

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

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

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ  
ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΟΞΙΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ**

Αθήνα, Φεβρουάριος 2019

Κλεισιώτη Ευαγγελία

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Αναπληρωτής Καθηγητής

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Με το πέρας της συγγραφής της θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή, κο Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση του θέματος, και για την καθοδήγησή του σε όλο το διάστημα εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ Βασιλική Λούλη και την υποψήφια διδάκτορα Ανθούλα Πλακιά για την πολύτιμη και συνεχή βοήθειά τους, τις συμβουλές, καθώς και για την ψυχολογική υποστήριξη καθ'όλη την διάρκεια της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθεια που μου προσέφεραν όποτε τη χρειάστηκα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη υποστήριξη.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT .....	6
Εισαγωγή .....	8
1. Θεωρητικό μέρος .....	9
1.1 Τεχνολογίες δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	9
1.1.1 Προσρόφηση .....	9
1.1.2 Δέσμευση με μεμβράνες.....	10
1.1.3 Απορρόφηση .....	10
1.2 Ιοντικά υγρά .....	14
1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες ιοντικών υγρών .....	15
1.2.2 Τα Ιοντικά υγρά στις τεχνολογίες δέσμευσης CO <sub>2</sub> .....	21
1.2.3 Άλλες εφαρμογές των ΙΥ .....	23
1.3 Θερμοδυναμικά μοντέλα .....	25
1.3.1 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson .....	25
1.3.2 Το μοντέλο UMR-PRU .....	26
2. Δημιουργία βάσης δεδομένων .....	28
2.1 Ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη .....	28
2.2 Βάση δεδομένων πυκνότητας ΙΥ .....	30
2.2.1 Αξιολόγηση βάσης δεδομένων πυκνότητας .....	31
2.3 Βάση δεδομένων διαλυτότητας CO <sub>2</sub> .....	33
2.3.1 Αξιολόγηση βάσης δεδομένων διαλυτότητας CO <sub>2</sub> .....	34
3. Υπολογισμοί .....	38
3.1 Κρίσιμες ιδιότητες των υπό μελέτη ιοντικών υγρών.....	38
3.1.1 Μέθοδοι προσδιορισμού κρίσιμων ιδιοτήτων της βιβλιογραφίας.....	38
3.1.2 Εύρεση νέων κρίσιμων ιδιοτήτων .....	44
3.2 Ανάλυση υπολογισμών για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του ΙΥ bmimPF6.....	46
3.2.1 Καθαρό bmimPF6 .....	46
3.2.2 Δυαδικό μίγμα bmimPF6 με διοξείδιο του άνθρακα .....	47
3.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υπολογισμού κρίσιμων ιδιοτήτων.....	49
3.3.1 Ιοντικά υγρά PF6.....	49
3.3.2 Ιοντικά υγρά BF4.....	51

3.3.3 Ιοντικά υγρά Tf2N .....	53
3.4 Δυαδικά μίγματα με CO <sub>2</sub> .....	55
3.4.1 Παράμετροι όγκου (R) και επιφάνειας (Q) .....	55
3.4.2 Ανάλυση υπολογισμών για τα Ιοντικά υγρά PF6.....	57
3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υπολογισμών για τα δυαδικά μίγματα με το CO <sub>2</sub> .....	68
3.5.1 Αποτελέσματα για την συσχέτιση παραμέτρων για τα ΙΥ με ανιόν το PF6 .....	68
3.5.2 Αποτελέσματα πρόρρησης πειραματικών δεδομένων για τα ΙΥ PF6.....	71
3.5.3 Αποτελέσματα για τη συσχέτιση για τα Ιοντικά Υγρά BF4.....	74
3.5.4 Αποτελέσματα πρόρρησης για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το BF4 .....	78
3.5.5 Αποτελέσματα για τη συσχέτιση για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N .....	79
3.5.6 Αποτελέσματα πρόρρησης για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N.....	83
3.6 Προσαρμογή με συνεισφορά ομάδων .....	86
3.6.1 Αποτελέσματα προσαρμογής (correlation).....	87
3.6.2 Αποτελέσματα πρόρρησης (prediction).....	91
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	93
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 .....	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 .....	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 .....	104
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4 .....	106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5 .....	108
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6 .....	110
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7 .....	111
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 8 .....	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9 .....	113

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) από ανθρωπογενείς δραστηριότητες είναι από τους κυριότερους λόγους της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η κύρια τεχνολογία δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από αέρια μίγματα αφορά τη χρήση αμινών, η οποία όμως παρουσιάζει μειονεκτήματα. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται η τοξικότητα των αμινών, η μεγάλη πτητικότητα τους και το ενεργειακά κοστοβόρο στάδιο αναγέννησής τους. Συνεπώς, υπάρχει η ανάγκη για εύρεση ενός νέου, οικονομικού και φιλικού προς το περιβάλλον διαλύτη.

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) είναι άλατα με σημεία τήξεως μικρότερα των  $100^\circ\text{C}$ . Αποτελούνται από μεγάλα, οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα και μπορούν να προκύψουν με διάφορους συνδυασμούς αυτών. Έτσι, καθίσταται δυνατός ο σχεδιασμός τους με τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες, μέσω επιλογής των κατάλληλων συνδυασμών ανιόντος-κατιόντος. Το πλεονέκτημα αυτό, σε συνδυασμό με τις σχεδόν μηδενικές τάσεις ατμών τους, τη χημική και θερμική σταθερότητά τους και το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, στο οποίο βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, τα καθιστά καλούς πιθανούς διαλύτες σε διεργασίες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, με προοπτική αντικατάστασης των συμβατικών. Επιπλέον, λόγω των αμελητέων απωλειών, μπορούν να χαρακτηριστούν ως «πράσινοι» διαλύτες, ενώ παρουσιάζουν και αξιόλογα ποσοστά ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης.

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση των συστημάτων ιοντικών υγρών με  $\text{CO}_2$  με σκοπό την ακριβή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων είναι αναγκαία για τον επιτυχή σχεδιασμό διεργασιών απορρόφησης. Η ίδια αποτελεί πρόκληση λόγω της πολυπλοκότητας των μορίων των ΙΥ και της έλλειψης πειραματικών δεδομένων των κρίσιμων ιδιοτήτων τους, καθώς τα ΙΥ αποσυντίθενται προσεγγίζοντας το κανονικό σημείο βρασμού τους. Επιπλέον πρόβλημα αποτελεί ο περιορισμένος αριθμός πειραματικών δεδομένων διαλυτότητας  $\text{CO}_2$ , τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποκλίνουν για διαφορετικούς ερευνητές. Τέλος, ο τεράστιος αριθμός των πιθανών συνδυασμών ανιόντων/κατιόντων για τη σύνθεση ΙΥ καθιστά αδύνατο τον πειραματικό προσδιορισμό της διαλυτότητας και αναγκαία την ανάπτυξη μοντέλων ικανών να περιγράψουν με επιτυχία την ισορροπία φάσεων τους.

Στόχος της παρούσας εργασίας αποτελεί η θερμοδυναμική μοντελοποίηση συστημάτων με διοξείδιο του άνθρακα και ιοντικά υγρά. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε η επέκταση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU, που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς, στην περιγραφή και πρόβλεψη διαλυτότητας  $\text{CO}_2$  σε 16 ιμιδαζολικά Ιοντικά Υγρά που συνδυάζουν διαφορετικά μήκη αλκαλικής αλυσίδας υποκαταστάτη του ιμιδαζολικού δακτυλίου με τα ανιόντα  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}$ . Το μοντέλο UMR-PRU, ουσιαστικά αποτελεί την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson συνδυασμένη με το μοντέλο υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας συνεισφοράς ομάδων UNIFAC μέσω των κανόνων ανάμιξης UMR.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική επισκόπηση των πειραματικών δεδομένων πυκνότητας ΙΥ και διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  σε ιοντικά υγρά και δημιουργήθηκε η αντίστοιχη βάση δεδομένων. Ακολούθησε υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων, με απαίτηση να περιγράψουν ικανοποιητικά τις ιδιότητες των καθαρών ΙΥ. Ο προσδιορισμός των νέων τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων έγινε με προσαρμογή τους σε πειραματικά δεδομένα πυκνότητας μέσω της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson με ικανοποιητικά μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα για όλα τα υπό μελέτη ΙΥ. Η πρόρρηση των τάσεων ατμών των νέων κρίσιμων ιδιοτήτων συγκρίθηκε με αυτή βιβλιογραφικών ως προς την τάξη μεγέθους, λόγω έλλειψης πειραματικών μετρήσεων τάσεων ατμών, καθώς μέχρι πρόσφατα αυτά θεωρούνταν μη πτητικά. Διαπιστώθηκε πως οι νέες κρίσιμες ιδιότητες προβλέπουν, ταυτόχρονα χαμηλότερες τάσεις ατμών για

τις περισσότερες περιπτώσεις με μικρότερο σφάλμα στον υπολογισμό της πυκνότητας σε σχέση με τις βιβλιογραφικές.

Η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού δυαδικών μιγμάτων με το CO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια με το μοντέλο UMR-PRU. Το μοντέλο UMR-PRU συμπεριλαμβάνει και τη δομή του μορίου στους υπολογισμούς του, μέσω της χρήσης των ομάδων της UNIFAC, αλλά αρχικά κάθε ΙΥ αντιμετωπίστηκε σαν μια ομάδα και έλαβε χώρα η προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου σε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του CO<sub>2</sub>. Κατά τη διαδικασία της μοντελοποίησης διαπιστώθηκε η μεγάλη επίδραση των παραμέτρων όγκου (R) και επιφάνειας (Q) του μοντέλου UNIFAC, κυρίως για τα συστήματα σε υψηλές πιέσεις, με συνέπεια τον επαναπροσδιορισμό τους, αρχικά για το συνολικό μόριο των ΙΥ, οδηγώντας σε ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόρρησης. Τα αποτελέσματα του μοντέλου UMR-PRU συγκρίθηκαν για τα περισσότερα συστήματα με αυτά της PR συνδυασμένης με του κανόνες ανάμειξης van der Waals ενός ρευστού και επιβεβαιώθηκε η αξιοπιστία του μοντέλου.

Στη συνέχεια, έγινε μια πρώτη προσπάθεια να διαχωριστούν τα μόρια των ΙΥ με ανιόν το PF6 σε ομάδες σύμφωνα με τη UNIFAC, θεωρώντας σαν μία ομάδα το ιμιδαζόλιο και σαν μία δεύτερη το ανιόν PF6. Κατά αυτό τον τρόπο, με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στα ΙΥ με PF6 προσδιορίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων και οι παράμετροι R και Q για τις ομάδες του ιμιδαζολίου και του ανιόντος. Τα αποτελέσματα της συσχέτισης για υψηλές πιέσεις ήταν ικανοποιητικά, ενώ για μέσες πιέσεις σε εύρος 7-35 bar η προσαρμογή οδήγησε σε μεγαλύτερα σφάλματα.

## ABSTRACT

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions from human activities constitute one of the major causes of global warming. Particularly, the main technology around CO<sub>2</sub> capture, concerning the usage of amines, which in turn present several disadvantages as solvents in absorption processes. Examples of these disadvantages are their toxicity, high volatility and a grand energy requirement during the regeneration step of the process. By this being the case, there is a need to find a new, economic and environmentally friendly solvent.

Ionic liquids (ILs) are salts with melting points lower than 100 °C. They are consisting of big, organic cations and organic or inorganic anions and can emerge by various combinations of them. Thus, it is possible to design them with the desired properties for each application, by selecting the appropriate anion-cation combinations (tenability). This advantage, in combination with their really low vapor pressures, their chemical and thermal stability and the wide range temperatures in which they are in a liquid state, makes them good potential solvents for carbon dioxide absorption processes, with the prospect of replacing the conventional ones. In addition, due to the negligible losses they can be characterized as «green» solvents.

The thermodynamic modeling of systems of ILs with CO<sub>2</sub> focused on the accurate description of phase equilibrium, is essential for the successful design of absorption processes. It also constitutes a challenge due to the complexity of the molecules, the relatively high asymmetry of the systems and the lack of experimental data on the critical properties of ILs. An additional problem is the limited number of experimental CO<sub>2</sub> solubility data, which in many cases diverge for several researchers. Finally, the huge number of possible anion-cation combinations is another factor that makes thermodynamic modeling of these systems necessary.

This work focuses on the thermodynamic modeling of systems with carbon dioxide, which are widely studied in the Ionic Liquid literature. Specifically, the extension of the thermodynamic model URM-PRU, which was developed in the Laboratory of Thermodynamics and Transport Phenomena, was carried out in the description and prediction of CO<sub>2</sub> solubility in 16 imidazole based ionic liquids that combine different alkyl-chain substituent lengths of the imidazole ring with the anions PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, Tf<sub>2</sub>N. The URM-PRU model combines the Peng-Robinson equation of state with the UNIFAC activity coefficient model for the calculation of the Universal Mixing Rules (UMR).

Initially, it was necessary to determine the critical properties of each IL, which satisfactorily describe the properties of pure ILs, but also their mixtures with CO<sub>2</sub>. For this purpose, a literature review on experimental IL density data and CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids was performed and a database was created. In order to determine the new values of the critical properties, they were adjusted to experimental density data through the Peng-Robinson EoS, with satisfactory mean absolute errors for all the studied ILs. The prediction of the vapor pressure of the new critical properties was compared with the one predicted from literature values, in terms of size class, due to a lack of experimental measurements and it was found that the new critical properties predict lower vapor pressures for most cases and at the same time lower errors in the density calculation.

Moving on, the description of the vapor-liquid phase equilibrium was performed with the URM-PRU model. By this being the case, correlation of the adjustable parameters to experimental data of CO<sub>2</sub> solubilities was performed. During the modelling process a large effect of the R and Q parameters, mainly

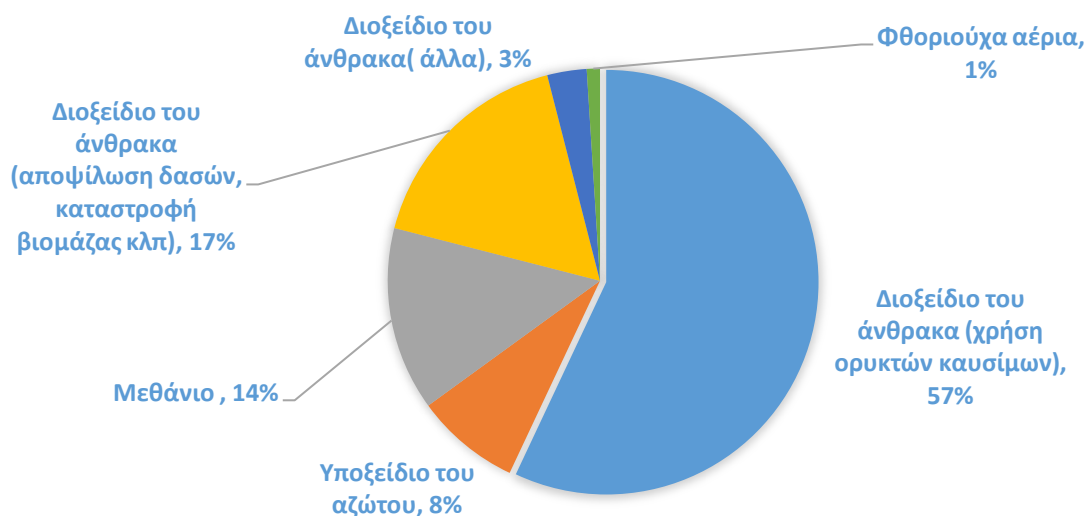
for systems at high pressures, resulting in their redefinition, for the total molecules of ILs. The new R, Q values led to even better results.

The UMR-PRU model includes the structure of the molecule in its calculations, through the usage of Unifac groups. Therefore, for 4 binary carbon dioxide systems and ILs with a PF6 anion a correlation was made to the experimental CO<sub>2</sub> solubility data by separating the ILs molecules in Unifac groups. The interaction parameters within Unifac groups as well as the R and Q values of the imidazolium and the PF6 were redefined. The results were satisfactory for high pressures, while for a pressure range between 7-35 bar the absolute mean errors in pressure were unsatisfactory.



## Εισαγωγή

Η καύση των ορυκτών καυσίμων συντελεί σε μεγάλο βαθμό στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Επιπλέον, παρά την παγκόσμια τάση για «πράσινες» τεχνολογίες, η παραγωγή ενέργειας στηρίζεται κυρίως στα ορυκτά καύσιμα, όπως κάρβουνο, πετρέλαιο και φυσικό αέριο, καλύπτοντας γύρω στο 85% των παγκοσμίων ενεργειακών αναγκών. Το φαινόμενο αυτό αναμένεται να συνεχιστεί και στο μέλλον, λόγω της αύξησης των ενεργειακών αναγκών και ως αποτέλεσμα του χαμηλού κόστους των ορυκτών καυσίμων, της διαθεσιμότητάς τους και της ήδη υπάρχουσας αξιόπιστης τεχνολογίας για παραγωγή ενέργειας από αυτά [3]. Στο Διάγραμμα 1.1 παρουσιάζονται οι εκπομπές CO<sub>2</sub> ως ποσοστό των αερίων που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και οι πηγές προέλευσής τους.



Διάγραμμα 1.1: Παγκόσμιες εκλύσεις αερίων φαινομένου του θερμοκηπίου ανά ρύπο [2]

Ενώ η μετακίνηση προς «πράσινα», βιώσιμα καύσιμα αποτελεί παγκόσμια τάση, χρειάζεται χρόνος για την ολική μετάβαση σε αυτά, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της παγκόσμια ζήτησης για φυσικό αέριο, ως φιλικότερο και αποτελεσματικότερο ορυκτό καύσιμο. Το φυσικό αέριο θεωρείται το πιο φιλικό για το περιβάλλον ορυκτό καύσιμο, γιατί η καύση του οδηγεί σε χαμηλότερη έκλυση CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, και N<sub>2</sub>O σε σχέση με άλλα ορυκτά καύσιμα. Στον Πίνακα 1.1 φαίνονται τα κιλά αέριων ρύπων ανά δις kJ ενέργειας για ορυκτά καύσιμα.

Πίνακας 1.1: Κιλά αέριων ρύπων ανά δις kJ ενέργειας ορυκτών καυσίμων [2]

Ρύπος	Φυσικό αέριο	Πετρέλαιο	Κάρβουνο
Διοξείδιο του άνθρακα	53070	74389	94347
Μονοξείδιο του άνθρακα	18	15	94
NO <sub>x</sub>	41	203	207
SO <sub>x</sub>	0.27	504	1175
Σωματίδια	3	38	1245
Φορμαλδεΐδη	0.34	0.100	0.100
Υδράργυρος	0.00	0.003	0.007

Το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο, αλλά περιέχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις βαρύτερους υδρογονάνθρακες, καθώς και αέρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο (όξινα αέρια). Οι ενώσεις αυτές που υπάρχουν στο ρεύμα του φυσικού αερίου και η παρουσία των οποίων έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον, και στην υγεία και την ασφάλεια των καταναλωτών είναι αναγκαίο να απομακρυνθούν, με τις προδιαγραφές τους να είναι κάτω από 2mol%, το υδρόθειο κάτω από 4ppm [107]. Βέβαια, η δέσμευση των όξινων αερίων από το φυσικό αέριο είναι σημαντική όχι μόνο για περιβαλλοντικούς λόγους, αλλά και λόγω προβλημάτων που σχετίζονται με την επεξεργασία του, και με την υποβάθμιση του προϊόντος (χαμηλότερη θερμογόνος δύναμη). Παραδείγματος χάριν, το CO<sub>2</sub> παρουσία νερού, μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση του εξοπλισμού. Οι διεργασίες απομάκρυνσης των όξινων αερίων (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) από το φυσικό αέριο ονομάζονται διεργασίες γλύκανσης και πραγματοποιούνται για την απομάκρυνση όξινων, μολυσματικών ουσιών. Οι πιο διαδεδομένες από αυτές είναι η απορρόφηση, προσρόφηση, και η χρήση μεμβρανών. [3]

Για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από τα εκλυόμενα καυσαέρια της καύσης ορυκτών καυσίμων έχουν προταθεί διάφορες τεχνολογίες, εκ των οποίων η πιο διαδεδομένη είναι η μετά-την-καύση δέσμευση (post combustion capture), η οποία συνήθως γίνεται με υδατικά διαλύματα αμινών. Τέτοιοι χημικοί διαλύτες απορροφούν εύκολα μέχρι και μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub>, λόγω της χημικής αντίδρασής τους με αυτό, η οποία όμως οδηγεί σε μεγάλο ενεργειακό κόστος για την διεργασία της αναγέννησης του διαλύτη. Τα ιοντικά υγρά αποτελούν πιθανούς διαλύτες με προοπτική αντικατάστασης των συμβατικών σε διεργασίες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως των αμελητέων τάσεων ατμών τους και του μεγάλου εύρους θερμοκρασίας στο οποίο βρίσκονται σε υγρή κατάσταση.

## 1. Θεωρητικό μέρος

### 1.1 Τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα από ένα μίγμα αερίων μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Σημαντικότεροι από αυτούς είναι η φυσική και χημική απορρόφηση, η εκλεκτική προσρόφηση από στερεά και η δέσμευση με μεμβράνες, εκ των οποίων πιο διαδεδομένη είναι η απορρόφηση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι δέσμευσης του CO<sub>2</sub>.

#### 1.1.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση αποτελεί μια φυσική διεργασία κατά την οποία ένα αέριο εγκλωβίζεται σε μια στερεή επιφάνεια. Ανάλογα με τη φύση και το σθένος των δυνάμεων που ασκούνται στην επιφάνεια, οι διεργασίες χωρίζονται σε αυτές της φυσικής προσρόφησης και της χημορρόφησης.

Κατά την χημορρόφηση σχηματίζεται χημικός δεσμός μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας και η διαδικασία είναι συνήθως μη αναστρέψιμη, γεγονός που την καθιστά ακατάλληλη για αρκετές εφαρμογές. Η διεργασία χρησιμοποιείται για την αφαίρεση αερίων σε ίχνη.

Η φυσική προσρόφηση είναι πιο διαδεδομένη και οι δυνάμεις που συμμετέχουν σε αυτή πιο ασθενείς (van der Waals, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις). Η θερμοκρασία της φυσικής προσρόφησης είναι χαμηλότερη της χημικής, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολη η αναγέννηση του μέσου προσρόφησης.

Ο ενεργός άνθρακας, η αλουμίνα, τα μεταλλικά οξείδια και οι ζεόλιθοι εφαρμόζονται συνήθως για την δέσμευση CO<sub>2</sub>. Τα κύρια πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι η απλότητα της λειτουργίας και η αντοχή στην μηχανική φθορά. [1]

### 1.1.2 Δέσμευση με μεμβράνες

Ο διαχωρισμός αερίων με μεμβράνες είναι μία σχετικά σύγχρονη τεχνολογία και βασίζεται στην επιλεκτική μεταφορά αερίων μέσω λεπτών μεμβρανών. Η διαπερατότητα των μεμβρανών σε κάποιο αέριο εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τους, τη φύση των συστατικών και την αλληλεπίδραση μεταξύ τους.

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για τους διαχωρισμούς πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή εκλεκτικότητα και διαπερατότητα. Η χαμηλή εκλεκτικότητα οδηγεί σε απώλειες υδρογονανθρακών, ενώ όσο υψηλότερη είναι η διαπερατότητα τόσο μικρότερη ποσότητα μεμβράνης απαιτείται για τον διαχωρισμό με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους της διεργασίας. Παρόλο που η συγκεκριμένη τεχνολογία δεν έχει ακόμα ευρεία εφαρμογή, υπάρχει τάση ανάπτυξης. [1]

### 1.1.3 Απορρόφηση

Οι διεργασίες απορρόφησης αποτελούν περίπου το 70% των διεργασιών που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του φυσικού αερίου [4]. Κατά την διεργασία της απορρόφησης ένα συστατικό μιας αέριας φάσης έρχεται σε επαφή με ένα υγρό, στο οποίο είναι διαλυτό. Πραγματοποιείται συνήθως σε στήλη κατ' αντιροή μέσω της οποίας το υγρό κατέρχεται και το αέριο ανέρχεται. Για την ανάκτηση του διαλύτη χρειάζεται να πραγματοποιηθεί η αντίστροφη διαδικασία και να απομακρυνθεί το απορροφημένο αέριο από τον διαλύτη.

Κριτήρια επιλογής του κατάλληλου διαλύτη για μια διεργασία απορρόφησης αποτελούν η υψηλή διαλυτότητα του αερίου στον διαλύτη, η υψηλή εκλεκτικότητα του, οι μικρές επιπτώσεις στο περιβάλλον από την χρήση του, η υψηλή χημική του σταθερότητα, το χαμηλό του κόστος, η διαθεσιμότητά του, και επιπλέον να είναι μη-διαβρωτικός, χαμηλού ιξώδους, μη εύφλεκτος και με χαμηλό σημείο τήξης.

Με βάση τη φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ διαλύτη και αερίου, η απορρόφηση χωρίζεται σε φυσική και χημική. Οι θεμελιώδεις αρχές για τη φυσική απορρόφηση είναι η διαλυτότητα και η μεταφορά μάζας, ενώ για τη χημική αυτές της χημικής ισορροπίας και της κινητικής της αντίδρασης.

Κατά τη φυσική απορρόφηση το προς δέσμευση αέριο είναι πιο διαλυτό στον διαλύτη σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά της αέριας ροής, αλλά δεν αντιδρά χημικά με αυτόν. Αντίθετα, στην χημική απορρόφηση το αέριο αντιδρά με τον διαλύτη ή με ένα συστατικό αυτού. Όταν ο διαλύτης κορεστεί στο αέριο πραγματοποιείται το στάδιο της αναγέννησης του με μείωση της πίεσης για τη φυσική απορρόφηση και με επιβολή χημικής ή θερμοκρασιακής βαθμίδας για την μέθοδο της χημικής απορρόφησης.

Γενικά, για περιπτώσεις που η απομάκρυνση διοξειδίου είναι αναγκαία μόνο σε μεγάλες ποσότητες ή όταν είναι αναγκαία η μερική δέσμευσή του, προτιμώνται οι φυσικοί διαλύτες για οικονομικούς λόγους. [1]

#### 1.1.3.1 Φυσική απορρόφηση

Για την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από το φυσικό αέριο στη διεργασία της φυσικής απορρόφησης κύριο ρόλο παίζει η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στον διαλύτη. Η ίδια εξαρτάται από τη μερική πίεση του διοξειδίου και τη θερμοκρασία της ροής εισόδου. Αύξηση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> και μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας και για αυτό συνήθως, η φυσική απορρόφηση εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που η αέρια ροή εισόδου έχει μεγάλη μερική πίεση CO<sub>2</sub> και χαμηλή θερμοκρασία. [2]

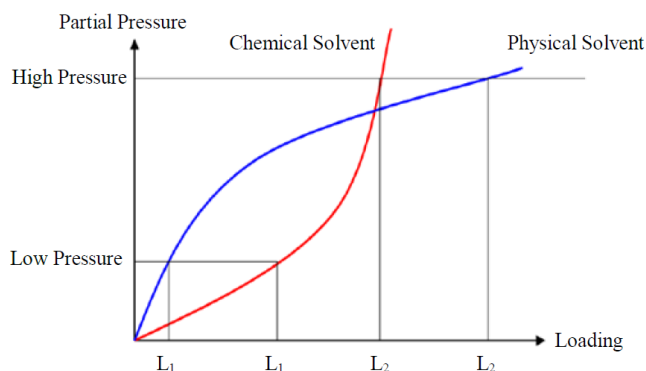
Ένα κύριο πλεονεκτήμα της χρήσης φυσικών μέσων απορρόφησης είναι, σε αντίθεση με τους χημικούς διαλύτες, το απλό στάδιο της αναγέννησης του διαλύτη, το οποίο πραγματοποιείται με απλή μείωση της πίεσης ή της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία μικρότερη ποσότητα ενέργειας.

Παρόλα αυτά, τα φυσικά μέσα απορρόφησης παρουσιάζουν και μειονεκτήματα. Ανεπιθύμητες απώλειες σε υδρογονάνθρακες είναι πιθανές λόγω υψηλής συγγένειας με το απορροφητικό μέσο, ενώ όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος είναι κατάλληλη για απομάκρυνση διοξειδίου του άνθρακα μόνο σε ρεύματα με μεγάλη μερική πίεση CO<sub>2</sub>. [1]

Η γλύκανση του φυσικού αερίου με φυσικούς διαλύτες αποτελεί μια καθιερωμένη τεχνική που αξιοποιεί συνήθως αιθέρες γλυκόλης. Ένας διαλύτης που χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες είναι το Selexol (διμεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης) για την απομάκρυνση όξινων αερίων από το φυσικό αέριο, ο οποίος είναι αποτελεσματικός για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S σε μεγάλες συγκεντρώσεις. [2], [5]

### 1.1.3.1 Χημική απορρόφηση

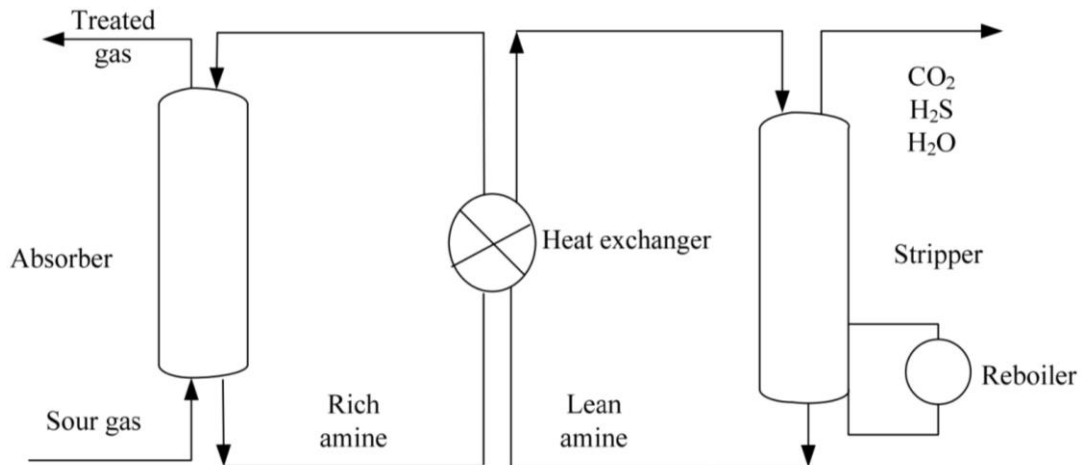
Η μέθοδος χημικής απορρόφησης είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες χρησιμοποιούμενες εμπορικές μεθόδους για τη δέσμευση CO<sub>2</sub>, της απλότητας της διεργασίας. Γενικά, οι χημικοί διαλύτες έχουν την ικανότητα να εγκλωβίζουν το διοξείδιο του άνθρακα από αέρια ρεύματα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε CO<sub>2</sub>, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασής τους με αυτό. Στο Διάγραμμα 1.2 συγκρίνεται ο λόγος ανθράκωσης και κατ' επέκταση η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub>, σε χημικούς και φυσικούς διαλύτες. Φαίνεται η αποτελεσματικότητα των χημικών διαλυτών σε χαμηλές πιέσεις και αυτή των φυσικών σε υψηλότερες. Ως λόγος ανθράκωσης ορίζεται ο λόγος των mol του ροφημένου CO<sub>2</sub> προς τα mol του ΙΥ.



Διάγραμμα 1.2: Σύγκριση λόγου ανθράκωσης (Loading) CO<sub>2</sub> χημικών και φυσικών διαλυτών [2]

Για τη χημική απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιούνται κυρίως υδατικά διαλύματα αλκοαμινών, τα οποία είναι παράγωγα αμμωνίας, όπου ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από ομάδες αλκυλίου. Τρεις από τις πιο κοινές αμίνες που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη διεργασία είναι η μονοαιθανολαμίνη (MEA), η μεθυλοδιαιθανολαμίνη (MDEA) και η διαιθανολαμίνη (DEA).

Στην Εικόνα 1.1 φαίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής μιας τυπικής διεργασίας απορρόφησης με χρήση αμινών.



Εικόνα 1.1 : Διάγραμμα διεργασίας γλύκανσης φυσικού αερίου με χρήση αμινών [1]

Το όξινο αέριο εισάγεται στην στήλη απορρόφησης από κάτω σε υψηλή πίεση και έρχεται σε επαφή με το διάλυμα αμίνης, το οποίο εισέρχεται από την κορυφή της στήλης. Το πλούσιο σε όξινο αέριο διάλυμα αμίνης οδηγείται σε εναλλάκτη θερμότητας για αύξηση της θερμοκρασίας του και έπειτα στον απογυμνωτή (stripper) για να έρθει σε άμεση επαφή με ατμό υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης. Έτσι, ο ατμός απομακρύνει τα όξινα αέρια από τον διαλύτη, ο οποίος μετά την ψύξη του στον εναλλάκτη θερμότητας επανοδηγείται στην στήλη απορρόφησης για δέσμευση των όξινων αερίων.

Εκτός από την υψηλή αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης διοξειδίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σε διάφορες συνθήκες, η απορρόφηση με αμίνες πλεονεκτεί λόγω των αμελητέων απωλειών υδρογονανθρακών και του χαμηλού κόστους του διαλύτη.

Παρόλα αυτά, η διάβρωση του εξοπλισμού, η χαμηλή θερμική σταθερότητα του διαλύτη, η εξάτμιση του, που οδηγεί σε απώλειες αμίνης και η υψηλή ποσότητα ενέργειας που είναι αναγκαία για την αναγέννηση του διαλύτη λόγω της αντίδρασης μεταξύ των αμινών και του διοξειδίου του άνθρακα (ενδόθερμη αντίδραση στο στάδιο της αναγέννησης), καθιστούν τα υδατικά διαλύματα αμίνης μη ιδανικούς διαλύτες για εφαρμογές απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, η διεργασία της αναγέννησης του διαλύτη προκαλεί υποβάθμιση της αμίνης, περιορίζοντας τη δέσμευση του CO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα την ανάγκη για συχνή αντικατάστασή της. Τέλος, η υψηλή τάση ατμών των αμινών οδηγεί στην εκπομπή αέριων αμινών, οι οποίες είναι ασταθής δίνοντας τη δυνατότητα σχηματισμού επικίνδυνων τοξινών, όπως νιτροζαμινών, νιτραμινών και αμιδίων. [6]

Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται οι τυπικές συνθήκες των διεργασιών της δέσμευσης CO<sub>2</sub> μετά την καύση και της γλύκανσης.

Πίνακας 1.2: Σύνθεση αέριας ροής και τυπικές συνθήκες διεργασιών δέσμευσης CO<sub>2</sub> μετά την καύση ορυκτών καυσίμων και γλύκανσης φυσικού αερίου [6]

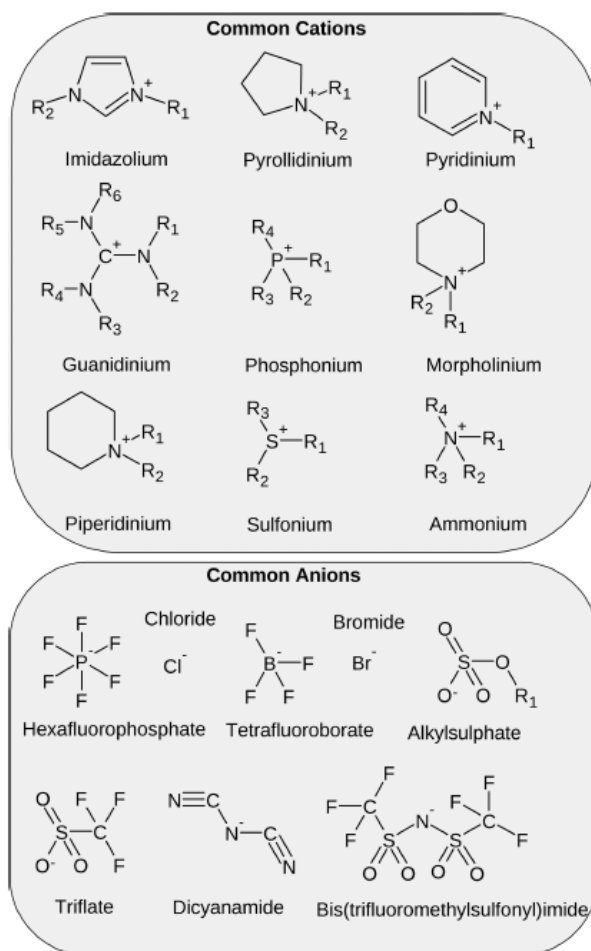
	Δέσμευση μετά την καύση	Γλύκανση
	<b>Σύνθεση αέριας ροής (σε mole)</b>	
CO <sub>2</sub>	10-15%	0.1-8%
H <sub>2</sub> O	5-10%	
H <sub>2</sub>		
O <sub>2</sub>	3-4%	
CO	20ppm	
N <sub>2</sub>	70-75%	0-0.2%
NO <sub>x</sub>	<800ppm	
SO <sub>x</sub>	<500ppm	
H <sub>2</sub> S		0-15%
CH <sub>4</sub>		70-95%
C <sub>2</sub> +		0-15%
	<b>Συνθήκες</b>	
Θερμοκρασία (°C)	40-74	30-40
Πίεση (bar)	1	5-120

## 1.2 Ιοντικά υγρά

Μία εναλλακτική τεχνολογία με μεγάλες προοπτικές στο πεδίο της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα είναι αυτή των ιοντικών υγρών (ΙΥ).

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα με σημεία τήξεως μικρότερα των 100 °C. Αποτελούνται από μεγάλα, οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα και μπορούν να προκύψουν με διάφορους συνδυασμούς αυτών. Η δυνατότητα αυτή αποτελεί από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματά τους, αφού τους επιτρέπει τον σχεδιασμό τους με τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες, μέσω επιλογής των καταλλήλων συνδυασμών ανιόντος-κατιόντος (tunability). [7]

Τυπικά παραδείγματα ανιόντων και κατιόντων που συνθέτουν ιοντικά υγρά φαίνονται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: Παραδείγματα συνήθων ανιόντων και κατιόντων που συνθέτουν ιοντικά υγρά [3]

Αρχικά, τα ΙΥ προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για χρήση τους ως διαλύτες κυρίως λόγω του χαμηλού σημείου τήξης τους και της υγρής κατάστασής τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ακόμη ένα χαρακτηριστικό που προκάλεσε το ενδιαφέρον των ερευνητών, ενώ στη συνέχεια αμφισβητήθηκε, αποτελεί ο «πράσινος» χαρακτήρας τους.

Σημαντικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, εκτός του χαμηλού σημείου τήξης τους, αποτελούν η αμελητέα πτητικότητα, η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και η υψηλή ικανότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό τα καθιστά καλούς πιθανούς διαλύτες σε διεργασίες δέσμευσης CO<sub>2</sub>.

Τα πιο ευρέως μελετημένα ιοντικά υγρά, και κατά συνέπεια αυτά για τα οποία υπάρχουν περισσότερα δεδομένα για τις ιδιότητές τους είναι αυτά με βάση κατιόντος το ιμιδαζόλιο. Πιο κοινά από αυτά είναι τα bmim[BF<sub>4</sub>] και bmim[PF<sub>6</sub>], επειδή υπήρξαν από τα πρώτα διαθέσιμα στην αγορά. [7]

### 1.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες ιοντικών υγρών

Αξίζει να σημειωθεί πως ιδιαίτερη επίδραση σε πολλές από τις ιδιότητές των ΙΥ, όπως η πυκνότητα και το ιξώδες, έχει η καθαρότητά τους και ιδιαίτερα η πρόσμιξή τους με το νερό. Για αυτό το λόγο έχει δοθεί έμφαση σε μεθόδους σύνθεσης που να αποφεύγουν εξ' αρχής την πιθανότητα προσμίξεων. [7] Επιπλέον, οι ιδιότητές τους μπορούν να ποικίλλουν με μικρές αλλαγές στη δομή των ιόντων μέσω της επιλογής ανιόντος, κατιόντος ή του καταλλήλου μεγέθους αλκυλικής αλυσίδας του υποκαταστάτη στο κατιόν. [2]

#### 1.2.1.1 Σημείο τήξης

Το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι χαμηλότερο των 100 °C, γεγονός που όπως προαναφέρθηκε έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Είναι επίσης χαμηλότερο από αυτό των συνήθων αλάτων, καθώς τα ιόντα στα ΙΥ δεν εμφανίζουν ιδανική διάταξη στο χώρο, με συνέπεια να μειώνεται η ενέργεια του πλέγματος. Ενδεικτικά αναφέρεται πως το σημείο τήξης του NaCl είναι 803°C, ενώ των ΙΥ pmimCl (1-propyl-3-methyl-imidazolium chloride) και bmimPF<sub>6</sub> (1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate) 60°C και 11°C αντίστοιχα [2].

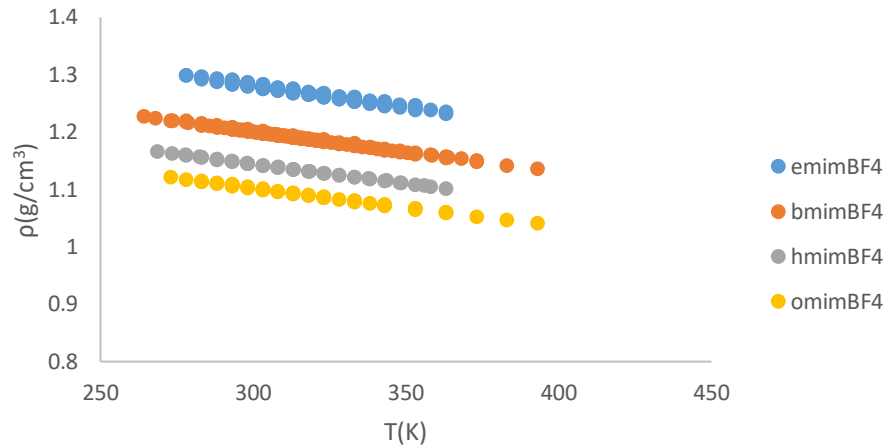
Παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης ενός ιοντικού υγρού, αποτελούν η συνεισφορά των φορτίων των ιόντων, η συμμετρία τους, ο όγκος τους, η δυνατότητα δημιουργίας διαμοριακών δεσμών υδρογόνου και οι δυνάμεις van der Waals. Όσο μεγαλύτερο σε όγκο και ασυμμετρία είναι το οργανικό κατιόν, τόσο χαμηλότερο το σημείο τήξεως. Η ίδια τάση ισχύει και για το μέγεθος του ανιόντος. [8]

#### 1.2.1.2 Πυκνότητα

Τα ιοντικά υγρά κατά κύριο λόγο διαθέτουν μεγαλύτερη πυκνότητα από το νερό (0.997g/cm<sup>3</sup>) ή από τους κοινούς διαλύτες, με τις πυκνότητές των περισσότερων ΙΥ να κυμαίνονται 1.05-1.36 g/cm<sup>3</sup> σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως οι περισσότερες ιδιότητες, επηρεάζεται σημαντικά από τον τύπο ανιόντος/κατιόντος.

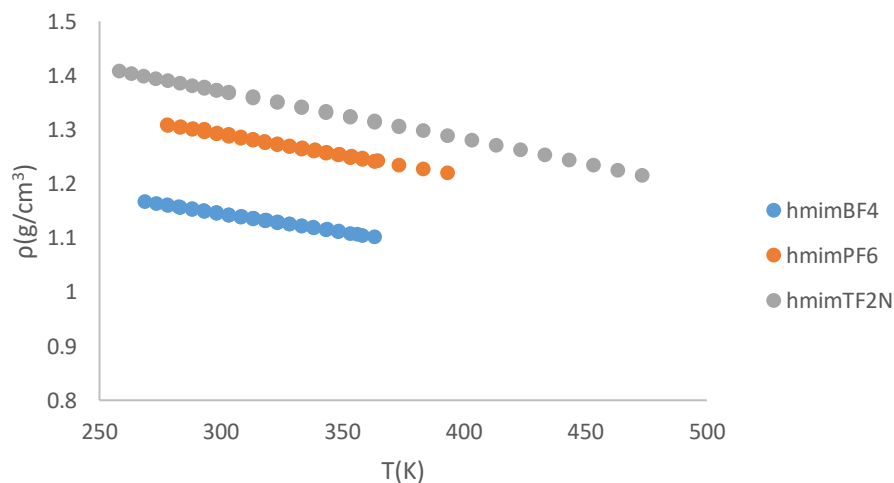
Κατά κανόνα, η πυκνότητα ενός ιοντικού υγρού μειώνεται με το μέγεθος του οργανικού κατιόντος [8]. Παράδειγμα αποτελούν τα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, των οποίων η πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλκαλικής αλυσίδας του υποκαταστάτη στη θέση 1 του ιμιδαζολικού δακτυλίου με ανιόν το BF<sub>4</sub>. (Διάγραμμα 1.3)





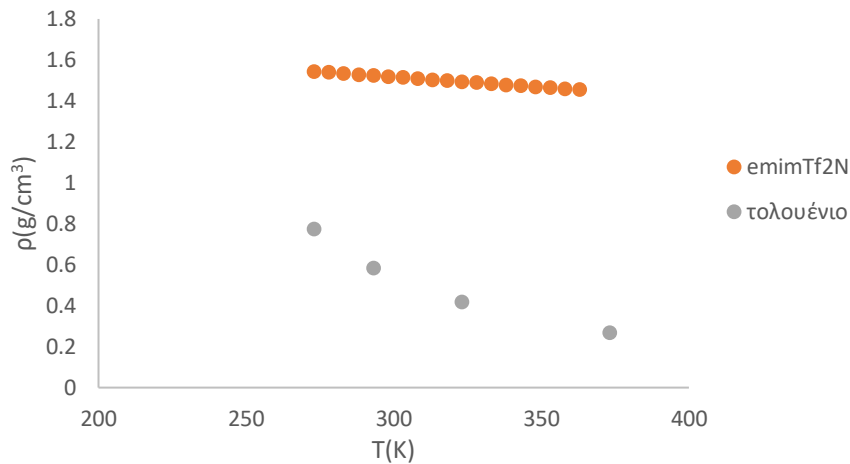
Διάγραμμα 1.3: Σύγκριση πυκνοτήτων ιοντικών υγρών με ανιόν το  $BF_4$  ([33],[38],[40]-[47])

Επιπλέον, επίδραση στη συγκεκριμένη ιδιότητα φαίνεται να έχει το μοριακό βάρος του ανιόντος. Αύξηση του μοριακού βάρους του ανιόντος οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας [9]. Η επίδραση του ανιόντος παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 1.4 για κατιόν το hmim και ανιόντα  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $TF_2N$  με μοριακά βάρη 86.8, 145.0 και 280.1 g/mol αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1.4: Σύγκριση πυκνοτήτων ιοντικών υγρών με κατιόν το hmim [38],[45],[43],[54],[56],[59]

Από τα Διαγράμματα 1.3, 1.4 είναι εμφανές ότι η εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία είναι μικρή. Ενδεικτικά παρουσιάζεται το διάγραμμα πυκνότητας-θερμοκρασίας για το τολουένιο και για το ΙΥ emimTf2N (Διάγραμμα 1.5).



Διάγραμμα 1.5: Σύγκριση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της πυκνότητας του emimTf2N [55] με αυτή ενός κοινού διαλύτη [108]

### 1.2.1.3 Πτητικότητα

Μέχρι πρόσφατα τα ιοντικά υγρά θεωρούνταν μη πτητικά, συνεπώς και η απόσταξή τους αδύνατη, και δεν πραγματοποιούνταν πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της τάσης ατμών τους ακόμα και για υψηλές θερμοκρασίες. Για την ακρίβεια, στις συνθήκες περιβάλλοντος οι τάσεις ατμών είναι χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης των περισσότερων μεθόδων προσδιορισμού. [10]

Οι αμελητέες τάσεις ατμών οφείλονται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb, ενώ αποτελούν σημαντικό πλεονέκτημα των ιοντικών υγρών για περιβαλλοντικούς (μείωση βλαβερών πτητικών ρύπων), οικονομικούς (λόγω των αμελητέων απωλειών), αλλά και για βιομηχανικούς λόγους (διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων) [7].

Σημαντική είναι η διαφορά των τάσεων ατμών ανάμεσα σε δύο κατηγορίες ιοντικών υγρών τα πρωτικά και τα απρωτικά. Συγκεκριμένα, πρωτικά ορίζονται τα ιοντικά υγρά που προκύπτουν με μεταφορά πρωτονίου από το οξύ στη βάση για το σχηματισμό του άλατος, ενώ απρωτικά αυτά που μεταφέρεται μια αλκυλομάδα. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά θεωρούνται από τη φύση τους πτητικά, διότι κατά τη θέρμανσή τους προκύπτουν με αντίστροφη μεταφορά πρωτονίου οι πτητικές ενώσεις [B] και [HX], μοριακή βάση και μοριακό οξύ αντίστοιχα [11], όπως φαίνεται στην εξίσωση (1).



Οι έρευνες σχετικά με την πτητικότητα έχουν επικεντρωθεί γενικά στα απρωτικά ιοντικά υγρά, διότι πειραματικές μετρήσεις έχουν δείξει πως η συγκεκριμένη κατηγορία έχει πολύ χαμηλές τάσεις ατμών [12].

Γενικά, όπως ισχύει για το κανονικό σημείο βρασμού και την κρίσιμη θερμοκρασία, ο πειραματικός προσδιορισμός των τάσεων ατμών είναι δύσκολος, συνεπώς και ανακριβής, λόγω της αποσύνθεσης κάποιων ιοντικών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά έχει δειχτεί για κάποια ιοντικά υγρά των οποίων η θερμοκρασία αποσύνθεσης είναι μεγαλύτερη από 200-300 °C, ότι η τάση ατμών τους είναι μικρότερη από 1 Pa στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος [7].

Για παράδειγμα, οι Rocha M. et al. [13] και οι Zaitsau D. et al. [14] μέτρησαν πειραματικά τις τάσεις ατμών των ιοντικών υγρών emimTf2N και bmimTf2N, και κατέληξαν σε τάσεις ατμών που δεν ξεπερνούν τα  $10^{-6}$  bar για θερμοκρασίες από 440-500 K. Οι πρώτοι πραγματοποίησαν μετρήσεις της τάσης ατμών σε θερμοκρασιακό εύρος 440-495K με χρήση συσκευής διάχυσης Knudsen σε συνδυασμό με μικροζυγό κρυστάλλου χαλαζία (Quartz Crystal Microbalance Knudsen Effusion Apparatus – KEQCM), συσκευή που περιγράφεται αναλυτικά από τους Luís M.N.B.F. Santos, 2011 [15] και μπορεί να προσδιορίσει τάσεις ατμών από 0.005 έως 1 Pa, ενώ οι δεύτεροι μέσω της μεθόδου διάχυσης Knudsen σε θερμοκρασίες 440-520K.

#### 1.2.1.4 Ιξώδες

Οι ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως van den Waals, δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις Coulomb συντελούν στο μεγάλο ιξώδες των ιοντικών υγρών, το οποίο σε γενικές γραμμές είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό των κοινών οργανικών διαλυτών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κοινοί οργανικοί διαλύτες όπως το τολουένιο και η μεθανόλη έχουν ιξώδη από 0.2 έως 10 cP σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ το ιξώδες ιοντικών υγρών ποικίλει από  $10-10^3$  cP [16].

Το ιξώδες αποτελεί υψίστης σημασίας ιδιότητα για τον βιομηχανικό σχεδιασμό μονάδων και τον σχεδιασμό μηχανολογικού εξοπλισμού. Το χαρακτηριστικά υψηλό ιξώδες των ιοντικών υγρών ανήκει στα μειονεκτήματα σε σχέση με άλλους βιομηχανικούς διαλύτες, αφού επηρεάζει διεργασίες όπως η άντληση, η ανάδευση και η ανάμιξη. Επιπλέον, ένα ιοντικό με σχετικά υψηλό ιξώδες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυσκολότερα ως μέσο αντίδρασης, καθώς παρεμποδίζεται η μεταφορά μάζας και θερμότητας κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Αντίθετα, ΙΥ με σχετικά μεγάλο ιξώδες μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν ως λιπαντικά [3], [5], [17].

Για τους παραπάνω λόγους, η σύνθεση ιοντικών υγρών με χαμηλό ιξώδες έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα σχετικά με τους συνδυασμούς ανιόντων/κατιόντων, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε μικρότερες τιμές ιξώδους.

Για το ίδιο ανιόν, με την αύξηση του μήκους της αλκαλικής αλυσίδας του κατιόντος αυξάνεται και το ιξώδες, λόγω περισσότερων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, ενώ όσον αφορά τα κοινά κατιόντα, αυτό μειώνεται με τη σειρά:  $\text{Cl}^- > [\text{CH}_3\text{COO}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ .

Συνήθως για τη σύνθεση ιοντικών υγρών με χαμηλό ιξώδες, τα περισσότερα ΙΥ περιέχουν κάποιο αλογόνο, και κυρίως φθόριο [16]. Επιπλέον, για το ίδιο ανιόν έχει παρατηρηθεί η ακόλουθη αύξουσα ως προς το ιξώδες σειρά κατιόντων:  $[\text{im}]^+ < [\text{py}]^+ < [\text{pyr}]^+$ . [3]

Σημαντική είναι η γνώση της επίδρασης της πίεσης και της θερμοκρασίας στο ιξώδες, καθώς η χρήση των ΙΥ δεν περιορίζεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και επιπλέον το ιξώδες δείχνει ευαισθησία στον παράγοντα θερμοκρασία (μειώνεται σημαντικά με την θερμοκρασία).

Τέλος, καθοριστικό ρόλο στην τιμή του ιξώδους ενός ιοντικού υγρού έχουν τυχόν προσμίξεις με ακαθαρσίες ή νερό. Για παράδειγμα, ακόμα και πολύ μικρές ποσότητες χλωρίου αυξάνουν σημαντικά το ιξώδες, ενώ νερού το μειώνουν. [12]

#### 1.2.1.5 Θερμική σταθερότητα

Σε γενικές γραμμές τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα και ξεκινούν να αποσυντίθενται περίπου στα 670K. Η ιδιότητά τους αυτή τα καθιστά ιδανικά για υγρά αποθήκευσης θερμότητας [12]. Η θερμική σταθερότητα ενός ΙΥ εξαρτάται περισσότερο από το είδος του ανιόντος παρά του κατιόντος και έχει βρεθεί η παρακάτω σειρά σταθερότητας:

[PF6-] > [Tf2N-] > [BF4-] > αλογόνα [18]

Η κρίσιμη θερμοκρασία τους παίρνει συνήθως πολύ μεγάλες τιμές, μεγαλύτερες της θερμοκρασίας αποσύνθεσής τους, καθιστώντας αδύνατο τον πειραματικό προσδιορισμό της.

#### 1.2.1.6 Τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα ΙΥ δεν μολύνουν την ατμόσφαιρα σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες, κυρίως λόγω των αμελητέων τάσεων ατμών τους. Όμως, το χαρακτηριστικό αυτό δεν είναι αρκετό για να χαρακτηριστούν «πράσινοι διαλύτες». Λόγω της διαλυτότητάς τους στο νερό, τα ΙΥ έχουν χαρακτηριστεί τοξικά για υδρόβια περιβάλλοντα.

Για παράδειγμα, τα πιο συνήθη ιοντικά υγρά [bmim][PF6] και [bmim][BF4] αποσυντίθενται παρουσία νερού και σχηματίζουν υδροφθορικά και φωσφορικά οξέα [19]. Αναφέρεται ότι η επίδραση του ανιόντος δεν είναι τόσο δραστική στην τοξικότητα, όσο το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του υποκαταστάτη του κατιόντος, η οποία αυξάνει την τοξικότητα ενός ΙΥ.

Επιπροσθέτως μελετάται η βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ. Ερευνητές έχουν καταλήξει στο ότι τα κατιόντα πυριδινίου σχηματίζουν ιοντικά υγρά που είναι περισσότερο βιοαποικοδομήσιμα σε σχέση με τα κατιόντα ιμιδαζολίου και φωσφονίου. Επιπλέον, η προσθήκη μίας λειτουργικής ομάδας εστέρα στην αλκυλική αλυσίδα κατιόντων ιμιδαζολίου και πυριδινίου βελτιώνει την βιοαποικοδομησιμότητά τους [2].

Γενικά, η σύνθεση λιγότερο τοξικών και περισσότερο βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών αποτελεί προοπτική μελλοντικών ερευνών ως προς τον κατάλληλο συνδυασμό ανιόντος-κατιόντος.

#### 1.2.1.7 Διαλυτότητα CO<sub>2</sub> στα ιοντικά υγρά

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης διαλυτότητας διαφόρων αερίων στα ιοντικά υγρά έχει απασχολήσει η χρήση τους σε διεργασίες διαχωρισμού. Τα πιο ευρέως μελετημένα συστήματα είναι αυτά του διοξειδίου του άνθρακα με ΙΥ. Γενικά, η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα ιοντικά υγρά αυξάνεται με αύξηση της πίεσης και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Για τον σχεδιασμό μιας βέλτιστης διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub> πρέπει να ερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο τα δομικά στοιχεία (ανιόντα/κατιόντα) των ιοντικών υγρών την επηρεάζουν. Σύμφωνα με τους C. Cadena et al. [20], η διαλυτότητα εξαρτάται κυρίως από την επιλογή του ανιόντος.

Επιπλέον, οι (M. J. Muldoon et al. [21] έδειξαν πως η σύνθεση ιοντικών υγρών με ανιόντα που περιέχουν καρβονύλια ή φθοριωμένες ομάδες ευνοούν την δέσμευση σε CO<sub>2</sub>. Οι Aki et al. [22] κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα όσον αφορά τα φθοριωμένα ανιόντα μελετώντας 7 ιοντικά υγρά με κατιόν το [bmim] (1-butyl-3-methylimidazolium), όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3: Επίδραση φθοριωμένων και μη φθοριωμένων ανιόντων στη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> [2]

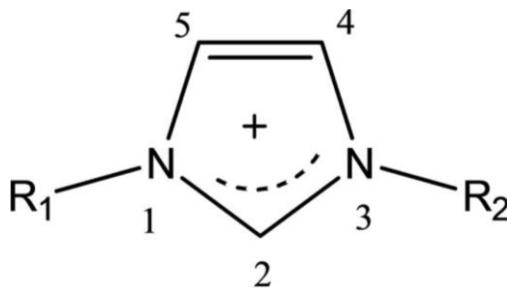
Ανιόν	Συντομογραφία	Ταξινόμηση	Διαλυτότητα CO <sub>2</sub> στο ΙΥ
Dicyanamide Nitrate	DCA NO <sub>3</sub>	μη φθοριωμένα ανιόντα	χαμηλή
Tetrafluoroborate Hexafluorophosphate Trifluoromethanesulfonate Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide	BF <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> TfO Tf <sub>2</sub> N methide	φθοριωμένα ανιόντα	σχετικά υψηλή

Όσον αφορά την επίδραση του κατιόντος στη διαλυτότητα, οι Aki et al. [22] συμπέραναν ότι η αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος επιφέρει μικρή αύξηση στη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στο ιοντικό υγρό, με την αύξηση να είναι εντονότερη σε υψηλες πιέσεις. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον μεγαλύτερο διαθέσιμο ελεύθερο όγκο για αλληλεπίδραση με το CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, η πρόσθκη μερικώς φθοριωμένων αλκυλικών αλυσιδών σε κατιόντα με βάση το ιμιδαζόλιο οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας, όπως βρέθηκε από τους M. J. Muldoon et al. [21].

Συνοπτικά, φθορίωση του ανιόντος και κάποιες φορές του κατιόντος μπορεί να βελτιώσει την διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα ιοντικά υγρά. Όμως, τα αρνητικά αποτελέσματα της φθορίωσης, όπως η υψηλή τιμή και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, κατευθύνουν τις έρευνες προς αναζήτηση μη φθοριωμένων, «πράσινων» ιοντικών υγρών με αυξημένη διαλυτική ικανότητα.

#### Ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο

Γενικά, τα ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο, είναι τα πιο συχνά αναφερόμενα στην βιβλιογραφία και παρουσιάζουν υψηλές διαλυτότητες σε CO<sub>2</sub>. Το ιμιδαζολικό κατιόν φαίνεται στην Εικόνα 1.3 και απαρτίζεται από έναν ετεροκυκλικό δακτύλιο με 2 άτομα N στις θέσεις 1,3, τα οποία στα περισσότερα ιμιδαζολικά ΙΥ συνδέονται με αλκυλικούς υποκαταστάτες (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>).



Εικόνα 1.3: Ιμιδαζολικό κατιόν [23]

Οι Cadena et al. [20] μελέτησαν τον μηχανισμό που εξηγεί τη μεγάλη συγγένεια μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και του ιμιδαζολίου, πραγματοποιώντας πειράματα σε έξι ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο: ([bmim][PF<sub>6</sub>], [bmmim][PF<sub>6</sub>], [[bmim][BF<sub>4</sub>], [bmmim][BF<sub>4</sub>], [emim][Tf<sub>2</sub>N], και [emim][Tf<sub>2</sub>N]). Υποστηρίζουν ότι η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα ιοντικά υγρά οφείλεται στο ισχυρό δίκτυο που σχηματίζεται από τα ανιόντα και τα κατιόντα, με τα μόρια διοξειδίου να συμπληρώνουν τα διάκενα

στο ρευστό, ενώ βρήκαν ότι οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από τα παραπάνω ανιόντα λαμβάνουν μέρος για τα ανιόντα [PF6]. Κατέληξαν ότι δημιουργείται μία διαμόρφωση μεταξύ CO<sub>2</sub> ανιόντος [PF6], η οποία μεγιστοποιεί τις ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, ενώ ταυτόχρονα οι ίδιες δεν επηρεάζονται σημαντικά από αλλαγές στη δομή του κατιόντος.

Συνεπώς, όπως προαναφέρθηκε η φύση του ανιόντος είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη διαλυτότητα του διοξειδίου, ενώ αλλαγές σχετικές με τις αλκυλικές ομάδες στο κατιόν με βάση το ιμιδαζόλιο αναμένεται να έχουν σχετικά μικρή επιρροή στη διαλυτότητα.

Τέλος, αναφέρεται ότι οι Anthony JL [24] μελέτησαν ΙΥ ιμιδαζολίου και ανιόντος [Tf2N] και συμπέραναν ότι η διαλυτότητα CO<sub>2</sub> είναι σχετικά μεγάλη σε ΙΥ που περιέχουν το συγκεκριμένο ανιόν.

### 1.2.2 Τα Ιοντικά υγρά στις τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub>

Τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα στη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα με αμίνες έχουν οδηγήσει στην ανάγκη για εύρεση ενός νέου, οικονομικού και φιλικού προς το περιβάλλον διαλύτη με τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Μεγάλη χωρητικότητα σε CO<sub>2</sub>
- Μικρή απορρόφηση των υδρογονανθράκων
- Μικρή απαίτηση ενέργειας στο στάδιο της αναγέννησης του διαλύτη
- Χαμηλές τάσεις ατμών για αποφυγή απωλειών του διαλύτη
- Αποσύνθεση σε μεγάλες θερμοκρασίες με σκοπό τη δυνατότητα για λειτουργία σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
- Μη-διαβρωτική φύση του διαλύτη

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν ενώσεις που ικανοποιούν πολλές από τις προαναφερθείσες απαιτήσεις. Πιο συγκεκριμένα, σε σχέση με την τυπική διεργασία με αμίνες, τα ιοντικά υγρά πλεονεκτούν αφού:

- Μικρότερη ποσότητα ενέργειας είναι αναγκαία στο στάδιο της αναγέννησης του διαλύτη, λόγω του μηχανισμού φυσικής απορρόφησης.
- Η χαμηλή τάση ατμών τους, τους επιτρέπει να αναγεννηθούν χωρίς σημαντικές απώλειες και να επαναχρησιμοποιηθούν.
- Λόγω της μεγάλης χημικής και θερμικής σταθερότητάς τους αποφεύγεται η αντίδρασή τους με τυχόν ακαθαρσίες της ροής και συνεπώς, η διάβρωση του εξοπλισμού.
- Με την κατάλληλη επιλογή ανιόντος και κατιόντος υπάρχει η δυνατότητα σχεδιασμού ποικιλίας ιοντικών υγρών με επιθυμητές ιδιότητες (π.χ. ιξώδες, θερμοχωρητικότητα) για συγκεκριμένες εφαρμογές (task specific ionic liquids-TSILs) [3].

#### 1.2.2.1 Σημεία προσοχής και μειονεκτήματα

Παρά τα πλεονεκτήματα των ΙΥ, σημαντικό είναι να ληφθούν υπόψη συγκεκριμένα σημεία για την επιλογή και το σχεδιασμό του καταλλήλου για κάθε εφαρμογή ΙΥ.

Στις διεργασίες γλύκανσης του φυσικού αερίου οι απώλειες ελαφριών υδρογονανθράκων (hydrocarbon losses) στο πλούσιο σε CO<sub>2</sub> ρεύμα είναι σημαντικό να αποφεύγονται. Αντίθετα, επιθυμητή είναι η διατήρησή τους στο ρεύμα το πλούσιο σε CH<sub>4</sub> και συνεπώς και η υψηλή εκλεκτικότητα του διαλύτη σε CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα άλλα αέρια. Για αυτό το λόγο, έχουν πραγματοποιηθεί πειραματικές μετρήσεις

προσδιορισμού της διαλυτότητας και άλλων αερίων στα ΙΥ. Βρέθηκε πως γενικά οι διαλυτότητες του CO<sub>2</sub> στα ιοντικά υγρά είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με του μεθανίου, καθιστώντας τα έτσι καλούς πιθανούς διαλύτες για διεργασίες επεξεργασίας φυσικού αερίου. Είναι σημαντικό να σημειωθεί, πως με αύξηση της αλκαλικής αλυσίδας του υποκαταστάτη αυξάνεται η διαλυτότητα των υδρογονανθράκων (H/C) μειώνοντας έτσι την (CO<sub>2</sub>)/(H/C) εκλεκτικότητα των ΙΥ.

Άλλο σημείο προσοχής αποτελεί ο ρυθμός απορρόφησης του αερίου, στον οποίο καθοριστικό ρόλο παίζει το ιξώδες. Τα υψηλά ιξώδη των ΙΥ (δύο με τρεις τάξεις μεγαλύτερα από εκείνα των συμβατικών διαλυτών) είναι από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους συγκριτικά με τους κοινούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Αναφέρεται όμως ότι το ιξώδες μειώνεται σημαντικά με τη θερμοκρασία, αλλά και με τη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα [2].

Από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα είναι το κόστος των ΙΥ, το οποίο δεν είναι ανταγωνιστικό σε σχέση με αυτό των συμβατικών διαλυτών. Όμως, αν συνυπολογιστεί η ανακύκλωση του διαλύτη, εκτιμάται ότι μπορεί να είναι τελικά συμφέρουσα η χρήση ΙΥ [7].

Τέλος, τα ιοντικά υγρά που συντίθενται με στόχο τη χρήση τους σε τεχνολογίες δέσμησης CO<sub>2</sub>, πρέπει πάντα να σχεδιάζονται με προσοχή στις εκάστοτε τοξικολογικές συνέπειες που μπορεί να επιφέρουν.

#### 1.2.2.2 Κατηγορίες ΙΥ που χρησιμοποιούνται στη δέσμηση CO<sub>2</sub>

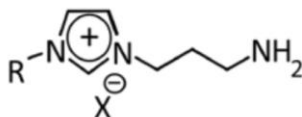
##### Συμβατικά ιοντικά υγρά (conventional ILs)

Τα λεγόμενα συμβατικά ιοντικά υγρά είναι ιοντικά υγρά χωρίς κάποια προσκολλημένη λειτουργική ομάδα, και τα οποία παρουσιάζουν την τυπική συμπεριφορά των φυσικών διαλυτών, δηλαδή με αύξηση της πίεσης οδηγούν σε μεγαλύτερη απορρόφηση αερίου. Ο μηχανισμός φυσικής απορρόφησης είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων CO<sub>2</sub> και του ιοντικού υγρού, στη δομή του οποίου το CO<sub>2</sub> καταλαμβάνει τον κενό χώρο μέσω δυνάμεων Van der Waals

Τα συμβατικά ιοντικά υγρά δεν μπορούν ακόμα να ανταγωνιστούν την τρέχουσα τεχνολογία, λόγω της μειωμένης ικανότητας απορρόφησης CO<sub>2</sub> σε σχέση με τους διαθέσιμους στο εμπόριο διαλύτες για φυσική απορρόφηση. Για αυτό το λόγο σχεδιάστηκαν τα ΙΥ Ειδικής Αποστολής (Task-specific ILs). [25]

##### Task-specific ιοντικά υγρά (TSILs)

Ακόμα και σε αέριες ροές με πολύ μικρές συγκεντρώσεις διοξειδίου, το ιοντικό υγρό μπορεί να σχεδιαστεί έτσι ώστε να περιέχει μια λειτουργική ομάδα, όπως κάποια αμίνη, βελτιώνοντας έτσι την διαλυτότητα του διοξειδίου σε αυτό. Έτσι, ερευνώνται τρόποι να κατασκευαστούν διαλύτες που να συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, με την ικανότητα των αμινών να αντιδρούν με το CO<sub>2</sub>. Μία στρατηγική για να επιτευχθεί ο συγκεκριμένος σκοπός είναι η σύνθεση Task-specific ionic liquids (TSILs) με αμίνες (Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4: Παράδειγμα TSIL με πρωτοταγή αμίνη [26]

Η ομοιοπολική πρόσδεση μιας λειτουργικής ομάδας (αμίνης) στο ανιόν, στο κατιόν ή και στα δύο έχει θετική επίδραση στην διαλυτότητα του διοξειδίου σε ένα ιοντικό υγρό, προσθέτοντας τα αποτελέσματα της χημικής απορρόφησης σε αυτά της φυσικής των συμβατικών ιοντικών υγρών. Αντίθετα, στα συμβατικά ιοντικά υγρά χωρίς λειτουργικές ομάδες, μεγάλες διαλυτότητες μπορούν συνήθως να επιτευχθούν μόνο σε υψηλές πιέσεις. [26]

Τα TSILs έχουν συνεπώς την ικανότητα να δεσμεύουν το CO<sub>2</sub> μέσω χημικής αλλά και φυσικής απορρόφησης. Ο μηχανισμός της χημικής απορρόφησης σε χαμηλές πιέσεις (μέχρι 2 bar) λειτουργεί όπως αυτός στα διαλύματα αμίνης. Σε αντίθεση όμως με τα υδατικά διαλύματα αμίνης, τα οποία φτάνουν στον κορεσμό σε CO<sub>2</sub> σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, τα TSILs ακολουθούν τον μηχανισμό της φυσικής απορρόφησης με αύξηση της πίεσης και αφού μεγάλο μέρος της χημικής πρόσδεσης του διοξειδίου έχει ολοκληρωθεί.

Παρά τον ελκυστικό συνδυασμό των χαρακτηριστικών φυσικών και χημικών διαλυτών, ο οποίος επιτρέπει την επίτευξη υψηλών διαλυτοτήτων, η περίπλοκη διαδικασία σύνθεσης των TSILs, το γεγονός ότι η διεργασία είναι μη συμφέρουσα οικονομικά σε σχέση με τις τυπικές διεργασίες με αλκοαμίνες, όπως η MEA, και κυρίως οι μεγάλες τιμές ξώδους σε σχέση με άλλους εμπορικά διαθέσιμους διαλύτες, αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικά μειονεκτήματα. Το μεγάλο ξώδες δημιουργεί μεγάλα προβλήματα στην εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα, αφού απαιτείται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας για την απορρόφηση και την αναγέννηση, λόγω της δυσκολίας της διάχυσης του CO<sub>2</sub>. [26],[27]

#### Μίγματα ιοντικών υγρών με αμίνες

Μία εναλλακτική στρατηγική για ταυτόχρονη εκμετάλλευση των ευνοϊκών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών, και των αμινών είναι η δημιουργία μιγμάτων τους. Οι Camper D. Et al. [25] χρησιμοποιώντας μίγματα των αμινών MEA και DEA με ΙΥ έδειξαν πως το CO<sub>2</sub> απορροφάται σε αυτά με υψηλή απόδοση. Τα συγκεκριμένα διαλύματα αποτελούν νέους ανταγωνιστικούς διαλύτες για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> και έχουν μικρή πτητικότητα και χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια, ενώ αποδίδουν το ίδιο με τις διαθέσιμες βιομηχανικές υδατικές αμίνες, χωρίς να έχουν τα μειονεκτήματα που παρατηρούνται στα TSILs.

#### Μεμβράνες Ιοντικών Υγρών (Supported Ionic Liquids Membranes)

Όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον προκύπτει για τη χρήση των ΙΥ σε εφαρμογές με μεμβράνες (SILM – Supported Ionic Liquids Membranes). Οι ίδιες παράγονται με εμποτισμό μικρής ποσότητας ΙΥ σε μια πορώδη μεμβράνη. Με την τεχνολογία αυτή αποφεύγεται το πρόβλημα της εξάτμισης του διαλύτη, που αποτελεί πρόβλημα των συμβατικών τεχνολογιών με μεμβράνες. Οι μοναδικές ιδιότητες των ΙΥ, όπως οι χαμηλές τάσεις ατμών και η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, ενισχύουν τις προοπτικές για χρήση τους σε τέτοιες εφαρμογές [6].

#### 1.2.3 Άλλες εφαρμογές των ΙΥ

Η ικανότητα σχεδιασμού και επιλογής των επιθυμητών χαρακτηριστικών μέσω διαφορετικών συνδυασμών ανιόντων και κατιόντων έχει οδηγήσει σε μεγάλο εύρος εφαρμογών των ιοντικών υγρών πέρα από τη διεργασία δέσμευσης CO<sub>2</sub>, με κύριους τομείς την χρήση τους σε οργανικές αντιδράσεις, καθώς και σε διεργασίες διαχωρισμού.

Η χρήση τους ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις αποτελεί το πλέον μελετημένο ερευνητικό πεδίο και μπορεί να περιλαμβάνει αντιδράσεις σύνθεσης, κατάλυσης (ενζυμικής και μη-), πολυμερισμού κ.α.



Ο διαχωρισμός, εκτός από αέρια ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), μπορεί να αφορά αζεοτροπικά μίγματα (νερό–αιθανόλη). Η χρήση τους όμως δεν περιορίζεται εκεί, καθώς βρίσκουν εφαρμογή και στον τομέα της ηλεκτροχημείας, της συνθετικής χημείας, της αναλυτικής χημείας, καθώς και στην Βιοϊατρική. Για παράδειγμα, κάποιες πιθανές εφαρμογές είναι η χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμων, μπαταρίες και αισθητήρες, ως υγροί κρύσταλλοι σε οθόνες, ως λιπαντικά και πρόσθετα καυσίμων και ως μέσα αποθήκευσης θερμότητας λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητάς τους.

Όσον αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές, πολλές βρίσκονται ακόμα σε πιλοτικό επίπεδο, ενώ κάποιες έχουν ήδη εφαρμοστεί στη βιομηχανία με περιορισμένες αναφορές, λόγω των ελλειπών δεδομένων των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών, όπως ακριβείς θερμοδυναμικές ιδιότητες και τοξικότητα στο περιβάλλον.[7]

### 1.3 Θερμοδυναμικά μοντέλα

Ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητος για τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών. Συγκεκριμένα για τα ΙΥ η ανάπτυξη μοντέλων ικανών να περιγράψουν με επιτυχία την ισορροπία φάσεων τους είναι αναγκαία επιπλέον λόγω του μεγάλου αριθμού των πιθανών συνδυασμών ανιόντων/κατιόντων για τη σύνθεση ΙΥ, ο οποίος καθιστά αδύνατο τον πειραματικό προσδιορισμό της διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> σε αυτά.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία (ΔΕ), για τους υπολογισμούς γίνεται χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson σε συνδυασμό με τους κανόνες ανάμειξης van der Waals του ενός ρευστού και του μοντέλου UMR-PRU που αποτελεί ουσιαστικά την καταστατική εξίσωση PR με διαφορετικούς κανόνες ανάμειξης.

#### 1.3.1 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR) αναπτύχθηκε το 1976 από τους ομώνυμους ερευνητές [109]. Το μοντέλο περιγράφεται από την εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2)$$

Όπου  $a(T) = a_c \cdot \alpha(T)$

Οι όροι  $a$  και  $m$  υπολογίζονται από τις εξισώσεις, για τα μη πολικά συστατικά

$$a(T) = \left( 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (3)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4)$$

Οι παράμετροι των καθαρών συστατικών είναι οι  $a_c$  και  $b$  και υπολογίζονται ως εξής:

$$a_c = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5)$$

$$b = \frac{0.0778 R T_c}{P_c} \quad (6)$$

όπου  $P$  η πίεση,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$  η θερμοκρασία,  $a$  ο ελκτικός όρος της καταστατικής και  $b$  η παράμετρος του απωστικού όρου,  $V$  ο γραμμομοριακός όγκος  $T_c$  και  $P_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση των καθαρών συστατικών και  $T_r$  η ανηγμένη θερμοκρασία ( $T/T_c$ ) των καθαρών συστατικών.

Και οι κανόνες ανάμειξης van der Waals του ενός ρευστού (van der Waals- one fluid) για τα συστατικά  $i$  και  $j$ :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

### 1.3.2 Το μοντέλο UMR-PRU

Οι περισσότερες κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Κ.Κ.Ε.) αναπτύχθηκαν κυρίως για οργανικά, μη πολικά, μη ιοντικά και (σχεδόν) ιδανικά διαλύματα, ενώ η επέκτασή τους σε πολικά, μη ιδανικά συστήματα χρειάζεται τροποποιήσεις. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα της εφαρμογής των Κ.Κ.Ε σε μη ιδανικά διαλύματα, οι Κ.Κ.Ε. συνδυάστηκαν με μοντέλα συντελεστή ενεργότητας, εξισώνοντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που προκύπτει από τους δύο τρόπους, ορίζοντας έτσι τα EoS/G<sup>E</sup> μοντέλα.

Το μοντέλο UMR-PRU ανήκει στην κατηγορία των EoS-G<sup>E</sup> μοντέλων, και εξισώνει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, που προκύπτει από την καταστατική εξίσωση PR, με αυτήν που προκύπτει από το μοντέλο υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας συνεισφοράς ομάδων UNIFAC. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται νέοι κανόνες ανάμιξης (UMR) , βελτιωμένοι συγκριτικά με τους τυπικούς van der Waals του ενός ρευστού. [28]

Η Peng-Robinson (PR EoS) εκφράζεται από τις εξισώσεις (2) – (6).

Ο γενικός κανόνας ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rule) δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\alpha}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (9)$$

Για τον όρο b:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (10)$$

$$\text{με } b_{ij} = \left( \frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (11)$$

όπου A=-0,53. Οι όροι  $G_{AC}^{E,SG}$  και  $G_{AC}^{E,res}$  είναι ο συνδυαστικός και υπολειμματικός όρος της ενέργειας Gibbs αντίστοιχα και υπολογίζονται μέσω της UNIFAC. Το συνδυαστικό μέρος λαμβάνει υπόψη διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων (εντροπική συμπεριφορά), ενώ το υπολειμματικό τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των δομικών μονάδων (ενθαλπική συμπεριφορά). Οι εξισώσεις της παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad (12)$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (13)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (14)$$

Για ένα συστατικό i, το κλάσμα όγκου και το κλάσμα επιφάνειας δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (15)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (16)$$

Όπου  $r_i$ ,  $q_i$  οι παράμετροι όγκου και επιφάνειας αντίστοιχα του καθαρού συστατικού  $i$ .

Για ομάδα συστατικών  $m$ , το κλάσμα επιφάνειας  $\theta_m$  είναι:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (17)$$

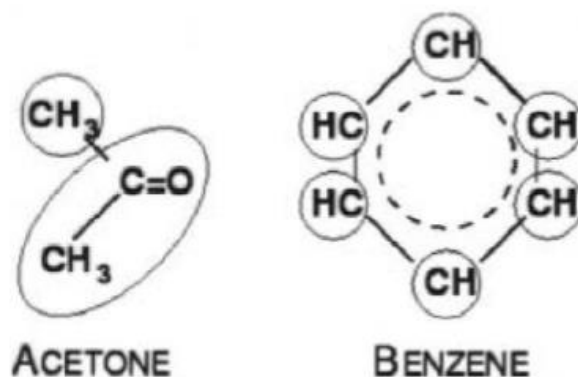
Το γραμμομοριακό κλάσμα του group  $m$  δίνεται από την σχέση:

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (18)$$

Η παράμετρος  $\Psi_{nm}$  δίνεται από την σχέση:

$$\Psi_{nm} = \exp \left[ -\frac{A_{nm} + B_{nm}(T-289.15) + C_{nm}(T-298.15)^2}{T} \right] \quad (19)$$

Η UNIFAC είναι ένα μοντέλο πρόρρησης του συντελεστή ενεργότητας της υγρής φάσης που στηρίζεται στη θεωρία συνεισφοράς ομάδων (group contribution method). Τα μόρια κάθε ένωσης χωρίζονται σε κατάλληλες δομικές ομάδες και λαμβάνονται υπ' όψη οι ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των groups και οι ιδιότητές τους (μέγεθος, επιφάνεια). Υπάρχουν δύο είδη διαφορετικών ομάδων, οι βασικές ομάδες (main groups) και οι υποομάδες (sub groups). Οι βασικές ομάδες χρησιμοποιούνται για την κατηγοριοποίηση των υποομάδων. Για παράδειγμα η βασική ομάδα  $-\text{CH}_2$  περιέχει τις υποομάδες  $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}-$  και  $\text{C}$ . Σε μια βασική ομάδα οι διαφορετικές υποομάδες έχουν διαφορετικές παραμέτρους όγκου και επιφάνειας και ίδιες παραμέτρους αλληλεπίδρασης με άλλες ομάδες. Στην Εικόνα 1.5 φαίνεται τυπικό παράδειγμα διαχωρισμού σε ομάδες UNIFAC της ακετόνης και του βενζολίου. Η ακετόνη χωρίζεται σε μία ομάδα  $-\text{CH}_3$  και μία  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$  και το βενζόλιο σε 6 αρωματικές ομάδες  $\text{ACH}$ .



Εικόνα 1.5: Παραδείγματα διαχωρισμού των μορίων της ακετόνης και του βενζολίου σε ομάδες UNIFAC

## 2. Δημιουργία βάσης δεδομένων

Η ανάπτυξη αποδεκτών θερμοδυναμικών μοντέλων, απαιτεί αξιόπιστα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αρχικά τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν στη ΔΕ, και κατόπιν η δημιουργία της βάσης δεδομένων.

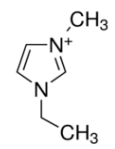
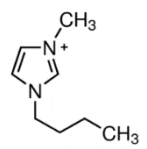
### 2.1 Ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη

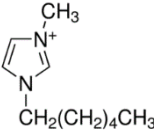
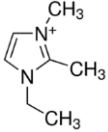
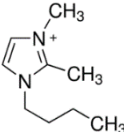
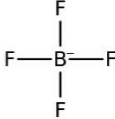

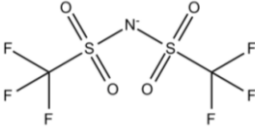
Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν 16 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά, που προκύπτουν από τους συνδυασμούς 3 φθοριωμένων ανιόντων και 7 κατιόντων με διαφορετικό μέγεθος αλκαλικής αλυσίδας στη θέση 1 του ιμιδαζολίου ή/και με προσθήκη υποκαταστάτη στη θέση 2. Ως βάση κατιόντος επιλέχθηκε το ιμιδαζόλιο λόγω του μεγάλου εύρους πειραματικών δεδομένων, το οποίο επιτρέπει την μελέτη της επίδρασης του αριθμού ατόμων άνθρακα του αλκυλοϋποκαταστάτη και του ανιόντος, καθώς και λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στα ιμιδαζολικά ΙΥ. Τα ανιόντα που επιλέχθηκαν είναι τα [PF<sub>6</sub>], [BF<sub>4</sub>], [Tf<sub>2</sub>N], επίσης ευρέως μελετημένα. Τα 16 ΙΥ παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1, οι μοριακές δομές των ανιόντων/κατιόντων στον Πίνακα 2.2, και τα μοριακά τους βάρη στον Πίνακα 2.3:

Πίνακας 2.1: Μελετώμενα ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά

Κατιόν/Ανιόν	BF <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub>	Tf <sub>2</sub> N
emim	[emim][BF <sub>4</sub> ]	[emim][PF <sub>6</sub> ]	[emim][Tf <sub>2</sub> N]
bmim	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]
hmim	[hmim][BF <sub>4</sub> ]	[hmim][PF <sub>6</sub> ]	[hmim][Tf <sub>2</sub> N]
omim	[omim][BF <sub>4</sub> ]	[omim][PF <sub>6</sub> ]	[omim][Tf <sub>2</sub> N]
dcmim	-	-	[dcmim][Tf <sub>2</sub> N]
edmim	-	-	[edmim][Tf <sub>2</sub> N]
bdmim	[bdmim][BF <sub>4</sub> ]	-	[bdmim][Tf <sub>2</sub> N]

Πίνακας 2.2: Μοριακές δομές ανιόντων και κατιόντων

Συντομογραφία	Όνομα	Δομή
Κατιόντα		
emim	1-ethyl-3-methylimidazolium	
bmim	1-butyl-3-methylimidazolium	

hmim	1-hexyl-3-methylimidazolium	
edmim	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium	
bdmim	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	
Ανιόντα		
BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborate	
PF <sub>6</sub>	Hexafluorophosphate	
Tf <sub>2</sub> N	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	

\*Τα κατιόντα τα οποία δε συμπεριλαμβάνονται χάρην συντομίας διαφέρουν μόνο στον αριθμό ατόμων άνθρακα της αλυσίδας του υποκαταστάτη

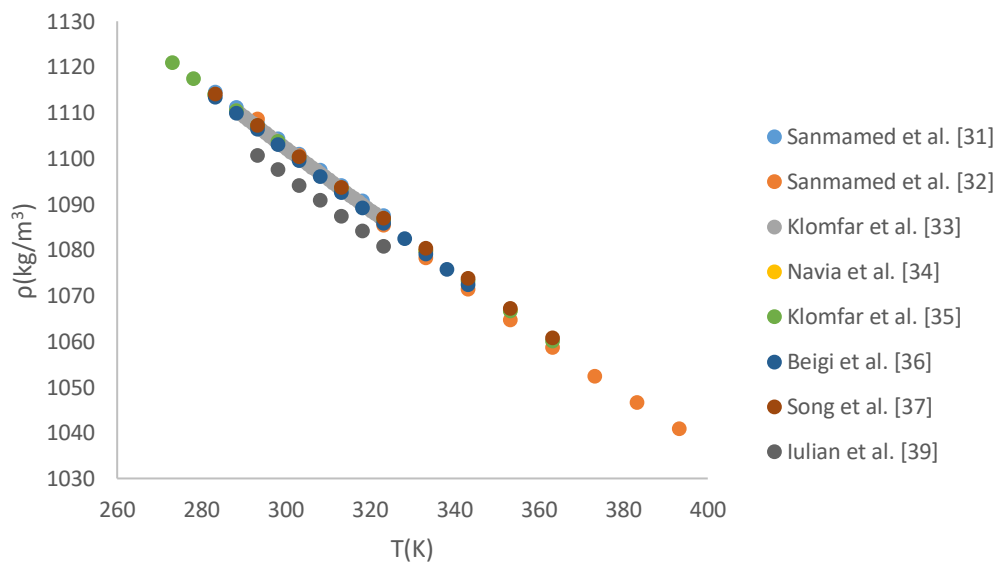
Πίνακας 2.3: Μοριακά βάρη μελετώμενων ιοντικών υγρών

Ιοντικό υγρό	MB (g/mol)	Βιβλιογραφική πηγή
emimBF4	198.0	[29]
bmimBF4	226.0	[29]
hmimBF4	254.0	[29]
omimBF4	282.1	[29]
emimPF6	256.2	[29]
bmimPF6	284.2	[29]
hmimPF6	312.2	[29]
omimPF6	340.3	[29]
emimTf2N	391.2	[29]
bmimTf2N	419.2	[29]
hmimTf2N	447.3	[29]
omimTf2N	475.4	[29]
dcmimTf2N	504.0	[30]
bdmimBF4	240.0	[30]
edmimTf2N	405.2	[29]
bdmimTf2N	433.0	[30]

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα πυκνότητας και διαλυτότητας CO<sub>2</sub> στα ΙΥ. Παρακάτω, παρουσιάζεται ο τρόπος αξιολόγησης των δύο βάσεων δεδομένων.

## 2.2 Βάση δεδομένων πυκνότητας ΙΥ

Όσον αφορά την πυκνότητα, στις περισσότερες περιπτώσεις τα πειραματικά σημεία των διάφορων ερευνητών συμπίπτουν. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς ο πειραματικός προσδιορισμός της πυκνότητας αποτελεί απλή διαδικασία. Μία από τις εξαιρέσεις είναι το [omim][BF<sub>4</sub>], του οποίου τα πειραματικά σημεία πυκνότητας για ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2.1.



Διάγραμμα 2.1: Αποτελέσματα πειραματικών σημείων πυκνότητας του ΙΥ omimBF<sub>4</sub> από διαφορετικούς ερευνητές

Είναι φανερό ότι οι μετρήσεις των Iulian et al. [39] δεν έρχονται σε συμφωνία με των υπολοίπων, με αποτέλεσμα να μη συμπεριληφθούν στη βάση δεδομένων. Αυτή η απόκλιση μπορεί να οφείλεται σε τυχόν προσμιξεις που επηρεάζουν την καθαρότητα του ΙΥ.

Με τον ίδιο τρόπο απορρίφθηκαν τα αποτελέσματα και άλλων βιβλιογραφικών πηγών και δημιουργήθηκε η βάση δεδομένων πυκνότητας, της οποίας τα εύρη θερμοκρασίας και πυκνότητας φαίνονται στον Πίνακα 2.4 για ατμοσφαιρική πίεση.

Πίνακας 2.4:Εύρη θερμοκρασίας και πυκνότητας της βάσης δεδομένων πυκνότητας για τα 16 ιοντικά υγρά

Ιοντικό υγρό	Εύρος T(K)	Εύρος ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Αριθμός πειραματικών σημείων	Βιβλιογραφική πηγή
emimBF <sub>4</sub>	278 - 363	1.2991-1.2316	47	[38],[40],[41],[42]
bmimBF <sub>4</sub>	264 - 393	1.2273-1.1361	32	[43],[44]
hmimBF <sub>4</sub>	269 - 373	1.1666 - 1.0945	35	[38],[33],[45]
omimBF <sub>4</sub>	273 - 373	1.121 - 1.0524	38	[43],[46],[47]
emimPF <sub>6</sub>	353 - 373	1.422 - 1.405	2	[48]
bmimPF <sub>6</sub>	278 - 413	1.3854 - 1.276	64	[49],[50],[51],[52],[53]
hmimPF <sub>6</sub>	278 - 393	1.3089 - 1.2194	29	[43],[54]
omimPF <sub>6</sub>	273 - 393	1.2561 - 1.166	24	[43],[47]
emimTf <sub>2</sub> N	273 - 473	1.544- 1.345	38	[55],[56]
bmimTf <sub>2</sub> N	273 - 473	1.4604 - 1.272	24	[57],[58]
hmimTf <sub>2</sub> N	258 - 473	1.4076 - 1.2149	38	[56],[59]
omimTf <sub>2</sub> N	273 - 473	1.34 - 1.1688	28	[56],[60]
dcmimTf <sub>2</sub> N	293 - 473	1.2849 - 1.1314	30	[61]
bdmimBF <sub>4</sub>	288 - 373	1.1999 - 1.1432	21	[62],[63],[64]
bdmimTf <sub>2</sub> N	273 - 398	1.3284 - 1.4433	28	[65],[66]
edmimTf <sub>2</sub> N	293 - 323	1.496 - 1.468	11	[67],[61]

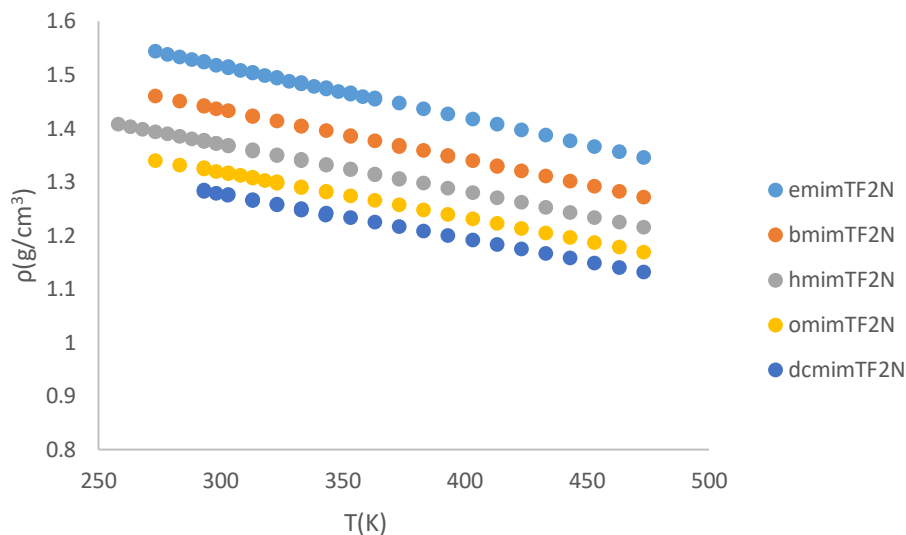
### 2.2.1 Αξιολόγηση βάσης δεδομένων πυκνότητας

Συγκρίνοντας τα πειραματικά σημεία πυκνοτήτων για τα ιοντικά υγρά του Πίνακα 2.1 μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το αν τα πειραματικά σημεία της βάσης δεδομένων πυκνότητας ακολουθούν τις τάσεις που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 1.2.1.2 και συγκεκριμένα:

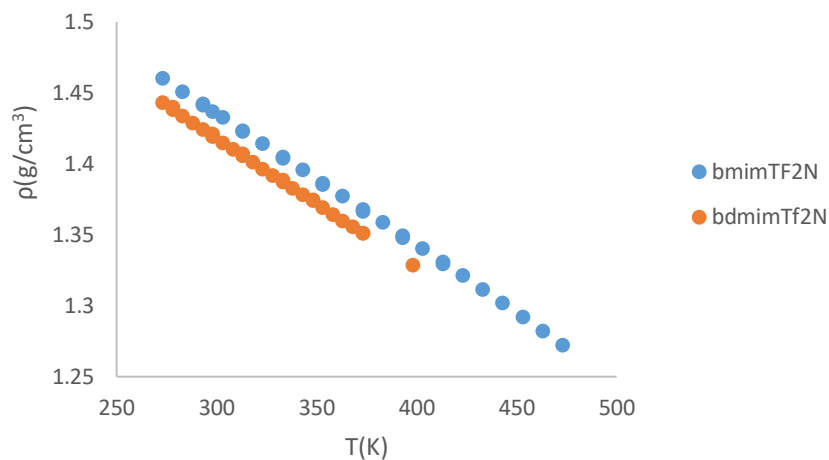
- όσον αφορά το μέγεθος της αλκαλικής αλυσίδας του υποκαταστάτη στη θέση 1 του ιμιδαζολικού δακτυλίου κατά μήκος των στηλών του Πίνακα 2.1
- την επίδραση του ανιόντος (BF<sub>4</sub>,PF<sub>6</sub>,TF<sub>2</sub>N) κατά μήκος των γραμμών
- την επίδραση της προσθήκης ενός υποκαταστάτη μεθυλίου στο ιμιδαζολικό κατιόν για τα ΙΥ [bmim][BF<sub>4</sub>]-[bdmim][BF<sub>4</sub>], [emim][Tf<sub>2</sub>N]-[edmim][Tf<sub>2</sub>N] και [bmim][Tf<sub>2</sub>N]-[bdmim][Tf<sub>2</sub>N].

Στα Διαγράμματα 2.2 και 2.3 παρουσιάζεται η επίδραση του μήκους της αλκαλικής αλυσίδας για τα ΙΥ Tf<sub>2</sub>N και η επίδρασης προσθήκης υποκαταστάτη μεθυλίου στο bmimTf<sub>2</sub>N αντίστοιχα.





Διάγραμμα 2.2: Σύγκριση πυκνότητας για τα ΙΥ με ανιόν το Tf2N της βάσης δεδομένων

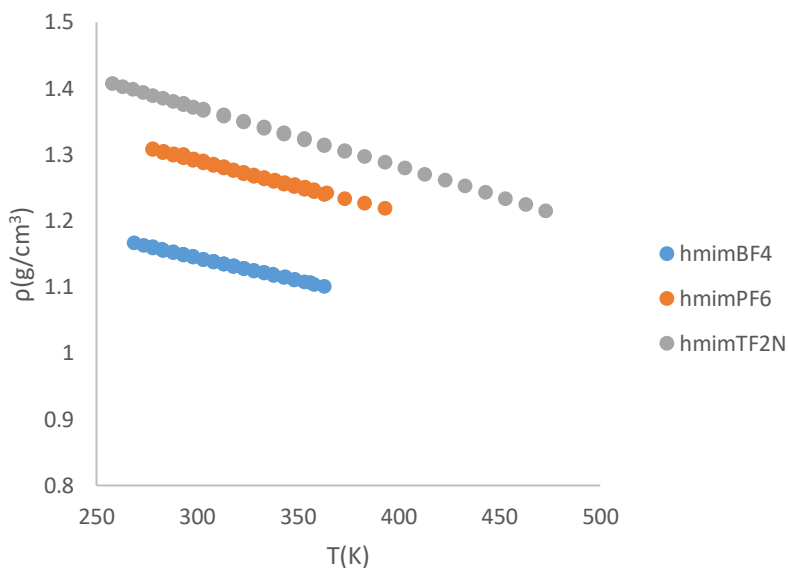


Διάγραμμα 2.3: Σύγκριση πυκνότητας για τα ΙΥ bmimTf2N, bdmimTf2N της βάσης δεδομένων

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα ΙΥ ακολουθούν τον κανόνα, κατά τον οποίο αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας του υποκαταστάση στη θέση 1 του ιμιδαζολικού δακτυλίου επιφέρει μείωση της πυκνότητας του ιοντικού υγρού. Το ίδιο συμβαίνει και για την προσθήκη υποκαταστάτη μεθυλίου στη θέση 2 (Διάγραμμα 2.3). Για τα πειραματικά σημεία της βάσης δεδομένων συνεπώς ισχύει ότι: όσο πιο ογκώδες είναι το κατιόν ενός ιοντικού υγρού, τόσο πιο μικρή πυκνότητα έχει. [69] [70] [71]

Όπως είναι εύκολα αντιληπτό από τα διαγράμματα όλα τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν σχετικά την ίδια ευαισθησία στον παράγοντα θερμοκρασία, αφού οι κλίσεις των ευθειών που σχηματίζονται από τα πειραματικά σημεία είναι παρόμοιες. Η ευαισθησία στη θερμοκρασία είναι σχετικά μικρή, αφού αύξηση 100 βαθμών Κελσίου έχει ως αποτέλεσμα την περίπου 6% μείωση της πυκνότητας.

Για να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση του είδους του ανιόντος στην πυκνότητα για τα ΙΥ της βάσης δεδομένων συγκρίνονται ΙΥ με το ίδιο κατιόν. Στον Διάγραμμα 2.4 παρουσιάζεται η σύγκριση για το κατιόν [hmim].



Διάγραμμα 2.4: Σύγκριση πυκνότητας για τα ΙΥ με κατιόν το hmim της βάσης δεδομένων

Η πυκνότητα των ιοντικών υγρών ακολουθεί τη σειρά  $BF_4 < PF_6 < TF_2N$ , κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Ricardo Gomes de Azevedo et al. [9], με τις πυκνότητες των ΙΥ  $BF_4$  να είναι αρκετά πιο χαμηλές σε σχέση με τις ενώσεις που περιλαμβάνουν τα άλλα δύο ανιόντα.

Η σύγκριση των υπόλοιπων ΙΥ της βάσης δεδομένων πυκνότητας φαίνεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6.

### 2.3 Βάση δεδομένων διαλυτότητας $CO_2$

Η βάση δεδομένων διαλυτότητας υπήρξε πιο περίπλοκη στη δημιουργία της καθώς σε αρκετά ΙΥ τα αποτελέσματα των ερευνητών είχαν σημαντικές αποκλίσεις, ενώ ταυτόχρονα τα δεδομένα στο σύνολό τους δεν ακολουθούσαν μία λογική μείωσης της διαλυτότητας με αύξηση της θερμοκρασίας για το ίδιο ΙΥ μεταξύ διαφορετικών ερευνητών. Ταυτόχρονα, τα πειραματικά σημεία, έπρεπε να ικανοποιούν την προαναφερθείσα τάση για μεγάλο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης, όπως επίσης η αύξηση του μεγέθους του υποκαταστάτη αλκυλίου να επιφέρει μικρή αύξηση της διαλυτότητας του  $CO_2$ .

Παρόλα αυτά, επιλέγοντας τα αποτελέσματα, τα οποία ταυτίζονται για την πλειοψηφία των βιβλιογραφικών πηγών, ικανοποιώντας ταυτόχρονα τις παραπάνω προϋποθέσεις, δημιουργήθηκε η βάση δεδομένων διαλυτότητας  $CO_2$ , η οποία συνοψίζεται στον Πίνακα 2.5:

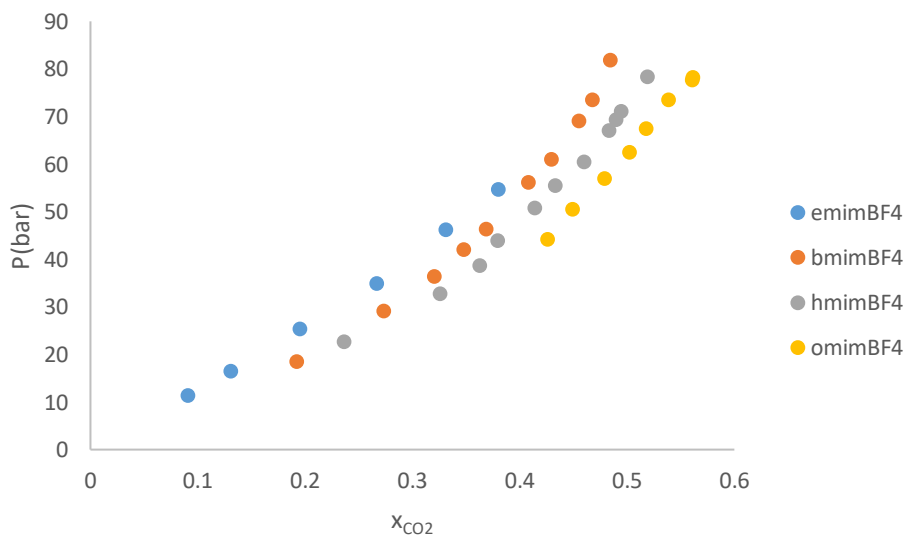
Πίνακας 2.5: Εύρη θερμοκρασίας και πίεσης της βάσης δεδομένων διαλυτότητας CO<sub>2</sub> για τα 16 ΙΥ

ΙΥ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	Ισόθερμες	Αριθμός πειραματικών σημείων	Βιβλιογραφική Πηγή
emimPF6	308-366	14.9-971.0	8*	66	[72]
bmimPF6	283-393	1.1-96.9	7	87	[73],[74],[68],[75]
hmimPF6	298-363	3.5-925.0	11	70	[76],[77]
omimPF6	303-353	1.3-18.5	6	41	[78]
emimBF4	298-333	5.3-54.7	3	20	[79], [80]
bmimBF4	283-322	1.0-90.0	6	59	[74], [81]
hmimBF4	298-322	3.1-86.4	5	52	[81],[77]
omimBF4	307-322	41.7-87.2	4	32	[81]
bdmimBF4	283-323	1.0-13.0	3	75	[20]
emimTf2N	283-343	0.1-147.9	4	44	[20],[77],[82]
bmimTf2N	278-353	1.0-132.4	7	116	[73],[83]
hmimTf2N	283-353	1.0-129.6	9	159	[21], [84],[85]
omimTf2N	298-333	13.3-114.7	3	22	[22]
dcmimTf2N	298-343	1.0-201.5	4	36	[82],[86],[87]
edmimTf2N	283-323	0.5-13.0	3	28	[20]
bdmimTf2N	298-343	0.5-19.0	3	31	[20]

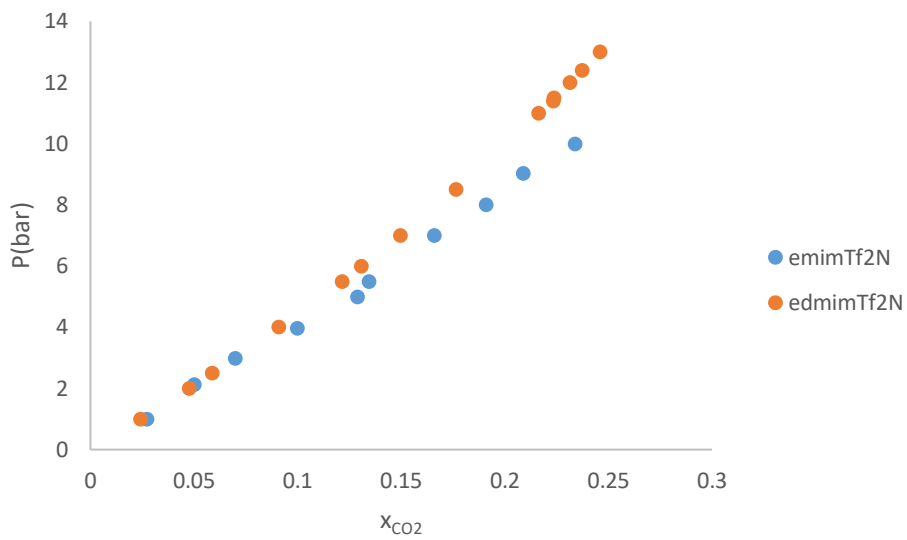
\*και ένα πειραματικό σημείο στις T=308K,357K,362K,366K

### 2.3.1 Αξιολόγηση βάσης δεδομένων διαλυτότητας CO<sub>2</sub>

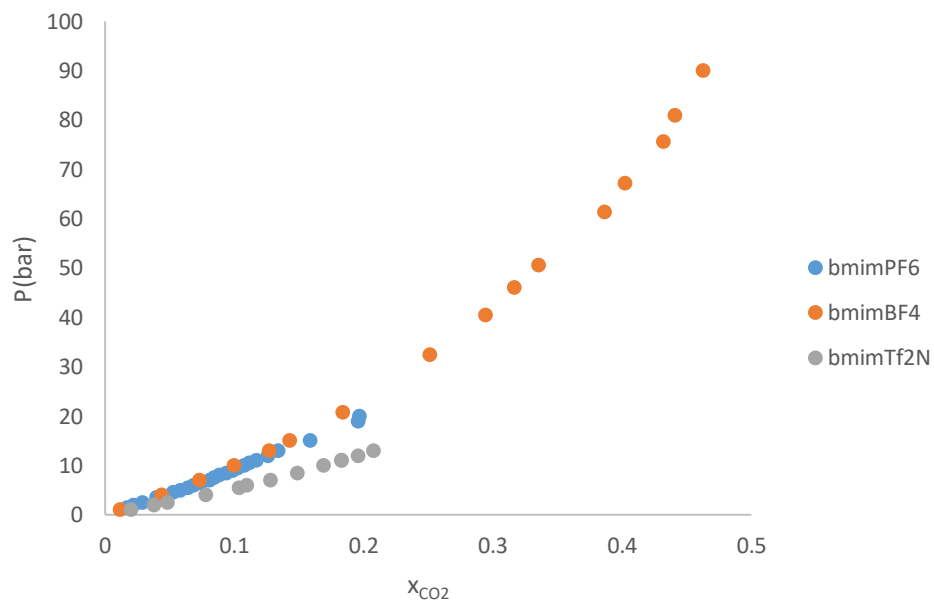
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται στα Διάγραμματα 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 συγκρίσεις διαλυτοτήτων για το ίδιο ανιόν ή κατιόν, στα οποία φαίνονται οι τάσεις που ακολουθεί η διαλυτότητα CO<sub>2</sub> στα ιμιδαζολικά ΙΥ της βάσης δεδομένων, με στόχο την αξιολόγησή της.



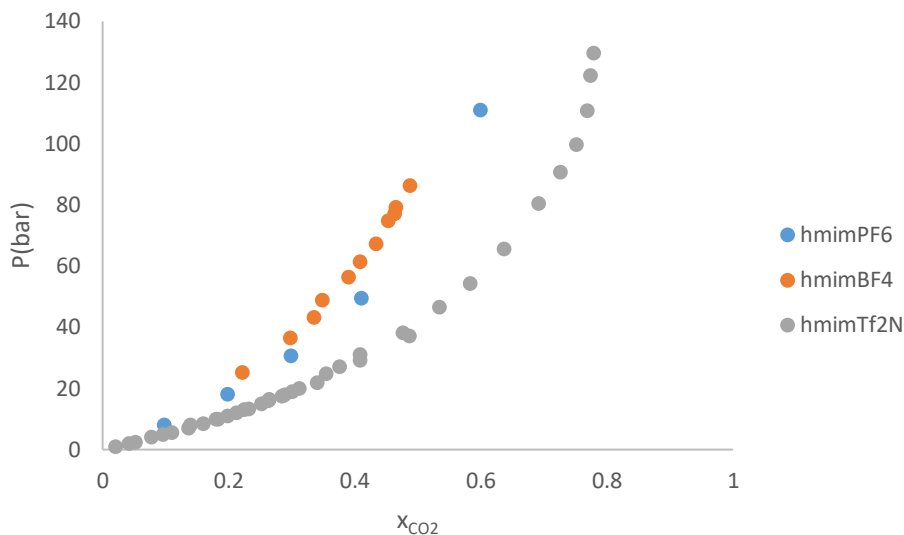
Διάγραμμα 2.5: Σύγκριση διαλυτότητας CO<sub>2</sub> για ΙΥ με ανιόν το BF4 για T=313K



Διάγραμμα 2.6: Σύγκριση διαλυτότητας  $CO_2$  για τα ΙΥ *emimTf2N*, *edmimTf2N* για  $T=298K$



Διάγραμμα 2.7: Σύγκριση διαλυτότητας  $CO_2$  για τα ΙΥ με κατιόν το *bmim* για  $T=323K$

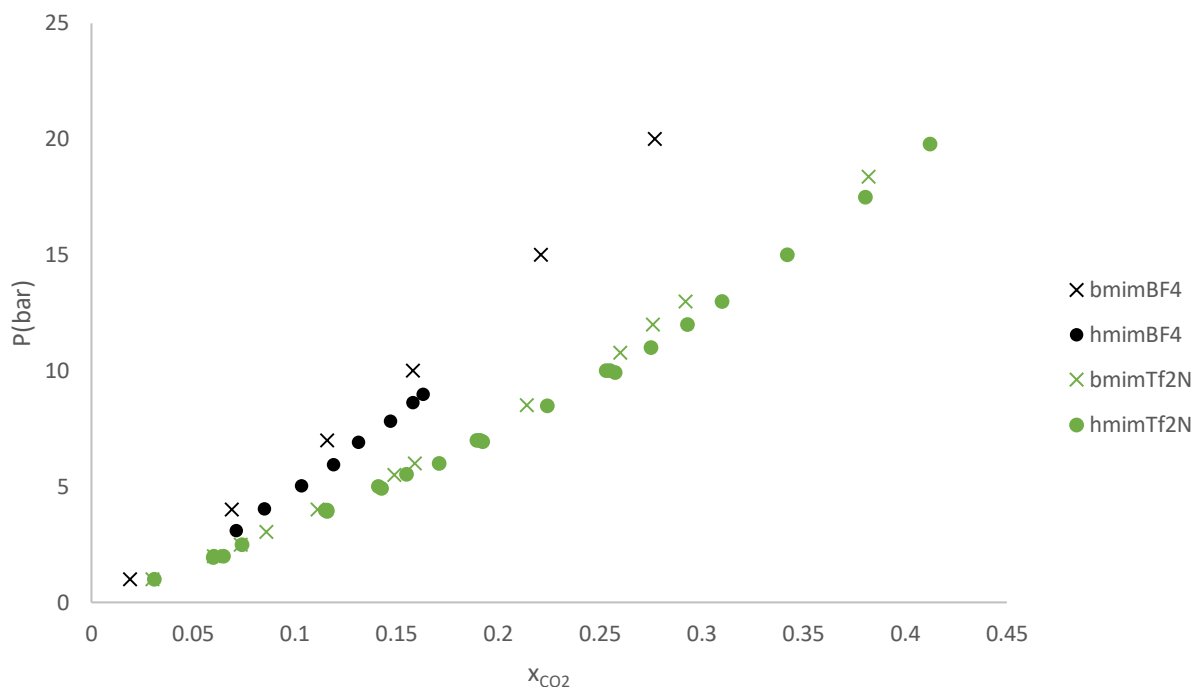


Διάγραμμα 2.8 : Σύγκριση διαλυτότητας  $CO_2$  για τα IY με κατιόν το hmim για  $T=323K$

Από το Διάγραμμα 2.5 φαίνεται πως ικανοποιείται η συνθήκη αύξησης της διαλυτότητας με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του υποκαταστάτη. Η παραπάνω τάση επιβεβαιώνεται από τους Aki et al. [22] και τους Y. Chen et al. [81], οι οποίοι πειραματιζόμενοι με τα ιοντικά bmimBF<sub>4</sub>, hmimBF<sub>4</sub> και omimBF<sub>4</sub> κατέληξαν στην παρακάτω σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας διοξειδίου του άνθρακα: omimBF<sub>4</sub> > hmimBF<sub>4</sub> > bmimBF<sub>4</sub>. Επιπλέον, προσθήκη υποκαταστάτη μεθυλίου οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητας (Διάγραμμα 2.6).

Τα Διαγράμματα 2.7, 2.8 δείχνουν πως η διαφορά στη διαλυτότητα μεταξύ ιοντικών με ανιόντα [BF<sub>4</sub>] και [PF<sub>6</sub>] είναι σχετικά μικρή, ενώ η διαλυτότητα του διοξειδίου αυξάνεται σημαντικά όταν τα ανιόντα αυτά αντικατασταθούν με το [Tf<sub>2</sub>N], τάση που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Cadena et al. [20], οι οποίοι κατέληξαν πως η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερη στο bmimTf<sub>2</sub>N, έναντι των bmimPF<sub>6</sub> και bmimBF<sub>4</sub>. Επιπλέον, οι Lei, et al. [88] και Ramdin et al. [6] προσδιόρισαν την παρακάτω σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας CO<sub>2</sub> : [BF<sub>4</sub>] < [PF<sub>6</sub>] < [Tf<sub>2</sub>N]

Τέλος, η βάση δεδομένων διαλυτότητας ικανοποιεί την τάση, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.9 και όπως υποστηρίζουν οι Hu et al. [89], Bhargava et al. [90], Dang et al. [91], Shi et al. [92] και Cadena et al. [20], ότι η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> επηρεάζεται κυρίως από τη φύση του ανιόντος και δευτερευόντως από αλλαγές στο ιμιδαζολικό κατιόν. Για παράδειγμα, η επιλογή του ανιόντος [Tf<sub>2</sub>N] οδηγεί σε μεγάλες διαλυτότητες.



Διάγραμμα 2.9: Επίδραση ανιόντος σε σύγκριση με την επίδραση κατιόντος στην διαλυτότητα  $CO_2$  για τα ΙΥ *bmimBF4*, *hmimBF4*, *bmimTf2N*, *hmimTf2N* για  $T=298K$

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα για κάποιες κοινές θερμοκρασίες για τη σύγκριση της διαλυτότητας και στα ΙΥ της βάσης δεδομένων με ανιόντα τα PF6, και Tf2N.

#### Σύνοψη συμπερασμάτων των δύο βάσεων δεδομένων

Η διαλυτότητα του  $CO_2$  είναι ισχυρά επηρεαζόμενη από την επιλογή του ανιόντος, με το [Tf2N] να οδηγεί στις μεγαλύτερες διαλυτότητες διοξειδίου σε σχέση με τα άλλα δύο υπό μελέτη ανιόντα. Τα ιοντικά υγρά με [TF2N] επηρεάζονται λιγότερο από τις αλλαγές στο κατιόν, ενώ, παρ'όλο που ο παράγοντας ανιόν είναι πιο σημαντικός για την διαλυτότητα, για τα ιοντικά με [BF4] και [PF6] ισχύει πιο ξεκάθαρα ότι: η μείωση του μεγέθους του αλκυλικού υποκαταστάτη στη θέση 1 του ιμιδαζολικού κατιόντος και η προσθήκη μεθυλικού υποκαταστάτη στη θέση 2 του δακτυλίου οδηγούν σε μείωση της διαλυτότητας του  $CO_2$ . Όσον αφορά τη πυκνότητα, η ίδια μειώνεται με την προσθήκη ατόμων άνθρακα στο ιμιδαζόλιο, καθώς και με την προσθήκη ενός ακόμα υποκαταστάτη μεθυλίου, ενώ για τρία υπό μελέτη ανιόντα ακολουθεί την αυξανόμενη σειρά: [BF4]<[PF6]<[TF2N]. Γενικά, η ευαισθησία της πυκνότητας στην θερμοκρασία είναι μικρή και πρακτικά ίδια για όλα τα ιοντικά υγρά που αναφέρθηκαν.

## 3. Υπολογισμοί

### 3.1 Κρίσιμες ιδιότητες των υπό μελέτη ιοντικών υγρών

Για την ανάπτυξη νέων ή τη βελτίωση των ήδη υπάρχουσών διεργασιών που περιλαμβάνουν ιοντικά υγρά, είναι αναγκαία η ακριβής γνώση των φυσικών και φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και συγκεκριμένα της συμπεριφοράς στην ισορροπία φάσεων.

Η ύπαρξη περιορισμένων πειραματικών μετρήσεων ισορροπίας φάσεων όσον αφορά τα ΙΥ απαιτεί τη χρήση κατάλληλων θερμοδυναμικών μοντέλων και κατ'επέκταση τη γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων τους. Δυστυχώς, η αδυναμία πειραματικών μετρήσεων των κρίσιμων ιδιοτήτων (καθώς τα περισσότερα ΙΥ αποσυντίθενται πριν φτάσουν την κρίσιμη θερμοκρασία τους) καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας προσδιορισμού τους. Οι διάφορες μέθοδοι πρόβλεψης ή προσαρμογής δεν μπορούν να ελεγχθούν άμεσα μέσω πειραματικών μετρήσεων και η πλειοψηφία των ερευνητών συγκρίνει υπολογισμένες μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων τιμές με πειραματικές τιμές κάποιας ιδιότητας (π.χ. πυκνότητα) για να επαληθεύσουν την εγκυρότητα της μεθόδου τους.

Εκτός της καλής πρόρρησης των ιδιοτήτων καθαρών συστατικών, ένα εύστοχο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων είναι ανάγκη να περιγράφει και την ισορροπία φάσεων μιγμάτων. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετάται η διαλυτότητα του διοξειδίου το άνθρακα στα ΙΥ.

Συνοψίζοντας, για την καταλληλότερη επιλογή κρίσιμων ιδιοτήτων οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη είναι:

1. Οι ιδιότητες καθαρών συστατικών
2. Η ισορροπία φάσεων δυαδικών μιγμάτων με το CO<sub>2</sub>

Να σημειωθεί ότι AADP αποτελεί το μέσο απόλυτο σφάλμα της πίεσης και υπολογίζεται:

$$AADP = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} * 100 \quad (20)$$

Όπου n ο αριθμός των πειραματικών σημείων. Αντίστοιχα υπολογίζονται και τα σφάλματα στην πυκνότητα ( $\rho$ ).

Τέλος, αναφέρεται ότι σε όποιο σημείο της ΔΕ γίνεται λόγος για σετ κρίσιμων ιδιοτήτων εννοούνται οι κρίσιμες ιδιότητες (κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση) και ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$ .

#### 3.1.1 Μέθοδοι προσδιορισμού κρίσιμων ιδιοτήτων της βιβλιογραφίας

Μέχρι στιγμής οι σχετικές προσπάθειες για τον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων ΙΥ είναι περιορισμένες. Στη βιβλιογραφία βρέθηκαν τρεις βασικές μεθοδολογίες υπολογισμού των κρίσιμων ιδιοτήτων, αυτές των Valderrama et al. [29], Shariati et al. [93], Shin et al. [94], οι οποίες εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν με τις νέες τιμές που υπολογίστηκαν στην παρούσα ΔΕ. Οι τιμές που προκύπτουν από κάθε μέθοδο παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα  $\omega$  που προκύπτουν από διαφορετικές μεθόδους της βιβλιογραφίας για τα υπό μελέτη ΙΥ

Ιοντικό υγρό	Κρίσιμες ιδιότητες			
	Πηγή	Tc (K)	Pc(bar)	$\omega$
[emim][BF4]	Valderrama et al. [29]	585.3	23.6	0.7685
[bmim][BF4]	Valderrama et al. [29]	632.3	20.4	0.84890
	Shariati et al. [93]	863.22	34.57	0.81560
[hmim][BF4]	Valderrama et al. [29]	679.1	17.9	0.92580
	Shariati et al. [93]	725.29	25.17	0.99950
[omim][BF4]	Valderrama et al. [29]	726.1	16.0	0.99540
	Shariati et al. [93]	707.13	20.78	1.27840
[emim][PF6]	Valderrama et al. [29]	663.5	19.5	0.6708
	Shariati et al. [93]	738.56	32.12	0.5961
[bmim][PF6]	Valderrama et al. [29]	708.9	17.3	0.75530
	Shariati et al. [93]	730.25	27.16	0.62120
[hmim][PF6]	Valderrama et al. [29]	754.3	15.5	0.8352
	Shariati et al. [93]	720.63	23.04	0.8174
[omim][PF6]	Valderrama et al. [29]	800.1	14.0	0.90690
	Shariati et al. [93]	646.28	18.22	0.84140
[emim][Tf2N]	Valderrama et al. [29]	1244.9	32.6	0.18180
	Shariati et al. [93]	906.91	29.16	0.4223
	Shin et al. [94]	788.05	33.1	1.225
[bmim][Tf2N]	Valderrama et al. [29]	1265.0	27.6	0.2656
	Shariati et al. [93]	818.52	23.34	0.4881
	Shin et al. [94]	831.39	26.9	1.289
[hmim][Tf2N]	Valderrama et al. [29]	1287.3	23.9	0.3539
	Shariati et al. [93]	769.14	19.59	0.7948
	Shin et al. [94]	876.24	22.2	1.327
[omim][Tf2N]	Valderrama et al. [29]	1311.9	21.0	0.4453
	Shin et al. [94]	923.02	18.7	1.331
[dcmim][Tf2N]	Valderrama et al. [29]	1345.1	18.7	0.5741
[bdmim][BF4]	Valderrama et al. [29]	671.0	18.9	0.9476
[bdmim][TF2N]	Valderrama et al. [29]	1281.1	25.5	0.3669
[edmim][Tf2N]	Valderrama et al. [29]	1254.1	29.7	0.2447

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις στις κρίσιμες θερμοκρασίες, πιέσεις και ακεντρικούς παράγοντες για την ίδια ένωση μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων, οι οποίες οφείλονται στον διαφορετικό τρόπο προσδιορισμού τους και αναλύονται παρακάτω.

1. Οι J. O. Valderrama, P. A. Robles εκτίμησαν την κρίσιμη πίεση, θερμοκρασία, όγκο, καθώς και τον ακεντρικό παράγοντα ( $\omega$ ) 50 [29] και στη συνέχεια άλλων 200 [30] ιοντικών υγρών μέσω της τροποποιημένης μεθόδου "Lydersen-Joback-Reid", μιας μεθόδου συνεισφοράς ομάδων (group



contribution method). Η ίδια αποτελεί μέθοδος πρόρρησης, η οποία απαιτεί μόνο τη γνώση της δομής του μορίου και του μοριακού του βάρους για τον προσδιορισμό των παραπάνω μεγεθών και αποδείχτηκε ότι οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους.

Πιο αναλυτικά, η τροποποιημένη μέθοδος “Lydersen-Joback-Reid” χρησιμοποιεί τις εξισώσεις του Lydersen για την κρίσιμη πίεση και τον κρίσιμο όγκο και τις εξισώσεις των Joback-Reid για την πρόβλεψη του κανονικού σημείου βρασμού και της κρίσιμης θερμοκρασίας. Το μοντέλο συνοψίζεται παρακάτω:

$$T_b = 198.2 + \sum n * \Delta T_{bM} \quad (21)$$

$$T_c = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum n \Delta T_M - (\sum n \Delta T_M)^2} \quad (22)$$

$$P_c = \frac{M}{(C_M + \sum n \Delta P_M)^2} \quad (23)$$

$$V_C = E_M + \sum n \Delta V_M \quad (24)$$

Όπου  $\Delta T_{bM}$ ,  $\Delta T_M$ ,  $\Delta P_M$  και  $\Delta V_M$  οι συνεισφορές στο κανονικό σημείο βρασμού, στην κρίσιμη θερμοκρασία, στην κρίσιμη πίεση και στον κρίσιμο όγκο αντίστοιχα και  $n$  ο αριθμός των πειραματικών σημείων.

Αναφορικά, οι παραπάνω παράμετροι παίρνουν τις τιμές:  $A_M=0.5703$ ,  $B_M=1.0121$ ,  $C_M=0.2573$ ,  $E_M=6.75$ .

Ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$  για κάθε ιοντικό υγρό υπολογίστηκε από τον ορισμό του μεγέθους:

$$\omega = -\log \left( \frac{P_S}{P_C} \right)_{\frac{T}{T_C}=0.7} - 1.0 \quad (25)$$

Για το έλεγχο των αποτελεσμάτων οι συγγραφείς υπολόγισαν την πυκνότητα των ιοντικών υγρών σε συγκεκριμένη θερμοκρασία με βάση τις υπολογισμένες κρίσιμες ιδιότητες και τις σύγκριναν με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα με σφάλματα στις πυκνότητες που κυμαίνονται από 0.03-19.3%.

2. Σε αντίθεση με τους J. O. Valderrama et al. ,οι οποίοι στηρίχθηκαν σε μία μέθοδο πρόρρησης, οι Shariati et al. [93], εκτίμησαν την κρίσιμη θερμοκρασία, πίεση και τον ακεντρικό παράγοντα ιοντικών υγρών κάνοντας βέλτιστη προσαρμογή τους σε πειραματικές τιμές δεδομένων ισορροπίας δυαδικού μίγματος με CO<sub>2</sub>. Για τον υπολογισμό των πιέσεων σημείου φυσαλίδας του δυαδικού μίγματος χρησιμοποίησαν την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με τους κανόνες ανάμιξης Van der Waals του ενός ρευστού (Van der Waals one fluid, VdW1f) προσαρμόζοντας στα πειραματικά δεδομένα και το συντελεστή αλληλεπίδρασης (kij), ελαχιστοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$obj. func. = \frac{1}{N} * \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \right| * 100 \quad (26)$$

Όπου  $N$ : ο αριθμός των πειραματικών σημείων πίεσεων σημείου φυσαλίδας,  $P_{calc}$ : οι υπολογισμένες και  $P_{exp}$ : οι πειραματικές τιμές των πιέσεων σημείου φυσαλίδας.

Συγκρίνοντας τις υπολογισμένες ιδιότητες με αυτές των J. O. Valderrama et al., συμπεράναν πως προβλέπουν μέσω της καταστατική εξίσωσης SRK (Soave-Redlich-Kwong) σε συνδυασμό με τους κανόνες ανάμιξης VdW1f με μεγαλύτερη ακρίβεια δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού δυαδικού μίγματος  $CO_2$  και ιοντικού υγρού, αλλά και τις πυκνότητες των καθαρών ιοντικών υγρών.

- Τέλος, οι Shin et al. [94]] εκτίμησαν την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεση ιοντικών υγρών με ανιόν το Tf2N με τη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων του Joback [95], συχνή μέθοδος της βιβλιογραφίας και από την οποία προέρχεται η μέθοδος των Valderrama et al. που τροποποιήθηκε έτσι ώστε να δίνει καλύτερα αποτελέσματα πρόβλεψης πυκνότητας (μέθοδος Lydersen-Joback-Reid). Ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$  υπολογίστηκε με την μέθοδο αντιστοίχων καταστάσεων Ambrose-Walton [95].

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \sum n \Delta T_M - (\sum n \Delta T_M)^2} \quad (27)$$

$$p_c = \frac{1}{(0.113 + 0.0032 * N_{atoms} - \sum n * \Delta P_M)^2} \quad (28)$$

Όπου  $\Delta T_M$ ,  $\Delta P_M$  οι συνεισφορές στην κρίσιμη θερμοκρασία και στην κρίσιμη πίεση αντίστοιχα, ενώ  $N_{atoms}$  ο αριθμός των ατόμων της ένωσης.

Οι Shin et al. δεν έλεγξαν την ακρίβεια της συγκεκριμένης μεθόδου υπολογισμού όσον αφορά την πρόρρηση των ιδιοτήτων καθαρών συστατικών. Αντίθετα, περιέγραψαν δυαδικά δεδομένα ισορροπίας με την PR και χρήση δύο παραμέτρων αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ ,  $l_{ij}$ .

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρόβλεψης της πυκνότητας και των τάσεων ατμών καθαρών ΙΥ με μια κυβική καταστατική εξίσωση και τις κρίσιμες ιδιότητες που προαναφέρθηκαν.

### 3.1.1.1 Πρόβλεψη ιδιοτήτων καθαρών ιοντικών υγρών

Για την πρόβλεψη της πυκνότητας ( $\rho$ ) και τάσεων ατμών ( $P_s$ ) καθαρών ΙΥ χρησιμοποιήθηκε η καταστατική Peng-Robinson.

#### Πρόβλεψη πυκνότητας

Όσον αφορά την πρόβλεψη της πυκνότητας, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκριτικά για τους 3 ερευνητές στα θερμοκρασιακά εύρη που αναφέρονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 1.2: Μέσα απόλυτα σφάλματα υπολογισμού πυκνότητας υπολογισμένης μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των τριών βιβλιογραφικών μεθόδων

Ιοντικό υγρό	AADρ			Εύρος T(K)
	Valderrama et al. [29]	Shariati et al. [93]	Shin et al. [94]	
[emim][BF4]	12.5	-	-	270 - 380
[bmim][BF4]	14.3	11.3	-	267 - 387
[hmim][BF4]	15.4	12.8	-	270 - 370
[omim][BF4]	16.7	11.6	-	280 - 370
[emim][PF6]	28.3	8.3	-	360 - 370
[bmim][PF6]	26.9	11.1	-	280 - 400
[hmim][PF6]	27.0	12.7	-	280 - 380
[omim][PF6]	27.8	12.0	-	280 - 390
[emim][Tf2N]	2.9	23.7	64.0	280 - 460
[bmim][Tf2N]	3.6	21.0	42.3	280 - 460
[hmim][Tf2N]	6.5	23.0	27.0	260 - 470
[omim][Tf2N]	9.7	-	13.9	280 - 460
[dcmim][Tf2N]	15.1	-	-	300 - 465
[bdmim][BF4]	17.6	-	-	270 - 380
[bdmim][TF2N]	8.8	-	-	280 - 380
[edmim][Tf2N]	4.8	-	-	295 - 320

Τις πυκνότητες των ΙΥ με ανιόντα τα BF4 και PF6 προβλέπουν καλύτερα οι κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93], ενώ το σφάλμα είναι μικρότερο για τα ΙΥ με ανιόν το Tf2N για τις κρίσιμες ιδιότητες προσδιορισμένες μέσω τις μεθόδου συνεισφοράς ομάδων των Valderrama et al. [23].

#### Πρόβλεψη τάσης ατμών

Έχει ήδη αναφερθεί ότι οι πειραματικές μετρήσεις για τάσεις αμτών καθαρών ΙΥ είναι σπάνιες, καθώς μέχρι πρόσφατα τα ΙΥ θεωρούνταν μη πτητικά. Ενδεικτικά παρουσιάζεται η πρόβλεψη των τάσεων ατμών για τις αντίστοιχες κρίσιμες ιδιότητες για θερμοκρασία T=290K για κάθε ΙΥ μέσω της καταστατικής εξίσωσης Peng Robinson για τα υπό μελέτη ιοντικά στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Τάσεις ατμών καθαρών ΙΥ υπολογισμένες μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των τριών βιβλιογραφικών μεθόδων

Ιοντικό υγρό	Τάσεις ατμών για T=290K		
	Valderrama et al. [23]	Shariati et al. [93]	Shin et al. [94]
[emim][BF4]	6.58E-04	-	-
[bmim][BF4]	4.24E-05	1.90E-09	-
[hmim][BF4]	2.18E-06	1.45E-07	-
[omim][BF4]	9.22E-08	2.33E-08	-
[emim][PF6]	4.72E-05	8.45E-06	-
[bmim][PF6]	2.74E-06	7.46E-06	-
[hmim][PF6]	1.27E-07	1.12E-06	-
[omim][PF6]	4.93E-09	2.14E-05	-
[emim][Tf2N]	1.62E-09	1.85E-07	4.59E-10
[bmim][Tf2N]	5.82E-11	1.21E-06	1.13E-11
[hmim][Tf2N]	1.44E-12	1.30E-07	2.98E-13
[omim][Tf2N]	1.22E-13	-	7.37E-14
[dcmim][Tf2N]	7.46E-14	-	-
[bdmim][BF4]	2.02E-06	-	-
[bdmim][Tf2N]	1.25E-12	-	-
[edmim][Tf2N]	1.67E-10	-	-

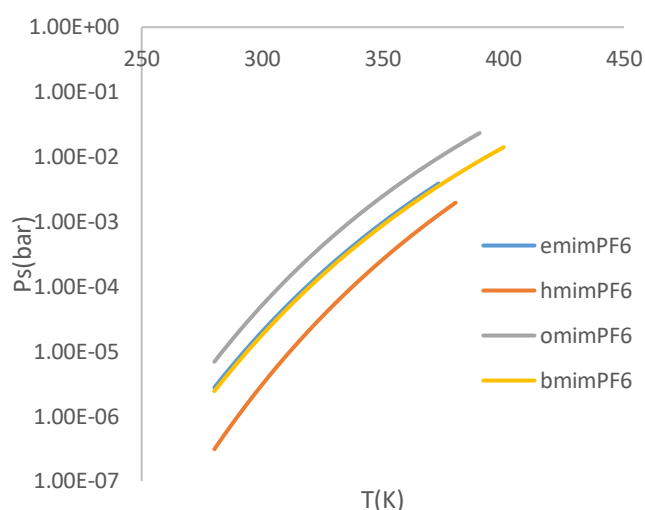
Παρόλο που για κάποια ΙΥ οι τάσεις ατμών που προβλέπονται είναι ικανοποιητικά χαμηλές, όπως των Shin et al. [94] για την ομάδα ΙΥ με ανιόν το Tf2N, είναι σημαντική η ταυτόχρονη καλή πρόρρηση και των δύο ιδιοτήτων καθαρών συστατικών ( $\rho$ ,  $P_s$ ).

Συνεπώς, οι βιβλιογραφικές κρίσιμες ιδιότητες που περιγράφουν καλύτερα τα καθαρά ΙΥ είναι:

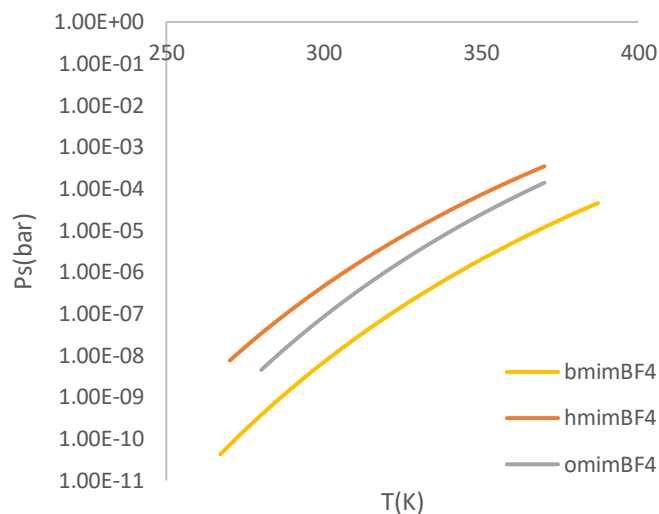
- Οι κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93] για τα ιοντικά με ανιόν το BF4, αφού πλεονεκτούν και στα δύο κριτήρια (πυκνότητα και τάση ατμών)
- Οι κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93] για τα ιοντικά με ανιόν το PF6, αφού το μέσο σφάλμα των Valderrama et al. [23] στην πυκνότητα είναι πολύ μεγάλο (27.5%) σε σχέση με των Shariati et al. [93] (11.0%). Παρόλο που οι τελευταίοι υπολογίζουν μεγαλύτερες τάσεις ατμών για τα ΙΥ PF6 με μεγάλες αλκαλικές αλυσίδες, το υψηλό σφάλμα των Valderrama et al. [23] στην πυκνότητα δεν επιτρέπει την επιλογή των συγκεκριμένων κρίσιμων ιδιοτήτων.
- Οι κρίσιμες ιδιότητες των Valderrama et al. [23] για τα ιοντικά με ανιόν το Tf2N, αφού πλεονεκτούν και στα δύο κριτήρια

Παρότι οι προαναφερθείσες για κάθε ομάδα ΙΥ πλεονεκτούν, η ανάγκη για βελτίωση τους είναι προφανής, τόσο από την μη ικανοποιητική πρόβλεψη πυκνοτήτων, όσο και από τη διαφορά στην τάξη μεγέθους των τάσεων ατμών που αναμένεται να έχει ένα ιοντικό υγρό για τα συγκεκριμένα θερμοκρασιακά εύρη, ειδικότερα για τα ΙΥ με ανιόν το [PF6].

Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι οι τάσεις ατμών που υπολογίζονται μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των Shariati et al. [93] από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson δεν ακολουθούν σειρά μείωσης με αύξηση του μεγέθους του μορίου (Διαγράμματα 3.1, 3.2).



Διάγραμμα 3.1: Πρόβλεψη τάσεων ατμών ΙΥ με ανιόν το PF6 με τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93]



Διάγραμμα 3.2: Πρόβλεψη τάσεων ατμών ΙΥ με ανιόν το [BF4] με τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93]

### 3.1.2 Εύρεση νέων κρίσιμων ιδιοτήτων

Για τους παραπάνω λόγους έγινε προσπάθεια εύρεσης νέων, βελτιωμένων τιμών κρίσιμων ιδιοτήτων που να περιγράφουν ικανοποιητικά αφενός την πυκνότητα (πειραματικά προσδιορισμένη) των καθαρών ενώσεων, και αφετέρου των τάσεων ατμών σε αποδεκτή τάξη μεγέθους για τα ΙΥ.

Η πρώτη προσπάθεια, η οποία απέτυχε ως προς το κριτήριο της τάσης ατμών, ήταν η προσαρμογή τους μόνο στα πειραματικά σημεία πυκνότητας της βάσης δεδομένων. Στη συνέχεια, απαιτήθηκε και η ικανοποιητική πρόρρηση των τάσεων ατμών, έτσι ώστε να βρεθεί το βέλτιστο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων, που να περιγράφει ταυτόχρονα και τις δύο ιδιότητες καθαρών συστατικών.

#### 3.1.2.1 Προσαρμογή στα πειραματικά σημεία πυκνότητας

Για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των κρίσιμων ιδιοτήτων σε πειραματικά δεδομένα πυκνότητας μετασηματισμένης σε μολαρικό όγκο. Για τη βελτιστοποίηση των κρίσιμων παραμέτρων και του ακεντρικού παράγοντα  $\omega$  της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson χρησιμοποιήθηκε κώδικας με την υπορουτίνα ελαχιστοποίησης ZXSSQ που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς.

Η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης (OF) είναι:

$$OF = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_{L,EXP} - V_{L,CALC}}{V_{L,EXP}} \right)^2 \quad (29)$$

Όπου  $V_{L,EXP}$ ,  $V_{L,CALC}$  ο πειραματικός και ο υπολογισμένος μολαρικός όγκος αντίστοιχα και  $n$  ο αριθμός των πειραματικών σημείων.

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά προσαρμοσμένες στον μολαρικό όγκο τιμές παραμέτρων, το σφάλμα υπολογισμού της πυκνότητας με τις νέες τιμές  $T_c$ ,  $\rho_c$ ,  $\omega$  και οι τάσεις ατμών που υπολογίστηκαν για τα ιοντικά υγρά  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$ ,  $\text{hmimTf}_2\text{N}$  σε ενδεικτικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.4: Ενδεικτικά αποτελέσματα προσαρμογής των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα σε πειραματικά δεδομένα όγκου διάφορων ΙΥ και οι αντίστοιχες προρρημένες τάσεις ατμών

Ιοντικό Υγρό	Κρίσιμες ιδιότητες (K,bar)	AADp	Τάση ατμών (bar)	
			T=300K	T=320K
[bmim] [BF4]	$T_c=1490.03$ $\rho_c=64.91$ $\omega=-0.609$	0.0076	5.62E-01	7.45E-01
	$T_c=1359.19$ $\rho_c=58.14$ $\omega=-0.574$	0.0148	4.12E-01	5.63E-01
[bmim] [PF6]	$T_c=1205.29$ $\rho_c=45.65$ $\omega=-0.516$	0.0255	2.00E-01	2.94E-01
	$T_c=1359.15$ $\rho_c=52.77$ $\omega=-0.577$	0.0136	3.74E-01	5.12E-01
[hmim] [Tf2N]	$T_c=1924.27$ $\rho_c=56.72$ $\omega=-0.714$	0.0637	2.04E+00	2.38E+00
	$T_c=1289.51$ $\rho_c=33.54$ $\omega=-0.615$	0.0166	5.86E-01	7.53E-01

Παρατηρείται, πως με προσαρμογή των παραμέτρων μόνο στον μολαρικό όγκο, οι τάσεις ατμών που υπολογίζονται από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson αποκλίνουν κατά πολύ από την πραγματικότητα, με τις ίδιες να έχουν τάξη μεγέθους  $10^{-1}$  bar για θερμοκρασία ίση με 300K. Παρά την καλή πρόρρηση του μολαρικού όγκου/πυκνότητας, οι υπολογισμένες τάσεις ατμών δεν επιτρέπουν την επιλογή των συγκεκριμένων τιμών κρίσιμων ιδιοτήτων για την περιγραφή των ιδιοτήτων καθαρών συστατικών.

Συνεπώς, απαιτήθηκε, ως δεύτερη συνθήκη προσαρμογής, η τάση ατμών να είναι σχεδόν μηδενική, τουλάχιστον της τάξης των  $10^{-6}$  bar για το μελετώμενο θερμοκρασιακό εύρος και βρέθηκε πως μεγαλύτερο σφάλμα στον υπολογισμό της πυκνότητας οδηγεί σε μικρότερες τάσεις ατμών και το αντίστροφο.

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9 παρουσιάζεται πίνακας που δείχνει για διάφορα σετ κρίσιμων ιδιοτήτων τα αντίστοιχα μέσα σφάλματα στον υπολογισμό της πυκνότητας και τις τάσεις ατμών που προβλέπονται για T=300K.

Συνεπώς, ο υπολογισμός των νέων κρίσιμων ιδιοτήτων αποτέλεσε μία διφορούμενη διαδικασία, κατά την οποία έπρεπε να αξιολογηθούν και οι 2 ιδιότητες ώστε να βρεθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα που να περιλαμβάνει χαμηλές τάσεις ατμών και μικρό σφάλμα υπολογισμού  $\rho$ .

Ακολουθεί η ανάλυση για τον προσδιορισμό των κατάλληλων τιμών κρίσιμων ιδιοτήτων για το ΙΥ  $\text{bmimPF}_6$ .

## 3.2 Ανάλυση υπολογισμών για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του $\text{bmimPF}_6$

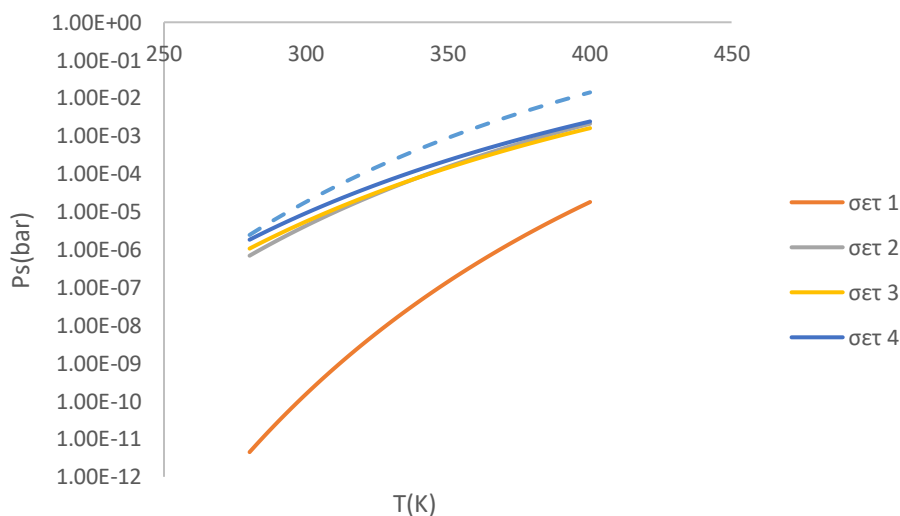
### 3.2.1 Καθαρό $\text{bmimPF}_6$

Η όλη διαδικασία αριστοποίησης, η οποία συμπεριέλαβε την ταυτόχρονη προσαρμογή στα πειραματικά σημεία πυκνότητας, καθώς και την απαίτηση για χαμηλές τάσεις ατμών, οδήγησε σε διάφορες λύσεις, κάποιες εκ των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5 σε σύγκριση με των Shariati et al.[93]. Οι αντίστοιχες τάσεις ατμών φαίνονται στο Διάγραμμα 3.3.

Πίνακας 3.5: Κρίσιμες ιδιότητες που περιγράφουν το καθαρό  $\text{bmimPF}_6$  και τα αντίστοιχα σφάλματα υπολογισμού πυκνότητας.

	$T_c(\text{K})$	$\rho_c(\text{bar})$	$\omega$	AAD $\rho$
Shariati et al. [93]	730.25	27.16	0.6212	11.40
σετ 1	843.18	30.61	1.1619	13.25
σετ 2	953.57	30.69	0.2192	2.49
σετ 3	1102.46	36.82	0.0402	1.30
σετ 4	1056.46	34.64	0.0588	1.02

Τα σφάλματα στην πυκνότητα αναφέρονται για το εύρος 280-400K



Διάγραμμα 3.3: Υπολογισμένες τάσεις ατμών μέσω των διάφορων σετ για το καθαρό  $\text{bmimPF}_6$ . Διακεκομμένη γραμμή: Πρόρρηση μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των Shariati et al. [93]

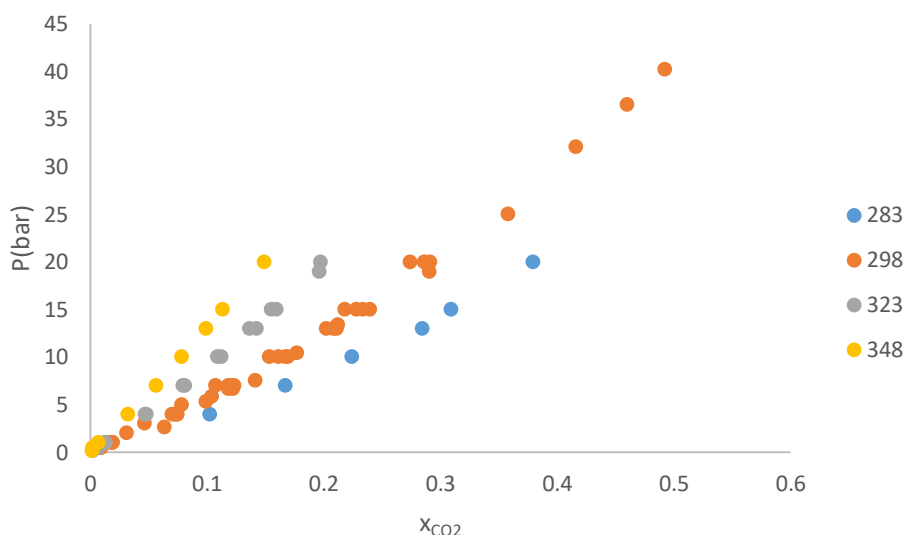
Πιο αναλυτικά, όλα τα σετ εκτός του 1<sup>ου</sup> κάνουν καλύτερη πρόρρηση της πυκνότητας από τους Shariati et al. [93] (11.40%) και οδηγούν σε χαμηλότερες τιμές για την τάση ατμών. Αντίθετα, φαίνεται το 1<sup>ο</sup> σετ να υπολογίζει τάσεις ατμών της τάξης του  $10^{-10}$  bar για θερμοκρασία ίση με 300K, με μεγάλο όμως σφάλμα στην πυκνότητα (13.25%).

Αναγκαίο συνεπώς, κρίθηκε να ελεγχθεί και ο δεύτερος παράγοντας επιλογής κρίσιμων ιδιοτήτων, δηλαδή η ισορροπία φάσεων δυαδικού μίγματος, η οποία αναλύεται στο επόμενο υποκεφάλαιο.

### 3.2.2 Διαδικό μίγμα bmimPF6 με διοξείδιο του άνθρακα

Όσον αφορά τα διαδικά μίγματα με το CO<sub>2</sub>, η σύγκριση βασίστηκε αρχικά στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων με την καταστική Peng-Robinson συνδυασμένης με τους κανόνες ανάμειξης vdW ενός ρευστού για συντελεστή αλληλεπίδρασης kij=0, ενώ κατόπιν πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του kij σε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας CO<sub>2</sub> στο bmimPF6.

Οι υπολογισμοί που ακολουθούν βασίστηκαν στα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας διοξειδίου του άνθρακα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.4.



Διάγραμμα 3.4: Πειραματικά σημεία διαλυτότητας CO<sub>2</sub> στο ΙΥ bmimPF6 ανά ισόθερμη καμπύλη

Για τις τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων των τεσσάρων σετ του Πίνακα 3.5 για το bmimPF6 πραγματοποιήθηκε πρόβλεψη της πίεσης σημείου φυσαλίδας για το διαδικό μίγμα bmimPF6-CO<sub>2</sub> για μηδενικό συντελεστή αλληλεπίδρασης και έπειτα προσαρμογή του kij στα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6: Πρόβλεψη ισορροπίας μίγματος bmimPF6-CO<sub>2</sub> για μηδενικό συντελεστή αλληλεπίδρασης (kij=0), και για προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα

	AADp	AADP (kij=0)	AADP (βέλτιστο kij)	βέλτιστο kij
Shariati et al. [93]	11.40	18.83	8.69	0.029
σετ 1	13.25	40.73	8.52	-0.044
σετ 2	2.49	20.68	8.76	0.034
σετ 3	1.30	19.8	8.66	0.032
σετ 4	1.02	21.48	8.78	0.037



Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 είναι διαθέσιμο διάγραμμα με τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση για τα 4 σετ για τις προσαρμοσμένες τιμές των  $k_{ij}$ .

Το μικρότερο σφάλμα πίεσης για μηδενικό συντελεστή αλληλεπίδρασης υπολογίζεται από τα  $T_c, p_c, \omega$  των Shariati et al. [93] -πιθανώς εξηγείται από τον τρόπο εύρεσης των κρίσιμων ιδιοτήτων από τους συγκεκριμένους ερευνητές (προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας του συγκεκριμένου δυαδικού μίγματος)- ενώ οι υπόλοιπες προβλέπουν παρόμοια σφάλματα, με εξαίρεση το σετ 1. Συνεπώς, το τελευταίο απαιτεί τη μεγαλύτερη διόρθωση της παραμέτρου  $\alpha$  του μίγματος της καταστατικής εξίσωσης.

Επιπλέον, από τα σφάλματα των προσαρμοσμένων τιμών των  $k_{ij}$  είναι φανερό πως όποιες διαφορές στην προσέγγιση των διαλυτοτήτων «απορροφώνται» σε κάθε περίπτωση από τον συντελεστή  $k_{ij}$ . Και για τα 4 σετ κρίσιμων ιδιοτήτων βρέθηκε παραγόντας αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ , ο οποίος να δίνει περίπου τα ίδια σφάλματα στην πίεση σημείου φυσαλίδας του μίγματος. Συνεπώς, η επιλογή κρίσιμων ιδιοτήτων (για την περίπτωση του μη μηδενικού  $k_{ij}$ ) δεν επηρεάζει σημαντικά την ισορροπία φάσεων του δυαδικού μίγματος. Αντίθετα, οι κρίσιμες ιδιότητες επηρεάζουν περισσότερο τις ιδιότητες των καθαρών ΙΥ, στις οποίες βασίστηκε κυρίως η ανάδειξη του καταλληλότερου σετ.

Τελικά, καταλληλότερο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων για το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό κρίθηκε το σετ 2, με βάση:

1. Τις ιδιότητες καθαρών συστατικών:  
Για τάσεις ατμών χαμηλότερες από τις προβλεπόμενες από τους Shariati et al.[93], το σφάλμα στην πυκνότητα καθαρού ιοντικού είναι 1.30% (Shariati 11.40%)
2. Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα δυαδικού μίγματος με το διοξείδιο του άνθρακα που προβλέπει χρειάζονται τη μικρότερη διόρθωση (με τον συντελεστή αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$ ). Συγκεκριμένα για  $k_{ij}=0$ , το 3<sup>ο</sup> σετ προβλέπει το μικρότερο σφάλμα στην πίεση ισορροπίας (DP=19.8%).
3. Τις ιδιότητες δυαδικού μίγματος με το διοξείδιο του άνθρακα για μη μηδενικό συντελεστή αλληλεπίδρασης:  
Με προσθήκη συντελεστή αλληλεπίδρασης το σφάλμα στην πίεση ελαχιστοποιήθηκε στο 8.66%, τιμή πολύ κοντινή με τα υπόλοιπα σετ.

### 3.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υπολογισμού κρίσιμων ιδιοτήτων

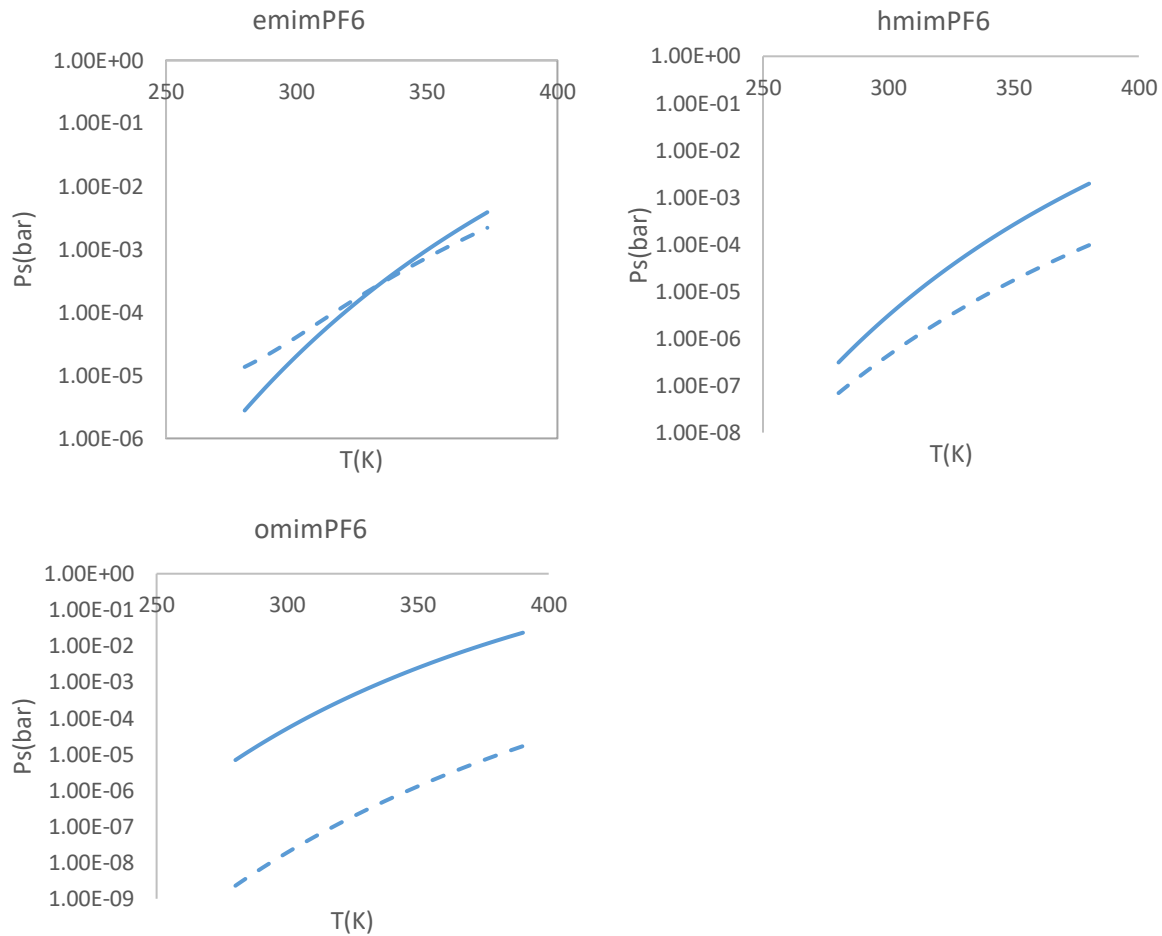
Με τον ίδιο τρόπο προσδιορίστηκαν οι κρίσιμες ιδιότητες όλων των ΙΥ της βάσης δεδομένων με προσαρμογή στα πειραματικά σημεία πυκνότητας στα εύρη θερμοκρασίας που αναφέρονται στην βάση δεδομένων. Παρουσιάζονται σε σύγκριση με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα του ερευνητή που κρίθηκε πιο αξιόπιστος για κάθε ομάδα ΙΥ, δηλαδή των Shariati et al. [93] για τα ΙΥ με ανιόντα τα BF<sub>4</sub>,PF<sub>6</sub> και των Valderrama et al. [23] για το ανιόν Tf<sub>2</sub>N.

#### 3.3.1 Ιοντικά υγρά PF<sub>6</sub>

Στον Πίνακα 3.7 και στα Διαγράμματα 3.5 α-γ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα ΙΥ με ανιόν το PF<sub>6</sub>.

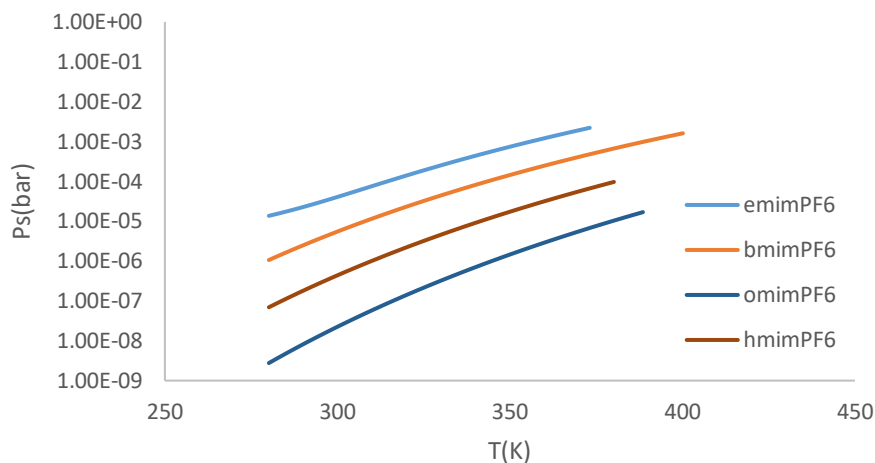
Πίνακας 3.7: Κρίσιμες ιδιότητες ιοντικών υγρών με ανιόν το PF<sub>6</sub>. Το εύρος T αναφέρεται στις πειραματικές τιμές της πυκνότητας που χρησιμοποιήθηκαν

	εύρος T (K)	Shariati et al. [93]				Νέα σετ κρίσιμων ιδιοτήτων			
		T <sub>c</sub> (K)	p <sub>c</sub> (bar)	ω	AAD <sub>p</sub>	T <sub>c</sub> (K)	p <sub>c</sub> (bar)	ω	AAD <sub>p</sub>
emimPF <sub>6</sub>	280-370	738.56	32.12	0.5961	9.2	1016.07	42.05	0.0414	3.9
bmimPF <sub>6</sub>	280-400	730.25	27.16	0.6212	11.4	1102.46	36.82	0.0402	1.3
hmimPF <sub>6</sub>	280-380	720.63	23.04	0.8174	12.2	1201.40	32.52	0.0526	3.9
omimPF <sub>6</sub>	280-390	646.28	18.22	0.8414	10.7	1301.44	30.51	0.0827	4.0



Διαγράμματα 3.5 α-γ: Σύγκριση των τάσεων ατμών για τα ΙΥ με ανιόν PF6 που υπολογίζονται με την PR για τις κρίσιμες ιδιότητες αυτής της εργασίας και των Shariati et al. Συνεχής γραμμή: Υπολογισμένες μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των Shariati et al. Διακεκομμένη γραμμή: μέσω των νέων κρίσιμων ιδιοτήτων

Τα νέα σετ οδηγούν σε μικρότερο σφάλμα για την πυκνότητας των καθαρών ιοντικών με ταυτόχρονη πρόβλεψη χαμηλότερων ή κοντινών (στην περίπτωση του emimPF6) τάσεων ατμών με εκείνες που προκύπτουν από το σετ των Shariati et al. [93] για τα θερμοκρασιακά εύρη που παρουσιάζονται. Επιπλέον, οι νέες τάσεις ατμών μειώνονται με την αύξηση του μεγέθους του μορίου. (Διάγραμμα 3.6)



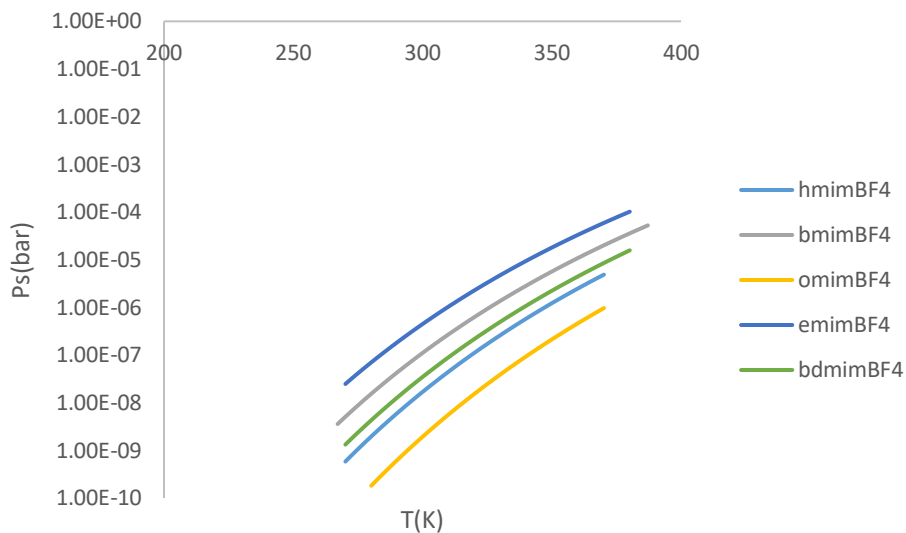
Διάγραμμα 3.6: Τάσεις ατμών για τα ΙΥ με ανιόν PF6 με χρήση της PR και των κρίσιμων ιδιοτήτων αυτής της εργασίας

### 3.3.2 Ιοντικά υγρά BF4

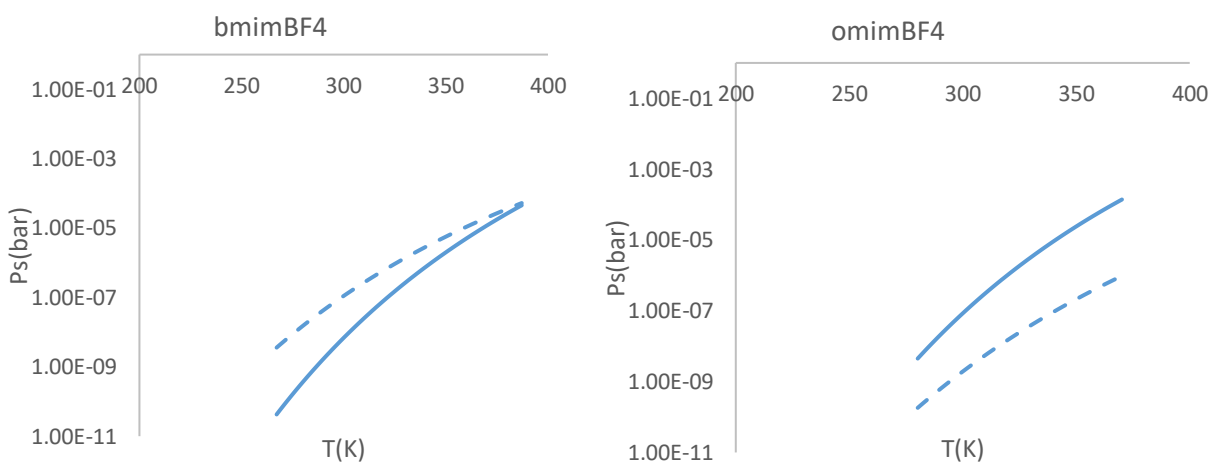
Αντίστοιχη δουλειά έγινε και για τα ΙΥ με ανιόν το BF4 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8 και στα Διαγράμματα 3.7 και 3.8 (a,b).

Πίνακας 3.8: Κρίσιμες ιδιότητες ιοντικών υγρών με ανιόν το BF4. Το εύρος T αναφέρεται στις πειραματικές τιμές της πυκνότητας που χρησιμοποιήθηκαν

Ιοντικό υγρό	Εύρος T(K)	Shariati et al. [93]				Νέα σετ κρίσιμων ιδιοτήτων			
		Tc(K)	Pc(bar)	$\omega$	AADp	Tc(K)	Pc(bar)	$\omega$	AADp
emimBF4	270-380	-	-	-	-	1263.03	54.4	0.0225	<b>2.34</b>
bmimBF4	267-387	863.22	34.57	0.8156	<b>11.3</b>	1290.2	46	0.0456	<b>1.29</b>
hmimBF4	270-370	725.29	25.17	0.9995	<b>12.8</b>	1318.23	40.41	0.0835	<b>1.04</b>
omimBF4	280-370	707.13	20.78	1.2784	<b>11.6</b>	1348.21	36.59	0.1268	<b>3.43</b>
bdmimBF4	270-380	-	-	-	-	1301.84	43.42	0.0742	<b>1.09</b>



Διάγραμμα 3.7: Τάσεις ατμών για τα ΙΥ με ανιόν  $BF_4$  με χρήση της PR και των κρίσιμων ιδιοτήτων αυτής της εργασίας



Διαγράμματα 3.8 α,β: Σύγκριση των τάσεων ατμών για τα ΙΥ με ανιόν  $BF_4$  που υπολογίζονται με την PR για τις κρίσιμες ιδιότητες αυτής της εργασίας και των Shariati et al. Συνεχής γραμμή: Υπολογισμένες μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των Shariati et al. Διακεκομμένη γραμμή: μέσω των νέων κρίσιμων ιδιοτήτων

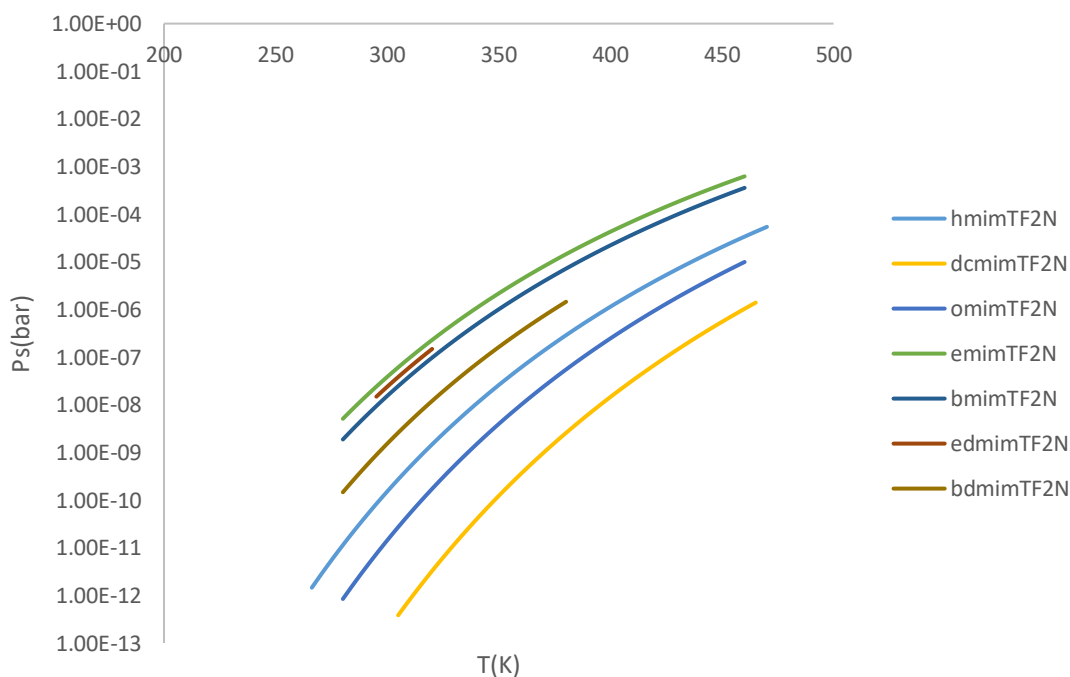
Σημειώνεται πως ενώ οι νέες κρίσιμες ιδιότητες κάνουν πρόρρηση μικρότερων τάσεων ατμών για τα ΙΥ omimBF4 και hmimBF4 από τους Shariati et al. [93], δεν ισχύει το ίδιο για τις τάσεις ατμών του bmimBF4. Βέβαια, οι τάσεις ατμών που προβλέπουν οι κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93] δεν μικραίνουν καθώς αυξάνει το μέγεθος του κατιόντος, με αποτέλεσμα να δίνει μικρότερες τάσεις ατμών για το bmimBF4 σε σχέση με εκείνες για τα hmimBF4 και omimBF4 (Διάγραμμα 3.2). Αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση των νέων παραμέτρων, και συνεπώς, τα νέα σετ κρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα πλεονεκτούν συνολικά έναντι εκείνων των Shariati et al. [93].

### 3.3.3 Ιοντικά υγρά Tf2N

Στον Πίνακα 3.9 , Διαγράμματα 3.9,3.10(a,b)παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όσον αφορά τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N.

Πίνακας 3.9: Κρίσιμες ιδιότητες ιοντικών υγρών με ανιόν το Tf2N. Το εύρος T αναφέρεται στις πειραματικές τιμές της πυκνότητας που χρησιμοποιήθηκαν

ιοντικό υγρό	Εύρος T(K)	Valderrama et al.[23]				Νέα σελ κρίσιμων ιδιοτήτων			
		Tc(K)	pc (bar)	$\omega$	AADρ	Tc(K)	pc (bar)	$\omega$	AADρ
emimTf2N	280-460	1244.9	32.6	0.1818	<b>2.9</b>	1336.40	34.20	0.04	<b>1.9</b>
bmimTf2N	280-460	1265	27.6	0.2656	<b>3.6</b>	1355.10	30.46	0.05	<b>2.0</b>
hmimTf2N	260-470	1287.3	23.9	0.3539	<b>6.5</b>	1385.80	27.50	0.17	<b>2.4</b>
omimTf2N	280-460	1311.9	21	0.4453	<b>9.7</b>	1404.54	25.90	0.22	<b>2.8</b>
dcmimTf2N	300-465	1345.1	18.7	0.5741	<b>15.1</b>	1443.99	24.75	0.31	<b>5.4</b>
edmimTf2N	295-320	1254.1	29.7	0.2447	<b>4.8</b>	1341.40	33.39	0.05	<b>0.5</b>
bdmimTF2N	280-380	1281.1	25.5	0.3669	<b>8.8</b>	1372.71	29.66	0.11	<b>1.6</b>

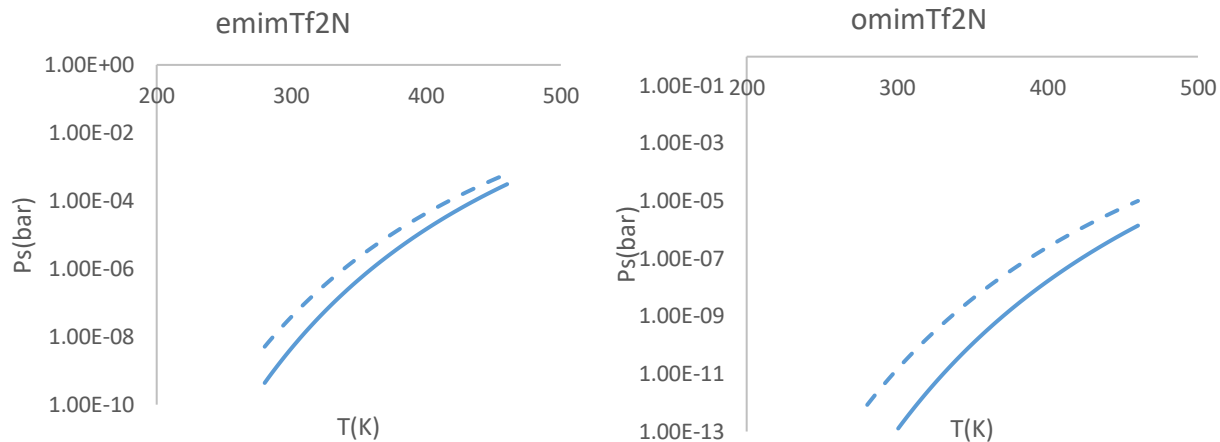


Διάγραμμα 3.9: Τάσεις ατμών για τα ΙΥ με ανιόν το Tf2N με χρήση της PR και των κρίσιμων ιδιοτήτων αυτής της εργασίας

Οι τάσεις ατμών:

- Μειώνονται και σε αυτή την κατηγορία με το μέγεθος του κατιόντος
- Μειώνονται με προσθήκη μεθυλίου στη θέση 2 του ιμιδαζολικού δακτυλίου, όπως φαίνεται από την σύγκριση των αποτελεσμάτων για emimTf2N- edmimTf2N και bmimTf2N-bdmimTf2N

Στην περίπτωση των ΙΥ με το συγκεκριμένο ανιόν, οι τάσεις ατμών που προβλέπονται από το νέο σετ, παρ'όλο που δεν είναι μικρότερες από των Valderrama et al. [23], είναι αποδεκτής τάξης μεγέθους (Διαγράμματα 3.10a,b). Επιπλέον, τα σφάλματα στις πυκνότητες του νεού σετ είναι πολύ μικρότερα, καθιστώντας το πιο κατάλληλο για την περιγραφή των καθαρών ΙΥ Tf2N.



Διαγράμματα 3.10 α,β: Σύγκριση των τάσεων ατμών για τα ΙΥ με ανιόν Tf2N που υπολογίζονται με την PR για τις κρίσιμες ιδιότητες αυτής της εργασίας και των Valderrama et al.[23] Συνεχής γραμμή: Υπολογισμένες μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων των Valderrama et al.[23] Διακεκομμένη γραμμή: μέσω των νέων κρίσιμων ιδιοτήτων

### 3.4 Δυαδικά μίγματα με CO<sub>2</sub>

Η επιτυχής περιγραφή με ένα θερμοδυναμικό μοντέλο των δυαδικών μιγμάτων με ΙΥ παρέχει τη δυνατότητα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων σε θερμοκρασίες που δεν υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, μέσω των υπολογισμένων, νέων παραμέτρων του μοντέλου. Επιπλέον, μία δεύτερη δυνατότητα, η οποία δεν είναι αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων πολυστατικών μιγμάτων, όπως για παράδειγμα CO<sub>2</sub> σε μίγμα ιοντικού υγρού με αμίνες, τεχνική που ερευνάται για την απορρόφηση CO<sub>2</sub> και επομένως ο σχεδιασμός και αριστοποίηση διεργασιών που αφορούν αυτά τα μίγματα.

Η υπολογιστική διαδικασία αφορά τον υπολογισμό των βέλτιστων παραμέτρων αλληλεπίδρασης για την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson σε συνδυασμό με τους κανόνες ανάμειξης van der Waals ενός ρευστού (van der Waals One-Fluid) και για το EoS-G<sup>E</sup> μοντέλο UMR-PRU, για τις οποίες ελαχιστοποιήθηκε η απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων πιέσεων σημείου φυσαλίδας. Η συνάρτηση ελαχιστοποίησης (OF) που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των βέλτιστων για κάθε μοντέλο παραμέτρων είναι:

$$OF = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \quad (30)$$

Όπου  $n$  ο αριθμός των πειραματικών σημείων,  $P_{exp}$ ,  $P_{calc}$  η υπολογισμένη και η πειραματική αντίστοιχα τιμή της πίεσης σημείου φυσαλίδας του δυαδικού μίγματος.

Για την καταστατική εξίσωση PR υπολογίστηκε η βέλτιστη παράμετρος αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  ανάμεσα στο CO<sub>2</sub> και στο κάθε ΙΥ, ενώ για το μοντέλο UMR-PRU οι παράμετροι αλληλεπίδρασης  $U_{nm}$  ανάμεσα στο CO<sub>2</sub> (συστατικό 1) και το ΙΥ (συστατικό 2), οι οποίες δίνονται από τις σχέσεις:

- $U_{nm} = A_{nm}$ , για παραμέτρους ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία (2 προσαρμόσιμες παράμετροι ( $A_{12}$ ,  $A_{21}$ ))
- $U_{nm} = A_{nm} + B_{nm} * (T - 298.15)$ , όταν οι παράμετροι είναι εξαρτημένες από την θερμοκρασία (4 προσαρμόσιμες παράμετροι  $A_{12}$ ,  $B_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $B_{21}$ )

Τέλος, να σημειωθεί ότι όπου γίνεται αναφορά για παράμετρο αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  εξαρτημένη από την θερμοκρασία, εννοείται ότι έχει βρεθεί η βέλτιστη παράμετρος  $k_{ij}$  για κάθε ισόθερμη καμπύλη.

#### 3.4.1 Παράμετροι όγκου (R) και επιφάνειας (Q)

Για την εφαρμογή του μοντέλου UMR-PRU είναι αναγκαία η γνώση των παραμέτρων όγκου (R) και επιφάνειας (Q) της UNIFAC, οι οποίες παρουσιάζονται για τα ΙΥ στους Πίνακες 3.11, 3.12, 3.13 και για το διοξείδιο του άνθρακα μαζί με τις κρίσιμες ιδιότητες του στον Πίνακα 3.10:

Πίνακας 3.10: Κρίσιμες ιδιότητες, ακεντρικός παράγοντας και παράμετροι όγκου και επιφάνειας για το CO<sub>2</sub> [96]

Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$	R	Q
304.19	73.82	0.2276	1.296	1.261



Πίνακας 3.11: Τιμές παραμέτρων όγκου(R) και επιφάνειας (Q) για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το PF6

Ιοντικό υγρό	Banerjee et al. [97]		Alvarez et el. [98]	
	R(1)	Q(1)	R(2)	Q(2)
[emim][PF6]	9.427	5.959	20.1303	8.1306
[bmim][PF6]	11.034	6.958	24.0141	15.1638
[hmim][PF6]	12.869	8.166	28.0798	18.0975
[omim][PF6]	14.230	8.935	31.7862	20.1710

Πίνακας 3.12: Τιμές παραμέτρων όγκου(R) και επιφάνειας (Q) για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το BF4

Ιοντικό υγρό	Banerjee et al. [97]	
	R	Q
[emim][BF4]	8.382	5.331
[bmim][BF4]	10.057	6.368
[hmim][BF4]	11.658	7.388
[omim][BF4]	13.187	8.357
[bdmim][BF4]	-	-

Πίνακας 3.13: Τιμές παραμέτρων όγκου(R) και επιφάνειας (Q) για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N

Ιοντικό υγρό	Lei et al. [99]	
	R	Q
[emim][Tf2N]	9.890	8.780
[bmim][Tf2N]	11.239	9.860
[hmim][Tf2N]	12.588	10.940
[omim][Tf2N]	13.936	12.020
[dcmim][Tf2N]	15.285	13.100
[edmim][Tf2N]	10.791	9.628
[bdmim][TF2N]	12.140	10.708

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 γίνεται αναφορά στον τρόπο υπολογισμού των παραμέτρων R,Q για κάθε ερευνητή.

Ακολουθούν οι αναλυτικότεροι υπολογισμοί για την ομάδα ΙΥ με ανιόν το PF6, με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την διαδικασία της μοντελοποίησης, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για όλα τα υπό μελέτη ΙΥ της παρούσας εργασίας.

### 3.4.2 Ανάλυση υπολογισμών για τα Ιοντικά υγρά PF6

Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζονται τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών σημείων, για τα οποία έγινε η συσχέτιση όσον αφορά τα ΙΥ με ανιόν το PF6. Είναι φανερό πως τα εύρη πιέσεων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, με τα ΙΥ emimPF6, hmimPF6 να φτάνουν σε υψηλές πιέσεις, ενώ για τα bmimPF6 και omimPF6 οι πιέσεις είναι πολύ πιο χαμηλές, μέχρι τα 91.9 και 17.8 bar αντίστοιχα.

Πίνακας 3.14: Εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών για τα πειραματικά σημεία που έγινε η προσαρμογή για τα ΙΥ με ανιόν το PF6

ΙΥ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	Ισόθερμες	Αριθμός πειραματικών σημείων
emimPF6	313-347	13.6-935.0	5	40
bmimPF6	293-373	1.1-96.9	4	50
hmimPF6	298-333	3.5-902.6	7	46
omimPF6	303-353	1.3-17.8	4	28

Οι υπολογισμοί παρουσιάζονται πρώτα για τα ΙΥ με διαθέσιμα πειραματικά σημεία σε χαμηλές πιέσεις και δευτερευόντως για τις υψηλές.

#### 3.4.2.1 ΙΥ με πειραματικά σημεία σε χαμηλές πιέσεις

Όσον αφορά το μοντέλο UMR-PRU, στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο οι παράμετροι όγκου (R) και επιφανείας (Q) που χρησιμοποιήθηκαν για τα συνολικά μόρια δίνονται από τους Banerjee et al. [97], ενώ τα αποτελέσματα με τα R,Q των Alvarez et al. [98] παρουσιάζονται στην σύγκριση για την επίδραση των παραμέτρων R και Q.

#### bmimPF6

Ήδη από το προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε μία πρώτη προσπάθεια μοντελοποίησης της ισορροπίας φάσεων bmimPF6-CO<sub>2</sub> μέσω της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson με του κανόνες ανάμειξης van der Waals ενός ρευστού για μηδενικές και βέλτιστες παραμέτρους αλληλεπίδρασης kij. Στον παρόν υποκεφαλαίο συγκρίνονται τα αποτελέσματα της PR με του UMR-PRU τόσο με τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93] όσο και με το νεό σετ για θερμοκρασικά εξάρτημένες και μη παραμέτρους kij.

Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε για τις θερμοκρασίες 283, 298, 353 και 373 K. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.15, 3.16 και για τα δύο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων.

Πίνακας 3.15: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων για το νεό σετ κρίσιμων ιδιοτήτων για το IY btimPF6

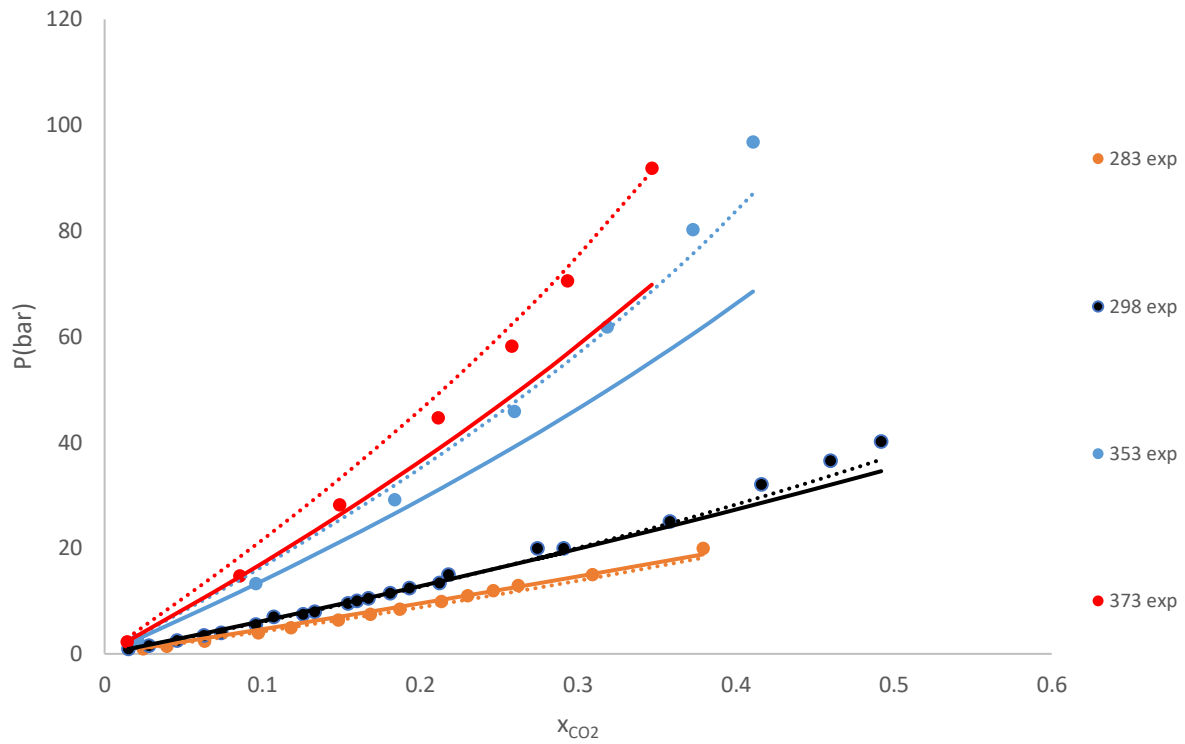
T(K)	PR		UMR-PRU	
	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Ανά θερμοκρασία	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Με θερμοκρασιακή εξάρτηση
	AADP	AADP	AADP	AADP
283	7.39	5.87	4.79	4.11
298	6.77	6.71	5.28	4.97
353	14.35	10.18	9.96	8.80
373	12.15	8.32	12.86	7.49
Συνολικό	8.75	7.19	6.86	5.62

Πίνακας 3.16: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων για το σετ κρίσιμων ιδιοτήτων των Shariati et al.[93]

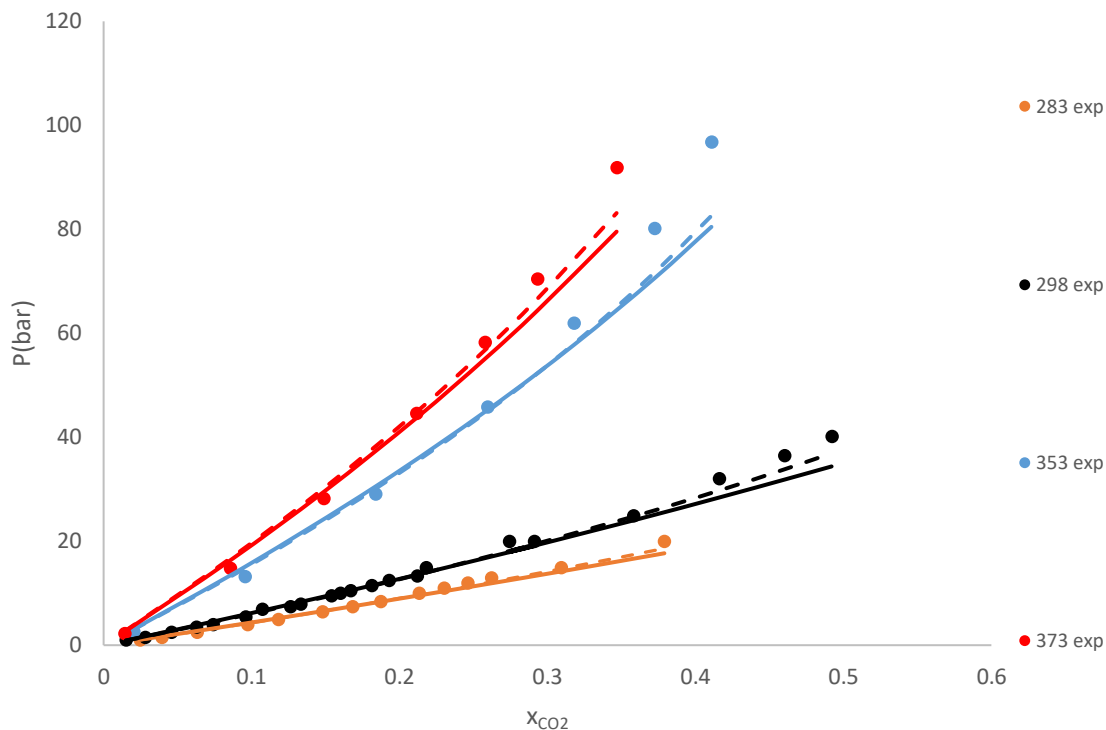
T(K)	PR		UMR-PRU	
	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Ανά θερμοκρασία	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Με θερμοκρασιακή εξάρτηση
	AADP	AADP	AADP	AADP
283	8.08	5.94	4.08	3.97
298	6.94	6.83	5.03	5.02
353	17.95	10.80	9.50	9.44
373	17.66	8.86	8.77	8.03
Συνολικό	10.30	7.42	5.91	5.77

Από τους Πίνακες 2,3 μπορούν να γίνουν οι εξής συγκρίσεις:

1. Σύγκριση για την επίδραση των κρίσιμων ιδιοτήτων:  
Οι ίδιες, δεν φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση όταν η προσαρμογή είναι θερμοκρασιακά εξαρτημένη.
2. Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ καταστατικής PR και μοντέλου UMR-PRU:  
Σε κάθε περίπτωση - με ή χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση - το μοντέλο UMR-PRU έδωσε μικρότερα σφάλματα στην πίεση σημείου φυσαλίδας από την PR, με την διαφορά να είναι εντονότερη στην θερμοκρασιακά ανεξάρτητη δοκιμή, ενώ και οι δύο μέθοδοι φαίνεται να υποεκτιμούν τα πειραματικά σημεία ιδιαίτερα στις πιο υψηλές πιέσεις. Στα Διαγράμματα 3.11,3.12 παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ των δύο μοντέλων για χωρίς και με θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.11: Σύγκριση των μοντέλων PR & UMR-PRU με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους στην περιγραφή της ισορροπίας φάσεων σημείου φυσαλίδας για το σύστημα  $IY\ btiimPF_6-CO_2$ . PR: συνεχής γραμμή, UMR-PRU: διακεκομμένη γραμμή



Διάγραμμα 3.12: Σύγκριση των μοντέλων PR & UMR-PRU με θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους στην περιγραφή της ισορροπίας φάσεων σημείου φυσαλίδας για το σύστημα *omimPF6*-CO<sub>2</sub>. PR: συνεχής γραμμή, UMR-PRU: διακεκομμένη γραμμή

3. Σύγκριση αποτελεσμάτων με/χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση. Παρατηρείται μικρή βελτίωση με την εξάρτηση των παραμέτρων από τη θερμοκρασία ειδικά για τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες (353K και 373K)

#### *omimPF6*

Τα πειραματικά σημεία, στα οποία έγινε η προσαρμογή για το ιοντικό υγρό *omimPF6* προέρχονται από μία πηγή της βιβλιογραφίας για μέγιστη πίεση 17.8 bar:

Τα αποτελέσματα για θερμοκρασιακά εξαρτώμενες και μη- παραμέτρους παρουσιάζονται και για τα δύο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων στους Πίνακες 3.17, 3.18.

Πίνακας 3.17: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων για τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93] για το IY otimPF6

	PR		UMR-PRU	
	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Ανά θερμοκρασία	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Με θερμοκρασιακή εξάρτηση
T(K)	<b>AADP</b>	<b>AADP</b>	<b>AADP</b>	<b>AADP</b>
303	9.91	1.35	16.45	1.43
313	4.11	1.6	8.59	1.51
333	4.71	2.56	4.84	2.3
343	9.43	2.95	3.21	2.49
Συνολικό	7.04	2.11	10.51	1.93

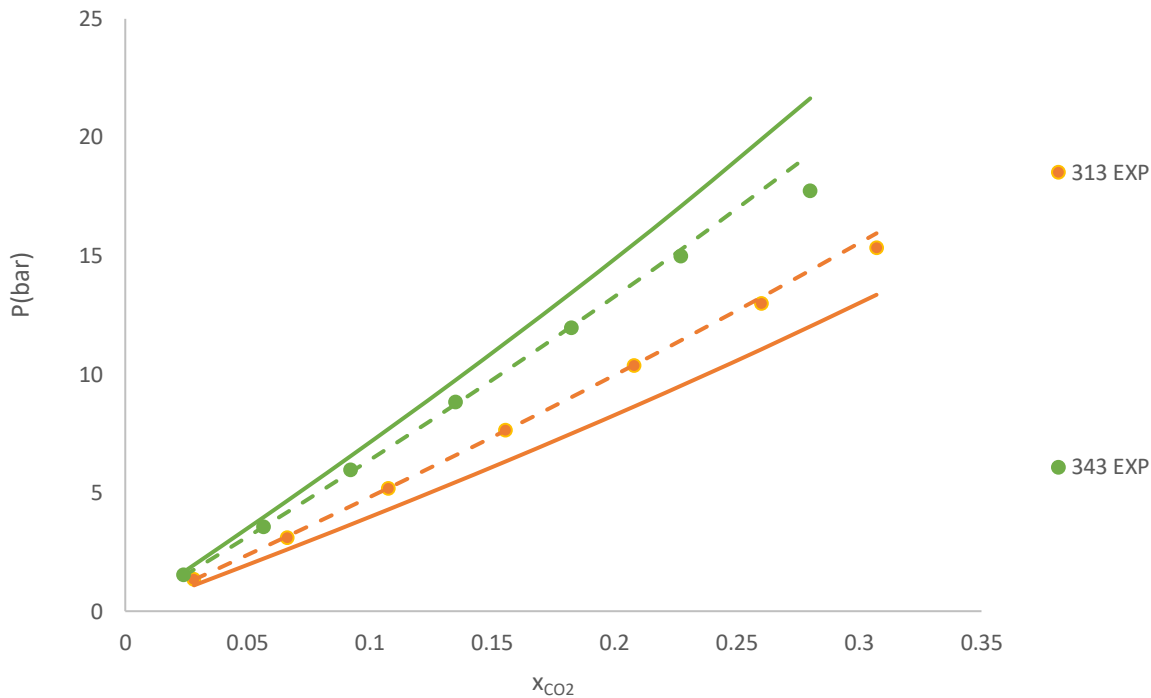
Πίνακας 3.18: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων για το νέο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων για το IY otimPF6

	PR		UMR-PRU	
	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Ανά θερμοκρασία	Χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση	Με θερμοκρασιακή εξάρτηση
T(K)	<b>AADP</b>	<b>AADP</b>	<b>AADP</b>	<b>AADP</b>
303	14.81	1.34	25.77	1.43
313	7.3	1.65	16.31	1.46
333	6.03	2.66	2.69	2.35
343	13.67	3.06	12.35	2.56
Συνολικό	10.45	2.18	14.28	1.95

Στη συνολική προσαρμογή χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση φαίνεται ότι οι παράμετροι  $T_c, P_c, \omega$  επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα του fit και για τα 2 μοντέλα. Αντίθετα, όταν προστεθεί θερμοκρασιακή εξάρτηση στους υπολογισμούς, οι κρίσιμες ιδιότητες του ιοντικού φαίνεται να μην έχουν σημαντική επίδραση στο αποτέλεσμα, ενώ τα αποτελέσματα προσαρμογής βελτιώνονται σημαντικά. Συγκεκριμένα το σφάλμα προσαρμογής του μοντέλου UMR-PRU από 14.28% για θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους βελτιώνεται σε 1.95% για εξαρτημένες.

Κανένα από τα 2 μοντέλα δεν καταφέρνει ικανοποιητική περιγραφή για θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους και συνεπώς, η εξάρτηση των παραμέτρων από τη θερμοκρασία κρίθηκε αναγκαία, παρά το σχετικά μικρό θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο αυτές προσαρμόστηκαν.

Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μοντέλου UMR-PRU για θερμοκρασίες 313 και 343 K και για το νέο σετ κρίσιμων ιδιοτήτων για παραμέτρους με και χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση στο Διαγράμμα 3.13.



Διάγραμμα 3.13: Σύγκριση αποτελεσμάτων για θερμοκρασιακά εξαρτημένες και μη- παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY omimPF6 Συνεχής γραμμή: χωρίς θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων Διακεκομμένη γραμμή: με θερμοκρασιακή εξάρτησή τους

Για την χωρίς εξάρτηση συσχέτιση, παρατηρείται υποεκτίμηση των χαμηλότερων θερμοκρασιών και υπερεκτίμηση των υψηλότερων.

Τελικά, από την προσαρμογή σε πειραματικά σημεία διαλυτότητας  $CO_2$  στα bmimPF6 και omimPF6 προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα αποτελέσματα των νέων σετ είναι εξίσου ικανοποιητικά με αυτά των Shariati et al. [93], παρ'όλο που οι κρίσιμες ιδιότητές τους έχουν προκύψει από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας δυαδικών μιγμάτων με το  $CO_2$ . Εξ'άλλου έχει δειχτεί ότι ειδικά για παραμέτρους θερμοκρασιακά εξαρτώμενες, όποιες διαφορές προκύπτουν από τις διαφορετικές κρίσιμες ιδιότητες «απορροφώνται» από τους συντελεστές αλληλεπίδρασης. Τα αποτελέσματα που ακολουθούν αναφέρονται σε υπολογισμούς με τις νέες κρίσιμες ιδιότητες, αν δεν αναγράφεται ότι προέρχονται από την βιβλιογραφία.
- Οι υπολογισμοί συνεχίστηκαν για θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων, λόγω των καλύτερων αποτελεσμάτων και στα δύο IY (bmimPF6, omimPF6) σε σύγκριση με αυτά των ανεξάρτητων από την θερμοκρασία παραμέτρων, ιδιαίτερα για το IY omimPF6.

### 3.4.2.2 ΙΥ με πειραματικά σημεία σε υψηλές πιέσεις

Για τα ΙΥ emim και hmimPF6 είναι διαθέσιμα πειραματικά σημεία σε υψηλότερες πιέσεις μέχρι και περίπου 1000 bar. Το γεγονός αυτό οδήγησε σε υψηλά σφάλματα και με τα δύο μοντέλα ακόμα και με θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους. Σε μια προσπάθεια βελτίωσης των αποτελεσμάτων με το UMR εξετάστηκε ο ρόλος των R & Q των ΙΥ. Αρχικά συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα R & Q των Banerjee et al. [97] και Alvarez et al. [98] (Πίνακες 3.19, 3.20) και εν συνεχεία έγινε ανάλυση ευαισθησίας για τα R & Q και προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα.

#### emimPF6

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της προσαρμογής για τιμές R και Q των Banerjee et al. [97] και Alvarez et al. [98] για το ΙΥ emimPF6 σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της PR για θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης.

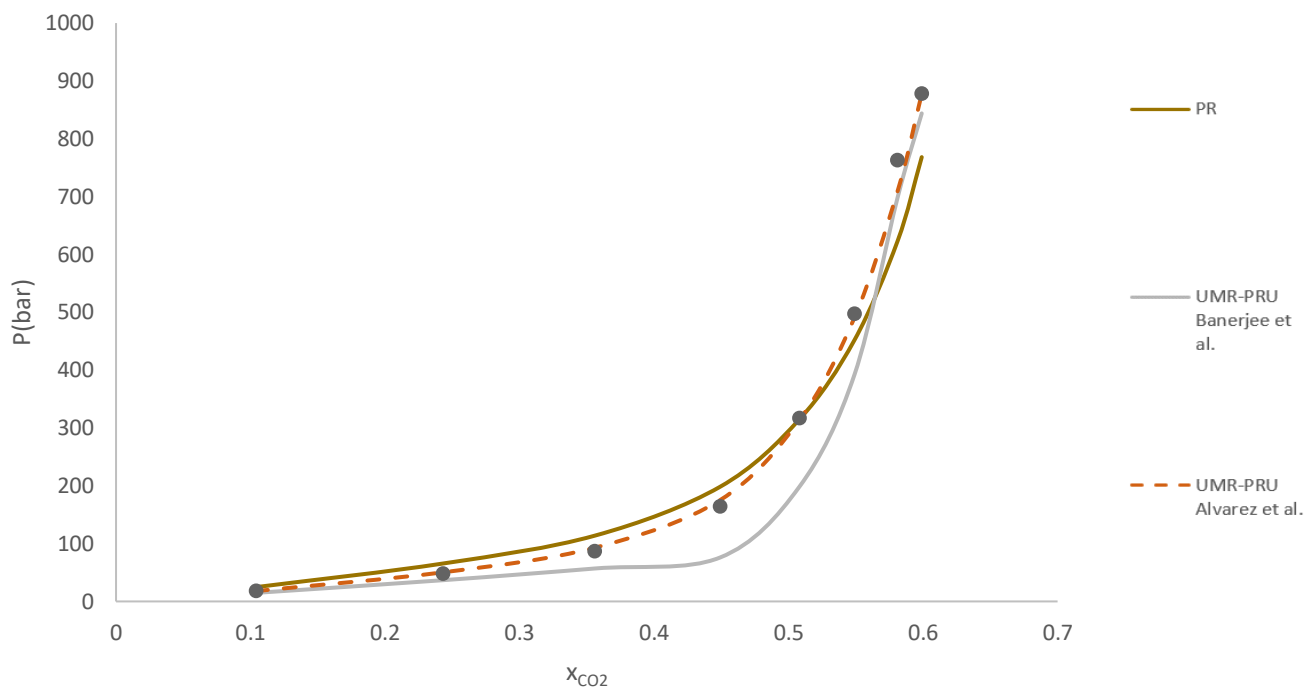
Πίνακας 3.19: Αποτελέσματα προσαρμογής για τα μοντέλα PR και UMR-PRU με RQ από τις βιβλιογραφικές πηγές [97],[98] για το ΙΥ emimPF6

T(K)	AADP		
	PR	UMR-PRU	
		Banerjee et al. [97]	Alvarez et al. [98]
323	18.62	25.17	3.60
327	17.66	22.23	5.20
332	19.11	22.26	5.26
342	21.21	24.82	3.55
347	20.93	24.96	3.55
<b>Συνολικό</b>	<b>19.52</b>	<b>23.81</b>	<b>4.21</b>

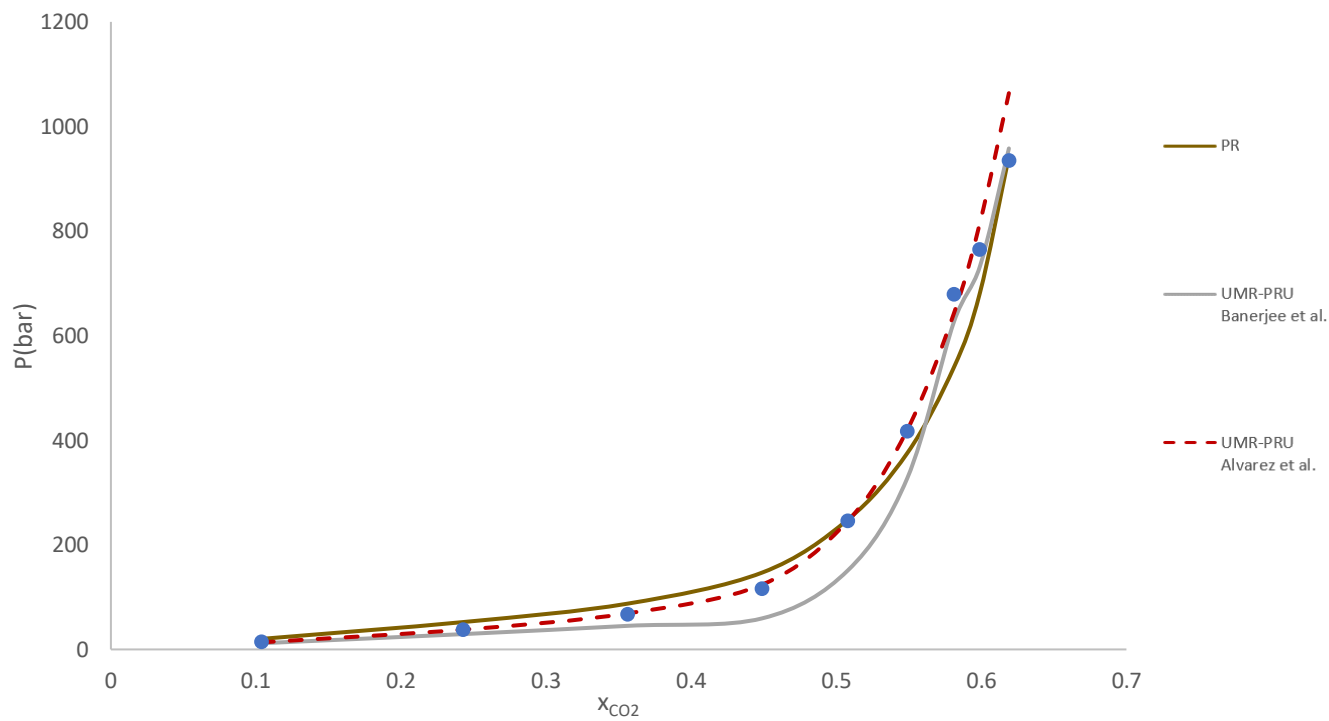
Οι παράμετροι όγκου και επιφανείας υπολογισμένες από τους Alvarez et al. [98] οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στο ΙΥ emimPF6, με σημαντική διαφορά στο συνολικό σφάλμα πίεσης. Αξίζει να σημειωθεί πως το UMR-RU με τις παραμέτρους R, και Q των Banerjee et al. [97] δεν επιτυγχάνει μικρότερο σφάλμα από αυτό της καταστατικής PR, υποδεικνύοντας πως οι παράμετροι R,Q έχουν σημαντική επίδραση στην πρόβλεψη της ισορροπίας, τουλάχιστον για τις υψηλές πιέσεις.

Στα Διαγράμματα 3.14 και 3.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής για θερμοκρασίες 347 K και 332 K αντίστοιχα.





Διάγραμμα 3.14: Σύγκριση αποτελεσμάτων την προσαρμογή των παραμέτρων των μοντέλων PR και UMR-PRU με διαφορετικές τιμές R Q για  $T=347K$  για το  $IY$  emimPF<sub>6</sub>



Διάγραμμα 3.15: Σύγκριση αποτελεσμάτων την προσαρμογή των παραμέτρων των μοντέλων PR και UMR-PRU με διαφορετικές τιμές R Q για  $T=332K$  για το  $IY$  emimPF<sub>6</sub>

Ενώ, η PR κάνει υποεκτίμηση των πειραματικών σημείων στις υψηλότερες πιέσεις, φαίνεται να προσεγγίζει καλύτερα τις ενδιάμεσες σε σχέση με το μοντέλο UMR-PRU με χρήση R και Q των Banerjee et al.[97], το οποίο πλεονεκεί στην προσέγγιση των υψηλών πιέσεων. Η καλύτερη προσαρμογή, όπως φαίνεται και από τα μέσα απόλυτα σφάλματα για κάθε θερμοκρασία, αλλά και από τα διαγράμματα είναι αυτή του μοντέλου UMR-PRU με χρήση των παραμέτρων R και Q των Alvarez et al. [97] με μοναδικό μειονέκτημα την υπερεκτίμηση του σημείου της υψηλότερης πίεσης.

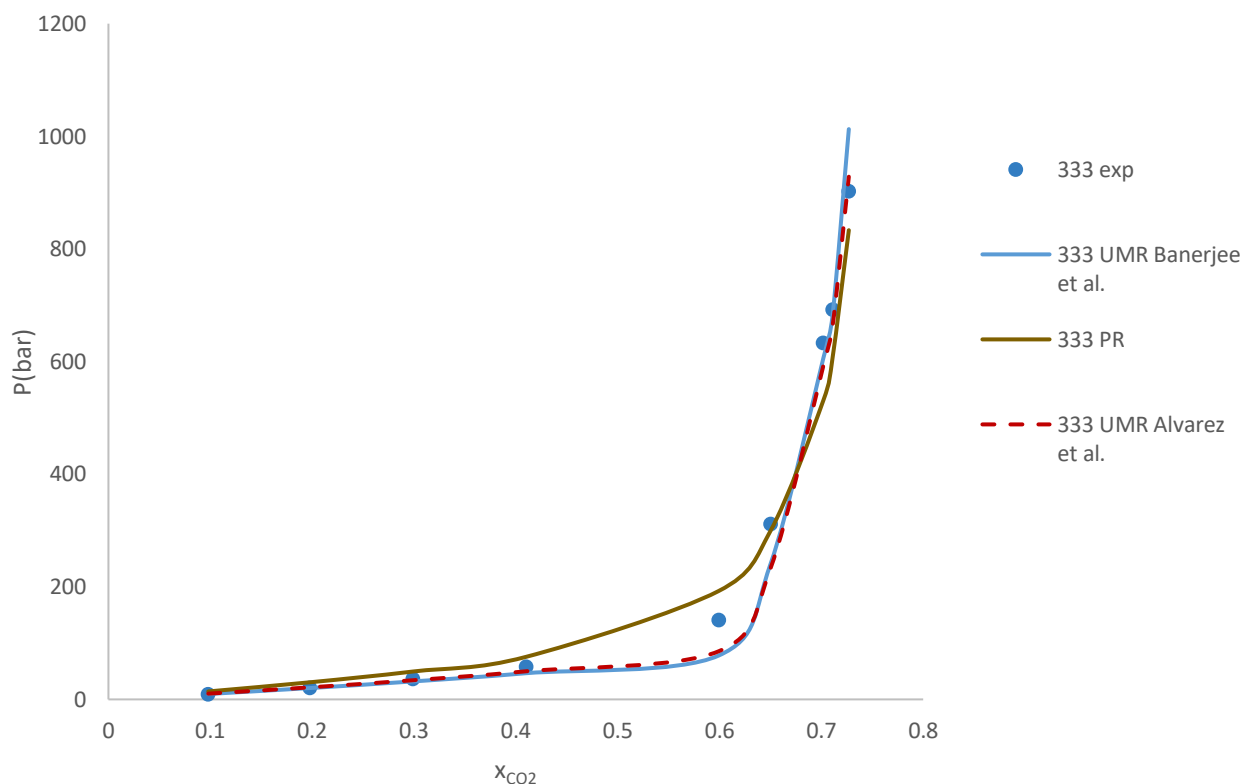
#### hmimPF6

Τα αποτελέσματα για το IY hmimPF6 παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.20, ενώ στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 8 είναι διαθέσιμα και τα αντίστοιχα για τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93].

Πίνακας 3.20: Αποτελέσματα προσαρμογής για τα μοντέλα PR και UMR-PRU με RQ από τις βιβλιογραφικές πηγές [97],[98] για το IY hmimPF6

AADP			
	PR	UMR-PRU	
T(K)		Banerjee et al. [97]	Alvarez et al. [98]
298	6.31	7.84	4.81
303	5.64	6.48	7.06
308	7.01	7.14	6.73
313	29.28	11.36	10.77
318	29.13	12.31	11.84
323	26.46	12.65	11.73
333	26.24	13.66	11.96
<b>Συνολικό</b>	<b>22.48</b>	<b>11.24</b>	<b>10.27</b>

Σε αντίθεση με το ιοντικό emimPF6, στη συγκεκριμένη περίπτωση φαίνεται η αλλαγή των παραμέτρων R,Q να μη συντελεί σημαντικά στη βελτίωση του σφάλματος στην πίεση σημείου φυσαλίδας. Επιπλέον, το μοντέλο UMR-PRU και για τις δύο περιπτώσεις παραμέτρων όγκου και επιφανείας πλεονεκτεί έναντι της PR. Παρόλα αυτά καμία από τις παραπάνω προσαρμογές δεν κρίθηκε ικανοποιητική, συνεπώς η προσαρμογή θεωρήθηκε ότι χρειάζεται περαιτέρω βελτίωση. Στο Διάγραμμα 3.16 παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των αποτελεσμάτων για T=333K.



Διάγραμμα 3.16: Σύγκριση αποτελεσμάτων την προσαρμογή των παραμέτρων των μοντέλων PR και UMR-PRU με διαφορετικές τιμές  $R$ ,  $Q$  για  $T=333K$  για το IY  $hmimPF_6$

Από την προσαρμογή των παραμέτρων για τα IY  $emimPF_6$  και  $hmimPF_6$  προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Με εξαίρεση τα αποτελέσματα για το IY  $emimPF_6$  με τα  $R$  και  $Q$  των Banerjee et al. [97], το UMR-PRU οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα και στις υψηλότερες πιέσεις από την καταστατική εξίσωση PR.
- Οι παράμετροι όγκου και επιφανείας  $R$  και  $Q$  επηρεάζουν –στην περίπτωση των υψηλών πιέσεων- το αποτέλεσμα της προσαρμογής, ενώ εξετάζεται παρακάτω όσον αφορά τις χαμηλές πιέσεις.
- Τα αποτελέσματα για το IY  $hmimPF_6$  δεν κρίθηκαν ικανοποιητικά, συνεπώς κρίθηκε απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των  $R$  και  $Q$  και η προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα.

Τελικά, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των παραμέτρων όγκου και επιφάνειας για όλα τα υπό μελέτη IY και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο κεφάλαιο 3.5.

#### Ανάλυση ευαισθησίας παραμέτρων R,Q

Όσον αφορά την επίδραση των παραμέτρων όγκου και επιφάνειας στο τελικό αποτέλεσμα, παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.21, 3.22 τα απόλυτα σχετικά σφάλματα για το ΙΥ bmimPF6 με αλλαγές στην παράμετρο Q και R αντίστοιχα.

Πίνακας 3.21: Επίδραση του Q στο συνολικό μέσο απόλυτο σφάλμα προσαρμογής για το ΙΥ bmimPF6

Αλλαγή στο Q	σταθερο R	Q	AADP
βέλτιστο	<b>24.435</b>	9.100	3.00
συν 2%	<b>24.435</b>	9.282	8.85
συν 5%	<b>24.435</b>	9.555	19.97
συν 10%	<b>24.435</b>	10.01	34.46
συν 15%	<b>24.435</b>	10.465	45.37
πλην 2%	<b>24.435</b>	8.918	10.35
πλην 5%	<b>24.435</b>	8.645	28.65
πλην 10%	<b>24.435</b>	8.19	88.28
πλην 15%	<b>24.435</b>	7.735	221.57

Πίνακας 3.22: Επίδραση του R στο συνολικό μέσο απόλυτο σφάλμα προσαρμογής για το ΙΥ bmimPF6

Αλλαγή στο R	R	σταθερο Q	AADP
βέλτιστο	24.435	<b>9.100</b>	3.00
συν 2%	24.924	<b>9.100</b>	9.98
συν 5%	25.657	<b>9.100</b>	26.43
συν 10%	26.879	<b>9.100</b>	70.7
συν 15%	28.101	<b>9.100</b>	152.52
πλην 2%	23.947	<b>9.100</b>	8.85
πλην 5%	23.214	<b>9.100</b>	20.49
πλην 10%	21.992	<b>9.100</b>	36.58
πλην 15%	20.77	<b>9.100</b>	49.36

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5 είναι διαθέσιμες οι αντίστοιχες δοκιμές για τα ΙΥ emimPF6, hmimPF6, omimPF6.

Συμπεραίνεται, πως και οι δύο παράμετροι R,Q επηρεάζουν σημαντικά το σφάλμα στην προσέγγιση της πίεσης ισορροπίας. Τα μεγαλύτερα σφάλματα παρατηρούνται όταν η διαφορά μεταξύ των τιμών των παραμέτρων R και Q αυξάνεται. Σε αυτές τις περιπτώσεις μία μείωση του Q κατά 15% μπορεί να οδηγήσει σε σφάλμα πίεσης μέχρι και 221.57%, όπως συμβαίνει για το ιοντικό bmimPF6.

### 3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα υπολογισμών για τα δυαδικά μίγματα με το CO<sub>2</sub>

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα αφορούν την προσαρμογή 6 παραμέτρων με το μοντέλο UMR-PRU. Αυτές είναι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης A<sub>12</sub>, A<sub>21</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>21</sub> μεταξύ CO<sub>2</sub> και ΙΥ και οι παράμετροι όγκου και επιφάνειας της UNIFAC για το κάθε ΙΥ. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης UMR-PRU και kij της PR είναι διαθέσιμες στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.

#### 3.5.1 Αποτελέσματα για την συσχέτιση παραμέτρων για τα ΙΥ με ανιόν το PF6

Με την προσαρμογή και των παραμέτρων όγκου (R) και επιφάνειας (Q), το μοντέλο UMR-PRU δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.23, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα με χρήση των βιβλιογραφικών παραμέτρων.

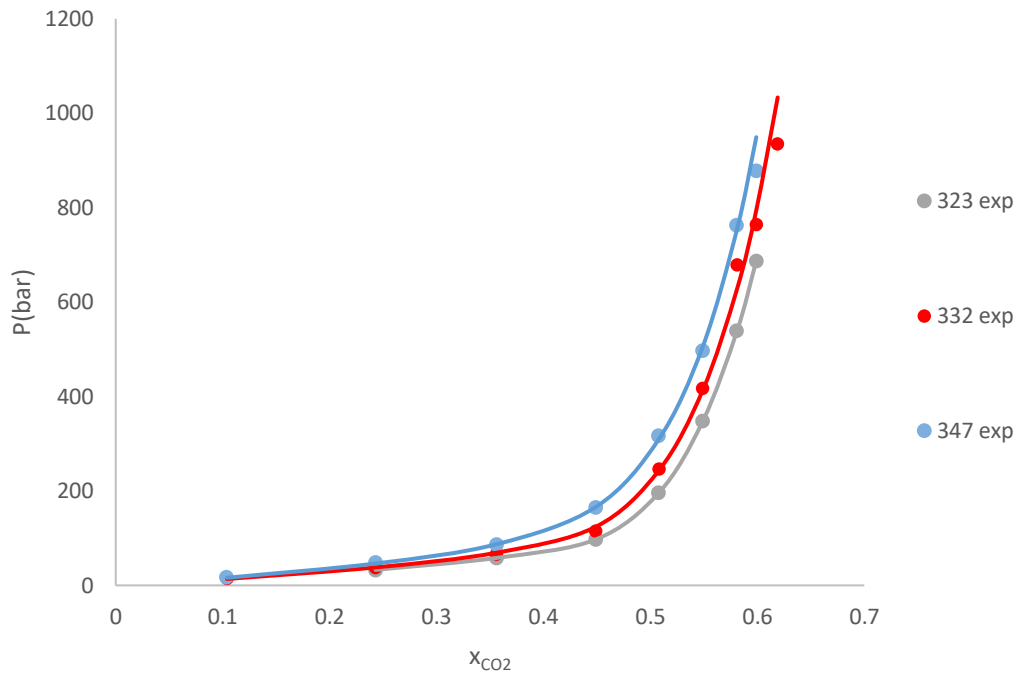
Πίνακας 3.23: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων για τα ΙΥ με ανιόν το PF6

	PR	UMR-PRU								
		Προσαρμογή R Q			Banerjee et al. [97]			Alvarez et al. [98]		
Ιοντικό Υγρό	AADP	R	Q	AADP	R	Q	AADP	R	Q	AADP
emimPF6	<b>19.52</b>	20.182	6.993	<b>4.09</b>	9.427	5.959	<b>23.81</b>	20.130	8.131	<b>4.21</b>
bmimPF6	<b>7.19</b>	24.435	9.100	<b>3.00</b>	11.034	6.958	<b>5.62</b>	24.014	15.164	<b>6.31</b>
hmimPF6	<b>22.48</b>	25.509	10.521	<b>4.05</b>	12.869	8.166	<b>11.24</b>	28.080	18.098	<b>10.27</b>
omimPF6	<b>2.18</b>	31.786*	20.171*	<b>1.77</b>	14.23	8.935	<b>1.95</b>	31.786	20.171	<b>1.77</b>

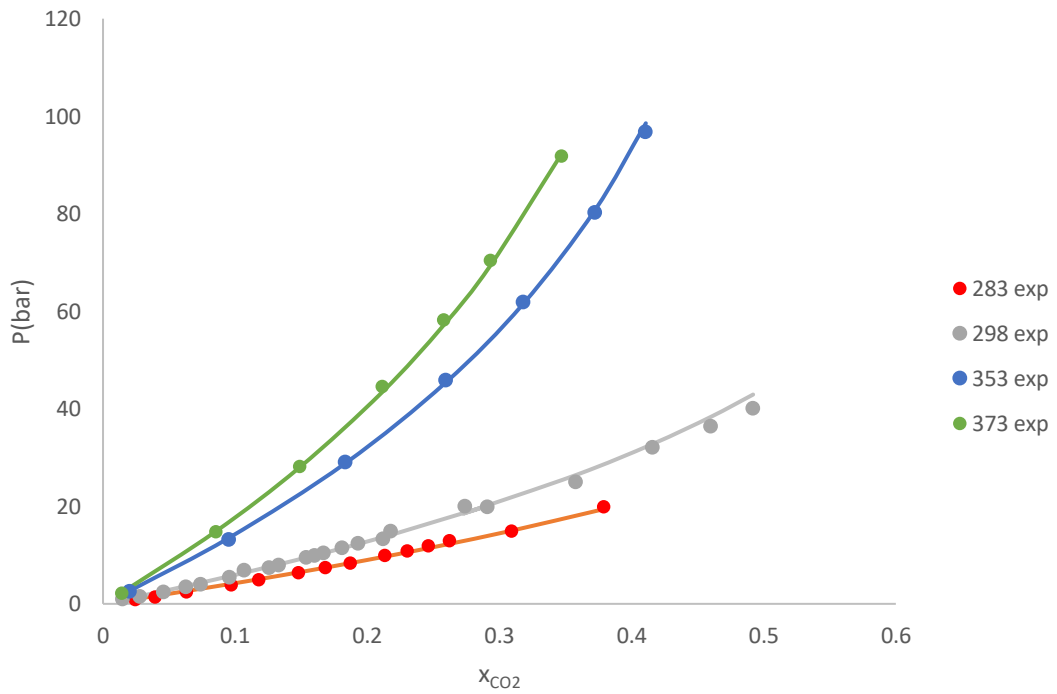
\* Για το ΙΥ omimPF6 δεν κρίθηκε αναγκαία η εκ νέου προσαρμογή των παραμέτρων, και χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι R, Q των Alvarez et al. [98]

Υπενθυμίζεται ότι τα πειραματικά δεδομένα για το omimPF6 είναι τα μόνα που φτάνουν μόνο μέχρι 17.8 bar. Επειδή τα πειραματικά σημεία στο οποία έγινε η συσχέτιση του omimPF6 είναι για μικρές πιέσεις, τα σφάλματα είναι μικρά για όλες τις δοκιμές. Αντίθετα, σημαντικότερη είναι η μείωση του σφάλματος της προσαρμογής για το ΙΥ hmimPF6, του οποίου τα πειραματικά φτάνουν στις μεγαλύτερες πιέσεις, και συνεπώς η προσαρμογή στα δεδομένα είναι δυσκολότερη. Τέλος, για το ΙΥ emimPF6 η μείωση του σφάλματος είναι μικρή σε σχέση με το αποτέλεσμα για τα R, Q των Alvarez et al. [98], των οποίων και οι τιμές παραμέτρων επιφάνειας και όγκου είναι παραπλήσιες με τις βέλτιστες για το συγκεκριμένο ΙΥ.

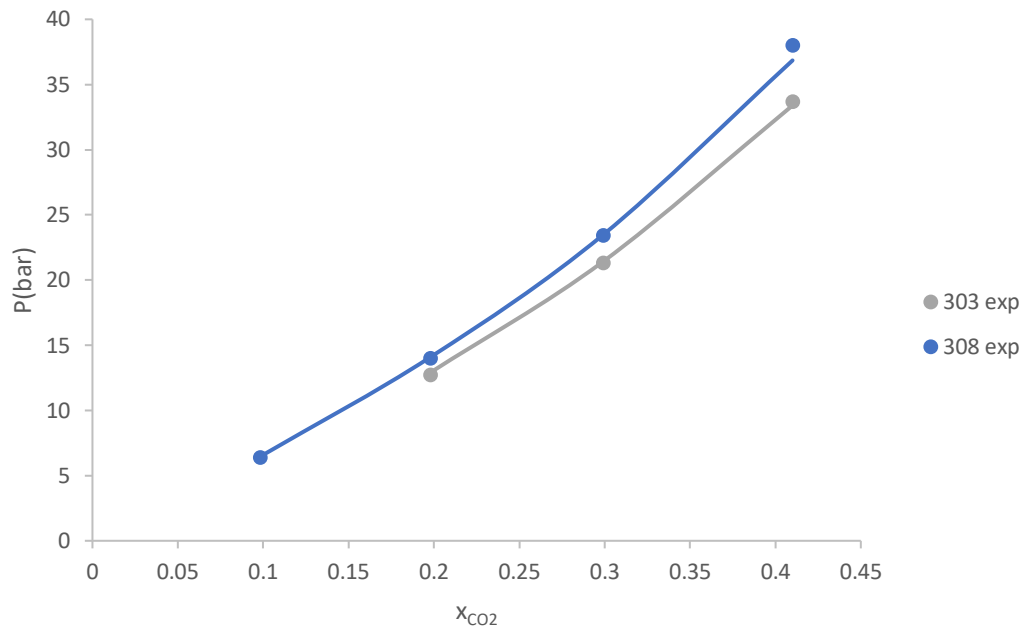
Παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα με τα αποτελέσματα για τις νέες παραμέτρους για κάθε ΙΥ (Διαγράμματα 3.17-3.21).



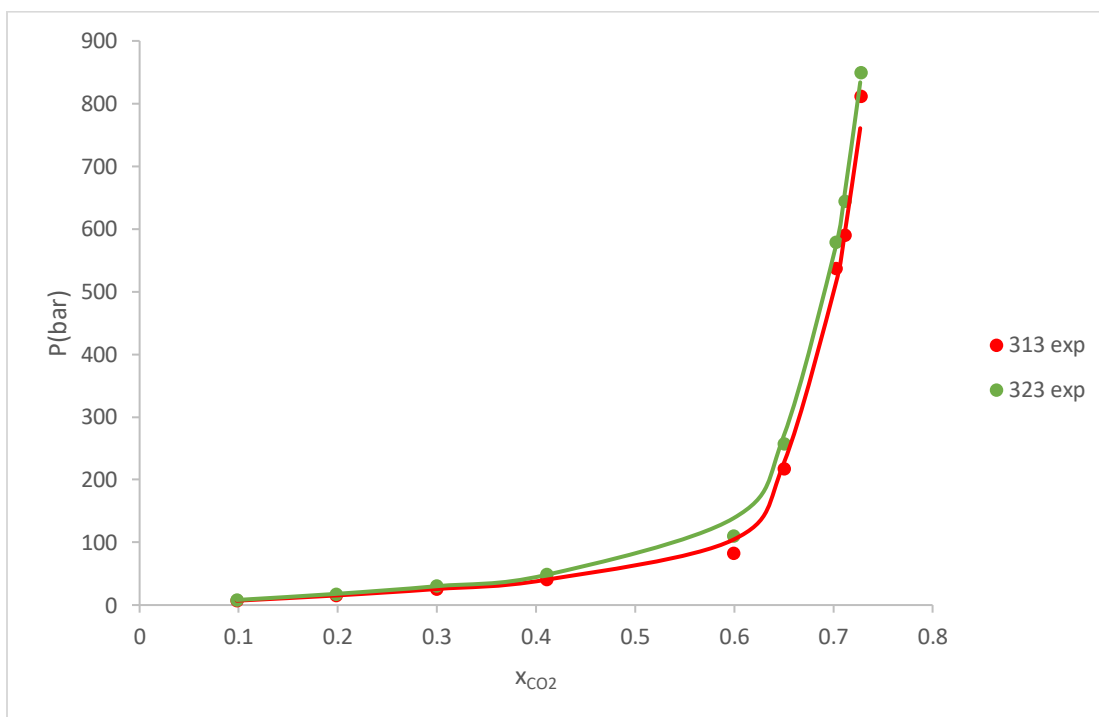
Διάγραμμα 3.17: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων (αλληλεπίδρασης και  $R, Q$ ) του μοντέλου UMR-PRU για το IY emimPF6



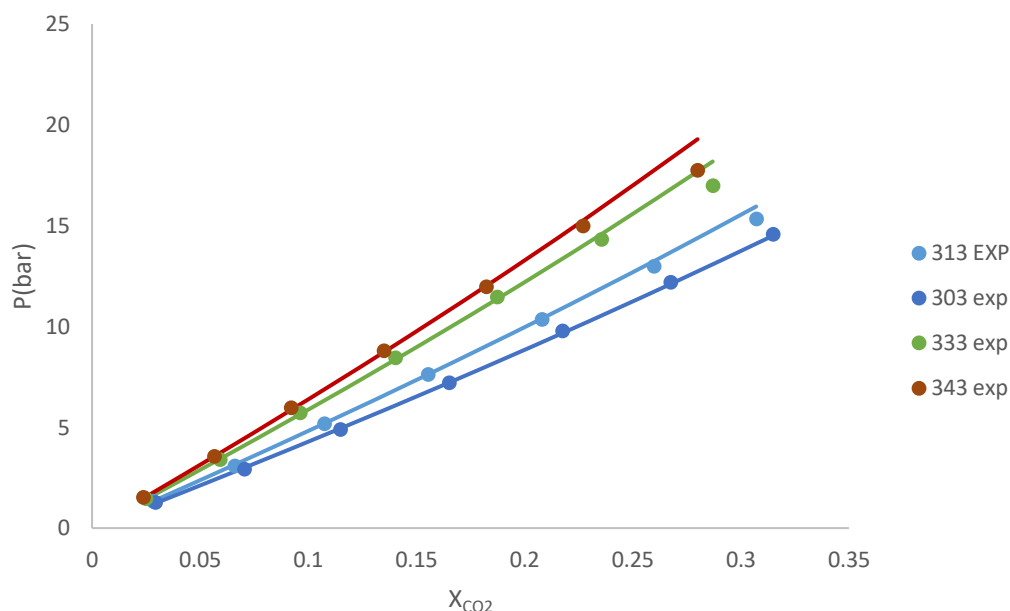
Διάγραμμα 3.18: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων (αλληλεπίδρασης και  $R, Q$ ) του μοντέλου UMR-PRU για το IY bmimPF6



Διάγραμμα 3.19: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων (αλληλεπίδρασης και  $R, Q$ ) του μοντέλου UMR-PRU για το IY *hmit*PF6 για χαμηλές πιέσεις



Διάγραμμα 3.20 Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων (αλληλεπίδρασης και  $R, Q$ ) του μοντέλου UMR-PRU για το IY *hmit*PF6 για υψηλές πιέσεις



Διάγραμμα 3.21 Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου UMR-PRU για το ΙΥ omimPF6

Σημείωση: Για το omimPF6 το μοντέλο κάνει χρήση των παραμέτρων R Q των Alvarez et al. [98]

### 3.5.2 Αποτελέσματα πρόρρησης πειραματικών δεδομένων για τα ΙΥ PF6

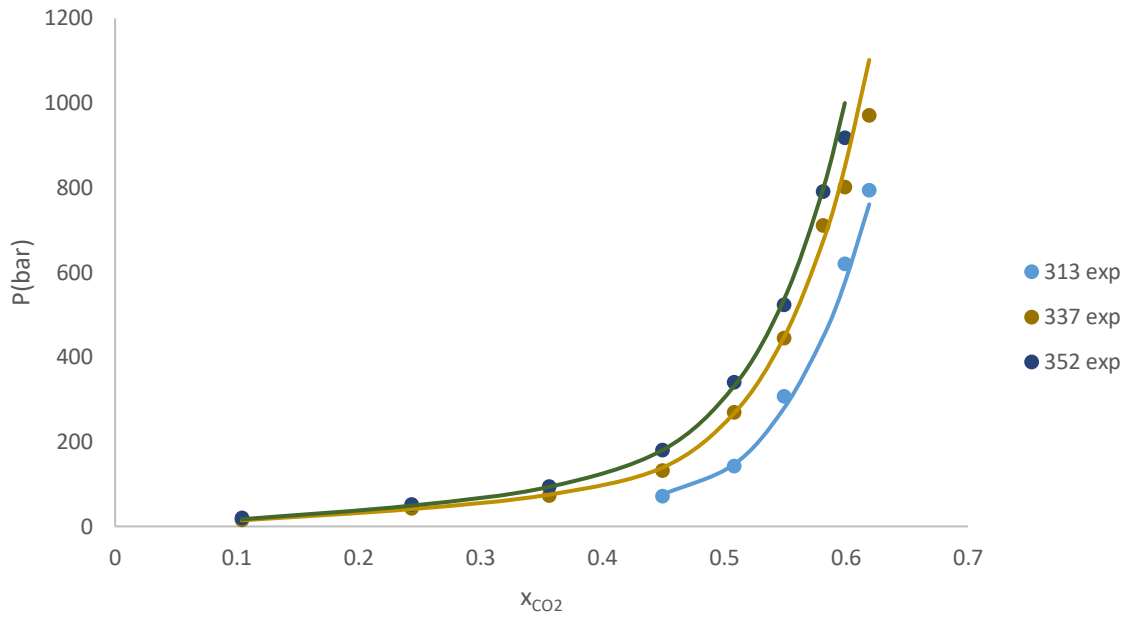
Ακολούθησε πρόρρηση για τις θερμοκρασίες, στις οποίες δεν έγινε προσαρμογή των παραμέτρων, με σκοπό τον έλεγχο των αποτελεσμάτων και της δυνατότητας υπολογισμού της διαλυτότητας CO<sub>2</sub> σε νέες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.24 και στα Διαγράμματα 3.22-3.25.

Πίνακας 3.24: Σφάλματα πρόρρησης ανά θερμοκρασία για τις νέες παραμέτρους για τα ΙΥ με ανιόν το PF6

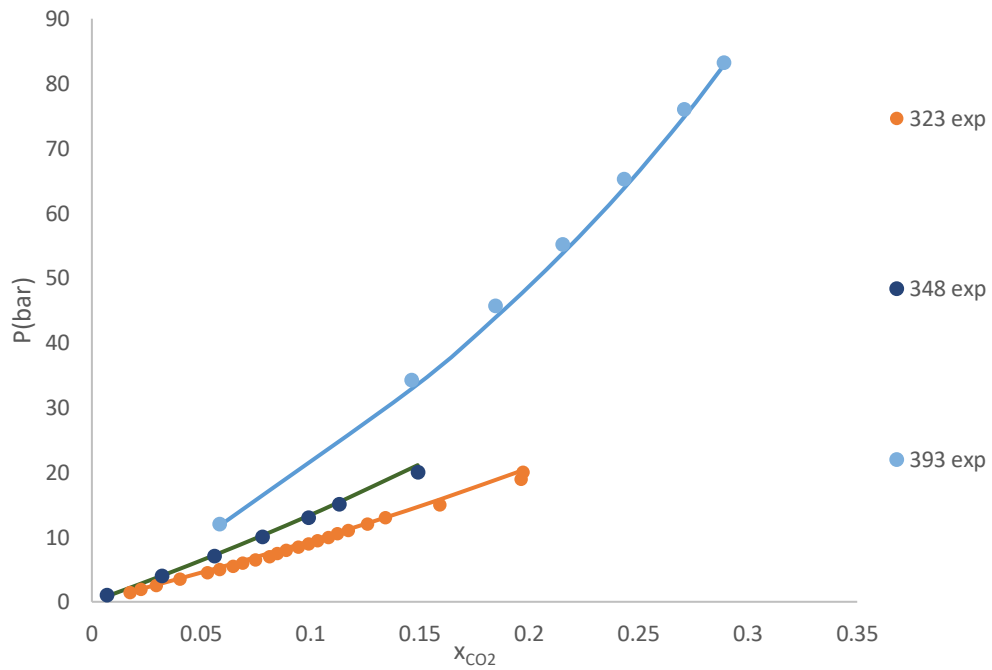
Ιοντικό υγρό	T(K)	AADP	T(K)	AADP
emimPF6	313	9.27	308*	2.76
	337	4.83	357*	5.73
	352	3.74	362*	7.45
			366*	9.93
bmimPF6	323	3.55		
	348	4.26		
	393	2.41		
hmimPF6	328	4.22		
	338	4.19		
	358	4.85		
	363	6.13		
omimPF6	323	1.71		
	353	2.59		

\*Αναφέρεται στο σφάλμα πρόρρησης σε ένα πειραματικό σημείο

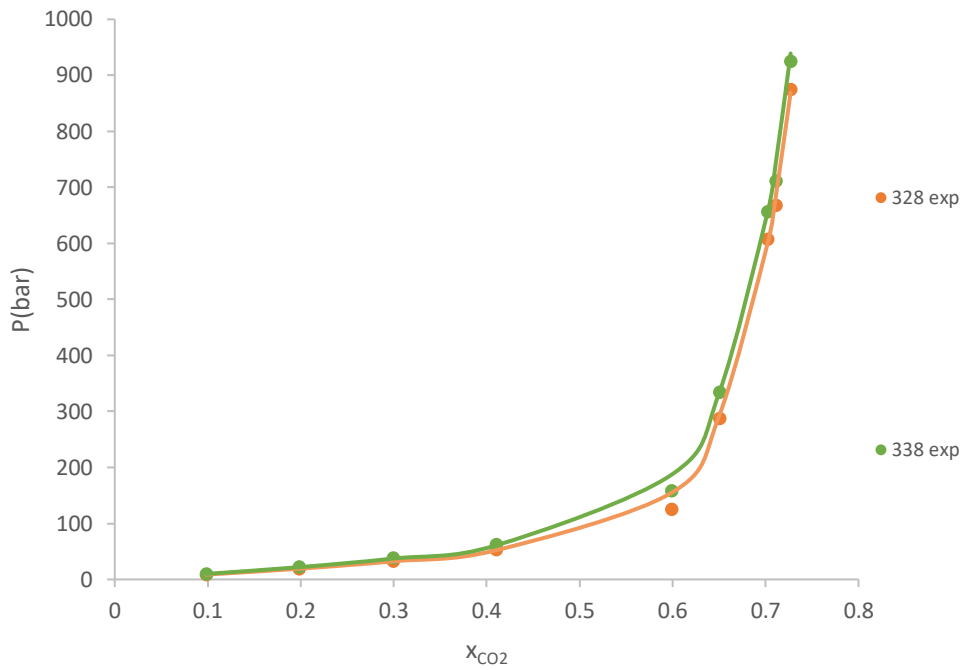




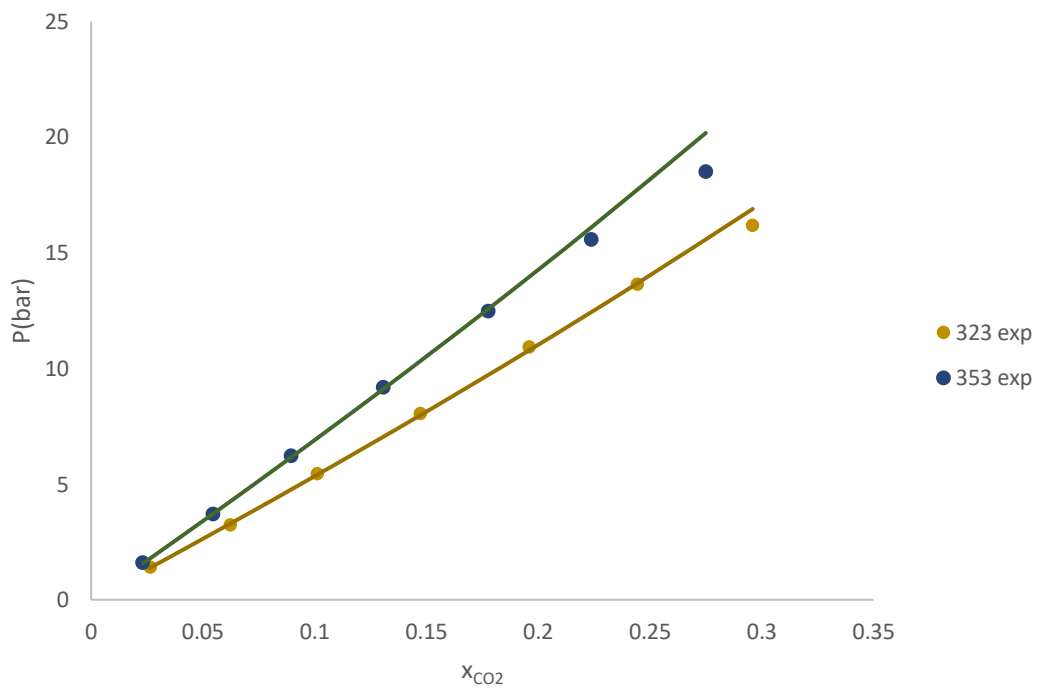
Διάγραμμα 3.22: Αποτελέσματα πρόρρησης με τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY emimPF6



Διάγραμμα 3.23: Αποτελέσματα πρόρρησης με τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY bmimPF6



Διάγραμμα 3.24: Αποτελέσματα πρόρρησης με τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY hmimPF6



Διάγραμμα 3.25: Αποτελέσματα πρόρρησης με τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY omimPF6

Από τα αποτελέσματα πρόρρησης και προσαρμογής, κρίθηκε πως οι νέες παράμετροι περιγράφουν ικανοποιητικά την ισορροπία των δυαδικών μειγμάτων των ιοντικών υγρών με ανιόν το PF6 με το CO<sub>2</sub>. Οι νέες παράμετροι πετυχαίνουν σφάλματα πρόρρησης κάτω από 10% και σε θερμοκρασίες εκτός του εύρους προσαρμογής των πειραματικών σημείων.

### 3.5.3 Αποτελέσματα για τη συσχέτιση για τα Ιοντικά Υγρά BF4

Στον Πίνακα 3.25 παρουσιάζονται τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών σημείων για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το BF4, στα οποία έγινε προσαρμογή των παραμέτρων. Σε αντίθεση με τα ΙΥ PF6 δεν υπάρχουν για κανένα ΙΥ πειραματικά σημεία σε πιέσεις μεγαλύτερες από 90 bar.

Πίνακας 3.25: Εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών για τα πειραματικά σημεία των ΙΥ με ανιόν το BF4, στα οποία έγινε η προσαρμογή των παραμέτρων

Ιοντικό Υγρό	Εύρος T (K)	Ισόθερμες	Εύρος P(bar)	Αριθμός πειραματικών σημείων
emimBF4	298-333	3	5.3-54.7	20
bmimBF4	283-317	4	1.0-86.2	43
hmimBF4	298-317	4	3.1-82.3	41
omimBF4	307-322	4	41.7-87.2	32
bdmimBF4	283-323	3	1.0-13.0	75

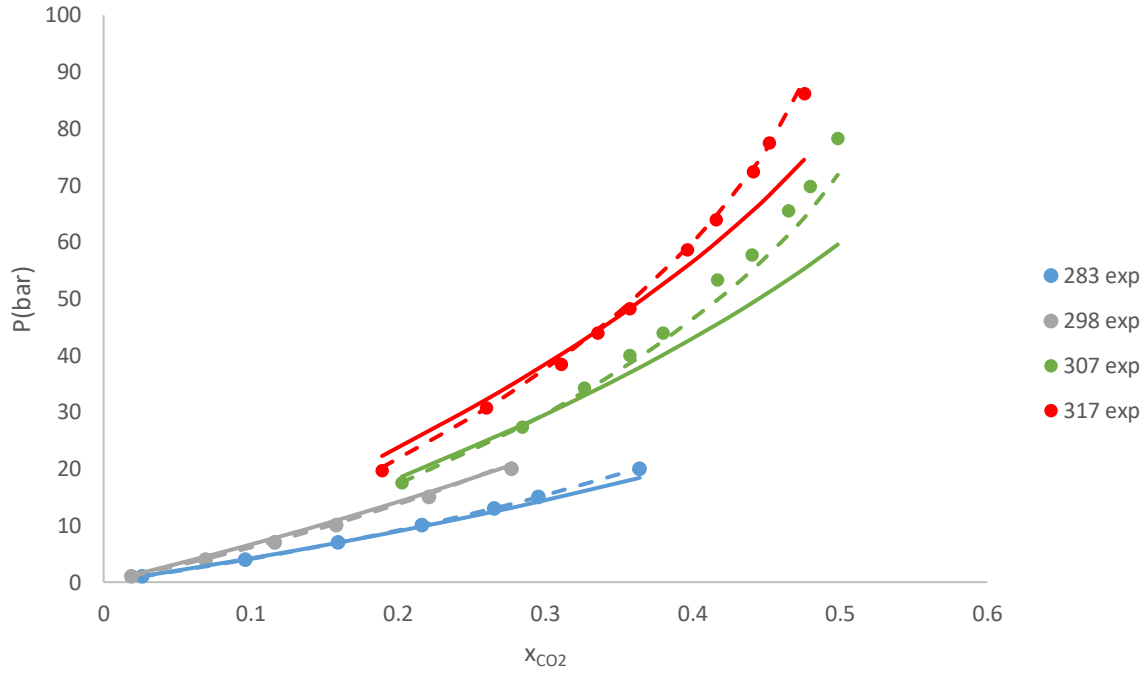
Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των παραμέτρων A,B για το μοντέλο UMR-PRU για τα βιβλιογραφικά R, Q των Banerjee et al. [97] , καθώς και της ταυτόχρονης προσαρμογής των A,B,R και Q παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.26 σε σύγκριση με αυτά της PR με kij ανά θερμοκρασία. Οι παράμετροι είναι διαθέσιμες στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.

Table Πίνακας 3.26: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων για τα ΙΥ με ανιόν το BF4

	PR	UMR-PRU					
	AADP	R Q Banerjee et al. [97]			Προσαρμογή RQ		
		R	Q	AADP	R	Q	AADP
emimBF4	<b>2.52</b>	8.382	5.331	<b>2.47</b>	6.903	3.445	<b>2.36</b>
bmimBF4	<b>8.70</b>	10.057	6.368	<b>8.39</b>	9.725	5.099	<b>2.37</b>
hmimBF4	<b>7.16</b>	11.658	7.388	<b>7.56</b>	11.947	5.905	<b>2.61</b>
omimBF4	<b>4.74</b>	13.187	8.357	<b>2.57</b>	12.054	7.011	<b>1.70</b>
bdmimBF4	<b>4.75</b>	-	-	-	11.247	5.183	<b>2.78</b>

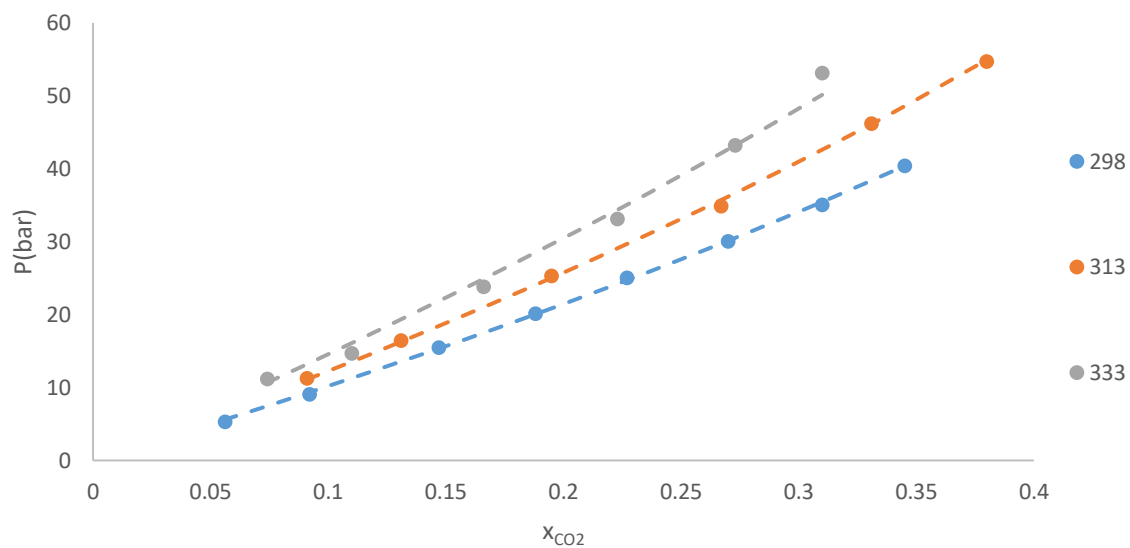
Η βελτίωση με την ταυτόχρονη προσαρμογή των R και Q της UNIFAC είναι εμφανής και έχει ιδιαίτερη επίδραση στα αποτελέσματα για τα ιοντικά bmimBF4 και hmimBF4. Συνεπώς, η προσαρμογή και των παραμέτρων όγκου και επιφάνειας R,Q εκτός των A,B κρίνεται αναγκαία για την ικανοποιητική περιγραφή των πειραματικών σημείων διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στα δύο αυτά ΙΥ. Αυτό είναι εμφανές και από το Διαγράμμα 3.26, στο οποίο παρουσιάζεται γραφικά η σύγκριση των 2 προσαρμογών για το ΙΥ bmimBF4.

Σημειώνεται πως με προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης A και B, οι τιμές R και Q των Banerjee et al. [97] δίνουν εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με την εκ νέου προσαρμογή τους για τα IY emimBF4 και omimBF4. Επιπλέον, βρέθηκαν νέες τιμές των παραμέτρων για το IY bdmimBF4, για το οποίο δεν υπάρχουν διαθέσιμες στη βιβλιογραφία.

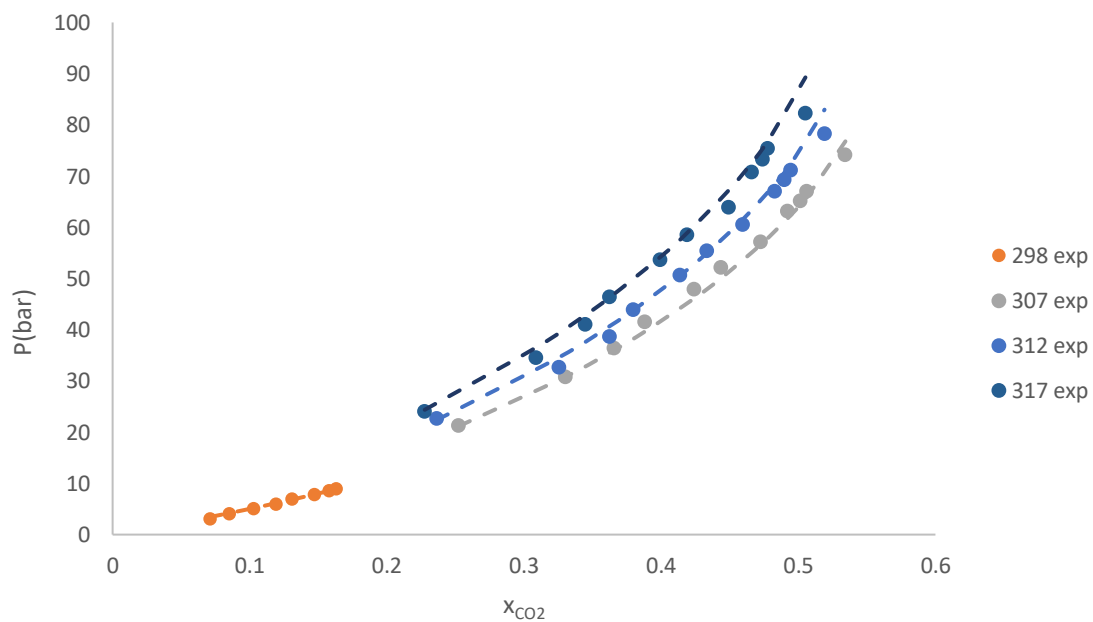


Διάγραμμα 3.26: Σύγκριση αποτελεσμάτων συσχέτισης για προσαρμοσμένες και βιβλιογραφικές τιμές R, Q για το IY btmimBF4. Συνεχής γραμμή: συσχέτιση για τα R, Q των Banerjee et al. [97]. Διακεκομμένη γραμμή: συσχέτιση για προσαρμοσμένα R, Q.

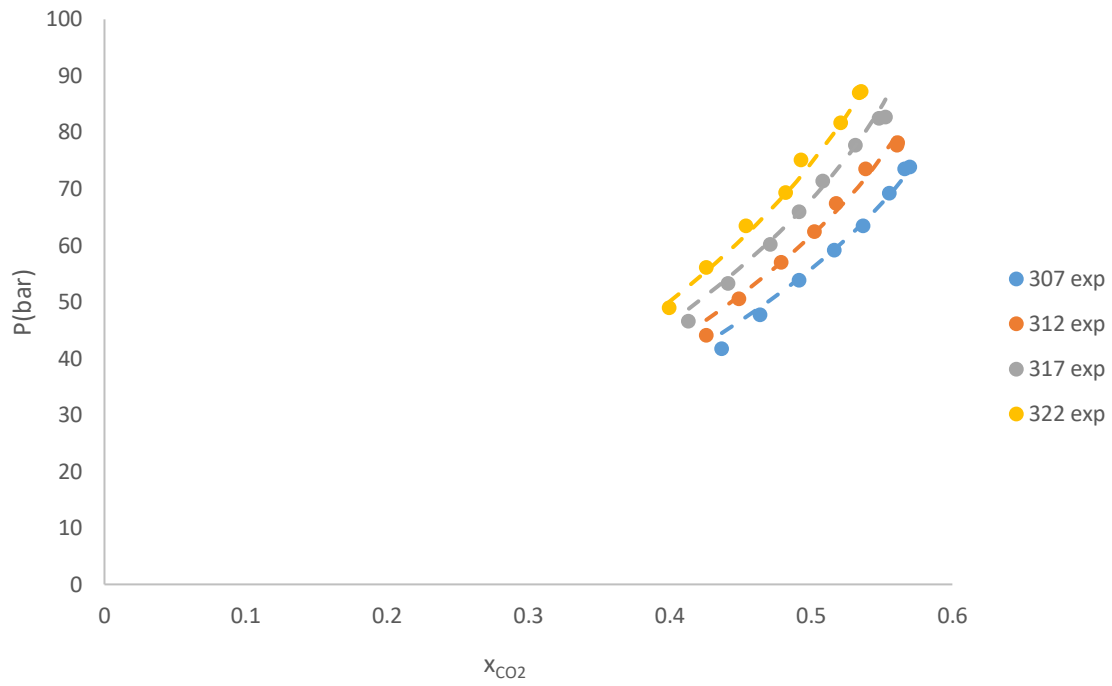
Η προσαρμογή των παραμέτρων R και Q βελτιώνει κυρίως την προσέγγιση στις υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Στα Διαγράμματα 3.27-3.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής για τα IY emimBF4, hmimBF4, omimBF4 και bdmimBF4 αντίστοιχα.



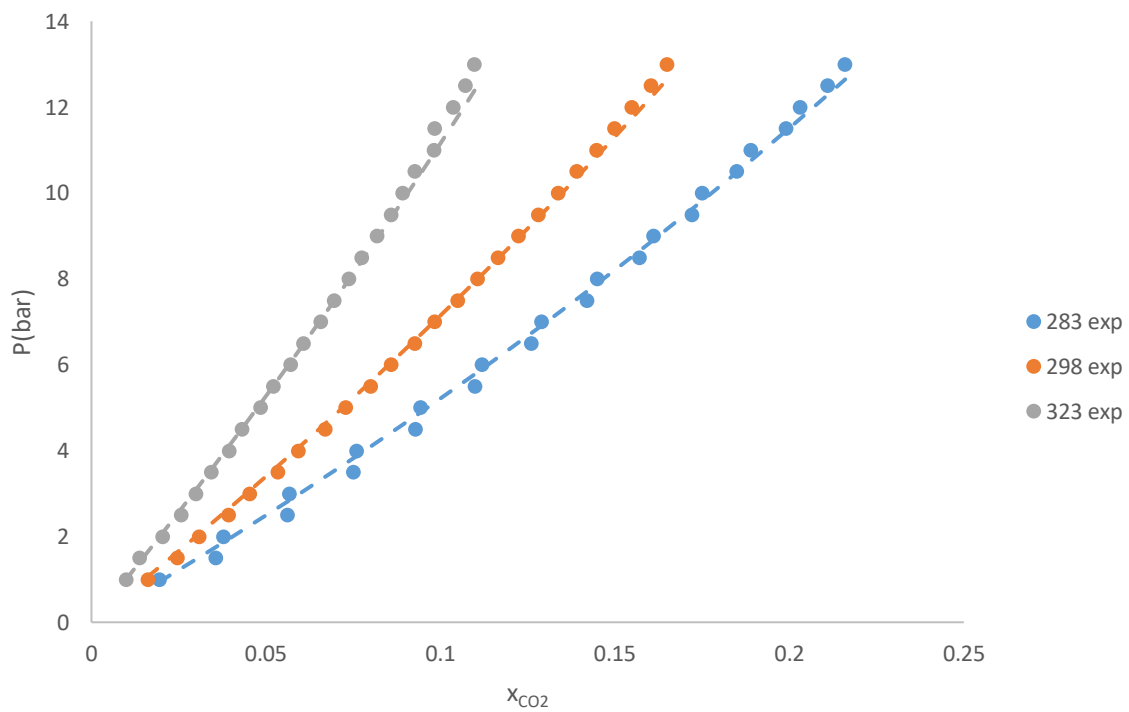
Διάγραμμα 3.27: Αποτελέσματα προσαρμογής UMR-PRU για τις νέες παραμέτρους και προσαρμοσμένα  $R, Q$  για το *etimBF4*



Διάγραμμα 3.28: Αποτελέσματα προσαρμογής UMR-PRU για τις νέες παραμέτρους και προσαρμοσμένα  $R, Q$  για το *htimBF4*



Διάγραμμα 3.29: Αποτελέσματα προσαρμογής UMR-PRU για τις νέες παραμέτρους και προσαρμοσμένα  $R$ ,  $Q$  για το *oil*BF4



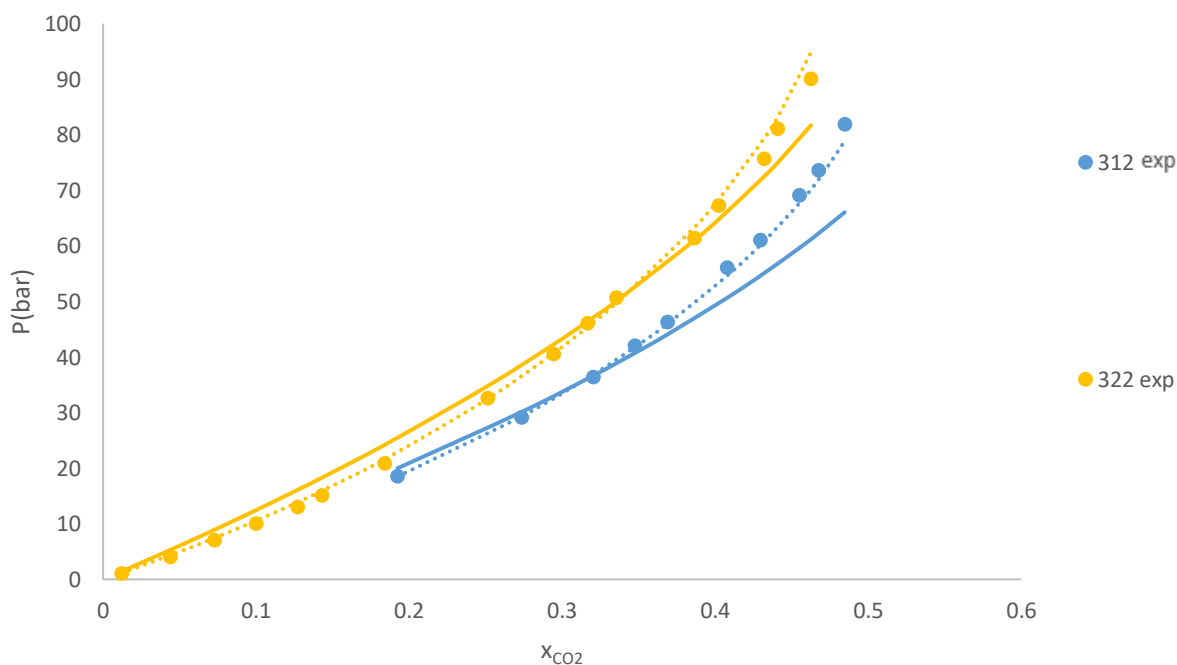
Διάγραμμα 3.30: Αποτελέσματα προσαρμογής UMR-PRU για τις νέες παραμέτρους και προσαρμοσμένα  $R$ ,  $Q$  για το *oil*BF4

### 3.5.4 Αποτελέσματα πρόρρησης για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το BF<sub>4</sub>

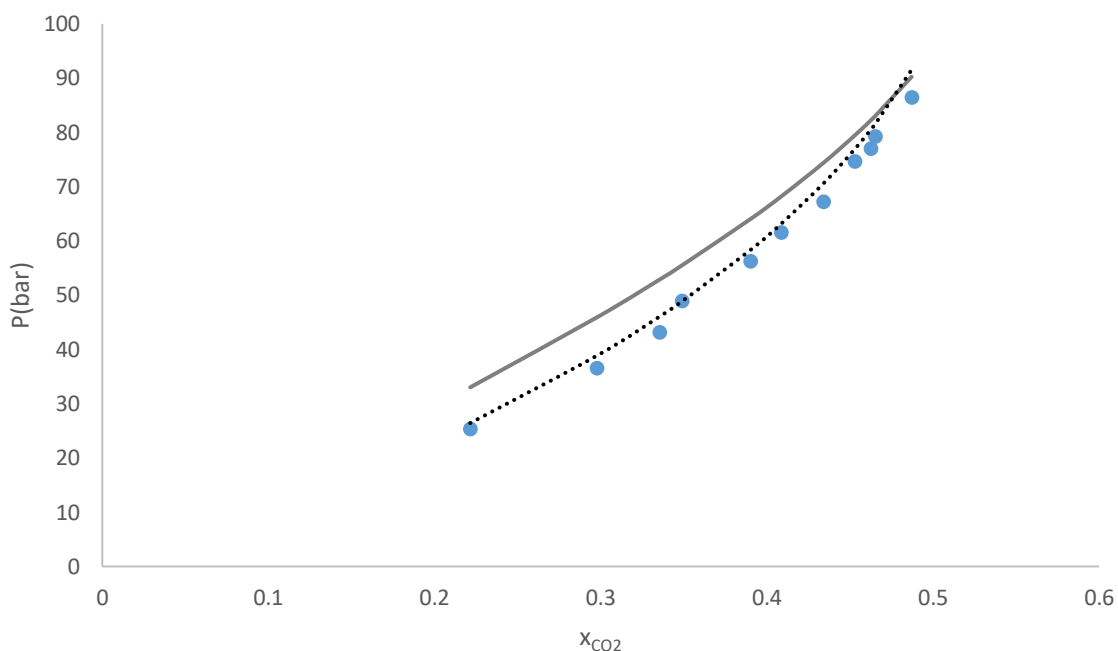
Για τα ιοντικά bmimBF<sub>4</sub> και hmimBF<sub>4</sub> έγινε πρόβλεψη των διαλυτοτήτων με τις υπολογισμένες παραμέτρους και για τις δύο περιπτώσεις R & Q (βιβλιογραφικές και προσαρμοσμένες τιμές), και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.27 και στα Διαγράμματα 3.31 και 3.32:

Πίνακας 3.27: Σύγκριση στην προβλεψη πειραματικών σημείων διαλυτοτήτων CO<sub>2</sub> για τα ΙΥ bmimBF<sub>4</sub>, hmimBF<sub>4</sub> μεταξύ των βιβλιογραφικών και των προσαρμοσμένων τιμών R, Q

Ιοντικό υγρό	T(K)	AADP	
		R Q Banerjee et al. [97]	Προσαρμογή R Q
bmimBF <sub>4</sub>	312	8.86	1.52
	322	14.25	4.67
hmimBF <sub>4</sub>	322	13.66	4.17



Διάγραμμα 3.31: Σύγκριση αποτελεσμάτων πρόρρησης για το bmimBF<sub>4</sub> για T=312K, T=322K. Συνεχής γραμμή: συσχέτιση για τα R, Q των Banerjee et al. [97]. Διακεκομμένη γραμμή: συσχέτιση για τα προσαρμοσμένα R, Q.



Διάγραμμα 3.32: Σύγκριση αποτελεσμάτων πρόρρησης για το *htimBF4* για  $T=322K$ . Συνεχής γραμμή: συσχέτιση για τα  $R, Q$  των *Banerjee et al.*[97]. Διακεκομμένη γραμμή: συσχέτιση για τα προσαρμοσμένα  $R, Q$ .

Τα αποτελέσματα πρόρρησης είναι εμφανώς βελτιωμένα με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους όγκου και επιφάνειας σε σύγκριση με αυτά των βιβλιογραφικών τιμών.

### 3.5.5 Αποτελέσματα για τη συσχέτιση για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N

Στον Πίνακα 3.28 παρουσιάζονται τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών σημείων για τα ιοντικά υγρά της παρούσας διπλωματικής εργασίας με ανιόν το Tf2N, στα οποία έγινε η προσαρμογή. Τα πειραματικά σημεία διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> σε αυτά φτάνουν σε λίγο υψηλότερες πιέσεις από αυτά των BF<sub>4</sub>, με τα περισσότερα να φτάνουν περίπου τα 130 bar, εκτός των ΙΥ με υποκαταστάτη μεθυλίου στη θέση 2 του ιμιδαζολικού δακτυλίου (*edmimTf2N*, *bdmimTf2N*).

Πίνακας 3.28: Εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών για τα πειραματικά σημεία των ΙΥ με ανιόν το Tf2N, στα οποία έγινε η προσαρμογή των παραμέτρων

Ιοντικό Υγρό	Εύρος T (K)	Ισόθερμες	Εύρος P(bar)	Αριθμός πειραματικών σημείων
<i>emimTf2N</i>	298-343	3	1.0-147.9	35
<i>bmimTf2N</i>	278-333	4	1.0-132.4	85
<i>hmimTf2N</i>	283-333	5	1.0-129.6	99
<i>omimTf2N</i>	298-333	3	13.3-114.7	22
<i>dcmimTf2N</i>	298-343	3	1.0-201.5	31
<i>edmimTf2N</i>	283-323	3	0.5-13.0	28
<i>bdmimTf2N</i>	298-343	3	0.5-19.0	31

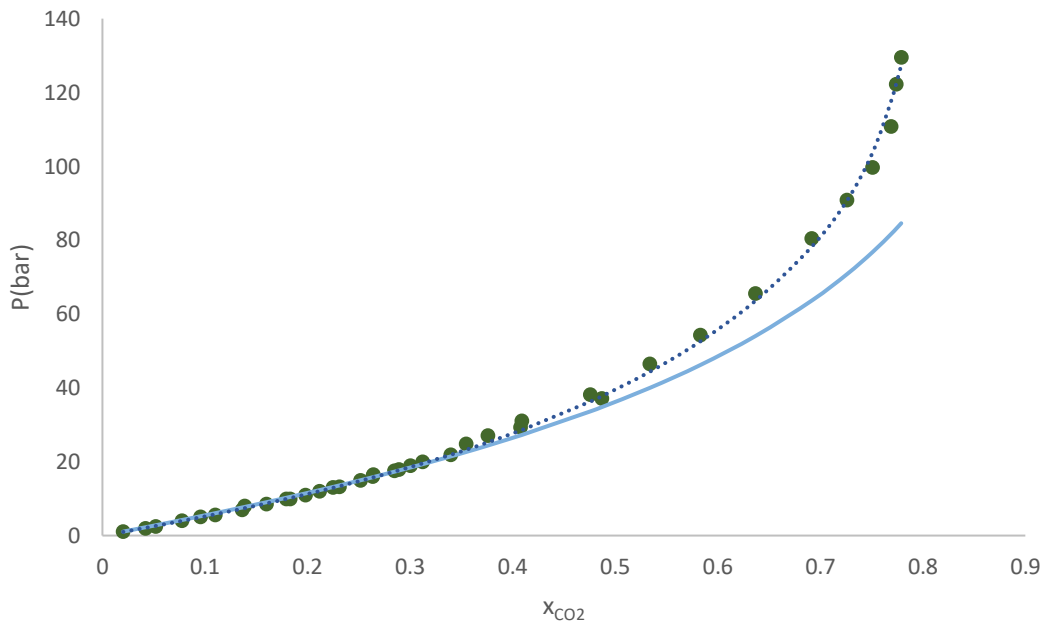


Στον Πίνακα 3.29 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της συσχέτισης με το μοντέλο UMR-PRU με θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων.

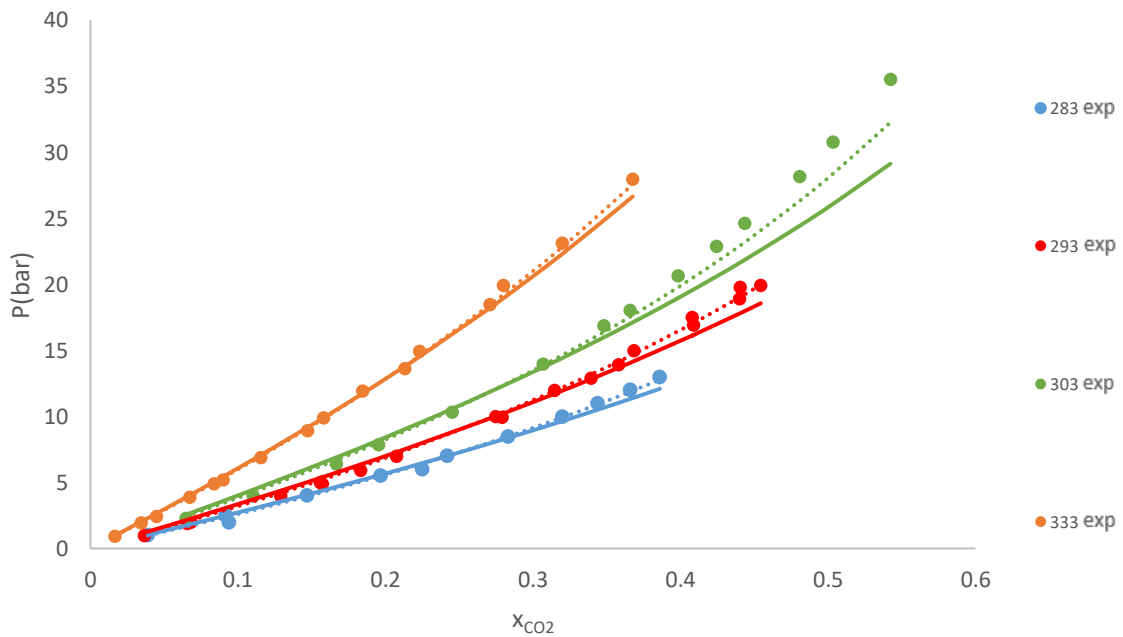
Πίνακας 3.29 : Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συσχέτισης παραμέτρων για τα ΙΥ με ανιόν το Tf2N

Ιοντικό υγρό	R Q Lei et al. [99]			Προσαρμογή R Q		
	R	Q	AADP	R	Q	AADP
[emim][Tf2N]	9.891	8.780	<b>10.97</b>	10.536	6.034	<b>4.02</b>
[bmim][Tf2N]	11.239	9.861	<b>13.02</b>	11.919	6.392	<b>3.91</b>
[hmim][Tf2N]	12.588	10.940	<b>7.74</b>	12.069	7.490	<b>2.89</b>
[omim][Tf2N]	13.936	12.021	<b>9.93</b>	12.278	7.808	<b>1.24</b>
[dcmim][Tf2N]	15.285	13.099	<b>11.02</b>	12.809	8.926	<b>3.87</b>
[edmim][Tf2N]	10.791	9.628	<b>4.29</b>	11.217	6.069	<b>1.46</b>
[bdmim][TF2N]	12.139	10.708	<b>4.52</b>	11.920	7.037	<b>1.29</b>

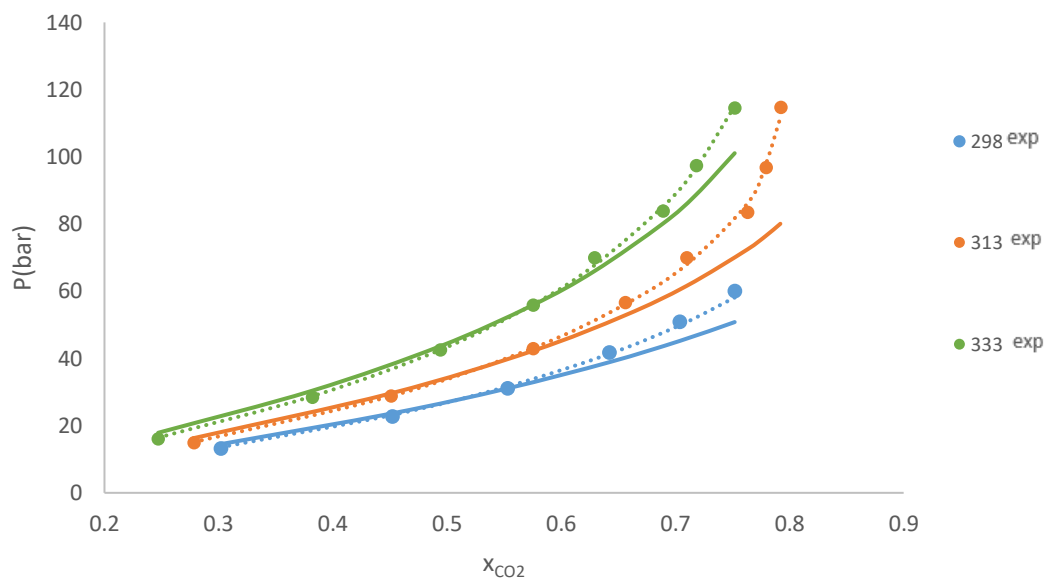
Τα αποτελέσματα για προσαρμοσμένες παραμέτρους όγκου και επιφάνειας της UNIFAC είναι αρκετά βελτιωμένα, συγκριτικά με αυτά για τις παραμέτρους R και Q των Lei et al. [99]. Το γεγονός αυτό είναι εμφανές και στα Διαγράμματα 3.33 και 3.34 για το ΙΥ hmimTf2N και 3.35 για το omimTf2N. Φαίνεται πως η υποεκτίμηση των πειραματικών σημείων των υψηλών πιέσεων κάθε ισόθερμης διορθώνεται πλήρως ή σε μεγάλο βαθμό.



Διάγραμμα 3.33: Σύγκριση αποτελεσμάτων συσχέτισης για προσαρμοσμένες και βιβλιογραφικές τιμές  $R, Q$  για το  $IY hmitTf2N$  (1)  $T=323K$  Συνεχής γραμμή: συσχέτιση για τα βιβλιογραφικά  $R, Q$  [99]. Διακεκομμένη γραμμή: συσχέτιση για τα προσαρμοσμένα  $R, Q$

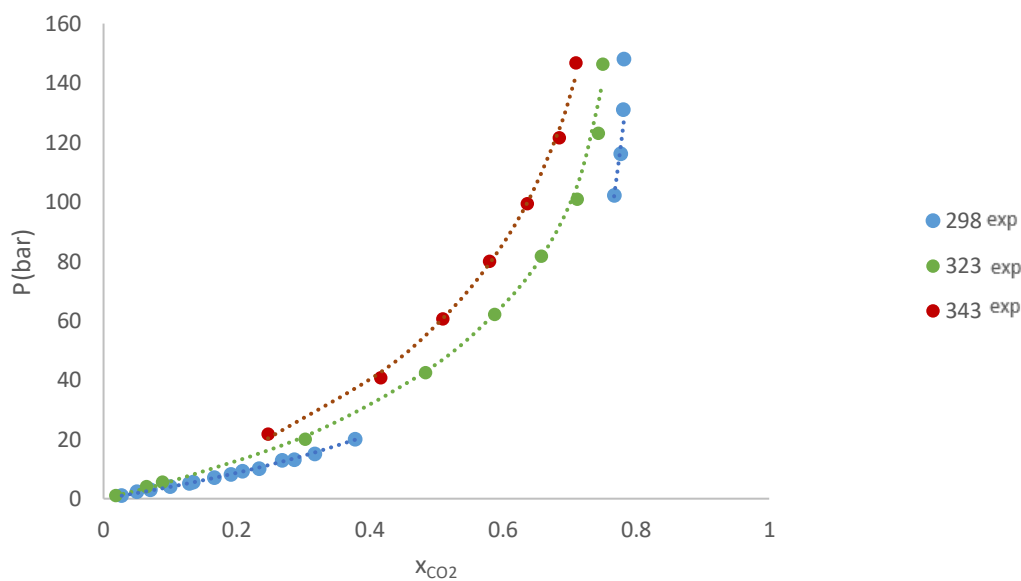


Διάγραμμα 3.34: Σύγκριση αποτελεσμάτων συσχέτισης για προσαρμοσμένες και βιβλιογραφικές τιμές  $R, Q$  για το  $IY hmitTf2N$  (2)  $T=283, 293, 303, 333K$  Συνεχής γραμμή: συσχέτιση για τα βιβλιογραφικά  $R, Q$  [99]. Διακεκομμένη γραμμή: συσχέτιση για τα προσαρμοσμένα  $R, Q$

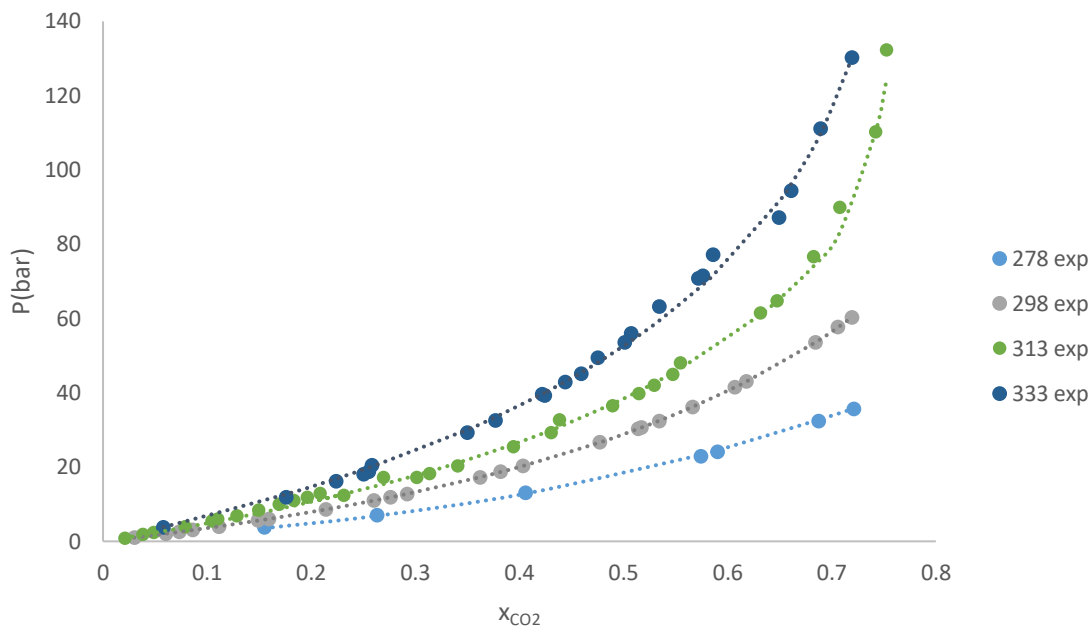


Διάγραμμα 3.35: Σύγκριση αποτελεσμάτων συσχέτισης για προσαρμοσμένες και βιβλιογραφικές τιμές  $R, Q$  για το  $IY\ emimTf_2N$   $T=298,313,333K$  Συνεχής γραμμή: συσχέτιση για τα βιβλιογραφικά  $R, Q$  [99]. Διακεκομμένη γραμμή: συσχέτιση για τα προσαρμοσμένα  $R, Q$

Πιο αναλυτικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις νέες παραμέτρους στα Διαγράμματα 3.36 και 3.37 για τα  $emimTf_2N$  και  $bmimTf_2N$  αντίστοιχα, ενώ τα υπόλοιπα είναι διαθέσιμα στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4. Ένα μειονέκτημα αποτελεί η υποεκτίμηση των πειραματικών σημείων για πιέσεις μεγαλύτερες από 130 bar.



Διάγραμμα 3.36: Αποτελέσματα προσαρμογής των νέων παραμέτρων αλληλεπίδρασης και των  $R, Q$  του μοντέλου  $UMR-PRU$  για το  $IY\ emimTf_2N$



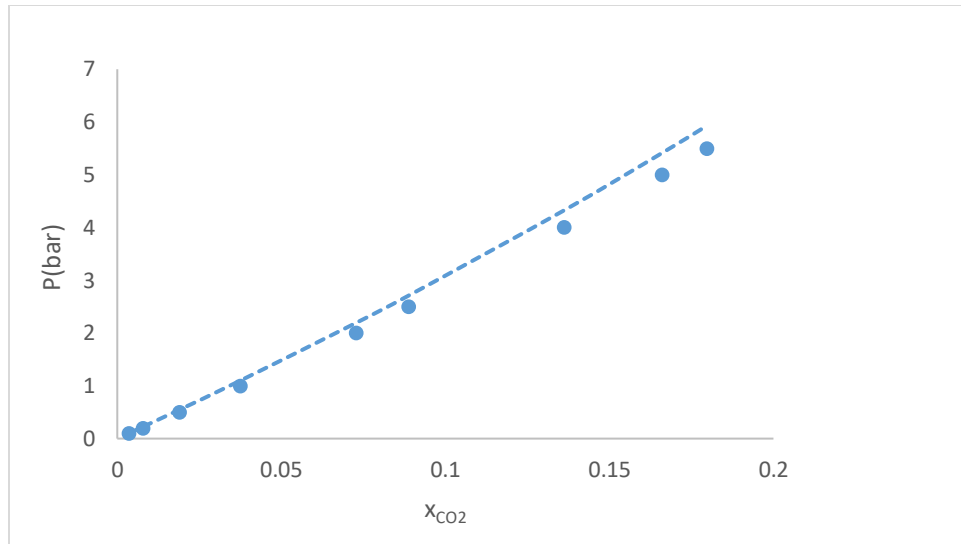
Διάγραμμα 3.37: Αποτελέσματα προσαρμογής των νέων παραμέτρων αλληλεπίδρασης και των  $R, Q$  του μοντέλου UMR-PRU για το ΙΥ  $bmimTf2N$

### 3.5.6 Αποτελέσματα πρόρρησης για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N

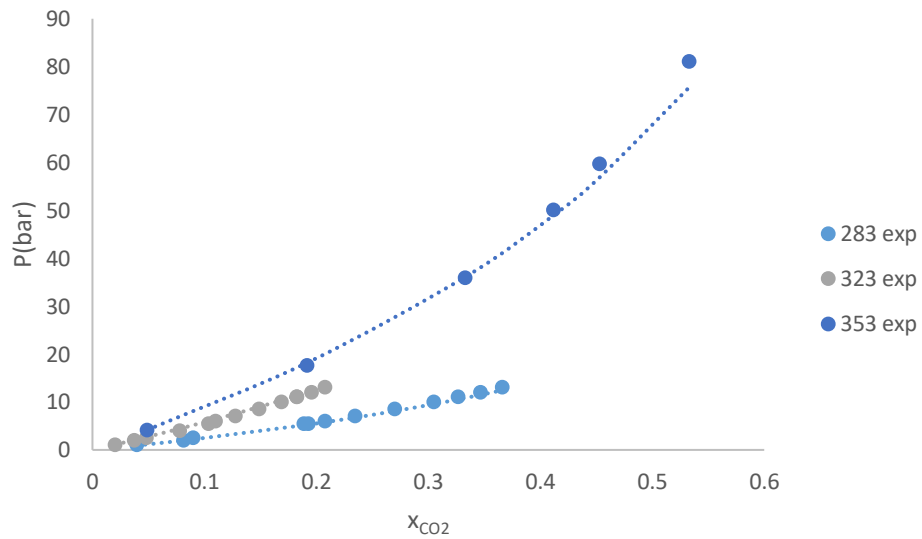
Η πρόβλεψη των πειραματικών σημείων διαλυτότητας με τις παραμέτρους  $A, B, R$  και  $Q$  που υπολογίστηκαν για τις νέες κρίσιμες ιδιότητες πραγματοποιήθηκε για τα ιοντικά υγρά  $emimTf2N$ ,  $bmimTf2N$ ,  $hmimTf2N$  και  $dcmimTf2N$  στις παρακάτω θερμοκρασίες που φαίνονται στον Πίνακα 3.30 και στα Διαγράμματα 3.38-3.40.

Πίνακας 3.30: Αποτελέσματα πρόρρησης των πειραματικών σημείων διαλυτοτήτων  $CO_2$  στα ΙΥ με ανιόν το  $Tf_2N$

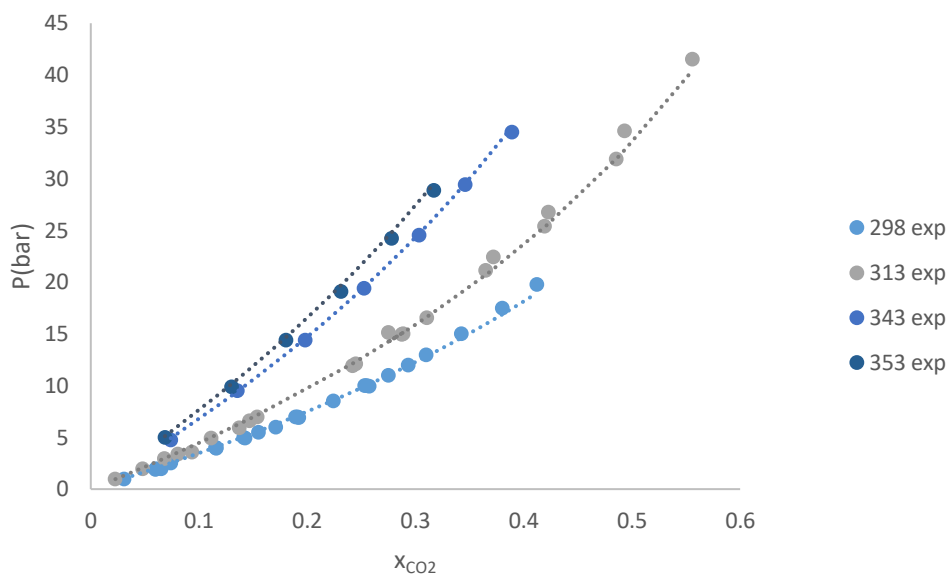
Ιοντικό υγρό	T(K)	AADP
$emimTF_2N$	283.15	8.96
$bmimTF_2N$	283.15	4.97
	323.15	6.19
	353.15	3.46
$hmimTF_2N$	298.15	2.45
	313.15	3.19
	343.15	1.28
$dcmimTF_2N$	308.15	1.75



Διάγραμμα 3.38: Αποτελέσματα πρόρρησης πειραματικών σημείων διαλυτότητας  $CO_2$  για τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY emimTf2N για  $T=283K$



Διάγραμμα 3.39: Αποτελέσματα πρόρρησης πειραματικών σημείων διαλυτότητας  $CO_2$  για τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το IY bmimTf2N για  $T=283K$ ,  $T=323K$ ,  $T=353K$



Διάγραμμα 3.40: Αποτελέσματα πρόρρησης πειραματικών σημείων διαλυτότητας  $CO_2$  για τις νέες παραμέτρους του μοντέλου UMR-PRU για το ΙΥ  $hmimTf2N$  για  $T=298,313,343,353K$

Από τα αποτελέσματα των συσχετίσεων και των προβλέψεων σε νέες θερμοκρασίες συμπεραίνεται πως τα μοντέλα μπορούν με επιτυχία να περιγράψουν την ισορροπία φάσεων των δυαδικών μιγμάτων  $CO_2$  με τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν.

#### Σύγκριση με αποτελέσματα άλλων ερευνητών

Οι Alvarez et al. [98] έκαναν χρήση της PR με τους κανόνες ανάμειξης vdW 2 ρευστών, τους κανόνες ανάμειξης Wong-Sandler με υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μέσω των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και NRTL (non-random-two-liquids). Για το ΙΥ  $bmimPF_6$  για θερμοκρασιακό εύρος 313-333K και πίεσης 1-92 bar το σφάλμα προσαρμογής στην πίεση αντίστοιχα για τα παραπάνω μοντέλα είναι 7.1%, 8.4% , 8.2%. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το σφάλμα προσαρμογής της παρούσας ΔΕ για το ΙΥ  $bmimPF_6$  είναι 3.0% για θερμοκρασιακό εύρος 293-373K και εύρος πίεσης 1.1-91.9 bar. Στην περίπτωση του  $bmimPF_6$  τα πειραματικά σημεία στα οποία έγιναν οι δύο προσαρμογές διαφέρουν.

Αντίθετα, τα πειραματικά σημεία των ΙΥ  $emimPF_6$  [72] και  $hmimP_6$  [76] είναι κοινά για την παρούσα ΔΕ και για τους Alvarez et al. [98]. Οι τελευταίοι προσεγγίζουν τα πειραματικά σημεία του  $emimPF_6$  με 51.7%, 30.1% , 11.3 % αντίστοιχα για τα μοντέλα PR-vdW 2f , PR/WS/UNIQUAC , PR/WS/NRTL. Το αντίστοιχο σφάλμα της παρούσας ΔΕ είναι 4.28%.

Όσον αφορά το  $hmimPF_6$  τα αντίστοιχα σφάλματα προσαρμογής είναι 35.25%, 14.2%, 19.4%, και της παρούσας ΔΕ (4.51%).

Τέλος, οι Arce et al. [101] χρησιμοποίησαν το μοντέλο PRSV (Peng–Robinson–Stryjek–Vera), και συνδυασμένο με τους κανόνες ανάμειξης vdW ενός ρευστού με θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης (2 προσαρμοσίμες παράμετροι). Το μοντέλο αυτό φαίνεται να οδηγεί σε μικρά σφάλματα με συσχέτιση μόνο δύο παραμέτρων. Πιο συγκεκριμένα για τα ίδια πειραματικά σημεία ( $emimPF_6$  [72] και  $bmimPF_6$  [76]) τα αντίστοιχα σφάλματα στην πίεση σημείου φυσαλίδας είναι 3.15% και 2.89%.

### 3.6 Προσαρμογή με συνεισφορά ομάδων

Το μοντέλο UMR-PRU συμπεριλαμβάνει και τη δομή του μορίου στους υπολογισμούς του, μέσω της χρήσης των ομάδων της UNIFAC. Μέχρι αυτό το σημείο, οι υπολογισμοί έχουν γίνει θεωρώντας ως μία ομάδα UNIFAC το CO<sub>2</sub> και μία δευτέρη το συνολικό μόριο του κάθε ΙΥ.

Σε μεθόδους συνεισφοράς ομάδων, οι μοριακές παράμετροι δίνουν τη θέση τους σε παραμέτρους συνεισφοράς. Για την εφαρμογή του μοντέλου UMR-PRU σε ΙΥ με διαχωρισμό, αυτή την φορά, των μορίων τους σε ομάδες UNIFAC υπάρχουν τρεις προσεγγίσεις:

1. Το ΙΥ χωρίζεται σε ανιόν και κατιόν. Η συγκεκριμένη προσέγγιση δε λαμβάνει υπόψη τις δομικές διαφορές που μπορεί να έχουν οι υποκαταστάτες των κατιόντων.
2. Το ΙΥ χωρίζεται σε
  - ένα σκελετό ανιόντος-κατιόντος
  - τα group -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> των υποκαταστατών αποτελούν διαφορετικές ομάδες

Η συγκεκριμένη προσέγγιση εφαρμόστηκε από τους Lei et al. [99] για συστήματα ΙΥ με CO<sub>2</sub>.

3. Το ΙΥ χωρίζεται σε ένα πυρήνα κατιόντος (στην συγκεκριμένη περίπτωση ιμιδαζόλιο), στο ανιόν και στις ομάδες -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>  
[99]

Από τις παραπάνω περιπτώσεις, εφαρμόστηκε η 3<sup>η</sup> μέθοδος για την μοντελοποίηση συστημάτων ΙΥ με ανιόν το PF<sub>6</sub> και CO<sub>2</sub> και αναλυτικά ο διαχωρισμός σε ομάδες για τα ΙΥ παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.31, οι βιβλιογραφικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων UNIFAC στον Πίνακα 3.32 και οι παράμετροι όγκου και επιφανείας R, Q στον Πίνακα 3.33 για κάθε υποομάδα.

Πίνακας 3.31 : Διαχωρισμός ΙΥ σε ομάδες σύμφωνα με την UNIFAC

	PF6	IM	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
emimPF6	1	1	1	2
bmimPF6	1	1	3	2
hmimPF6	1	1	5	2
omimPF6	1	1	7	2

Πίνακας 3.32: Παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων που χρησιμοποιήθηκαν στην προσαρμογή

n	m	A <sub>nm</sub> (K)	B <sub>nm</sub>	C <sub>nm</sub> (K <sup>-1</sup> )	Βιβλιογραφική πηγή
IM	PF6	0	-	-	[13]
PF6	IM	0	-	-	[13]
CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	68.56	-0.87	-0.000080	[14]
CH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	90.68	-0.57	-0.01	[14]

Πίνακας 3.33: Παράμετροι όγκου και επιφανείας που χρησιμοποιήθηκαν στην προσαρμογή

	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>	Βιβλιογραφική πηγή
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848	[15]
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.54	[15]

### 3.6.1 Αποτελέσματα προσαρμογής (correlation)

Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε για τις παραμέτρους όγκου και επιφανείας της UNIFAC για τα group IM, PF6, καθώς και για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των group IM-CH<sub>2</sub>, PF6-CH<sub>2</sub>, IM-CO<sub>2</sub>, PF6-CO<sub>2</sub>. Να σημειωθεί ότι τα CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> ανήκουν στην ίδια ομάδα, συνεπώς έχουν τις ίδιες παραμέτρους αλληλεπίδρασης με τις άλλες ομάδες και μηδενικές μεταξύ τους. Οι προσαρμοσμένες τιμές των παραμέτρων παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.34, 3.35 και τα μέσα απόλυτα σφάλματα (AADP) στον Πίνακα 3.36.

Πίνακας 3.34: Προσαρμοσμένες τιμές R<sub>k</sub>, Q<sub>k</sub> των ομάδων IM και PF6

	R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>
IM	10.69	1.33
PF6	10.75	8.11

Πίνακας 3.35: Προσαρμοσμένες τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων

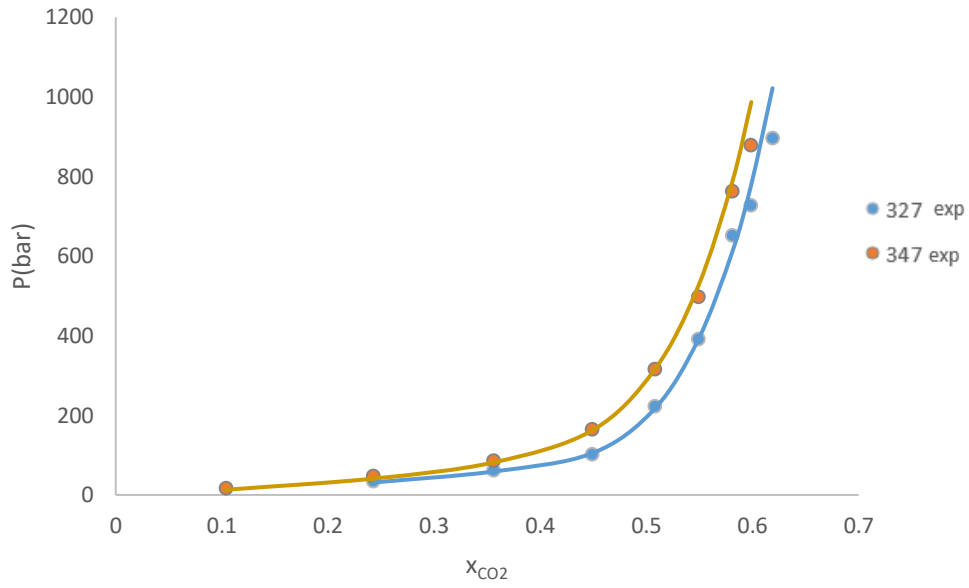
n	m	A <sub>nm</sub> (K)	B <sub>nm</sub>	C <sub>nm</sub> (K <sup>-1</sup> )
IM	CH2	129.58	-5.10	-0.08
CH2	IM	390.30	15.76	-
PF6	CH2	291.03	-0.89	0.28
CH2	PF6	464.07	-3.69	-
CO2	IM	-543.01	-3.90	-
IM	CO2	605.89	3.54	-
CO2	PF6	-122.42	0.08	-
PF6	CO2	119.32	0.94	-

Πίνακας 3.36: Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων στα πειραματικά σημεία των IY PF6 με το μοντέλο UMR-PRU και διαχωρισμό των μορίων των IY σε ομάδες UNIFAC

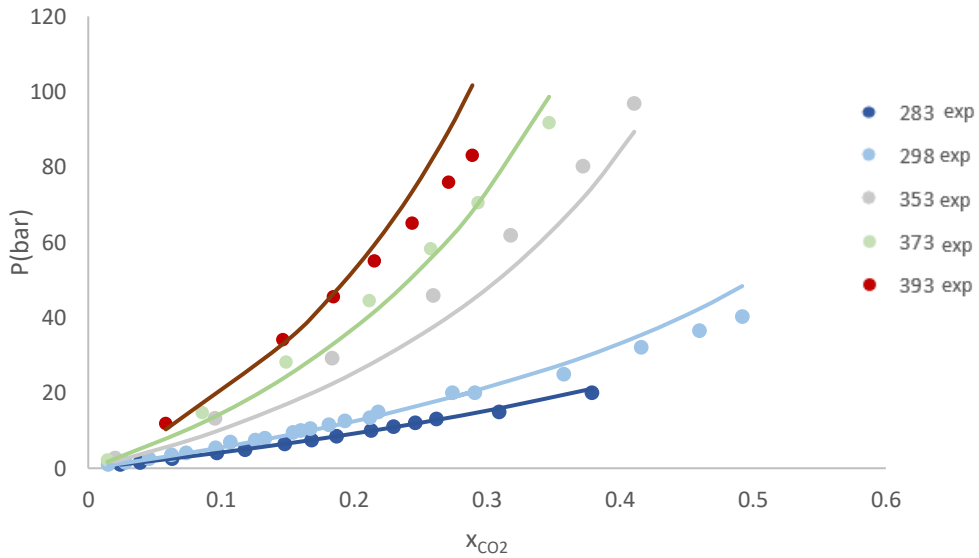
IY	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	AADP	Αριθμός πειραματικών σημείων
emimPF6	313-347	14.9-935.0	9.40	45
bmimPF6	283-393	1.1-96.9	8.51	57
hmimPF6	298-338	3.5-925.0	13.64	55
omimPF6	303-353	1.3-18.5	14.14	41

Ακολουθούν διαγράμματα με τα αποτελέσματα της προσαρμογής (Διαγράμματα 3.41, 3.42, 3.43, 3.44).

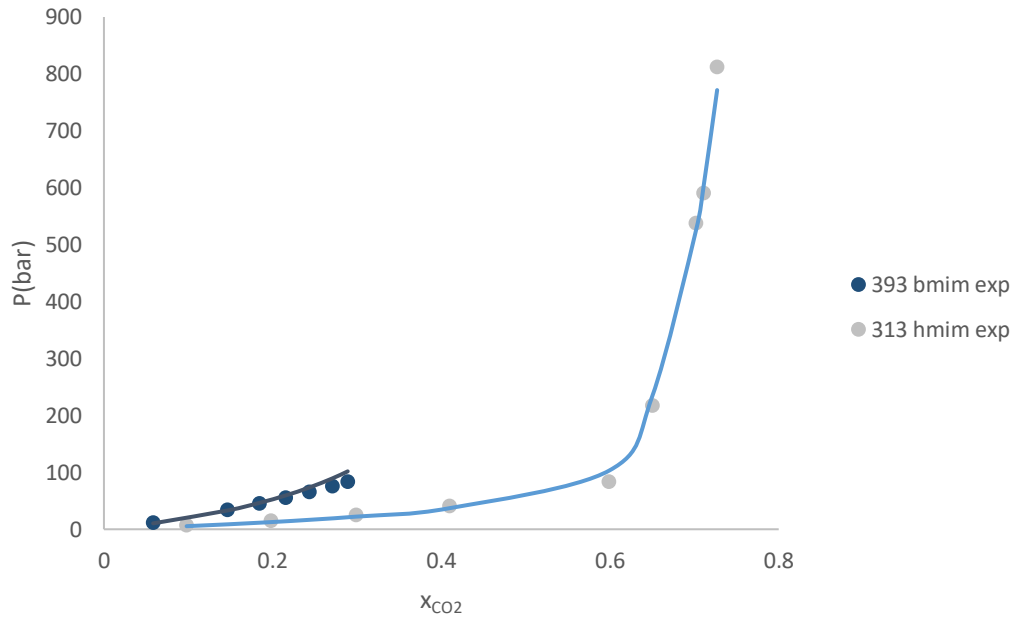




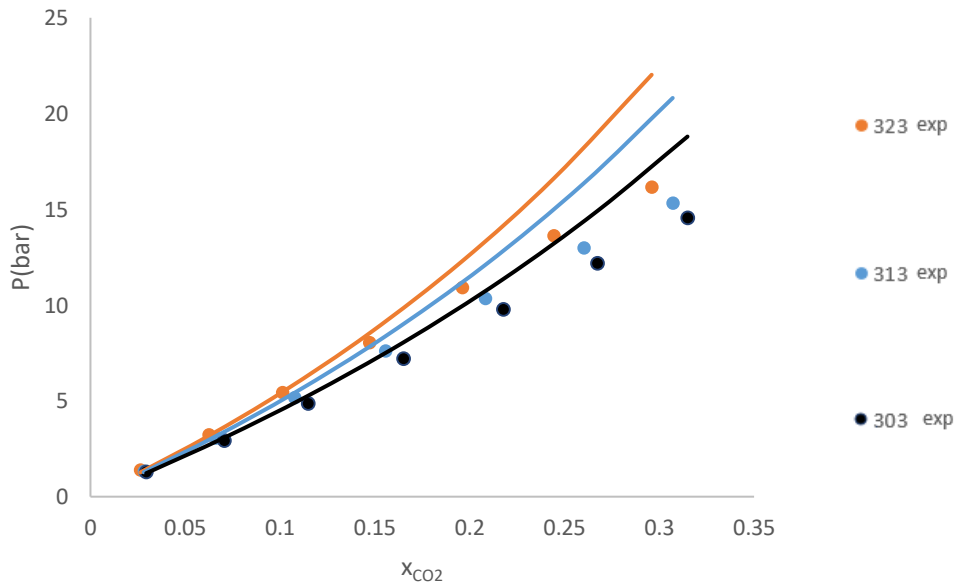
Διάγραμμα 3.41: Αποτελέσματα προσαρμογής για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για το ΙΥ *emimPF6* για  $T=327K$  και  $T=347K$



Διάγραμμα 3.42: Αποτελέσματα προσαρμογής για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για το ΙΥ *bmimPF6* για  $T=283K$ ,  $T=298K$ ,  $T=353K$ ,  $T=393K$



Διάγραμμα 3.43: Αποτελέσματα προσαρμογής για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για τα ΙΥ *bmimPF6* ( $T=393K$ ), *hmimPF6* ( $T=313K$ )



Διάγραμμα 3.44: Αποτελέσματα προσαρμογής για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για το ΙΥ *omimPF6* για  $T=303K$ ,  $T=313K$  και  $T=323K$

Πρέπει να επισημανθούν τα μεγάλα σφάλματα προσαρμογής των νέων παραμέτρων, όσον αφορά την προσαρμογή στα πειραματικά σημεία του ΙΥ *omimPF6* (14.14%). Η προσαρμογή στο *hmimPF6*, παρ'όλο που όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.36 παρουσιάζει εξίσου μεγάλο σφάλμα (13.64%), δεν αποτελεί μεγάλο μειονέκτημα, καθώς αφορά πειραματικά σημεία σε πολύ υψηλότερες πιέσεις (925.0 bar) από αυτά του *omimPF6* (18.5 bar), προσεγγίζοντας ικανοποιητικά τα σημεία υψηλών πιέσεων (Διάγραμματα 3.43, 3.46)

Όσον αφορά τα το omimPF6, σημειώνεται ότι:

A) Ενδέχεται τα πειραματικά σημεία διαλυτότητας CO<sub>2</sub> να μην είναι αξιόπιστα, καθώς αποτελούν αποτέλεσμα πειραματικών μετρήσεων μίας πηγής, και δεν έχουν διασταυρωθεί με άλλη βιβλιογραφική πηγή.

B) Οι νέες παράμετροι υπολογίζουν μεγάλο σφάλμα για τα πειραματικά σημεία όλων των ΙΥ με ανιόν το PF6 στις πιέσεις 7-35 bar (με εξαίρεση τις χαμηλές θερμοκρασίες του bmimPF6). Το συγκεκριμένο εύρος πιέσεων έχει μεγάλη επικάλυψη με τις πιέσεις πειραματικών σημείων του omimPF6. Για αυτό το λόγο το μέσο απόλυτο σφάλμα όσον αφορά το συγκεκριμένο ΙΥ είναι μεγαλύτερο. Στον Πίνακα 3.37, παρουσιάζονται τα σφάλματα πειραματικών σημείων για τα ΙΥ emimPF6, bmimPF6, hmimPF6 που ανήκουν στο εύρος πιέσεων 7-35 bar.

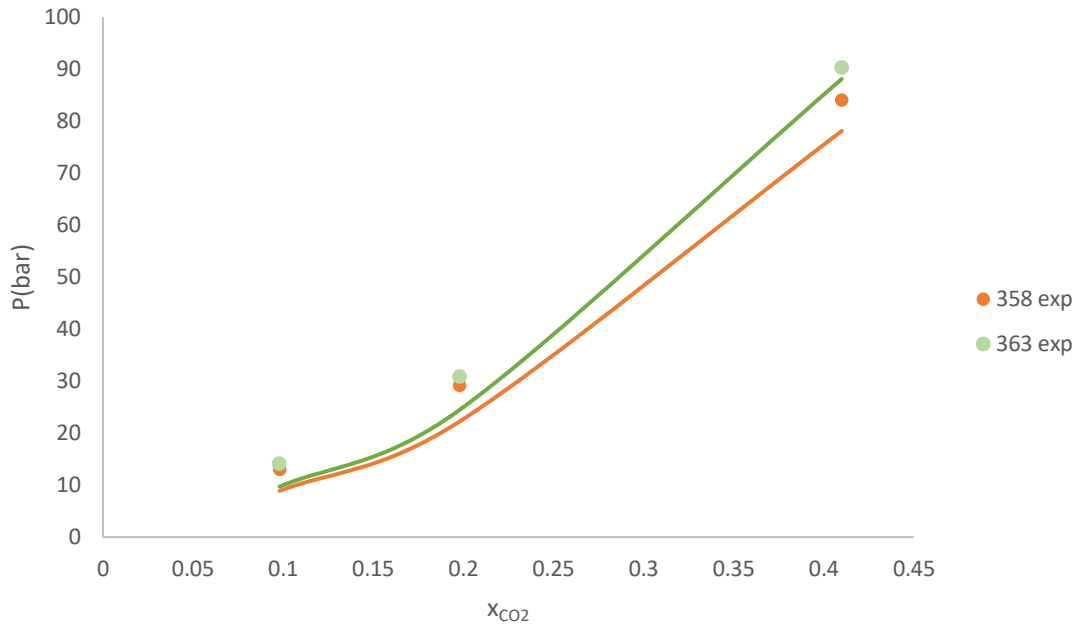
Πίνακας 3.37: Απόλυτα σφάλματα στην πίεση σημείου φυσαλίδας για τα ΙΥ emimPF6, bmimPF6, hmimPF6 για εύρος πίεσης 7-35 bar

ΙΥ	T(K)	Διαλυτότητα CO <sub>2</sub>	P <sub>exp</sub> (bar)	P <sub>calc</sub> (bar)	AADP
emimPF6	327	0.243	35.3	31.22	<b>11.55</b>
	332	0.104	14.9	10.91	<b>26.79</b>
	342	0.104	16.6	12.21	<b>26.45</b>
	347	0.104	17.8	13.07	<b>26.58</b>
	337	0.104	15.6	11.49	<b>26.35</b>
	352	0.104	18.9	14.07	<b>25.54</b>
bmimPF6	353	0.0954	13.29	9.71	<b>26.97</b>
	373	0.0854	14.86	12.01	<b>19.18</b>
	373	0.1488	28.27	24.35	<b>13.88</b>
hmimPF6	308	0.198	14.0	11.87	<b>15.23</b>
	308	0.299	23.4	20.80	<b>11.09</b>
	313	0.098	7.0	5.39	<b>23.03</b>
	313	0.198	15.5	12.55	<b>19.05</b>
	313	0.299	25.7	22.19	<b>13.66</b>
	323	0.098	8.1	5.85	<b>27.84</b>
	323	0.198	18.0	13.85	<b>23.07</b>
	323	0.299	30.6	24.91	<b>18.59</b>

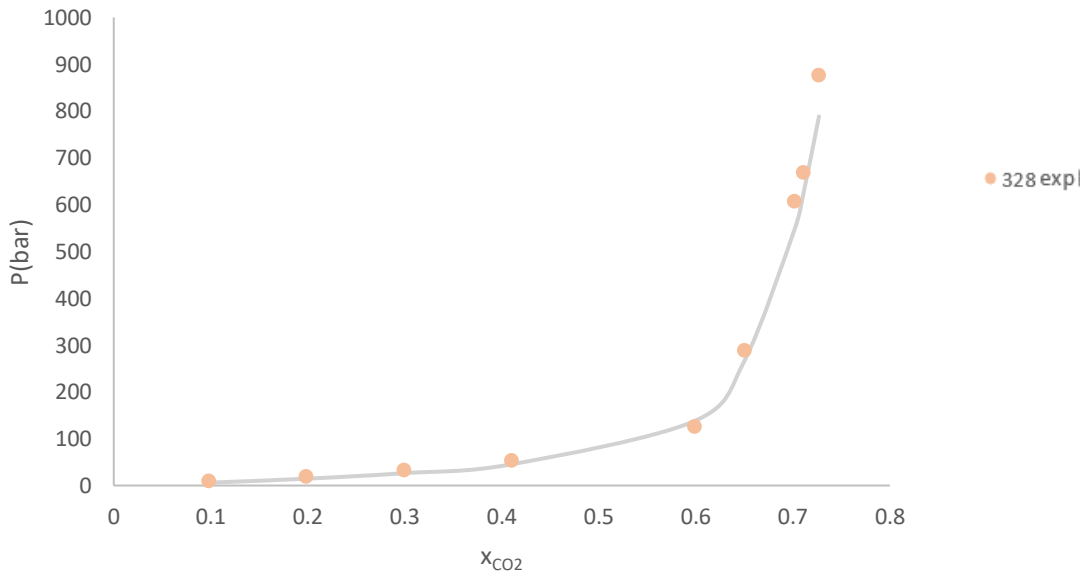
Αντίθετα, με εξαίρεση την υπερεκτίμηση και την υποεκτίμηση αντίστοιχα για τα emimPF6, hmimPF6 του σημείου μεγαλύτερης πίεσης για κάθε ισόθερμη, το μοντέλο προσεγγίζει τα πειραματικά σημεία ικανοποιητικά.

### 3.6.2 Αποτελέσματα πρόρρησης (prediction)

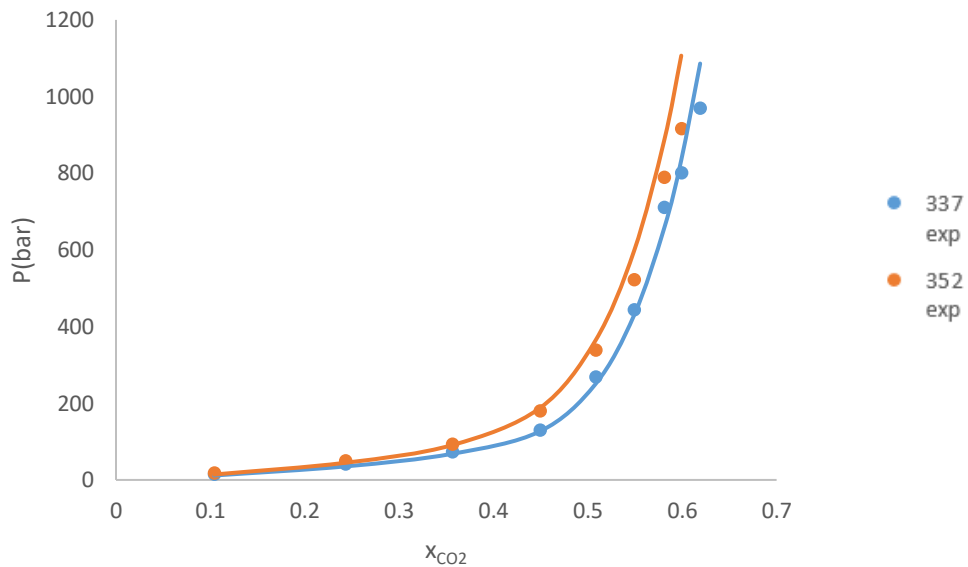
Στα Διαγράμματα 3.45, 3.46, 3.47 φαίνεται η πρόρρηση των πειραματικών σημείων με τις νέες, υπολογισμένες παραμέτρους για τα ΙΥ emimPF6 και hmimPF6.



Διάγραμμα 3.45: Αποτελέσματα πρόρρησης για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για το ΙΥ hmimPF6 για  $T=358,363K$  για χαμηλές πιέσεις



Διάγραμμα 3.46: Αποτελέσματα πρόρρησης για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για το ΙΥ hmimPF6 για  $T=328K$  σε υψηλές πιέσεις



Διάγραμμα 3.47: Αποτελέσματα πρόρρησης για το μοντέλο UMR-PRU με διαχωρισμό των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC για το ΙΥ emimPF6 για  $T=337K$ ,  $T=352K$

Στο Διάγραμμα 3.45 φαίνεται καθαρά το μειονέκτημα των νέων παραμέτρων όσον αφορά την πρόρρηση των πειραματικών σημείων μεσαίων πιέσεων, ενώ στα Διαγράμματα 3.46, 3.47 φαίνεται η ικανότητα πρόρρησης στις υπόλοιπες πιέσεις. Να σημειωθεί η υπερεκτίμηση του σημείου υψηλότερων πιέσεων κάθε ισόθερμης καμπύλης για το ΙΥ emimPF6.

Συγκριτικά με τα αποτελέσματα των Lei et al. [99] σημειώνεται πως:

- Για το ΙΥ emimPF6 το σφάλμα υπολογισμού για τα πειραματικά σημεία της βιβλιογραφικής πηγής [72] για εύρος 308-366 K είναι 24.72 % για μικρότερο όμως εύρος πιέσεων (14.9-523.0 bar). Το αντίστοιχο της παρούσας ΔΕ για εύρος 14.9-971.0 bar είναι 10.36%.
- Για το ΙΥ hnimPF6 για τα πειραματικά σημεία της βιβλιογραφικής πηγής [76] και θερμοκρασιακό εύρος 298-363K οι Lei et al. [99] υπολόγισαν μέσο σφάλμα 9.6%. Και σε αυτή την περίπτωση το σφάλμα αναφέρεται σε μικρότερο εύρος πιέσεων 6.4-334.4 bar σε σχέση με της παρούσας εργασίας. Το αντίστοιχο σφάλμα της ΔΕ για το ίδιο θερμοκρασιακό εύρος είναι 14.35% για εύρος πίεσης 3.5-925.0 bar.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε η ισορροπία φάσεων δυαδικών μιγμάτων διοξειδίου του άνθρακα με 16 ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά που συνδυάζουν διαφορετικά μήκη αλκαλικής αλυσίδας υποκαταστάτη του ιμιδαζολικού δακτυλίου με τα ανιόντα PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> και Tf<sub>2</sub>N. Για αυτά συλλέχθηκαν πειραματικά δεδομένα πυκνότητας των καθαρών ΙΥ και διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> σε αυτά με σκοπό την περιγραφή των δυαδικών συστημάτων.

Για την ικανοποιητική περιγραφή των καθαρών ΙΥ, αρχικά ελέγχθηκε η πρόρρηση πυκνοτήτων και τάσεων ατμών με χρήση των κρίσιμων ιδιοτήτων από τρεις πηγές της βιβλιογραφίας ([23],[93],[94]). Αφού διαπιστώθηκε ότι στο σύνολό τους υστερούσαν, είτε στην πρόβλεψη της πυκνότητας είτε των τάσεων ατμών, προσδιορίστηκαν νέες, μέσω προσαρμογής τους στα πειραματικά δεδομένα πυκνότητας της βάσης δεδομένων με ταυτόχρονη απαίτηση για χαμηλές τάσεις ατμών, με ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόρρηση των ιδιοτήτων των καθαρών ΙΥ. Συγκεκριμένα για παρόμοιες τιμές τάσεων ατμών, οι νέες κρίσιμες ιδιότητες προβλέπουν την πυκνότητα των καθαρών ΙΥ με μέγιστο μέσο απόλυτο σφάλμα στην πυκνότητα 4.0% για τα ΙΥ PF<sub>6</sub>, 5.4% για τα ΙΥ Tf<sub>2</sub>N και 3.4% για τα BF<sub>4</sub>.

Ακολούθησε η περιγραφή της ισορροπίας φάσεων δυαδικών μιγμάτων CO<sub>2</sub>-ΙΥ και προσδιορίστηκαν νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UMR-PRU. Επιπλέον, μέσω αυτής της διαδικασίας εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση παραμέτρων στο αποτέλεσμα της πρόβλεψης της διαλυτότητας CO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι τα σφάλματα που προκύπτουν από τις διαφορετικές τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων, «απορροφώνται» από τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης των δυαδικών μιγμάτων για θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων του μοντέλου UMR-PRU και για παράμετρο αλληλεπίδρασης kij ανά θερμοκρασία όσον αφορά την καταστατική εξίσωση PR-vdW ενός ρευστού. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι οι παράμετροι όγκου (R) και επιφάνειας (Q) της Unifac επιδρούν σημαντικά στο αποτέλεσμα.

Αναλυτικότερα, η προσαρμογή με το μοντέλο UMR-PRU με τις τιμές των R, Q που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία δεν ήταν ικανοποιητική όσον αφορά τα πειραματικά σημεία των ΙΥ για υψηλές πιέσεις. Συνεπώς, έγινε επαναπροσδιορισμός τους μέσω της εισαγωγής τους στην συσχέτιση ως προσαρμόσιμες παράμετροι. Έτσι επετεύχθη η πρόρρηση για τα συστήματα σε υψηλές πιέσεις, ενώ βελτιώθηκε ακόμα περισσότερο η προσαρμογή για τις χαμηλότερες πιέσεις. Τα αποτελέσματα του μοντέλου UMR-PRU συγκρίθηκαν για τα ΙΥ PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> με αυτά της καταστατικής εξίσωσης PR συνδυασμένης με τους κανόνες ανάμειξης vdW ενός ρευστού. Τα σφάλματα στο σημείο φυσαλίδας της PR-vdW ενός ρευστού ήταν μεγαλύτερα σε σύγκριση με αυτά του UMR-PRU για ταυτόχρονη προσαρμογή των παραμέτρων R, Q. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του ΙΥ hmimPF<sub>6</sub> το μέσο απόλυτο σφάλμα που υπολογίζει η PR είναι 22.48%, ενώ το αντίστοιχο του UMR-PRU 4.05%.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε επέκταση του μοντέλου ώστε να συμπεριλαμβάνει και τη δομή του μορίου στους υπολογισμούς, μέσω της χρήσης των ομάδων του μοντέλου συντελεστή ενεργότητας UNIFAC. Έτσι, για τα δυαδικά συστήματα διοξειδίου του άνθρακα και ιοντικών υγρών με ανιόν το PF<sub>6</sub> πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας CO<sub>2</sub> με διαχωρισμό των μορίων των ΙΥ σε ομάδες UNIFAC. Επαναπροσδιορίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των group και παραμέτρων R και Q για τα group του ιμιδαζολίου και του ανιόντος. Η προσαρμογή οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για υψηλές πιέσεις, ενώ το μοντέλο οδηγεί σε μεγαλύτερα σφάλματα πίεσης φυσαλίδας για εύρος πιέσεων 7-35bar.

## ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ένα πρώτο ζήτημα, το οποίο αξίζει να ερευνηθεί περαιτέρω, είναι αυτό των ιδιοτήτων των καθαρών ΙΥ και πιο συγκεκριμένα, η δυνατότητα καλύτερης πρόρρησής τους, ιδιαίτερα της τάσης ατμών, μέσω των κρίσιμων ιδιοτήτων τους. Στην παρούσα ΔΕ θεωρήθηκε ικανοποιητική η προσέγγιση της τάξης μεγέθους των τάσεων ατμών καθαρών ΙΥ (μέγιστη τάξη:  $10^{-5}$ -  $10^{-6}$  bar για θερμοκρασία περιβάλλοντος), χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψη οι πραγματικές τιμές τους. Κύριος λόγος αποτελεί ο μικρός αριθμός βιβλιογραφικών πηγών με πειραματικές μετρήσεις των τάσεων ατμών καθαρών ΙΥ. Συνεπώς, η περαιτέρω διερεύνηση (πιθανώς σχετικά με τα πειραματικά σημεία τάσεων ατμών ή ενθαλπιών εξάτμισης) για την καλύτερη προσέγγιση των πραγματικών τάσεων ατμών είναι αναγκαία.

Ένας πιθανός τρόπος βελτίωσης των αποτελεσμάτων για τις ιδιότητες των καθαρών συστατικών είναι η εισαγωγή της έκφρασης των Mathias-Coreman για το  $\alpha$ . Οι ίδιοι πρότειναν μία πιο ευέλικτη σχέση για την εξάρτηση της παραμέτρου  $\alpha$  του ελκτικού όρου από τη θερμοκρασία, η οποία περιλαμβάνει τρεις παραμέτρους  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ .

Επιπλέον, ο κανόνας συνδυασμού του απωστικού όρου  $b$  του μοντέλου UMR-PRU, αποτελεί ένα ακόμα πεδίο διερεύνησης, πιθανώς με την προσθήκη συντελεστή  $lij$ , καθώς το  $b$  παίζει σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη της ισοροπίας φάσεων ασύμμετρων συστημάτων.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά του μοντέλου UMR-PRU ως μοντέλο συνεισφοράς ομάδων σε συστήματα ιοντικών υγρών με διοξείδιο του άνθρακα, μπορούν να προταθούν διάφορες αλλαγές. Αρχικά, ο τρόπος που διαχωρίζονται τα μόρια σε ομάδες UNIFAC χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, όπως και οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν. Για παράδειγμα, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων PF6 και IM θεωρήθηκαν ίσες με το μηδέν. Πιθανώς η ένταξη των συγκεκριμένων παραμέτρων στην προσαρμογή να οδηγούσε σε καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, η επέκταση της βάσης δεδομένων ώστε να συμπεριλαμβάνει και άλλα ιοντικά υγρά με το ίδιο ή με διαφορετικό ανιόν, είναι αναγκαία για την ακριβή προσαρμογή και πρόρρηση μεγαλύτερου αριθμού ιοντικών υγρών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Shimekit, B., & Mukhtar, H. (2012). *Natural gas purification technologies-major advances for CO<sub>2</sub> separation and future directions*. In *Advances in natural gas technology*. Pp. 1-39.
2. Althuluth, M. (2014). *Natural gas sweetening using ionic liquids*. Eindhoven University of Technology.
3. Amplianitis, A. (2014). *Natural Gas Sweetening with Ionic Liquids A Selectivity Analysis*. MSc. TU Delft.
4. Bhide, B., Voskericyan, A. and Stern, S. (1998). *Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas*. *Journal of Membrane Science*, 140(1), pp.27-49.
5. Alcantara, M., de Carvalho, M., Álvarez, V., Ferreira, P., Paredes, M., Cardozo-Filho, L., Silva, A., Lião, L., Pires, C. and Mattedi, S. (2018). *High pressure vapor-liquid equilibria for binary carbon dioxide and protic ionic liquid based on ethanolamines + butanoic acid*. *Fluid Phase Equilibria*, 460, pp.162-174.
6. Ramdin, M., de Loos, T. and Vlucht, T. (2012). *State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(24), pp.8149-8177.
7. Αλεβίζου, Ε. (2014). *Πειραματική μελέτη και θερμοδυναμική προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων συστημάτων που περιέχουν αντιοξειδωτικές ενώσεις και ιοντικά υγρά*. Ph.D. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
8. Singh, G., & Kumar, A. (2008). *Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes*. *Indian Journal of Chemistry*, 47(1), pp. 495-503.
9. Gomes de Azevedo, R., Esperança, J., Najdanovic-Visak, V., Visak, Z., Guedes, H., Nunes da Ponte, M. and Rebelo, L. (2005). *Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate over an Extended Pressure Range*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(3), pp.997-1008.
10. Alves da Rocha, M. (2013). *Thermophysical Properties of Ionic Liquids*. Universidade do Porto.
11. M. S. S. Esperança, J., Canongia Lopes, J., Tariq, M., Santos, L., Magee, J. and Rebelo, L. (2010). *Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(1), pp.3-12.
12. Τζάνη, Α. (2017). *Σύνθεση και εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών*. Ph.D. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
13. Rocha, M., Lima, C., Gomes, L., Schröder, B., Coutinho, J., Marrucho, I., Esperança, J., Rebelo, L., Shimizu, K., Lopes, J. and Santos, L. (2011). *High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended [CnC1im][Ntf2] Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(37), pp.10919-10926.
14. Zaitsau, D., Kabo, G., Strechan, A., Paulechka, Y., Tschersich, A., Verevkin, S. and Heintz, A. (2006). *Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(22), pp.7303-7306.
15. Santos, L., Lima, L., Lima, C., Magalhães, F., Torres, M., Schröder, B. and Ribeiro da Silva, M. (2011). *New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(6), pp.834-843.
16. Carvalho, P., Álvarez, V., Schröder, B., Gil, A., Marrucho, I., Aznar, M., Santos, L. and Coutinho, J. (2009). *Specific Solvation Interactions of CO<sub>2</sub> on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(19), pp.6803-6812.



17. Carvalho, P., Álvarez, V., Machado, J., Pauly, J., Daridon, J., Marrucho, I., Aznar, M. and Coutinho, J. (2009). *High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 48(2), pp.99-107.
18. Huddleston, J., Visser, A., Reichert, W., Willauer, H., Broker, G. and Rogers, R. (2001). *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. *Green Chemistry*, 3(4), pp.156-164.
19. Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U. and Hortaçsu, Ö. (2007). *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), pp.150-180.
20. Cadena, C., Anthony, J., Shah, J., Morrow, T., Brennecke, J. and Maginn, E. (2004). *Why Is CO<sub>2</sub> Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?*. *Journal of the American Chemical Society*, 126(16), pp.5300-5308.
21. Muldoon, M., Aki, S., Anderson, J., Dixon, J. and Brennecke, J. (2007). *Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(30), pp.9001-9009.
22. Aki, S., Mellein, B., Saurer, E. and Brennecke, J. (2004). *High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52), pp.20355-20365.
23. Ghandi, K. (2014). *A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications*. *Green and Sustainable Chemistry*, 04(01), pp.44-53.
24. Anthony, J., Maginn, E. and Brennecke, J. (2002). *Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(29), pp.7315-7320
25. Camper, D., Bara, J., Gin, D. and Noble, R. (2008). *Room-Temperature Ionic Liquid–Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and Reversible Capture of CO<sub>2</sub>*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(21), pp.8496-8498.
26. Babamohammadi, S., Shamiri, A. and Aroua, M. (2015). *A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption in ionic liquid-based solvents*. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(4).
27. Bates, E., Mayton, R., Ntai, I. and Davis, J. (2002). *CO<sub>2</sub> Capture by a Task-Specific Ionic Liquid*. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), pp.926-927.
28. Louli, et al. 2012. Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 2012, pp. 1-9.
29. Valderrama, J. and Robles, P. (2007). *Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(4), pp.1338-1344.
30. Valderrama, J., Sanga, W. and Lazzús, J. (2008). *Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(4), pp.1318-1330.
31. Sanmamed, Y., González-Salgado, D., Troncoso, J., Romani, L., Baylaucq, A. and Boned, C. (2010). *Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeters*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(4), pp.553-563.
32. Sanmamed, Y., González-Salgado, D., Troncoso, J., Cerdeiriña, C. and Romani, L. (2007). *Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibrating tube densitometry*. *Fluid Phase Equilibria*, 252(1-2), pp.96-102.

33. Klomfar, J., Součková, M. and Pátek, J. (2010). *Temperature Dependence Measurements of the Density at 0.1 MPa for 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids with the Trifluoromethanesulfonate and Tetrafluoroborate Anion*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), pp.4054-4057.
34. Navia, P., Troncoso, J. and Romaní, L. (2007). *Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), pp.2542-2542.
35. Klomfar, J., Součková, M. and Pátek, J. (2009). *Buoyancy density measurements for 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate anion*. *Fluid Phase Equilibria*, 282(1), pp.31-37.
36. Miran Beigi, A., Abdouss, M., Yousefi, M., Pourmortazavi, S. and Vahid, A. (2013). *Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate)*. *Journal of Molecular Liquids*, 177, pp.361-368.
37. Song, D. and Chen, J. (2014). *Density and Viscosity Data for Mixtures of Ionic Liquids with a Common Anion*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(2), pp.257-262.
38. Sanmamed, Y., González-Salgado, D., Troncoso, J., Romani, L., Baylaucq, A. and Boned, C. (2010). *Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeters*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(4), pp.553-563.
39. Iulian, O. and Ciocirlan, O. (2012). *Volumetric Properties of Binary Mixtures of Two 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids with Molecular Solvents*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), pp.2640-2646.
40. Currás, M., Husson, P., Pádua, A., Costa Gomes, M. and García, J. (2014). *High-Pressure Densities of 2,2,2-Trifluoroethanol + Ionic Liquid Mixtures Useful for Possible Applications in Absorption Cycles*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(26), pp.10791-10802.
41. Neves, C., Kurnia, K., Coutinho, J., Marrucho, I., Lopes, J., Freire, M. and Rebelo, L. (2013). *Systematic Study of the Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(35), pp.10271-10283.
42. Seki, S., Tsuzuki, S., Hayamizu, K., Umebayashi, Y., Serizawa, N., Takei, K. and Miyashiro, H. (2012). *Comprehensive Refractive Index Property for Room-Temperature Ionic Liquids*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(8), pp.2211-2216.
43. Gardas, R., Freire, M., Carvalho, P., Marrucho, I., Fonseca, I., Ferreira, A. and Coutinho, J. (2007). *High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(1), pp.80-88.
44. Součková, M., Klomfar, J. and Pátek, J. (2016). *Surface tension and 0.1MPa density of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates in a homologous series perspective*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 100, pp.79-88.
45. Safarov, J. and Hassel, E. (2010). *Thermodynamic properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate*. *Journal of Molecular Liquids*, 153(2-3), pp.153-158.
46. Harris, K., Kanakubo, M. and Woolf, L. (2006). *Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(3), pp.1161-1167.

47. Kumar, A. (2007). *Estimates of Internal Pressure and Molar Refraction of Imidazolium Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. Journal of Solution Chemistry*, 37(2), pp.203-214.
48. Taguchi, R., Machida, H., Sato, Y. and Smith, R. (2009). *High-Pressure Densities of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphates and 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborates at Temperatures from (313 to 473) K and at Pressures up to 200 MPa. Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(1), pp.22-27.
49. Currás, M., Mato, M., Sánchez, P. and García, J. (2017). *Experimental densities of 2,2,2-trifluoroethanol with 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at high pressures and modelling with PC-SAFT. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 113, pp.29-40.
50. Yan Qiao, Fangyou Yan, Shuqian Xia, Shen Yin, and Peisheng Ma, *Densities and Viscosities of [Bmim][PF6] and Binary Systems [Bmim][PF6] + Ethanol, [Bmim][PF6] + Benzene at Several Temperatures and Pressures: Determined by the Falling-Ball Method, Journal of Chemical & Engineering Data* 2011 56 (5), 2379-2385
51. Salgado, J., Regueira, T., Lugo, L., Vijande, J., Fernández, J. and García, J. (2014). *Density and viscosity of three (2,2,2-trifluoroethanol+1-butyl-3-methylimidazolium) ionic liquid binary systems. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 70, pp.101-110
52. Almeida, H., Canongia Lopes, J., Rebelo, L., Coutinho, J., Freire, M. and Marrucho, I. (2016). *Densities and Viscosities of Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Cation. Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(8), pp.2828-2843.
53. Rocha, M., Ribeiro, F., Ferreira, A., Coutinho, J. and Santos, L. (2013). *Thermophysical properties of [CN-1C1im][PF6] ionic liquids. Journal of Molecular Liquids*, 188, pp.196-202.
54. Klomfar, J., Součková, M. and Pátek, J. (2014). *Low Temperature Densities from (218 to 364) K and up to 50 MPa in Pressure and Surface Tension for Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Dicyanamide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(7), pp.2263-2274.
55. Andreas P. Fröba, Heiko Kremer, and Alfred Leipertz, *Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO4], [EMIM][NTf2], [EMIM][N(CN)2], and [OMA][NTf2] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure, The Journal of Physical Chemistry B* 2008 112 (39), 12420-12430
56. Tariq, M., Serro, A., Mata, J., Saramago, B., Esperança, J., Canongia Lopes, J. and Rebelo, L. (2010). *High-temperature surface tension and density measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium bistriflamide ionic liquids. Fluid Phase Equilibria*, 294(1-2), pp.131-138.
57. Hamidova, R., Kul, I., Safarov, J., Shahverdiyev, A. and Hassel, E. (2015). *THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)IMIDE AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES. Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), pp.303-316.
58. Carlos A. Nieto, d., Langa, E., Morais, A., Matos Lopes, M., Lourenc\_o, M., . Santos, F., Santos, M. and Lopes, J. (2010). *Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids [C 4 mim][NTf 2 ], [C 4 mim][dca], [C 2 mim][EtOSO 3 ] and [ Aliquat ][dca]. Fluid Phase Equilibria*, 294, pp.157-179.
59. Widegren, J. and Magee, J. (2007). *Density, Viscosity, Speed of Sound, and Electrolytic Conductivity for the Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Its Mixtures with Water. Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), pp.2331-2338.

60. Papović, S., Bešter-Rogač, M., Vraneš, M. and Gadžurić, S. (2016). *The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of (ionic liquids +  $\gamma$ -butyrolactone) binary mixtures. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 99, pp.1-10.
61. Hazrati, N., Abdouss, M., Miran Beigi, A., Pasban, A. and Rezaei, M. (2017). *Physicochemical Properties of Long Chain Alkylated Imidazolium Based Chloride and Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(10), pp.3084-3094.
62. Andriyko, Y., Reischl, W. and Nauer, G. (2009). *Trialkyl-Substituted Imidazolium-Based Ionic Liquids for Electrochemical Applications: Basic Physicochemical Properties. Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(3), pp.855-860.
63. Ciocirlan, O. and Iulian, O. (2012). *Properties of Pure 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid and Its Binary Mixtures with Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile. Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(11), pp.3142-3148.
64. Pal, A., Kumar, B. and Singh Kang, T. (2013). *Effect of structural alteration of ionic liquid on their bulk and molecular level interactions with ethylene glycol. Fluid Phase Equilibria*, 358, pp.241-249.
65. Gaciño, F., Regueira, T., Comuñas, M., Lugo, L. and Fernández, J. (2015). *Density and isothermal compressibility for two trialkylimidazolium-based ionic liquids at temperatures from (278 to 398) K and up to 120 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 81, pp.124-130.
66. Gaciño, F., Regueira, T., Lugo, L., Comuñas, M. and Fernández, J. (2011). *Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12), pp.4984-4999.
67. Papović, S., Vraneš, M., Kordić, B., Filipović, S., Bešter-Rogač, M. and Gadžurić, S. (2016). *Interactions of 1,2,3-trialkylimidazolium-based ionic liquids with  $\gamma$ -butyrolactone. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 101, pp.260-269.
68. Kim, J., Lim, J. and Kang, J. (2011). *Measurement and correlation of solubility of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. Fluid Phase Equilibria*, 306(2), pp.251-255.
69. Geetanjali Singh, A. K. (2008). *Ionic Liquids: Physico-chemical, solvent properties, and their application in chemical processes. Indian Journal of Chemistry vol 47A*, 495-503.
70. Tariq, M., Forte, P., Gomes, M., Lopes, J. and Rebelo, L. (2009). *Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(6), pp.790-798.
71. Kenneth R. Seddon, A. S.-J. (n.d.). *Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids.*
72. Shariati, A. and Peters, C. (2004). *High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. The Journal of Supercritical Fluids*, 29(1-2), pp.43-48.
73. Anthony, J., Anderson, J., Maginn, E. and Brennecke, J. (2005). *Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), pp.6366-6374.

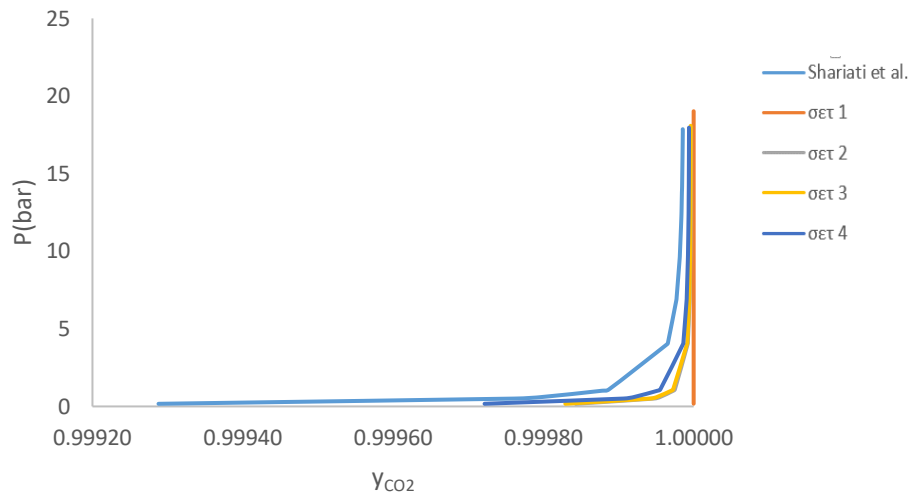
74. Shiflett, M. and Yokozeki, A. (2005). *Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF6] and [bmim][BF4]*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(12), pp.4453-4464.
75. Pérez-Salado Kamps, Á., Tuma, D., Xia, J. and Maurer, G. (2003). *Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [bmim][PF6]*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(3), pp.746-749.
76. Shariati, A. and Peters, C. (2004). *High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: III. The binary system carbon dioxide+1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30(1-2), pp.139-144.
77. Kim Y, Choi W, Jang J, Yoo K, Lee C. *Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids*. *Fluid Phase Equilib.* 2005;228-229:439-445.
78. Safavi, M., Ghotbi, C., Taghikhani, V., Jalili, A. and Mehdizadeh, A. (2013). *Study of the solubility of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Experimental and modelling*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 65, pp.220-232.
79. Lei, Z., Yuan, J. and Zhu, J. (2010). *Solubility of CO<sub>2</sub> in Propanone, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, and Their Mixtures†*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(10), pp.4190-4194.
80. Lei, Z., Han, J., Zhang, B., Li, Q., Zhu, J. and Chen, B. (2012). *Solubility of CO<sub>2</sub> in Binary Mixtures of Room-Temperature Ionic Liquids at High Pressures*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(8), pp.2153-2159.
81. Chen, Y., Zhang, S., Yuan, X., Zhang, Y., Zhang, X., Dai, W. and Mori, R. (2006). *Solubility of CO<sub>2</sub> in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids*. *Thermochimica Acta*, 441(1), pp.42-44.
82. Ren, W., Sensenich, B. and Scurto, A. (2010). *High-pressure phase equilibria of {carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)+n-alkyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide} ionic liquids*. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(3), pp.305-311.
83. Makino, T., Kanakubo, M., Masuda, Y. and Mukaiyama, H. (2014). *Physical and CO<sub>2</sub>-Absorption Properties of Imidazolium Ionic Liquids with Tetracyanoborate and Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Anions*. *Journal of Solution Chemistry*, 43(9-10), pp.1601-1613.
84. Jalili, A., Mehrabi, M., Zoghi, A., Shokouhi, M. and Taheri, S. (2017). *Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate*. *Fluid Phase Equilibria*, 453, pp.1-12.
85. Raeissi, S., Florusse, L. and Peters, C. (2010). *Scott–van Konynenburg phase diagram of carbon dioxide+alkylimidazolium-based ionic liquids*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(2), pp.825-832.

86. Gonzalez-Miquel M., Bedia J., Palomar J., and Rodriguez F. , *Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in [hxmim][NTf<sub>2</sub>], [omim][NTf<sub>2</sub>], and [dcmim][NTf<sub>2</sub>] at T = (298.15, 308.15, and 323.15) K and Pressures up to 20 bar* *Journal of Chemical & Engineering Data* 2014 59 (2), 212-217
87. Bogel-Łukasik, R., Matkowska, D., Bogel-Łukasik, E. and Hofman, T. (2010). Isothermal vapour–liquid equilibria in the binary and ternary systems consisting of an ionic liquid, 1-propanol and CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilibria*, 293(2), pp.168-174.
88. Lei, Z., Dai, C. and Chen, B. (2013). *Gas Solubility in Ionic Liquids*. *Chemical Reviews*, 114(2), pp.1289-1326.
89. Hu, Y., Liu, Z., Xu, C. and Zhang, X. (2011). *The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids*. *Chemical Society Reviews*, 40(7), pp.3802-3823.
90. Bhargava, B., Krishna, A. and Balasubramanian, S. (2008). *Molecular dynamics simulation studies of CO<sub>2</sub>- [bmim][PF<sub>6</sub>] solutions: Effect of CO<sub>2</sub> concentration*. *AIChE Journal*, 54(11), pp.2971-2978.
91. Dang, L. and Chang, T. (2012). *Molecular Mechanism of Gas Adsorption into Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(2), pp.175-181.
92. Shi, W. and Maginn, E. (2008). *Molecular Simulation and Regular Solution Theory Modeling of Pure and Mixed Gas Absorption in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)amide ([hmim][Tf<sub>2</sub>N])*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(51), pp.16710-16720.
93. Shariati, A., Ashrafmansouri, S., Osbuei, M. and Hooshdaran, B. (2013). *Critical properties and acentric factors of ionic liquids*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(1), pp.187-193.
94. Shin, E., Lee, B. and Lim, J. (2008). High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 45(3), pp.282-292.
95. Poling, B., Prausnitz, J. and O'Connell, J. (2007). *The properties of gases and liquids*. Boston: McGraw-Hill.
96. Voutsas, E., Louli, V., Boukouvalas, C., Magoulas, K. and Tassios, D. (2006). *Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng–Robinson EoS and a UNIFAC model*. *Fluid Phase Equilibria*, 241(1-2), pp.216-228.
97. Banerjee, T., Singh, M., Sahoo, R. and Khanna, A. (2005). *Volume, surface and UNIQUAC interaction parameters for imidazolium based ionic liquids via Polarizable Continuum Model*. *Fluid Phase Equilibria*, 234(1-2), pp.64-76.
98. Álvarez, V. and Aznar, M. (2008). *Thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibrium of binary systems ionic liquid+supercritical {CO<sub>2</sub> or CHF<sub>3</sub>} and ionic liquid+hydrocarbons using Peng–Robinson equation of state*. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39(4), pp.353-360.
99. Lei, Z., Zhang, J., Li, Q. and Chen, B. (2009). *UNIFAC Model for Ionic Liquids*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5), pp.2697-2704
100. Valderrama, J., Urbina, F. and Faúndez, C. (2012). *Gas–liquid equilibrium modeling of mixtures containing supercritical carbon dioxide and an ionic liquid*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 64, pp.32-38.
101. Arce, P., Robles, P., Graber, T. and Aznar, M. (2010). *Modeling of high-pressure vapor–liquid equilibrium in ionic liquids+gas systems using the PRSV equation of state*. *Fluid Phase Equilibria*, 295(1), pp.9-16.

102. Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V. and Gomes, M. (2006). *Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. Fluid Phase Equilibria*, 240(1), pp.87-95.
103. Zhang, S., Yuan, X., Chen, Y. and Zhang, X. (2005). Solubilities of CO<sub>2</sub> in 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1,1,3,3-Tetramethylguanidium Lactate at Elevated Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(5), pp.1582-1585
104. Shariati, A., Gutkowski, K. and Peters, C. (2005). *Comparison of the phase behavior of some selected binary systems with ionic liquids. AIChE Journal*, 51(5), pp.1532-1540.
105. Blanchard, L., Gu, Z. and Brennecke, J. (2001). *High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems. The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12), pp.2437-2444.
106. Yokozeki, A., Shiflett, M., Junk, C., Grieco, L. and Foo, T. (2008). *Physical and Chemical Absorptions of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemistry B*, 112(51), pp.16654-16663.
107. Kidnay A. J. and Parrish W. R., *Fundamentals of Natural Gas Processing*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, p.16.
108. Kashiwagi, H., Hashimoto, T., Tanaka, Y., Kubota, H. and Makita, T. (1982). *Thermal conductivity and density of toluene in the temperature range 273-373 K at pressures up to 250 MPa. International Journal of Thermophysics*, 3(3), pp.201-215.
109. Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976. **15**(1): p. 59-64.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ CO<sub>2</sub> ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΣΕΤ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ bmimPF<sub>6</sub>



Πρόβλεψη ( $k_{ij} \neq 0$ )  $\gamma_{CO_2}$  για  $T=323K$  για τα 5 σετ κρίσιμων παραμέτρων για το IY bmimPF<sub>6</sub>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΤΡΟΠΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ R,Q ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Οι Banerjee et al. [97] υπολόγισαν τις τιμές των R,Q για τα ιοντικά υγρά μέσω ενός διηλεκτρικού μοντέλου PCM (Polarizable Continuum Model), το οποίο αποτελεί μοντέλο πρόρρησης, χωρίς να χρειάζεται πειραματικές μετρήσεις για την εφαρμογή του. Υπολογίζει σωστά τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις, καθώς και το ατομικό σχήμα με την ενσωμάτωση των καταστάσεων υβριδισμού των ατόμων και παριστάνει τον διαλύτη ως ένα πολωμένο συνεχές μέσο, ενώ τοποθετεί την διαλελυμένη ουσία σε μια κοιλότητα εντός αυτού.

Οι Alvarez et al. [98] υπολόγισαν τις τιμές των R και Q μέσω μιας στρατηγικής μοριακής μοντελοποίησης χρησιμοποιώντας το software ChemOffice. Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι της UNIFAC υπολογίστηκαν μέσω των παρακάτω εξισώσεων που προτάθηκαν από τους Abrams and Prausnitz (1975).

$$r = \frac{V_{vdWi}}{V_{vdWs}} \quad q = \frac{A_{vdWi}}{A_{vdWs}}$$

,όπου  $V_{vdWi}$  και  $A_{vdWi}$  είναι ο Van den Waals όγκος και επιφάνεια του μορίου αντίστοιχα όπως έχουν προταθεί από τον Bondi (1964), ενώ  $V_{vdWs}$  και  $A_{vdWs}$  ο Van den Waals όγκος και επιφάνεια μιας ομάδας αυθαίρετα επιλεγμένης από τους Abrams and Prausnitz (1975).

Αφού, 2-D μοριακές δομές ενώσεων μετατράπηκαν σε 3-D μέσω πακέτων του ChemOffice 6, οι δομές αυτές βελτιστοποιήθηκαν μέσω της μεθόδου MM2 (Molecular Mechanics) ανεπτυγμένη από τους Allinger (1977). Τέλος, μέσω της μεθόδου Conolly υπολογίστηκαν ο μοριακός όγκος και επιφάνεια και μέσω αυτών τα νέα  $r$ ,  $q$  των ιοντικών υγρών.



Όπως και η πρώτη, έτσι και η δεύτερη μέθοδος υπολογισμού των παραμέτρων  $r$ ,  $q$  δεν χρειάζονται πειραματικές μετρήσεις για την εφαρμογή τους.

Για τα ιοντικά υγρά με ανιόν το Tf2N, δεν βρέθηκαν τιμές R,Q για τα συνολικά μόρια στη βιβλιογραφία, έτσι υπολογίστηκαν μέσω μεθόδου συνεισφοράς ομάδων [99].

$$R_i = \sum_k u_k * R_k \quad Q_i = \sum_k u_k * Q_k$$

,όπου  $u_k$  ακέραιος αριθμός των φορών που εμφανίζεται το group  $k$  στο μόριο.

Οι παράμετροι των group  $R_k$  και  $Q_k$  υπολογίζονται από τους όγκους και τις επιφάνειες van der Waals ( $V_k$ ,  $A_k$ ) που δίνονται από τον Bondi:

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \quad Q_k = \frac{A_k}{2.5 * 10^9}$$

Οι ομάδες που αφορούν τα ιοντικά υγρά υπό μελέτη είναι:

ομάδα	$R_k$	$Q_k$
[MIM]Tf2N	8.3145	7.392
CH3	0.9011	0.848
CH2	0.6744	0.54

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ UMR-PRU ( $A_{12}, B_{12}, A_{21}, B_{21}$ ) και PR-vdW  $1f$  ( $k_{ij}$ )

Συστατικό 1: CO<sub>2</sub>

Συστατικό 2: Ιοντικό υγρό

Σημείωση: Όλες οι παράμετροι αναφέρονται στα αποτελέσματα με χρήση των νέων κρίσιμων ιδιοτήτων

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΕ R, Q ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Ιοντικό Υγρό	A12	B12	A21	B21
[emim][Tf2N]	-171.042	-1.182	164.073	1.654
[bmim][Tf2N]	-122.863	-0.121	98.51	0.181
[hmim][Tf2N]	-133.622	-3.573	86.394	4.928
[omim][Tf2N]	-182.843	-1.343	200.752	1.098
[dcmim][Tf2N]	-208.554	-1.822	183.722	2.468
[edmim][Tf2N]	-179.274	-3.001	204.003	4.741
[bdmim][TF2N]	-203.252	-0.086	218.327	-0.742
[emim][BF4]	-140.4	-3.32	128.31	3.3
[bmim][BF4]	-230.83	-0.27	219.78	1.44
[hmim][BF4]	-256.76	-2.4	233.32	10.66
[omim][BF4]	-240.77	-0.38	269.88	-0.92
[bdmim][BF4]	-	-	-	-
[emim][PF6] <sup>a</sup>	185.014	1.705	-244.855	-1.242
<sup>b</sup>	-298.978	0.863	41.569	-2.442
[bmim][PF6] <sup>a</sup>	-196.259	-0.52867	178.5204	0.470703
<sup>b</sup>	-234.749	0.58224	264.9752	-1.710852
[hmim][PF6] <sup>a</sup>	140.1903	-0.60916	-198.844	-0.7191
<sup>b</sup>	241.0329	2.660161	-256.352	-1.6294
[omim][PF6] <sup>a</sup>	87.53655	-1.341	-251.873	-1.171892
<sup>b</sup>	59.0722	-0.13	-221.95	-2.18

Ιοντικά PF6: a: R,Q Banerjee et al. b: R,Q Alvare et al.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΑ R,Q

Ιοντικό Υγρό	A12	B12	A21	B21
[emim][Tf2N]	-214.92	-0.22	61.46	-1.86
[bmim][Tf2N]	-226.35	0.96	35.32	-2.98
[hmim][Tf2N]	-205.78	-0.31	67.52	-1.05
[omim][Tf2N]	-213.88	0.64	110.76	-3.31
[dcmim][Tf2N]	-233.22	0.51	146.7	-3.11
[edmim][Tf2N]	-245.76	-0.41	114.35	-0.75
[bdmim][TF2N]	-241.95	0.18	134.08	-1.85
[emim][BF4]	-53.87	2.7	-144.3	-5.17
[bmim][BF4]	-244.99	-1.44	108.98	2.69
[hmim][BF4]	-265.77	3.03	80.48	-4.74
[omim][BF4]	-222.8	-1.01	154.8	0.33
[bdmim][BF4]	-210.69	-0.98	-24.75	0.24
[emim][PF6]	-169.02	-1.96	-299.87	0.96
[bmim][PF6]	-177.54	-1.82	-254.57	1.37
[hmim][PF6]	-197.95	-1.42	-130.65	0.49
[omim][PF6]	*	*	*	*

\*Για το omim δεν έγινε προσαρμογή των R,Q

Παράμετροι αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  ανά θερμοκρασία για τα ΙΥ με ανιόν το PF6

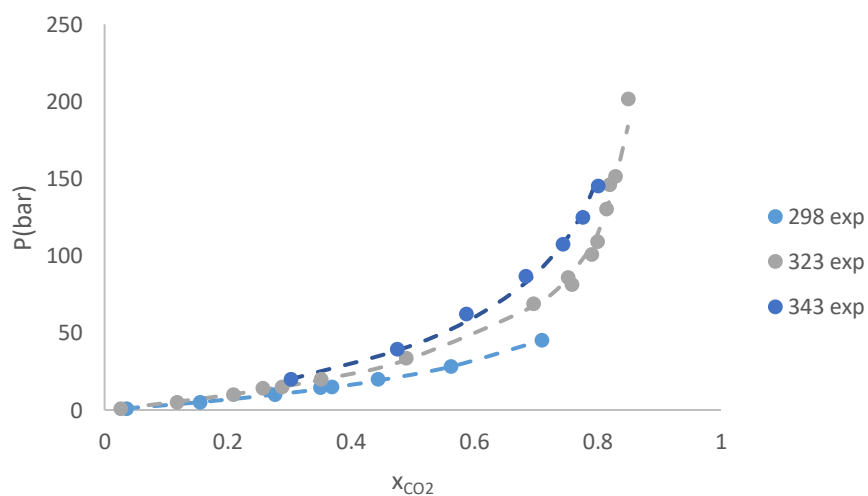
emimPF6		bmimPF6		hmimPF6		omimPF6		
T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$	
323.04	0.1324	283.1	0.0325	298.27	0.0354	303.15	-0.0318	
327.97	0.1342	298.2	0.0416	303.4	0.0446	313.15	-0.0461	
332.89	0.1366	353.15	0.0707	308.44	0.0415	333.15	-0.0721	
342.86	0.1416	373.15	0.0682	313.26	0.1013	343.15	-0.0875	
347.8	0.1442			318.26	0.1026			
				323.21	0.1049			
				333.14	0.1088			

Παράμετροι αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  ανά θερμοκρασία για τα ΙΥ με ανιόν το BF4

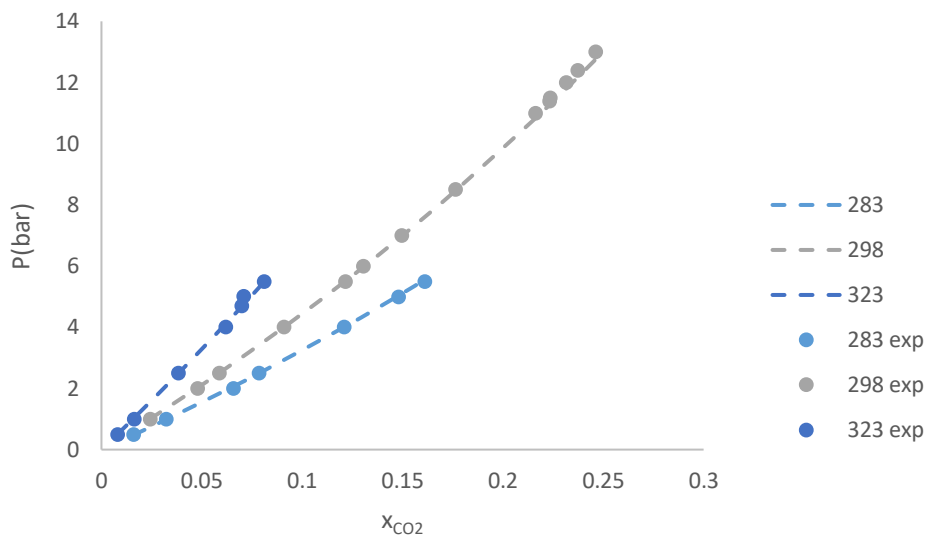
emimBF4		bmimBF4		hmimBF4		omimBF4		bdmimBF4	
T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$	T(K)	$k_{ij}$
298.15	0.0653	283.15	0.0117	298.15	-0.0107	307.55	0.0553	283.15	0.0349
313.15	0.0536	298.15	0.0105	307.55	0.0587	312.45	0.0537	298.15	0.0331
333.15	0.0275	307.55	0.0603	312.45	0.058	317.45	0.0514	323.15	0.0331
		317.45	0.0592	317.45	0.0592	322.15	0.0515		

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

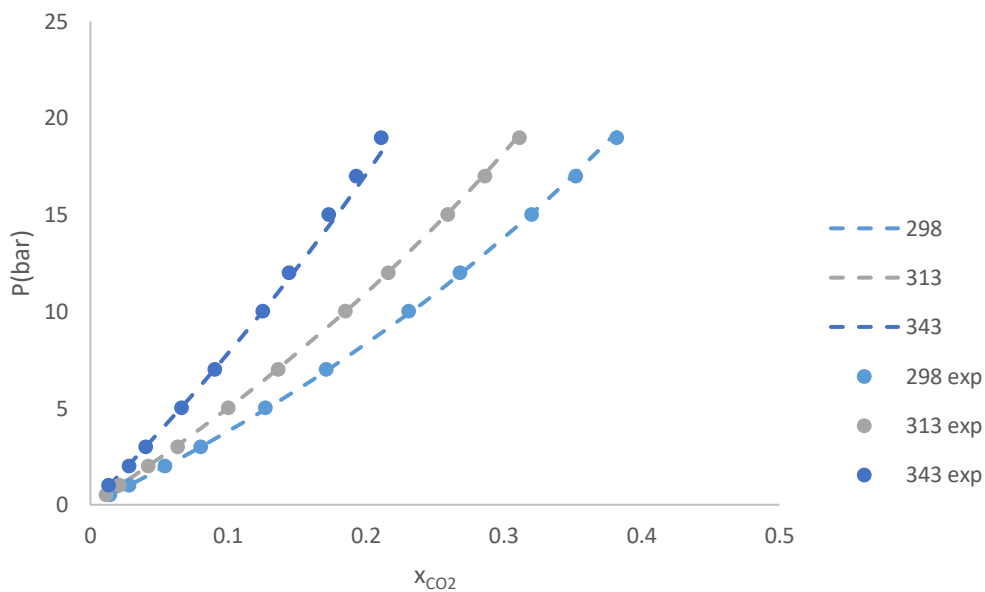
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗΣ R,Q ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ  $A_{12}, B_{12}, A_{21}, B_{21}$  ΓΙΑ ΤΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΜΕ ΑΝΙΟΝ ΤΟ Tf2N



Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων αλληλεπίδρασης και των R,Q για το ΙΥ dcmimTf2N για T=298K, T=323K, T=343K



Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων αλληλεπίδρασης και των  $R, Q$  για το  $IY\ edmitTf2N$  για  $T=283K, T=298K, T=323K$



Αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων αλληλεπίδρασης και των  $R, Q$  για το  $IY\ bdmimTf2N$  για  $T=298K, T=313K, T=343K$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5

### ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ R,Q

*Επίδραση του Q και του R στο συνολικό μέσο απόλυτο σφάλμα προσαρμογής για το IY emimPF6*

emimPF6	σταθερο R	Q	AADP
βέλτιστο	<b>20.182</b>	<b>6.993</b>	<b>4.09</b>
συν 2%	<b>20.182</b>	7.133	23.21
συν 5%	<b>20.182</b>	7.343	44.86
συν 10%	<b>20.182</b>	7.692	61.79
συν 15%	<b>20.182</b>	8.042	69.95
πλην 2%	<b>20.182</b>	6.853	33.43
πλην 5%	<b>20.182</b>	6.643	106.19
πλην 10%	<b>20.182</b>	6.294	300.42

emimPF6	R	σταθερο Q	AADP
βέλτιστο	<b>20.182</b>	<b>6.993</b>	<b>4.09</b>
συν 2%	20.585	<b>6.993</b>	31.16
συν 5%	21.191	<b>6.993</b>	94.76
συν 10%	22.200	<b>6.993</b>	246.50
πλην 2%	19.778	<b>6.993</b>	22.74
πλην 5%	19.173	<b>6.993</b>	44.87
πλην 10%	18.164	<b>6.993</b>	62.88

*Επίδραση του Q και του R στο συνολικό μέσο απόλυτο σφάλμα προσαρμογής για το IY hmimPF6*

hmimPF6	σταθερο R	Q	AADP
βέλτιστο	<b>25.509</b>	<b>10.521</b>	<b>4.05</b>
συν 2%	<b>25.509</b>	10.731	16.38
συν 5%	<b>25.509</b>	11.047	33.88
συν 10%	<b>25.509</b>	11.573	49.48
συν 15%	<b>25.509</b>	12.099	57.65
πλην 2%	<b>25.509</b>	10.310	26.37
πλην 5%	<b>25.509</b>	9.995	76.77
πλην 10%	<b>25.509</b>	9.469	196.65
πλην 15%	<b>25.509</b>	8.943	343.72

hmimPF6	R	σταθερο Q	AADP
βέλτιστο	<b>25.509</b>	<b>10.521</b>	<b>4.05</b>
συν 2%	26.019	<b>10.521</b>	24.70
συν 5%	26.784	<b>10.521</b>	69.22
συν 10%	28.060	<b>10.521</b>	165.53
πλην 2%	24.999	<b>10.521</b>	16.06
πλην 5%	24.233	<b>10.521</b>	34.01
πλην 10%	22.958	<b>10.521</b>	50.77
πλην 15%	21.682	<b>10.521</b>	57.842

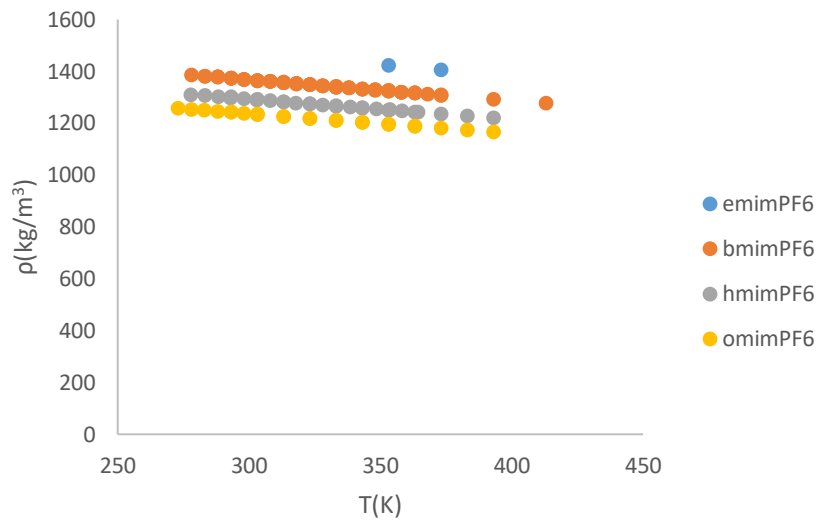
Επίδραση του Q και του R στο συνολικό μέσο απόλυτο σφάλμα προσαρμογής για το IY hmimPF6

οmimPF6	σταθερο R	Q	AADP
βέλτιστο	<b>11.737</b>	18.514	<b>1.56</b>
συν 2%	<b>11.737</b>	18.884	9.77
συν 5%	<b>11.737</b>	19.439	25.94
συν 10%	<b>11.737</b>	20.365	60.81
συν 15%	<b>11.737</b>	21.291	109.39
πλην 2%	<b>11.737</b>	18.143	7.63
πλην 5%	<b>11.737</b>	17.588	18.16
πλην 10%	<b>11.737</b>	16.662	31.99
πλην 15%	<b>11.737</b>	15.737	42.195

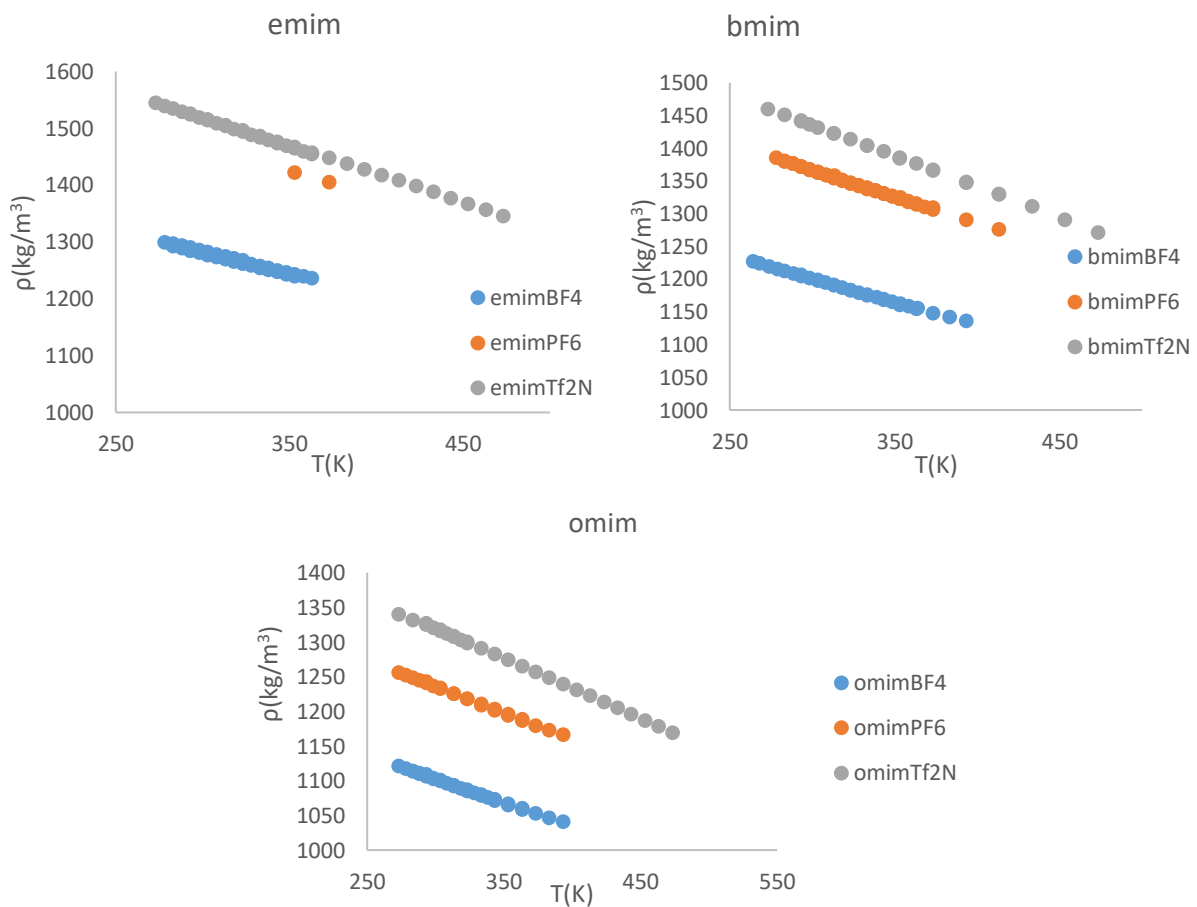
οmimPF6	R	σταθερο Q	AADP
βέλτιστο	11.737	<b>18.514</b>	<b>1.56</b>
συν 2%	11.972	<b>18.514</b>	7.46
συν 5%	12.324	<b>18.514</b>	17.36
συν 10%	12.911	<b>18.514</b>	29.78
συν 15%	13.498	<b>18.514</b>	38.63
πλην 2%	11.503	<b>18.514</b>	9.91
πλην 5%	11.151	<b>18.514</b>	27.33
πλην 10%	10.564	<b>18.514</b>	69.53
πλην 15%	9.977	<b>18.514</b>	140.673

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ



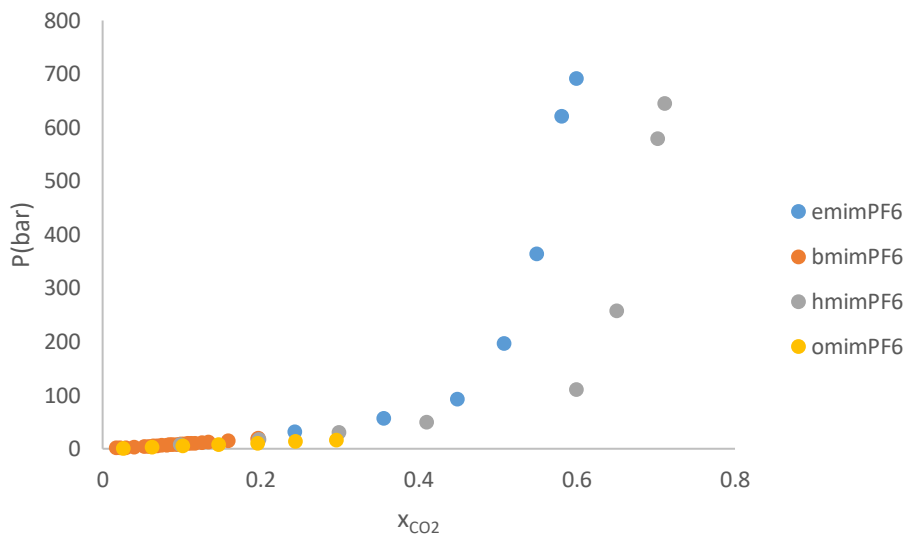
Σύγκριση πυκνότητας για τα ΙΥ με ανιόν το PF6 της βάσης δεδομένων



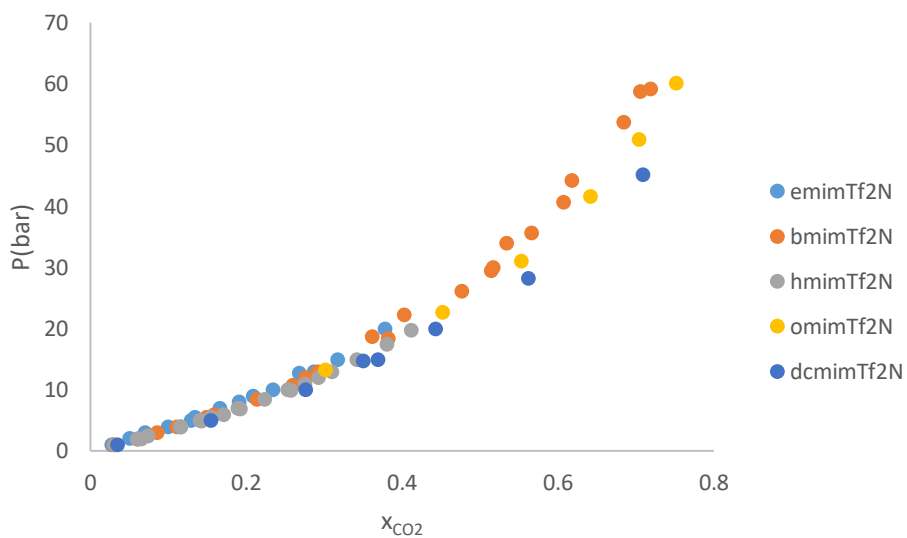
Σύγκριση πυκνότητας για τα ΙΥ με κατιόντα emim, bmim, omim της βάσης δεδομένων

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ



Σύγκριση διαλυτότητας  $\text{CO}_2$  για τα ΙΥ με ανιόν το PF6 για  $T=323\text{K}$



Σύγκριση διαλυτότητας  $\text{CO}_2$  για τα ΙΥ με ανιόν το Tf2N για χαμηλές πιέσεις και  $T=298\text{K}$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 8

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΙΥ ΗΜΙΜΡF6 για τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93]

AADP			
	PR	UMR-PRU	
T(K)		Banerjee et al. [97]	Alvarez et al. [98]
298	6.39	5.67	5.12
303.4	5.77	7.23	5.38
308.44	7.21	7.44	6.94
313.26	32.82	10.19	9.96
318.26	37.01	11.71	11.45
323.21	32.54	11.36	11.33
333.14	30.98	11.69	12.57
Συνολικό	26.84	10.15	10.14

Πίνακας: Αποτελέσματα για το ΙΥ ημιμΡF6 με τις κρίσιμες ιδιότητες των Shariati et al. [93]

Σημείωση: Τα αντίστοιχα σφάλματα υπολογισμένα με τις νέες κρίσιμες ιδιότητες είναι παρόμοια

Και οι αντίστοιχες παράμετροι:

	A12	B12	A21	B21
<b>Banerjee et al. [97]</b>	179.040	3.900	-240.054	-1.930
<b>Alvarez et al. [98]</b>	281.741	-5.078	-285.599	2.308

T(K)	kij
298.27	0.0288
303.4	0.0385
308.44	0.0357
313.26	0.1028
318.26	0.1034
323.21	0.1083
333.14	0.1144

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΟΥ bmimPF6 ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΙΜΕΣ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ, ΚΑΙ ΟΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΕΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΑΤΜΩΝ ΓΙΑ T=300K

*Μέσα απόλυτα σφάλματα υπολογισμού πυκνότητας και οι αντίστοιχες τάσεις ατμών για διάφορα σετ κρίσιμων ιδιοτήτων για το IY bmimPF6*

Κρίσιμες ιδιότητες				
Tc(K)	Pc(bar)	$\omega$	AADp%	ps (T=300K)
909.59	29.95	0.171	1.35	5.14E-05
968.47	31.11	0.077	3.93	4.19E-05
971.79	30.67	0.083	5.63	3.41E-05
951.75	29.58	0.093	7.45	4.32E-05
985.10	29.10	0.085	12.54	2.06E-05
1058.15	29.66	0.082	17.53	4.40E-06
1002.68	27.06	0.093	22.65	1.11E-05
1029.48	26.68	0.092	27.28	6.06E-06
1050.65	26.72	0.097	29.3	3.37E-06
1061.23	26.85	0.104	29.71	2.32E-06
1086.16	27.16	0.079	31.22	2.26E-06
1114.80	13.12	0.442	63.25	9.48E-11