

Η μέθοδος της εκχυλιστικής απόσταξης αφορά στην πραγματικότητα μία αποστακτική στήλη, με τη διαφορά όμως ότι είτε στον πάτο, είτε στην κορυφή, ανάλογα με την πτητικότητα του, εισάγεται ένα μέσο, το οποίο λειτουργεί ως εκχυλιστικό μέσο, το οποίο αλληλοεπιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό με ένα από τα δυο συστατικά με αποτέλεσμα να συγκρατεί περισσότερη ποσότητα από αυτό το συστατικό στη μια φάση και στην άλλη φάση να πηγαίνει περισσότερη ποσότητα από το άλλο και έτσι αυξάνει τη σχετική πτητικότητα του μίγματος, άρα διευκολύνει και το διαχωρισμό. Σε κάθε περίπτωση με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η σχετική πτητικότητα μεταξύ ορισμένων συστατικών καθώς ανάλογα με την κατάσταση στην οποία χρησιμοποιείται το μέσο, δηλαδή προς την υγρή ή την αέρια φάση, παρασύρει ουσίες και απελευθερώνει άλλες. Φυσικά, στη συνέχεια είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός του νέου μίγματος που δημιουργείται μεταξύ του μέσου και των ουσιών, που συνήθως όμως είναι ευκολότερος, εφόσον μπορεί να γίνει κατάλληλη επιλογή εκχυλιστικού μέσου. Στην περίπτωση του δυαδικού μίγματος αιθανόλης - νερού οι παλαιότερες μέθοδοι αφορούσαν μία παρόμοια διαδικασία που ονομάζεται αζεοτροπική απόσταξη και αφορά τη χρήση ενός μέσου για τη μείωση του σημείου βρασμού ενός από των δύο συστατικών, ώστε το άλλο να μπορεί να κινηθεί ευκολότερα στην αέρια φάση. Μερικά παραδείγματα ουσιών που χρησιμοποιούνταν για τον σκοπό αυτόν ήταν μεταξύ άλλων η βενζίνη, το πεντάνιο, το εξάνιο και άλλα, τα περισσότερα των οποίων είναι βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία και χρήση τους έχει πλέον απαγορευτεί. Μια πιο αποδοτική διαδικασία λοιπόν, σύμφωνα με τους Lyng και Hanson [19] είναι η εκχυλιστική απόσταξη με χρήση αιθυλενογλυκόλης ως μέσο ενώ πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί

επίσης με διμεθυλοσουλφίδιο, φαινόλες και πιο σύνθετες ουσίες όπως διαιθυλενογλυκόλη, 4-μεθυλο-1-2-πεντανόνη και πολυαιθυλενογλυκόλη ως μέσο εκχύλισης. Επίσης, διάφοροι ερευνητές έχουν επιδιώξει να χρησιμοποιήσουν ως μέσο διάφορα άλατα όπως CaCl_2 , AlCl_3 , KNO_3 , $(\text{CuNO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 [20], [21], [22], [23], [24] τα πλεονεκτήματα των οποίων είναι η υψηλή απόδοση, το τελικό προϊόν υψηλής καθαρότητας και η μεγάλη δυνατότητα ανακύκλωσης του διαλύτη. Η χρήση αλάτων όμως μπορεί να σημαίνει εναπόθεση στα τοιχώματα και κατ' επέκταση αχρήστευση της συσκευής για περίοδο συντήρησης που μπορεί να σημαίνει απώλεια ρευστότητας για την παραγωγή ή μείωση της απόδοσης σε μηχανήματα μεγάλου κόστους [25].

Η μοντέρνα νοοτροπία και η τάση προς την πράσινη χημεία, οδήγησαν με τη σειρά τους στην αξιοποίηση μιας πολλή μεγάλης και υποσχόμενης κατηγορίας διαλυτών, τα ιοντικά υγρά.

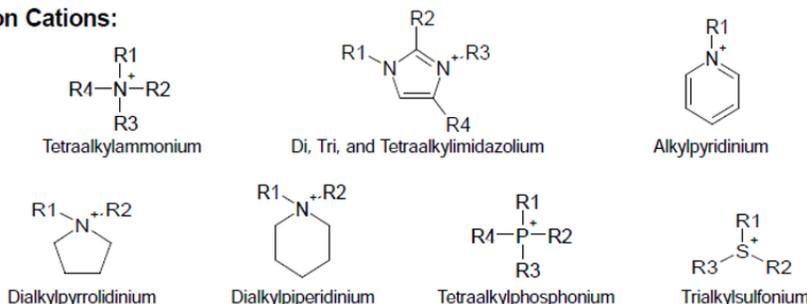
1.2.5 Ιοντικά υγρά

Μια πολύ μεγάλη και σημαντική κατηγορία για το διαχωρισμό μιγμάτων όπως της αιθανόλης με το νερό είναι τα ιοντικά υγρά. Ένας γενικός ορισμός που μπορεί να αποδοθεί στον όρο ιοντικό υγρό είναι ως ρευστό που αποτελείται από ανιόντα και κατιόντα με σημείο βρασμού μικρότερο των 100°C .

Η ουσιαστική διαφορά ανάμεσα σε ένα ιοντικό υγρό και σε ένα κοινό ανόργανο άλας είναι ότι τα ιοντικά υγρά έχουν σημαντικά χαμηλότερα σημεία βρασμού με αποτέλεσμα να μπορούν να αξιοποιηθούν ευκολότερα στην υγρή μορφή τους [26]. Για παράδειγμα αν συγκριθούν το χλωριούχο νάτριο (NaCl) με ένα τυπικό ιοντικό υγρό όπως το 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate, η διαφορά είναι ότι το μεν υγροποιείται στους 801°C ενώ το δε μόλις στους 16°C με 20°C . Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω ότι τα ιοντικά υγρά είναι πιο ασύμμετρα και αποτελούνται από μεγαλύτερα μόρια, έτσι το φορτίο μπορεί να κατανεμηθεί σε μεγαλύτερο όγκο [27].

Οι ισχυρές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται κατά μήκος του μορίου του ιοντικού υγρού το οδηγούν σε αμελητέα τάση ατμών, καθώς ακόμα το καθιστούν μη εύφλεκτο και θερμικά και ηλεκτροχημικά σταθερό. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται στην εικόνα 3 ορισμένα μόνο από τα κατιόντα και ανιόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ενός ιοντικού υγρού [28].

Common Cations:



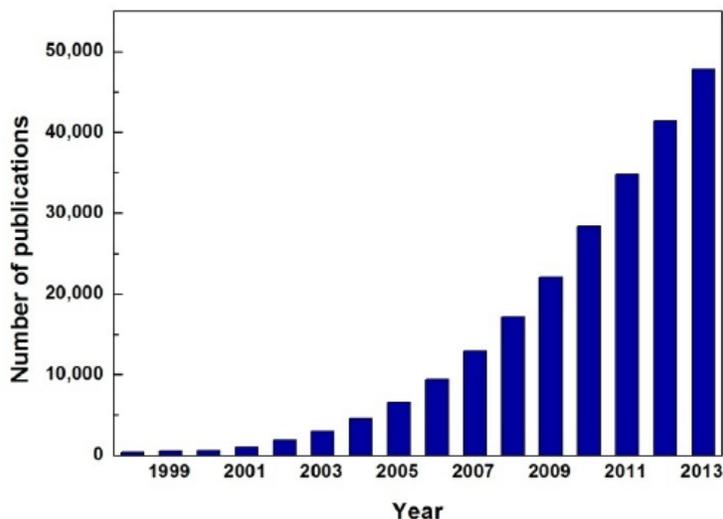
Common Anions:

BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$, PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{COOCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , AlCl_4^- , $\text{F}(\text{HF})_2\text{S}^-$ etc.

Εικόνα 3. Ενδεικτικές ομάδες ανιόντων και κατιόντων που αξιοποιούνται για τη δημιουργία των πιο κοινών ιοντικών υγρών.

Οι συνδυασμοί που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι πρακτικά αμέτρητοι, με ήδη, βάσει στοιχείων του 2013 να έχουν εξεταστεί πάνω από 1000 ιοντικά υγρά και πάνω από 300 να είναι διαθέσιμα στην αγορά. Η πολύ ιδιαίτερη συμπεριφορά τους, σε μια εποχή που η πράσινη χημεία αρχίζει να κυριαρχεί και να εξετάζονται μέθοδοι ώστε οι διαδικασίες να γίνονται μη τοξικές και φιλικότερες προς το

περιβάλλον, έχει προκαλέσει σημαντικό ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα, γεγονός που μπορεί να φανεί στο διάγραμμα 4 από την εκθετική αύξηση των δημοσιεύσεων σχετικά με αυτά [29].



Διάγραμμα 4. Αριθμός δημοσιεύσεων που συνδέονται άμεσα με ιοντικά υγρά μέχρι και το 2013. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκθετική αύξηση του αριθμού αυτών.

Όσον αφορά τον διαχωρισμό του μίγματος με το οποίο θα ασχοληθεί η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, δηλαδή αυτού της αιθανόλης με το νερό, έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα πειραμάτων με ιοντικά υγρά, ορισμένα μόνο από τα οποία περιέχονται στον πίνακα 2. Ένα ιοντικό υγρό χρησιμοποιείται ουσιαστικά ως συνδιαλύτης σε διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης.

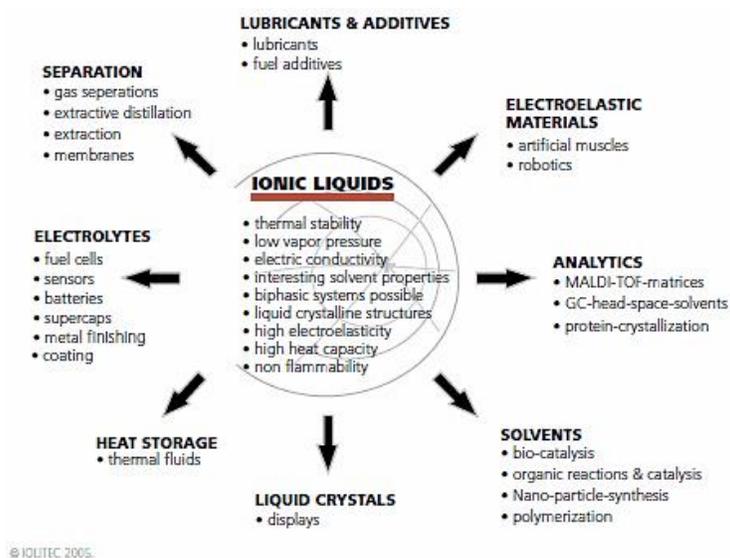
Ένα από τα ιοντικά υγρά που ξεχωρίζει και μελετάται σε μεγάλο βαθμό σε διεργασίες διαχωρισμών είναι το EMIM (1-ethyl-3-methylimidazolium). Η εμφάνιση του επανάφερε στην επιφάνεια και πάλι τα ιοντικά υγρά τη δεκαετία του 1980 που έμεναν για πολλά χρόνια από τότε που πρωτοεμφανίστηκαν σε μικρή κλίμακα, καθώς με τη χρήση τους άρχισαν να εμφανίζονται τα λεγόμενα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία «δωματίου» [30].

Πολύ σημαντικό στοιχείο στα παραπάνω είναι ότι τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί σε ατμοσφαιρική πίεση, γεγονός που σημαίνει ότι δεν προστίθεται επιπλέον κόστος για την εφαρμογή πίεσης ή κενού ή ακόμα και πιο εξειδικευμένου εξοπλισμού που να αντέχει και σε πιο αντίξοες συνθήκες. Φυσικά οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών δεν περιορίζονται στους διαχωρισμούς, αλλά χρησιμοποιούνται σε ένα τεράστιο φάσμα από διεργασίες.

Πίνακας 2. Ιοντικά υγρά από βιβλιογραφικά δεδομένα, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση του αζεοτρόπου αιθανόλης και νερού. Εκλεκτικότητα από δεδομένα ισορροπίας υγρού-υγρού (SLLE). Σχετική πτητικότητα από δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού (αVLE). Συντελεστής διαχωρισμού με μεμβράνες (αMEM) [27]. (α: κλάσμα αιθανόλης 0.55 και κλάσμα ιοντικού υγρού 0.10, β: κλάσμα αιθανόλης 0.95 και κλάσμα ιοντικού υγρού 0.05)

Αζεοτροπικό σύστημα	Ιοντικό υγρό	SLLE	αVLE	αMEM	Σημειώσεις
Νερό - Αιθανόλη	[EMIM][OTf]		1,27		VLE data at 100 kPa
	[EMpy][EtSO4]		2,4 a		VLE data at 101.3 kPa
	[BMIM][Cl]		1,38		VLE data at 30, 40 100 kPa
	[BMIM][OTf]		1,71		VLE data at 314.2 and 331.7 K
	[HMIM][Cl]		1,31		VLE data at 100 kPa
	[BMIM][MeSO4]		2,38 a		VLE data at 101.3 kPa
	[EMIM][EtSO4]		2,02 a		VLE data at 101.3 kPa
	[EMIM][BF4]		1,37		VLE data at 100 kPa
	[HMIM][Cl]		0,39		VLE data at 101.3 kPa
	[BMIM][Cl]		1,87 a		VLE data at 101.3 kPa
	[MMIM][(Me)2PO4]		1,17 b		VLE data at 101.3 kPa
	[EMIM][BF4]		1,44		VLE data at 363.15 K
	[HMIM][NTf2]	10			LLE data at 295 K
	[BMIM][PF6]	0,4			LLE data at 295 K
	[BMIM][PF6]				4 to 6 Supported liquid membranes: vapor permeation

Συνοπτικά, οι εξαιρετικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών εκτός από τη θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, τη χαμηλή τάση ατμών και τη μη ευφλεκτότητα, όπως περιεγράφηκε παραπάνω, είναι ακόμα η ιδιαίτερη συμπεριφορά τους ως διαλύτες που μπορούν να εμφανιστούν ακόμα και σε συνθήκες βιοκαταλυτικών αντιδράσεων, αλλά και για τη σύνθεση νανοσωματιδίων, αν και τα ιοντικά υγρά της για αυτόν το σκοπό βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Ακόμα, η κρυσταλλική τους δομή, τα θέτει διαθέσιμα και για την παρασκευή υγρών κρυστάλλων που μπορούν να τοποθετηθούν σε οθόνες ηλεκτρικών συσκευών, καθώς και η υψηλή τους θερμοχωρητικότητα μπορεί να εφαρμοστεί για την αποθήκευση θερμότητας. Επιπλέον, Μια έρευνα των Long et al [31] αποδεικνύει ότι ιοντικά υγρά που προέρχονται από χολίνη σε συνδυασμό με χλωρίδιο του ψευδαργύρου βοηθούν στην παρασκευή βιοντήζελ από διαδικασίες διεστεροποίησης σόγιας. Τέλος, πέρα από τις διαδικασίες διαχωρισμών, τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται και ως ηλεκτρολύτες σε ηλεκτροχημικά κελιά, ως καλύμματα μεταλλικών επιφανειών, αλλά μέχρι και ως λιπαντικά ή πρόσθετα καυσίμων [32]. Οι διάφοροι τομείς στους οποίους εξετάζεται η εφαρμογή των ιοντικών υγρών επιγραμματικά στην εικόνα 4.



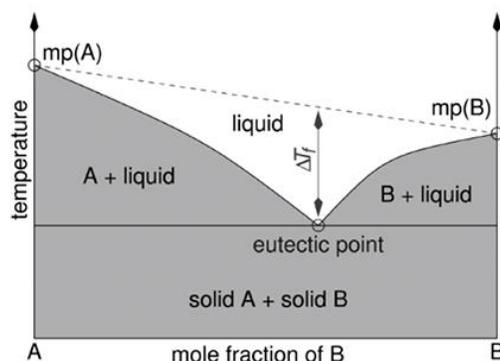
Εικόνα 4. Οι πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες και χρήσεις των ιοντικών υγρών βάσει στοιχείων της IOLITEC, 2005.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ – ΒΑΘΕΙΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έχει αποφασιστεί ότι για το διαχωρισμό του συστήματος αιθανόλης-νερού θα αξιοποιηθούν οι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών (DES). Όλες οι παραπάνω νέες τάσεις προς την πράσινη χημεία και τον περιορισμό των ρύπων για την προστασία του περιβάλλοντος, έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα σε νέους φιλικότερους προς το περιβάλλον διαλύτες, όπως τα ιοντικά υγρά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Τον ίδιο άξονα ακολουθεί και η κατηγορία των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών. Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες έρχονται να προσθέσουν πολύ σημαντικές ιδιότητες και να δώσουν χαρακτηριστικά που λείπουν από τα ιοντικά υγρά, όπως για παράδειγμα χαμηλότερο κόστος και βιοαποικοδομησιμότητα. Για αναλυτικότερη περιγραφή, στην επόμενη παράγραφο αναφέρονται σε μεγαλύτερο βαθμό τα πλεονεκτήματα τους έναντι των ιοντικών υγρών.

1.3 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΟΜΩΣ ΒΑΘΥΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ (DES);

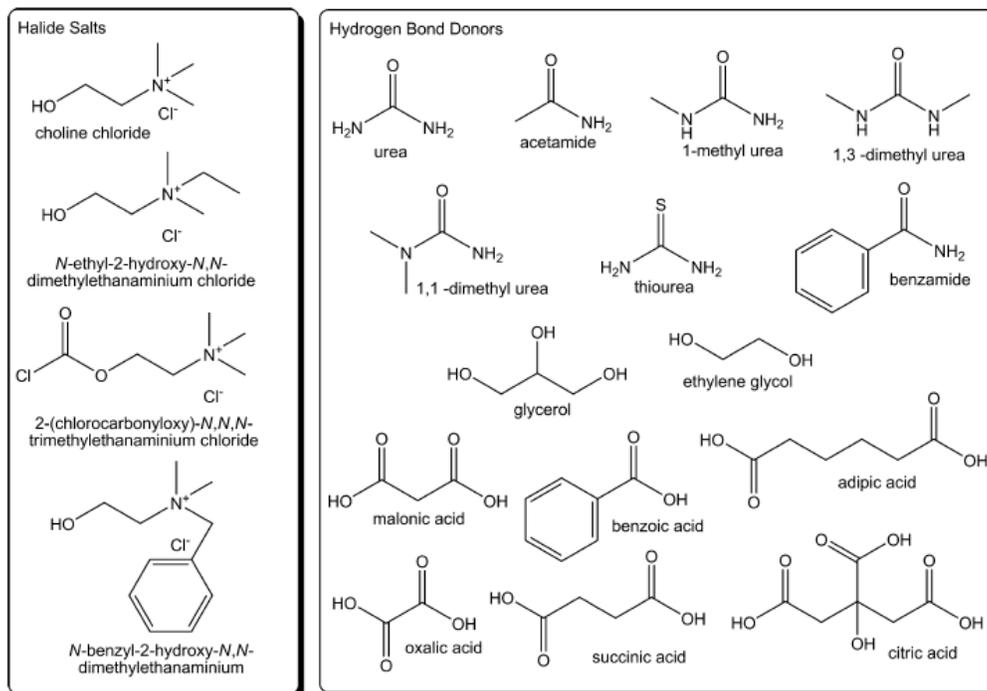
Είναι μία κατηγορία διαλυτών που πολλές φορές στη βιβλιογραφία χαρακτηρίζονται ως ανάλογοι των ιοντικών υγρών ή αλλιώς ιοντικά υγρά τρίτης γενιάς, λόγω των παρόμοιων φυσικών ιδιοτήτων τους. Είναι όμως μίγματα που μπορούν να προκύψουν από το συνδυασμό διαφόρων μορίων τα οποία συνδέονται κυρίως με δεσμούς υδρογόνου και όχι ιόντων, όπως τα ιοντικά υγρά [33]. Το καθένα από αυτά τα μόρια ενδεχομένως να περιλαμβάνει στη δομή του πληθώρα οξέων και βάσεων κατά Lewis ή Brønsted που δεν λειτουργούν όμως ως ανεξάρτητα ανιόντα και κατιόντα. Ως ευτηκτικά μίγματα χαρακτηρίζονται συστήματα των οποίων τα καθαρά συστατικά από τα οποία αποτελούνται, έχουν χαμηλότερα σημεία τήξης από το μίγμα αυτών [34]. Ο χαρακτηρισμός ενός ευτηκτικού διαλύτη ως “βαθύς” προκύπτει από την αναλογία των συστατικών που θα δώσει το χαμηλότερο δυνατό σημείο τήξης [35]. Στο διάγραμμα 5 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι εμφανίζεται μόνο ένα «βαθύ» σημείο, όμως σε άλλες περιπτώσεις αυτά τα σημεία μπορεί να είναι ακόμα περισσότερα και σε διαφορετικές αναλογίες των συστατικών που αποτελούν το DES [36], [37].



Διάγραμμα 5. Γενικευμένο διάγραμμα θερμοκρασίας - συγκέντρωσης ενός τυπικού βαθύ ευτηκτικού διαλύτη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες, παρόλο των παρόμοιων χρήσεων και ιδιοτήτων τους με τα ιοντικά υγρά, επιλύουν κάποια ιδιαίτερα σημαντικά προβλήματα όπως το υψηλό κόστος διάφορων ιοντικών υγρών και τα προβλήματα τοξικότητας και βιοαποικοδόμησης αυτών [38]. Για να κατανοηθεί περισσότερο η προηγούμενη σύγκριση, αρκεί να δει κανείς ότι τα DES παρασκευάζονται συνήθως με απλή ανάμειξη δύο συστατικών, μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά από

τα συστατικά αυτά παρουσιάζονται στην εικόνα 5, χωρίς ιδιαίτερο κόστος και φιλικών προς το περιβάλλον. Ίσως το πιο διαδεδομένο συστατικό που χρησιμοποιείται στα DES ως δέκτης δεσμών υδρογόνου, είναι το χλωρίδιο της χολίνης (ChCl) ή απλώς χολίνη, ένα τεταρτοταγές άλας που στο μεγαλύτερο βαθμό προέρχεται απευθείας από βιομάζα και χαρακτηρίζεται από το χαμηλό του κόστος, τη βιοαποικοδομησιμότητα και τη μη τοξικότητα του. Ακόμα, σε συνδυασμό με άλλες ουσίες, δότες δεσμών υδρογόνου, χαμηλού κόστους, όπως για παράδειγμα η ουρία ή η αιθυλενογλυκόλη (EG), σχηματίζει ευτηκτικά μίγματα [36].



Εικόνα 5. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα δεκτών δεσμών υδρογόνου (Halide Salts) και δοτών αντίστοιχα (Hydrogen Bond Donors) [36].

Ο πρώτος ευτηκτικός διαλύτης που παρουσιάστηκε ήταν το ChCl με την ουρία σε αναλογία 1 προς 2 αντίστοιχα με τα επιμέρους συστατικά να έχουν σημείο τήξης τους 302°C και 133°C αντίστοιχα, αλλά το σημείο τήξης του ευτηκτικού μίγματος να είναι μόλις 12°C [39], [40]. Οι πρώτες πειραματικές προσπάθειες έδειξαν ότι το συγκεκριμένο DES είναι ικανό να διαλύσει οξείδια του χαλκού και το χλωρίδιο του λιθίου. Αργότερα, τα DES άρχισαν να χρησιμοποιούνται για ηλεκτροχημική διάλυση διαφόρων μετάλλων όπως Ag, Zn, Sn, Cr και Cu και από τότε οι εφαρμογές τους αυξάνονται με ταχύτατο ρυθμό [41].

1.3.1 Ιδιότητες Βαθών Ευτηκτικών Διαλυτών

Στο σημείο αυτό, θα ήταν χρήσιμο να πραγματοποιηθεί μια πιο αναλυτική περιγραφή των ιδιοτήτων των DES, με σκοπό να γίνει κατανοητή η συνεισφορά τους ως διαλύτες αλλά και για περαιτέρω χρήσεις. Καταρχάς, αν θέλαμε να δώσουμε μια γενική περιγραφή του τύπου που ακολουθούν τα DES για την κατασκευή τους θα ήταν ο παρακάτω:



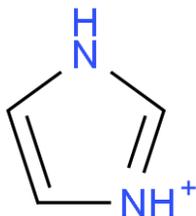
Όπου Cat^+ είναι ένα οποιοδήποτε αμμωνιακό, φωσφορικό ή σουλφιδικό άλας, X^- μια βάση κατά Lewis ή Brønsted, συνήθως ανιόν αλογόνου και Y ένα οξύ (z : ο αριθμός των μορίων Y που αλληλοεπιδρούν με το ανιόν).

Πέραν από αυτή τη γενική περιγραφή τα DES μπορούν να οδηγηθούν και σε μια ακόμα πιο συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση, όπως αυτή που παρουσιάζεται στον πίνακα 3:

Πίνακας 3. Κατηγοριοποίηση των τύπων DES που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα.

Τύπος DES	Γενική περιγραφή	μόρια
Type I	$Cat^+X^-zMCl_x$	$M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
Type II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot H_2O$	$M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
Type III	Cat^+zRZ	$Z= CONH_2, COOH, OH$
Type IV	$MCl_x RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	$M = Al, Zn$ και $Z = CONH_2, OH$

Type I: Σε αυτόν τον τύπο ανήκουν DES που θεωρούνται ανάλογα συστημάτων μεταλλικών αλογονιδίων ή αλάτων ημιδαζολίου. Είναι μια περιορισμένη κατηγορία λόγω του περιορισμένου αριθμού μεταλλικών αλογονιδίων με αρκετά χαμηλό σημείο τήξης ώστε να σχηματίζουν DES, περιλαμβάνει όμως κάποια άλατα χλωρίου και αλουμινίου καθώς και ημιδαζολίου (εικόνα 6).



Εικόνα 6. Ιμιδαζολικός κυκλικός δακτύλιος.

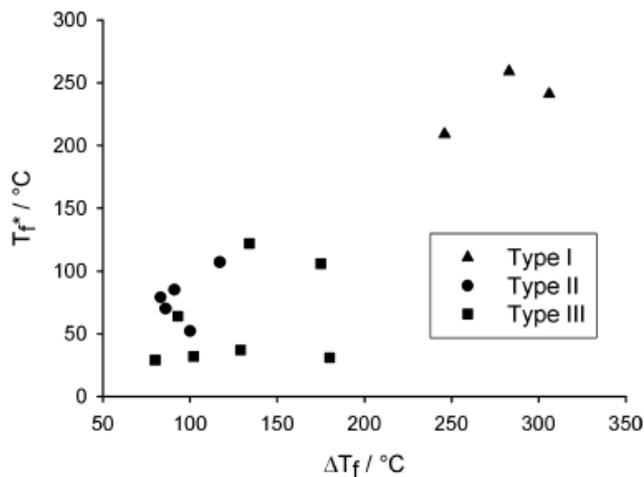
Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων μεταλλικών αλογονιδίων και του ανιόντος αλογονιδίου από το τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας, παράγουν συνήθως ουσίες με σημείο τήξης από 200 έως 300°C, λόγω της παρόμοιας ενθαλπίας σχηματισμού. Έχει παρατηρηθεί ότι για να παραχθεί ένα DES που να βρίσκεται σε υγρή μορφή σε περιβαλλοντικές συνθήκες, το μεταλλικό αλογονίδιο πρέπει να έχει σημείο βρασμού μικρότερο των 300°C. Μερικά παραδείγματα είναι τα παρακάτω: $AlCl_3$ (θερμοκρασία βρασμού, θ.β. = 193 °C), $FeCl_3$ (θ.β. = 308 °C), $SnCl_2$ (θ.β. = 247 °C), $ZnCl_2$ (θ.β. = 290 °C) και $GaCl_3$ (θ.β. = 78 °C). Το ίδιο ισχύει και για τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, που συνήθως λόγω της ασυμμετρίας των μορίων τους το σημείο τήξης είναι αρκετά χαμηλότερο των 300 °C, όπως τα ημιδαζολικά αλογονίδια C_2mimCl (θ.β. = 87 °C), C_4mimCl (θ.β. = 65°C) και το $ChCl$ (θ.β. = 301 °C).

Type II: Η δεύτερη κατηγορία, έρχεται να επεκτείνει την αφθονία των DES που μπορούν να κατασκευαστούν, λόγω το σχετικά χαμηλού κόστους των ενυδατωμένων μεταλλικών αλάτων μαζί με αέρα ή υγρασία και της δυνατότητας τους για ευκολότερη χρήση σε επίπεδο παραγωγής.

Type III: Ίσως η πιο ευρέως εξεταζόμενη πλέον κατηγορία DES. Αποτελείται από τη μίξη κυρίως του χλωριδίου της χολίνης ($ChCl$) με δότες δεσμών υδρογόνου, όπως η αιθυλενογλυκόλη (EG). Αυτά τα υγρά, είναι εύκολα στην παραγωγή τους και δεν αντιδρούν με το νερό.

Type IV: Η τελευταία κατηγορία αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Abbott et al. και αφορά διάφορα μίγματα μεταλλικών αλογονιδίων με σημείο τήξης μικρότερο των 150°C [36], [42].

Οι διαφοροποιήσεις ανάμεσα στους διάφορους τύπους DES, εμφανίζονται ακόμα και στην ταπείνωση του σημείου τήξεως, όπου φαίνεται ανάμεσα στους διάφορους τύπους μείωση της ταπείνωσης του σημείου τήξης όσο το ίδιο το σημείο τήξης μειώνεται. Σε διάγραμμα αυτών των δύο παραμέτρων (διάγραμμα 6) είναι αρκετά εμφανές που αναμένεται να βρεθεί ένα DES του εκάστοτε τύπου.



Διάγραμμα 6. Συσχέτιση της θερμοκρασίας τήξης και της ταπείνωσης της, για διάφορα μεταλλικά άλατα και αμίδια, όταν αυτά αναμειγνύονται με χολίνη σε αναλογία 1:2, όπου το κάθε σημείο αναπαριστά διαφορετικό μίγμα [36].

1.3.1.1 Σημείο τήξης/πήξης

Όπως αναφέρθηκε και κατά την περιγραφή και τον ορισμό των DES, μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες τους είναι η ταπείνωση του σημείου πήξης τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει όμως και η αιτία στην οποία οφείλεται το φαινόμενο αυτό. Για την κατανόηση του φαινομένου αρκεί να σκεφτεί κανείς πως λειτουργούν τα ιοντικά υγρά, όπου ο κύριος λόγος μείωσης του σημείου τήξεως είναι η ασυμμετρία των μορίων και της κατανομής φορτίου. Πιο αναλυτικά, το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών τείνει να είναι χαμηλότερο όταν το φορτίο είναι μη εντοπισμένο ή όταν τα κατιόντα ή τα ανιόντα είναι ασύμμετρα. Στηριζόμενο στην ίδια λογική, ένα DES εξαρτάται από τη δομή της χαρακτηριστικής ομάδας άλατος και του αντίστοιχου κατιόντος που περιέχεται σε αυτό [36]. Για παράδειγμα, στα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα όσο λιγότερο δραστική είναι η χαρακτηριστική ομάδα, τόσο περισσότερο επηρεάζει την ασυμμετρία της δομής του μορίου και οδηγεί σε μείωση του σημείου τήξης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ταπείνωσης του σημείου τήξης των DES, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Σημείο τήξης για μερικά από τα πιο κοινά DES [36]. (mp= θερμοκρασία τήξης, HBD=δότης δεσμών υδρογόνου, Tf=σημείο τήξης μίγματος)

halide salt	mp/°C	hydrogen bond donor (HBD)	mp/°C	salt:HBD (molar ratio)	Tf/°C
ChCl	303	urea	134	1:02	12
ChCl	303	thiourea	175	1:02	69
ChCl	303	1-methyl urea	93	1:02	29
ChCl	303	1,3-dimethyl urea	102	1:02	70
ChCl	303	1,1-dimethyl urea	180	1:02	149
ChCl	303	acetamide	80	1:02	51
ChCl	303	banzamide	129	1:02	92
ChCl	303	ethylene glycol	-12,9	1:02	-66
ChCl	303	adipic acid	153	1:01	85
ChCl	303	benzoic acid	122	1:01	95
ChCl	303	citric acid	149	1:01	69
ChCl	303	malonic acid	134	1:01	10
ChCl	303	oxalic acid	190	1:01	34
ChCl	303	phenylacetic acid	77	1:01	25
ChCl	303	phenylpropionic acid	48	1:01	20
ChCl	303	succinic acid	185	1:01	71
ChCl	303	tricarballic acid	159	1:01	90
ChCl	303	MgCl ₂ ·6H ₂ O	116	1:01	16
methyltriphenylphosphonium bromide	231 to 233	glycerol	17,8		-4,03
methyltriphenylphosphonium bromide	232 to 233	ethylene glycol	-12,9		-49,34
methyltriphenylphosphonium bromide	233 to 233	2,2,2-trifluoroacetamide	73 to 75		-69,29
benzyltriphenylphosphonium chloride	345 to 347	glycerol	17,8		50,36
benzyltriphenylphosphonium chloride	346 to 347	ethylene glycol	-12,9		47,91
benzyltriphenylphosphonium chloride	347 to 347	2,2,2-trifluoroacetamide	73 to 75		99,72
ZnCl ₂	293	urea	134		9
ZnCl ₃	293	acetamide	81		-16
ZnCl ₄	293	ethylene glycol	-12,9		-30
ZnCl ₅	293	hexanediol	42		-23

1.3.1.2 Πυκνότητα

Όπως και για κάθε ουσία που μπορεί να χαρακτηριστεί ως διαλύτης, έτσι και στα DES, η πυκνότητα αποτελεί μια πολύ κρίσιμη ιδιότητα, με ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη δυνατότητα χαρακτηρισμού ενός DES ως διαλύτη. Σε γενικές γραμμές, δεν παρουσιάζεται καμία ιδιαίτερη συμπεριφορά ως προς την πυκνότητα για τα περισσότερα από τα DES και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις βρίσκεται κάπου ενδιάμεσα στις πυκνότητες των δεκτών και των δοτών δεσμών υδρογόνου από τα οποία αποτελούνται. Ως προς την πυκνότητα τους λοιπόν τα DES φαίνονται να υπακούν στη θεωρία των «οπών» [43], δηλαδή θεωρείται ότι στη δομή τους τα DES, όπως και τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, αποτελούνται από οπές, η αλλιώς κενές θέσεις. Έτσι λοιπόν, όταν αναμιχθεί ένα άλας με ένα δότη δεσμών υδρογόνου, παρατηρείται μια αύξηση της πυκνότητας προς αυτήν του άλατος, στην εκάστοτε αναλογία [36]. Μερικά παραδείγματα φαίνονται και στον πίνακα 5. Ακόμα, έχει παρατηρηθεί ότι λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στη εσωτερική δομή ενός DES, καθώς και των ιχνών νερού η πυκνότητα τους μπορεί να επηρεαστεί σε σημαντικό βαθμό από αλλαγές θερμοκρασίας και πίεσης και εξαιτίας των αλλαγών στην απόσταση μεταξύ των μορίων και τον ελεύθερο όγκο, ενδέχεται να αλλάξει το περιεχόμενο τους σε νερό και υγρασία, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά ορισμένες από τις δυνατότητες για τις οποίες μελετώνται, όπως την ικανότητα να εγκλωβίσει διοξείδιο του άνθρακα. [44].

Πίνακας 5. Φυσικές ιδιότητες ορισμένων DES, Ιοντικών υγρών και μοριακών διαλυτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 298K [36].

Άλας	Δότης δεσμού υδρογόνου	Αναλογία	Πυκνότητα
ChCl	ουρία	1:2	1.24
ChCl	αιθυλενογλυκόλη (EG)	1:2	1.117
ChCl	γλυκερόλη	1:2	1.18
C ₄ mimCl	AlCl ₃	1:1	1.33

1.3.1.3 Ιξώδες

Το ιξώδες αποτελεί μια από τις κατηγορίες, όπου τα DES υστερούν σε σχέση με άλλους διαλύτες ή ακόμα και τα ιοντικά υγρά. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ουσίες με υψηλό ιξώδες που μπορεί να φτάσει μέχρι και αρκετές χιλιάδες centipoise (cP), πράγμα το οποίο συνήθως αποδίδεται στην εκτεταμένη παρουσία δεσμών υδρογόνου κατά μήκος των συστατικών ενός DES που εμποδίζουν την εύκολη κινητικότητα των μορίων, καθώς και γενικότερα από τη δομή αυτών των συστατικών. Χαρακτηριστικά, για την δημιουργία των DES χρησιμοποιούνται ιόντα και μόρια μεγάλου μεγέθους, με μικρό κενό όγκο και με αυξημένη τη συμβολή των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και των δυνάμεων van der Waals [45]. Στην επιστημονική κοινότητα γίνεται μεγάλη προσπάθεια να μειωθεί στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό το ιξώδες των DES, καθώς απώτερος σκοπός τους είναι η εφαρμογή στην «πράσινη χημεία» και πράγματι έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα πάω σε συστατικά όπως ο συνδυασμός του ChCl με αιθυλενογλυκόλη, γλυκόζη και άλλα που φτάνουν σε τιμές ακόμα και τα 15cP. Ακόμα, το ιξώδες των DES ακολουθεί τη θεωρία Arrhenius και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στον πίνακα 6, παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα DES συνοδευόμενα από το αντίστοιχο ιξώδες, καθώς και την αναλογία των συστατικών. Εδώ μπορεί να φανεί το φαινόμενο που προαναφέρθηκε για το ChCl, όπου ανάλογα με τα συστατικά, την αναλογία και το είδος των μοριακών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ αυτών το ιξώδες του κινείται σε ένα τεράστιο εύρος από 15cP μέχρι ακόμα και αρκετές χιλιάδες [46].

Πίνακας 6. Ιξώδη των πιο συνηθισμένων DES σε διάφορες θερμοκρασίες [46]. (HBD=δότης δεσμών υδρογόνου)

Οργανικό άλας	HBD	άλας:HBD	Ιξώδη (cP)
ChCl	ουρία	1:2	750 (25°C)
ChCl	ουρία	1:2	169 (40°C)
ChCl	EG	1:1	36 (20°C)
ChCl	EG	1:2	37 (25°C)
ChCl	EG	1:3	19 (20°C)
ChCl	EG	1:4	19 (20°C)
ChCl	γλυκόζη	1:1	34400 (50°C)
ChCl	γλυκερόλη	1:2	376 (20°C)
ChCl	γλυκερόλη	1:2	259 (25°C)
ChCl	γλυκερόλη	1:3	450 (20°C)
ChCl	γλυκερόλη	1:4	503 (20°C)
ChCl	1,4-βουταν-διόλη	1:3	140 (20°C)
ChCl	1,4 βουταν-διόλη	1:4	88 (20°C)
ChCl	CF ₃ CONH ₂	1:2	77 (40°C)
ChCl	ιμιδαζόλιο	3:7	15 (70°C)
ChCl	ZnCl ₂	1:2	85000 (25°C)
ChCl	ξυλιτόλη	1:1	5230 (30°C)
ChCl	σορβιτόλη	1:1	12730 (30°C)
ChCl	μαλοικό οξύ	1:2	1124 (25°C)

ZnCl ₂	ουρία	1:3.5	11340 (25°C)
Bu ₄ NBr	ιμιδαζόλιο	3:7	810 (20°C)
EtNH ₃ Cl	CF ₃ CONH ₂	1:1.5	256 (40°C)
EtNH ₃ Cl	ακεταμίδιο	1:1.5	64 (40°C)
EtNH ₃ Cl	ουρία	1:1.5	128 (40°C)
AcChCl	ουρία	1:2	2214 (40°C)
Bu ₄ NBr	ιμιδαζόλιο	3:7	810 (20°C)

1.3.1.4 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα

Ένα από τα πλέον αμφιλεγόμενα ζητήματα όσον αφορά τα DES αφορά την τοξικότητά τους και κατ' επέκταση το πόσο «φιλικά» είναι τελικά προς το περιβάλλον. Αρχικά, τόσο τα ιοντικά υγρά, όσο και τα DES περιγράφονταν ως «πράσινοι» διαλύτες εξαιτίας της ιδιαίτερα χαμηλής τάσεις ατμών τους, κάτι τέτοιο όμως δεν σημαίνει εξ ορισμού «πράσινος» διαλύτης και επίσης δεν σημαίνει ότι θα ισχύει στον ίδιο βαθμό για όλες τις ουσίες [47]. Μια ακόμα ιδιαιτερότητα που έκανε την επιστημονική κοινότητα να θεωρεί τα DES μη τοξικά είναι η χαμηλή, έως και ανύπαρκτη τοξικότητα των συστατικών από τα οποία αποτελούνται [48]. Ειδικότερα υπάρχουν κάποια DES τύπου III, όπου περιέχουν συστατικά όπως η ουρία, η αιθυλενογλυκόλη και η φρουκτόζη τα οποία έχουν ιδιαίτερα χαμηλή τοξικότητα και ακολουθούν τον παραπάνω κανόνα. Όμως, οι τύποι I, II και IV DES περιέχουν μεταλλικά άλατα τα οποία δεν συμπίπτουν πάντοτε στην παραπάνω λογική και αν κάποια άλατα μετάλλων έχουν υψηλή τοξικότητα, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα αυτή να κληρονομηθεί και από τον ευτηκτικό διαλύτη που θα σχηματιστεί [36]. Η ερευνητική ομάδα των Matthijs et al. [49] έχει εκτελέσει αρκετά πειράματα που σχετίζονται με το φινίρισμα μεταλλικών επιφανειών χρησιμοποιώντας DES που βασίζονται σε Choline Chloride και αιθυλενογλυκόλη και πράγματι έχουν αποδείξει ότι δεν είναι επιβλαβή για το περιβάλλον και μάλιστα είναι ακόμα και αυθορμήτως βιοαποικοδομήσιμα. Η περιβαλλοντική ανησυχία στην διαδικασία, προέρχονταν αποκλειστικά από τα βαρέα μέταλλα της επιφάνειας και των προϊόντων που προέρχονταν από την ηλεκτρόλυση αυτών. Πέραν όμως από τα προαναφερθέντα, πρέπει να λαμβάνεται πάντοτε υπόψη, πως υπάρχει και η περίπτωση όταν δύο μη τοξικά συστατικά συνδυαστούν, να μη σημαίνει ότι και η ουσία που προκύπτει είναι επίσης μη τοξική. Σε διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει παρατηρηθεί ότι η τοξικότητα ουσιών που προέρχονται από το Choline Chloride σε συνδυασμό με έναν δότη δεσμών υδρογόνου όπως γλυκερίνη, η ουρία, η αιθυλενογλυκόλη και άλλα, είναι τελικά υψηλότερη από εκείνη των συστατικών ξεχωριστά [50],[51]. Ιδιαίτερα θετικά είναι μερικά αποτελέσματα μελετών των Radosevic et al [52], όπου πραγματοποίησαν πειράματα με DES που περιείχαν ως αποδέκτη δεσμών υδρογόνου το ChCl, που αποτελεί και κομμάτι μελέτης αυτής της διπλωματικής εργασίας, σε συνδυασμό με γλυκόζη, γλυκερόλη και οξαλικό οξύ και απέδειξαν μέσω in vitro πειραμάτων σε κύτταρα ανθρώπων και ψαριών ότι οι παραπάνω ουσίες είναι και μη τοξικές, λόγω της ιδιαίτερα μικρής εμφάνισης τοξικών ουσιών στα κύτταρα που επιτρέπουν την ανάπτυξη βακτηριδίων, αλλά και βιοαποικοδομήσιμες, εξαιτίας του μεγάλου βαθμού απορρόφησης μεταλλικών στοιχείων (mineralization) που κυμάνθηκε από 68% έως και 96%. Σημαντικό ρόλο στα παραπάνω αποτελέσματα παίζει η άμεση βιοαποικοδομησιμότητα των συστατικών από τα οποία αποτελούνται τα παραπάνω DES, με τη χολίνη να εμφανίζει έως και 93% ποσοστό αποδόμησης εντός 14^{ωv} ημερών σε πειράματα κλειστού δοχείου, με τα υπόλοιπα συστατικά να εμφανίζουν επίσης ταχύ ρυθμό αποδόμησης. Ακόμα, μια πολλή σημαντική παρατήρηση των ίδιων ερευνητών που επιβεβαιώνει και προηγούμενες παρατηρήσεις των Hou et al. [53], σχετικά με την τοξικότητα και την βιοαποικοδομησιμότητα των DES, αλλά και των ιοντικών υγρών, είναι η πρόταση των παραπάνω ερευνητών για μεταφορά του κέντρου της προσοχής από ουσίες που βασίζονται σε ιμιδαζόλιο και πυριδίνη, σε ουσίες που αξιοποιούν φυσικά συστατικά όπως η χολίνη, τα αμινοξέα, τα σάκχαρα και τα οργανικά οξέα [54], [55].

1.3.1.5 *Θερμική αστάθεια*

Τα DES είναι γνωστά για την ικανοποιητική χημική τους σταθερότητα και για το λόγο αυτό μελετώνται για εφαρμογές στην χημική βιομηχανία. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως μερικά από αυτά εμφανίζουν μικρή αντοχή και κυρίως κάποιοι δότες δεσμών ηλεκτρονίου φαίνονται να διασπώνται μετά από κάποιο χρόνο αντίδρασης. Για παράδειγμα η ουρία, ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα συστατικά ενός DES, φαίνεται να διασπάται σε αμμωνία κοντά στους 80°C, υπό την παρουσία CHCl_3 , του πλέον χρησιμοποιούμενου άλατος του είδους [56],[57]. Το ενδιαφέρον στην παραπάνω υπόθεση είναι ότι η καθαρή ουρία είναι μια πολύ θερμικά σταθερή ουσία και δεν διασπάται σε παρόμοιες συνθήκες. Επομένως, η παραπάνω παρατήρηση, θέτει την ουρία ως επικίνδυνη ουσία για κάποιες διαδικασίες, όπου η παρουσία της αμμωνίας μπορεί να έχει αρνητικά αποτελέσματα. Γενικότερα, αν ένα DES θεωρείται διαλύτης και μετά από κάποιο σημείο διασπαστεί και αλλάξει μορφή, δεν θα μπορεί πλέον να εκτελέσει το έργο για το οποίο προοριζόταν.

1.3.2 *Πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους διαλύτες*

Από όσα περιεγράφηκαν παραπάνω, παρατηρείται ότι ως διαλύτες τα DES παρουσιάζουν ορισμένες ιδιότητες που τα θέτουν υποψήφια να αντικαταστήσουν διάφορες κατηγορίες άλλων διαλυτών, κυρίως σε διεργασίες διαχωρισμού άλλων συστατικών. Καταρχάς, τα DES, όπως και αρκετά ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από την αρκετά χαμηλή έως και αμελητέα τάση ατμών, την μη ευφλεκτότητα τους, την ικανότητα τους να διαλυτοποιήσουν ένα ευρύ φάσμα ουσιών, καθώς επίσης και το υψηλό σημείο βρασμού. Όλα αυτά μπορούν να δώσουν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα μέχρι και σε διαχωρισμό δύσκολων αζεοτροπικών μιγμάτων, όπως το αιθανόλη-νερό.

Πέραν από αυτά, υπάρχουν και δύο πολύ σημαντικά σημεία στα οποία τα DES έρχονται να καλύψουν ορισμένες αδυναμίες των ιοντικών υγρών και για το λόγο αυτό να προτιμώνται τόσο σε έρευνα όσο και στην παραγωγή. Τα DES είναι μίγματα και όχι ιοντικές ενώσεις, γεγονός που σημαίνει ότι υπερिσχύουν δυνάμεις van der Waals και υδρογόνου, που βοηθούν το μίγμα να μην κρυσταλλώνεται και κατ' επέκταση να είναι ευκολότερα ανακυκλώσιμα μετά από κάποιον διαχωρισμό.

Ένα τελευταίο χαρακτηριστικό που θέτει τα DES ως μια κατηγορία πολλά υποσχόμενων διαλυτών είναι το ιδιαίτερα χαμηλό κόστος και η αφθονία των συστατικών από τα οποία μπορούν να προέλθουν, καθώς και η ευκολία δημιουργίας τους, αφού ως επί το πλείστον, αρκεί απλή ανάδευση και σε πιο «απαιτητικές» περιπτώσεις, ήπια θέρμανση [58],[59].

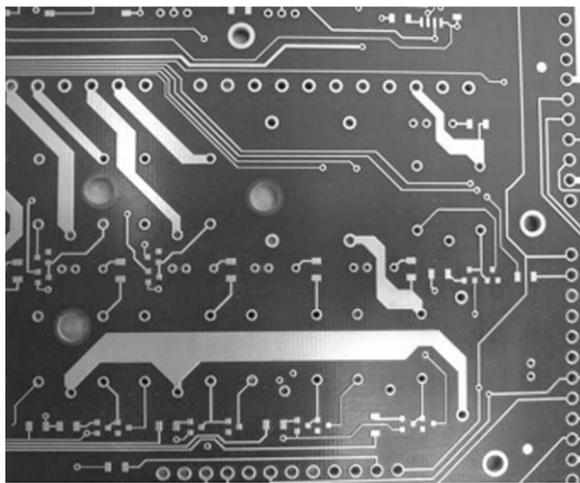
1.3.3 *Εφαρμογές των Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών*

Εκτός από τις διαδικασίες διαχωρισμών μιγμάτων και γενικότερα τη χρήση τους ως διαλύτες, εξαιτίας αυτών των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους τα DES μπορούν να εφαρμοστούν σε μία πληθώρα από εφαρμογές, οι σημαντικότερες των οποίων θα παρουσιαστούν παρακάτω.

1.3.3.1 *Φινίρισμα μεταλλικών επιφανειών και μετάλλων*

Οι παραδοσιακές μέθοδοι τελικής επεξεργασίας μιας μεταλλικής επιφάνειας συνδέονται κυρίως με υδατικά συστήματα, μέσα στα οποία μπορούν με ευκολία να διαλυθούν πληθώρα ηλεκτρολυτών και αλάτων των μετάλλων, με αποτέλεσμα την υψηλή αγωγιμότητα των διαλυμάτων. Παρόλα αυτά, τα υδατικά διαλύματα σε πολλές περιπτώσεις συνδέονται από χαμηλές αποδόσεις, καθώς επίσης περιορίζονται πολλές φορές από το νόμο εξαιτίας της τοξικότητας των διαλυμάτων όταν σε αυτά υπάρχει παρουσία βαρέων μετάλλων, όπως το Χρώμιο, το Κοβάλτιο και το Νικέλιο.

Η παρουσία των DES στις εφαρμογές αυτές στηρίζεται στη μεταφορά μεταλλικών ιόντων, είτε για την επιμετάλλωση, είτε για την αποβολή μετάλλων και επεξεργασία. Τα πλεονεκτήματα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα είναι κυρίως η υψηλή διαλυτότητα αλάτων των μετάλλων, η απουσία νερού και η υψηλή αγωγιμότητα σε σχέση με άλλους μη υδατικούς διαλύτες [60], [61], [62]. Για παράδειγμα, στην εικόνα 7 φαίνεται μια ηλεκτρική πλακέτα, όπου οι χάλκινοι διάδρομοι έχουν επιμεταλλωθεί με σίδηρο, ο οποίος είχε βυθιστεί μέσα σε DES.



Εικόνα 7. Τυπωμένη ηλεκτρική πλακέτα (Printed Circuit Board - PCB). Οι χάλκινοι διάδρομοι έχουν επιμεταλλωθεί με σίδηρο, μέσω βύθισης σε DES.

1.3.3.2 Λείανση και καθαρισμός μετάλλων και κραμάτων

Παρόλο που οι υπάρχουσες τεχνικές για την εξομάλυνση και τον καθαρισμό μετάλλων είναι αρκετά αποτελεσματικές, συνδέονται συνήθως από διαβρωτικές και τοξικές ουσίες και κατά τη διαδικασία ενδέχεται να παράγονται αέρια που ρίχνουν την απόδοση της. Για παράδειγμα, στις συνήθεις διαδικασίες χρησιμοποιούνται ουσίες όπως διαλύματα θειικού ή φωσφορικού οξέος, με πρόσθετά όπως CrO_3 . Τα πλεονεκτήματα των DES σε σχέση με τις παραπάνω ουσίες είναι κυρίως η υψηλή αποδοτικότητα, λόγω της μικρής παραγωγής αερίων και η μη τοξικότητα και διαβρωτικότητα.

Ορισμένες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε ανοξειδωτο ασάλι με DES που στηρίζονται στο CHCl_3 και την αιθυλενογλυκόλη με αρκετά ικανοποιητικά και αποδοτικά αποτελέσματα, καθώς το μίγμα είναι μεν μη τοξικό, αλλά και πολύ χαμηλής τάσης ατμών, με αποτέλεσμα να μην δημιουργείται σημαντική ποσότητα αερίων [63].

1.3.3.3 Σύνθεση οργανικών ουσιών

Οι Abbott et al. αρχικά ανέπτυξαν DES, τα οποία βασίζονται στο χλωρίδιο χολίνης και χλωρίδια του ψευδαργύρου, προκειμένου να αντικαταστήσουν τα ιοντικά υγρά ως πιο «πράσινες» ουσίες, για την πραγματοποίηση αντιδράσεων προσθήκης κυκλικού δακτυλίου κατά Diels-Alder, δημιουργίας ινδολών ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$) με τροποποίηση των δακτυλίων [64], καθώς και για αντιδράσεις πολυμερισμού. Μετά από την επιτυχή ολοκλήρωση των πειραμάτων αυτών, σειρά έλαβαν άλλες ομάδες ερευνητών, με σκοπό να επεκτείνουν τις χρήσεις των DES για αντιδράσεις σύνθεσης. Οι Shankarling et al. [65] ανέπτυξαν DES για την ν-αλκυλίωση αμινών, χωρίς χρήση πτητικών οργανικών διαλυτών (VOC) και αποφεύγοντας την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών [36]. Οι παραπάνω ερευνητές, πραγματοποίησαν και πειράματα μεταξύ δύο διαδικασιών που περιλαμβάνουν πράσινους διαλύτες για τη βιοκατάλυση αντιδράσεων

ανιλίνης και αλκυλοβρωμιδίου, ένα με χρήση ενζύμων λιπάσης σε περιβάλλον αιθανόλης και ένα με ChCl:Urea . Παρατηρήθηκαν τελικώς καλύτερες αποδόσεις με τη χρήση των ενζύμων, αλλά τα DES, έδωσαν σχεδόν εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα (πίνακας 7), με θετικό στοιχείο την ικανότητα τους να ανακυκλωθούν έως και πέντε φορές ακόμα. Σε αυτές, αλλά και άλλες εργασίες από τους ίδιους ερευνητές ένα πολύ σημαντικό στοιχείο ήταν η μείωση του απαιτούμενου χρόνου αντίδρασης μέχρι και έως 75%, καθώς και η συγκράτηση της δραστικότητάς τους ακόμα και μετά από την ανακύκλωση τους.

Μία άλλη ομάδα ερευνητών, εκείνη των del Monte και Gutierrez et al. [66] χρησιμοποίησε το $\text{ChCl:Ethylene glycol}$ για την πολλαπλή συμπύκνωση ρεσορκινωλικών και φορμαλδευδικών ιελών για την παρασκευή νανοσωληνώσεων άνθρακα με αποτελέσματα πολλές φορές καλύτερα απ' ότι με υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 7. Επίδραση οργανικών διαλυτών και βιοαποδομήσεων ή DES στη μονοαλκυλίωση της ανιλίνης με εξυλοβρωμίδιο, παρουσία βιοκαταλύτη λιπάσης.

Οργανικός διαλύτης παρουσία λιπάσης	Χρόνος αντίδρασης (h)	Απόδοση (%)
ethanol	4	85
chloroform	5	81
dichloromethane	6 to 8	75
hexane	12	50
DES ή Βιοδιασπώμενο μέσο	Χρόνος αντίδρασης (h)	Απόδοση (%)
glycerol	10	55
ChCl:glycerol	8	65
ChCl:urea	4	78

Επιπλέον, οι Liu et al. [67] παρουσίασαν μια σειρά από καταλυτικές αντιδράσεις σε οργανικές ενώσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν παρουσία κάποιου DES, όπως τη σύνθεση β-ενεργοποιημένων κετονικών παραγώγων με ChCl:Urea ή τη σύνθεση αρωματικών τρικυανοβινυλικών ενώσεων από νουκλεοφιλικά αντιδραστήρια και τετρακυανοαιθυλένιο με χρήση και πάλι του παραπάνω DES. Σε άλλες περιπτώσεις διάφορα DES έχουν χρησιμοποιηθεί για το άνοιγμα κυκλικού δακτυλίου ή αντίστροφα. Για παράδειγμα το ChCl:SnCl_2 είναι αρκετά αποδοτικό στο άνοιγμα εποξειδικών δακτυλίων.

1.3.3.4 Ιονοθερμική σύνθεση ουσιών

Μία από τις πλέον επιτυχημένες μεθόδους για την παρασκευή ανόργανων υλικών, όπως οι ζεόλιθοι, έχουν αποδειχθεί τα οργανικά υποστρώματα, δηλαδή δομημένα μέσα που λειτουργούν ως «καθοδηγητές». Τα κρυσταλλικά πορώδη στερεά, τα οποία ενδιαφέρουν άμεσα για καταλυτικές διεργασίες και απορρόφηση αερίων, παράγονται συμβατικά με υδροθερμικές διεργασίες σύνθεσης όπου προστίθεται ως «καλούπι» ο παραπάνω καθοδηγητής σε ένα μοριακό διαλύτη. Μία έρευνα των Cooper et al. που πραγματοποιήθηκε το 2004 [68], διερεύνησε τη χρήση DES τόσο ως διαλύτη όσο και ως καθοδηγητή με ρύθμιση των κατάλληλων παραμέτρων. Η διαδικασία αυτή έχει λάβει την ονομασία της ιονοθερμικής σύνθεσης (Ionothermal Synthesis) και πλεονεκτεί έναντι της υδροθερμικής, κυρίως λόγω των χαμηλών τάσεων ατμών των DES, όπου επιτρέπουν την πραγματοποίηση της διεργασίας σε ατμοσφαιρική πίεση, καθώς και ανοίγει τις πόρτες στη διεύρυνση των μοριακών διαλυτών που δεν ξεπερνούν τους 600 σε αριθμό. Επιπροσθέτως, η χρήση DES ως διαλύτη στις διαδικασίες αυτές, μειώνει σε μεγάλο βαθμό την εισροή νερού στην τελική δομή ακόμα και αν υπάρχει παρουσία του κατά την αντίδραση [36].

1.3.3.5 Βιολογικοί μετασχηματισμοί

Ένας ακόμα τομέας στον οποίο τα DES δείχνουν να μπορούν να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα και να αλλάξουν τα μέχρι πρότινος δεδομένα είναι οι βιολογικοί μετασχηματισμοί. Ένας βιολογικός μετασχηματισμός είναι ουσιαστικά η τροποποίηση μιας χημικής ουσίας με χρήση οργανισμών ή ενζύμων, ώστε αυτή η ουσία να λάβει κάποια μορφή που να είναι χρήσιμη για έναν οργανισμό. Ίσως πιο φιλική και γνωστή να είναι η έννοια του μεταβολισμού, όπως για παράδειγμα για την απελευθέρωση της δραστικής ουσίας ενός φαρμάκου ή την μετατροπή βλαβερών ουσιών σε λιγότερο επικίνδυνες. Παραδοσιακά τέτοιες διαδικασίες γίνονται με χρήση υδατικών διαλυμάτων, όμως έχουν δοκιμαστεί και VOCs, παρόλο που σε πολλές περιπτώσεις αυτοί αλλοιώνουν τα ένζυμα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με χρήση των DES που δεν απενεργοποιούν τα ένζυμα. Υπάρχουν τρεις τρόποι για τη χρήση αυτών σε διαδικασίες βιολογικών μετασχηματισμών. Ο πρώτος είναι ως συνδυασμένη μαζί με νερό σε διαλύματα που περιέχουν μη πολικές ενώσεις, ώστε να τις διαλυτοποιήσει στο μίγμα αυτό. Ο δεύτερος, είναι ως μη πτητικός αναπληρωτής ενός μη υδατικού διαλύτη και ο τρίτος ως ξεχωριστή φάση σε μίγμα που περιλαμβάνει νερό και DES.

Μετασχηματισμοί ελεύθερων σακχάρων, κελουλόζης και αμύλου μπορούν να πραγματοποιηθούν με Ο-ακετυλίωση των πρώτων δύο και κατιονική ενεργοποίηση του αμύλου, γεγονός που οδηγεί τις ουσίες αυτές σε μια μορφή που προστατεύει τις υδροξυλομάδες.

Σε άλλες μελέτες, το Choline Chloride (χολίνη) και το Choline Acetate έχουν εξεταστεί για την ενεργοποίηση και ενζυματική προετοιμασία λιπάσεων. Ένα μίγμα ChCl:EG(1:1.5) βρέθηκε να έχει χαμηλό ιξώδες και καλή συνύπαρξη με τη λιπάση Novozym 435, όπου μπορεί να αξιοποιηθεί ως καταλύτης για τη διεστεροποίηση του Miglyol oil 812 [36].

1.3.3.6 Προετοιμασία και καθαρισμός Βιοντήζελ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υπάρχει μια κατηγορία ιοντικών υγρών που έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην παραγωγή βιοντήζελ από σόγια. Οι ευνοϊκότερες όμως ιδιότητες των DES, οδήγησαν την ομάδα των Hua Zhao et al. στη διεξαγωγή παρόμοιων πειραμάτων με χολίνη ως δέκτη δεσμών υδρογόνου και γλυκερόλη ως δότη και παρατήρησαν ότι εντός 24 ωρών μπορεί να επιτευχθεί έως και 88% μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε βέλτιστες συνθήκες παρουσίας DES, μεθανόλης, διαλύτη (Novozym) και μικρής παρουσίας νερού στους 50°C. Τα οφέλη σε σχέση με τους οργανικούς διαλύτες και τα ιοντικά υγρά είναι το λιγότερο προφανή καθώς τα DES τα οποία αξιοποιήθηκαν είναι χαμηλής τοξικότητας, βιοαποικοδομησιμότητας, αλλά και κόστους ταυτόχρονα [37].

Το βιοντήζελ έχει το πλεονέκτημα είναι ότι ένα φυσικό καύσιμο που δεν επιβαρύνει το περιβάλλον και γι' αυτό έχει κινήσει το ενδιαφέρον και άλλων ερευνητών. Έτσι σε άλλη έρευνα το 2007 οι Abbott et al πραγματοποιήσαν επιτυχημένες δοκιμές για την εξαγωγή γλυκερόλης από βιοντήζελ που είναι ένα ανεπιθύμητο προϊόν, λόγω του υψηλού ιξώδους της, παρουσία KOH και με βάση κατά Lewis σε αναλογία 1 άλας:2 glycerol. Ακόμα, παρουσίασαν αποτελέσματα όπου DES που προκύπτουν από Choline Chloride και αιθυλενογλυκόλη ή 2,2,2-trifluoroacetamide μπορούν να καθαρίσουν πλήρως από γλυκερόλη βιοντήζελ προερχόμενο από φοινικέλαιο. Το ερώτημα που προκύπτει από τη διαδικασία αυτή είναι πως θα αξιοποιηθεί η παραγόμενη γλυκερόλη. Μια πρόταση των ιδίων είναι να χρησιμοποιηθεί ως δότης δεσμών υδρογόνου σε άλλα DES, κάτι όμως που μέχρι τώρα οι μελέτες δείχνουν ότι θα οδηγήσει σε υψηλό ιξώδες και σημείο τήξης, γεγονός που μικραίνει σημαντικά τις πιθανότητες να αξιοποιηθεί στη μορφή αυτή [69].

1.3.3.7 Ενσωμάτωση βακτηριδίων σε DES μέσω ψυχρής ξήρανσης

Σε μια πολύ ενδιαφέρουσα έρευνα των Gutierrez et al. [70], παρουσιάζεται η δυνατότητα διαφόρων DES όπως το $\text{ChCl}:\text{Glycerol}$ να απομονώσουν και να αδρανοποιήσουν βακτήρια όπως η *Escherichia coli* (*E. coli*). Θεωρητικά πιστεύεται από τους ερευνητές ότι με τη μέθοδο αυτή θα μπορούν να απομονωθούν δραστικές ουσίες και βακτήρια και να προστατευτούν από αλλαγές που ενδέχεται να παρουσιαστούν στη δομή τους από το περιβάλλον τους ή να μπορούν να μελετηθούν αργότερα ή απλά να αποθηκευτούν, αφού σπάνια μπορούν να αποθηκευτούν σε κάποιο μέσο μέσω ψυχρής ξήρανσης χωρίς να παρουσιαστεί μεταβολή στη δομή τους.

Πέραν από ιδιότητες που έχουν παρατηρηθεί παραπάνω για το ChCl , οι Gutierrez et al. [70] παρατήρησαν ότι παρουσιάζει εξαιρετική αντιβακτηριδιακή δράση όταν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις πάνω από 0.5M. Μέσω της απευθείας ψυχρής ξήρανσης μετά την ενσωμάτωση του βακτηρίου στη δομή του DES, επιτυγχάνεται απόλυτη μεταφορά του από υδατικό περιβάλλον στο περιβάλλον του DES, μέσω ισχυρών δεσμών που δημιουργούνται ανάμεσα στο ανιόν αλογόνου και τον δότη δεσμών υδρογόνου. Η ταυτοποίηση της δομής του DES εξετάστηκε τόσο με μεθόδους φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και θερμοδογραφίας (TG), όσο και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.

1.3.3.8 Απορρόφηση αερίων

Μία ακόμα πολλά υποσχόμενη κατηγορία εφαρμογών για τα DES αποτελεί και η απορρόφηση ή η διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ετών και ιδιαίτερα η αξιοποίηση του όταν αυτό απελευθερώνεται από διεργασίες, όπως για παράδειγμα σε μηχανές εσωτερικής καύσης, διυλιστήρια και άλλες χημικές διεργασίες. Η ευρέως γνωστή συνθήκη του Κιότο [71], επιδιώκει να ελαχιστοποιήσει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα παγκοσμίως, με βαρύπινα πρόστιμα για τα κράτη και τις επιχειρήσεις που δεν την υπακούουν. Το βασικό ερώτημα που τίθεται είναι το εξής, αν δεν μπορούμε να μειώσουμε άλλο τις εκπομπές, πως θα δεσμευτεί, με αποτέλεσμα να αποφευχθούν καταστροφικές συνέπειες; Έχουν ήδη εξεταστεί και εξετάζονται ακόμα και μέχρι σήμερα εξειδικευμένες μεμβράνες για τον παραπάνω σκοπό [72], αλλά δεν έχουν παραληφθεί από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα οι αναφερόμενοι ως πράσινοι διαλύτες που ίσως μπορούν να αξιοποιηθούν και σε αυτό τον τομέα. Ήδη έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες που επιβεβαιώνουν την ικανότητα των ιοντικών υγρών να διαλύουν το CO_2 [73], [74], σαφώς λοιπόν υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η δυνατότητα να ισχύει και για τα DES. Σε πειράματα που έγιναν με χρήση του ChCl/urea , $\text{ChCl}/\text{glycerol}$ και άλλα, οι Garcia et al. [75] παρατήρησαν ότι η διάλυση του CO_2 είναι δυνατή και οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται είναι κυρίως η πίεση, με την αύξηση της οποίας αυξάνεται και η διαλυτότητα, η θερμοκρασία που λειτουργεί με τον αντίθετο τρόπο, όπως επίσης και η αναλογία των CHCl/urea όπου όσο αυξάνεται το κλάσμα της ουρίας τόσο μειώνεται η διαλυτότητα του CO_2 . Είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι η αέρια φάση αποτελείται πάντοτε από καθαρό CO_2 , αφού όπως έχει περιγραφεί και νωρίτερα η τάση ατμών των DES είναι ως επί το πλείστον αμελητέα [36].

1.3.3.9 Διαχωρισμοί

Ασφαλώς ένα πολύ μεγάλο κομμάτι των εφαρμογών των DES αφορά διεργασίες διαχωρισμών και στη βάση αυτής της δυνατότητας στηρίζεται και η παρούσα διπλωματική εργασία. Σε πειραματικό επίπεδο έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα ερευνών και με πολλούς διαφορετικούς διαλύτες σε μίγματα που δεν διαχωρίζονται εύκολα με συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού. Τέτοιο μίγματα είναι για παράδειγμα η αιθανόλη ή η ισοπροπανόλη με το νερό, αζεοτροπικά μίγματα δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπου μπορούν δύσκολα να ξεπεράσουν το φυσικό τους φράγμα. Στο σημείο εκείνο, λαμβάνει δράση το DES,

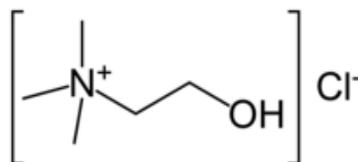
όπου εξαιτίας της δυνατότητας του να συγκρατεί το ένα από τα συστατικά που στην παραπάνω περίπτωση είναι το νερό, επιτρέπει στο άλλο να κινηθεί προς την αέρια φάση απελευθερωμένο σε μεγάλο βαθμό από το υπόλοιπο μίγμα. Βασικό στοιχείο είναι και πάλι η αμελητέα τάση ατμών του εκάστοτε DES που βοηθά να θεωρηθεί με ασφάλεια ότι δεν μεταφέρεται στην αέρια φάση. Πιο συγκεκριμένα, οι Gjineci et al. έχουν κατορθώσει να πετύχουν σχεδόν πλήρη διαχωρισμό των παραπάνω μιγμάτων με χρήση ChCl:urea και ChCl:triethylene glycol με κατά βάρος συγκέντρωση του DES στο μίγμα περίπου 10%, καθώς επίσης υπάρχει και η δυνατότητα να ανακυκλωθεί ο διαλύτης και να επαναχρησιμοποιηθεί. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η σύγκριση με τα ιοντικά υγρά 2-hydroxyethylammonium acetate και 2-hydroxyethylammonium hexanoate, τα πειράματα των οποίων έχουν πραγματοποιηθεί από τους ίδιους ερευνητές, όπου αυξάνουν τις πιθανότητες κατά γενική ομολογία ένα DES να μπορεί να αποφέρει πολύ καλύτερα αποτελέσματα στο διαχωρισμό απαιτώντας μικρότερη ποσότητα. Παρόμοια πειράματα με το ChCl:urea σε αναλογία 1:2 έχουν πραγματοποιηθεί και από τους Peng et al με αποτελέσματα που επιβεβαιώνουν τα παραπάνω στοιχεία [76]. Ακόμα ο Rodriges [77] πραγματοποίησε με επιτυχία έρευνα πάνω σε μίγματα αιθανόλης-νερού, ισοπροπανόλης-νερού, αλλά και σε μίγματα μέθυλο-αιθυλο-κετόνης(MEK)-αιθανόλης και αλειφατικών υδρογονανθράκων-αιθανόλης με DES που προέρχονταν από χολίνη σε συνδυασμό με λακτικό, γλυκολικό και μαλικό οξύ, καθώς επίσης στην ίδια έρευνα περιγράφει διαδικασίες διαχωρισμού μιγμάτων αλειφατικών και αρωματικών υδρογονανθράκων με πληθώρα από DES με δεδομένα τόσο από ισορροπία ατμού-υγρού, όσο και από ισορροπία υγρού-υγρού. Μια ακόμα πολύ ενδιαφέρουσα έρευνα των Florindo et al. [78] συνιστά ότι η σύνθεση DES από διάφορα λιπαρά οξέα, όπως οκτανοϊκό, δεκανοϊκό ή δωδεκανοϊκό οξύ τα οποία μπορούν να δράσουν ταυτόχρονα και ως δότες, αλλά και ως δέκτες δεσμών υδρογόνου μπορεί να οδηγήσει σε υδρόφοβα μίγματα, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για τον καθαρισμό νερού.

1.3.4 ChCl:EG (1:2)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έχει αποφασιστεί να εξεταστεί το DES Choline Chloride(ChCl) – Ethylene Glycol (EG) σε αναλογία 1 προς 2 αντίστοιχα [ChCl-EG(1:2)]. Για το μεν ChCl, έχουμε αναφερθεί αρκετά σε προηγούμενες ενότητες, θα ήταν όμως χρήσιμο να αναφέρουμε κάποια στοιχεία ξεχωριστά και στη συνέχεια συνδυαστικά στοιχεία μαζί με την αιθυλενογλυκόλη (EG).

1.3.4.1 Choline Chloride (ChCl)

Το ChCl (εικόνα 8) είναι ένα τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας που αποτελείται από ένα κατιόν χολίνης και ένα ανιόν χλωρίου. Η κύρια χρησιμότητά του, εκτός από τις εφαρμογές στα DES, ήταν μέχρι πρότινος ως πρόσθετο σε τροφές πουλερικών, όπου επιταχύνει την ανάπτυξή τους [79].



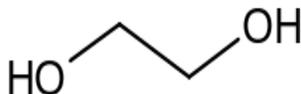
Εικόνα 8. Μόριο χολίνης (Choline chloride).

Μερικά ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά είναι τα παρακάτω:

- Μοριακό Βάρος: 139.62 g/mol
- Σημείο τήξης: 302°C
- Υψηλή διαλυτότητα στο νερό και σε αλκοόλες

1.3.4.2 Ethylene Glycol (EG)

Η αιθυλενογλυκόλη (εικόνα 9) είναι μια οργανική ένωση που χαρακτηρίζεται ως η απλούστερη σταθερή άκυκλη, κορεσμένη και δισθενής αλκοόλη. Χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή πολυμερών, με κορυφαία εφαρμογή το Polyethylene terephthalate (PET) ή αλλιώς το πασίγνωστο πλαστικό μπουκάλι για εμφιάλωση πόσιμων υγρών [80].



Εικόνα 9. Μόριο αιθυλενογλυκόλης (Ethylene glycol).

Μερικά ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά είναι τα παρακάτω:

- Μοριακό Βάρος: 62.07 g/mol
- Σημείο τήξης: -12.9 °C
- Σημείο βρασμού: 197.3 °C

1.3.4.3 Η παραγωγή του DES ChCl:EG(1:2)

Το παραγόμενο προϊόν από το συνδυασμό των παραπάνω συστατικών στην συγκεκριμένη αναλογία είναι μια ουσία οι ιδιότητες της οποίας έχουν μελετηθεί και συχνά στη βιβλιογραφία συναντάται άτυπα ως Ethaline.

Ο λόγος που συμφωνήθηκε να εξεταστεί το συγκεκριμένο DES και η αποτελεσματικότητά του για τον διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλης-νερού είναι ορισμένες ιδιαίτερα χρήσιμες ιδιότητες που κατέχει και δημιουργεί μεγάλες πιθανότητες να αντικαταστήσει τους πλέον συμβατικούς τρόπους με τους οποίους πραγματοποιείται στη βιομηχανία ο διαχωρισμός αυτός. Είναι πραγματικά ιδιαίτερο, τόσο για όλους τους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες, όσο και για τον συγκεκριμένο, το πως ορισμένες ιδιότητες μπορούν να μεταβληθούν μέσω διάφορων εσωτερικών δυνάμεων, όπως περιεγράφηκε σε παραπάνω ενότητες, και να δώσουν ένα τελείως μοναδικό αποτέλεσμα. Αρκεί να παρατηρήσει κανείς συγκεκριμένα το σημείο τήξης του DES ChCl:EG(1:2) που ενώ των ξεχωριστών συστατικών είναι 302°C και -12.9°C αντίστοιχα το τελικό σημείο τήξης είναι μόλις -66°C.

Ένας επιπλέον πολύ σημαντικός λόγος που το DES αυτό είναι ένας πολλά υποσχόμενος διαλύτης είναι ότι το ιξώδες του στους 25°C και ατμοσφαιρική πίεση είναι 37cP. Βάσει της νέας τάσης που θέλει τους διαλύτες και πιο συγκεκριμένα τα DES να είναι όσο δυνατόν χαμηλότερου ιξώδους, το ChCl:EG(1:2) υπερτερεί έναντι των περισσότερων. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, πειράματα σε συσκευή ισορροπίας ατμών και υγρής φάσης με καθαρό το παραπάνω DES, με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για την τάση ατμών και τη θερμοκρασία βρασμού, το αποτέλεσμα των οποίων αποδεικνύει ότι η τάση ατμών είναι αμελητέα και η θερμοκρασία βρασμού πολύ υψηλή, εφόσον στα 150mBar και 170°C, δεν παρατηρήθηκε μετρήσιμη ποσότητα DES στην αέρια φάση. Λόγω περιορισμών της συσκευής, δεν ήταν δυνατό να ξεπεραστούν τα παραπάνω όρια, όμως είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι και στις πειραματικές μετρήσεις που θα παρουσιαστούν παρακάτω η ποσότητα του DES στην αέρια φάση είναι αμελητέα. Αξίζει τέλος να αναφερθεί η απλότητα παραγωγής του ευτηκτικού αυτού

μίγματος, καθώς αρκεί ήπια ανάδευση και θέρμανση των συστατικών κατά προτίμηση σε αδρανές περιβάλλον με χρήση αζώτου για να αποφευχθεί η παρουσία υγρασίας στη δομή.

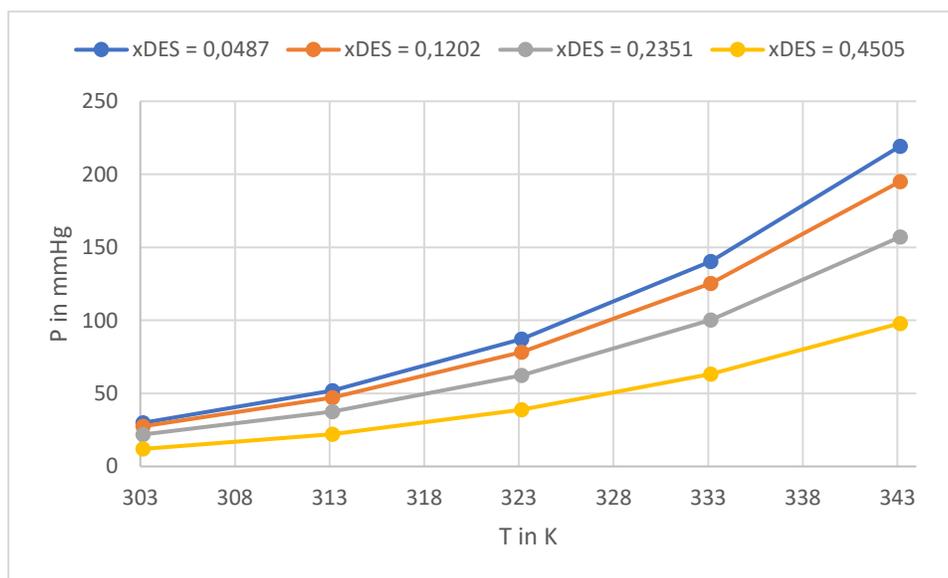
1.3.4.4 Ορισμένες ιδιότητες του $ChCl:EG(1:2)$ από βιβλιογραφικά δεδομένα

Οι ιδιότητες που έχουν μελετηθεί για το συγκεκριμένο DES είναι αρκετά περιορισμένες και αφορούν κυρίως την συμπεριφορά του σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και θερμοκρασία 20°C [36],[81]. Πιο συγκεκριμένα οι ιδιότητες του $ChCl:EG(1:2)$ που έχουν βρεθεί από βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα 8:

Πίνακας 8. Ορισμένες ιδιότητες του $ChCl:EG(1:2)$ από βιβλιογραφικά δεδομένα [36],[46],[82].

Ιδιότητα	Τιμή
Ιξώδες	37 cP
Πυκνότητα	1.117 g/cm ³
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	1.05 mS/cm
Επιφανειακή τάση	55,8 mN/m
Σημείο τήξης	-66°C
Μοριακό Βάρος	263,74 g/mol

Επίσης, οι Sheng-Hong Wu et al. [82] πραγματοποίησαν πειράματα σε υδατικά διαλύματα του ethaline όπως το ονομάζουν, για να εξετάσουν τη μεταβολή της τάσης ατμών του μίγματος με αύξηση της αναλογίας του DES σε σχέση με το νερό. Στον διάγραμμα 7, μπορεί να φανεί εύκολα η σημαντική μείωση της τάσεως ατμών του υδατικού διαλύματος του $ChCl:EG(1:2)$ όσο αυξάνεται η αναλογία του. Προφανώς, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της τάσης ατμών, χωρίς όμως αυτή να πλησιάζει εκείνη του νερού, ακόμα και για πολύ μικρή ποσότητα του DES



Διάγραμμα 7. Πειραματικές μετρήσεις, από βιβλιογραφία [82], θερμοκρασίας και πίεσης για διάφορες συγκεντρώσεις του $ChCl:EG(1:2)$, αναφερόμενου ως ethaline.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Felipe Fernandes Klajn, Flávio Gurgacz, Anderson Miguel Lenz, Giuseppe Eugenio Peruzo Iacono, Samuel Nelson Melegari de Souza & Yuri Ferruzzi, Comparison of the emissions and performance of ethanol-added diesel–biodiesel blends in a compression ignition engine with those of pure diesel, *Environmental Technology*, 2018, p. 1-10
- [2]. Alexander E. Farrell, Richard J. Plevin, Brian T. Turner, Andrew D. Jones, Michael O'Hare, Daniel M. Kammen, Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals, *Science*, 311 (2006), p.506-508
- [3]. Hiroto Nishimura, Li Tan, Zhao-Yong Sun, Yue-Quin Tang, Efficient production of ethanol from waste paper and the biochemical methane potential of stillage eluted from ethanol fermentation, *Waste Management*, 48 (2015), p.644-651
- [4]. Solange I.Mussatto, Giuliano Dragone, Pedro M.R.Guimarães, João Paulo A.Silva, Lívia M. Carneiro, Inês C.Roberto, António Vicente, Lucília Domingues José A.Teixeira, Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production, *Biotechnology Advances*, 28 (2010), p.817-830
- [5]. <https://web.extension.illinois.edu/ethanol/>
- [6]. Epaminondas C.Voutsas, Christos Pamouktsis, Dimitrios Argyris, Georgia D.Pappa, Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol–water system with emphasis to the azeotropic region, *Fluid Phase Equilibria*, 308 (2011), p.135-141
- [7]. <https://chemengineering.wikispaces.com/Relative+volatility>
- [8]. Perry's handbook for Chemical Engineers, Seventh Edition, Prepared by a staff of specialists under the editorial direction of Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney, 1997, p. 1241
- [9]. Matyushev B. Z., Protsyuk T. B., Yushchenko N. M., Pishch. Prom. (Kiev) 15, 49 (1972)
- [10]. Yong Peng, Xiuyang Lu , Baojian Liu, Ju Zhu, Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilibria*, 448 (2017), p.129
- [11]. Jeffrey P. Knapp and Michael F. Doherty, A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992), p. 346-357
- [12]. H.N. Njenga, ESTIMATION OF AZEOTROPIC COMPOSITIONS OF THE ETHANOLWATER SYSTEM BELOW 760MM Hg PRESSURE, *International Journal of BioChemPhysics*, 13 (2004), p. 43-46
- [13]. Asma Iqbal, Pressure swing distillation of azeotropic mixture — A simulation study, Department of Chemical Engineering, Aligarh Muslim University, India, 8 (2002), p. 4-6
- [14]. Zhu Changluo Liu Moe and Xu Wei, Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation-Membrane Separation Process, Department of Chemical Engineering, Zhejiang University (China), 62 (1987), p. 299-313
- [15]. M H.V. Mulder, J. Oude Hendrikman, H. Hegeman And C.A. Smolders, Ethanol-Water Separation by Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 16 (1983), p.269-284

- [16]. Douglas M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-86606-7, 1984, p. 1-27
- [17]. Mackenzie Alameda, Kathryn Bumila, Ivette Carino, and Gabrielle McIninch, Removing Water from an Azeotropic Ethanol-Water Mixture through Adsorption, Unit Operations II Experiment, Worcester Polytechnic Institute Department of Chemical Engineering, p.24-41
- [18]. Angel Carton, Gerardo Gonzilez, Angeles Iiiiguez de la Torre and Jose Luis Cabezas, Separation of Ethanol-Water Mixtures Using 3A Molecular Sieve, J. Chem. Tech. Biotechnol., 39 (1987), p. 125-132
- [19]. Lynn, S., & Hanson, D.N. Multieffect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev ,25 (1988) 936-941
- [20]. Barba, D., Brandani, V., & di Giacomo, G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. Chemical Engineering Science. 40 (1985)2287-2292.; Furter, W. F. Extractive distillation by salt effect. Chemical Engineering Communications, 116 (1992) 35-40
- [21]. Ligeró, E.L., & Ravagnani, T.M.K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. Chemical Engineering and Processing, 42 (2003) 543-552
- [22]. Llano, M., & Aguilar, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. Computers and Chemical Engineering, 27 (2003) 527-549
- [23]. Pinto, R. T. P., Wolf-Maciel, M. R., & Lintomen, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. Computers and Chemical Engineering, 24 (2000) 1689-1694
- [24]. Schmit, D., & Vogelpohl, A. Distillation of ethanolwater solutions in the presence of potassium acetate. Separation science and technology, 18 (1983) 547-554
- [25]. I. D. Gil, A. M. Uyazán, J. L. Aguilar, G. Rodríguez and L. A. Caicedo, Separation Of Ethanol And Water By Extractive Distillation With Salt And Solvent As Entrainer: Process Simulation, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2008, 25, p.207-215
- [26]. Keith E. Johnson, What's an Ionic Liquid, The Electrochemical Society Interface, 2007, p.38-41
- [27]. A.B. Pereiro , J.M.M. Araújo, J.M.S.S. Esperança, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review, J. Chem. Thermodynamics, 46 (2012), p.3-7
- [28]. Fatemeh Moosavi, The Structure of Supported Ionic Liquids at the Interface, Ionic Liquids - New Aspects for the Future, 2013, p.195
- [29]. Jesik Park, Yeojin Jung, Priyandi Kusumah, Jinyoung Lee, Kyungjung Kwon, and Churl Kyoung Lee, Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy, International Journal of Molecular Sciences, 15 (2014), p.15322
- [30]. Thomas Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, American Chemical Society, 48 (1999), p.2071-2081

- [31]. LONG Tao, DENG Yuefeng, GAN Shucaai, CHEN Ji, Application of Choline Chloride-xZnCl₂ Ionic Liquids for Preparation of Biodiesel, Chinese Journal of Chemical Engineering, 18 (2010), p.322-327
- [32]. ©IOLITEC 2005, https://iolitec.de/en/products/ionic_liquids/applications
- [33]. Jae-Seung Lee, Deep eutectic solvents as versatile media for the synthesis of noble metal nanomaterials, National University of Singapore - NUS Libraries Authenticated, 16 (2017), p.1-2
- [34]. Diego A. Alonso, Alejandro Baeza, Rafael Chinchilla, Gabriela Guillena, Isidro M. Pastor, Diego J. Ramón, Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century, Eur. J. Org. Chem., 4 (2016), p.612–632
- [35]. Maria C. Gutierrez, Maria L. Ferrer, Luis Yuste, Fernando Rojo, and Francisco del Monte, Bacteria Incorporation in Deep-eutectic Solvents through Freeze-Drying, Angew. Chem., 49 (2010), p.2204 –2208
- [36]. Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, American Chemical Society, 114 (2014), p. 11060-11082
- [37]. Hua Zhao and Gary A. Baker, Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review, J Chem Technol Biotechnol, 88 (2013), p.3–12
- [38]. Rhoda B. Leron, Meng-Hui Li, High-pressure volumetric properties of choline chloride–ethylene glycol based deep eutectic solvent and its mixtures with water, R&D Center for Membrane Technology and Department of Chemical Engineering, Chung Yuan Christian University, Chung Li 32023, Taiwan, ROC, © 2012 Elsevier
- [39]. A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003) 70-71.
- [40]. Baokun Tang, Kyung Ho Row, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, Monatsh Chem, 144 (2013), p. 1427-1454
- [41]. Ali Abo-Hamad, Maan Hayyan, Mohammed AbdulHakim AlSaadi, Mohd Ali Hashim, Potential Applications of Deep Eutectic Solvents in Nanotechnology, Chemical Engineering Journal, 273 (2015), p. 551-567
- [42]. F.S. Mjalli and O.U. Ahmed, Ethaline and Glyceline binary eutectic mixtures: characteristics and intermolecular interactions, ASIA-PACIFIC JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, 55 (2017), p. 5719–5728
- [43]. F.C. Auluck, S.C. De, S. Kothari, The Hole Theory of Liquid State, University of Delhi, 1944, p.397-405
- [44]. Gregorio García, Santiago Aparicio, Ruh Ullah, and Mert Atilhan, Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications, Energy fuels, American Chemical Society, 29 (2015), p. 2634
- [45]. Qinghua Zhang, Karine De Oliveira Vigier, Sebastien Royer and Francois Jerome, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, The Royal Society of Chemistry, 41 (2012), p. 7108-7146
- [46]. A. P. Abbott, G. Capper, and S. Gray. Chemphyschem. 2006, 7, p. 803-806.

- [47]. Deetlefs, M.; Seddon, K. R. *Green Chem.* 2010, p. 12,17
- [48]. Jae-Seung Lee, Deep eutectic solvents as versatile media for the synthesis of noble metal nanomaterials, *Nanotechnology Reviews*, 6 (2017), p.271-278
- [49]. Haerens, K.; Matthijs, E.; Chmielarz, A.; Van der Bruggen, B. J. *Environ. Manage.* 2009, 90, 3245.
- [50]. Hayyan, M.; Hashim, M. A.; Hayyan, A.; Al-Saadi, M. A.; AlNashef, I. M.; Mirghani, M. E. S.; Saheed, O. K. *Chemosphere* 2013, 90,2193
- [51]. Hayyan, M.; Hashim, M. A.; Al-Saadi, M. A.; Hayyan, A.; AlNashef, I. M.; Mirghani, M. E. S. *Chemosphere* 2013, 93, 455
- [52]. Kristina Radošević, Marina Cvjetko Bubalo, Višnje Gaurina Srček, Dijana Grgas, Tibela Landeka Dragičević, Ivana Radojčić Redovniković, Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier Inc., 112 (2014), p.46-53
- [53]. Hou, X.D., Liu, Q.P., Smith, T.J., Li, N., Zong, M.H., 2013. Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium aminoacids ionic liquids, 8 (2013) ,e59145.
- [54]. Alexandre Paiva, Rita Craveiro, Ivo Aroso, Marta Martins, Rui L. Reis, Ana Rita C. Duarte, *Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century*, Sustainable chemistry and engineering, American Chemical Society, 2 (2014), p. 1063-1071
- [55]. Young Hae Choi, Jaap van Spronsen, Yuntao Dai, Marianne Verberne, Frank Hollmann, Isabel W.C.E. Arends, Geert-Jan Witkamp, and Robert Verpoorte, Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology?, *American Society of Plant Biologists*, 156 (2011), p. 1701-1705
- [56]. Wei L, Lu BA, Sun MJ, Tian N, Zhou ZY, Xu B, Zhao X, Sun S., Overpotential-dependent shape evolution of gold nanocrystals grown in a deep eutectic solvent. *Nano. Res.* 2016, 9, p.3547–3557
- [57]. Simeonov SP, Afonso CAM. Basicity and stability of urea deep eutectic mixtures. *RSC Adv.* 2016, 6, p.5485–5490
- [58]. Baokun Tang, Kyung Ho Row, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, *Monatsh Chem*, 144 (2013), p. 1427-1454
- [59]. Li Duan, Li-Li Dou, Long Guo, Ping Li, and E-Hu Liu, Comprehensive evaluation of deep eutectic solvents in extraction of bioactive natural products, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4 (2016), p.1-34
- [60]. https://cordis.europa.eu/project/rcn/78731_en.html
- [61]. Smith, E. L.; Fullarton, C.; Harris, R. C.; Saleem, S.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. *Trans. Inst. Met. Finish.* 2010, 88, 285
- [62]. E. L. Smith, C. Fullarton, R. C. Harris, S. Saleem, A. P. Abbott & K. S. Ryder, Metal finishing with ionic liquids: scale-up and pilot plants from IONMET consortium, *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 88 (2013), p. 285-293
- [63]. Abbott, A. P.; Capper, G.; McKenzie, K. J.; Ryder, K. S. *Electrochim. Acta* 2005, 51, 4420

- [64]. Ernest. Wenkert, Peter D. R. Moeller, and Serge R. Piettre, Five-membered aromatic heterocycles as dienophiles in Diels-Alder reactions. Furan, pyrrole, and indole, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988), p.7188–7194
- [65]. Phadtare, S. B., Shankarling, Halogenation reactions in biodegradable solvent: Efficient bromination of substituted 1-aminoanthra-9, 10-quinone in deep eutectic solvent (choline chloride: urea), *G. S.Green Chem.* 12 (2010), p.458
- [66]. Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.;Wormald, P.; Morris, R., Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues, *E. Nature*, 430 (2004), 1012
- [67]. Peng Liu, Jian-Wu Hao, Li-Ping Mo and Zhan-Hui Zhang, Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions, *Royal society of Chemistry*, 5 (2015), p.48675–48704
- [68]. Abbott, A. P.; Cullis, P. M.; Gibson, M. J.; Harris, R. C.; Raven, E.*Green Chem.* 2007, 9, p. 868.
- [69]. Abbott, A. P.; Cullis, P. M.; Gibson, M. J.; Harris, R. C.; Raven, E.*Green Chem.* 2007, 9, p. 868.
- [70]. Maria C. Gutierrez, Maria L. Ferrer, Luis Yuste, Fernando Rojo, and Francisco del Monte, Bacteria Incorporation in Deep-eutectic Solvents through Freeze-Drying, *Angew. Chem.*, 49 (2010), p.2204 –2208
- [71]. <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/status-of-ratification>
- [72]. Colin A. Scholes, Minh T. Ho, Alita A. Aguiar, Dianne E. Wiley, Geoff W. Stevens, Sandra E. Kentish, Membrane gas separation processes for CO₂ capture from cement kiln flue gas, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 526 (2014), p.78-86
- [73]. M. Hasib-ur-Rahman, M. Sijaj, F. Larachi, Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49 (2010), p.313-322
- [74]. Julian Patino, a Maria C. Gutierrez, Daniel Carriazo, Conchi O. Ania, Jose B. Parra, M. Luisa Ferrera and Francisco del Monte, Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂–CH₄ gas mixtures, 5 (2012), p.8699-8707
- [75]. Gregorio García, Santiago Aparicio, Ruh Ullah, and Mert Atilhan, Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications, *Energy Fuels*, 2015, 29 (4), p. 2616–2644
- [76]. Nansi Gjineci, Elenitsa Boli, Andromachi Tzani, Anastasia Detsi, Epaminondas Voutsas, Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., 424 (2015), p. 1-7
- [77]. Rodriguez Rodriguez, N. (2016). Azeotrope breaking using deep eutectic solvents Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven
- [78]. Catarina Florindo, Leila Romero, Ignacio Rintoul, Luis Branco, and Isabel M. Marrucho, From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscous Fatty Acid-based Deep Eutectic Solvents, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (2018), p. 1-34

[79]. Matthias Frauenkron Johann-Peter Melder Günther Ruidler Roland Roszbacher Hartmut Höke, Ethanolamines and Propanolamines, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1 (2001), p. 405-428

[80]. Siegfried Rebsdatt Dieter Mayer, Ethylene Glycol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, p.531-543

[81]. Farouq S. Mjalli, Omar Umar Ahmed, Physical properties and intermolecular interaction of eutectic solvents binary mixtures: reline and ethaline, Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering, 11 (2016), p. 549-557

[82]. Sheng-Hong Wu, Alvin R. Caparanga, Rhoda B. Leron, Meng-Hui Li, Vapor pressure of aqueous choline chloride-based deep eutectic solvents (ethaline, glyceline, maline and reline) at 30–70 °C, Thermochemica Acta, 544 (2012), p. 1-5

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Πριν ξεκινήσει η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει από την παρούσα ερευνητική εργασία, είναι χρήσιμο να κατανοηθεί και να περιγραφεί εκτενώς το σύνολο των διαδικασιών που οδήγησαν στα αποτελέσματα αυτά.

2.1 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού τόσο των δυαδικών, όσο και των τριαδικών μιγμάτων που παρατηρήθηκαν στην έρευνα αυτή η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η FISCHER® LABODEST® VLE 602 από την εταιρία i-Fischer® Engineering GmbH (εικόνα 10).

Τα διακριτά τμήματα της συσκευής είναι τα εξής:

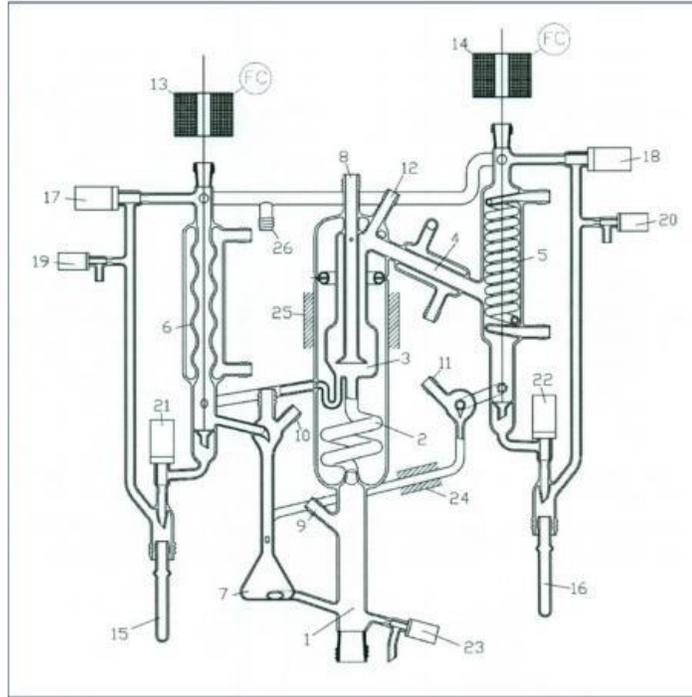
- θάλαμο διαχωρισμού με θερμαντικό μονωτικό μανδύα
- συμπυκνωτήρα και ψυκτήρα ατμών φάσης και ψυκτήρα υγρής φάσης
- σημεία δειγματοληψίας ατμών και υγρής φάσης
- θερμοστοιχεία
- ρυθμιστές πίεσης θαλάμου διαχωρισμού, ισχύος θέρμανσης, θερμοκρασίας θερμαντικού μονωτικού μανδύα και θερμοκρασίας θερμαντικού σωλήνα (επιστροφή συμπυκνωμένου ατμού στο θάλαμο διαχωρισμού)

Η συγκεκριμένη συσκευή επίσης, παρέχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε συνθήκες κενού, μέσω συνδεδεμένης αντλίας κενού καθώς και λειτουργία υπερπίεσης μέσω σύνδεσης με παροχή αζώτου.



Εικόνα 10. Η συσκευή FISCHER VLE 602 μέτρησης θερμοκρασίας ισορροπίας ατμού-υγρού.

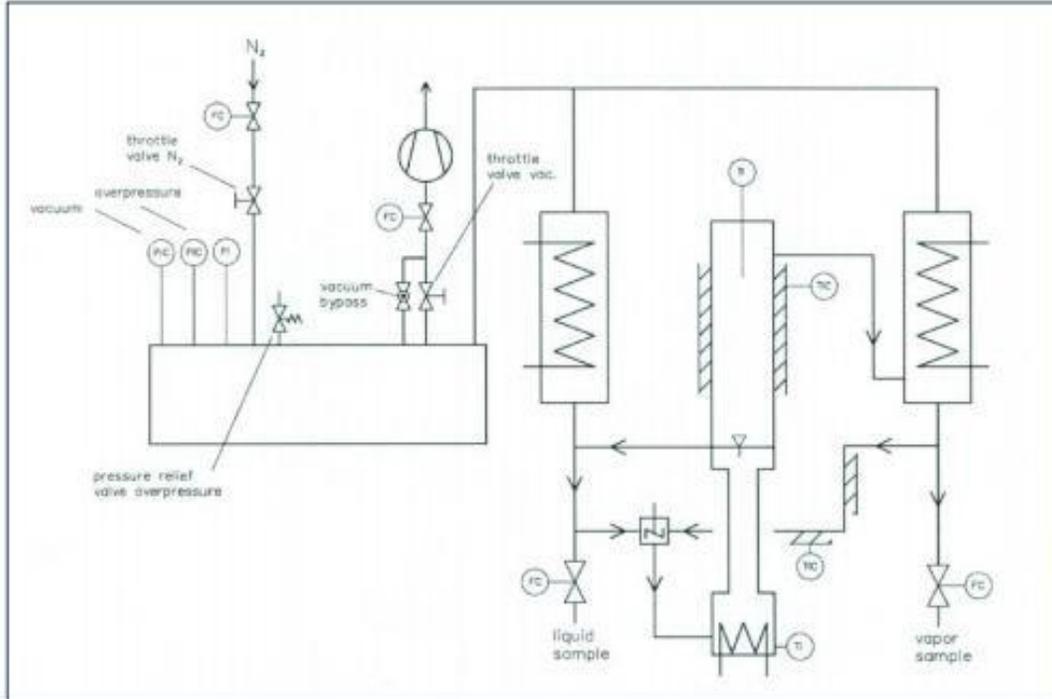
Στα παρακάτω σχήματα (εικόνες 11 και 12) μπορεί κανείς να παρατηρήσει τα κυριότερα στοιχεία της συσκευής, όσον αφορά το κελί ισορροπίας, μέσω απλοποιημένου διαγράμματος ροής και πίνακα που περιέχει όλα τα επιμέρους σημεία του κελιού του διαγράμματος.



Εικόνα 11. Το κελί ισορροπίας της συσκευής FISCHER® LABODEST® VLE 602.

Πίνακας 9. Υπόμνημα εικόνας 12.

1	Θερμαντήρας	14	Σωληνωειδές: Δείγμα συμπυκνωμένου ατμού
2	Αντλία Cottrell	15	Σωληνωειδές παραλαβής: Δείγμα υγρού
3	Θάλαμος Διαχωρισμού	16	Σωληνωειδές παραλαβής: Δείγμα ατμού
4	Συμπυκνωτήρας	17	Βάνα: Εξισορρόπηση πίεσης στο σωλήνα παραλαβής 15
5	Ψυκτήρας ασφαλείας ατμώδους φάσης	18	Βάνα: Εξισορρόπηση πίεσης στο σωλήνα παραλαβής 16
6	Ψυκτήρας ασφαλείας υγρής φάσης	19	Βάνα εξαερισμού υγρής φάσης
7	Θάλαμος ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα	20	Βάνα εξαερισμού αέριας φάσης
8	Pt-100: Θερμοστοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας ατμού	21	Βάνα: Δείγμα υγρού
9	Pt-100: Θερμοστοιχείο μέτρησης θερμοκρασίας υγρού στον εξατμιστήρα (όχι για μέτρηση ισορροπίας ατμού-υγρού)	22	Βάνα: Δείγμα ατμού
10	Διάφραγμα: Δείγμα υγρού	23	Βάνα εκκένωσης
11	Διάφραγμα: Δείγμα συμπυκνωμένου ατμού	24	Pt-100: Στοιχείο ελέγχου θερμοκρασίας θερμαινόμενου σωλήνα (συμπυκνωμένος ατμός)
12	Διάφραγμα: Δείγμα ατμού	25	Pt-100: Στοιχείο ελέγχου θερμοκρασίας μονωτικού μανδύα
13	Σωληνωειδές: Δείγμα υγρού	26	Σύνδεση με το δοχείο συλλογής υπολείμματος



Εικόνα 12. Διάγραμμα ροής συσκευής Fischer VLE 602.

Παρακάτω, παρουσιάζεται η πορεία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των απαιτούμενων μετρήσεων.

Λειτουργία της συσκευής:

1. Εξασφαλίζεται κατάλληλη ροή του ψυκτικού νερού μέσω των συμπυκνωτήρων.
2. Πληρώνεται η συσκευή με το καθαρό συστατικό ή το μίγμα μέσω της χοάνης πλήρωσης μέχρι η στάθμη του υγρού να είναι 2-3 cm πάνω από το βυθισμένο θερμαντήρα.
 - Πίεση λειτουργίας:
 - Ατμοσφαιρική: Η συσκευή επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα (οι βάνες 17, 18, 19, 20 θα πρέπει να είναι ανοιχτές).
 - Κενό/υπερπίεση: Κλείνονται οι βάνες στραγγαλισμού του κενού και του αζώτου. Διασφαλίζεται ότι η θέση των χειροκίνητων βαλβίδων στις γραμμές εξισορρόπησης πίεσης είναι σωστές: οι πάνω και οι κάτω βάνες (17, 18, 21, 22) θα πρέπει να είναι ανοιχτές και οι βάνες εξαερισμού (19, 20) θα πρέπει να είναι κλειστές.
3. Ανοίγονται οι ρυθμιστές στη μονάδα ελέγχου. Ελέγχονται οι επιθυμητές τιμές, καθώς οι ρυθμιστές του θερμαντικού μανδύα και του θερμαντικού σωλήνα ξεκινούν τη θέρμανση αμέσως.
4. Ανοίγεται ο μαγνητικός αναδευτήρας και προσαρμόζεται η ταχύτητά του, ώστε να είναι εγγυημένη σταθερή και ικανοποιητική ανάμιξη.

5. Ρυθμίζεται η επιθυμητή πίεση λειτουργίας από το ρυθμιστή και ξεκινάει η λειτουργία.

- Κενό: Ανοίγεται προσεκτικά και αργά η βάνα στραγγαλισμού του κενού και λιγότερο η βάνα στραγγαλισμού του αζώτου ή υπερπίεσης μέχρι να επιτευχθεί το ζητούμενο κενό. Όταν πλησιάζεται το επιθυμητό κενό ρυθμίζονται προσεκτικά οι δύο παραπάνω βάνες μέχρις ότου εξισορροπηθεί το σύστημα. Αν επιθυμείται πολύ χαμηλή πίεση, ενδεχομένως να μην απαιτείται η χρήση της βάνας του αζώτου.
- Υπερπίεση: Στην περίπτωση της λειτουργίας υπερπίεσης απαιτείται συνήθως η χρήση και των δύο βανών με σκοπό την ισορροπία της πίεσης σε κάποιο σημείο. Σημαντικότερο ρόλο παίζει το άζωτο, καθώς προκαλεί την υπερπίεση.

6. Ρυθμίζεται η επιθυμητή ισχύς θέρμανσης στο ρυθμιστή και ξεκινάει η λειτουργία.

- Κατά τη λειτουργία της συσκευής θα πρέπει να υπάρχει παλμική ροή στην πλευρά του υγρού σε περίπτωση κατάλληλης ρύθμισης της ισχύος (μπορεί να χρειαστεί να διορθωθεί το ύψος της επιφάνειας του υγρού). Στην άλλη πλευρά της συσκευής, η βέλτιστη ισχύς θέρμανσης έχει επιλεγεί όταν στο συμπυκνωμένο ατμό αντιστοιχεί ροή 1-2 σταγόνες/δευτερόλεπτο.

7. Ο χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας φάσεων πρέπει να προσδιοριστεί για κάθε μίγμα. Εάν η θερμοκρασία του ατμού παραμένει σταθερή για ένα διάστημα 15-30 λεπτών (οι θερμοκρασίες μπορεί να αλλάζουν μόνο κατά 0.1 °C), μπορούν να ληφθούν τα δείγματα για ανάλυση και προσδιορισμό των συγκεντρώσεων. Οι ποσότητες των δειγμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες.

Δειγματοληψία:

- Λήψη δειγμάτων με σύριγγα μέσω του διαφράγματος

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

- Λήψη δειγμάτων μέσω των βανών δειγματοληψίας

1. Ανοίγεται και κλείνεται γρήγορα ο διακόπτης στη μονάδα ελέγχου της συσκευής VLE 602 (ένδειξη "liquid" για την υγρή φάση, ένδειξη "vapor" για την ατμώδη). Ο μέγιστος χρόνος για το άνοιγμα και το κλείσιμο πρέπει να είναι ένα δευτερόλεπτο.

2. Διαβάζεται και καταγράφεται η θερμοκρασία της ατμώδους φάσης κατά τη δειγματοληψία.

3. Κλείνονται οι πάνω και οι κάτω χειροκίνητες βάνες (για την υγρή φάση 17, 21 και για την ατμώδη 18, 22).

4. Ανοίγονται αργά οι βάνες εξαερισμού (19, 20).

5. Αδειάζονται τα δείγματα σε κατάλληλα φιαλίδια.

6. Μετά την κατάλληλη επανατοποθέτηση των σωλήνων δειγματοληψίας κλείνονται οι βάνες εξαερισμού (19, 20).

7. Αρχικά ανοίγονται οι πάνω βάνες πολύ προσεκτικά ώστε να μη διαταραχθεί το κενό ή η υπερπίεση (17, 18).

8. Ανοίγονται πλήρως οι κάτω βάνες αργά (21, 22).

9. Επιλέγεται ο ρυθμιστής ισχύος στο μηδέν.

➤ Διακοπή λειτουργίας συσκευής

Σβήνονται οι ρυθμιστές, ανοίγονται οι βάνες εξαερισμού σε περίπτωση λειτουργίας κενού ή υπερπίεσης (προσοχή στην περίπτωση υπερπίεσης να μην είναι πολύ υψηλή η θερμοκρασία – κίνδυνος υψηλών ρυθμών εξάτμισης), αδειάζεται η συσκευή και κλείνεται το ψυκτικό νερό.

2.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

Η μέθοδος για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του νερού, ως κλάσμα μάζας σε ένα δείγμα, είναι η τιτλοδότηση Karl-Fischer. Αποτελεί μια ποτενσιομετρική αναλυτική μέθοδο, κατά την οποία προσδιορίζεται η ποσότητα νερού ενός δείγματος, καθώς αυτό δεσμεύεται από ειδικό για τη μέθοδο τιτλοδότη. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Titrator TitroLine KF with Titration Stand TM KF από την εταιρία SCHOTT Instruments (εικόνα 13).

Η συσκευή αποτελείται από τα παρακάτω διακριτά τμήματα:

- δοχείο τιτλοδότησης
- δοχείο διαλύτη
- δοχείο τιτλοδότη
- δοχείο αποβλήτων
- κεντρική οθόνη χειρισμού συσκευής

Το διαφανές υγρό είναι ο διαλύτης και εισάγεται στο δοχείο τιτλοδότησης με τη βοήθεια αντλίας αέρα που διαθέτει η συσκευή. Το σκουρόχρωμο υγρό είναι ο τίτλοδότης και εισάγεται με τη βοήθεια παλινδρομικής αντλίας.



Εικόνα 13. Συσκευή μέτρησης περιεκτικότητας νερού με τη μέθοδο Karl-Fischer.

2.2.1 Διαδικασία βαθμονόμησης τίτλου

1. Ελέγχεται η συσκευή για ύπαρξη διαρροών, εάν τα δοχεία είναι καλά βιδωμένα, καθώς και αν οι σφικτήρες στα λάστιχα σιλικόνης είναι σφικτοί, ώστε να μην επιτρέπεται η ελεύθερη κίνησή τους μέσα στα δοχεία. Επίσης ελέγχεται το ηλεκτρόδιο δια οφθαλμού, ώστε να βρίσκεται στην προβλεπόμενη θέση και να μην ακουμπάνε οι ακροδέκτες μεταξύ τους.

2. Γίνεται έλεγχος του δοχείου συγκέντρωσης αποβλήτων, στο οποίο η στάθμη δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να υπερβεί την στάθμη των 700 mL. Κατά την απόρριψη από το δοχείο τιτλοδότησης, προκαλείται έντονη ανάδευση και αφρισμός και μπορεί να υπάρξει αναρρόφηση απορριφθέντος υλικού στο δοχείο με αποτέλεσμα την μόλυνση του δείγματος. Τα απόβλητα πρέπει να αδειάζονται σε ελεύθερα δοχεία και να μην απορρίπτονται στην αποχέτευση διότι είναι τοξικά.

3. Ενεργοποιείται η συσκευή και ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας περίπου στο 3. Μικρότερη ταχύτητα δεν επιτυγχάνει την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο, ενώ μεγαλύτερη προκαλεί ταλαντώσεις του μαγνήτη με κίνδυνο να σπάσει το ηλεκτρόδιο.

4. Γεμίζεται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη μέχρι την πρώτη χαραγή.

5. Πιέζεται το πλήκτρο "Mode" στην αρχική οθόνη, με τα βελάκια επιλέγεται το "Titre Liquid Std" και πιέζεται το πλήκτρο "F1" οπότε και η συσκευή οδηγεί στην κεντρική οθόνη.

6. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" και αρχίζει η διαδικασία σταθεροποίησης του δυναμικού στο δοχείο τιτλοδότησης (Conditioning). Αυτό επιτυγχάνεται με τη δέσμευση της υγρασίας που υπάρχει στο δοχείο, καθώς και εκείνης που μπορεί να περιέχει ο διαλύτης. Στην κατάσταση αυτή η συσκευή μπορεί να παραμείνει για όσο χρόνο χρειαστεί.

7. Σπάζεται η αμπούλα που περιέχει το πιστοποιημένο διάλυμα για τη βαθμονόμηση. Σε περίπτωση που δεν διατίθεται αμπούλα πιστοποιημένου διαλύματος, δημιουργούνται κατάλληλα δείγματα, συνήθως σε συγκεντρώσεις νερού 3% και 5%.

8. Με τη σύριγγα λαμβάνεται 1 mL από την αμπούλα ή το δείγμα και ξεπλένεται η σύριγγα με το διάλυμα αυτό.

9. Λαμβάνονται 1-2 mL του πρότυπου διαλύματος, ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό μαζί με τη σύριγγα και πιέζεται το "Tare".

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

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

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

13. Η μάζα εισάγεται με τα βελάκια και πιέζεται το πλήκτρο "F1". Ξεκινά η τιτλοδότηση και όταν ολοκληρωθεί ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος ενώ στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Αυτά καταγράφονται και επαναλαμβάνεται η διαδικασία τουλάχιστον 3 φορές.

14. Εξάγεται ο μέσος όρος του όγκου του τίτλου που καταναλώθηκε και στην κεντρική οθόνη πιέζεται το πλήκτρο "F2". Στη συνέχεια επιλέγεται η ένδειξη "Result" και πιέζεται το "F1". Επιλέγεται η ένδειξη "Formula" και κατόπιν "F1", επιλέγεται το "F", πιέζεται πάλι το πλήκτρο "F1" και εισάγεται το πιστοποιημένο κλάσμα βάρους του νερού που περιέχεται σε κάθε αμπούλα (αναγράφεται στο συνοδευτικό πιστοποιητικό). Πιέζεται το "F4" συνεχώς μέχρι να εμφανιστεί πάλι η κεντρική οθόνη.

15. Στη συνέχεια πιέζεται το "Mode", επιλέγεται το "Sample Titration", στη συνέχεια "Method A" και πιέζεται το "F1".

16. Πιέζεται το "F4" έως την κεντρική οθόνη.

17. Πιέζεται το "F2", κατόπιν η επιλογή "Result", στη συνέχεια "Formula" και τέλος "Titre". Εισάγεται η τιμή από το μέσο όρο των μετρήσεων του όγκου του τίτλου και πιέζεται το "F1". Στη συνέχεια πιέζεται το "F4" έως την κεντρική οθόνη.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτής, η συσκευή είναι έτοιμη για την τιτλοδότηση δειγμάτων άγνωστης συγκέντρωσης νερού. Πρέπει να τονιστεί ότι η αμπούλα ή το πρότυπο διάλυμα από τη στιγμή που ανοίγεται δεν μπορεί να διατηρηθεί και οδηγείται στα απόβλητα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται για όσο το δυνατόν περισσότερες μετρήσεις. Η συσκευή πρέπει να αποφεύγεται να μένει ανενεργή για μεγάλο χρονικό διάστημα (μεγαλύτερο από 1 εβδομάδα) διότι προκαλείται κρυστάλλωση του τίτλου και υπάρχει κίνδυνος φραγής των σωλήνων, καθώς και του εμβόλου που τον οδηγεί στο δοχείο τιτλοδότησης.

Επίσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα είναι επιθυμητό να γίνεται έκπλυση του εμβόλου με τη διαδικασία "Rinsing" η οποία επιλέγεται από το μενού και αναφέρεται και στο εγχειρίδιο της συσκευής. Μέσω της διαδικασίας αυτής αποτρέπεται η παγίδευση αέρα στο σωλήνα του τίτλου, που μπορεί να προκαλέσει σφάλματα κατά τις μετρήσεις.

2.2.2 Διαδικασία μέτρησης δειγμάτων

1. Ελέγχεται η συσκευή για ύπαρξη διαρροών, εάν τα δοχεία είναι καλά βιδωμένα, καθώς και αν οι σφικτήρες στα λάστιχα σιλικόνης είναι σφικτοί, ώστε να μην επιτρέπεται η ελεύθερη κίνησή τους μέσα στα δοχεία. Επίσης ελέγχεται το ηλεκτρόδιο δια οφθαλμού, ώστε να βρίσκεται στην προβλεπόμενη θέση και να μην ακουμπάνε οι ακροδέκτες μεταξύ τους.

2. Γίνεται έλεγχος του δοχείου συγκέντρωσης αποβλήτων, στο οποίο η στάθμη δεν πρέπει σε καμία περίπτωση να υπερβεί την στάθμη των 700 mL. Κατά την απόρριψη από το δοχείο τιτλοδότησης, προκαλείται έντονη ανάδευση και αφρισμός και μπορεί να υπάρξει αναρρόφηση απορριφθέντος υλικού στο δοχείο με αποτέλεσμα την μόλυνση του δείγματος. Τα απόβλητα πρέπει να αδειάζονται σε ελεύθερα δοχεία και να μην απορρίπτονται στην αποχέτευση διότι πιθανώς είναι τοξικά.

3. Ενεργοποιείται η συσκευή και ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας περίπου στο 3. Μικρότερη ταχύτητα δεν επιτυγχάνει την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο, ενώ μεγαλύτερη προκαλεί ταλαντώσεις του μαγνήτη με κίνδυνο να σπάσει το ηλεκτρόδιο.

4. Γεμίζεται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη μέχρι την πρώτη χαραγή.

5. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" και αρχίζει η διαδικασία σταθεροποίησης του δυναμικού στο δοχείο τιτλοδότησης (Conditioning). Αυτό επιτυγχάνεται με τη δέσμευση της υγρασίας που υπάρχει στο δοχείο, καθώς και εκείνης που μπορεί να περιέχει ο διαλύτης. Στην κατάσταση αυτή η συσκευή μπορεί να παραμείνει για όσο χρόνο χρειαστεί.

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

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

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

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

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

2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΟΥ $\text{CHCl}_3:\text{EG}(1:2)$

Όπως έχει περιγραφεί παραπάνω, η σύνθεση του βαθέως ευτηκτικού διαλύτη $\text{CHCl}_3:\text{EG}(1:2)$ είναι μια αρκετά απλή διαδικασία, καθώς μια απλή ανάμιξη των συστατικών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί εύκολα να οδηγήσει στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Στην συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία σύνθεσης του $\text{CHCl}_3:\text{EG}(1:2)$.

1. Ζυγίζεται ορισμένη ποσότητα χολίνης (ChCl) σε κωνική φιάλη.
2. Λόγω της υγροσκοπικής συμπεριφοράς της χολίνης, για να αποφευχθεί η παρουσία υγρασίας στον διαλύτη, τοποθετείται για ξήρανση υπό κενό για τουλάχιστον 5 ώρες σε ειδικό φούρνο και σε θερμοκρασία 50°C με 60°C .
3. Σε σφαιρική φιάλη, τοποθετείται η αποξηραμένη χολίνη, αφού πρώτα ζυγιστεί εκ νέου η διαθέσιμη ποσότητα και εν συνεχεία υπολογίζεται και τοποθετείται η απαραίτητη ποσότητα αιθυλενογλυκόλης (EG) ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι 1 προς 2 για τη χολίνη προς την αιθυλενογλυκόλη αντίστοιχα.
4. Το μίγμα τοποθετείται σε συνθήκες ήπιας ανάδευσης και θέρμανσης στους 60°C .
5. Αφήνεται τουλάχιστον για 3 ώρες στις παραπάνω συνθήκες.
6. Μετά το πέρας της όλης διαδικασίας το DES τοποθετείται σε κωνικές φιάλες που τυλίγονται με παραφίλμ και τοποθετούνται μέσα σε ξηραντήρα, ώστε να αποφευχθεί οποιαδήποτε επαφή με την υγρασία του περιβάλλοντος.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΡΙΑΔΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-ΝΕΡΟΥ-CHCl:EG(1:2)

3.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

Για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας στη συνέχεια, χρησιμοποιείται η προσέγγιση γ-φ της εξίσωσης τάσης διαφυγής για την υγρή και την αέρια φάση:

$$f_i^V = f_i^L$$

Όπου:

- f: τάση διαφυγής
- V: εκθέτης ατμώδους φάσης
- L: εκθέτης υγρής φάσης

Μέσω της προσέγγισης γ-φ η παραπάνω εξίσωση αναλύεται ως εξής:

$$y_i \widehat{\varphi}_1^V p = x_i \gamma_i f_i^0$$
$$y_i \widehat{\varphi}_1^V p = x_i \gamma_i \varphi_i^s p_i^s P_{e_i}$$

όπου

- y_i : γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση
- $\widehat{\varphi}_1^V$: συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα
- p: ολική πίεση
- x_i : γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση
- γ_i : συντελεστής ενεργότητας
- f_i^0 : τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης
- φ_i^s : συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού
- p_i^s : τάση ατμών
- P_{e_i} : επίδραση Poynting

Για την απλοποίηση της εξίσωσης που έχει προκύψει μέχρι τώρα, μπορεί να εκφραστεί ο όρος που εκφράζει τη συνεισφορά της μη ιδανικότητας της ατμώδους φάσης και της πίεσης ως:

$$F_i = \frac{\widehat{\varphi}_1^V}{\varphi_i^s P_{e_i}}$$

Έτσι, η εξίσωση ισορροπίας μετασχηματίζεται σε:

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

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού υπολογίζεται από την εξίσωση:

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

ενώ το B_{ii} υπολογίζεται από τη συσχέτιση Tsonopoulos:

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

Όπου:

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

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

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

Όπου:

T_r : ανηγμένη θερμοκρασία

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

Η τάση ατμών υπολογίζεται από την εξίσωση DIPPR 101 χρησιμοποιώντας τις σταθερές του πίνακα 10 για το νερό και την αιθανόλη.

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

Πίνακας 10. Σταθερές της εξίσωσης DIPPR 101 για το νερό και την αιθανόλη.

	A	B	C	D	E
Νερό	73.649	-7258.2	-7.3037	4.1653E-06	2
Αιθανόλη	74.475	-7164.3	-7.3270	3.1340E-06	2

Η επίδραση του Poynting δίνεται από τη σχέση:

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

Όπου:

V_i^L : γραμμομοριακός όγκος καθαρού υγρού

Για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου χρησιμοποιείται η έκφραση DIPPR 105 που περιγράφει τη γραμμομοριακή πυκνότητα του καθαρού συστατικού συναρτήσει της θερμοκρασίας ως εξής:

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

Όπου:

V: γραμμομοριακός όγκος (m³/kmol)

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής της αέριας φάσης ορίζεται:

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

Όπου:

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

B_{ij}: δεύτερος συντελεστής ζεύγους Virial

B: δεύτερος συντελεστής Virial για το μίγμα από τη σχέση:

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

Οι κανόνες ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του B₁₂ βάσει της συσχέτισης Tsonopoulos παρατίθεται παρακάτω:

$$T_{c,12} = \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}}, \quad , \quad p_{c,12} = \frac{z_{c,12} R T_{c,12}}{V_{c,12}}$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \quad , \quad z_{c,12} = \frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2}$$

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

Έτσι για τα δυαδικά μίγματα ισχύει:

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

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

Τέλος, στην περίπτωση των δυαδικών συστημάτων ισχύει:

$$x_2 = 1 - x_1 \quad \text{και} \quad y_2 = 1 - y_1$$

και η σχέση υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας είναι:

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

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

Πίνακας 11. Χρησιμοποιούμενες σταθερές υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας αιθανόλης και νερού.

Συστατικό	T _c (K)	P _c (Pa)	V _c (m ³ /mol)	z _c	ω	a	b
αιθανόλη	513.92	6.1480*10 ⁶	1.6700*10 ⁻⁴	0.240	0.635	0.0878	0.0572
νερό	647.13	2.2055*10 ⁷	5.5948*10 ⁻⁵	0.229	0.344	0.0279	0.0229

Πίνακας 12. Σταθερές εξίσωσης DIPPR 105 για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου της αιθανόλης και του νερού.

Συστατικό	α	β	γ	δ
αιθανόλη	1.6480	$2.7627 \cdot 10^{-1}$	$5.1392 \cdot 10^2$	$2.3310 \cdot 10^{-1}$
νερό	4.9669	$2.7788 \cdot 10^{-1}$	$6.4713 \cdot 10^2$	$1.8740 \cdot 10^{-1}$

3.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΑΤΜΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΑΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗ-CHCl:EG(1:2)

Για το μίγμα αιθανόλης- CHCl:EG(1:2) πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων ισορροπίας υγρού-ατμού στη συσκευή Fischer VLE 602 όπου παρατηρήθηκε η θερμοκρασία ισορροπίας, καθώς και οι συστάσεις της υγρής και της αέριας φάσης.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα συγκεκριμένα πειράματα είναι η παρακάτω:

1. Δημιουργείται το μίγμα αιθανόλης- CHCl:EG(1:2) στην εκάστοτε επιθυμητή γραμμομοριακή αναλογία.
2. Το μίγμα εισάγεται στη συσκευή Fischer VLE 602.
3. Κλείνονται οι βάνες, όπως περιγράφεται για τη διαδικασία ισορροπίας υπό κενό και ανοίγεται αρχικά περισσότερο η βάνα του κενού, για να πέσει η πίεση στα 400mbar. Όταν πλησιάζεται η τιμή αυτή, ρυθμίζεται το άνοιγμα των βανών τόσο κενού όσο και του αζώτου, με σκοπό να σταθεροποιηθεί η πίεση σε πολύ μικρά όρια ανάμεσα στη ζητούμενη πίεση.
4. Το σύστημα παρατηρείται και η παραπάνω ρύθμιση συνεχίζεται, μέχρι να υπάρχει σταθερή ροή σταγόνων από την αέρια φάση για τουλάχιστον 30 λεπτά.
5. Κατόπιν, σε όσο δυνατόν μικρότερο χρόνο είναι εφικτό, λαμβάνεται δείγμα από την υγρή φάση, το οποίο ξηραίνεται σε κατάλληλο φούρνο υπό κενό. Η διαφορά στη μάζα πριν και μετά από την ξήρανση υποδεικνύει το υπόλειμμα DES που βρίσκεται στην υγρή φάση.

Για την αέρια φάση, δεν λαμβάνεται δείγμα, καθώς είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι δεν εισχωρεί σε αυτή ποσότητα DES και αποτελείται από καθαρή αιθανόλη. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει μετά από προσπάθεια που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο με χρήση καθαρού DES στη συσκευή ισορροπίας υγρού-ατμού, όπου επιδιώχτηκε να φτάσει όσο χαμηλότερα γίνεται, η πίεση του συστήματος (~150mbar) και να παρατηρηθεί αν υπάρχει περίπτωση να εμφανιστεί έστω και σταγόνα στην αέρια φάση. Με τη θερμοκρασία να έχει φτάσει στους 170°C δεν φάνηκε να υπάρχει τάση προς βρασμό και για να μην ξεπεραστούν τα όρια της συσκευής διακόπτεται η λειτουργία. Το ίδιο ισχύει και για την επόμενη ενότητα των πειραμάτων με το νερό.

Επιπλέον, σημειώνεται ότι τα πειράματα διεξήχθησαν σε πίεση 400mbar, λόγω περιορισμών των θερμοκρασιακών ορίων της συσκευής ισορροπίας υγρού-ατμού.

Για ανάγκες διευκόλυνσης της περιγραφής των εννοιών στην ενότητα αυτή θα ισχύει η παρακάτω σύμβαση:

Αιθανόλη	CHCl:EG(1:2)
1	2

Τα πειραματικά αποτελέσματα από την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού του μίγματος αιθανόλης-CHCl:EG(1:2) φαίνονται στον πίνακα 13 και στο διάγραμμα 8 γίνεται αναπαράσταση των σημείων σε διάγραμμα θερμοκρασίας προς τη συγκέντρωση της αιθανόλης.

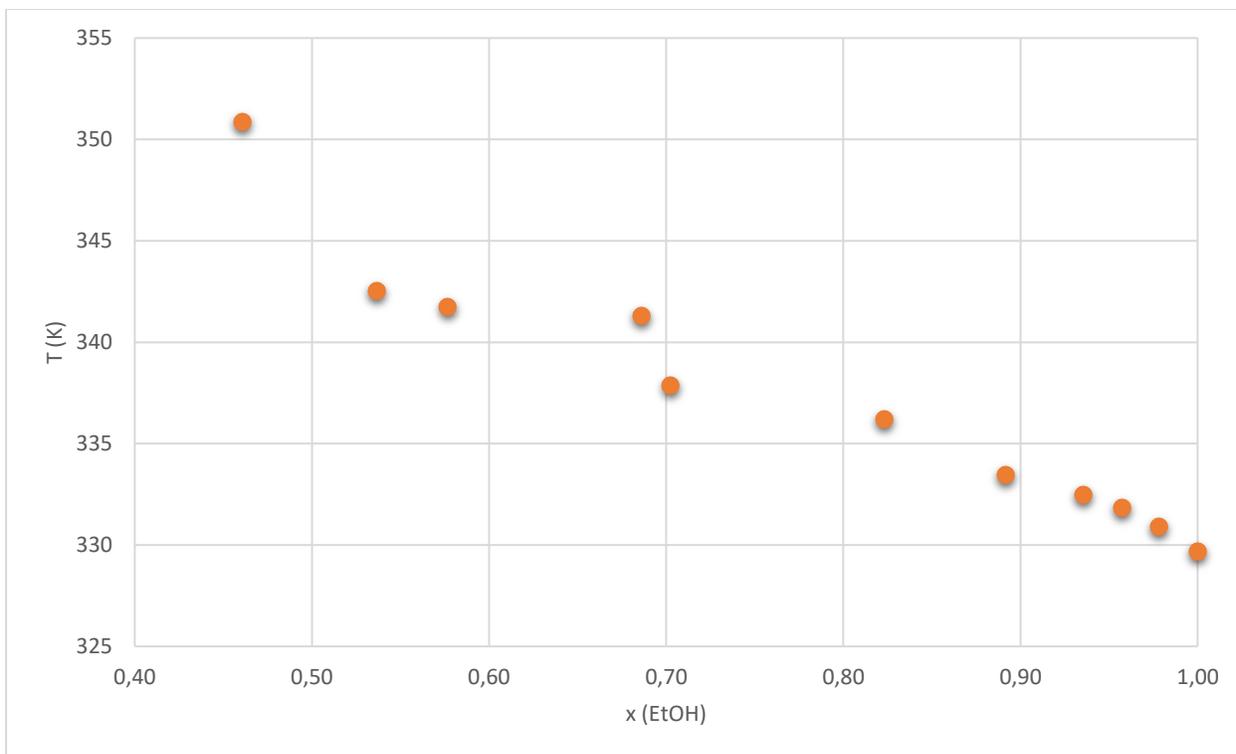
Τα γραμμομοριακά κλάσματα, x , υπολογίζονται μέσα από τον τύπο:

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

Όπου $w_{i,l}$ είναι τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών στην υγρή φάση. Επίσης $M_1=46.07\text{g/mol}$, $M_2=263.64\text{g/mol}$ τα μοριακά βάρη των επιμέρους συστατικών.

Πίνακας 13. Πειραματικά αποτελέσματα για το μίγμα αιθανόλη-CHCl:EG(1:2) σε πίεση 400mbar.

N	T _{exp} (K)	X _{1exp}	X _{2exp}	Y ₁
1	350,86	0,4610	0,5390	0,876
2	342,54	0,5366	0,4634	1,042
3	341,74	0,5768	0,4232	1,001
4	341,29	0,6859	0,3141	0,858
5	337,86	0,7026	0,2974	0,964
6	336,21	0,8232	0,1768	0,881
7	333,47	0,8918	0,1082	0,914
8	332,50	0,9355	0,0645	0,908
9	331,84	0,9576	0,0424	0,913
10	330,93	0,9780	0,0220	0,930



Διάγραμμα 8. Διάγραμμα φάσεων για το μίγμα αιθανόλης-CHCl:EG(1:2) που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα.

3.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΥΓΡΗΣ ΚΑΙ ΑΤΜΩΔΟΥΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΑΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΝΕΡΟ-CHCl:EG(1:2)

Στον ίδιο άξονα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο μίγμα αιθανόλης- CHCl:EG(1:2), κινούνται και τα πειράματα νερού - CHCl:EG(1:2) με ακριβώς την ίδια πειραματική διαδικασία.

Για ανάγκες διευκόλυνσης της περιγραφής των εννοιών στην ενότητα αυτή θα ισχύει η παρακάτω σύμβαση:

Νερό	CHCl:EG(1:2)
1	2

Τα πειραματικά αποτελέσματα από την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού του μίγματος νερού-CHCl:EG(1:2) φαίνονται στον πίνακα 14 και στο διάγραμμα 9 γίνεται αναπαράσταση των σημείων σε διάγραμμα θερμοκρασίας προς τη συγκέντρωση της αιθανόλης.

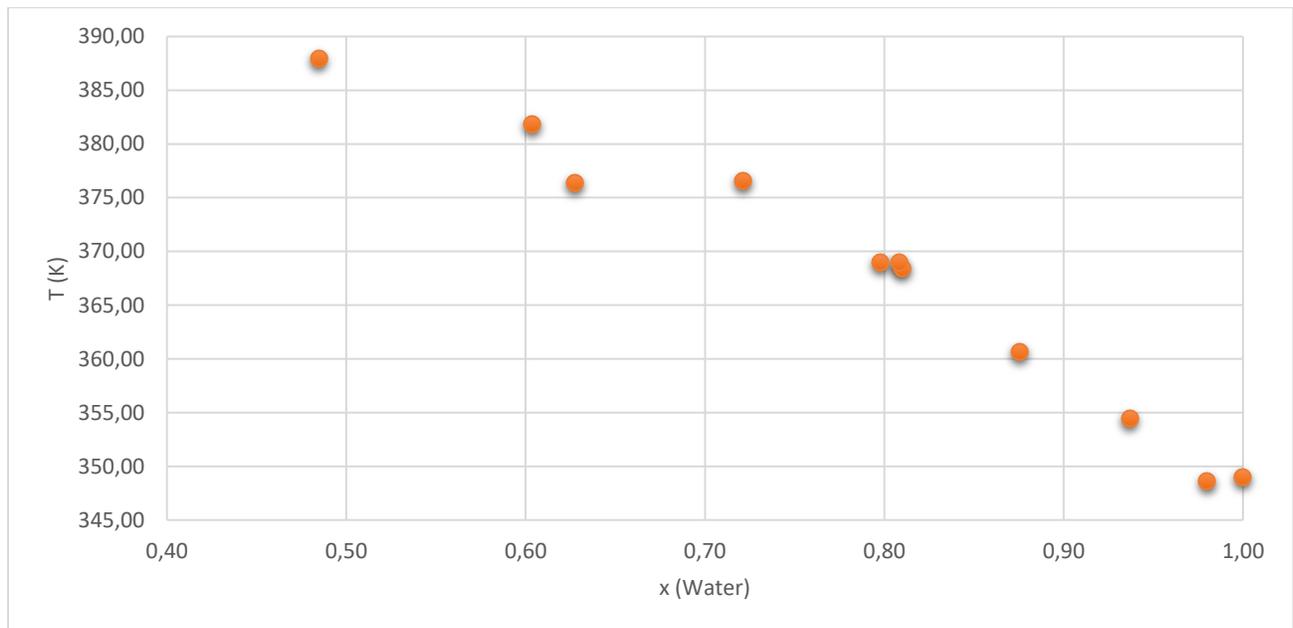
Τα γραμμομοριακά κλάσματα, x , υπολογίζονται και πάλι από τον τύπο:

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

Όπου $w_{i,L}$ είναι τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών στην υγρή φάση. Επίσης $M_1=18.02\text{g/mol}$, $M_2=263.64\text{g/mol}$ τα μοριακά βάρη των επιμέρους συστατικών.

Πίνακας 14. Πειραματικά αποτελέσματα για το μίγμα νερό- $\text{ChCl:EG}(1:2)$ σε πίεση 400mbar.

N	$T_{\text{exp}}(\text{K})$	$X_{1\text{exp}}$	$X_{2\text{exp}}$	γ_1
1	387,94	0.4846	0.5154	0,498
2	381,82	0.6037	0.3963	0,487
3	376,33	0.6275	0.3725	0,564
4	376,54	0.7214	0.2786	0,487
5	368,94	0.7977	0.2023	0,575
6	368,94	0.8083	0.1917	0,567
7	368,41	0.8099	0.1901	0,577
8	360,67	0.8757	0.1243	0,709
9	354,43	0.9369	0.0631	0,842
10	348,57	0.9801	0.0199	1,017



Διάγραμμα 9. Διάγραμμα φάσεων για το μίγμα νερό- $\text{ChCl:EG}(1:2)$ που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα.

3.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΤΡΙΑΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗ-ΝΕΡΟ-CHCl:EG(1:2)

Για την εξέταση της επίδρασης του DES ChCl:EG(1:2) στη συμπεριφορά του συστήματος αιθανόλης-νερού και κατ' επέκταση στη διάσπαση του αζεοτρόπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισορροπίας υγρού-ατμού στη συσκευή Fischer VLE 602, με παρόμοιο τρόπο με εκείνον που ακολουθήθηκε στα δυαδικά μίγματα, με τη μοναδική διαφορά ότι λαμβάνονται δείγματα τόσο από την υγρή, όσο και από την αέρια φάση, καθώς πλέον στην αέρια φάση υπάρχει μίγμα αιθανόλης-νερού και όχι καθαρό συστατικό, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Μια ακόμα μικρή διαφορά αποτελεί σε αυτή την περίπτωση η ρύθμιση της πίεσης που πλέον είναι ατμοσφαιρική (1013.3mbar) και απαιτεί αρχικά λίγο περισσότερη ροή αζώτου.

Επιπλέον στην περίπτωση αυτή, λαμβάνονται δύο δείγματα από την υγρή φάση, ένα προς ξήρανση για τη μέτρηση του DES και ένα το οποίο αναλύεται με τη μέθοδο Karl-Fischer και υπολογίζεται η ποσότητα νερού στο μίγμα. Με βάση τη διαδικασία αυτή, το κλάσμα βάρους του DES υπολογίζεται από τον τύπο:

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

Όπου:

m_v : η μάζα του vial (δοχείου)

m_{v+s} : η μάζα του vial + του δείγματος

m_{v+DES} : η μάζα του vial + του DES

Για ανάγκες διευκόλυνσης της περιγραφής των εννοιών στην ενότητα αυτή θα ισχύει η παρακάτω σύμβαση για τους δείκτες:

Νερό	Αιθανόλη	CHCl:EG(1:2)
1	2	3

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

$$x_1 = \frac{\frac{1 - w_{2,l} - w_3}{M_1}}{\frac{1 - w_{2,l} - w_3}{M_1} + \frac{w_{2,l}}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}}$$

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

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2$$

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

$$y_2 = 1 - y_1$$

Για να υπάρχει νόημα στη σύγκριση της σχετικής πτητικότητας πριν και μετά την προσθήκη του DES, ορίζουμε ένα «ψεύδο» δυαδικό σύστημα ανάμεσα στην αιθανόλη και το νερό απαλείφοντας τον όρο που περιγράφει την ποσότητα του DES, έτσι:

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

$$\frac{x_{1,des-free}}{x_{2,des-free}} = \frac{x_1}{x_2}$$

$$x_{1,des-free} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$$

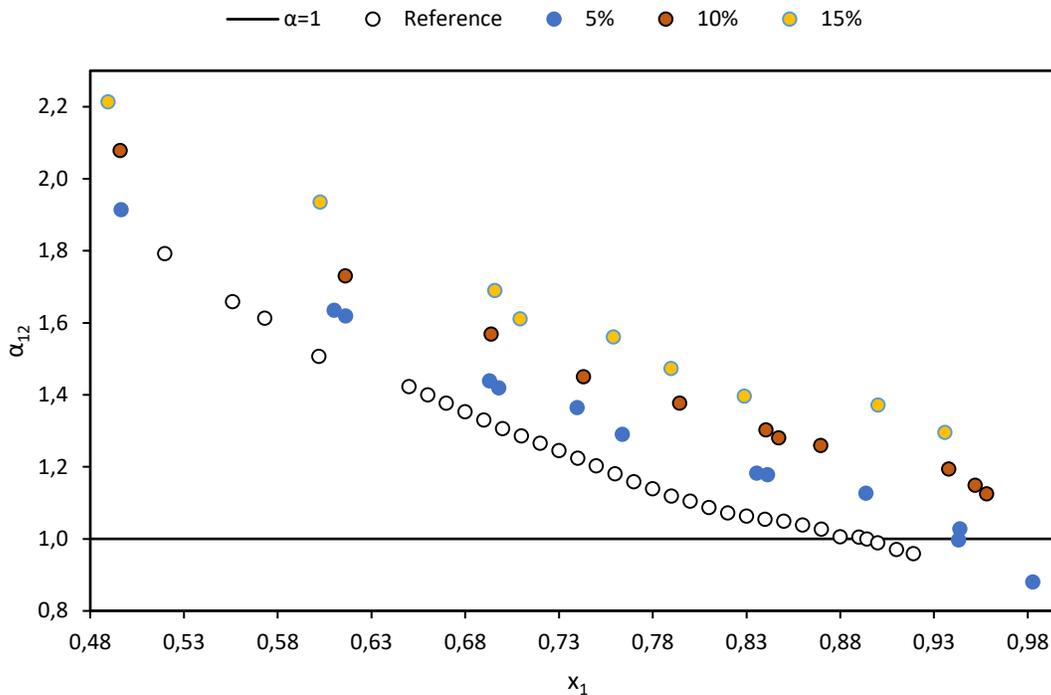
Με βάσει αυτούς τους τύπους η σχετική πτητικότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

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

Για να είναι εφικτό να εμφανιστεί ξεκάθαρα η διαφοροποίηση που προκαλεί στη συμπεριφορά του μίγματος αιθανόλης-νερού η προσθήκη του διαλύτη, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις DES, δηλαδή σε 5%, 10% και 15%. Έτσι τα πειραματικά αποτελέσματα είναι τα παρακάτω (Πίνακας 15) και στο διάγραμμα 10 παρουσιάζεται η συσχέτιση της σχετικής πτητικότητας ως προς τη συγκέντρωση της αιθανόλης, απαλείφοντας τη συγκέντρωση του DES, όπως περιεγράφηκε παραπάνω:

Πίνακας 15. Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων στο τριαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό- $\text{ChCl:EG}(1:2)$ σε συγκεντρώσεις DES 5%, 10%, 15% αντίστοιχα.

	N	T_{exp}	x₁	x₂	y₁	y₂	x_{1,free}	a_{12,exp}	γ₁	γ₂
5% DES	1	352,28	0,4933	0,5001	0,6537	0,3463	0,4966	1,91	1,284	1,503
	2	351,93	0,6055	0,3869	0,7190	0,2810	0,6101	1,63	1,166	1,598
	3	352,12	0,6122	0,3811	0,7223	0,2777	0,6163	1,62	1,150	1,591
	4	352,07	0,6886	0,3051	0,7646	0,2354	0,6930	1,44	1,085	1,687
	5	351,68	0,6923	0,2997	0,7663	0,2337	0,6979	1,42	1,097	1,732
	6	352,05	0,7346	0,2584	0,7951	0,2049	0,7398	1,36	1,058	1,735
	7	351,37	0,7577	0,2343	0,8067	0,1933	0,7638	1,29	1,068	1,854
	8	351,93	0,7868	0,2062	0,8101	0,1899	0,7924	1,12	1,011	2,024
	9	351,26	0,8262	0,1627	0,8573	0,1427	0,8355	1,18	1,045	1,980
	10	351,71	0,8356	0,1577	0,8620	0,1380	0,8412	1,18	1,022	1,940
	11	350,96	0,8865	0,1053	0,9046	0,0954	0,8938	1,13	1,040	2,067
	12	350,86	0,9363	0,0564	0,9430	0,0570	0,9432	1,00	1,030	2,315
	13	351,61	0,9361	0,0557	0,9453	0,0547	0,9438	1,03	1,004	2,183
	14	350,96	0,9749	0,0171	0,9805	0,0195	0,9828	0,88	1,025	2,605
10% DES	15	352,23	0,4893	0,4971	0,6717	0,3283	0,4961	2,08	1,332	1,436
	16	351,8	0,6073	0,3785	0,7353	0,2647	0,6161	1,73	1,195	1,547
	17	351,82	0,6827	0,3012	0,7805	0,2195	0,6938	1,57	1,127	1,609
	18	351,65	0,7315	0,2529	0,8075	0,1925	0,7431	1,45	1,096	1,692
	19	351,38	0,7824	0,2024	0,8418	0,1582	0,7944	1,38	1,079	1,755
	20	351,48	0,8271	0,157	0,8729	0,1271	0,8405	1,30	1,054	1,811
	21	351,43	0,8346	0,1504	0,8766	0,1234	0,8473	1,28	1,051	1,838
	22	351,49	0,8548	0,1281	0,8936	0,1064	0,8696	1,26	1,044	1,855
	23	351,12	0,922	0,061	0,9475	0,0525	0,9379	1,19	1,041	1,951
	24	351,66	0,9343	0,0471	0,9579	0,0421	0,9520	1,15	1,017	1,980
	25	351,57	0,9439	0,0413	0,9626	0,0374	0,9581	1,13	1,015	2,017
15% DES	26	352,23	0,4801	0,5005	0,6798	0,3202	0,4896	2,21	1,374	1,391
	27	351,96	0,5886	0,3879	0,7460	0,2540	0,6028	1,94	1,243	1,439
	28	351,57	0,6795	0,2971	0,7944	0,2056	0,6958	1,69	1,164	1,543
	29	351,71	0,6917	0,2864	0,7932	0,2068	0,7072	1,59	1,135	1,601
	30	351,57	0,6914	0,2834	0,7972	0,2028	0,7093	1,61	1,148	1,596
	31	351,67	0,7392	0,2346	0,8311	0,1689	0,7591	1,56	1,115	1,599
	32	351,42	0,7689	0,2047	0,8470	0,1530	0,7898	1,47	1,103	1,676
	33	351,53	0,8046	0,1661	0,8712	0,1288	0,8289	1,40	1,080	1,731
	34	351,66	0,8347	0,1362	0,9000	0,1000	0,8597	1,47	1,070	1,630
	35	351,34	0,8639	0,1084	0,9084	0,0916	0,8885	1,24	1,056	1,900
	36	351,64	0,8736	0,0968	0,9252	0,0748	0,9002	1,37	1,052	1,715
	37	351,41	0,9102	0,0624	0,9497	0,0503	0,9358	1,30	1,045	1,805
	38	351,64	0,9298	0,0408	0,9690	0,0310	0,9580	1,37	1,035	1,686



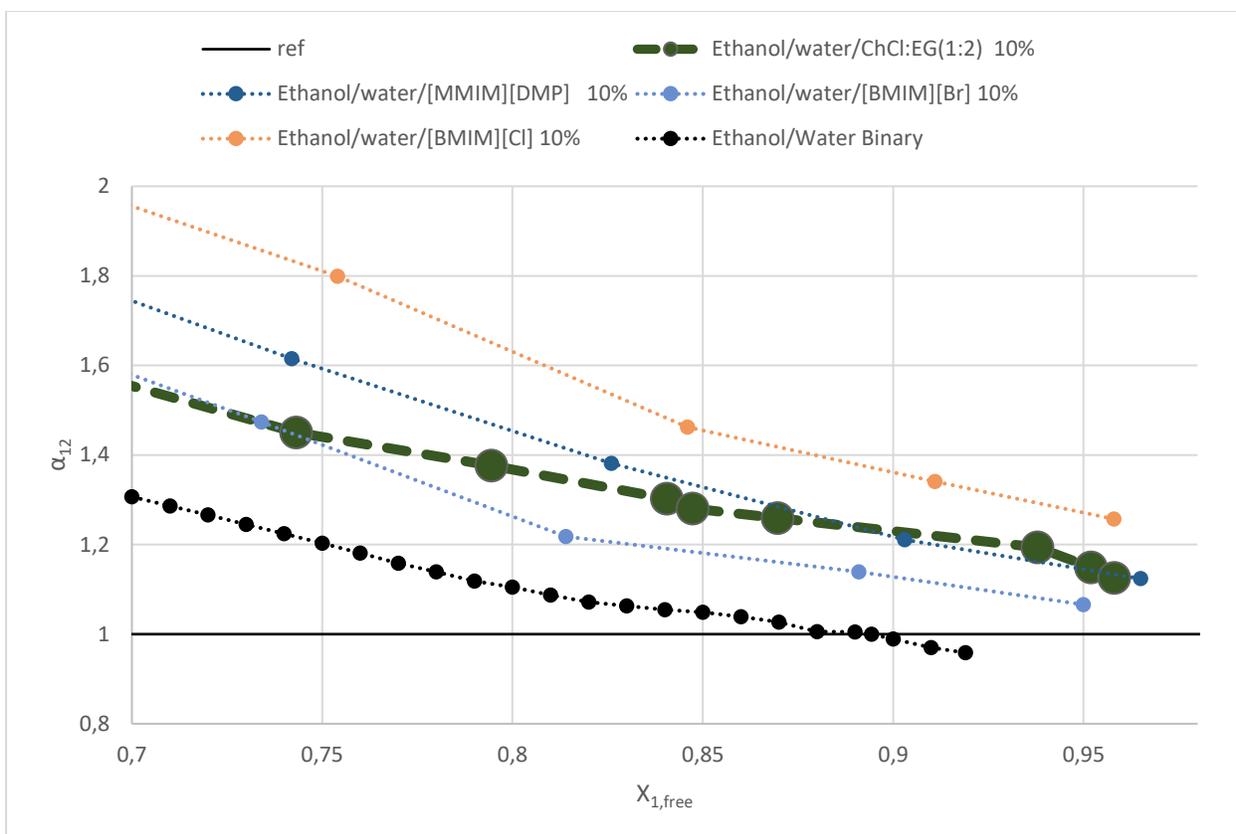
Διάγραμμα 10. Διάγραμμα σχετικής πτητικότητας (α_{12}) – γραμμομοριακού κλάσματος αιθανόλης (x_1 free) με χρήση του DES $ChCl:EG(1:2)$ σε διάφορες αναλογίες για το μίγμα ethanol (1) + water (2) σε πίεση 101.3 kPa, όπως αυτά έχουν προκύψει από τις πειραματικές μετρήσεις.

Όπως είναι αναμενόμενο, καθώς προστίθεται ολοένα και παραπάνω ποσότητα DES στο σύστημα, τόσο περισσότερο συγκρατείται το νερό στην υγρή φάση και απελευθερώνεται η αιθανόλη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η σχετική πτητικότητα μεταξύ αιθανόλης και νερού. Η σύγκριση ανάμεσα στη σχετική πτητικότητα του μίγματος πριν και μετά την προσθήκη του DES γίνεται σύμφωνα με το «ψευδό» δυαδικό σύστημα αιθανόλης νερού, όπως εξηγήθηκε παραπάνω, γιατί στην περίπτωση αυτή, το ζητούμενο είναι κατά πόσο ένα DES μπορεί να επηρεάσει το αζεότροπο και να βοηθήσει το μίγμα αιθανόλης – νερού να ξεπεράσει τα φυσικά του εμπόδια, σαν να ήταν ένα ελεύθερο σύστημα. Παρατηρείται ότι ακόμα και η προσθήκη 5% DES, είναι ικανή να μετακινήσει το αζεότροπο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης, κοντά σε $x_1 \approx 0.95$ που αποτελεί μια σημαντική αύξηση από το $x_1 \approx 0.85$ αλλά για άλλη μια φορά δεν είναι ικανό να διασπάσει το αζεότροπο σε ατμοσφαιρική πίεση. Μια αύξηση της συγκέντρωσης του DES σε 10% οδηγεί σε ακόμα ευνοϊκότερο αποτέλεσμα και φαίνεται να μπορεί να οδηγήσει σε καθαρή αιθανόλη στην αέρια φάση, γεγονός που όπως δείχνει το διάγραμμα 11 ισχύει σε πολύ μεγάλο βαθμό για συγκέντρωση DES 15%, εφόσον ακόμα και σε συγκεντρώσεις αιθανόλης κοντά στη μονάδα, η σχετική πτητικότητα του ψευδό-δυαδικού συστήματος αιθανόλης-νερού φαίνεται να είναι πολύ μεγαλύτερη της μονάδας.

Συνήθως σε αντίστοιχα συστήματα όπου χρησιμοποιείται DES [1], [2] οι θερμοκρασιακές διαφορές είναι της τάξεως των 0.1 °C με 0.3°C όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του DES στο σύστημα. Οι μικρές διαφορές μπορούν να αποδοθούν στις πραγματικά μικρά όρια αύξησης της θερμοκρασίας που οδηγεί η περαιτέρω προσθήκη του διαλύτη από 10% σε 15% DES, καθώς επίσης και στην αδυναμία της συσκευής ισορροπίας φάσεων Fischer VLE 602 να αποδώσει μικρότερα σφάλματα ανάμεσα στην ένδειξη θερμοκρασίας υγρής και αέριας φάσης.

3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ ΣΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΆΛΛΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Στα αποτελέσματα του διαγράμματος 11, στο οποίο συγκρίνονται τα αποτελέσματα διαφόρων ιοντικών υγρών και DES με αυτά της παρούσας διπλωματικής, παρατηρούμε ότι το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ σε συγκέντρωση 10%, είναι ένας αρκετά αποτελεσματικός διαλύτης για το σύστημα αιθανόλης-νερού. Καταρχάς, παρατηρείται ότι το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ βρίσκεται σε αρκετά υψηλότερες τιμές σχετικής πτητικότητας από το ιοντικό υγρό [1-Butyl-3-methylimidazolium][Br] ή απλώς [BMIM][Br], ιδιαίτερα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης. Το ιοντικό υγρό [BMIM][Br] παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με μια πληθώρα από άλλα ιοντικά υγρά και DES, όπως για παράδειγμα τα ιοντικά υγρά [BMIM][PF₆], [1-Ethyl-3-methylimidazolium][Diethyl Phosphate] ή αλλιώς [EMIM][DEP] και τα DES $\text{ChCl}:\text{Lactic Acid}(1:2)$ και $\text{ChCl}:\text{Triethylene Glycol}$. Μάλιστα, η καμπύλη του [BMIM][Br] βρίσκεται σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές σχετικών πτητικότητων σε σχέση με τους υπόλοιπους διαλύτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, τουλάχιστον σε μεγάλες συγκεντρώσεις αιθανόλης, γεγονός που καθιστά το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ σε συγκέντρωση 10% πιο αποτελεσματικό από όλους τους διαλύτες αυτούς. Σε παρόμοια αποτελέσματα με τον διαλύτη $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ σε συγκέντρωση 10% καταλήγει φαίνεται να καταλήγει το ιοντικό υγρό [1-Methyl-3-methylimidazolium][Dimethyl Phosphate] ή αλλιώς [MMIM][DMP], το οποίο όμως παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση από το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ και έτσι συμπεραίνεται ότι το τελευταίο και πάλι δίνει καλύτερα αποτελέσματα στο διαχωρισμό, εφόσον αναμένεται ότι σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης θα είναι ακόμα μεγαλύτερη η διαφορά της τιμής της σχετικής πτητικότητας του $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ από του [MMIM][DMP]. Ένας διαλύτης ο οποίος δίνει αρκετά καλύτερες τιμές σχετικής πτητικότητας σε συγκέντρωση 10% στο μίγμα αιθανόλης-νερού από το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ φαίνεται από το διάγραμμα 11 να είναι το ιοντικό υγρό [1-Butyl-3-methylimidazolium][Cl] ή απλώς [BMIM][Cl] και επομένως θεωρείται αποτελεσματικότερος διαλύτης για το σύστημα αιθανόλης-νερού. Ελαφρώς χειρότερη συμπεριφορά από το ιοντικό υγρό [BMIM][Cl], αλλά και πάλι σε υψηλότερες τιμές σχετικής πτητικότητας από το $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ δίνουν το ιοντικό υγρό 2-hydroxy-Ethylammonium acetate και τα DES $\text{ChCl}:\text{Malic Acid}$, $\text{ChCl}:\text{Glycolic Acid}$ και $\text{ChCl}:\text{Urea}(1:3)$, οπότε και σε σχέση με αυτούς τους διαλύτες, το DES $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ είναι ελαφρώς λιγότερο αποτελεσματικό [1],[2],[3],[4].



Διάγραμμα 11. Συγκριτικό διάγραμμα σχετικής πτητικότητας σε διάφορες συγκεντρώσεις $CHCl:EG(1:2)$ με άλλα DES και ιοντικά υγρά από βιβλιογραφία [1],[2],[3],[4].

Στη συγκέντρωση 5% το $ChCl:EG(1:2)$ βάσει βιβλιογραφικών πηγών υστερεί ελαφρώς σε σχέση με διαλύτες όπως τα DES $ChCl:Triethylene Glycol$ και $ChCl:Urea (1:3)$ [1] και το ιοντικό υγρό $Ethylammonium Acetate$ [4], αλλά οι διαφορές ανάμεσα στις σχετικές πτητικότητες είναι αρκετά μικρές.

Ίσως κάποια άλλοι διαλύτες να δίνουν καλύτερες τιμές σχετικής πτητικότητας, όμως αν αναλογιστεί κανείς την αφθονία καθώς και την ευκολία δημιουργίας του, σε βιομηχανική κλίμακα, υπάρχουν σημαντικές πιθανότητες το $ChCl:EG(1:2)$ να υπερισχύει σημαντικά έναντι άλλων παρόμοιων διαλυτών. Όσον αφορά την τιμή του DES αυτού, δεν αποτελεί σε καμία περίπτωση την φθηνότερη επιλογή στην αγορά, καθώς το κόστος του $Choline Chloride$ ανά κιλό και καθαρότητα πάνω από 98% είναι περίπου 120\$ [5] και παρόμοιο είναι και το κόστος της αιθυλενογλυκόλης ανά λίτρο [6]. Όμως η μη τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα που προσφέρει σε σχέση για παράδειγμα με τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά και τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες αντισταθμίζουν αυτό το μειονέκτημα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Nansi Gjineci, Elenitsa Boli, Andromachi Tzani, Anastasia Detsi, Epaminondas Voutsas, Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents, *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., 424 (2015), p. 1-7
- [2]. Rodriguez Rodriguez, N. (2016). Azeotrope breaking using deep eutectic solvents Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven
- [3]. Qunsheng Li, Wei Zhu, Haichuan Wang, Xiaomeng Ran, Yongquan Fu, and Baohua Wang, Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 1,3- Dimethylimidazolium Dimethylphosphate System at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilibria*, 57 (2012), p. 696-700
- [4]. Jin Zhao, Cong-Cong Dong, Chun-Xi Li, Hong Meng, Zi-Hao Wang, Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006), p. 147-153
- [5]. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/c7017?lang=en®ion=GR&gclid=Cj0KCQiA_s7fBRDrARIsAGEvF8QoEgqIQ29aYD6zdYRddgx455riHqjBYZ6DtVO5vU7m7EFIqHQeAcQaAhqYEALw_wcB
- [6]. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/324558?lang=en®ion=GR>

4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ-ΝΕΡΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ CHCl:EG(1:2)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τον όρο μοντελοποίηση ενός συστήματος, περιγράφεται η διαδικασία και οι εξισώσεις με βάση τις οποίες για ένα συγκεκριμένο σύστημα, όπως και το σύστημα που εξετάζεται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, εφαρμόζονται μια σειρά από εξισώσεις, με σκοπό την εύρεση των καλύτερων παραμέτρων που μπορούν να περιγράψουν το κάθε σύστημα. Οι παράμετροι αυτοί μπορούν μελλοντικά να αξιοποιηθούν από τον ίδιο ερευνητή από τον οποίο προέκυψαν ή ακόμα και από άλλους ερευνητές που είτε έχουν αναλάβει ένα παρόμοιο ή και το ίδιο σύστημα, είτε αποτελούν κομμάτι κάποιου άλλου συστήματος. Μέσω τις μοντελοποίησης, ένας ερευνητής μπορεί άμεσα να κατανοήσει τη συμπεριφορά ενός συστήματος, χωρίς να διεξάγει ο ίδιος κανένα εργαστηριακό πείραμα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα μοντέλα τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL, τα οποία εκτιμάται ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για συστήματα με βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες και μπορούν να περιγράψουν επιτυχώς συστήματα που περιλαμβάνουν πολικές και ασύμμετρες ουσίες και ενώσεις. Η έννοια της τοπικής σύστασης προέρχεται από τον Wilson ο οποίος το 1964 πρότεινε ότι για δεδομένο δυαδικό διάλυμα υπάρχουν 2 είδη «κυττάρων» :

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

Εξαιτίας αυτών των διαφορών ανάμεσα δυνάμεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις, που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση. Η έννοια των τοπικών συστάσεων έφερε επανάσταση στην όλη διαδικασία ανάπτυξης εκφράσεων για την περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και συνεπώς για το συντελεστή ενεργότητας. Μέσω της εισαγωγής της έννοιας των τοπικών συστάσεων, επιτεύχθηκε η ανάπτυξη νέων τρόπων έκφρασης της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και κατ' επέκταση του συντελεστή ενεργότητας [1].

Η επιλογή των μοντέλων τοπικής σύστασης μπορεί να δώσει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα και να περιγράψει με αρκετή ακρίβεια την ισορροπία ατμού-υγρού σε ένα δυαδικό μίγμα, αλλά ταυτόχρονα λόγω του θεωρητικού υποβάθρου μπορούν να περιγράψουν με ικανοποιητική ακρίβεια και πολυσυστατικά μίγματα προσαρμόζοντας τις σχετικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης σε εκείνες που προέρχονται από τα επιμέρους δυαδικά μίγματα. Αυτό είναι και ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα των μοντέλων τοπικής σύστασης, καθώς ευρέως είναι συντριπτικά περισσότερα τα δεδομένα για δυαδικά συστήματα παρά για πολυσυστατικά μίγματα. Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις, συνήθως όταν το εύρος των θερμοκρασιών είναι σχετικά μικρό, περίπου 30-40°C, οι παράμετροι των μοντέλων αυτών μπορούν να θεωρηθούν θερμοκρασιακά ανεξάρτητες λαμβάνοντας μια μέση τιμή για την θερμοκρασία, χωρίς να θυσιάζεται εμφανώς η ικανότητα περιγραφής ενός συστήματος. Φυσικά, η θερμοκρασία θα συνεχίσει να παίζει ρόλο στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας, καθώς κατά τον υπολογισμό διαιρούνται με τον όρο R^*T , όπου R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T , η θερμοκρασία ισορροπίας ατμού-υγρού. Τόσο στην περίπτωση του μοντέλου UNIQUAC, όσο και του μοντέλου NRTL, που θα παρουσιαστούν παρακάτω, ο υπολογισμός των δυαδικών παραμέτρων

υπολογίζεται με συσχέτιση των υπάρχοντων πειραματικών σημείων μέσω υπορουτίνας, γραμμένης σε γλώσσα FORTRAN, που στοχεύει στην ελαχιστοποίηση της παρακάτω αντικειμενικής συνάρτησης:

$$OF = \sum_i \frac{\gamma_{iexp} - \gamma_{ical}}{\gamma_{iexp}} 100 + \sum_i \frac{a_{12,iexp} - a_{12,ical}}{a_{iexp}} 100$$

Όπου η υπολογισμένη τιμή της σχετικής πτητικότητας προσεγγίζεται μέσω του τύπου:

$$\alpha_{12cal} = \frac{\gamma_{1,i}^{cal} P_1^s(T)}{\gamma_{2,i}^{cal} P_2^s(T)}$$

4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ NRTL

Κατά την περίοδο 1968-1969 οι Renon και Prausnitz, τροποποίησαν την αρχική εξίσωση του Wilson, ο οποίος έθεσε ως αξίωμα ότι ο λόγος των τοπικών συστάσεων σχετίζεται με τα ολικά γραμμομοριακά κλάσματα μέσω μιας έκφρασης τύπου Boltzmann:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\frac{\lambda_{ij}}{RT})}{x_i \exp(-\frac{\lambda_{ii}}{RT})}$$

Η τροποποίηση αυτή προέρχεται μετά από την εισαγωγή της παραμέτρου μη τυχαίας κατανομής, α , για υγρά διαλύματα και έτσι διαμορφώνεται ο τύπος:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp(-\frac{\alpha_{ij} * (g_{ij} - g_{ii})}{RT})$$

Όπου g_{ij} είναι το υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής. Για το σύστημα αιθανόλη-νερό προτείνεται για την παράμετρο μη τυχαίας κατανομής η τιμή 0,3.

Έτσι, μέσω της παραπάνω έκφρασης, αλλά και μέσω της θεωρίας των δύο υγρών του Scott (1956) ανέπτυξαν την έκφραση Non-Random-Two-Liquid (NRTL), από την οποία ο συντελεστής ενεργότητας, γ_i , για ένα συστατικό i ενός πολυσυστατικού μίγματος υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \cdot (\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}})$$

Όπου:

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) / RT = \Delta g_{ij} / RT$$

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

Για ένα δυαδικό μίγμα η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται και χρησιμοποιείται με τον παρακάτω τρόπο:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

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

4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UNIQUAC

Οι Abrams και Prausnitz το 1975, συνδύασαν την quasy-chemical θεωρία του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων αναπτύσσοντας έτσι την έκφραση UNiversal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) για την περιγραφή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Η διαφορά την οποία εισήγαγε το μοντέλο UNIQUAC είναι ότι πέρα από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, η εξίσωση προσεγγίζει και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους, μέσω δομικών παραμέτρων των δομικών ουσιών.

Για ένα πολυσυστατικό μίγμα ο συντελεστής ενεργότητας γ_i δίνεται από τη σχέση :

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

όπου γ_i^C είναι το συνδυαστικό (combinatorial) τμήμα, που αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και δίνεται από τη σχέση:

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

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

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

όπου Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα.

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

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

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

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

Όπου:

z: αριθμός σύνταξης

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

q & r : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi
 v_k : αριθμός των ομάδων τύπου k στο μόριο

Έτσι, για ένα δυαδικό μίγμα ισχύει η σχέση:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + \Phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + q_1 \theta_2 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right)$$

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

Μέσα από βιβλιογραφικές πηγές, στον πίνακα 16 παρουσιάζονται οι παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους για την αιθανόλη, το νερό και το DES. [2]

Πίνακας 16. Παράμετροι επιφάνειας (q) και μεγέθους (r) για το μοντέλο UNIQUAC.

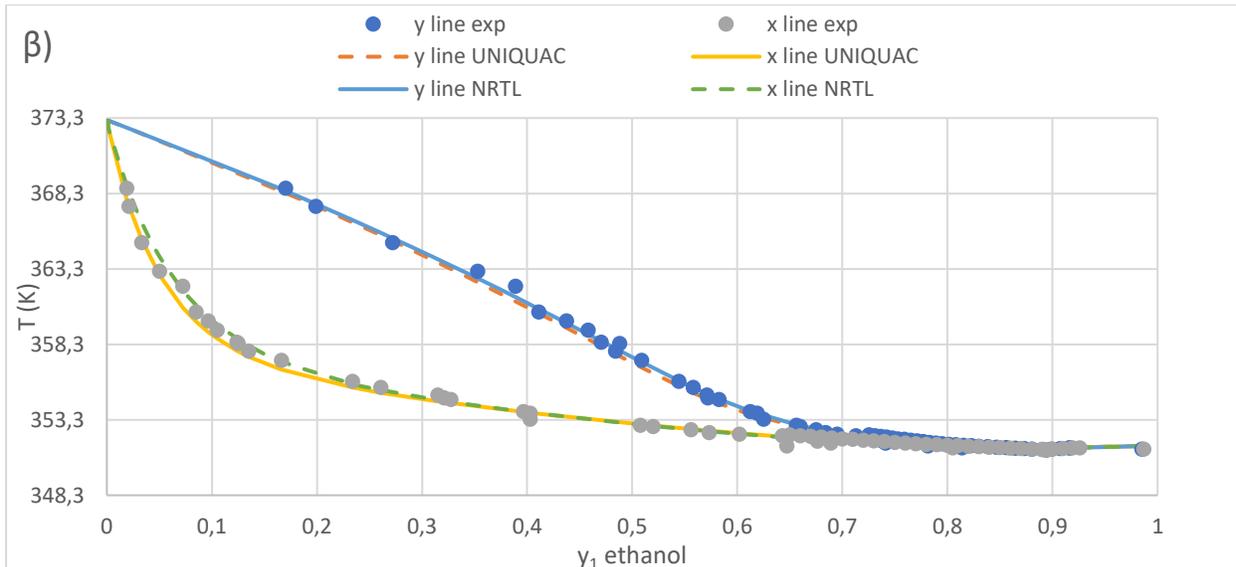
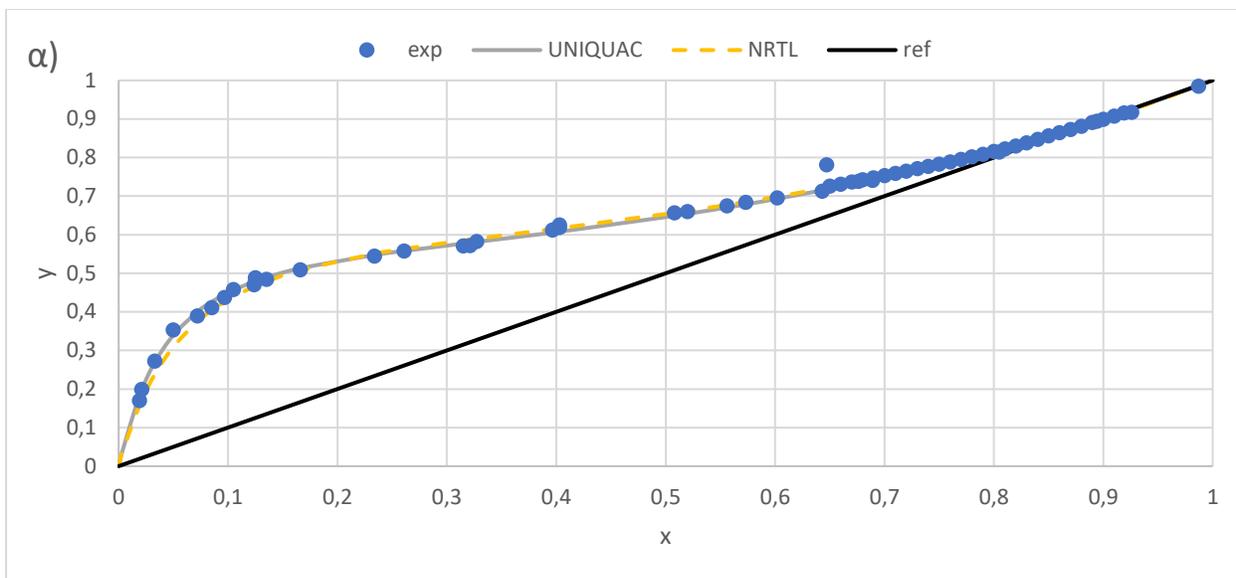
	Αιθανόλη	Νερό	CHCl:EG(1:2)
r	2.1015	0.9200	9.8416
q	1.9720	1.400	10.1546

4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Σε όλο το κομμάτι της μοντελοποίησης θα ισχύει η παρακάτω σύμβαση για τους δείκτες:

Νερό	Αιθανόλη	CHCl:EG(1:2)
1	2	3

Για το σύστημα αιθανόλης- νερού οι παράμετροι τόσο της NRTL, όσο και της UNIQUAC προέρχονται από ερευνητική εργασία της Gjineci et al. [3], όπου μπορούν να περιγράψουν αρκετά ικανοποιητικά το σύστημα μετά από έλεγχο στις πειραματικές τιμές (διάγραμμα 12) που έχουν ληφθεί από βιβλιογραφικά δεδομένα για το δυαδικό σύστημα αιθανόλης-νερού [4] και περιλαμβάνονται και στο παράρτημα 3 της εργασίας αυτής.



Διάγραμμα 12. (α, β) Συγκριτικά αποτελέσματα πειραματικών σημείων με τα αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-νερό από παραμέτρους της βιβλιογραφίας [3].

4.3.1 Αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων δυαδικών μιγμάτων αιθανόλη-νερό- $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$

Η διαδικασία εύρεσης κατάλληλων παραμέτρων περιγραφής του συστήματος επιδιώχθηκε να πραγματοποιηθεί μέσω συσχέτισης των παραμέτρων των αντίστοιχων δυαδικών συστημάτων του μίγματος, δηλαδή μέσω εύρεσης παραμέτρων για τα συστήματα αιθανόλης-DES και νερού-DES, εφόσον το σύστημα αιθανόλη-νερό θεωρείται γνωστό.

Οι παράμετροι που προκύπτουν μέσα από διερεύνηση με το μοντέλο NRTL είναι οι εξής (πίνακας 17):

Πίνακας 17. Παράμετροι μοντέλου NRTL που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των παραμέτρων των αποτελεσμάτων των δυαδικών μιγμάτων. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])

Dg_{12}/R^*	Dg_{21}/R^*	Dg_{13}/R	Dg_{31}/R	Dg_{23}/R	Dg_{32}/R
-38.1003	636.4175	278.43	-308.97	978.14	-1200.47

Οι παράμετροι αυτοί πράγματι μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τα δυαδικά συστήματα αιθανόλης- $ChCl:EG(1:2)$ και νερού- $ChCl:EG(1:2)$ και αυτό φαίνεται από τα διαγράμματα 13, 14, 15 και 16 και τους πίνακες των σφαλμάτων 18 και 19.

Πίνακας 18. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα νερό- $ChCl:EG(1:2)$ από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (NRTL).

$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
1.23	16.61

Πίνακας 19. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη- $ChCl:EG(1:2)$ από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (NRTL).

$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
0.45	8.07

Εφαρμόζοντας την ίδια λογική που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή παραμέτρων με το μοντέλο NRTL, μέσω του μοντέλου UNIQUAC λαμβάνονται οι παράμετροι του πίνακα 20.

Πίνακας 20. Παράμετροι μοντέλου UNIQUAC που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των αποτελεσμάτων του δυαδικού μίγματος. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])

DU_{12}/R^*	DU_{21}/R^*	DU_{13}/R	DU_{31}/R	DU_{23}/R	DU_{32}/R
-39.14	216.27	-130.77	209.35	498.14	-397.45

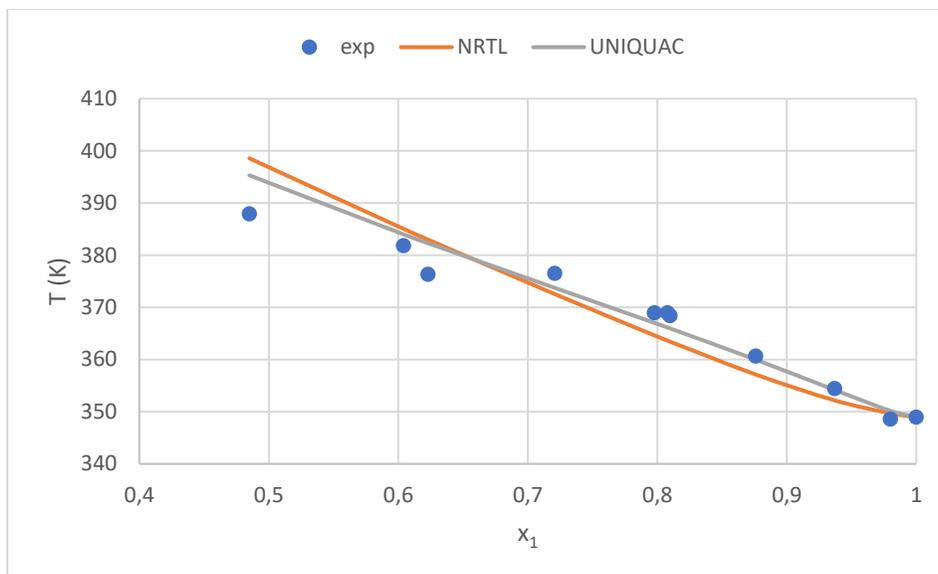
Οι παράμετροι αυτοί πράγματι και πάλι μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τα δυαδικά συστήματα αιθανόλης- $ChCl:EG(1:2)$ και νερού- $ChCl:EG(1:2)$ και αυτό φαίνεται από τα διαγράμματα 13, 14, 15 και 16 και τους πίνακες των σφαλμάτων 21 και 22.

Πίνακας 21. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα νερό- $ChCl:EG(1:2)$ από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (UNIQUAC).

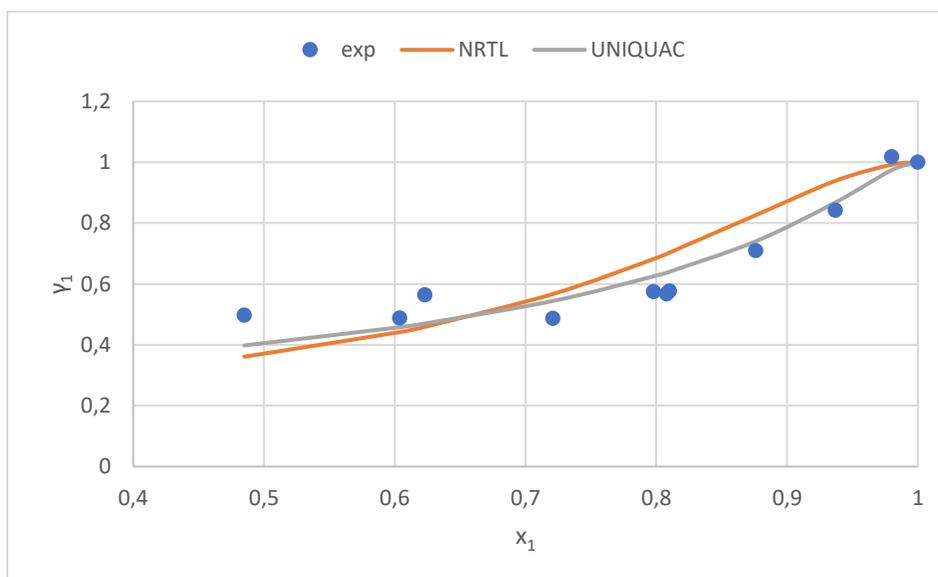
$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
0.75	9.81

Πίνακας 22. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη- $ChCl:EG(1:2)$ από παραμέτρους του δυαδικού μίγματος (UNIQUAC).

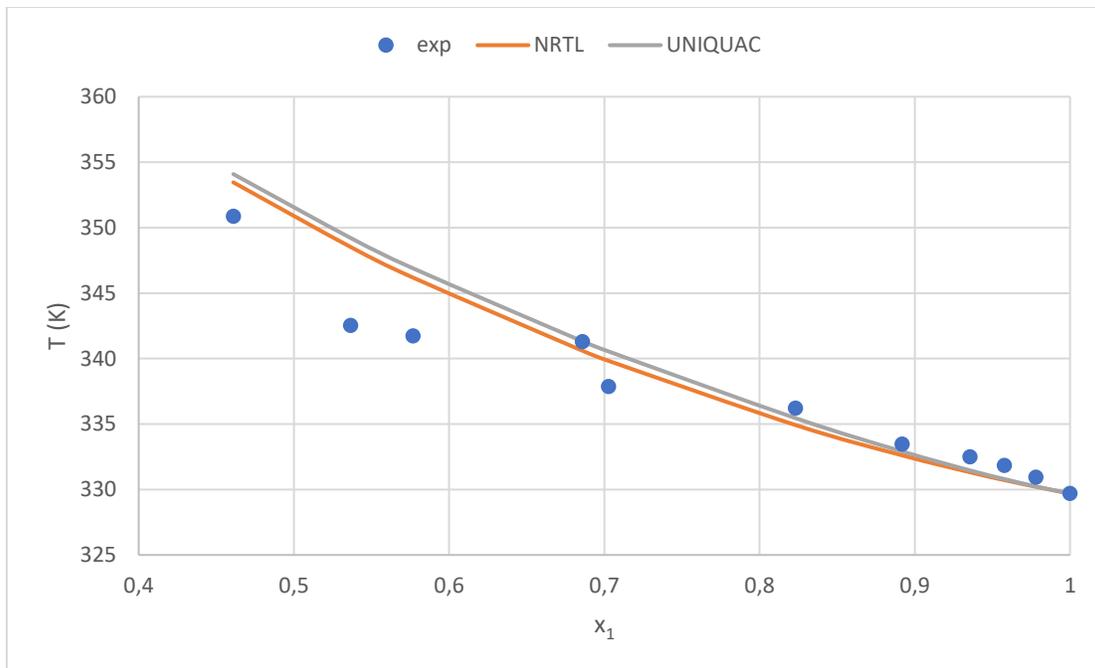
$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
0.64	9.49



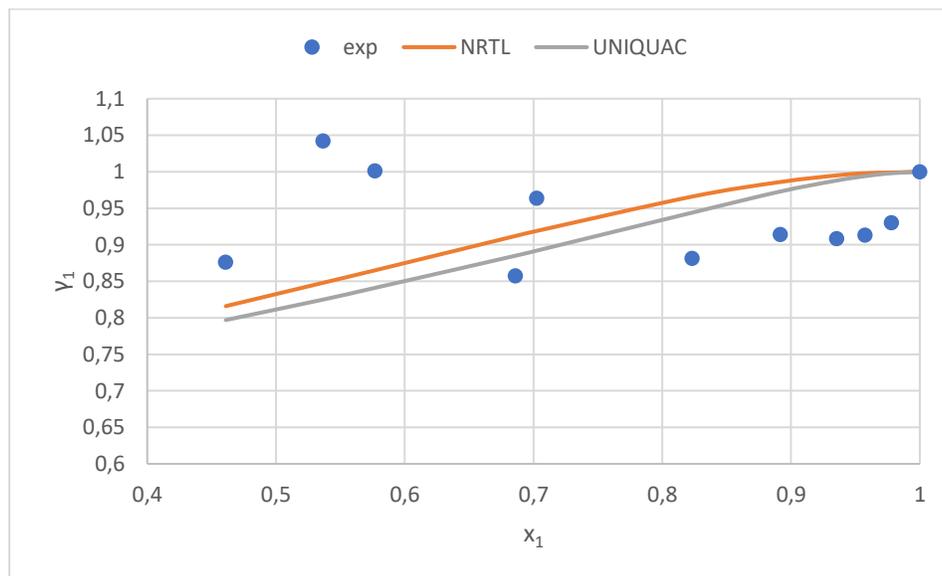
Διάγραμμα 13. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στον υπολογισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας του δυαδικού συστήματος νερό- $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ με παραμέτρους από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.



Διάγραμμα 14. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας του δυαδικού συστήματος νερό- $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ με παραμέτρους από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.



Διάγραμμα 15. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στη θερμοκρασία ισορροπίας του δυαδικού συστήματος αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με παραμέτρους συσχέτισης των δυαδικών μιγμάτων.



Διάγραμμα 16. Σύγκριση μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης στον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας του δυαδικού συστήματος αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με παραμέτρους από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.

Στους πίνακες 23 και 25 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για το τριαδικό σύστημα που προκύπτουν μετά από εφαρμογή των μοντέλων NRTL και UNIQUAC αντίστοιχα με τα αντίστοιχα πειραματικά σημεία μέσω των παραμέτρων που έχουν προκύψει από τα δυαδικά συστήματα. Οι πίνακες 24 και 26 περιλαμβάνουν τα συνολικά σφάλματα της μοντελοποίησης.

Πίνακας 23. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό- CHCl_3 :EG(1:2) με το μοντέλο NRTL μέσω συσχέτισης των πειραματικών σημείων των δυαδικών συστημάτων.

T_{exp}	T_{calc}	ΔT	$y_{1\text{exp}}$	$y_{1\text{calc}}$	Δy_1	$\alpha_{12,\text{exp}}$	$\alpha_{12,\text{calc}}$	$\Delta\alpha_{12}\%$
352.28	353.06	0.22	0.6537	0.6630	0.0093	1.91	1.99	4.21%
351.93	352.40	0.13	0.719	0.7149	-0.0041	1.63	1.60	-2.00%
352.12	352.36	0.07	0.7223	0.7166	-0.0057	1.62	1.57	-2.76%
352.07	352.01	-0.02	0.7646	0.7569	-0.0077	1.44	1.38	-4.15%
351.68	352.02	0.10	0.7663	0.7622	-0.0041	1.42	1.39	-2.23%
352.05	351.86	-0.05	0.7951	0.7860	-0.0091	1.36	1.29	-5.34%
351.37	351.81	0.13	0.8067	0.8028	-0.0039	1.29	1.26	-2.48%
351.93	351.73	-0.06	0.8101	0.8209	0.0108	1.12	1.20	7.43%
351.26	351.76	0.14	0.8573	0.8563	-0.0010	1.18	1.17	-0.80%
351.71	351.64	-0.02	0.8620	0.8563	-0.0057	1.18	1.12	-4.58%
350.96	351.66	0.20	0.9046	0.9001	-0.0045	1.13	1.07	-4.98%
350.86	351.67	0.23	0.9430	0.9435	0.0005	1.00	1.01	0.98%
351.61	351.70	0.03	0.9453	0.9445	-0.0008	1.03	1.01	-1.50%
350.96	351.77	0.23	0.9805	0.9823	0.0018	0.88	0.97	10.28%
352.23	353.07	0.24	0.6717	0.6735	0.0018	2.08	2.10	0.81%
351.80	352.44	0.18	0.7353	0.7276	-0.0077	1.73	1.66	-3.83%
351.82	352.17	0.10	0.7805	0.7710	-0.0095	1.57	1.49	-5.29%
351.65	352.02	0.11	0.8075	0.7991	-0.0084	1.45	1.38	-5.17%
351.38	351.91	0.15	0.8418	0.8316	-0.0102	1.38	1.28	-7.17%
351.48	351.87	0.11	0.8729	0.8646	-0.0083	1.30	1.21	-7.00%
351.43	351.85	0.12	0.8766	0.8688	-0.0078	1.28	1.19	-6.81%
351.49	351.89	0.11	0.8936	0.8874	-0.0062	1.26	1.18	-6.17%
351.12	351.93	0.23	0.9475	0.9430	-0.0045	1.19	1.09	-8.30%
351.66	352.00	0.10	0.9579	0.9559	-0.002	1.15	1.09	-4.82%
351.57	351.90	0.09	0.9626	0.9601	-0.0025	1.13	1.05	-6.45%
352.23	353.14	0.26	0.6798	0.6793	-0.0005	2.21	2.21	-0.25%
351.96	352.62	0.19	0.7460	0.7343	-0.0117	1.94	1.82	-5.88%
351.57	352.30	0.21	0.7944	0.7814	-0.013	1.69	1.56	-7.49%
351.71	352.24	0.15	0.7932	0.7859	-0.0073	1.59	1.52	-4.29%
351.57	352.30	0.21	0.7972	0.7911	-0.0061	1.61	1.55	-3.67%
351.67	352.22	0.16	0.8311	0.8211	-0.0100	1.56	1.46	-6.71%
351.42	352.18	0.22	0.8470	0.8402	-0.0068	1.47	1.40	-5.03%
351.53	352.22	0.20	0.8712	0.8683	-0.0029	1.40	1.36	-2.52%
351.66	352.21	0.16	0.9000	0.8892	-0.0108	1.47	1.31	-10.77%
351.34	352.18	0.24	0.9084	0.9091	0.0007	1.24	1.25	0.90%
351.64	352.24	0.17	0.9252	0.9189	-0.0063	1.37	1.26	-8.45%
351.41	352.22	0.23	0.9497	0.9455	-0.0042	1.30	1.19	-8.13%

Πίνακας 24. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων (NRTL).

ΔT	Δy_{1av}	$\Delta \alpha_{12}\%$
0.15	0.0058	4.76

Πίνακας 25. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο UNIQUAC από τις παραμέτρους που προήλθαν από συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών μιγμάτων.

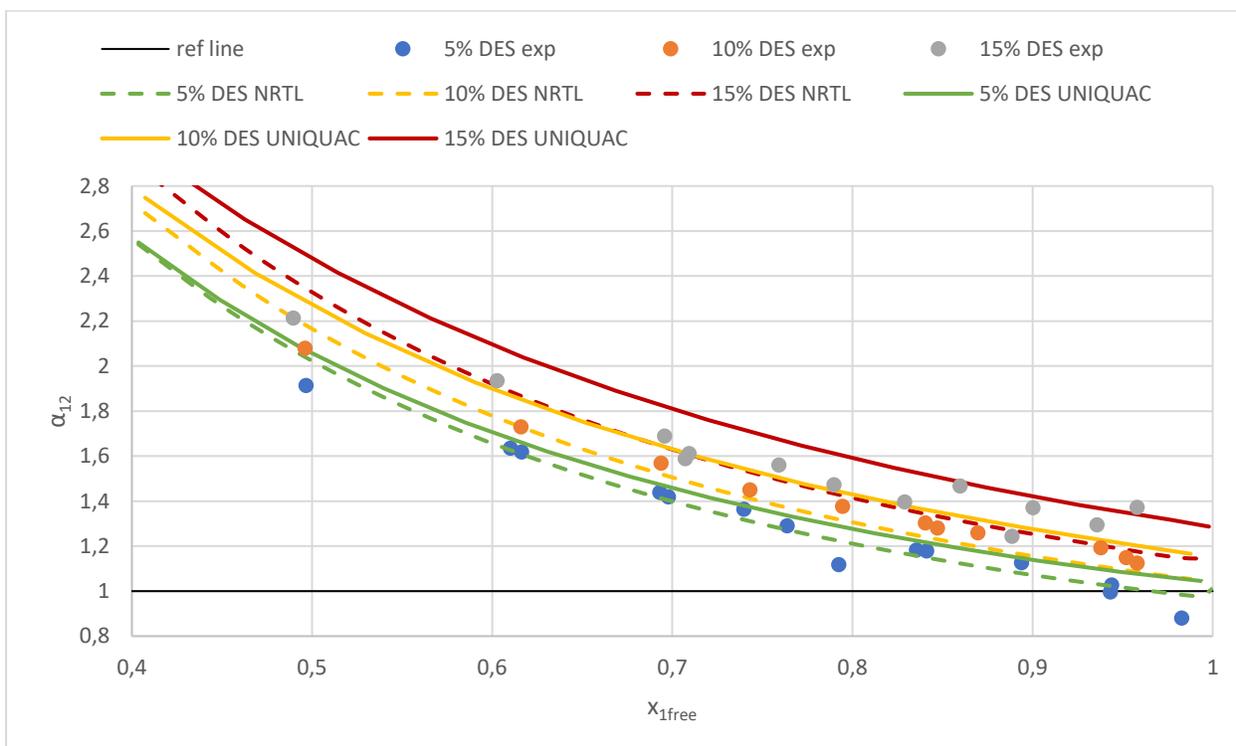
T_{exp}	T_{calc}	ΔT	y_{1exp}	y_{1calc}	Δy_1	$\alpha_{12,exp}$	$\alpha_{12,calc}$	$\Delta \alpha_{12}\%$
352.28	352.95	0.19	0.6537	0.6647	0.0110	1.91	2.01	5.01%
351.93	352.35	0.12	0.7190	0.7203	0.0013	1.63	1.65	0.65%
352.12	352.32	0.05	0.7223	0.7209	-0.0014	1.62	1.61	-0.67%
352.07	352.01	-0.02	0.7646	0.7619	-0.0027	1.44	1.42	-1.49%
351.68	352.02	0.10	0.7663	0.7691	0.0028	1.42	1.44	1.61%
352.05	351.88	-0.05	0.7951	0.7922	-0.0029	1.36	1.34	-1.74%
351.37	351.84	0.13	0.8067	0.8098	0.0031	1.29	1.32	1.99%
351.93	351.76	-0.05	0.8101	0.8270	0.0169	1.12	1.25	12.04%
351.26	351.81	0.16	0.8573	0.8646	0.0073	1.18	1.26	6.32%
351.71	351.68	-0.01	0.8620	0.8618	-0.0002	1.18	1.18	-0.14%
350.96	351.70	0.21	0.9046	0.9052	0.0006	1.13	1.13	0.68%
350.86	351.71	0.24	0.9430	0.9465	0.0035	1.00	1.07	6.96%
351.61	351.73	0.04	0.9453	0.9477	0.0024	1.03	1.08	4.86%
350.96	351.78	0.24	0.9805	0.9834	0.0029	0.88	1.04	17.73%
352.23	353.01	0.21	0.6717	0.6826	0.0109	2.08	2.18	5.10%
351.80	352.44	0.18	0.7353	0.7397	0.0044	1.73	1.77	2.32%
351.82	352.22	0.11	0.7805	0.7847	0.0042	1.57	1.61	2.52%
351.65	352.08	0.12	0.8075	0.8120	0.0045	1.45	1.49	2.98%
351.38	351.98	0.17	0.8418	0.8432	0.0014	1.38	1.39	1.07%
351.48	351.95	0.14	0.8729	0.8749	0.0020	1.30	1.33	1.88%
351.43	351.92	0.14	0.8766	0.8785	0.0019	1.28	1.30	1.76%
351.49	351.98	0.14	0.8936	0.8969	0.0033	1.26	1.30	3.56%
351.12	352.00	0.25	0.9475	0.9482	0.0007	1.19	1.21	1.50%
351.66	352.06	0.12	0.9579	0.9602	0.0023	1.15	1.22	5.92%
351.57	351.95	0.11	0.9626	0.9636	0.0010	1.13	1.16	2.88%
352.23	353.20	0.26	0.6798	0.6923	0.0125	2.21	2.35	5.96%
351.96	352.77	0.22	0.7460	0.7521	0.0061	1.94	2.00	3.30%
351.57	352.45	0.25	0.7944	0.7990	0.0046	1.69	1.74	2.88%
351.71	352.37	0.18	0.7932	0.8026	0.0094	1.59	1.68	6.00%
351.57	352.48	0.26	0.7972	0.8091	0.0119	1.61	1.74	7.82%
351.67	352.41	0.21	0.8311	0.8381	0.0070	1.56	1.64	5.22%
351.42	352.36	0.27	0.8470	0.8562	0.0092	1.47	1.59	7.58%
351.53	352.42	0.26	0.8712	0.8830	0.0118	1.40	1.56	11.54%
351.66	352.39	0.21	0.9000	0.9020	0.0020	1.47	1.50	2.32%
351.34	352.33	0.29	0.9084	0.9196	0.0112	1.24	1.44	15.43%

351.64	352.40	0.22	0.9252	0.9287	0.0035	1.37	1.44	5.26%
351.41	352.34	0.27	0.9497	0.9521	0.0024	1.30	1.36	5.20%

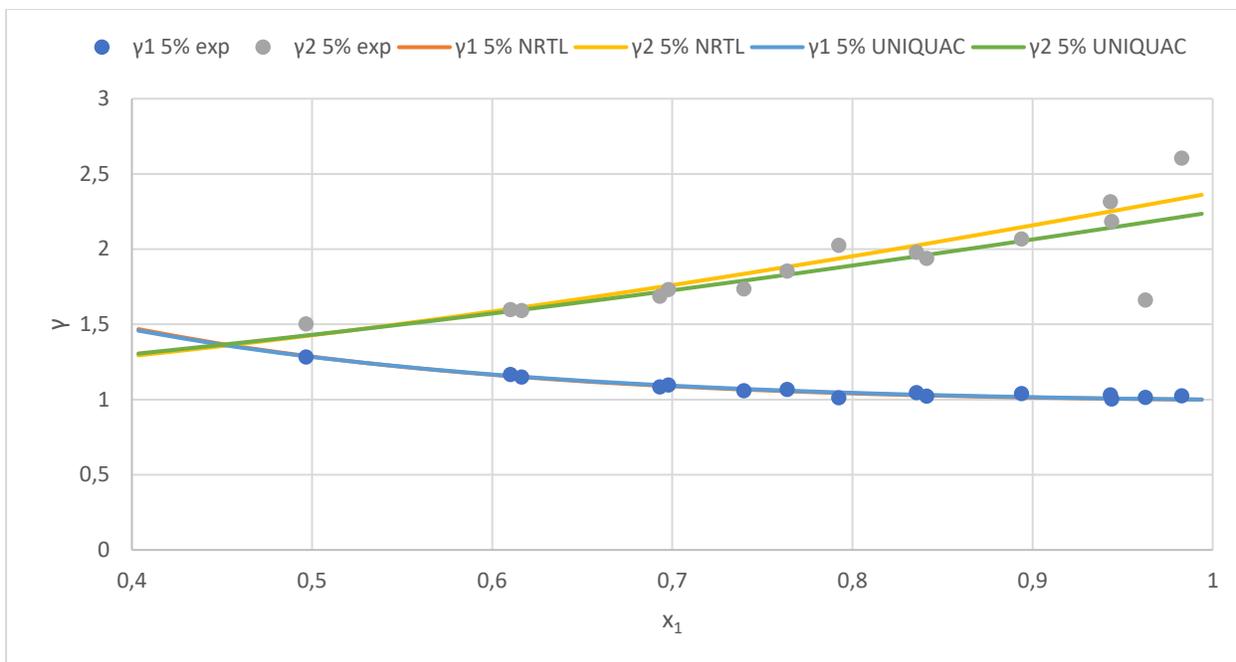
Πίνακας 26. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας από παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων (UNIQUAC).

ΔT	Δy_{1av}	$\Delta \alpha_{12}\%$
0.17	0.0042	4.63

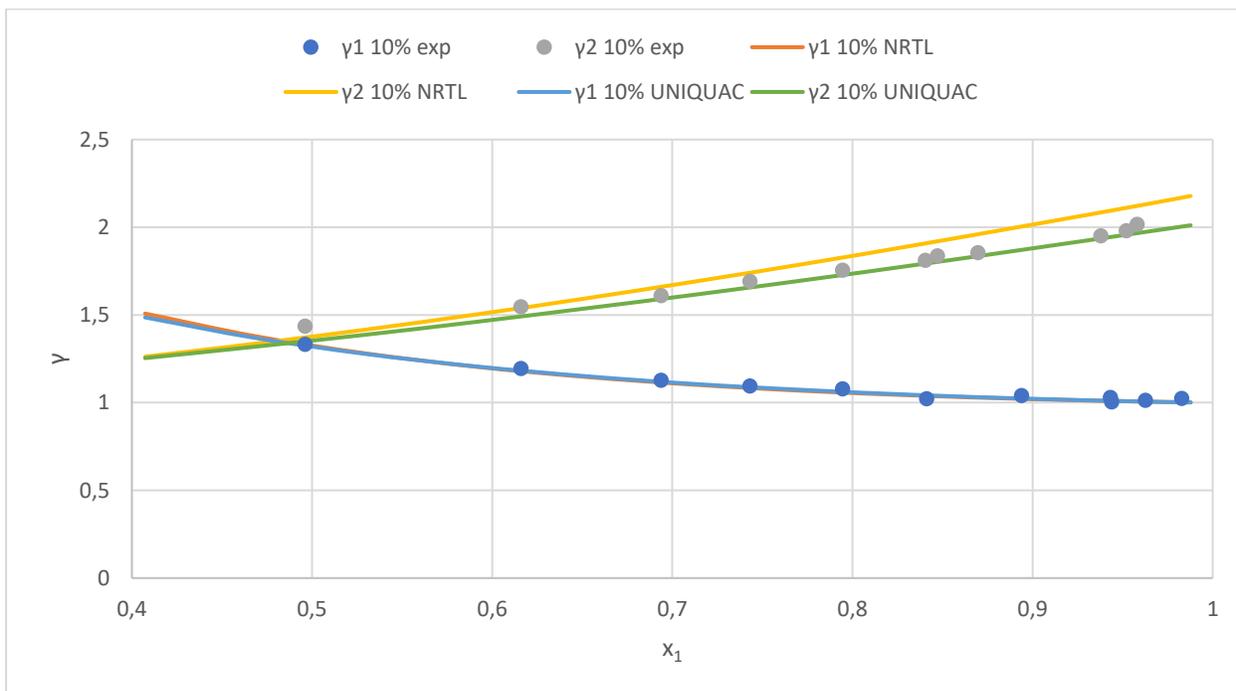
Στα επόμενα διαγράμματα 17, 18, 19 και 20 παρουσιάζεται γραφικά η σχέση των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των πειραματικών σημείων ως προς τη σχετική πτητικότητα και τον συντελεστή ενεργότητας αντίστοιχα.



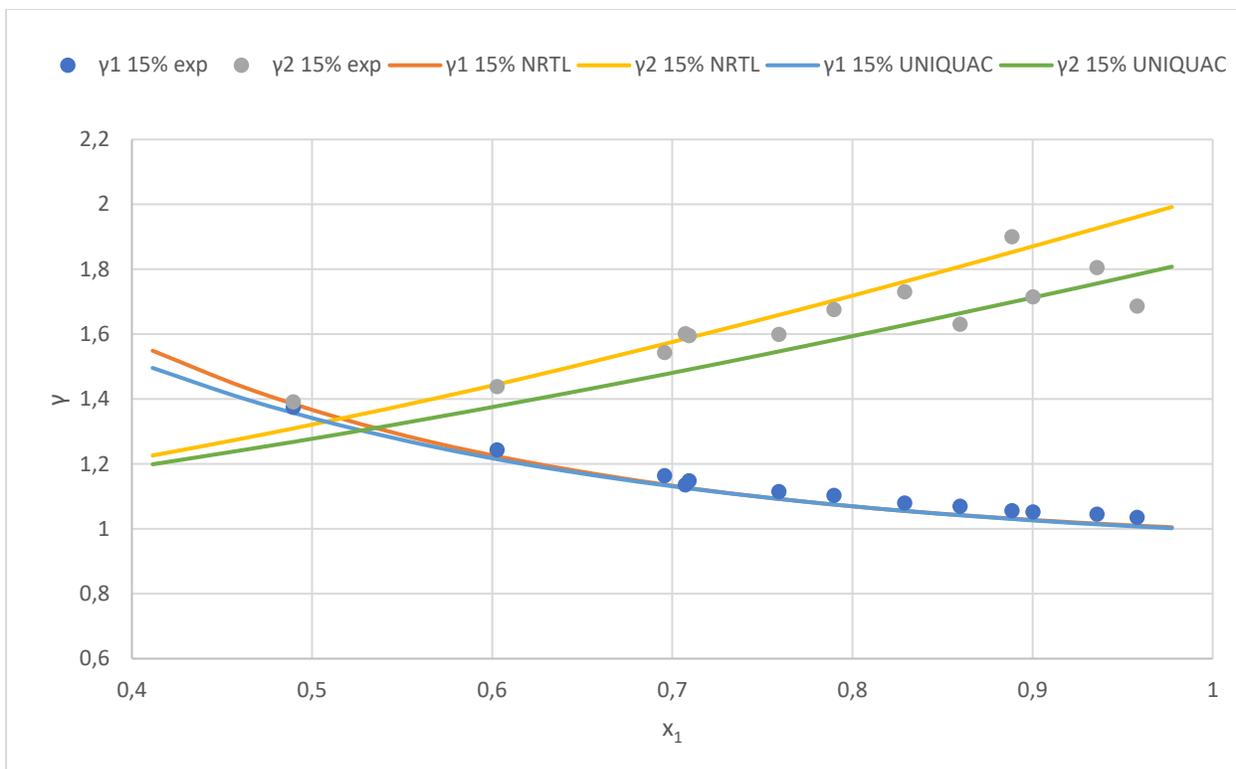
Διάγραμμα 17. Πρόβλεψη των υπολογισμένων σχετικών πτητικότητων με τα πειραματικά σημεία για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό- $CHCl_3$:EG(1:2) από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων. (NRTL: διακεκομμένη γραμμή, UNIQUAC: συνεχής γραμμή)



Διάγραμμα 18. Πρόβλεψη του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 5% από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων.



Διάγραμμα 19. Πρόβλεψη του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 10% από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων.



Διάγραμμα 20. Πρόβλεψη του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 15% από τις παραμέτρους των δυαδικών μιγμάτων.

Κοιτώντας τα διαγράμματα 17 έως και 20, παρατηρείται ότι μέσα από τις παραμέτρους που προέκυψαν από τη συσχέτιση των πειραματικών σημείων των δυαδικών συστημάτων, τόσο το μοντέλο UNIQUAC, όσο και το μοντέλο NRTL, μπορούν να περιγράψουν σχετικά αποτελεσματικά το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES και είναι εφικτό να προσομοιωθεί η αναμενόμενη συμπεριφορά του συστήματος τόσο μέσα από τον υπολογισμό των σχετικών πτητικοτήτων, όσο και από τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας με μέσο σφάλμα στον υπολογισμό της σχετικής πτητικότητας περίπου 4%. Ακόμα όμως, παρατηρείται και στα δύο μοντέλα μια αύξηση της απόκλισης από τα πειραματικά σημεία καθώς μειώνεται η συγκέντρωση της αιθανόλης στο σύστημα, γεγονός το οποίο ενδέχεται να έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο σε ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις.

Μέσα από τους πίνακες 24 και 26, όπου παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών σημείων, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο NRTL δίνει εξίσου καλά αποτελέσματα με το μοντέλο UNIQUAC, παρόλο που σε διάφορα σημεία υπάρχουν αποκλίσεις. Ειδικότερα στα σημεία που η συγκέντρωση του DES είναι 15%, μπορεί να φαίνεται ότι η UNIQUAC εκτιμά καλύτερα την τιμή της σχετικής πτητικότητας, τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις αιθανόλης μεγαλύτερες της τιμής $x_1=0.8$, όμως στις μικρότερες τιμές αιθανόλης, από $x_1=0.6$ μέχρι $x_1=0.8$, περισσότερα πειραματικά σημεία βρίσκονται πιο κοντά στο μοντέλο NRTL. Κάτω από $x_1=0.6$ οι αποκλίσεις στα δύο μοντέλα είναι αρκετά μικρές, ενώ φαίνονται να απομακρύνονται από τα πειραματικά σημεία με κάθε αύξηση της συγκέντρωσης του DES.

4.3.2 Αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων του τριαδικού μίγματος αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2)

Από τα πειραματικά αποτελέσματα του τριαδικού συστήματος αιθανόλης-νερού-ChCl:EG(1:2) πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των σημείων μέσω των μοντέλων NRTL και UNIQUAC και παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των παραμέτρων που έχουν προκύψει. Ο πίνακας 27 περιέχει τα αποτελέσματα των παραμέτρων μέσω του μοντέλου NRTL και ο πίνακας 28 τα του μοντέλου UNIQUAC.

Πίνακας 27. Παράμετροι μοντέλου NRTL που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των αποτελεσμάτων του τριαδικού μίγματος. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])

Dg ₁₂ /R *	Dg ₂₁ /R *	Dg ₁₃ /R	Dg ₃₁ /R	Dg ₂₃ /R	Dg ₃₂ /R
-38.1003	636.4175	2102.52	-1158.11	1327.59	-1402.67

Πίνακας 28. Παράμετροι μοντέλου UNIQUAC που προέκυψαν μετά από συσχέτιση των αποτελεσμάτων του τριαδικού μίγματος. (*Παράμετροι από βιβλιογραφία [3])

DU ₁₂ /R *	DU ₂₁ /R *	DU ₁₃ /R	DU ₃₁ /R	DU ₂₃ /R	DU ₃₂ /R
-39.14	216.27	844.73	-321.39	1469.7014	-481.2207

Στους πίνακες 29 και 31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μοντελοποίησης του τριαδικού συστήματος μέσω υπολογισμού σημείου φυσαλίδας από τις παραμέτρους που έχουν εξαχθεί καθώς επίσης παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα σφάλματα μεταξύ πειραματικών σημείων και μοντελοποίησης (πίνακες 30 και 32 αντίστοιχα).

Πίνακας 29. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL από τη συσχέτιση των πειραματικών σημείων του τριαδικού συστήματος.

T _{exp}	T _{calc}	ΔT	y _{1exp}	y _{1calc}	Δy ₁	α _{12,exp}	α _{12,calc}	Δα ₁₂ %
352,28	353,05	0,22	0,6537	0,6641	0,0104	1,91	2,00	4.73%
351,93	352,38	0,13	0,7190	0,7178	-0,0012	1,63	1,63	-0.59%
352,12	352,34	0,06	0,7223	0,7192	-0,0031	1,62	1,59	-1.50%
352,07	351,99	-0,02	0,7646	0,7600	-0,0046	1,44	1,40	-2.51%
351,68	351,99	0,09	0,7663	0,7660	-0,0003	1,42	1,42	-0.15%
352,05	351,84	-0,06	0,7951	0,7896	-0,0055	1,36	1,32	-3.27%
351,37	351,79	0,12	0,8067	0,8068	0,0001	1,29	1,29	0.04%
351,93	351,71	-0,06	0,8101	0,8245	0,0144	1,12	1,23	10.11%
351,26	351,73	0,13	0,8573	0,8613	0,0040	1,18	1,22	3.39%
351,71	351,63	-0,02	0,8620	0,8596	-0,0024	1,18	1,16	-1.96%
350,96	351,65	0,20	0,9046	0,9033	-0,0013	1,13	1,11	-1.50%
350,86	351,66	0,23	0,9430	0,9454	0,0024	1,00	1,04	4.69%
351,61	351,69	0,02	0,9453	0,9466	0,0013	1,03	1,05	2.58%
350,96	351,75	0,23	0,9805	0,9830	0,0025	0,88	1,01	14.91%
352,23	353,10	0,25	0,6717	0,6751	0,0034	2,08	2,11	1.54%
351,80	352,42	0,18	0,7353	0,7324	-0,0029	1,73	1,71	-1.46%

351,82	352,14	0,09	0,7805	0,7775	-0,0030	1,57	1,54	-1.71%
351,65	351,98	0,09	0,8075	0,8059	-0,0016	1,45	1,44	-1.01%
351,38	351,87	0,14	0,8418	0,8383	-0,0035	1,38	1,34	-2.56%
351,48	351,83	0,10	0,8729	0,8710	-0,0019	1,30	1,28	-1.65%
351,43	351,81	0,11	0,8766	0,8749	-0,0017	1,28	1,26	-1.58%
351,49	351,85	0,10	0,8936	0,8936	0,0000	1,26	1,26	-0.02%
351,12	351,88	0,22	0,9475	0,9468	-0,0007	1,19	1,18	-1.34%
351,66	351,94	0,08	0,9579	0,9591	0,0012	1,15	1,18	2.97%
351,57	351,86	0,08	0,9626	0,9626	0,0000	1,13	1,13	0.03%
352,23	353,22	0,28	0,6798	0,6808	0,0010	2,21	2,22	0.44%
351,96	352,65	0,19	0,7460	0,7403	-0,0057	1,94	1,88	-2.92%
351,57	352,28	0,20	0,7944	0,7896	-0,0048	1,69	1,64	-2.88%
351,71	352,21	0,14	0,7932	0,7939	0,0007	1,59	1,60	0.43%
351,57	352,28	0,20	0,7972	0,7998	0,0026	1,61	1,64	1.62%
351,67	352,18	0,14	0,8311	0,8304	-0,0007	1,56	1,55	-0.48%
351,42	352,13	0,20	0,8470	0,8495	0,0025	1,47	1,50	1.97%
351,53	352,16	0,18	0,8712	0,8776	0,0064	1,40	1,48	5.99%
351,66	352,13	0,14	0,9000	0,8978	-0,0022	1,47	1,43	-2.34%
351,34	352,10	0,22	0,9084	0,9165	0,0081	1,24	1,38	10.76%
351,64	352,15	0,14	0,9252	0,9260	0,0008	1,37	1,39	1.12%
351,41	352,12	0,20	0,9497	0,9505	0,0008	1,30	1,32	1.64%
351,64	352,19	0,16	0,9690	0,9678	-0,0012	1,37	1,32	-3.97%

Πίνακας 30. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας από παραμέτρους από παραμέτρους συσχέτισης των πειραματικών σημείων του τριαδικού μίγματος (NRTL).

ΔT	Δy_{1av}	$\Delta \alpha_{12}\%$
0.14	0.0029	2.75

Πίνακας 31. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό- $ChCl:EG(1:2)$ με το μοντέλο UNIQUAC.

T_{exp}	T_{calc}	ΔT	y_{1exp}	y_{1calc}	Δy_1	$\alpha_{12,exp}$	$\alpha_{12,calc}$	$\Delta \alpha_{12}\%$
352,28	352,70	0,12	0,6537	0,6544	0,0007	1,91	1,92	0.29%
351,93	351,99	0,02	0,7190	0,7117	-0,0073	1,63	1,58	-3.53%
352,12	352,02	-0,03	0,7223	0,7130	-0,0093	1,62	1,55	-4.46%
352,07	351,73	-0,10	0,7646	0,7558	-0,0088	1,44	1,37	-4.72%
351,68	351,61	-0,02	0,7663	0,7622	-0,0041	1,42	1,39	-2.23%
352,05	351,54	-0,14	0,7951	0,7866	-0,0085	1,36	1,30	-5.00%
351,37	351,42	0,02	0,8067	0,8044	-0,0023	1,29	1,27	-1.49%
351,93	351,42	-0,14	0,8101	0,8225	0,0124	1,12	1,21	8.61%

351,26	351,14	-0,03	0,8573	0,8601	0,0028	1,18	1,21	2.36%
351,71	351,37	-0,10	0,8620	0,8584	-0,0036	1,18	1,14	-2.92%
350,96	351,28	0,09	0,9046	0,9026	-0,0020	1,13	1,10	-2.27%
350,86	351,36	0,14	0,9430	0,9452	0,0022	1,00	1,04	4.29%
351,61	351,32	-0,08	0,9453	0,9463	0,0010	1,03	1,05	1.98%
350,96	351,39	0,12	0,9805	0,9829	0,0024	0,88	1,01	14.22%
352,23	352,14	-0,02	0,6717	0,6688	-0,0029	2,08	2,05	-1.31%
351,80	351,50	-0,09	0,7353	0,7288	-0,0065	1,73	1,67	-3.24%
351,82	351,12	-0,20	0,7805	0,7755	-0,0050	1,57	1,52	-2.83%
351,65	351,03	-0,18	0,8075	0,8043	-0,0032	1,45	1,42	-2.01%
351,38	350,96	-0,12	0,8418	0,8370	-0,0048	1,38	1,33	-3.49%
351,48	350,89	-0,17	0,8729	0,8700	-0,0029	1,30	1,27	-2.52%
351,43	350,93	-0,14	0,8766	0,8739	-0,0027	1,28	1,25	-2.47%
351,49	350,82	-0,19	0,8936	0,8928	-0,0008	1,26	1,25	-0.86%
351,12	350,86	-0,07	0,9475	0,9462	-0,0013	1,19	1,16	-2.50%
351,66	350,81	-0,24	0,9579	0,9586	0,0007	1,15	1,17	1.67%
351,57	351,00	-0,16	0,9626	0,9622	-0,0004	1,13	1,11	-1.06%
352,23	351,85	-0,11	0,6798	0,6770	-0,0028	2,21	2,18	-1.30%
351,96	351,10	-0,24	0,7460	0,7392	-0,0068	1,94	1,87	-3.47%
351,57	350,79	-0,22	0,7944	0,7890	-0,0054	1,69	1,64	-3.22%
351,71	350,82	-0,25	0,7932	0,7931	-0,0001	1,59	1,59	-0.06%
351,57	350,70	-0,25	0,7972	0,7994	0,0022	1,61	1,63	1.37%
351,67	350,57	-0,31	0,8311	0,8299	-0,0012	1,56	1,55	-0.83%
351,42	350,51	-0,26	0,8470	0,8490	0,0020	1,47	1,50	1.58%
351,53	350,40	-0,32	0,8712	0,8769	0,0057	1,40	1,47	5.30%
351,66	350,39	-0,36	0,9000	0,8970	-0,0030	1,47	1,42	-3.18%
351,34	350,42	-0,26	0,9084	0,9156	0,0072	1,24	1,36	9.47%
351,64	350,37	-0,36	0,9252	0,9252	0,0000	1,37	1,37	-0.05%
351,41	350,45	-0,27	0,9497	0,9498	0,0001	1,30	1,30	0.15%
351,64	350,41	-0,35	0,9690	0,9672	-0,0018	1,37	1,29	-5.79%

Πίνακας 32. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φυσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους συσχέτισης των πειραματικών σημείων του τριαδικού μίγματος (UNIQUAC).

ΔT	Δy_{1av}	$\Delta \alpha_{12}\%$
0.17	0.0036	3.11

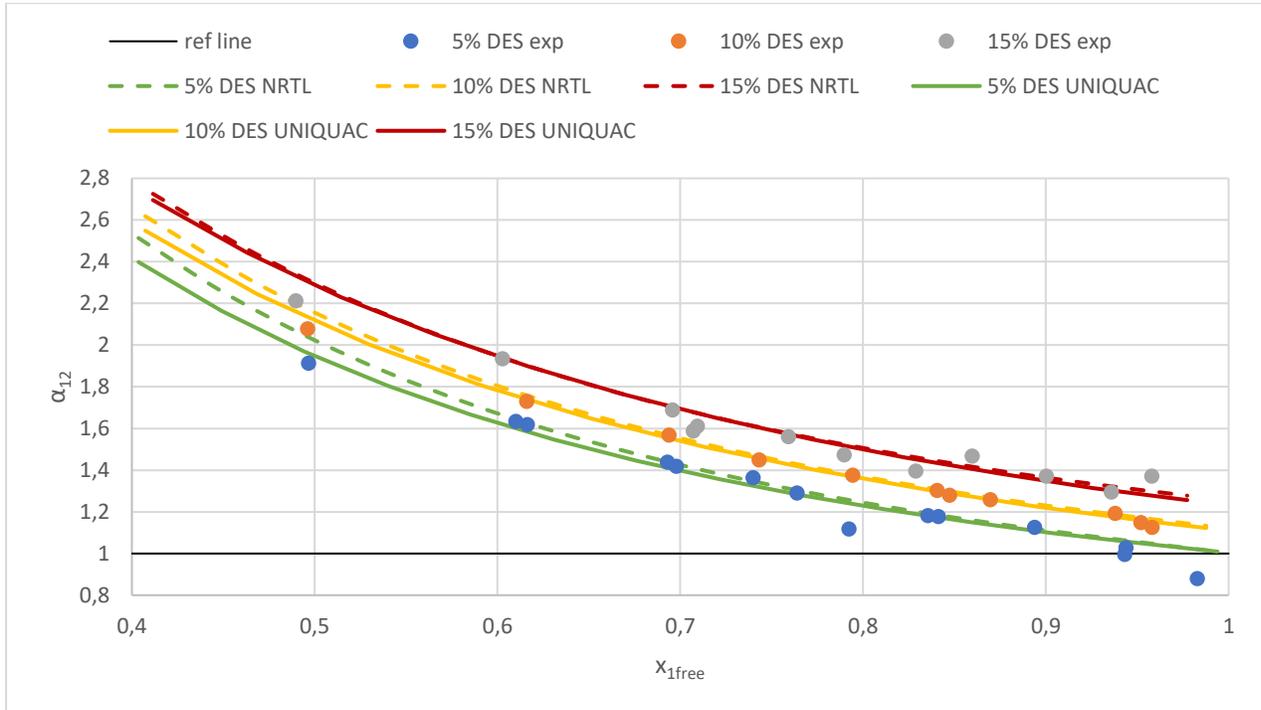
Όπου:

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

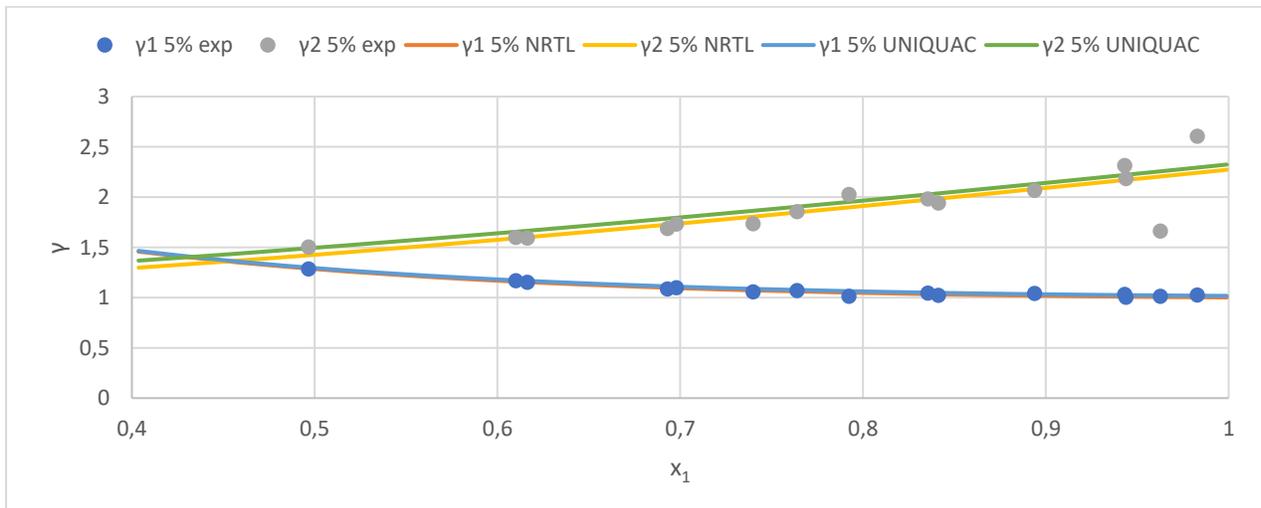
$$\text{Σχετικό σφάλμα: } \Delta X\% = (X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}) / X_{\text{exp}}$$

$$\text{Μέσο σφάλμα: } \Delta X_{\text{av}} = (1/n) * \sum |\Delta X|$$

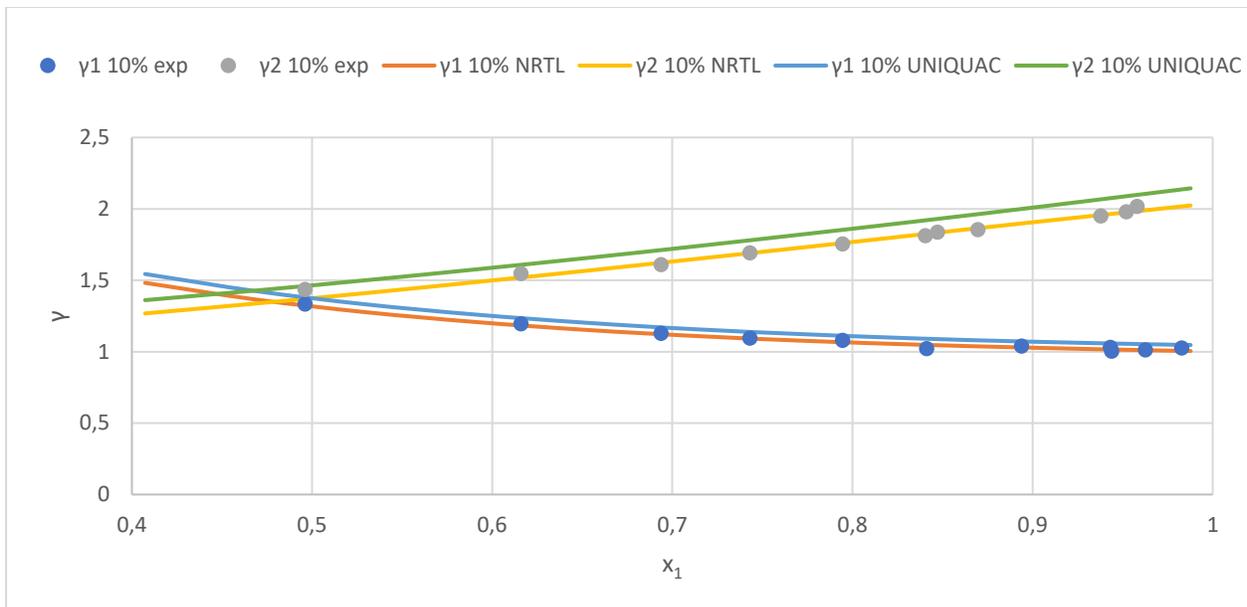
Στα επόμενα διαγράμματα 21, 22, 23 και 24 παρουσιάζεται γραφικά η σχέση των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των πειραματικών σημείων ως προς τη σχετική πτητικότητα και τους συντελεστές ενεργότητας αντίστοιχα.



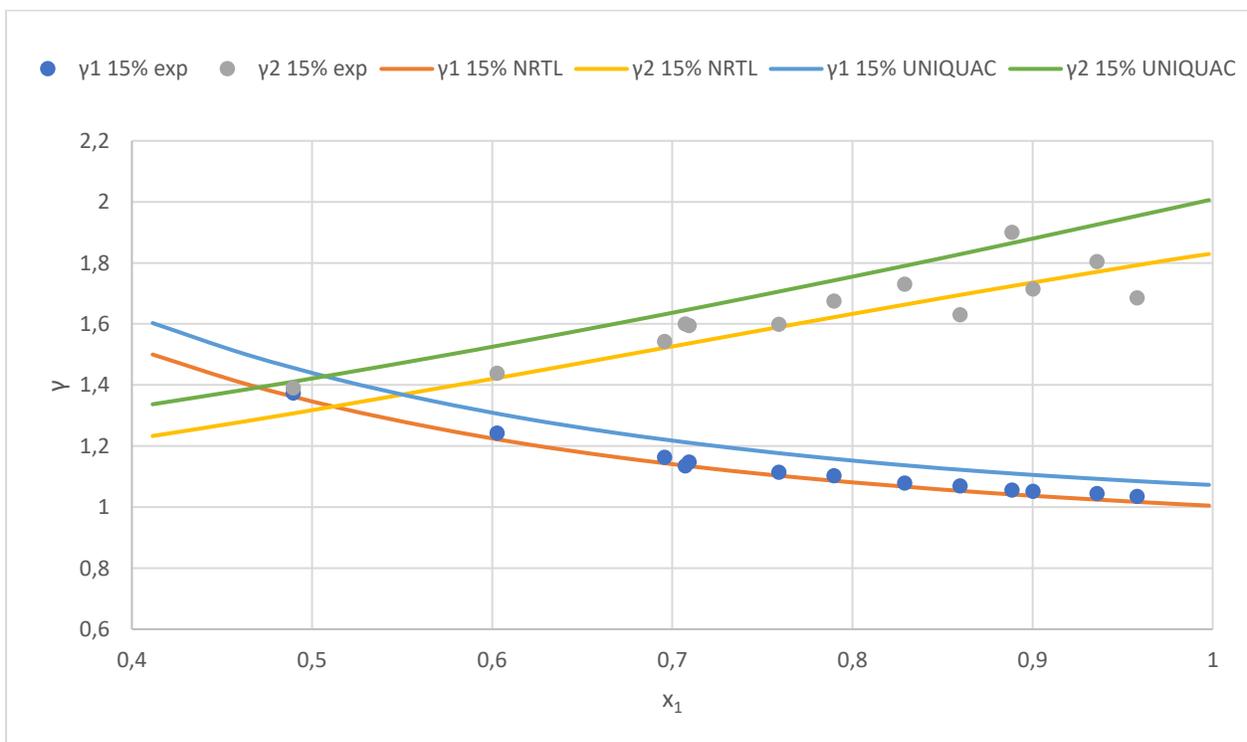
Διάγραμμα 21. Συσχέτιση των υπολογισμένων σχετικών πτητικότητων, μέσω των παραμέτρων από συσχέτιση με τα πειραματικά σημεία για το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό- CHCl_3 :EG(1:2). (NRTL: διακεκομμένη γραμμή, UNIQUAC: συνεχής γραμμή)



Διάγραμμα 22. Συσχέτιση του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 5%.



Διάγραμμα 23. Συσχέτιση του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 10%.



Διάγραμμα 24. Συσχέτιση του υπολογισμένου συντελεστή ενεργότητας με τις πειραματικές μετρήσεις για συγκέντρωση DES 15%.

Από την παραπάνω εκτίμηση συμπεραίνεται ότι η συσχέτιση τόσο μέσω του μοντέλου NRTL, όσο και της UNIQUAC, είναι αρκετά ικανοποιητική και περιγράφει με επιτυχία το σύστημα. Στην NRTL, ίσως μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει μια μικρή υποεκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας για 15% DES, αλλά το σφάλμα δεν είναι αρκετά μεγάλο ώστε τα αποτελέσματα να θεωρηθούν μη ικανοποιητικά. Βάσει των μοντέλων, για 10% DES, θα έχει διασπαστεί με μεγάλη βεβαιότητα το αζεότροπο. Ακόμα όμως, βάσει των μοντέλων, η συγκέντρωση DES 5% μεταφέρει το αζεότροπο σε μεγαλύτερες αναλογίες πολύ κοντά στη μονάδα, όσον αφορά τη συγκέντρωση της αιθανόλης. Από τα πειραματικά σημεία αντιθέτως, δεν επιβεβαιώνεται μια τέτοια συμπεριφορά και φαίνεται να παραμένει εμφανώς το αζεότροπο για συγκέντρωση DES 5%.

Η πρόβλεψη των παραμέτρων με συσχέτιση των τριαδικών δεδομένων μέσω του μοντέλου UNIQUAC δίνει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με την NRTL, ίσως ελάχιστα μικρότερης αξιοπιστίας, λόγω του μεγαλύτερου σφάλματος της σχετικής πτητικότητας. Παρόλα αυτά, και τα δύο μοντέλα, με τις παραμέτρους που εξήχθησαν και τα μικρά σφάλματα τόσο στην εκτίμηση της σχετικής πτητικότητας, όσο και των συντελεστών ενεργότητας, όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 21, 22, 23 και 24, μπορούν να περιγράψουν με επιτυχία το σύστημα.

Ακόμα όμως τα αποτελέσματα των μοντέλων ελέγχθηκε κατά πόσο μπορούν να περιγράψουν μέσω των δυαδικών παραμέτρων, τα επιμέρους δυαδικά μίγματα που προκύπτουν. Τα αποτελέσματα των παραμέτρων αυτών περιγράφονται στους πίνακες 33, 35, 37 και 39 και τα αντίστοιχα συνολικά σφάλματα αυτών στους πίνακες 34, 36, 38 και 40. Τα διαγράμματα 25, 26, 27 και 28 παρουσιάζουν γραφικά τα αποτελέσματα των πινάκων.

Πίνακας 33. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL.

T_{exp}	T_{calc}	$\Delta T\%$	γ_{1exp}	γ_{1calc}	$D\gamma_1\%$
350,86	374,67	6,79	0,876	0,387	55,82
342,54	365,89	6,82	1,042	0,447	57,11
341,74	361,46	5,77	1,001	0,486	51,47
341,29	350,16	2,60	0,858	0,622	27,48
337,86	348,52	3,16	0,964	0,647	32,88
336,21	337,80	0,47	0,882	0,854	3,12
333,47	333,17	-0,09	0,914	0,962	-5,24
332,50	331,19	-0,39	0,909	1,000	-10,07
331,84	330,54	-0,39	0,913	1,006	-10,15
330,93	330,11	-0,25	0,930	1,004	-7,92

Πίνακας 34. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (NRTL).

$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
2.67	26.13

Πίνακας 35. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL.

T_{exp}	T_{calc}	$\Delta T\%$	γ_{1exp}	γ_{1calc}	$D\gamma_1\%$
387,94	406,99	4,91	0,498	0,282	43,34
381,82	392,02	2,67	0,487	0,355	27,16
376,33	389,69	3,55	0,564	0,370	34,41
376,54	377,75	0,32	0,487	0,473	2,89
368,94	368,42	-0,14	0,575	0,593	-3,19
368,94	367,21	-0,47	0,567	0,612	-7,92
368,41	366,97	-0,39	0,577	0,616	-6,80
360,67	359,25	-0,39	0,709	0,760	-7,17
354,43	352,94	-0,42	0,842	0,910	-8,02
348,57	349,78	0,35	1,018	0,988	2,89

Πίνακας 36. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (NRTL).

$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
1.36	14.38

Πίνακας 37. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο UNIQUAC.

T_{exp}	T_{calc}	$\Delta T\%$	γ_{1exp}	γ_{1calc}	$D\gamma_1\%$
350,86	356,90	1,72	0,876	0,718	18,03
342,54	351,35	2,57	1,042	0,760	27,08
341,74	348,62	2,01	1,001	0,786	21,51
341,29	341,74	0,13	0,858	0,870	-1,44
337,86	340,74	0,85	0,964	0,885	8,19
336,21	333,86	-0,70	0,882	1,011	-14,69
333,47	330,43	-0,91	0,914	1,085	-18,69
332,50	328,87	-1,09	0,909	1,109	-22,07
331,84	328,58	-0,98	0,913	1,098	-20,23
330,93	328,91	-0,61	0,930	1,059	-13,84

Πίνακας 38. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (UNIQUAC).

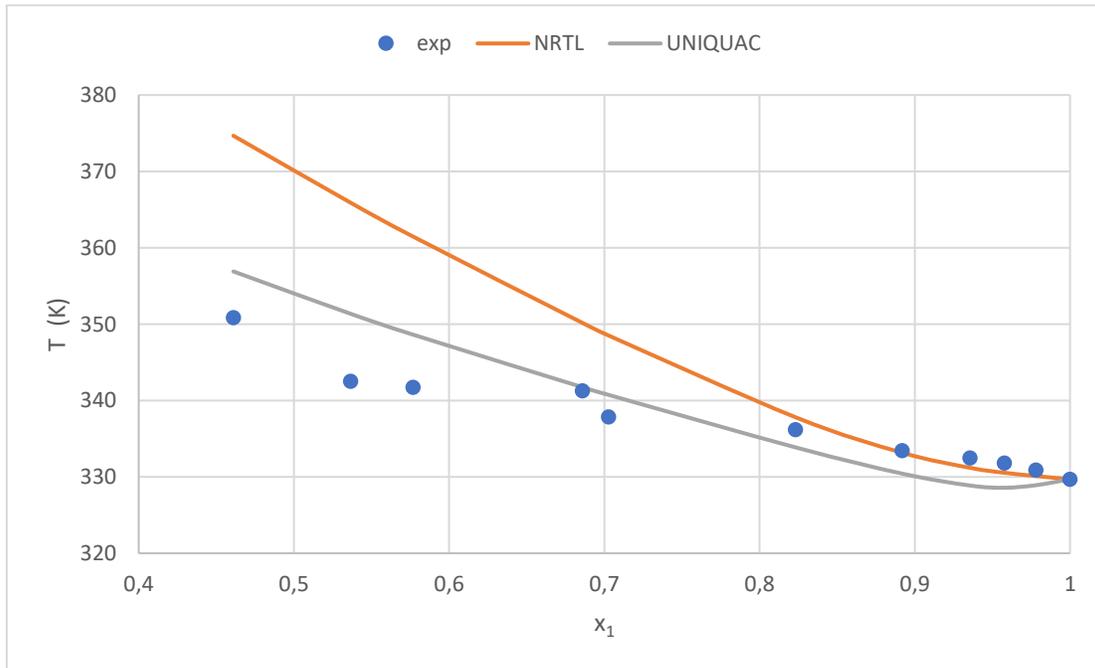
$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
1.16	16.58

Πίνακας 39. Αποτελέσματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) με το μοντέλο NRTL.

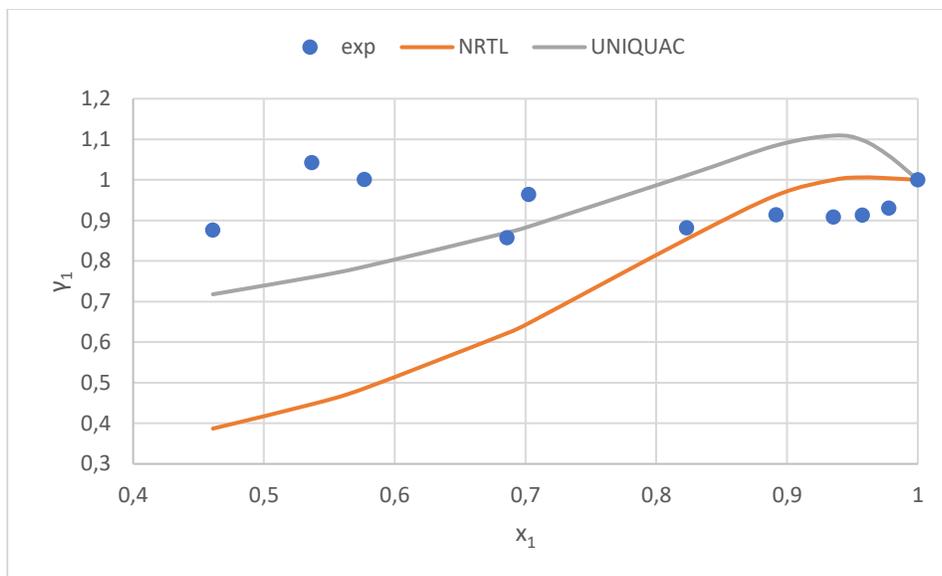
T_{exp}	T_{calc}	$\Delta T\%$	γ_{1exp}	γ_{1calc}	$D\gamma_1\%$
387,94	388,41	0,12	0,498	0,494	0,74
381,82	377,92	-1,02	0,487	0,562	-15,31
376,33	376,34	0	0,564	0,575	-1,94
376,54	368,35	-2,17	0,487	0,659	-35,29
368,94	362,1	-1,85	0,575	0,750	-30,52
368,94	361,28	-2,08	0,567	0,764	-34,72
368,41	361,11	-1,98	0,577	0,767	-32,98
360,67	355,58	-1,41	0,709	0,878	-23,81
354,43	350,41	-1,13	0,842	1,009	-19,77
348,57	347,89	-0,2	1,017	1,070	-5,16

Πίνακας 40. Σφάλματα υπολογισμού σημείου φουσαλίδας για το σύστημα νερό-ChCl:EG(1:2) από παραμέτρους του τριαδικού μίγματος (UNIQUAC).

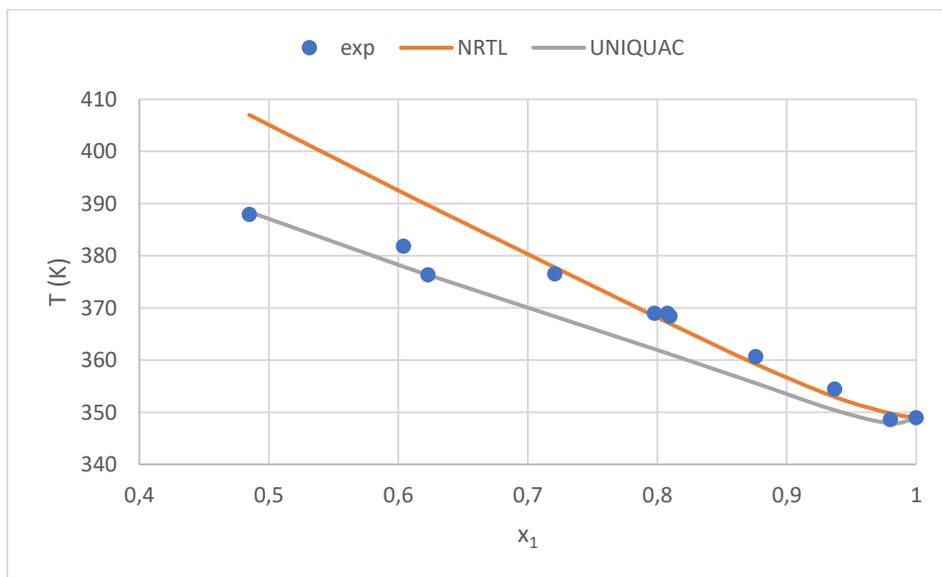
$\Delta T\%$	$\Delta \gamma_1\%$
1.20	20.02



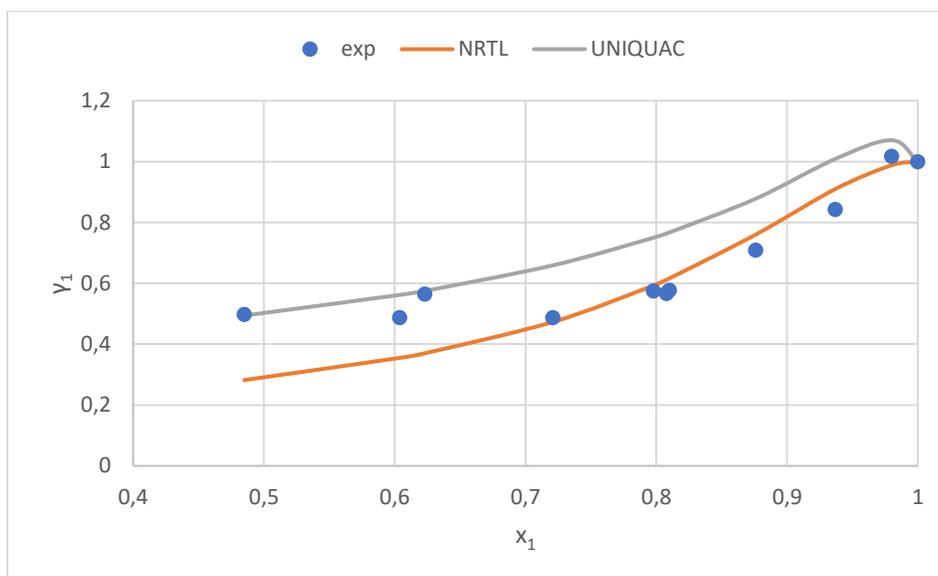
Διάγραμμα 25. Πρόβλεψη των υπολογισμένων θερμοκρασιών ισορροπίας για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη - ChCl:EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.



Διάγραμμα 26. Πρόβλεψη των υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας για το δυαδικό μίγμα αιθανόλη - CHCl_3 :EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.



Διάγραμμα 27. Πρόβλεψη των υπολογισμένων θερμοκρασιών ισορροπίας για το δυαδικό μίγμα νερό- CHCl_3 :EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.



Διάγραμμα 28. Πρόβλεψη των υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας για το δυαδικό μίγμα νερό-ChCl:EG(1:2) μέσω των παραμέτρων που προήλθαν από την συσχέτιση των τριαδικών μετρήσεων.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα φάσεων των δυαδικών μιγμάτων, η επιλογή των παραμέτρων τους από την συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων του τριαδικού μίγματος, δίνει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα υπολογισμού θερμοκρασίας ισορροπίας με αρκετά μικρά μέσα σφάλματα, εκτός ίσως από την εκτίμηση του συστήματος αιθανόλης-ChCl:EG(1:2) μέσω του μοντέλου NRTL, που το σφάλμα δείχνει να αυξάνει σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλύτη. Παρόλα αυτά, για μίγματα όπως αυτά με τους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες, που αναμένεται να παρουσιάσουν θερμοκρασιακές διακυμάνσεις στις διάφορες συγκεντρώσεις, μπορεί να ληφθεί μια καλή αρχική εκτίμηση της συμπεριφοράς, ώστε να περιοριστεί το εύρος που αναμένεται να βρίσκεται η θερμοκρασία ισορροπίας για μια συγκέντρωση σχετικά χαμηλή στο DES.

Στην περίπτωση των παραμέτρων της UNIQUAC, παρατηρείται ότι η πρόβλεψη της συμπεριφοράς των δυαδικών συστημάτων, μέσω παραμέτρων που βρέθηκαν από συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων του τριαδικού συστήματος, είναι αξιολογικά καλύτερη, από το μοντέλο NRTL, τουλάχιστον στην εκτίμηση της συμπεριφοράς του δυαδικού αιθανόλης-DES, και ίσως σε μεγάλο βαθμό να περιγράφει επαρκώς τη συμπεριφορά του, ενώ αντίθετα, οι παράμετροι του μοντέλου NRTL φαίνεται να περιγράφουν με καλύτερο τρόπο τη συμπεριφορά του δυαδικού νερό-DES. Κάτι τέτοιο όμως δεν σημαίνει ότι αυτό θα ισχύει για κάθε σετ παραμέτρων που ενδεχομένως να υπάρχουν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Dimitrios P. Tassios, Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2001, p. 472-476.
- [2]. Thomas Magnussen, Phase Equilibria and Separation Processes - THE UNIFAC LIBRARY, Institut for Kemiteknik - Danmarks Tekniske Universitet, 1997
- [3]. Nansi Gjineci, Elenitsa Boli, Andromachi Tzani, Anastasia Detsi, Epaminondas Voutsas, Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents, Fluid Phase Equilibria, Elsevier B.V., 424 (2015), p. 1-7
- [4]. Carey J.S., Lewis W.K., IND. ENG. CHEM. 24, 882 (1932)

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αν θέλαμε να δώσουμε μια πολύ γενική περιγραφή όσον αφορά το περιεχόμενο τους παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα λέγαμε ότι αποτελεί μια πειραματική μελέτη της επίδρασης του βαθέως ευτηκτικού διαλύτη $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ στην ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού για το σύστημα αιθανόλη-νερό, όπως έχει επισημανθεί και παραπάνω. Μέσα από αυτή τη γενική περιγραφή όμως, γεννήθηκαν απορίες, ζητήματα αλλά και λύσεις και συμπεράσματα σε ένα κατά πολύ βαθύτερο άξονα σε θέματα που αφορούν την ισορροπία υγρής και ατμώδους φάσης δυαδικών και τριαδικών συστημάτων, στην επιρροή των DES στη συμπεριφορά ιδιαίτερης φύσης συστημάτων, όπως και αυτό της αιθανόλης με το νερό, αλλά μέχρι και στη δυνατότητα μοντελοποίησης αυτών των συστημάτων μέσω μοντέλων τοπικής σύστασης μέσω εκτίμησης των συντελεστών ενεργότητας, όπως η UNIQUAC και η NRTL.

Για την αποσαφήνιση όλων αυτών των συμπερασμάτων και απαντήσεων, θα ήταν εύχρηστο να ακολουθηθεί μια ανάλυση από κάθε πιθανή πτυχή εργασιών και ενεργειών που έλαβαν δράση κατά την υλοποίηση κάθε μέρους αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Σε πρώτη φάση, για να μπορέσουν να υλοποιηθούν οι απαιτούμενες ενέργειες και πειράματα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του DES $\text{ChCl}:\text{EG}$ σε στοιχειομετρική αναλογία 1:2. Η σύνθεση αυτή αποτελεί μια εύκολη, γρήγορη και απλή διαδικασία αφού περιλαμβάνει απλή ανάδευση με παράλληλη ήπια θέρμανση στους 60°C . Η ευκολία σύνθεσης αποτελεί βασικό πλεονέκτημα των DES έναντι των άλλων διαλυτών. Πριν τη χρήση, κρίθηκε απαραίτητη η ξήρανση του DES για τουλάχιστον 9-10 ώρες, με σκοπό να αφαιρεθεί οποιοδήποτε ίχνος υγρασίας μπορεί να εμφανιστεί στο εσωτερικό της δομής, λόγω της υγροσκοπικής συμπεριφοράς της ένωσης.

Όσον αφορά τη χρήση του $\text{ChCl}:\text{EG}(1:2)$ για τη το διαχωρισμό της αιθανόλης από το νερό, τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά. Με κάθε αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του DES από 0% σε 5%, από 5% σε 10% και από 10% σε 15%, παρατηρήθηκε αύξηση της σχετικής πτητικότητας, σε σημείο μάλιστα, όπου για περίπου 10% DES, θεωρείται, βάσει των αποτελεσμάτων δεδομένο ότι επιτυγχάνεται διάσπαση του αζεοτρόπου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Σημαντικό στοιχείο στην όλη διαδικασία είναι η εξαιρετικά χαμηλή τάση ατμών του DES που το οδηγεί αποκλειστικά στην υγρή φάση της ισορροπίας, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται περαιτέρω διεργασία για το διαχωρισμό της αιθανόλης που λαμβάνεται από την αέρια φάση και να έχει νόημα μόνο η επεξεργασία της υγρής φάσης για την ανακύκλωση του DES..

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκλήθηκε και από την εξέταση των δυαδικών μιγμάτων αιθανόλη- $\text{ChCl}(1:2)$ και νερό- $\text{ChCl}(1:2)$. Επειδή ήταν γνωστό ότι το DES έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία βρασμού, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην περίπτωση των δυαδικών μιγμάτων σε πίεση χαμηλότερη της ατμοσφαιρικής, δηλαδή σε 400mbar, για να μπορέσουν να πραγματοποιηθούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις DES και να εξεταστεί η συμπεριφορά σε όσο δυνατόν μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων μας επέτρεπε η συσκευή ισορροπίας ατμού-υγρού του εργαστηρίου. Όσο πλησιαζόταν η συγκέντρωση του DES σε μεγαλύτερες τιμές, η θερμοκρασία ισορροπίας αυξανόταν σχεδόν με εκθετικό ρυθμό και σε γραμμομοριακό κλάσμα DES 0.5 η θερμοκρασία έφτασε τους 115°C .

Μετά το πέρας των πειραματικών μετρήσεων, ακολούθησε μοντελοποίηση των δυαδικών και τριαδικών συστημάτων με τη χρήση των μοντέλων τοπικής σύστασης UNIQUAC και NRTL. Σε καθένα από τα δύο αυτά μοντέλα, εφαρμόστηκαν δύο τύποι εύρεσης των ενεργειακών δυαδικών παραμέτρων. Πρώτα, μέσω συσχέτισης των δυαδικών συστημάτων και εν συνεχεία μέσω συσχέτισης πειραματικών δεδομένων τριαδικού συστήματος

Στην πρώτη περίπτωση, όπως επισημάνθηκε, εξετάστηκε η δυνατότητα εύρεσης παραμέτρων μέσα από συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων των δυαδικών συστημάτων αιθανόλης-DES και νερό-DES. Η εκτίμηση του συντελεστή ενεργότητας και της θερμοκρασίας ισορροπίας τόσο για τη UNIQUAC, όσο και για την NRTL πραγματοποιείται με αρκετά μικρά σφάλματα (το μέσο ποσοστιαίο σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας δεν ξεπερνά το 1.2%). Παράλληλα, στην περίπτωση αυτή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς τριαδικού συστήματος είναι σε ένα βαθμό εντυπωσιακή με το μέσο σφάλμα υπολογισμού της σχετικής πτητικότητας να κυμαίνεται κοντά στο 5% και για τα δύο μοντέλα. Το σημείο όμως που φαίνεται να υστερούν οι παράμετροι αυτοί είναι η εκτίμηση της σχετικής πτητικότητας που ενώ για 5% και 10% συγκέντρωση DES είναι ικανοποιητική, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, το μεν μοντέλο UNIQUAC φαίνεται να υπερεκτιμά ελάχιστα την επίδραση της αύξησης του DES, το δε μοντέλο NRTL φαίνεται να την υπερεκτιμά για μικρότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης και να την υποεκτιμά όσο οδηγείται προς μεγαλύτερες. Επιπροσθέτως, πρέπει να σημειωθεί ότι καθώς μειώνεται η συγκέντρωση της αιθανόλης και τα δύο μοντέλα συγκλίνουν και δίνουν πολύ κοντινά αποτελέσματα, φαίνεται όμως να αυξάνεται το σφάλμα με τα πειραματικά σημεία.

Ανάμεσα και πάλι στα δύο μοντέλα, για την εκτίμηση των παραμέτρων από τα δυαδικά συστήματα, ίσως μπορεί να θεωρηθεί ότι το μοντέλο UNIQUAC περιγράφει ελαφρώς καλύτερα το τριαδικό σύστημα, καθώς το συνολικό μέσο σφάλμα στον υπολογισμό της σχετικής πτητικότητας είναι μικρότερο. Αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι αρκετά προφανές, αν ληφθούν όμως υπόψη ξεχωριστά τα αποτελέσματα για συγκέντρωση 15% DES, όπου το μοντέλο NRTL φαίνεται να συναντά αρκετά καλύτερα τα πειραματικά σημεία, αλλά και πάλι οι συνολικές διαφορές στα σφάλματα είναι ιδιαίτερα μικρές.

Στη δεύτερη περίπτωση, εξετάστηκε η δυνατότητα εκτίμησης παραμέτρων από το τριαδικό σύστημα αιθανόλη-νερό- $\text{ChCl:EG}(1:2)$ με γνωστή τη σύσταση. Τόσο με το μοντέλο NRTL, όσο και με τη UNIQUAC, η εφαρμογή των δυαδικών παραμέτρων που έχουν προέλθει από συσχέτιση των τριαδικών αποτελεσμάτων, δίνουν πολύ μικρά σφάλματα και περιγράφουν πολύ ικανοποιητικά το τριαδικό σύστημα με το μέσο σφάλμα στην εκτίμηση της σχετικής πτητικότητας να είναι μικρότερο από 3.1%. Η χρήση τους όμως στα αντίστοιχα δυαδικά, δείχνει το σφάλμα να αυξάνεται καθώς κινούμαστε προς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις DES με το μέσο ποσοστιαίο σφάλμα στον υπολογισμό της θερμοκρασίας ισορροπίας να φτάνει μέχρι και 2.4%. Δηλαδή, δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι εξίσου ικανοποιητικά τα αποτελέσματα στα δυαδικά μίγματα, μπορεί όμως να δώσει μια πολύ καλή πρώτη εικόνα για το πως θα κινηθεί μια καμπύλη ισορροπίας φάσεων ανάμεσα σε ένα από τα συστατικά αιθανόλης ή νερού και στο $\text{ChCl:EG}(1:2)$.

Κλείνοντας, στο κρίσιμο ερώτημα αν τελικά θα ήταν χρήσιμο κάποιος να προτιμήσει το συγκεκριμένο DES για τη διάσπαση του αζεοτρόπου αιθανόλης- νερού και για την παραγωγή αιθανόλης υψηλής καθαρότητας η απλή απάντηση είναι πως ναι. Το DES αυτό έχει τη δυνατότητα να διασπάσει επιτυχώς το αζεότροπο που εμφανίζει το σύστημα αυτό. Αν ληφθούν υπόψη όμως και άλλοι παράγοντες, τότε η απάντηση στο ερώτημα αυτό γίνεται σχετικά σύνθετη. Από θέμα απόδοσης το $\text{ChCl:EG}(1:2)$ είναι αρκετά αποδοτικό, παρόλα αυτά υπάρχουν διάφορα άλλα DES ή ακόμα και ιοντικά υγρά που με μικρότερη

συγκέντρωση επιτυγχάνουν τον διαχωρισμό. Όμως, το $\text{ChCl:EG}(1:2)$ έχει δύο πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα DES. Ενώ παρουσιάζει σχετικά υψηλό ιξώδες, είναι μικρότερο σε σχέση με τα περισσότερα άλλα DES, καθώς επίσης και τα συστατικά του υπάρχουν σε αφθονία στην αγορά.

Η ανάγκη που υπάρχει πλέον στη βιομηχανία για οικονομικότερες και φιλικότερες προς το περιβάλλον μεθόδους παραγωγής και διεργασίες, θέτει το DES $\text{ChCl:EG}(1:2)$ ως σημαντικό υποψήφιο για χρήση στη διάσπαση του αζεοτρόπου ανάμεσα στην αιθανόλη και το νερό μελλοντικά.

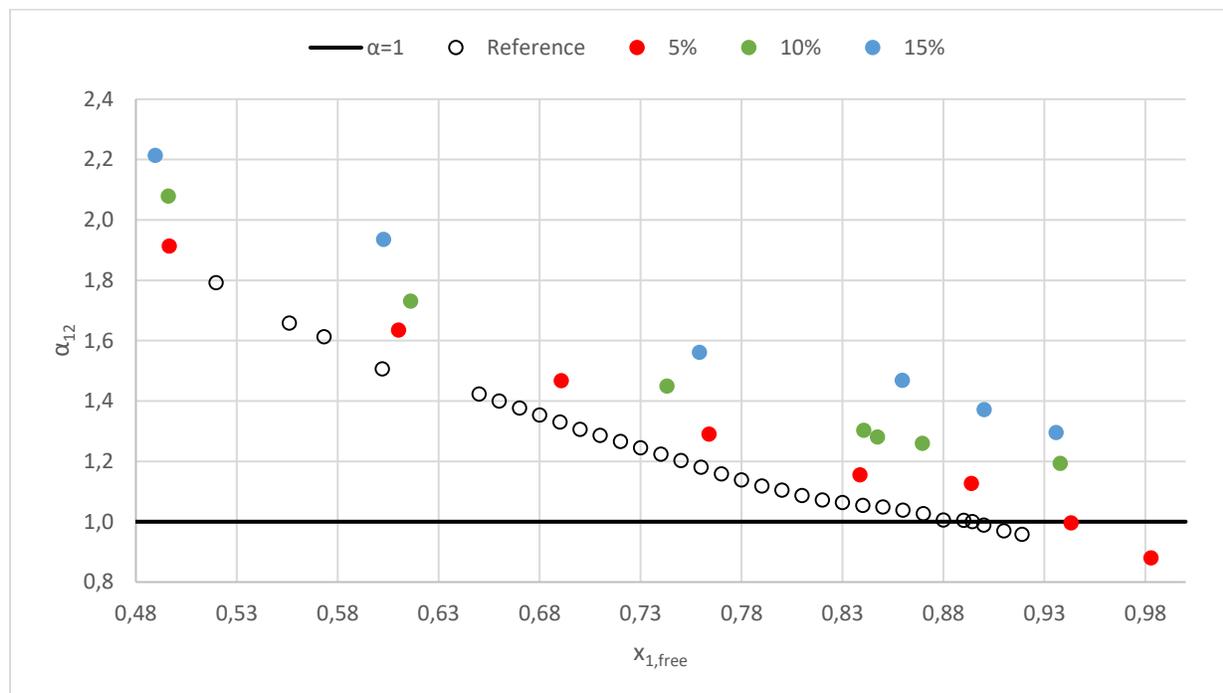
5.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Μέσα από την ενασχόληση με τη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, μέσα από όλες οι διεργασίες που εφαρμόστηκαν και μέσα από την εκτενή έρευνα που πραγματοποιήθηκε πάνω στο θέμα των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών επιτεύχθηκε να δοθούν απαντήσεις σε πολλά ζητήματα. Άφησε όμως και ορισμένα αναπάντητα ερωτήματα που αποτελούν αντικείμενο περαιτέρω μελέτης. Πιο συγκεκριμένα, επειδή ο τομέας των DES είναι σχετικά νέος, σε πολύ μεγάλο βαθμό η γνώση πάνω στις θερμοδυναμικές και φυσικοχημικές ιδιότητες τους είναι ακόμα περιορισμένη. Επιπλέον, τα DES είναι μια τεράστια κατηγορία από μόνα τους και υπάρχουν ενώσεις που ενδεχομένως ακόμα να μην έχουν συλληφθεί από τον ανθρώπινο νου, καθώς επίσης, είναι και δεδομένο πλέον ότι ένα DES μπορεί να έχει περισσότερα από ένα ευτηκτικά σημεία, γεγονός που αυξάνει ακόμα περισσότερο τα πιθανά DES που μπορούν να δημιουργηθούν. Δεν είναι καθόλου ασφαλές να πει κανείς ότι ένα DES παρουσιάζει τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες, πολύ απλά επειδή καθημερινά υπάρχει η πιθανότητα να βρεθεί ένα ακόμα καλύτερο. Τέλος, πολύ ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του διαλύτη.

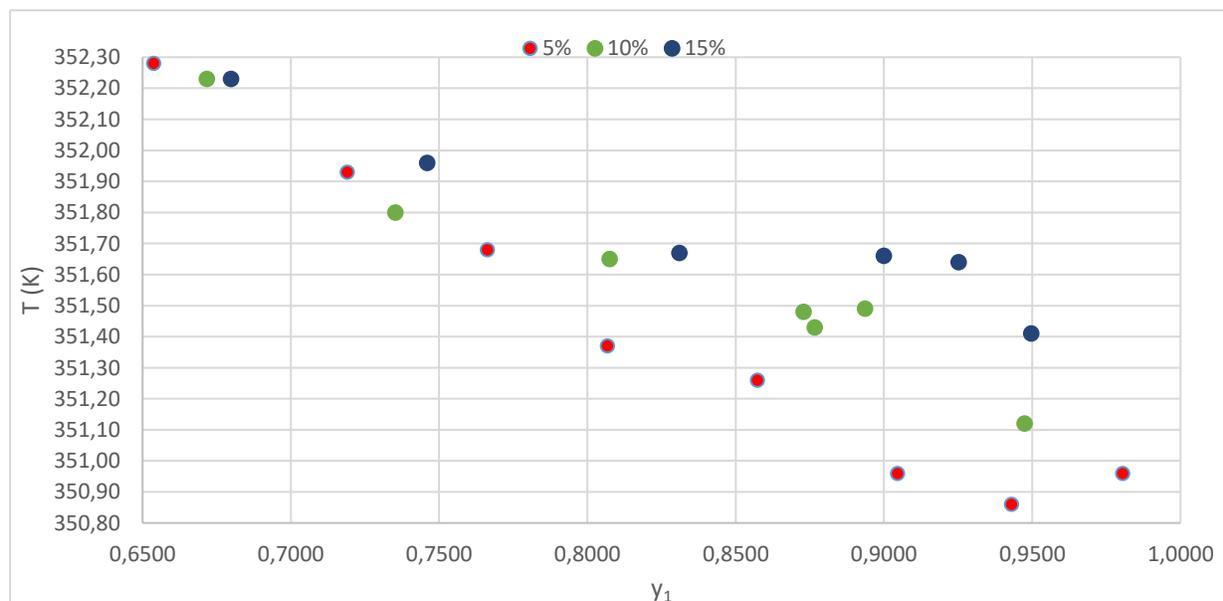
Από μια ρεαλιστική σκοπιά, στα πλαίσια μιας διπλωματικής εργασίας είναι δυνατό να επιλεγθούν και να απαντηθούν ένα μικρό μόνο κομμάτι των ερωτήσεων που αναπτύσσονται διαρκώς σε έναν οποιοδήποτε τομέα ή θέμα. Τα κριτήρια που θέτει και δίνει απαντήσεις ο καθένας σε μία έρευνα, δίνουν τη δυνατότητα και το βήμα σε ακόμα περισσότερους ερευνητές να ανακαλύψουν, να αναρωτηθούν και τελικά να απαντήσουν σε ερωτήματα και ιδέες που πιθανώς ακόμα να μην μπορούν να διατυπωθούν ή να μην έχουν ερευνηθεί.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Διαγράμματα επιλεγμένων σημείων μοντελοποίησης του τριαδικού μίγματος



Διάγραμμα 29. Σχετική πεητικότητα(α_{12}) ως προς το κλάσμα Αιθανόλης($x_{1 free}$) στις διάφορες συγκεντρώσεις DES (5%, 10%, 15%).



Διάγραμμα 30. Θερμοκρασία προς υγρό κλάσμα αιθανόλης στις διάφορες συγκεντρώσεις DES (5%, 10%, 15%).

ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

1. Πειραματικές μετρήσεις στα τριαδικά μίγματα αιθανόλη-νερό-ChCl:EG (1:2)

1.1 Αρχική περιεκτικότητα 5% ChCl:EG (1:2)

W _{2_liquid}	W _{2_liquid_} average	St.deviation	%RSD	W _{2_vapor}	W _{2_vapor_} average	St.deviation	%RSD	m _v	m _{v+s}	m _{v+DES}	W ₃
14.130%	14.138%	0.009%	0.060%	10.701%	10.745%	0.038%	0.353%	5.5945	5.8367	5.6048	4.253%
14.137%				10.763%							
14.147%				10.770%							
11.561%	11.538%	0.046%	0.396%	9.144%	9.157%	0.045%	0.491%	5.5947	6.5710	5.6393	4.568%
11.567%				9.120%							
11.485%				9.207%							
8.821%	8.882%	0.086%	0.963%	8.404%	8.397%	0.075%	0.896%	5.8463	6.5741	5.8786	4.438%
8.846%				8.468%							
8.980%				8.318%							
6.536%	6.592%	0.104%	1.582%	5.852%	5.893%	0.049%	0.831%	5.8512	6.5587	5.8801	4.085%
6.527%				5.879%							
6.712%				5.947%							
4.262%	4.227%	0.038%	0.906%	3.975%	3.960%	0.015%	0.368%	5.6138	6.3565	5.6493	4.780%
4.186%				3.946%							
4.232%				3.958%							
2.173%	2.168%	0.006%	0.282%	2.224%	2.213%	0.013%	0.577%	9.3348	10.2466	9.3773	4.661%
2.169%				2.199%							
2.161%				2.216%							
1.417%	1.420%	0.004%	0.247%	1.160%	1.100%	0.079%	7.147%	5.8814	6.7056	5.9222	4.950%
1.420%				1.011%							
1.424%				1.129%							
0.657%	0.649%	0.012%	1.854%	0.771%	0.771%			5.7600	6.3436	5.7862	4.489%
0.640%											
26.974%	26.907%	0.136%	0.504%	17.184%	17.158%	0.041%	0.236%	9.5132	10.6895	9.5745	5.211%
26.996%				17.178%							
26.751%				17.111%							
10.209%	10.234%	0.026%	0.249%	8.543%	8.565%	0.045%	0.521%	9.3567	10.9010	9.4357	5.116%
10.234%				8.616%							
10.260%				8.535%							
18.593%	18.634%	0.049%	0.263%	13.108%	13.072%	0.040%	0.306%	5.7955	6.6693	5.8376	4.818%
18.688%				13.029%							
18.620%				13.079%							
18.908%	18.897%	0.015%	0.078%	13.229%	13.257%	0.031%	0.233%	5.4936	6.1496	5.5295	5.473%
18.880%				13.251%							
18.902%				13.290%							
13.711%	13.707%	0.026%	0.188%	10.704%	10.657%	0.053%	0.494%	8.8688	10.3536	8.9478	5.321%
13.730%				10.600%							
13.679%				10.666%							
6.702%	6.672%	0.032%	0.474%	6.137%	6.112%	0.022%	0.354%	9.6445	10.1167	9.6665	4.659%
6.639%				6.099%							
6.675%				6.100%							
2.198%	2.206%	0.017%	0.775%	2.289%	2.310%	0.027%	1.179%	5.6762	6.1161	5.6946	4.183%
2.195%				2.301%							
2.226%				2.341%							

X ₁	X ₂	X ₃	X _{lfree}	Y ₁	Y ₂	α ₁₂	T _{vap}	T _{liq}	γ ₁	γ ₂	lnγ ₁	lnγ ₂
0.6886	0.3051	0.0063	0.693	0.7646	0.2354	1.44	78.92	78.17	1.085	1.687	0.081	0.523
0.7346	0.2584	0.0070	0.740	0.7951	0.2049	1.36	78.90	78.00	1.058	1.735	0.056	0.551
0.7868	0.2062	0.0070	0.792	0.8101	0.1899	1.12	78.78	77.90	1.011	2.024	0.011	0.705
0.8356	0.1577	0.0067	0.841	0.8620	0.1380	1.18	78.56	77.94	1.022	1.940	0.021	0.662
0.8865	0.1053	0.0081	0.894	0.9046	0.0954	1.13	77.81	77.43	1.040	2.067	0.039	0.726
0.9361	0.0557	0.0082	0.944	0.9453	0.0547	1.03	78.46	77.96	1.004	2.183	0.004	0.781
0.9542	0.0370	0.0088	0.963	0.9723	0.0277	1.36	78.45	77.93	1.014	1.661	0.013	0.508
0.9749	0.0171	0.0081	0.983	0.9805	0.0195	0.88	77.81	77.44	1.025	2.605	0.025	0.957
0.4933	0.5001	0.0066	0.4966	0.6537	0.3463	1.91	79.13	78.60	1.286	1.500	0.252	0.405
0.7577	0.2343	0.0080	0.7638	0.8067	0.1933	1.29	78.22	77.67	1.068	1.856	0.065	0.618
0.6122	0.3811	0.0067	0.6163	0.7223	0.2777	1.62	78.97	78.46	1.150	1.591	0.140	0.464
0.6055	0.3869	0.0077	0.6101	0.7190	0.2810	1.63	78.78	78.45	1.166	1.598	0.153	0.469
0.6923	0.2997	0.0079	0.6979	0.7663	0.2337	1.42	78.53	78.15	1.097	1.732	0.093	0.549
0.8262	0.1627	0.0111	0.8355	0.8573	0.1427	1.18	78.11	77.58	1.045	1.979	0.044	0.683
0.9363	0.0564	0.0073	0.9432	0.9430	0.0570	1.00	77.71	77.14	1.030	2.315	0.030	0.839

1.2 Αρχική περιεκτικότητα 10% ChCl:EG (1:2)

W _{2_liquid}	W _{2_liquid_aver}	St.deviation	%RSD	W _{2_vapor}	W _{2_vapor_aver}	St.deviation	%RSD	m _v	m _{v+s}	m _{v+DES}	W ₃
13.404%	13.196%	0.189%	1.432%	9.919%	9.909%	0.016%	0.163%	5.6128	6.688	5.7238	10.324%
13.149%											
13.035%											
10.728%	10.749%	0.023%	0.211%	8.473%	8.528%	0.068%	0.799%	9.6829	10.4464	9.7572	9.731%
10.773%											
10.745%											
8.385%	8.345%	0.035%	0.414%	6.834%	6.846%	0.030%	0.436%	9.3055	10.0118	9.3703	9.175%
8.329%											
8.322%											
6.240%	6.266%	0.024%	0.381%	5.346%	5.389%	0.038%	0.706%	5.6130	6.3116	5.6779	9.290%
6.287%											
6.271%											
6.091%	6.007%	0.079%	1.310%	5.270%	5.216%	0.048%	0.911%	6.0633	6.8862	6.1354	8.762%
5.995%											
5.935%											
2.282%	2.287%	0.020%	0.892%	2.144%	2.122%	0.020%	0.921%	9.507	10.5965	9.6087	9.335%
2.309%											
2.269%											
1.549%	1.545%	0.009%	0.564%	1.480%	1.497%	0.015%	1.005%	5.9232	6.1915	5.945	8.125%
1.535%											
1.551%											
25.403%	25.538%	0.139%	0.543%	15.721%	16.044%	0.405%	2.522%	8.8664	9.6446	8.9456	10.177%
25.531%											
25.680%											
4.917%	4.998%	0.100%	2.004%	4.494%	4.448%	0.044%	0.983%	5.5788	6.0040	5.6202	9.737%
4.967%											
5.110%											
1.716%	1.740%	0.021%	1.229%	1.684%	1.688%	0.009%	0.550%	9.6418	10.6175	9.7398	10.044%
1.747%											
1.757%											
17.628%	17.683%	0.050%	0.281%	12.328%	12.342%	0.025%	0.204%	5.5771	6.6025	5.6771	9.752%
17.695%											
17.725%											

X ₁	X ₂	X ₃	X _l free	Y ₁	Y ₂	a ₁₂	T _{vap}	T _{liq}	Y ₁	Y ₂	lnγ ₁	lnγ ₂
0.6827	0.3012	0.0161	0.694	0.7805	0.2195	1.57	78.67	78.57	1.127	1.609	0.120	0.476
0.7315	0.2529	0.0156	0.743	0.8075	0.1925	1.45	78.50	78.46	1.096	1.692	0.091	0.526
0.7824	0.2024	0.0152	0.794	0.8418	0.1582	1.38	78.23	78.21	1.079	1.755	0.076	0.563
0.8271	0.1570	0.0159	0.841	0.8729	0.1271	1.30	78.33	78.32	1.054	1.811	0.053	0.594
0.8346	0.15042	0.01499	0.847	0.8766	0.1234	1.28	78.28	78.37	1.051	1.838	0.050	0.608
0.9220	0.06101	0.01701	0.938	0.9475	0.0525	1.19	77.97	78.07	1.041	1.951	0.040	0.669
0.9439	0.04129	0.01483	0.958	0.9626	0.0374	1.13	78.42	78.49	1.015	2.017	0.015	0.702
0.4893	0.49713	0.01353	0.496	0.6717	0.3283	2.08	79.08	79.02	1.332	1.436	0.287	0.362
0.8548	0.12814	0.01705	0.870	0.8936	0.1064	1.26	78.34	78.36	1.044	1.855	0.043	0.618
0.9343	0.04713	0.01858	0.952	0.9579	0.0421	1.15	78.51	78.40	1.017	1.980	0.017	0.683
0.6073	0.37845	0.01426	0.616	0.7353	0.2647	1.73	78.65	78.59	1.195	1.547	0.178	0.436

1.3 Αρχική περιεκτικότητα 15% ChCl:EG (1:2)

W ₂ liquid	W ₂ liquid average	St.deviation	%RSD	W ₂ vapor	W ₂ vapor average	St.deviation	%RSD	m _v	m _{v+s}	m _{v+DES}	W ₃
12.512%	12.501%	0.013%	0.101%	9.194%	9.190%	0.023%	0.253%	5.4938	6.302	5.6101	14.390%
12.487%				9.165%							
12.503%				9.211%							
12.049%	12.060%	0.023%	0.187%	9.226%	9.252%	0.037%	0.399%	6.0623	6.2985	6.0941	13.463%
12.045%				9.294%							
12.086%				9.235%							
7.940%	8.003%	0.057%	0.714%	6.582%	6.598%	0.035%	0.534%	5.6144	6.3751	5.7294	15.118%
8.019%				6.638%							
8.051%				6.573%							
6.251%	6.260%	0.008%	0.124%	5.464%	5.452%	0.016%	0.291%	5.5781	6.0264	5.6506	16.172%
6.266%				5.434%							
6.262%				5.458%							
24.715%	24.866%	0.138%	0.555%	15.661%	15.551%	0.161%	1.036%	8.5338	9.4286	8.6602	14.126%
24.896%				15.626%							
24.986%				15.366%							
2.233%	2.236%	0.011%	0.484%	2.016%	2.028%	0.019%	0.912%	5.8577	6.2676	5.9166	14.369%
2.248%				2.018%							
2.227%				2.049%							
11.727%	11.708%	0.039%	0.334%	9.044%	9.047%	0.008%	0.084%	9.8174	10.5267	9.9255	15.240%
11.663%				9.042%							
11.734%				9.056%							
5.066%	5.051%	0.013%	0.262%	4.169%	4.166%	0.003%	0.072%	5.8385	6.6878	5.9725	15.778%
5.041%				4.166%							
5.046%				4.163%							
1.414%	1.430%	0.016%	1.120%	1.247%	1.234%	0.026%	2.086%	5.8171	6.476	5.9169	15.146%
1.446%				1.204%							
1.429%				1.250%							
9.371%	9.348%	0.020%	0.210%	7.339%	7.363%	0.046%	0.620%	5.5774	6.0724	5.6532	15.313%
9.338%				7.335%							
9.336%				7.416%							
4.027%	3.979%	0.047%	1.171%	3.784%	3.795%	0.029%	0.752%	6.1057	6.6582	6.1881	14.914%
3.934%				3.827%							
3.975%				3.773%							
17.357%	17.331%	0.023%	0.133%	11.725%	11.751%	0.041%	0.347%	6.1057	7.0455	6.2506	15.418%
17.321%				11.730%							
17.314%				11.798%							
3.495%	3.503%	0.012%	0.355%	3.080%	3.063%	0.024%	0.779%	5.7398	6.2463	5.8192	15.676%
3.517%				3.074%							
3.496%				3.036%							

X ₁	X ₂	X ₃	X _{ILfree}	Y ₁	Y ₂	a ₁₂	T _{vap}	T _{liq}	Y ₁	Y ₂	lnγ ₁	lnγ ₂
0.6795	0.29713	0.02336	0.696	0.7944	0.2056	1.69	78.42	78.78	1.148	1.543	0.138	0.434
0.6917	0.28644	0.02184	0.707	0.7932	0.2068	1.59	78.56	78.98	1.135	1.601	0.127	0.471
0.7689	0.20469	0.02641	0.790	0.8470	0.1530	1.47	78.27	78.78	1.070	1.676	0.068	0.516
0.8046	0.16606	0.02930	0.829	0.8712	0.1288	1.40	78.38	78.98	1.055	1.731	0.053	0.549
0.4801	0.50045	0.01942	0.490	0.6798	0.3202	2.21	79.08	79.44	1.441	1.391	0.365	0.330
0.9102	0.06241	0.02739	0.936	0.9497	0.0503	1.30	78.26	78.84	1.013	1.805	0.012	0.590
0.6914	0.28338	0.02520	0.709	0.7972	0.2028	1.61	78.42	78.89	1.130	1.596	0.122	0.467
0.8347	0.13619	0.02906	0.860	0.9000	0.1000	1.47	78.51	79.01	1.057	1.630	0.055	0.489
0.9298	0.04076	0.02949	0.958	0.9690	0.0310	1.37	78.49	79.11	1.020	1.686	0.020	0.522
0.7392	0.23456	0.02624	0.759	0.8311	0.1689	1.56	78.52	79.05	1.106	1.599	0.101	0.469
0.8639	0.10838	0.02775	0.889	0.9084	0.0916	1.24	78.19	78.79	1.017	1.900	0.016	0.642
0.5886	0.38788	0.02357	0.603	0.7460	0.2540	1.94	78.81	79.19	1.268	1.439	0.237	0.364
0.8736	0.09683	0.02960	0.900	0.9252	0.0748	1.37	78.49	79.06	1.037	1.715	0.036	0.539

2. Πειραματικές μετρήσεις στα δυαδικά μίγματα αιθανόλη-ChCl:EG(1:2) και νερό-ChCl:EG(1:2)
2.1 αιθανόλη-ChCl:EG(1:2)

T _{liquid} (°C)	T _{vapor} (°C)	m _{vial} (g)	m _{vial+sample} (g)	m _{vial+IL} (g)	w _i (IL)	w _i (IL-Real)	x _i (IL-experimental)	x _i (IL-theoretical)	x _i (Ethanol-theoretical)
59.3	59.35	5.8722	7.4472	6.3177	0.283	0.287	0.0645	0.0656	0.9344
		5.5564	6.753	5.9161	0.301		0.0699		
73.68	68.59	5.6145	6.9557	6.6977	0.808	0.710	0.4232	0.3000	0.7000
		5.4582	6.3939	6.2356	0.831		0.4618		
63.96	63.06	5.8707	7.2295	6.6198	0.551	0.539	0.1768	0.1696	0.8304
		5.5545	8.1744	7.1553	0.611		0.2154		
67.85	64.71	5.871	7.4212	6.9682	0.708	0.657	0.2974	0.2509	0.7491
		5.5384	6.7726	6.4414	0.732		0.3227		
60.71	60.32	5.6152	6.9726	6.1715	0.410	0.388	0.1082	0.0997	0.9003
		5.4796	7.5978	6.4470	0.457		0.1281		
58.53	58.69	5.871	7.1011	6.1199	0.202	0.213	0.0424	0.0452	0.9548
		5.5382	7.0788	5.9030	0.237		0.0514		
57.46	57.78	5.4444	7.6268	5.6934	0.114	0.104	0.0220	0.0199	0.9801
		5.5035	6.9285	5.6699	0.117		0.0226		
71.63	68.14	5.6234	6.3121	6.1219	0.724	0.710	0.3141	0.2996	0.7004
		5.5424	7.7013	7.2844	0.807		0.4220		

71.63	68.14	5.8616	6.581	6.3572	0.689	0.710	0.2790	0.2996	0.7004
		5.4949	7.3438	6.8483	0.732		0.3231		
85.42	77.71	5.5224	6.1667	5.9398	0.648	0.793	0.2433	0.4007	0.5993
		5.4735	6.2385	5.9173	0.580		0.1945		
85.42	77.71	5.8628	7.0848	6.9259	0.870	0.793	0.5390	0.4007	0.5993
		5.4957	8.6133	8.3248	0.907		0.6315		
74.76	69.39	9.8171	11.7571	11.4463	0.840	0.755	0.4781	0.3501	0.6499
		5.4778	6.1861	6.0669	0.832		0.4634		

2.2 νερό-ChCl:EG(1:2)

T _{liquid} (°C)	T _{vapor} (°C)	m _{vial} (g)	m _{vial+sample} (g)	m _{vial+IL} (g)	w _i (IL)	w _i (IL-Real)	x _i (IL-experimental)	x _i (IL-theoretical)	x _i (water-theoretical)
95.74	95.26	5.6238	6.7738	6.5144	0.774	0.743	0.1901	0.1647	0.8353
		5.477	7.9232	7.6149	0.874		0.3216		
81.76	81.28	5.6497	7.0105	6.3993	0.551	0.479	0.0773	0.0590	0.9410
		Karl-Fisher			0.496		0.0631		
115.42	108.67	5.4579	8.4324	8.3095	0.959	0.863	0.6133	0.3007	0.6993
		Karl-Fisher			0.906		0.3963		
		5.4812	6.0693	5.9283	0.760	0.863	0.1781	0.3007	0.6993
		Karl-Fisher			0.756		0.1751		
87.98	87.52	9.679	12.7751	12.3412	0.860	0.644	0.2955	0.1101	0.8899
		Karl-Fisher			0.675		0.1243		
75.58	75.42	9.337	13.6968	12.2728	0.673	0.225	0.1235	0.0194	0.9806
		5.4699	5.8818	5.5643	0.229		0.0199		
107.05	103.39	9.3467	12.2136	12.0748	0.952	0.826	0.5733	0.2446	0.7554
		Karl-Fisher			0.850		0.2786		
127.26	114.79	9.6776	11.5666	11.5358	0.984	0.908	0.8048	0.4028	0.5972
		Karl-Fisher			0.940		0.5154		
119.03	103.18	5.8818	6.9813	6.8723	0.901	0.887	0.3831	0.3496	0.6504
		5.6139	6.7395	6.6233	0.897		0.3725		
98.42	95.79	5.7608	6.8928	6.6396	0.776	0.749	0.1917	0.1694	0.8306
		5.8401	7.1885	6.9023	0.788		0.2023		

3. Πειραματικά σημεία αιθανόλης-νερού από βιβλιογραφικές παραμέτρους σε ατμοσφαιρική πίεση.

T_{exp}	x_{1exp}	x_{2exp}	y_{1exp}	y_{2exp}
368,65	0,0190	0,9810	0,1700	0,8300
367,45	0,0210	0,9790	0,1990	0,8010
365,05	0,0330	0,9670	0,2720	0,7280
363,15	0,0500	0,9500	0,3530	0,6470
362,15	0,0721	0,9279	0,3891	0,6109
360,45	0,0850	0,9150	0,4110	0,5890
359,85	0,0966	0,9034	0,4375	0,5625
359,25	0,1050	0,8950	0,4580	0,5420
358,45	0,1238	0,8762	0,4704	0,5296
358,35	0,1250	0,8750	0,4880	0,5120
357,85	0,1350	0,8650	0,4840	0,5160
357,25	0,1661	0,8339	0,5089	0,4911
355,85	0,2337	0,7663	0,5445	0,4555
355,45	0,2608	0,7392	0,5580	0,4420
354,95	0,3150	0,6850	0,5710	0,4290
354,75	0,3210	0,6790	0,5720	0,4280
354,65	0,3273	0,6727	0,5826	0,4174
353,85	0,3965	0,6035	0,6122	0,3878
353,75	0,4030	0,5970	0,6190	0,3810
353,35	0,4030	0,5970	0,6250	0,3750
352,95	0,5079	0,4921	0,6564	0,3436
352,85	0,5198	0,4802	0,6599	0,3401
352,65	0,5560	0,4440	0,6750	0,3250
352,45	0,5732	0,4268	0,6841	0,3159
352,35	0,6020	0,3980	0,6950	0,3050
352,25	0,6430	0,3570	0,7130	0,2870
351,56	0,6472	0,3528	0,7815	0,2185
352,30	0,6500	0,3500	0,7255	0,2745
352,25	0,6600	0,3400	0,7310	0,2690
352,20	0,6700	0,3300	0,7365	0,2635
351,89	0,6763	0,3237	0,7385	0,2615
352,15	0,6800	0,3200	0,7420	0,2580
351,75	0,6890	0,3110	0,7410	0,2590
352,10	0,6900	0,3100	0,7475	0,2525
352,04	0,7000	0,3000	0,7530	0,2470
352,01	0,7100	0,2900	0,7590	0,2410
351,95	0,7200	0,2800	0,7650	0,2350
351,91	0,7300	0,2700	0,7710	0,2290
351,86	0,7400	0,2600	0,7770	0,2230
351,81	0,7500	0,2500	0,7830	0,2170
351,75	0,7600	0,2400	0,7890	0,2110
351,72	0,7700	0,2300	0,7950	0,2050
351,68	0,7800	0,2200	0,8015	0,1985

351,65	0,7900	0,2100	0,8080	0,1920
351,62	0,8000	0,2000	0,8155	0,1845
351,45	0,8050	0,1950	0,8140	0,1860
351,59	0,8100	0,1900	0,8225	0,1775
351,55	0,8200	0,1800	0,8300	0,1700
351,52	0,8300	0,1700	0,8385	0,1615
351,49	0,8400	0,1600	0,8470	0,1530
351,46	0,8500	0,1500	0,8560	0,1440
351,43	0,8600	0,1400	0,8645	0,1355
351,39	0,8700	0,1300	0,8730	0,1270
351,36	0,8800	0,1200	0,8806	0,1194
351,33	0,8900	0,1100	0,8905	0,1095
351,30	0,8943	0,1057	0,8943	0,1057
351,35	0,9000	0,1000	0,8990	0,1010
351,40	0,9100	0,0900	0,9075	0,0925
351,45	0,9190	0,0810	0,9158	0,0842
351,45	0,9260	0,0740	0,9170	0,0830
351,35	0,9870	0,0130	0,9850	0,0150