



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας ΙΙ: Ανάλυσης σχεδιασμού και ανάπτυξης διεργασιών και συστημάτων. Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων μεταφοράς.

Διπλωματική Εργασία

Εκχυλιστική απόσταξη αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-νερού
σε στήλη πιλοτικής κλίμακας με χρήση του
ιοντικού υγρού 2HEAF ως συνδιαλύτη

Παναγιώτης Ερωτοκρίτου

Επιβλέπων καθηγητής: Βουτσάς Επαμεινώνδας

Αθήνα, Ιούνιος 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα αυτή διπλωματική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής και Φαινομένων μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κύριο Επαμεινώνδα Βουτσά, καθηγητή Ε.Μ.Π για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και την στήριξη του κατά την εκπόνηση αυτής της μελέτης.

Κατά τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας, είχα την ευκαιρία να έρθω σε επαφή με ερευνητές του ΕΦΘΜ, τόσο προπτυχιακούς φοιτητές όσο και διδακτορικούς. Τα άτομα αυτά συνέβαλαν στη δημιουργία ενός ευχάριστου κλίματος κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, και παράλληλα μου παρείχαν πρόθυμα τη βοήθειά τους στις περιπτώσεις που αντιμετώπιζα κάποια δυσκολία. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Ειρήνη Πετροπούλου για την καθοδήγησή της όσο αφορά το υπολογιστικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής παρόλες τις υποχρεώσεις που είχε. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και τη Δρ. Ελένη Μπόλι, καθώς η εμπειρία της και οι συμβουλές της ήταν πολύτιμες για την αντιμετώπιση διαφόρων εμποδίων που αντιμετώπισα κατά την εκτέλεση των πειραμάτων στο εργαστήριο ΕΦΘΜ.

Φυσικά, δε θα μπορούσε να λείπει από αυτή την ενότητα η οικογένεια μου. Παρόλη την απόσταση που μας χώριζε, ήταν πάντα στο πλευρό μου και με στήριζε, όχι μόνο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου, αλλά καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμπαράσταση και η αγάπη που έλαβα από αυτά τα άτομα ήταν ανεκτίμητη.

Περίληψη

Η εξάντληση ορυκτών πόρων έστρεψαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για έρευνα σχετικά με την παραγωγή βιοκαυσίμων στη βιομηχανία. Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στη βενζίνη, αντικαθιστώντας έτσι μέρος του ορυκτού καυσίμου. Ωστόσο, για τη χρήση της βιοαιθανόλης ως πρόσθετο στη βενζίνη, απαιτείται η αφυδάτωσή της, καθώς η παρουσία νερού προκαλεί προβλήματα στη λειτουργία των κινητήρων. Επιπρόσθετα, η παρουσία νερού στα βιοκαύσιμα προκαλεί προβλήματα στην αποθήκευση και στη μεταφορά τους.

Το νερό και η αιθανόλη σχηματίζουν αζεότροπο με σύσταση 95.4% κατά βάρος σε αιθανόλη, σε θερμοκρασία 78.2°C για ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό καθιστά την πλήρη αφυδάτωση της αιθανόλης μη εφικτή με συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού που βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία, όπως η απόσταξη. Παρόλα αυτά υπάρχουν διεργασίες παραγωγής άνυδρης αιθανόλης στη βιομηχανία.

Μία πολύ διαδεδομένη μέθοδος για παραγωγή άνυδρης αιθανόλης και διαχωρισμό αζεότροπων μιγμάτων γενικότερα, είναι η διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης. Σε αυτή τη διεργασία το μίγμα που παρουσιάζει αζεότροπο τροφοδοτείται κανονικά σε μία αποστακτική στήλη, και ένα τρίτο μη πτητικό συστατικό, εισέρχεται στη στήλη ως συνδιαλύτης στην υψηλότερη βαθμίδα, το οποίο μεταβάλλει τις πτητικότητες των συστατικών της κύριας τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται σχηματισμός του αζεότροπου. Έτσι, το αρχικό μίγμα είναι πλέον διαχωρίσιμο.

Ωστόσο, πολλοί από τους συμβατικούς συνδιαλύτες που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης είναι τοξικοί για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, και παρουσιάζουν χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα. Για αυτό το λόγο το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στην εύρεση νέων συνδιαλυτών πιο φιλικών προς το περιβάλλον, για να αντικαταστήσουν τους συμβατικούς. Τα ιοντικά υγρά έχουν χαρακτηριστεί ως «πράσινοι» διαλύτες, και παράλληλα, οι ιδιότητες τους μπορούν να καθοριστούν με την επιλογή των ιόντων που χρησιμοποιούνται για σύνθεσή τους. Λόγω της ευελιξίας που παρουσιάζουν όσο αφορά τις ιδιότητές τους αλλά και της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον, τα ιοντικά υγρά προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο πλήθος διεργασιών. Ανάμεσα στις εφαρμογές που μπορούν να έχουν τα ιοντικά υγρά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως συνδιαλύτες σε διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης.

Σε αυτή τη διπλωματική εξετάζεται η χρήση του ιοντικού υγρού 2-υδροξυ φορμικού αιθυλαμμονίου (2HEAF) ως συνδιαλύτης σε εκχυλιστική απόσταξη αιθανόλης νερού για παραγωγή άνυδρης αιθανόλης, σε στήλη πιλοτικής κλίμακας. Αρχικά η πιλοτική στήλη χρησιμοποιείται για απόσταξη αιθανόλης νερού για διάφορους λόγους αναρροής, με σκοπό την λήψη πρωτογενών μετρήσεων που χρησιμοποιούνται για την αναπαραγωγή της πιλοτικής στήλης στο περιβάλλον του λογισμικού aspen plus. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται τα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης στην πιλοτική στήλη και ερμηνεύονται τα αποτελέσματα, ενώ εξετάζεται και η συμφωνία με τα αποτελέσματα που δίνει η προσομοίωση της στήλης στο aspen. Χρησιμοποιώντας την προσομοίωση, εξετάζεται η επίδραση που έχουν κάποιες λειτουργικές παράμετροι στη διεργασία, συγκεκριμένα ο λόγος αναρροής, ο λόγος ρεύματος 2HEAF προς την τροφοδοσία, και η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε αιθανόλη.

Σε πείραμα εκχυλιστικής απόσταξης με το 2HEAF ως συνδιαλύτη λήφθηκε απόσταγμα καθαρότητας 98% σε αιθανόλη, με λόγο αναρροής 8, λόγο παροχής συνδιαλύτη προς τροφοδοσία ίσο με 1:2 ως προς τις ογκομετρικές ροές τους, και αρχική περιεκτικότητα τροφοδοσίας σε αιθανόλη ίση με 90% κ.β, καθώς αυτή είναι μια τυπική τιμή καθαρότητας του προϊόντος απόσταξης αιθανόλη. Με τροφοδοσία περιεκτικότητας 8% κ.β σε αιθανόλη, που είναι ελαφρώς ευνοϊκότερη από την περιεκτικότητα σε αιθανόλη του προϊόντος ζύμωσης γλυκού σόργου (4-7% κ.β ενδεικτική τιμή) που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για διαχωρισμό, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν είναι τόσο καλά, καθώς το απόσταγμα είχε περιεκτικότητα σε αιθανόλη 90.1% σε γραμμομοριακή βάση. Ωστόσο, και πάλι η καθαρότητα αποστάγματος είναι μεγαλύτερη από το σημείο του αζεοτρόπου. Επισημαίνεται ότι για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μίγμα που περιείχε αποκλειστικά αιθανόλη και νερό, σε αντίθεση με το προϊόν ζύμωσης γλυκού σόργου που τυπικά περιέχει μία ποσότητα κυτταρίνης, ημικυτταρίνης, αναγωγικών ομάδων, και οξικού οξέος. Μόνη επίδραση που θα μπορούσε να έχει η παρουσία αυτών των προσμίξεων στα πειράματα που διεξήχθησαν, είναι η μεγαλύτερη θερμοκρασία του πυθμένα λόγω του οξικού οξέος. Η μέτρηση της σύστασης του προϊόντος κορυφής της στήλης έγινε μετρώντας την πυκνότητά του, και χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε από μετρήσεις πυκνότητας πρότυπων διαλυμάτων αιθανόλης νερού, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο ΕΦΘΜ.

Όσο αφορά την προσομοίωση στο λογισμικό Aspen plus χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος UniQuac για υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, καθώς υπολογίζει με ακρίβεια ισορροπίες φάσεων υγρού ατμού για μη ιδανικά μίγματα, όπως είναι το δυαδικό μίγμα αιθανόλης-νερού. Παράμετροι UniQuac για το ιοντικό υγρό 2HEAF υπολογίστηκαν από ερευνητές στο εργαστήριο ΕΦΘΜ, τόσο για καθαρό συστατικό όσο και για τις δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης με αιθανόλη και νερό. Το ιξώδες του 2HEAF έχει επίσης υπολογιστεί από ερευνητές του εργαστηρίου ΕΦΘΜ από μελέτη στο εργαστήριο ΕΦΘΜ, και επιπρόσθετα για τους σκοπούς της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν τιμές πυκνότητας και θερμοχωρητικότητας του 2HEAF που υπολογίστηκαν από τη μέθοδο συνεισφοράς Joback.

Από την εξέταση λειτουργικών παραμέτρων στο περιβάλλον της προσομοίωσης προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η περιεκτικότητα της αρχικής τροφοδοσίας σε αιθανόλη έχει αμελητέα επίδραση στην καθαρότητα κορυφής της στήλης.
- Με λόγο ρευμάτων 2HEAF προς τροφοδοσία ίσο με 0.3 κ.β επιτυγχάνεται παραγωγή άνυδρης αιθανόλης, ακόμη και με χαμηλούς λόγους αναρροής.

Τέλος, επισημαίνεται ότι στα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης στην πιλοτική στήλη, υπάρχει σημαντική απόκλιση στις καθαρότητες κορυφής για την περίπτωση που χρησιμοποιείται τροφοδοσία χαμηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μη σωστή λειτουργία του επιπλέων δίσκου τροφοδοσίας (κακή ισορροπία φάσεων), και στους μεγάλους χρόνους που απαιτούνται για επίτευξη μόνιμων συνθηκών.

Λέξεις κλειδιά: εκχυλιστική απόσταξη, διαχωρισμός αιθανόλης-νερού, αζεότροπο μίγμα, ιοντικά υγρά, προσομοίωση διεργασίας

Abstract

Since fossil fuels are becoming less available with time, biofuels and renewable forms of energy attracted a lot of interest from researchers in associated fields. Bioethanol can be used as an additive in gasoline, thus replacing the use of conventional finite energy sources. However, high degree dehydration of ethanol is required for such application, since water presence causes functionality problems in car engines, while simultaneously humidity causes issues in biofuel storage and transport.

The binary mixture consisting of water and ethanol, forms an azeotrope, with 95.4% ethanol content at 78.2°C temperature and atmospheric pressure. Thus, the separation of such mixture can't be achieved by conventional industrial separation processes, like distillation. However, there is a number of methods used for anhydrous ethanol production and azeotrope mixture separation in industry.

A broadly method used for such applications is the extractive distillation process. In this process, the feed mixture enters a distillation column, and a separate nonvolatile solvent enters simultaneously at the top column stage. The intermolecular interactions between the solvent and the feed components change volatilities of the initial feed. Thus, the separation of the feed mixture becomes achievable in the distillation column.

Despite the popularity of the extractive distillation, many conventional solvents used for this application are toxic for the environment and humans, while simultaneously present low biodegradability. Therefore, researchers turned their interest in the study of new, more friendly to the environment solvents, to replace the conventional ones. Ionic liquids have been characterized as "green" solvents, and their thermodynamic properties can be adjusted by choosing the right reagents for their synthesis. Because of their tunability and "green" character, studies around ionic liquids have increased exponentially during last years, since ionic liquids can be used in a variety of applications, including the use as a solvent in extractive distillation processes.

This study examines the use of the ionic liquid 2-hydroxyethylammonium formate (2HEAF) as solvent in extractive distillation for the production of anhydrous ethanol, in a pilot scale column. Initially, the pilot column is used for simple ethanol-water column for different reflux ratios, in order to obtain experimental data and use it to replicate the column in aspen plus software environment. Then, the extractive distillation experiments for anhydrous ethanol production were performed, and the results were analyzed. The experimental results are compared with the simulation outcome, and the simulation is used to examine the effect that reflux ratio, 2HEAF to feed ratio, and feed ethanol content have on the process.

On the extractive distillation experiment, a distillate of 98% w/w ethanol purity was collected. For that experiment, a reflux ratio of 8 was used, the solvent to feed ratio was 1:2 (based on volumetric flow rates), and a water-ethanol mixture with 90% mass basis ethanol content was used as feed (typical purity of ethanol-water distillate without the usage of a solvent). When an 8% mass basis ethanol content feed was used, which is a slightly more beneficial from the sweet sorghum fermentation product (4-7% ethanol mass basis), the results were not as good, since distillate ethanol content was 90.1% on a molar basis. However, this value is still higher from the azeotrope point. It should be noted that in unlike the sweet

sorghum fermentation product which contains acetic acid, cellulose, hemicellulose, and reductive compounds, distillate feed used in experiments for this study are made exclusively from water and ethanol. The only noticeable effect those impurities could have if they were present during the experiment, would be a higher bottom temperature due to the acetic acid content. Distillate purity was calculated by measuring its density and using a calibration curve created with ethanol-water binary standards produced in EΦM lab.

As for the aspen plus simulation, the Uniquac method was used, since it can accurately calculate gas-liquid equilibriums for non-ideal mixtures, like the ethanol-water binary mixture. The Uniquac parameters for HEAF were found from EΦM researchers, both for pure component and the binary interaction parameters with water and ethanol. Additionally, 2HEAF viscosity data found from research in EΦM lab was used for the simulation, while density and heat capacity data for 2HEAF was estimated using the Joback group contribution method.

Using the aspen plus simulation, the following were concluded after examining the effect different operation parameters have on the process:

- Feed ethanol content has insignificant effect on distillate purity
- With a 2HEAF to feed mass ratio of 0.3, anhydrous ethanol production is achieved, even with low reflux ratios.

Lastly, it should be noted that there is a significant difference between the experimental distillate purity and the corresponding simulation result when low ethanol content feed is used. An explanation for this phenomenon, could be the large time requirement for steady state column operation conditions.

Keywords: extractive distillation ethanol-water separation, azeotropic mixture, ionic liquids, process simulation

Περιεχόμενα

1 Θεωρητικό Μέρος.....	9
1.1 Βιοαιθανόλη και βιοκαύσιμα	9
1.2 Μέθοδοι διαχωρισμού αζεοτροπικού μίγματος	10
1.2.1 Αζεοτροπική απόσταση	10
1.2.2 Απόσταση με εναλλαγή πίεσης.....	12
1.2.3 Εκχυλιστική απόσταση	13
1.2.4. Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών	15
1.2.5 Διαχωρισμός με εκχύλιση.....	17
1.2.6 Διαχωρισμός με προσρόφηση	18
1.3 Ιοντικά υγρά.....	23
1.3.1 Ορισμός.....	23
1.3.2 Κατηγοριοποίηση ΙΥ βάση των ιδιοτήτων τους.....	23
1.3.3 Γενιές ΙΥ.....	25
1.3.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες	25
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	31
2.1 Εισαγωγή.....	31
2.2 Ανάλυση δυαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού	31
2.2.3 Παρασκευή και μέτρηση προτύπων διαλυμάτων.....	32
2.2.5 Πίνακας προτύπων διαλυμάτων και αντιστοίχων πυκνοτήτων που μετρήθηκαν	32
2.2.6 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα	33
2.3 Απόσταση αιθανόλης νερού σε στήλη πιλοτικής κλίμακας.....	39
2.3.1 Όργανα και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα	39
2.3.2 Πειραματική διάταξη	42
2.3.3 Πειραματική διαδικασία.....	43
2.4 Εκχυλιστική απόσταση αιθανόλης νερού σε στήλη πιλοτικής κλίμακας.....	44
2.4.1 Σύνθεση Ιοντικού	44
2.4.2 Όργανα και αντιδραστήρια για εκχυλιστική απόσταση πιλοτικής κλίμακας	46
2.4.3 Πειραματική διάταξη	46
2.4.4 Πειραματική διαδικασία.....	48
2.4.5 Υπολογισμός σύστασης πυθμένα για πειράματα εκχυλιστικής απόστασης πιλοτικής κλίμακας.	48

2.6 Σχολιασμός επί της πειραματικής διαδικασίας.....	50
2.6.1 Διαφορές από συνθήκες στηλών βιομηχανίας	50
2.6.2 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα	51
3 Υπολογιστικό μέρος	53
3.1 Εισαγωγή.....	53
3.2 Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου	53
3.2.1 Η μέθοδος Uniquac.....	53
3.2.2 Έλεγχος μοντέλου	54
3.3 Θερμοδυναμικές ιδιότητες δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού.....	56
3.3.1 Ιξώδες υγρής φάσης	57
3.3.2 Θερμοχωρητικότητα υγρής φάσης.....	60
3.3.3 Πυκνότητα μίγματος.....	63
3.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες ιοντικού 2HEAF.....	64
3.4.1 Θερμοχωρητικότητα υγρής φάσης.....	64
3.4.2 Ιξώδες υγρής φάσης	68
3.4.3 Πυκνότητα υγρής φάσης	69
3.4.4 Σταθερές Antoine	71
3.5 Παράμετροι Uniquac για ιοντικό 2HEAF	72
3.6 Προσομοίωση πιλοτικής στήλης στο λογισμικό aspen plus.....	73
3.7 Προσομοίωση διεργασίας	75
3.8 Παρατηρήσεις και σχόλια	79
4.Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις	81
4.1Συμπεράσματα.....	81
4.2Μελλοντικές προτάσεις.....	81

1 Θεωρητικό Μέρος

1.1 Βιοαιθανόλη και βιοκαύσιμα

Τελευταία χρόνια παρατηρείται μία αυξανόμενη ανάγκη για παραγωγή βιοκαυσίμων. Η ανάγκη αυτή προήλθε από την εξάντληση κοιτασμάτων ορυκτών καυσίμων που αποτελούν και τις πιο διαδεδομένες μορφές ενέργειας. Επίσης, τα βιοκαύσιμα πλεονεκτούν και από περιβαλλοντικής σκοπιάς, καθώς οι καλλιέργειες για δημιουργία βιομάζας δεσμεύουν CO₂, με αποτέλεσμα οι συνολικές εκπομπές να είναι μειωμένες σε σχέση με συμβατικά καύσιμα. Ωστόσο, η τελική εκπομπή CO₂ στην ατμόσφαιρα των βιοκαυσίμων ποικίλει ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας, καθώς τα υπολείμματα βιομάζας καίγονται. Στην εικόνα 1.1 απεικονίζεται η παραγωγή αιθανόλης για χρήση ως καύσιμο ή για άλλη χρήση, από το 1975 (1).

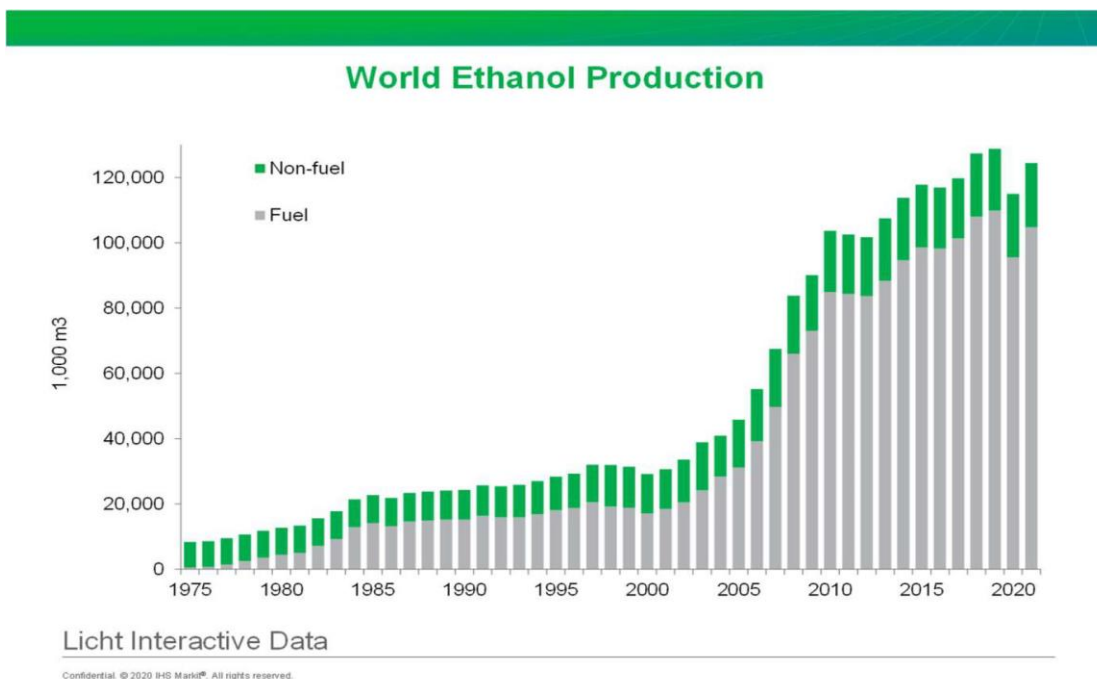
Τα βιοκαύσιμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις γενιές. Η κατηγοριοποίηση βασίζεται στην πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της βιοαιθανόλης. Η βιοαιθανόλη παράγεται από καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται στην τροφική αλυσίδα όπως καλαμπόκι και σιτάρι για βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς, και από μη βρώσιμες πρώτες ύλες όπως ξύλα και φυτά πλούσια σε κυτταρίνη για βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Για βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη βιομάζα μεγάλης στρεμματικής απόδοσης όπως μικροφύκη (άλγη), ενώ τα βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς παράγονται από γενετικά τροποποιημένη βιομάζα, με σκοπό τη δέσμευση περισσότερου CO₂ και την επιβίωση του σε πιο δυσμενείς συνθήκες. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τα βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς, καθώς απαιτείται καλύτερη γνώση του γενετικού κώδικα της βιομάζας που χρησιμοποιείται, ενώ παράλληλα η πιθανή εισβολή γενετικά τροποποιημένης βιομάζας στο υδάτινο περιβάλλον, ενδέχεται να προκαλέσει προβλήματα σε οργανισμούς που ζουν σε τέτοιους βιοτόπους (2) (3).

Η βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βενζίνη. Επειδή το νερό προκαλεί προβλήματα στη λειτουργία των κινητήρων, υπάρχει ένα ανώτατο όριο στην περιεκτικότητα σε νερό στο τελικό καύσιμο αλλά και στην άνυδρη βιοαιθανόλη. Για τη βιοαιθανόλη, το επιτρεπτό όριο σε νερό διαφοροποιείται ανάλογα με τη χώρα και είναι 0.24% κατ' όγκο στην ευρωπαϊκή ένωση και 1% κατ' όγκο σε Αμερική. (4)

Ωστόσο, ο σχηματισμός αζεότροπου μίγματος μεταξύ αιθανόλης-νερού καθιστά την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης μη εφικτή για συμβατικές διεργασίες διαχωρισμού, καθώς για ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 78.2°C το μίγμα αιθανόλης νερού σε ισορροπία έχει σύσταση 95.6% κατά βάρος σε αιθανόλη τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεθόδων που καθιστούν εφικτό τέτοιο διαχωρισμό, όπως είναι η αζεοτροπική και η εκχυλιστική απόσταξη, η χρήση μοριακών κοσκίνων, καθώς επίσης και ο διαχωρισμός με τη χρήση μεμβρανών. Αν και σήμερα ο διαχωρισμός αυτού του μίγματος είναι εφικτός, εξακολουθούν να υπάρχουν μελέτες για το διαχωρισμό τέτοιου μίγματος με σκοπό την αριστοποίηση των ήδη υπαρχόντων διεργασιών ή τη χρήση μιας νέας μεθόδου η οποία να είναι πιο συμφέρουσα από οικονομική ή περιβαλλοντική άποψη.

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία εξετάζεται ο διαχωρισμός μίγματος αιθανόλης νερού σε διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης με χρήση του ιοντικού υγρού 2HEAF ως συνδιαλύτη.



Εικόνα 1.1: Παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης τα τελευταία χρόνια. Φαίνεται ξεκάθαρα η αύξηση στην παραγωγή αιθανόλης με σκοπό τη χρήση ως καύσιμό με την πάροδο του χρόνου^[1].

1.2 Μεθόδοι διαχωρισμού αζεοτροπικού μίγματος

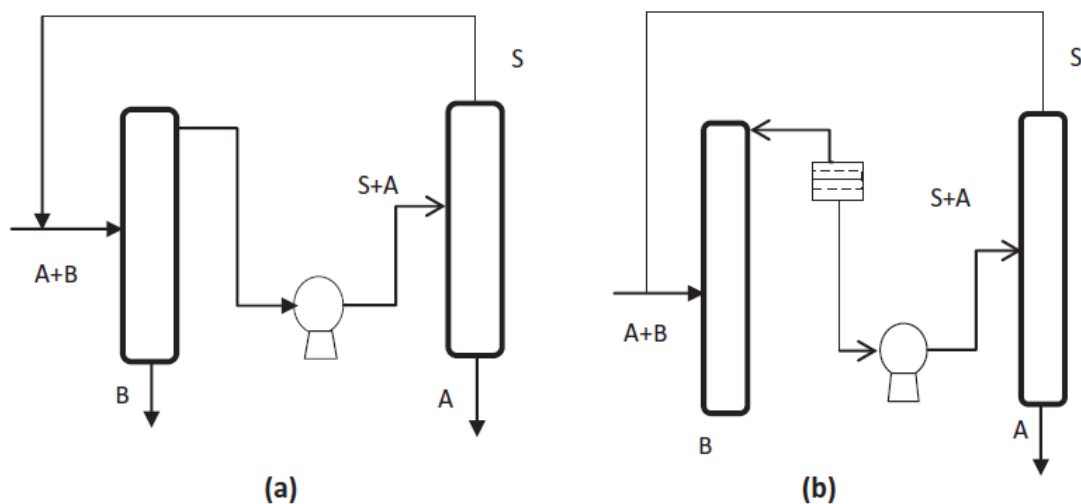
1.2.1 Αζεοτροπική απόσταξη

Στην αζεοτροπική απόσταξη προστίθεται ένα τρίτο συστατικό ως συνδιαλύτης σε μικρή σχετικά ποσότητα στην αποστακτική στήλη, το οποίο είναι πιο πτητικό από τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας, και σχηματίζει αζεότροπο με ένα ή περισσότερα από τα συστατικά της αυτά (5). Η εισαγωγή του συνδιαλύτη ,μεταβάλλει τις πτητικότητες των συστατικών της τροφοδοσίας με διαφορετικό τρόπο, και έτσι, αφού τα συστατικά του αρχικού μίγματος αποκτούν διαφορετική πτητικότητα μεταξύ τους, ο διαχωρισμός τους είναι πλέον εφικτός με διαδοχικές ισορροπίες φάσεων στην αποστακτική στήλη.

Η αζεοτροπική απόσταξη χωρίζεται σε ετερογενή και ομοιογενή (6), ανάλογα με το αν υπάρχει δημιουργία επιπλέον υγρής φάσης ή όχι. Και στις δύο περιπτώσεις το λιγότερο πτητικό από τα συστατικά λαμβάνεται καθαρό στον πυθμένα της στήλης, ωστόσο το απόσταγμα της διεργασίας αντιμετωπίζεται

με διαφορετικό τρόπο στις δύο αυτές διεργασίες. Στην περίπτωση ομοιογενούς αζεοτροπικής απόσταξης, το προϊόν της στήλης οδηγείται σε δεύτερη στήλη για ανάκτηση του συνδιαλύτη αφού διαχωριστεί από το πτητικότερο συστατικό του αρχικού δυαδικού μίγματος. Στην περίπτωση ετερογενούς αζεοτροπικής απόσταξης, το απόσταγμα χωρίζεται σε δύο μη αναμειγμένες υγρές φάσεις: μία πλούσια σε συνδιαλύτη και μία πλούσια στο πτητικότερο συστατικό του μίγματος. Και στις δύο φάσεις ενδέχεται να υπάρχουν ίχνη από το λιγότερο πτητικό συστατικό που λαμβάνεται στον πυθμένα. Οι δύο αυτές φάσεις διαχωρίζονται σε δοχείο απόχυσης και η φάση πλούσια σε συνδιαλύτη επιστρέφει στη στήλη ως αναρροή, ενώ η φάση πλούσια στο πτητικότερο συστατικό του αρχικού δυαδικού μίγματος οδηγείται σε δεύτερη στήλη για περαιτέρω διαχωρισμό.

Στην εικόνα 1.2 απεικονίζονται τα διαγράμματα διεργασίας για τις δύο περιπτώσεις αζεοτροπικής απόσταξης:



Εικόνα 1.2: Διαγράμματα διεργασίας για (a) ομογενή και (b) ετερογενή αζεοτροπική απόσταξη. Το συστατικό A αναφέρεται στο πτητικότερο από τα συστατικά του αζεοτροπικού μίγματος και το συστατικό B στο λιγότερο πτητικό συστατικό. Με το γράμμα S συμβολίζεται ο συνδιαλύτης.

Γενικά προτιμάται ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη, καθώς η δημιουργία επιπλέον υγρής φάσης διευκολύνει την ανάκτηση του συνδιαλύτη (7). Ωστόσο, η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη εμφανίζει κάποια μειονεκτήματα σε σχέση με την ομοιογενή αζεοτροπική απόσταξη, καθώς η ύπαρξη επιπλέον υγρής φάσης δημιουργεί περιορισμούς στην αρχική σύσταση τροφοδοσίας της στήλης και απαιτεί τροποποίηση στις ροές της διεργασίας έτσι ώστε να μπορούν να σχηματιστούν οι δύο φάσεις. Επιπρόσθετα, η μοντελοποίηση τέτοιας διεργασίας είναι πιο δύσκολη, καθώς εκτός από τις ισορροπίες υγρού ατμού απαιτείται και η ακριβής αναπαράσταση δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού από το υπολογιστικό μοντέλο.

Για την επιλογή του συνδιαλύτη πέρα από την αλληλεπίδραση του με τα συστατικά του μίγματος χρησιμοποιούνται κριτήρια όπως η διαθεσιμότητα, το κόστος, και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Συγκεκριμένα για μίγμα αιθανόλης νερού ως διαλύτες χρησιμοποιούνται ενδεικτικά

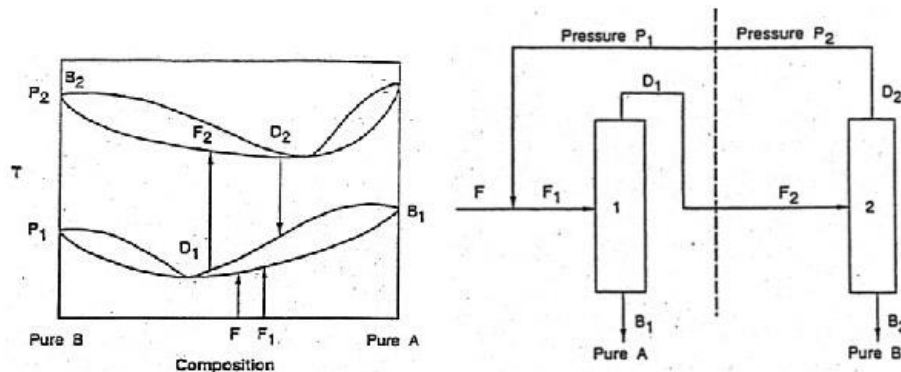
μεθανόλη, επτάνιο, κυκλοεξάνιο, πεντάνιο και διαιθυλεθαίρας, ενώ στο παρελθόν γινόταν χρήση βενζενίου το οποίο απαγορεύτηκε γιατί θεωρήθηκε επικίνδυνο για καρκινογενέσεις. (8), (9).

1.2.2 Απόσταξη με εναλλαγή πίεσης

Αυτή η διεργασία είναι μία ειδική περίπτωση απόσταξης η οποία βασίζεται στην αρχή ότι με τη μεταβολή της πίεσης μετατοπίζει και το αζεοτροπικό σημείο. Σε περίπτωση αζεότροπου μίγματος, η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει το σημείο του αζεότροπου σε νέα σύσταση με χαμηλότερη περιεκτικότητα στο πιο πτητικό συστατικό, ενώ η μείωση της πίεσης αυξάνει την περιεκτικότητα του αζεότροπου στο ελαφρύ συστατικό.

Το αζεότροπο που λαμβάνεται κανονικά από την ατμοσφαιρική απόσταξη εισέρχεται σε μία δεύτερη στήλη υψηλότερης πίεσης από την οποία εξέρχεται άνυδρη αιθανόλη ως προϊόν πυθμένα και ως προϊόν κορυφής λαμβάνεται το αζεότροπο που αντιστοιχεί στη νέα μεγαλύτερη πίεση το οποίο είναι πιο πλούσιο στο λιγότερο πτητικό συστατικό σε σχέση με το αζεότροπο που προκύπτει από την ατμοσφαιρική απόσταξη. Αν το προϊόν κορυφής περιέχει σημαντική ποσότητα αιθανόλης, ανακυκλώνεται στην πρώτη στήλη για περαιτέρω ανάκτηση.

Στην εικόνα 1.3 απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα της διεργασίας. Ωστόσο, να επισημανθεί ότι η σειρά των στηλών και η περιεκτικότητες των ρευμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος του αζεότροπου (ελαχίστου ή μεγίστου), και τη σύσταση της αρχικής τροφοδοσίας σε σχέση με τη σύσταση του αζεότροπου.



Εικόνα 1.3: Διάγραμμα διεργασίας απόσταξης με εναλλαγή πίεσης και γράφημα που δείχνει τις ροές των ρευμάτων της διεργασίας. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα τα συστατικά της τροφοδοσίας παρουσιάζουν αζεότροπο ελαχίστου και η δεύτερη στήλη λειτουργεί σε υψηλότερη πίεση από την πρώτη, ενώ το συστατικό B είναι το πιο πτητικό.

Για μίγμα αιθανόλης-νερού, το απόσταγμα από μία στήλη που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση οδηγείται σε στήλη που λειτουργεί τυπικά σε πίεση 10 atm. Από αυτή τη στήλη υψηλής πίεσης, λαμβάνεται το αζεότροπο ως προϊόν πυθμένα (γραμμομοριακή σύσταση 0.812 σε αιθανόλη για πίεση 10 atm) το οποίο είναι πιο φτωχό σε αιθανόλη από το ατμοσφαιρικό αζεότροπο (0.89 γραμμομοριακή σύσταση σε αιθανόλη), και κατ' επέκταση από το προϊόν της πρώτης στήλης, ενώ ως προϊόν κορυφής από τη στήλη υψηλής πίεσης λαμβάνεται άνυδρη αιθανόλη (10).

Η διεργασία απόσταξης με εναλλαγή πίεσης είναι φιλική προς το περιβάλλον καθώς δεν απαιτεί χρήση συνδιαλυτών που ενδεχομένως να είναι τοξικοί ή να μην είναι βιοαποικοδομήσιμοι. Ωστόσο, δεν είναι διαδεδομένη μέθοδος διαχωρισμού, καθώς η λειτουργία της στήλης σε πολύ μεγάλες πιέσεις ή κενό έχει σημαντικά κόστη, καθιστώντας τη διεργασία πολύ πιο δαπανηρή από πιο διαδεδομένες διεργασίες διαχωρισμού, όπως είναι η αζεοτροπική και η εκχυλιστική απόσταξη. Επιπρόσθετα, αν και οι ισορροπίες φάσεων μπορούν να υπολογιστούν σε διάφορες πιέσεις με τη χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων, τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων στη βιβλιογραφία είναι περιορίζονται κυρίως σε ατμοσφαιρικές πιέσεις (9) Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις αζεότροπων μιγμάτων η μεταβολή πίεσης είναι αρκετή για να κάνει το μίγμα διαχωρίσιμο με διεργασία απόσταξης ενός σταδίου, καθιστώντας τη χρήση δεύτερης στήλης μη αναγκαία (11), (12), (13).

1.2.3 Εκχυλιστική απόσταξη

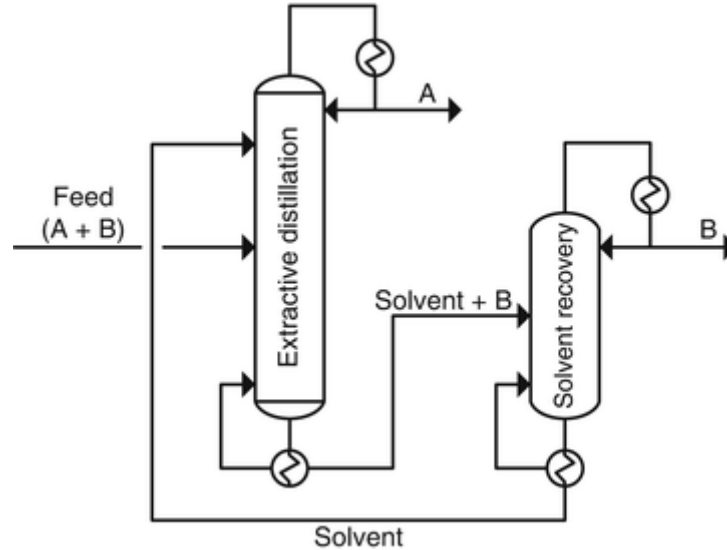
Στην εκχυλιστική απόσταξη προστίθεται ένας διαλύτης με υψηλό σημείο βρασμού, ο οποίος είναι πλήρως αναμίξιμος με τα συστατικά του μίγματος χωρίς όμως να δημιουργεί αζεότροπο με κάποιο από τα συστατικά. Όπως και στην αζεοτροπική απόσταξη, ο συνδιαλύτης επηρεάζει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η πτητικότητα τους και να καθίσταται έτσι εφικτός ο διαχωρισμός με απόσταξη. Κύρια διαφορά σε σχέση με την αζεοτροπική απόσταξη είναι ότι ο συνδιαλύτης τροφοδοτείται στην υψηλότερη βαθμίδα της στήλης και απλά ρέει κατά το μήκος της στήλης, καθώς δεν παρουσιάζει αλλαγή φάσης λόγω της χαμηλής πτητικότητάς του.

Σε μία διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης, το πιο πτητικό από τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας θα είναι το προϊόν κορυφής ενώ το λιγότερο πτητικό συστατικό της τροφοδοσίας και ο συνδιαλύτης παραλαμβάνονται στον πυθμένα. Το ρεύμα του πυθμένα οδηγείται σε δεύτερη στήλη για διαχωρισμό και ανάκτηση του συνδιαλύτη. Σε σχέση με την αζεοτροπική απόσταξη η ανάκτηση του συνδιαλύτη είναι πιο εύκολη, καθώς υπάρχει μεγάλη διαφορά πτητικότητας ανάμεσα στο συνδιαλύτη και στα συστατικά του μίγματος. Ωστόσο, επειδή ο συνδιαλύτης λαμβάνεται ως υπόλειμμα κατά την ανάκτησή του και όχι ως συμπύκνωμα από το προϊόν κορυφής, συχνά περιέχει προσμίξεις, και γι' αυτό το λόγο η ανακύκλωση του συνδιαλύτη δίνει προϊόντα μικρότερης καθαρότητας σε σχέση με αζεοτροπική απόσταξη.

Η επιλογή διαλύτη αποτελεί περιοριστικό παράγοντα καθώς υπάρχει απαίτηση σε χαμηλή τοξικότητα, υψηλό σημείο βρασμού, χαμηλό κόστος αγοράς και κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες ώστε να υπάρχει η επιθυμητή αλληλεπίδραση με τα συστατικά του μίγματος και να αποφευχθούν υψηλά θερμικά φορτία και η παρουσία αζεότροπων μεταξύ του διαλύτη και των συστατικών του μίγματος κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Για το μίγμα αιθανόλης νερού, οι πιο κοινοί συνδιαλύτες για διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης είναι η αιθυλενογλυκόλη, το χλωριούχο ασβέστιο, και διμεθυλφορμαμίδιο, ενώ ερευνάται η χρήση άλλων γλυκολών, καθώς επίσης και ιοντικών υγρών (9) (14).

Στην εικόνα 1.4 απεικονίζεται το διάγραμμα μιας διεργασίας εκχυλιστικής απόσταξης.



Εικόνα 1.4: Διάγραμμα διεργασίας εκχυλιστικής απόσταξης

Οι διεργασίες εκχυλιστικής και αζεοτροπικής απόσταξης παρουσιάζουν αρκετά κοινά, καθώς και οι δύο αυτές διεργασίες βασίζονται στη μεταβολή πτητικότητας των συστατικών του μίγματος τροφοδοσίας με την εισαγωγή ενός συνδιαλύτη στη στήλη. Ωστόσο, η εκχυλιστική απόσταξη είναι η πιο διαδεδομένη διεργασία από τις δύο γιατί έχει χαμηλότερες απαιτήσεις σε ενέργεια και δεν είναι τόσο περιοριστική όσο αφορά την επιλογή συνδιαλύτη (15), (16), (17).

Στον πίνακα 1.1 γίνεται σύγκριση χαρακτηριστικών ανάμεσα στις διεργασίες εκχυλιστικής και αζεοτροπικής απόσταξης:

Παράμετρος	Αζεοτροπική απόσταξη	Εκχυλιστική απόσταξη
ενεργειακές απαιτήσεις	υψηλότερες	χαμηλότερες
καθαρότητα προϊόντων	υψηλότερη	χαμηλότερη
ρεύμα εξόδου συνδιαλύτη	κορυφή	πυθμένας
Διαθεσιμότητα συνδιαλυτών	χαμηλή	υψηλή

Πίνακας 1.1: Σύγκριση χαρακτηριστικών εκχυλιστικής και αζεοτροπικής απόσταξης

1.2.3.1 Κατηγορίες συνδιαλυτών για διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης

Υγροί συνδιαλύτες

Οι υγροί διαλύτες πρέπει να τροφοδοτούνται στη στήλη σε μεγάλη αναλογία ως προς την τροφοδοσία αζεοτροπικού μίγματος, αυξάνοντας έτσι τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας. Ωστόσο, επειδή η ανάκτησή τους είναι εύκολη και πραγματοποιείται χωρίς την απαίτηση ιδιαίτερων συνθηκών, χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία (17), (18), (19), (20), (21).

Χρήση αλάτων ως συνδιαλυτών

Ορισμένα άλατα χρησιμοποιούνται ως συνδιαλύτες σε διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης. Κύριο πλεονέκτημα τους είναι ότι μπορούν να διαχωρίσουν τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας χρησιμοποιώντας μικρή αναλογία συνδιαλύτη ως προς τροφοδοσία, μειώνοντας έτσι τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας. Μετά το πέρας της διεργασίας, τα άλατα μπορούν να ανακτηθούν εύκολα με εξάτμιση.

Ωστόσο, τα άλατα παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα. Κατά τη διαλυτοποίηση, μεταφορά, και ανάκτηση των αλάτων, προκαλείται διάβρωση του εξοπλισμού της διεργασίας, και γι' αυτό το λόγο η χρήση τους στη βιομηχανία είναι περιορισμένη (21), (22).

Χρήση ιοντικών υγρών

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση ως συνδιαλύτες σε διεργασίες εκχυλιστικής απόσταξης. Η χαμηλή πτητικότητά τους εξασφαλίζει τη μη ύπαρξη προσμίξεων στο προϊόν της στήλης, ενώ η θερμική και χημική σταθερότητά που έχουν βοηθά στη μη αλλοίωση των ιοντικών υγρών κατά τη διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης και ανάκτησης.

Φυσικά όπως και οι υπόλοιπες κατηγορίες συνδιαλυτών, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν και αυτά σημαντικά μειονεκτήματα. Τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλό κόστος και χρόνο σύνθεσης, και παρουσιάζουν φωτοευαισθησία. Επίσης, δεν υπάρχουν αρκετά διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα για αυτά, καθώς πρόσφατα ξεκίνησε το ενδιαφέρον για έρευνα γύρω από αυτά (22), (23), (24), (25), (26), (27), (28).

1.2.4. Διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών

Μία άλλη ομάδα διεργασιών διαχωρισμού αζεοτροπικών μιγμάτων είναι οι διαχωρισμοί με χρήση μεμβρανών. Σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των διεργασιών είναι ότι βασίζονται στη διαφορά μεγέθους των συστατικών του μίγματος, και δεν επηρεάζονται από τη διαφορά πτητικότητας ανάμεσα στα συστατικά, πράγμα που αποτελεί το κύριο εμπόδιο στο διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων με συμβατικές διεργασίες διαχωρισμού. Επιπλέον, η μη απαίτηση σε συνδιαλύτες για διαχωρισμό μιγμάτων, καθιστά αυτές τις διεργασίες φιλικές προς το περιβάλλον (29), (30).

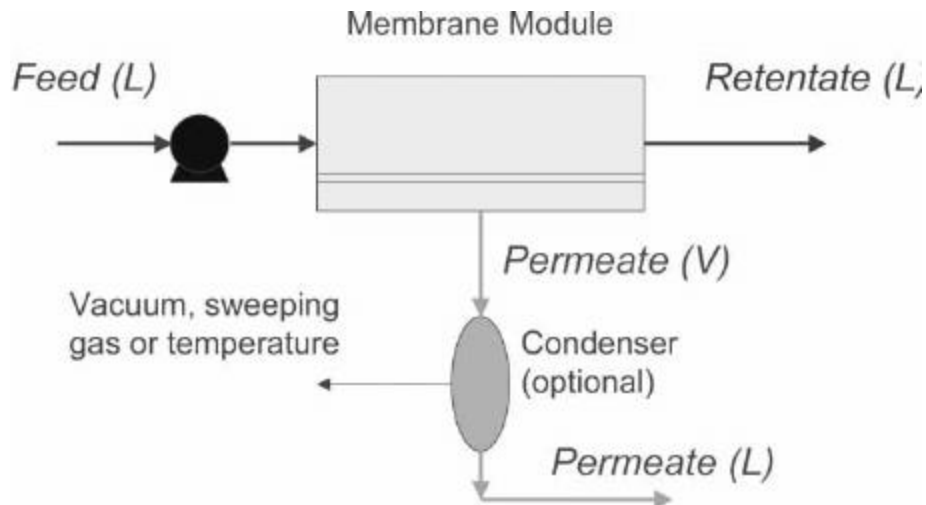
Η διεργασία της διεξάτμισης είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος μεμβρανών για το διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων. Σε αυτή τη διεργασία ένα μέρος των συστατικών του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνά μία ημιπερατή μεμβράνη. Τα συστατικά που δεν διαπερνούν τη μεμβράνη σχηματίζουν το

παρακράτημα, ενώ τα συστατικά που διαπερνούν τη μεμβράνη αποτελούν το περατό ρεύμα και στη συνέχεια απομακρύνονται με εξάτμιση, με σκοπό να κρατηθεί η συγκέντρωση των περατών συστατικών που διαπερνούν τη μεμβράνη μικρότερη από τη συγκέντρωσή τους στο ρεύμα τροφοδοσίας, και να διευκολυνθεί έτσι το φαινόμενο της διάχυσης. Η απομάκρυνση του περατού πραγματοποιείται συνήθως με τη βοήθεια κενού ή αδρανούς αερίου σάρωσης, και στη συνέχεια συμπυκνώνεται για την παραλαβή του (31).

Επομένως η απόδοση της διεργασίας καθορίζεται από την ταχύτητα διάχυσης από τους πόρους της μεμβράνης, που καθορίζεται από τις συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας, και από την εκλεκτικότητα των πόρων της μεμβράνης, που είναι μία μεταβλητή σχεδιασμού (32).

Συγκεκριμένα για το μίγμα αιθανόλης νερού, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για διεργασία διεξάτμισης μπορούν να κατασκευαστούν από πολυμερή ή από ανόργανες πρώτες ύλες, ενώ υπάρχουν και οι μεμβράνες μικτού πλέγματος (33). Οι μεμβράνες που αποτελούνται από υδρόφοβα πολυμερή, είναι οι πιο διαδεδομένες λόγω της ελατότητάς τους και της ευκολίας που παρουσιάζουν στην επεξεργασία τους, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν και χαμηλό κόστος κατασκευής. Οι ανόργανες μεμβράνες, αν και μπορούν να πετύχουν μεγαλύτερες ταχύτητες διεργασίας και μεγαλύτερο βαθμό διαχωρισμού, παρουσιάζουν μειονεκτήματα όπως η ευθραυστότητα, η χαμηλή σταθερότητα σε βάθος χρόνου, το υψηλό κόστος παραγωγής και δυσκολία στην επαναπαραγωγή τους. Όσο αφορά τις μεμβράνες μικτού πλέγματος, υπερτερούν σε απόδοση διαχωρισμού από πολυμερές μεμβράνες αλλά όχι από τις ανόργανες. Επίσης παρουσιάζουν μακροπρόθεσμα σταθερότητα και ανθεκτικότητα, ενώ μπορούν υπάρχει δυνατότητα επεξεργασίας τους με οικονομικό τρόπο. Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη μελέτη γύρω από αυτή την κατηγορία μεμβρανών, καθώς η μόνη μεμβράνη μικτού πλέγματος που υπάρχει εμπορικά για το διαχωρισμό αιθανόλης νερού είναι η silicalite-1/PDMS. Όσο αφορά τις πολυμερές μεμβράνες, πιο διαδεδομένες πολυμερές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται από σε διεργασίες διεξάτμισης για διαχωρισμό αιθανόλης-νερού, είναι οι μεμβράνες PDMS και PTMSP, ενώ όσο αφορά τις ανόργανες, πιο διαδεδομένες είναι οι μεμβράνες από αζέολιθο ή κεραμικά.

Στην εικόνα 1.5 απεικονίζεται σχηματικά η διεργασία:



Εικόνα 1.5: Σχηματική απεικόνιση διεργασίας διεξάτμισης

Ο κύριος λόγος που οι διεργασίες διεξάτμισης δεν είναι πιο διαδεδομένες στη βιομηχανία, είναι η αργή ταχύτητα διαχωρισμού, καθώς τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας δια μέσου της μεμβράνης επιβραδύνουν τη διεργασία. Άλλα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η φθορά που προκαλείται στις μεμβράνες με τη συνεχή επαφή που έχει με το ρεύμα τροφοδοσίας. Για αποφυγή αυτού του προβλήματος έχει εισηγηθεί αεριοποίηση του αρχικού μίγματος τροφοδοσίας για να μειωθούν οι φθορές στις μεμβράνες, ωστόσο αυτό αυξάνει το ενεργειακό κόστος της μεθόδου (34).

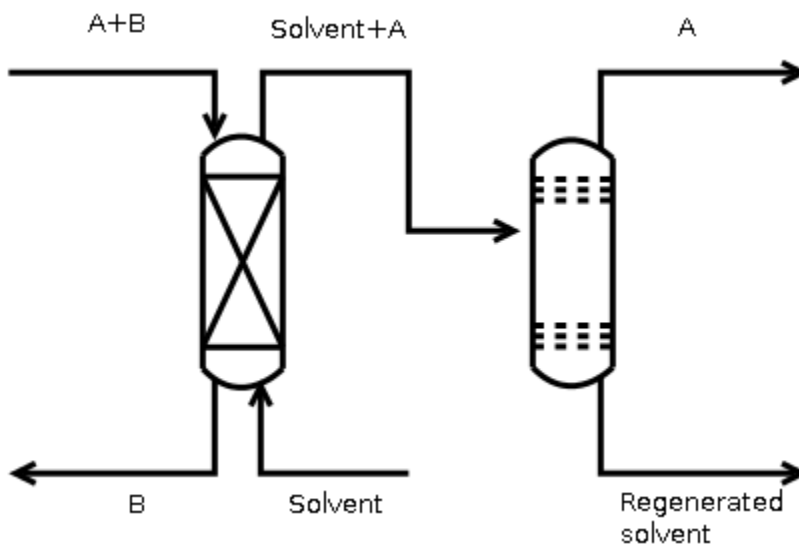
1.2.5 Διαχωρισμός με εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι μία φυσική διεργασία διαχωρισμού κατά την οποία ένας διαλύτης σε υγρή φάση προστίθεται στο προς διαχωρισμό μίγμα, δημιουργώντας 2 υγρές φάσεις. Η φάση που είναι πλούσια σε διαλύτη ονομάζεται εκχύλισμα ενώ η άλλη υγρή φάση ονομάζεται υπόλειμμα. Η αρχή αυτής της μεθόδου βασίζεται στις διαφορετικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια ενός διαλύτη και των συστατικών του προς διαχωρισμού μίγματος. Τα συστατικά του αρχικού μίγματος που παρουσιάζουν ευνοϊκές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με τον προστιθέμενο διαλύτη μεταφέρονται στην υγρή φάση του διαλύτη, ενώ τα συστατικά του προς διαχωρισμού μίγματος που εμφανίζουν μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με τον προστιθέμενο διαλύτη παραμένουν στην υγρή φάση του αρχικού μίγματος.

Ο διαχωρισμός αυτός χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου ο διαχωρισμός με απόσταξη δεν είναι αποτελεσματικός, όπως σε περιπτώσεις όπου τα συστατικά του προς διαχωρισμού μίγματος παρουσιάζουν παραπλήσια πτητικότητα, ή τα συστατικά του μίγματος είναι θερμοευαίσθητα.

Για παραλαβή καθαρών συστατικών του αρχικού μίγματος, το εκχύλισμα διαχωρίζεται περαιτέρω έτσι ώστε να γίνει παραλαβή της διαλυμένης ουσίας και αναγέννηση του διαλύτη. Στην εικόνα 1.6 απεικονίζεται το διάγραμμα μιας διεργασίας εκχύλισης.

Όπως και στις περιπτώσεις αζεοτροπικής και εκχυλιστικής απόσταξης, κριτήρια για επιλογή διαλύτη είναι το κόστος και η διαθεσιμότητα, η φιλικότητα προς το περιβάλλον, και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με τα συστατικά του προς διαχωρισμού μίγματος, ενώ παράλληλα ο διαλύτης πρέπει να μην αντιδρά με τα συστατικά του μίγματος (35).



Εικόνα 1.6: Διάγραμμα ροής διεργασίας εκχύλισης. Στη δεύτερη στήλη διαχωρίζεται ο διαλύτης από τη διαλυμένη ουσία A

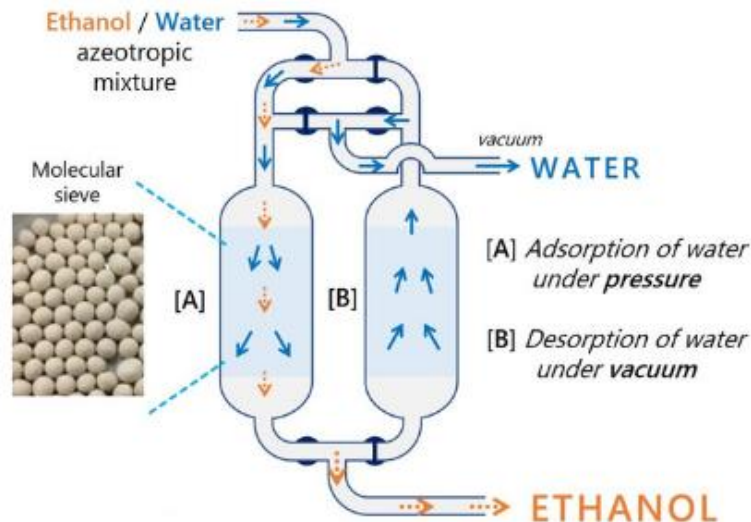
Μελέτες έδειξαν ότι ορισμένα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδιαλύτες σε διεργασίες εκχύλισης για διαχωρισμό αιθανόλης νερού. Περισσότερη έρευνα έγινε γύρω από ιοντικά υγρά ιμιδαζολικής βάσης. Ωστόσο, τα ιοντικά υγρά φωσφονικής βάσης παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα απέναντι στα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικής βάσης, καθώς είναι θερμικά σταθερότερα, πιο φθηνά, παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαθεσιμότητα και χρησιμοποιούνται ήδη στη βιομηχανία (36).

1.2.6 Διαχωρισμός με προσρόφηση

Προσρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα από τα συστατικά του μίγματος συσσωρεύονται και δεσμεύονται μέχρι ένα σημείο κορεσμού στην επιφάνεια ενός στερεού, που σε αυτή τη διεργασία ονομάζεται προσροφητής. Αν ο προσροφητής έχει το κατάλληλο πορώδες, τότε θα προσροφήσει μόνο ορισμένα από τα συστατικά του μίγματος, επιτυγχάνοντας έτσι το διαχωρισμό του. Σε δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται η αναγέννηση του προσροφητή, κατά την οποία το προσρόφημα

αποδεσμεύεται από τον προσροφητή με χρήση θέρμανσης ή κενού, και έτσι ο προσροφητής μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί.

Στην εικόνα 1.8 απεικονίζεται σχηματικά η διεργασία διαχωρισμού με μοριακά κόσκινα:



Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση διαχωρισμού μίγματος αιθανόλης νερού με τη χρήση μοριακών κοσκίνων

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνεται το χαμηλό ενεργειακό κόστος της διεργασίας και η φιλικότητα στο περιβάλλον, καθώς δεν απαιτείται χρήση τοξικών ή μη βιοαποικοδομήσιμων πρώτων υλών για αυτή τη διεργασία (37). Συγκεκριμένα για μίγμα αιθανόλης νερού, χρησιμοποιούνται αζεόλιθι τύπου A για προσρόφηση του νερού.

Όσο αφορά τα μειονεκτήματα της μεθόδου, τα μοριακά κόσκινα είναι εύθραυστα, και παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα με αποτέλεσμα να απαιτείται χρήση εξειδικευμένων μοριακών κοσκίνων ανάλογα με το προς διαχωρισμό μίγμα. Τέλος, λόγω του περιορισμού που προκαλεί το σημείο κορεσμού, απαιτείται υψηλή καθαρότητα στο μίγμα τροφοδοσίας, ενώ τυχόν προσμίξεις μπορούν αν προσκολληθούν στην επιφάνεια μοριακών κοσκίνων και έτσι να μειώσουν την απόδοση της διεργασίας (38).

Βιβλιογραφία

1. <https://informaconnect.com/world-ethanol-production-to-rebound-in-2021/> . [Online]
2. *Sustainability of the four generations of biofuels—A review*. Nurul Syahirah Mat Aron, Kuan Shiong Khoo, Kit Wayne Chew, Pau Loke Show, Wei-Hsin Chen, The Hong Phong Nguyen. 12, International Journal of energy research, Vol. 44, pp. 9266-9282.
3. *Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies*. Bawadi Abdullaha, Syed Anuar Faua'ad Syed Muhammadb, Zahra Shokravic, Shahrul Ismaild, Khairul Anuar Kassime, Azmi Nik Mahmoodb, Md Maniruzzaman A. Aziz. 2019, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 107, pp. 37-50.
4. *White paper on internationally compatible biofuel standards tripartite task force Brazil, European union & United states of America*. 2007.
5. *Anhydrous ethanol*. Kumar, S., Singh, N., and Prasad, R. Renewable Sustainable energy Review, Vol. 14, pp. 1830–1844.
6. *Azeotropic distillation: a review of mathematical models*. i, J., Lei, Z., Ding, Z., Li, C., and Chen, B. 2005, Separation and Purification Reviews, Vol. 34, pp. 87-129.
7. *Ethanol dehydration by extractive distillation*. Meirelles, A., Weiss, S., and Herfurth, H. 1992, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 53, pp. 181-188.
8. Jordi Pla-Franco, Estela Lladosa, Sonia Loras, and Juan B. Montón. *Thermodynamic Analysis and Process Simulation of Ethanol Dehydration via Heterogeneous Azeotropic Distillation*.
9. *State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures*. aha Mahdi, Arshad Ahmad, Mohamad Mahmoud Nasef & Adnan Ripin. 2015, Separation and Purification Reviews, Vol. 44, pp. 308-330.
10. *Pressure swing distillation of azeotropic-mixture — A simulation study*. Mulia-Soto, J.F. and Flores-Tlacuahuac, A. 2016, Perspectives in Science, Vol. 8, pp. 4-6.
11. *Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation*. Mulia-Soto, J.F. and Flores-Tlacuahuac, A. (2011), Computers and Chemical Engineering, Vol. 35, pp. 1532–1546.
12. *Batch Distillation*. Mujtaba, I. 2004, Design and Operation, Series on Chemical Engineering, Vol. 3.
13. *Short-cut techniques for distillation column design and control*. Jafarey, A., Douglas, J., and McAvoy, T. 1979, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 18, pp. 197–202.
14. *Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study*. M.A.S.S.Ravagnani, M.H.M.Reis. R. MacielFilho, M.R.Wolf-Maciel. January 2010, Process Safety and Environmental Protection, Vol. 88, pp. 67-73.
15. *Operating parameters effect on methanol–acetone separation by extractive distillation*. Hilal, N., Yousef, G., and Anabtawi, M. 2002, Separation Science and Technology, Vol. 37, pp. 3291–3303.
16. *Extractive distillation saves energy*. Sucksmith, I. 1982, Journal of Chemical Engineering, Vol. 89, pp. 91-95.
17. *Development of the process for 2-propanol production by Pro/II And column design software*. Gang, L.Z., Qi, Z.R., and You, D.Z.T.W.H. 1999, Computers and Applied Chemistry, Vol. 4, pp. 5-12.

18. *Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization.* Munoz, R., Monton, J., Burguet, M., and de la Torre, J. 2006, Vol. 50, pp. 175–183.
19. Nieuwoudt, I. and Van Dyk, B. *Separation of ethanol mixtures by extractive distillation.* US6375807 U.S, April 30, 2002.
20. Berg, L. and Yeh, A. *Separation of methyl acetate from methanol by extractive distillation.* US4597834 U.S, July 1, 1986.
21. *Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation.* Gil, I., Uyazan, A., Aguilar, J., Rodríguez, G., and Caicedo, L. 2008, Brazil Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, pp. 207–215.
22. Lei, Z., Chen, B., and Ding, Z. *Special Distillation Processes.*
23. *Ionic liquids. Green solvents for the future.* Earle, M.J. and Seddon, K.R. 2000, Pure and Applied Chemistry.
24. *Study of ionic liquids as entrainers for the separation of methyl acetate–methanol and ethyl acetate–ethanol systems using the COSMO-RS model.* Dhanalakshmi, J., Sai, P.S.T., and Balakrishnan, A.R. 2013, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 52, pp. 16396–16405.
25. *Ionic liquids in Chemical Engineering.* Werner, S., Haumann, M., and Wasserscheid, P. 2010, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol. 1, pp. 203–230.
26. *Conceptual process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids.* Meindersma, G.W. and de Haan, A. 2008, Chemical Engineering Research and Design.
27. *Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure.* Zhao, J., Dong, C.-C., Li, C.-X., Meng, H., and Wang, Z.-H. 2006, Fluid Phase Equilibria, Vol. 242, pp. 147–153.
28. *Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids.* Seiler, M., Jork, C., Kavarnou, A., Arlt, W., and Hirsch, R. 2004, AIChE Journal, Vol. 50, pp. 2439–2454.
29. *A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes.* Garcia Villaluenga, J. and Tabe-Mohammadi, A. 2000, Fluid Phase Equilibria, Vol. 169, pp. 159–174.
30. Baker, R. *Membrane Technology and Applications.* 2012.
31. *Sorption and diffusivity measurements of cyclohexane+ benzene and cyclohexane+ toluene mixtures in polyurethane membranes. Model calculations of the pervaporation process.* Enneking, L., Stephan, W., and Heintz, A. 1993, Journal of Physical Chemistry, Vol. 97, pp. 912–922.
32. *On the coupling effect in pervaporation.* Drioli, E., Zhang, S., and Basile, A. 1993, Journal of Membrane Science, Vol. 81, pp. 43-55.
33. Ping Peng, Yongqiang Lan, Lun Liang and Kemeng Jia. *Membranes for bioethanol production by pervaporation. Biotechnology for biofuels.* 2021.
34. Wang, Y.-C., Teng, M.-Y., Lee, K.-R., and Lai, J.-Y. *Comparison between the pervaporation and vapor permeation.* 2005.
35. *Separation of Ethanol-Heptane Azeotropic Mixtures by Solvent Extraction with an ionic liquid.* Rodriguez, Ana B. Pereiro and Ana. 2009, Industrial Engineering and chemical Research, Vol. 48, pp. 1579–1585.

36. *Separation of ethanol–water mixtures by liquid–liquid extraction using phosphonium-based ionic liquids.* Catarina M. S. S. Neves, Jos é F. O. Granjo, Mara G. Freire, Al Robertson, Nuno MC. Oliveira and Jo ˜ao A. P. Coutinho. 2011, *Journal of Green Chemistry* , Vol. 13, p. 1517.

37. *Separation of Ethanol-Water Mixture Using Type-A Zeolite Molecular Sieve.* JUAN CAMILO DÍAZ, IVÁN DARÍO GIL-CHÁVEZ, LILIANA GIRALDO§ and JUAN CARLOS MORENO-PIRAJÁN. 2, 2010, *E-Journal of Chemistry*, Vol. 7, pp. 483-495.

38. S. AL-ASHEH, F. BANAT and N. AL-LAGTAH. 7, July 2004, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 82, pp. 855-864.

1.3 Ιοντικά υγρά

1.3.1 Ορισμός

Με τον όρο ιοντικά υγρά εννοούμε άλατα που αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα, και βρίσκονται στην υγρή φάση σε θερμοκρασία κάτω των 100°C. Αν και η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά στα ιοντικά υγρά έγινε το 1888 από τους Gabriel^[1] και Weiner, η μελέτη γύρω από αυτά εντατικοποιήθηκε πρόσφατα. Ο λόγος είναι η ανάγκη για αντικατάσταση των συμβατικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες στη βιομηχανία με νέους διαλύτες φιλικότερους προς το περιβάλλον οι οποίοι να είναι μη τοξικοί και βιοαποικοδομήσιμοι. Τα ιοντικά υγρά πληρούν αυτές τις προδιαγραφές και γι' αυτό μπορούν να χαρακτηριστούν ως πράσινοι διαλύτες.

Εκτός από τον «πράσινο» χαρακτήρα τους, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν μία σειρά από ιδιότητες που προσελκύουν το ενδιαφέρον των ερευνητών για μελέτη. Τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από τη χαμηλή τάση ατμών και το χαμηλό σημείο τήξης τους, και κατά συνέπεια μπορούν να παραμείνουν στην υγρή φάση για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Επιπρόσθετα, τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν υψηλή θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για διεργασίες που πραγματοποιούνται σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Για τη σύνθεση ενός ιοντικού υγρού χρησιμοποιείται συνήθως μεγάλα οργανικά ανιόντα και μικρότερα οργανικά ή ανόργανα κατιόντα. Σήμερα υπάρχει δυνατότητα επιλογής από μεγάλο εύρος κατιόντων και ανιόντων για σύνθεση, γεγονός που δημιουργεί ένα εξαιρετικά μεγάλο αριθμό ιοντικών υγρών που μπορούν να κατασκευαστούν δυνητικά. Ο μεγάλος αυτός αριθμός κατιόντων και ανιόντων και οι πιθανοί συνδυασμοί που μπορεί να προκύψουν από αυτά προσφέρει τη δυνατότητα σχεδιασμού ιοντικών υγρών με εξειδικευμένες ιδιότητες που να καλύπτουν τις ανάγκες και τις απαιτήσεις διαφόρων εφαρμογών^[2].

1.3.2 Κατηγοριοποίηση ΙΥ βάση των ιδιοτήτων τους

Λόγω του μεγάλου αριθμού ιοντικών υγρών που μπορούν να προκύψουν με συνδυασμό μεγάλης διαθεσιμότητας κατιόντων και ιόντων, τα ιοντικά υγρά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορα κριτήρια, όπως για παράδειγμα τη δομή, τις εφαρμογές, ή τη χρονολογική σειρά εμφάνισής τους.

Πρωτικά και μη πρωτικά ΙΥ

Πρωτικά ιοντικά υγρά ονομάζονται τα ΙΥ τα οποία παράγονται με μία απλή μεταφορά πρωτονίου ανάμεσα σε ένα ζεύγος οξέου και βάσεως κατά Bronsted, που βρίσκονται σε ισομοριακές ποσότητες^[3]. Λόγω του απλού μηχανισμού σύνθεσής τους, αυτή η κατηγορία ΙΥ χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος και ευκολία σύνθεσής τους. Λόγω της μεταφοράς πρωτονίου που πραγματοποιείται κατά τη σύνθεσή τους, τα πρωτικά ΙΥ σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, γεγονός που τα διαφοροποιεί σημαντικά σε σχέση με συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες^[4]. Λόγω των ισχυρών δεσμών υδρογόνου

που παρουσιάζει αυτή η κατηγορία, τέτοια ΙΥ χαρακτηρίζονται από υψηλή αγωγιμότητα, σταθερότητα, και καταλυτική και θερμική απόδοση.

Τα μη πρωτικά ΙΥ μπορούν δεν παράγονται με μεταφορά πρωτονίου, ωστόσο μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου και υπάρχουν ως μίγμα ανιόντων και κατιόντων. Η σύνθεση αυτής της ομάδας ΙΥ είναι πολυσταδιακή, λόγω της ενεργοποίησης και έπειτα του σχηματισμού πολικών δεσμών ανάμεσα στα ιόντα. Τα μη πρωτικά ΙΥ παρουσιάζουν καλύτερες ηλεκτροχημικές και θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα πρωτικά ΙΥ λόγω των ισχυρότερων πολικών δεσμών.

Χειρόμορφα και μη χειρόμορφα ΙΥ

Όπως και οι υπόλοιπες ενώσεις, τα ιοντικά υγρά μπορούν να χωριστούν σε χειρόμορφα ή μη χειρόμορφα, ανάλογα με το αν έχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα ή όχι. Η μοριακή χειρομορφία παρουσιάζει ενδιαφέρον στα ιοντικά υγρά, καθώς είναι σημαντική για εφαρμογές στην οργανική και στην ανόργανη χημεία, καθώς επίσης και στη φυσικοχημεία. Στα ιοντικά υγρά το ασύμμετρο άτομο άνθρακα εμφανίζεται γενικά στο συστατικό που περιέχει το κατιόν. Ενδεικτικές εφαρμογές όπου η χειρομορφία παίζει σημαντικό ρόλο, είναι η νανοτεχνολογία, η παραγωγή φαρμάκων, και η χρήση ως καταλύτης.

Μαγνητικά ΙΥ

ΙΥ σε αυτή την κατηγορία παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες καθορίζονται από το είδος του ανιόντος και του κατιόντος που αποτελούν το ΙΥ, και αποτελούνται από ένα στοιχείο μετάβασης ή λανθανίδα ως το ανιονικό μέρος. Μία χρήση που έχουν τα μαγνητικά ΙΥ είναι η χρήση ως σκιαγραφικό μέσο μαγνητικής τομογραφίας^[5].

Πολυμερή ΙΥ

Ορισμένα ΙΥ μπορούν να σχηματίσουν πολυμερή εάν το ανιοντικό τμήμα τους έχει την δυνατότητα να αυτοπολυμεριστεί. Τα ιοντικά υγρά που εμφανίζουν δυνατότητες πολυμερισμού πολυμερίζονται με τρόπο που ευνοεί τη δημιουργία ομοπολυμερών παρεμποδίζοντας τη δημιουργία συμπολυμερών^[6]. Τα πολυμερή που δημιουργούνται από ΙΥ διατηρούν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ΙΥ αλλά και συνηθισμένων πολυμερών. Αυτή η κατηγορία ΙΥ βρίσκει εφαρμογές σε αυτοσυναρμολόγηση, διασπορά και ενίσχυση πολυμερών^[7-9].

Χειλικά ΙΥ

Τα χειλικά ΙΥ περιέχουν συγκεντρωμένο άλας και τον αντίστοιχο διαλύτη ως διαλυμένο ή χειλικό ιοντικό υγρό. Τα ΙΥ δεν παρουσιάζουν σύνταξη, αλλά τα ιόντα που τα αποτελούν αποτελούνται από συνδέτες που τα καθιστούν συντονίσιμα για ένα πλήθος εφαρμογών έτσι ώστε να επιτευχθεί μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στα ανιόντα και στα κατιόντα^[5]. Ορισμένα σύμπλοκα σύνταξης με βάση τα κατιόντα Ferrocium (?) και ψευδαργύρου. Αν και αυτή η κατηγορία ΙΥ είναι πολλά υποσχόμενη και αναμένεται να αντικαταστήσει μεγάλο πλήθος από συμβατικούς συνδέτες, απαιτείται περαιτέρω μελέτη για να γίνει χρήση αυτών των ΙΥ^{[10],[11]}.

Φθοριούχα ΙΥ

Σε διάφορες οργανικές ενώσεις, χρησιμοποιούνται φθοριούχες ομάδες για την αντικατάσταση αντίστοιχων οργανικών, με σκοπό την επίτευξη αλλαγής και δομής του μορίου με σκοπό να καθιστούν τα μόρια πιο επιθυμητά για συγκεκριμένες εφαρμογές. Διάφορες τεχνικές ταυτοποίησης όπως XRD και NMR έχουν επικυρώσει την αναλυτική οργάνωση και τρισυνεχή δομή που έχουν τα φθοριούχα ΙΥ γιατί έχουν πιο πολική φθοριούχα σφαίρα σε σχέση με απολικούς υδρογονάνθρακες. Ωστόσο για χρήση αυτής της κατηγορίας ΙΥ απαιτείται και πάλι περισσότερη μελέτη γύρω από αυτά^{[12],[13]}.

Δικατιοντικά ΙΥ

Τα δικατιοντικά ΙΥ χαρακτηρίζονται από καλά οργανωμένη δομή και εμφανίζουν καλές δυναμικές και διαλυτικές ιδιότητες^[14-16]. Η σύνθεση αυτών των ΙΥ αποτελεί δύσκολη υπόθεση, γιατί απαιτεί μεταφορά δύο ηλεκτρονίων που είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Οι μελέτες γύρω από τη μελέτη δικατιοντικών ΙΥ έδειξαν ότι μικρότερες αλκυλομάδες ή πιο ογκώδεις υποκαταστάτες δεν επηρεάζουν τις ογκομετρικές ιδιότητες του παραγόμενου ΙΥ, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για εξελιγμένες τεχνολογικά εφαρμογές όπου οι εξαρτώμενες από την επιφάνεια ιδιότητες είναι επιθυμητές^{[14],[17]}.

1.3.3 Γενιές ΙΥ

Τα ΙΥ μπορούν να χωριστούν σε γενιές ανάλογα με τη χρονολογική σειρά εμφάνισής τους. Κάθε γενιά ΙΥ εμφανίζει ένα αριθμό κοινών χαρακτηριστικών όσο αφορά τη δομή και τις ιδιότητες που έχουν.

Τα ΙΥ πρώτης γενιάς αποτελούνταν από κυρίως ιμιδαζολικά κατιόντα και ανιόντα από αλογονίδια μετάλλων. Αν και παρουσίαζαν κάποιες από τις φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ΙΥ που μελετώνται σήμερα, όπως η χαμηλή πτητικότητα και η διαθεσιμότητά τους στην υγρή φάση για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, αντικαταστάθηκαν μεταγενέστερα από άλλα ΙΥ λόγω της υψηλής ευαισθησίας που παρουσιάζουν στο νερό και το οξυγόνο, ενώ παράλληλα παρουσίαζαν υψηλή τοξικότητα.

Έτσι το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε στα ΙΥ δεύτερης γενιάς, τα οποία αποτελούνταν από σταθερότερα ιόντα αλογονιδίων ή από άλλα ανιόντα όπως BF_4^- , PF_6^- , και $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$. Λόγω σταθερότερων ανιόντων, τα ΙΥ δεύτερης γενιάς παρουσιάζουν υψηλότερη χημική σταθερότητα σε σχέση με τα ΙΥ πρώτης γενιάς. Ωστόσο, και αυτά παρουσίαζαν υψηλή τοξικότητα και χαμηλό ποσοστό βιοαποικοδόμησης,

Η ευαισθητοποίηση γύρω από περιβαλλοντικά θέματα και η επιβολή πιο αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών οδήγησαν στη μελέτη ΙΥ τρίτης γενιάς. Αυτή η κατηγορία ΙΥ παρασκευάζεται από ιόντα χαμηλής τοξικότητας και υψηλής βιοαποικοδομησιμότητας, γεγονός που επιτρέπει το χαρακτηρισμό τους ως «πράσινοι» διαλύτες. Αναφορές για τα ΙΥ τρίτης γενιάς στη βιβλιογραφία ξεκίνησαν στις αρχές του 2000, και οι πρώτες ύλες που απαιτούνται για τη δημιουργία τους είναι εύκολα διαθέσιμες.

1.3.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες

1.3.4.1 Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες ΙΥ είναι πολύ σημαντικές, καθώς εμφανίζουν μεγάλες διαφορές σε σχέση με κοινά ανόργανα άλατα. Σε ατμοσφαιρική πίεση, τα περισσότερα ΙΥ παραμένουν στην υγρή φάση μέχρι αρκετά

υψηλές θερμοκρασίες (200-300°C). Οι θερμικές ιδιότητες ΙΥ εξαρτώνται από την συμμετρία ανάμεσα στα ιόντα που το αποτελούν, την ευκαμψία των αλυσίδων και την προσβασιμότητα των ιόντων.

Μία ιδιότητα ΙΥ που είναι σημαντική στα ΙΥ είναι η θερμοκρασία τήξης (T_m). Η ύπαρξη αλογόνων στα ΙΥ αυξάνει το T_m , ενώ αντίθετα η αύξηση του μήκους της αλυσίδας αλκυλομάδων προκαλεί τη μείωση του. ΙΥ που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ασυμμετρία στα ιόντα που τα αποτελούν, τείνουν να έχουν μεγαλύτερη T_m καθώς η αύξηση αταξίας του συστήματος επιφέρει μείωση στην ενέργεια πλέγματος^[18]. Όσο αφορά την κατανομή φορτίων, μεγαλύτερη διασπορά φορτίου επιφέρει μείωση της ενεργειακής πυκνότητας και ταπείνωση του T_m .

Όσο αφορά το μέγεθος των μορίων, η επίδραση που έχει στο T_m δεν είναι πάντα η ίδια καθώς μπορεί να προκαλέσει είτε αύξηση είτε μείωση του T_m . Με την αύξηση της αλυσίδας αυξάνονται οι διαμοριακές δυνάμεις van der Waals, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η απαιτούμενη ενέργεια για αλλαγή φάσης. Όμως συγχρόνως η αύξηση του μεγέθους των ιόντων εξασθενεί τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων, μειώνοντας το T_m . Λόγω αυτών των δύο αντίθετων ροπών που παρατηρούνται με την αύξηση του μεγέθους του συστήματος, η εξάρτηση της T_m ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, παρουσιάζει ελάχιστο^[19].

Μέχρι το δέκατο μεθύλιο η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης, η οποία αντιστοιχεί στην T_m μέχρι το τρίτο μεθύλιο, ενώ από το τέταρτο μέχρι το ένατο μεθύλιο, στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Για περισσότερα από δέκα μεθύλια, παρατηρείται αύξηση του σημείου τήξης με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Ωστόσο η ύπαρξη διακλαδώσεων στην αλκυλική αλυσίδα του κατιόντος, δεν έχει την ίδια επίδραση με την αύξηση της ανθρακαλυσίδας, καθώς επιφέρει την αύξηση της T_m ^{[20],[21]}.

Όσο αφορά την επίδραση που έχουν οι δεσμοί υδρογόνου στις θερμικές ιδιότητες ΙΥ, είναι δύσκολο να μετρηθεί, καθώς οι δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως υπερισχύουν. Στα πρωτικά ΙΥ όπου οι δεσμοί υδρογόνου παίζουν μεγαλύτερο ρόλο, παρατηρείται αύξηση του σημείου τήξεως με την αύξηση των δεσμών υδρογόνου. Ωστόσο, η επίδραση που έχουν οι δεσμοί υδρογόνου αντικατοπτρίζονται περισσότερο στην τιμή της T_g ^[22], η οποία είναι και δείκτης συνεκτικότητας των ΙΥ. Η μείωση της συνοχής ενός ΙΥ και κατ'επέκταση η ταπείνωση της T_g του, μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση των αποσπαστικών δυνάμεων και την μείωση των δεσμών υδρογόνου, των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και των διαμοριακών δυνάμεων van der Waals. Όπως και στην περίπτωση της T_m οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οι δυνάμεις van der Waals δρουν ανταγωνιστικά με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας στην τιμή της T_g . Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει και εδώ ένα ελάχιστο στην εξάρτηση της T_g από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας.

Άλλη μία ιδιότητα που παρουσιάζει ενδιαφέρον στα ΙΥ είναι η θερμοκρασία αποσύνθεσης, καθώς καθορίζει την καταλληλότητά τους σε διεργασίες που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες. Μέχρι τώρα μελέτες έδειξαν ότι η θερμική σταθερότητα ΙΥ αυξάνεται με το μέγεθος και την υδροφιλικότητα του ανιόντος, ενώ το κατιόν επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό αυτή την ιδιότητα^[23]. ΙΥ που περιέχουν καρβοξυλικά ανιόντα, εμφανίζουν χαμηλή θερμική σταθερότητα, λόγω του πιθανού σχηματισμού αμιδίων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Εκτός από πειραματικές μετρήσεις που προκύπτουν από θερμιδομετρία σάρωσης, οι θερμοκρασίες αλλαγής φάσης μπορούν να εκτιμηθούν με ικανοποιητική ακρίβεια με τη χρήση μεθόδων συνεισφοράς ομάδων, μοριακές προσομοιώσεις, και QSPR μοντέλα^[24-27].

1.3.4.2 Πυκνότητα ΙΥ

Η πυκνότητες ΙΥ είναι γενικά υψηλότερες σε σχέση με συμβατικούς οργανικούς διαλύτες, με ενδεικτικές τιμές 0.96-1.65 g/cm³ σε θερμοκρασία 293K^[28]. Όσο αφορά τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την ιδιότητα, η ύπαρξη αλογονιδίων στο ανιόν αυξάνει την πυκνότητα ΙΥ, ενώ η αύξηση του όγκου του μέρους του κατιόντος μειώνει την πυκνότητα του ΙΥ. Αν και η αύξηση του μήκους ανθρακαλυσίδας στο κατιόν επιφέρει μείωση της πυκνότητας τόσο σε πρωτικά όσο και σε απρωτικά ΙΥ, η επίδραση που αυτού του παράγοντα σε πρωτικά ΙΥ είναι σχετικά μικρότερη^[29].

1.3.4.3 Ιξώδες ΙΥ

Ως μία ιδιότητα που καθορίζει την ευκολία και το κόστος διακίνησης των ρευστών, η γνώση του ιξώδους είναι χρήσιμη για το σχεδιασμό διεργασιών. Τα ΙΥ παρουσιάζουν μεγάλες τιμές ιξώδους, και σε τιμές που διακυμαίνονται μεταξύ 20 και 40000 cP. Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και τα λιγότερο ιξώδη ΙΥ παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερο ιξώδες σε σχέση με πιο διαδεδομένους διαλύτες όπως είναι το νερό (1 cP). Οι τιμές αυτές οφείλονται στη δομή των ΙΥ και στις αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ των ιόντων (van der Waals, ηλεκτροστατικές και δεσμού υδρογόνου). Όσο αφορά τους παράγοντες που καθορίζουν αυτό το μέγεθος, η αύξηση του μήκους αλυσίδας αλκυλομάδων προκαλεί αύξηση στο ιξώδες, καθώς αυξάνει τις διαμοριακές δυνάμεις van der Waals που αναπτύσσονται. Επίσης, η αύξηση του μεγέθους των ιόντων μειώνει το ιξώδες, ωστόσο μεγαλύτερη επίδραση έχει το μέγεθος του ανιόντος.

1.3.4.5 Βιοαποικοδομησιμότητα ΙΥ

Η φιλικότητα προς το περιβάλλον είναι ο κύριος λόγος που οδήγησε στη μελέτη και χρήση νέων διαλυτών με σκοπό την αντικατάσταση συμβατικών διαλυτών που η χρήση τους είχε αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον. Επομένως η βιοαποικοδομησιμότητα των ΙΥ αποτελεί ένα ακόμη σημείο ενδιαφέροντος. Τα ΙΥ λόγω της χαμηλής πτητικότητας τους δεν εμφανίζουν κίνδυνο όσο αφορά την ρύπανση του αέρα, ωστόσο η απόθεση τους στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα λόγω της πιθανής τοξικότητας και της βιοαποικοδομησιμότητάς τους η οποία είναι υπό μελέτη.

Βιοαποικοδομησιμότητα είναι η διάσπαση οργανικών ουσιών σε μικρότερα μόρια με τη βοήθεια μικροοργανισμών (κυρίως αερόβιων οργανισμών). Για αξιολόγηση της βιοαποικοδομησιμότητας ενός ΙΥ πρέπει να εξεταστεί η βιοαποικοδομησιμότητα των ιόντων που το αποτελούν. Καθώς η βιοαποικοδομησιμότητα αναφέρεται σε ενώσεις άνθρακα, είναι επόμενο ότι οργανικά ιόντα με μεγάλες περιεκτικότητες σε άνθρακα βιοαποικοδομούνται εύκολα, ενώ αντίθετα ιόντα που αποτελούνται από ανόργανα ιόντα όπως αλογονίδια είναι δύσκολα βιοαποικοδομήσιμα. Οι μέχρι στιγμής μελέτες έδειξαν ότι στη βιοαποικοδομησιμότητα ΙΥ κυριότερο ρόλο παίζει η δομή του κατιόντος^[32-34]. Η ύπαρξη λειτουργικής ομάδας στο κατιόν, καθώς επίσης και τα αυξανόμενα μεγέθη ανθρακαλυσίδας και η

ύπαρξη διακλαδώσεων στο κατιόν, ευνοούν την βιοαποικοδομησιμότητα του ΙΥ. Επίσης, η παρουσία ομάδων που περιέχουν πιθανές θέσεις ενζυμικής υδρόλυσης, όπως επίσης οι ετεροκυκλικοί δακτύλιοι και οι αλειφατικοί αιθερικοί δεσμοί, δρουν ευεργετικά στη βιοαποικοδόμηση ΙΥ^[35-38].

1.3.4.6 Τοξικότητα ΙΥ

Μία άλλη ιδιότητα σημαντική των ΙΥ που καθορίζει τη φιλικότητα προς το περιβάλλον, είναι η τοξικότητα. Όπως και στην περίπτωση της βιοαποικοδομησιμότητας, σημαντικότερο ρόλο παίζει και εδώ το κατιόν. Μεγαλύτερες ανθρακικές αλυσίδες και ύπαρξη διακλαδώσεων αυξάνουν την τοξικότητα ΙΥ. Επίσης, η ύπαρξη πολικών ή λειτουργικών ομάδων ελαττώνει την τοξικότητα^{[39],[40]}.

1.3.4.7 Πτητικότητα

Τα ΙΥ γενικά παρουσιάζουν χαμηλές πτητικότητες. Αυτό έχει περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα καθώς παρουσιάζει μειωμένη αποβολή χρήση ρύπων στην ατμόσφαιρα, αλλά ταυτόχρονα είναι και μια ιδιότητα επιθυμητή σε διάφορες διεργασίες, καθώς τα ΙΥ μπορούν να παραμείνουν στην υγρή για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Επίσης, η χαμηλή πτητικότητα καθιστά τα ΙΥ μη εύφλεκτα και εύκολα ανακυκλώσιμα.

1.3.4.8 Διαλυτική ικανότητα ΙΥ

Η διαλυτική ικανότητα ΙΥ παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς καθορίζει την καταλληλότητά τους για χρήση ως διαλυτών σε διεργασίες εκχύλισης ή απόσταξης με εισαγωγή συνδιαλύτη. Όπως και με τους συμβατικούς διαλύτες, η υδροφιλικότητα και η θερμοκρασία είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τη διαλυτική ικανότητα. Όσο αφορά τη δομή, έρευνες έδειξαν ότι το ανιόν και το μέγεθος της ανθρακαλυσίδας παίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο. Λόγω της ευελιξίας που παρουσιάζουν από το συνδυασμό ιόντων, τα ΙΥ μπορούν να διαλύσουν πλήθος οργανικών, ανόργανων, και πολυμερών συστατικών^[41].

Εκτός για χρησιμοποίηση σε διεργασίες, η διαλυτότητα ΙΥ στο νερό παρουσιάζει ενδιαφέρον και από περιβαλλοντικής σκοπιάς, καθώς αυτή η ιδιότητα αυτή λαμβάνεται υπόψη για την απόθεσή τους στο περιβάλλον μέσω λυμάτων. Επειδή η παρουσία υγρασίας μειώνει την εκλεκτικότητα ΙΥ, διάφορες μελέτες πρότειναν την προσθήκη ελεγχόμενη ελεγχόμενης ποσότητας υγρασίας στα απόβλητα ΙΥ για αποφυγή της ανάμιξης τους με το νερό^[42].

Βιβλιογραφία

[1] S. Gabriel, J. Weiner, *Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 21 (1888) 2669-2679.

[2] T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, Chem. Rev., 99 (1999) 2071-2084.

[3] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Protic ionic liquids: properties and applications*,

Chem. Rev. 108 (1) (2008) 206–237.

[4] L. Chen, et al., *On the formation of a protic ionic liquid in nature*, *Angew. Chem.* 126 (44) (2014) 11956–11959.

[5] F. Javed et al. / *Journal of Molecular Liquids* 271 (2018) 403–420

[6] J. Lu, F. Yan, J. Texter, *Advanced applications of ionic liquids in polymer science*, *Prog. Polym. Sci.* 34 (5) (2009) 431–448.

[7] R. Atkin, S.M. Bobillier, G.G. Warr, *Propylammonium nitrate as a solvent for amphiphile self-assembly into micelles, lyotropic liquid crystals, and microemulsions*, *J. Phys. Chem. B* 114 (3) (2009) 1350–1360.

[8] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Ionic liquids as amphiphile self-assembly media*, *Chem. Soc. Rev.* 37 (8) (2008) 1709–1726.

[9] C.R. López-Barrón, et al., *Triblock copolymer self-assembly in ionic liquids: effect of PEO block length on the self-assembly of PEO–PPO–PEO in ethylammonium nitrate*, *Macromolecules* 47 (21) (2014) 7484–7495.

[10] T. Inagaki, et al., *Ionic liquids of cationic sandwich complexes*, *Chem. Eur. J.* 18 (22) (2012) 6795–6804.

[11] B. Mallick, et al., *Mercuric ionic liquids: [C_nmim][HgX₃], where n=3, 4 and X=Cl, Br*, *Inorg. Chem.* 51 (1) (2011) 193–200.

[12] T.L. Greaves, et al., *Fluorous protic ionic liquids exhibit discrete segregated nanoscale solvent domains and form new populations of nano-scale objects upon primary alcohol addition*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (20) (2013) 7592–7598.

[13] Y. Shen, et al., *Protic ionic liquids with fluorous anions: physicochemical properties and self-assembly nanostructure*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (22) (2012) 7981–7992

[14] T. Ishida, H. Shirota, *Dicationic versus monocationic ionic liquids: distinctive ionic dynamics and dynamical heterogeneity*, *J. Phys. Chem. B* 117 (4) (2013) 1136–1150.

[15] S. Yeganegi, A. Soltanabadi, D. Farmanzadeh, *Molecular dynamic simulation of dicationic ionic liquids: effects of anions and alkyl chain length on liquid structure and diffusion*, *J. Phys. Chem. B* 116 (37) (2012) 11517–11526.

[16] S. Li, et al., *Distinctive nanoscale organization of dicationic versus monocationic ionic liquids*, *J. Phys. Chem. C* 117 (35) (2013) 18251–18257.

[17] S. Li, et al., *Toward understanding the structural heterogeneity and ion pair stability in dicationic ionic liquids*, *Soft Matter* 10 (45) (2014) 9193–9200.

[18] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*, *Green Chem.*, 3 (2001) 156–164.

[19] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, *Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6170–6178.

[20] R. Hawker, R. S. Haines, J. Harper, *ChemInform Abstract: Variation of the Cation of Ionic Liquids: The Effects on Their Physicochemical Properties and Reaction Outcome*, 2016.

[21] L. Xue, E. Gurung, G. Tamas, Y.P. Koh, M. Shadeck, S.L. Simon, M. Maroncelli, E.L. Quitevis, *Effect of Alkyl Chain Branching on Physicochemical Properties of Ionic Liquids*

[22] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, C. Le Floch, D. Lemordant, *Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties: Fragility and Ionicity Rule*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 9412–9416.

[23] P. Navarro, M. Larriba, E. Rojo, J. García, F. Rodríguez, *Thermal Properties of Cyano-Based Ionic Liquids*, *J. Chem. Eng. Data*, 58 (2013) 2187–2193.

- [24] S. Trohalaki, R. Pachter, *Prediction of Melting Points for Ionic Liquids*, *QSAR & Combinatorial Science*, 24 (2005) 485-490.
- [25] F. Yan, S. Xia, Q. Wang, P. Ma, *Predicting the Decomposition Temperature of Ionic Liquids by the Quantitative Structure–Property Relationship Method Using a New Topological Index*, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 805-810.
- [26] J. A. Lazzús, *A group contribution method to predict the glass transition temperature of ionic liquids*, *Thermochim. Acta*, 528 (2012) 38–44.
- [27] L.S.B. Marta, A.P.C. Joao, R.B.G. Jose, *Prediction of Ionic Liquids Properties through Molecular Dynamics Simulations*, *Current Physical Chemistry*, 4 (2014) 151-172.
- [28] Ionic Liquids Database (ILThermo), (accessed on June 2019).
- [29] T.L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C.J. Drummond, *Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 22479-22487.
- [30] Zhang X., et al., *Influence of Microstructure and Interaction on Viscosity of Ionic Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015. 54: p. 3505–3514.
- [31] Fumino, K., et al., *The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids*. *Phys Chem Chem Phys*, 2011. 13(31): p. 14064-75.
- [32] K.M. Docherty, J.K. Dixon, C.F. Kulpa Jr, *Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community*, *Biodegradation*, 18 (2007) 481-493.
- [33] N. Gathergood, M.T. Garcia, P.J. Scammells, *Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation*, *Green Chem.*, 6 (2004) 166-175.
- [34] D. Coleman, N. Gathergood, *Biodegradation studies of ionic liquids*, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 600-637.
- [35] R.S. Boethling, E. Sommer, D. DiFiore, *Designing Small Molecules for Biodegradability*, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2207-2227.
- [36] A. Jordan, N. Gathergood, *Biodegradation of ionic liquids – a critical review*, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 8200-8237.
- [37] N. Gathergood, P.J. Scammells, M.T. Garcia, *Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids*, *Green Chem.*, 8 (2006) 156-160.
- [38] Y. Deng, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, A.-M. Delort, P. Husson, M.F.C. Gomes, *Influence of oxygen functionalities on the environmental impact of imidazolium based ionic liquids*, *J. Hazard. Mater.*, 198 (2011) 165-174.
- [39] Carson, L., et al., *Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids*. *Green Chemistry*, 2009. 11(4): p. 492.
- [40] Carson, L., et al., *Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids*. *Green Chemistry*, 2009. 11(4): p. 492.
- [41] Chiappe, C. and D. Pieraccini, *Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity*. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2005. 18(4): p. 275-297.
- [42] Dupont J., d.S.R. F.,; and S.P.A. Z., *Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis*. *Chem. Rev.*, 2002. 102(10): p. 3667-3692.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Εισαγωγή

Σκοπός των πειραμάτων είναι η μελέτη της χρήσης του ιοντικού 2HEAF ως συνδιαλύτης σε εκχυλιστική απόσταξη αιθανόλης νερού με σκοπό την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αποστακτική στήλη πιλοτικής κλίμακας στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων μεταφοράς (ΕΦΘΜ) με σκοπό την επιβεβαίωση εφικτότητας της διεργασίας και την παραγωγή πρωτογενών δεδομένων που θα χρησιμοποιηθούν για σκοπούς προσομοίωσης στο λογισμικό aspen plus. Οι συστάσεις κορυφής και πυθμένα της στήλης σε κάθε πείραμα υπολογίστηκαν με βάση την πυκνότητά των δειγμάτων τους, χρησιμοποιώντας το πυκνόμετρο του εργαστηρίου και την καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε με μετρήσεις σε πρότυπα δυαδικά διαλύματα αιθανόλης νερού. Το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε είναι ο εστέρας που προκύπτει από την αντίδραση εξουδετέρωσης ανάμεσα στην μονοαιθανολαμίνη και στο οξικό οξύ, με την ονομασία 2-hydroxyethylammonium formate (2HEAF). Η σύνθεση του ιοντικού πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ΕΦΘΜ χρησιμοποιώντας ως πρώτες ύλες τα αντιδραστήρια μονοαιθανολαμίνη και φορμικό οξύ. Όλες οι πειραματικές διαδικασίες καθώς επίσης και τα όργανα και πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

2.2 Ανάλυση δυαδικού μίγματος αιθανόλης/νερού

Η σύσταση των δειγμάτων που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων υπολογίζεται με βάση την πυκνότητα. Για το σκοπό αυτό κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς μετρώντας την πυκνότητα πρότυπων διαλυμάτων αιθανόλης νερού με το πυκνόμετρο του εργαστηρίου. Τα πρότυπα διαλύματα καλύπτουν όλο το εύρος συστάσεων του δυαδικού αιθανόλης νερού. Ωστόσο, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο εύρος σύστασης υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη, καθώς το αναμενόμενο προϊόν της απόσταξης χωρίς συνδιαλύτη αναμένεται να έχει σύσταση όμοια με την περιοχή αζεότροπου στην καθαρή άνυδρη αιθανόλη στην περίπτωση της εκχυλιστικής απόσταξης. Έτσι, δημιουργήθηκε μια γραμμή τάσης αποκλειστικά από πρότυπα διαλύματα υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη για μέτρηση σύστασης του προϊόντος κορυφής και μία γραμμή τάσης από πρότυπα διαλύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη για μέτρηση δειγμάτων από τον πυθμένα της στήλης.

Τα μίγματα αιθανόλης νερού παρουσιάζουν αρνητικό όγκο ανάμιξης. Αυτό σημαίνει ότι ο συνολικός όγκος ενός μίγματος αιθανόλης νερού θα είναι μικρότερος από τον αθροιστικό όγκο αιθανόλης και νερού που χρησιμοποιήθηκαν. Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι νερού και αιθανόλης σε αυτό το μη ιδανικό μίγμα δεν είναι σταθεροί, αλλά μεταβάλλονται από τις συνθήκες περιβάλλοντος του μίγματος καθώς επίσης και από τη σύστασή του (1). Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης παρουσιάζει ελάχιστο για περιεκτικότητα $x_{ei}=0.07$ mol, ενώ σε αυτό το σημείο ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του νερού παρουσιάζει μέγιστο.

Μία εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι ότι τα μόρια του νερού δημιουργούν ένα κέλυφος που περιβάλλει το μη πολικό τμήμα της αιθανόλης, και έτσι ελαχιστοποιείται ο όγκος του μίγματος. Στο σημείο όπου παρατηρείται ο ελάχιστος μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης, όλη η ποσότητα νερού που υπάρχει στο μίγμα συμμετέχει στο σχηματισμό του «κοχυλίου ενυδάτωσης». Επομένως η προσθήκη ποσότητας αιθανόλης στο μίγμα προκαλεί την αντικατάσταση μορίων νερού από το «κοχύλι ενυδάτωσης» με μόρια αιθανόλης, αυξάνοντας έτσι το μερικό γραμμομοριακό όγκο της αιθανόλης (1). Για αύξηση γραμμομοριακής περιεκτικότητας αιθανόλης για τιμές μεγαλύτερες από $x_{et} > \sim 0.25$, ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης αυξάνεται πιο αργά, καθώς τα μόρια αιθανόλης δεν αντικαθιστούν μόρια νερού στο κοχύλι ενυδάτωσης, αλλά αντικαθιστούν μόρια νερού γύρω από την υδροξυλομάδα της αιθανόλης.

2.2.3 Παρασκευή και μέτρηση προτύπων διαλυμάτων

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν προσθέτοντας γνωστές ποσότητες αιθανόλης και νερού για την επίτευξη γνωστών συστάσεων, οι οποίες αντιστοιχίστηκαν με τις πυκνότητες που μετρήθηκαν στο πυκνόμετρο. Οι ποσότητες ζυγίστηκαν σε ζυγό με ακρίβεια 4 δεκαδικών και χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες νερό HPLC και αιθανόλη HPLC.

Να σημειωθεί ότι η ζύγιση της αιθανόλης πραγματοποιείται μετά τη ζύγιση του νερού και γίνεται όσο το δυνατό πιο γρήγορα, καθώς η αιθανόλη είναι πολύ πτητική και αν παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στο ανοιχτό φιαλίδιο θα υπάρξουν σημαντικές απώλειες λόγω εξάτμισης. Επιπρόσθετα, για να μειωθούν οι απώλειες εξάτμισης τα πρότυπα αποθηκεύονται στο ψυγείο, καθώς οι μετρήσεις των προτύπων στο πυκνόμετρο πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετική μέρα από την παρασκευή τους.

Οι ποσότητες των δειγμάτων είναι κοντά στα 5g, καθώς θα πραγματοποιηθούν 3 μετρήσεις για το κάθε πρότυπο και κάθε μέτρηση χρειάζεται λίγο περισσότερο από 1ml για κάθε μέτρηση στο πυκνόμετρο, έτσι ώστε να γεμίσει σίγουρα το κελί μέτρησης του πυκνόμετρου αλλά και για να υπάρχει κάποια ποσότητα για να προστεθεί σε περίπτωση που εισαχθεί φυσαλίδα στο κελί μέτρησης.

Κάθε πρότυπο μετρήθηκε από 3 φορές στο πυκνόμετρο, και λήφθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων ως τιμή της πυκνότητας.

2.2.5 Πίνακας προτύπων διαλυμάτων και αντιστοιχών πυκνοτήτων που μετρήθηκαν

Στον πίνακα 2.1 απεικονίζονται οι συστάσεις των προτύπων διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο μαζί με τις αντίστοιχες πυκνότητες που υπολογίστηκαν λαμβάνοντας το μέσο όρο των μετρήσεων στο πυκνόμετρο, καθώς επίσης και οι σταθερές απόκλισης των μετρήσεων αυτών.

x_{et}	πυκνότητα (g/ml)	Τυπική απόκλιση
0.00%	0.9970	0.00E+00
0.40%	0.9950	5.77E-05
0.81%	0.9932	0.00E+00
1.23%	0.9913	5.77E-05
1.65%	0.9896	5.20E-04
5.68%	0.9759	5.77E-05
10.06%	0.9636	0.00E+00
20.03%	0.9352	8.00E-04
29.77%	0.9084	5.77E-05
39.95%	0.8833	5.77E-05
50.28%	0.8606	6.00E-04
60.04%	0.8445	0.00E+00
84.76%	0.8047	5.77E-05
86.82%	0.8020	0.00E+00
89.93%	0.7980	0.00E+00
92.83%	0.7944	5.77E-05
96.10%	0.7903	5.77E-05
97.94%	0.7881	1.15E-04
100.00%	0.7858	0.00E+00

Πίνακας 2.1: Πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για καμπύλη αναφοράς. Στον πίνακα απεικονίζεται η γραμμομοριακή περιεκτικότητα σε αιθανόλη (x_{et}) κάθε προτύπου μαζί με το μέσο όρο και την τυπική απόκλιση των μετρήσεων του. Οι μετρήσεις έγιναν για θερμοκρασία $T=298K$.

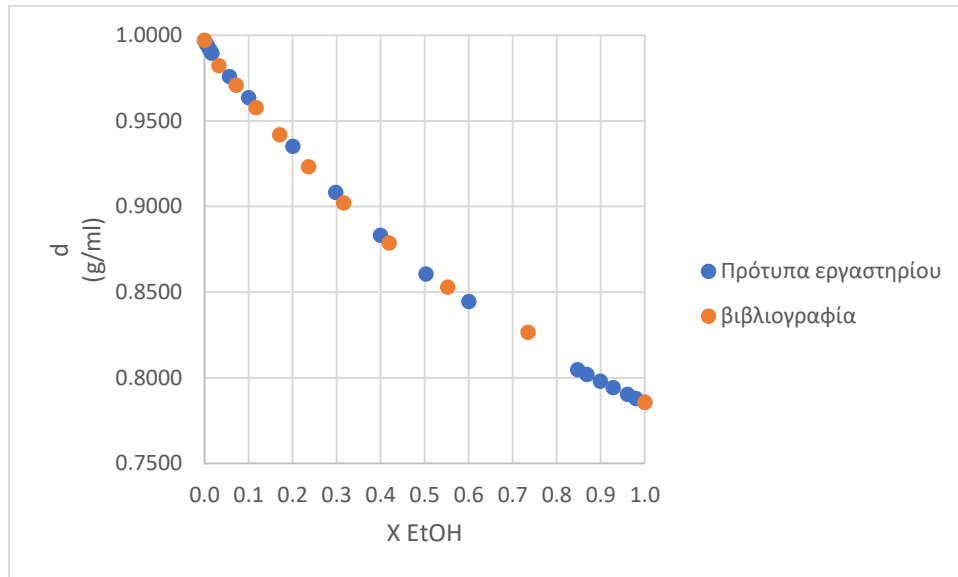
2.2.6 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Στον πίνακα 2.2 απεικονίζονται βιβλιογραφικές τιμές (2) για την πυκνότητα δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού για διάφορες συστάσεις.

x_{Et}	Πυκνότητα (g/ml)
0	0.9971
0.033	0.9823
0.072	0.9709
0.117	0.9577
0.171	0.9419
0.236	0.9232
0.316	0.9021
0.419	0.8788
0.552	0.8529
0.735	0.8266
1	0.7858

Πίνακας 2.2: Δεδομένα βιβλιογραφίας για τιμές πυκνότητας του δυαδικού αιθανόλης νερού. Στον πίνακα απεικονίζονται οι πυκνότητες που μετρήθηκαν για τις αντίστοιχες γραμμομοριακές περιεκτικότητες σε αιθανόλη (x_{Et}) αιθανόλη. Οι τιμές αναφέρονται για θερμοκρασία $T=298K$.

Για επικύρωση της καμπύλης αναφοράς, τα βιβλιογραφικά δεδομένα απεικονίζονται μαζί με τις δικές μας μετρήσεις στο διάγραμμα 2.1:



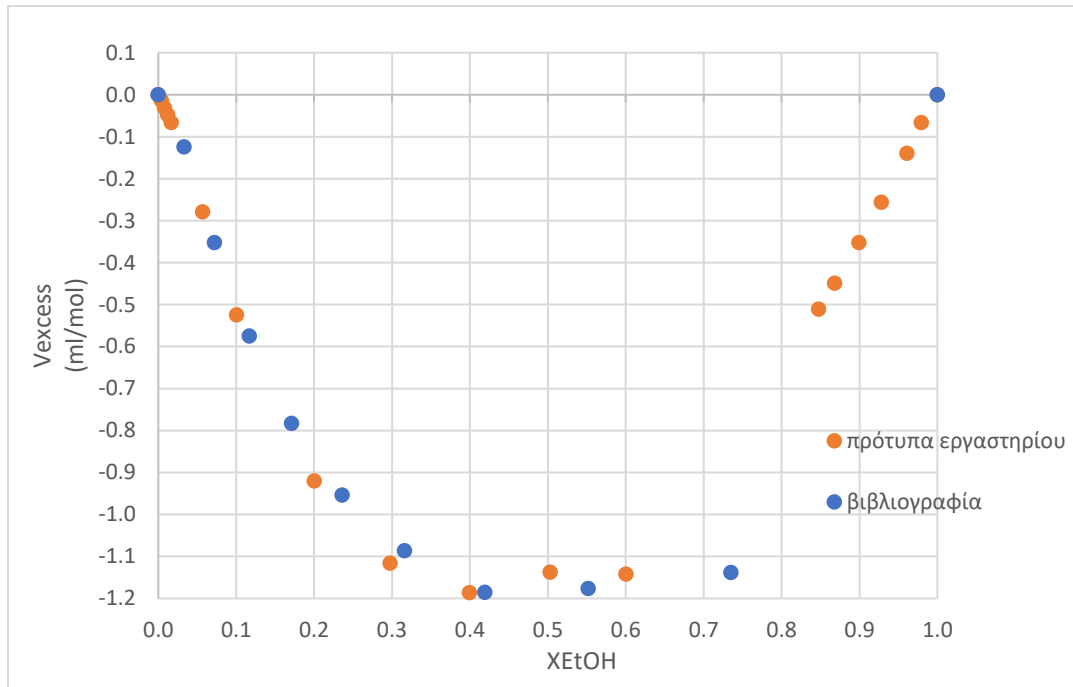
Διάγραμμα 2.1: Σύγκριση πυκνότητας (d) πρότυπων διαλυμάτων με δεδομένα της βιβλιογραφίας ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος αιθανόλης (X_{EtOH}).

Επίσης γίνεται σύγκριση ανάμεσα την περίσσεια γραμμομοριακού όγκου που υπολογίζεται από τις μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο και αυτές που υπολογίζονται από τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Η περίσσεια γραμμομοριακού όγκου ορίζεται ως η διαφορά ανάμεσα στον πραγματικό γραμμομοριακό όγκο του δείγματος και στο γραμμομοριακό όγκο που θα πρόκυπτε για ιδανικό μίγμα. Για τους υπολογισμούς αυτούς θεωρούμε τις ακόλουθες μοριακές μάζες και πυκνότητες:

$$d_w=0.9970 \text{ g/ml} \quad d_{et}=0.7858 \text{ g/ml (T=25}^\circ\text{C)}$$

$$M_w=18.008 \quad M_{et}=46.036 \text{ (3)}$$

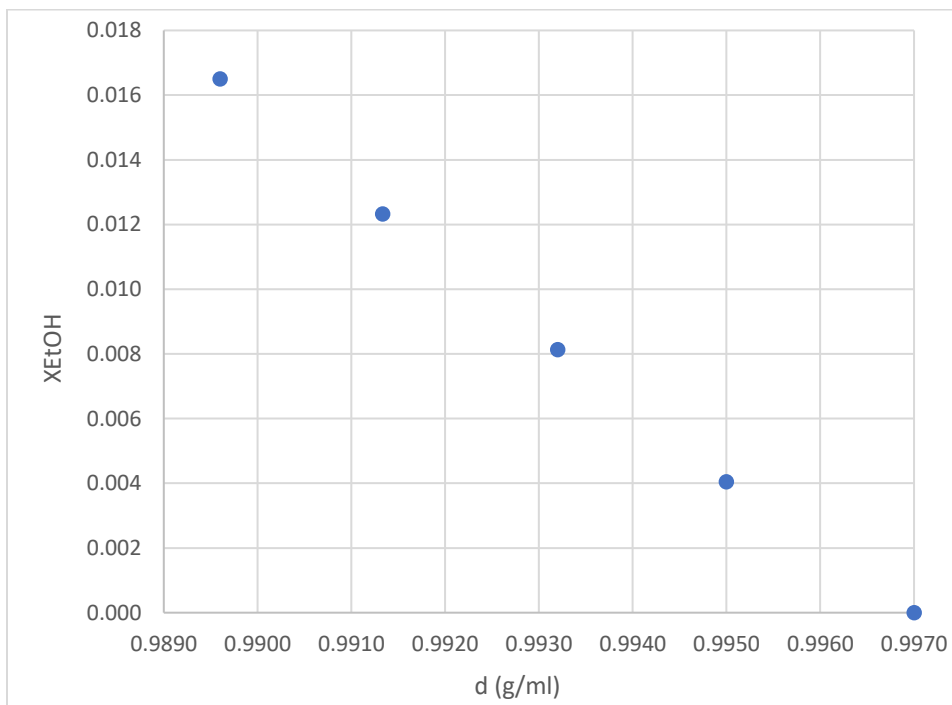
Η σύγκριση περίσσειας γραμμομοριακού όγκου ανάμεσα στα πρότυπα του εργαστηρίου και τα δεδομένα της βιβλιογραφίας φαίνεται στο γράφημα 2.2:



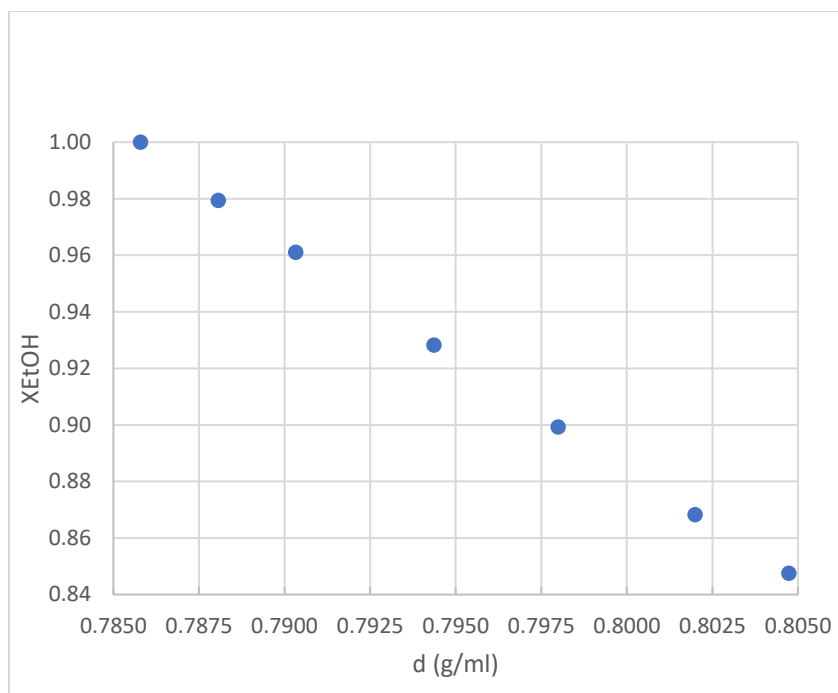
Διάγραμμα 2.2: Σύγκριση περίσσειας γραμμομοριακού όγκου (V_{excess}) πρότυπων διαλυμάτων με δεδομένα της βιβλιογραφίας, ως συνάρτηση της γραμμομοριακής περιεκτικότητας σε αιθανόλη (X_{EtOH}).

Αφού εξασφαλίστηκε η συμφωνία των μετρήσεων μας με τα πειραματικά δεδομένα, βρίσκεται η γραμμική τάση.

Αναμένοντας υψηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη στο προϊόν κορυφής της στήλης και πολύ χαμηλή περιεκτικότητα στον πυθμένα της στήλης κατά τα πειράματα απόσταξης, δημιουργούνται τα διαγράμματα 2.3 και 2.4 με εστίαση στις περιοχές χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη αντίστοιχα, έχοντας ως τετμημένες τις τιμές της πυκνότητας και τεταγμένες τις περιεκτικότητες των μιγμάτων σε αιθανόλη:



Διάγραμμα 2.3: Γραμμομοριακή περιεκτικότητα σε αιθανόλη (X_{EtOH}) ως συνάρτηση της πυκνότητας (d) για πρότυπα διαλύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη



Διάγραμμα 2.4: Γραμμομοριακή περιεκτικότητα σε αιθανόλη (X_{EtOH}) ως συνάρτηση της πυκνότητας (d) για πρότυπα διαλύματα υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη

Αν και η εξάρτηση της πυκνότητας ενός δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού δεν είναι γραμμική ως προς την περιεκτικότητά του σε αιθανόλη λόγω των αρνητικών όγκων ανάμιξης, μπορούμε να εξάγουμε γραμμικές εξισώσεις τάσης για υπολογισμό της σύστασης του δυαδικού μίγματος αν απομονώσουμε τμηματικά την καμπύλη αναφοράς.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα λοιπόν, προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$x = -2.2334 \times d + 2.2265 \quad [1]$$

$$\left(d > 0.9896 \frac{g}{ml}, R^2 = 0.9991\right)$$

$$x = -8.0179 \times d + 7.2985 \quad [2]$$

$$\left(d < 0.8047 \frac{g}{ml}, R^2 = 0.9996\right)$$

Οι εξισώσεις [1] και [2] χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση της σύστασης δειγμάτων που λήφθηκαν από τον πυθμένα και την κορυφή της στήλης κατά την εκτέλεση πειραμάτων στην στήλη πιλοτικής κλίμακας.

Για επαλήθευση των γραμμών τάσης, πραγματοποιείται σύγκριση ανάμεσα σε πειραματικές μετρήσεις βιβλιογραφίας και των τιμών που υπολογίζονται από τις γραμμές τάσης. Η σύγκριση αυτή φαίνεται στον πίνακα :

πυκνότητα (kg/m ³)	ΧEtOH βιβλιογραφίας	ΧEtOH trend	απόκλιση
997.05	0	-3.10E-04	3.1E-04
988.12	0.02	0.020	3.7E-04
980.53	0.04	0.037	3.4E-03
973.52	0.06	0.052	7.8E-03

Πίνακας 2.3: Σύγκριση γραμμομοριακής περιεκτικότητας σε αιθανόλη ανάμεσα σε τιμές που μετρήθηκαν από τη βιβλιογραφία (ΧEtOH βιβλιογραφίας) και στις τιμές που δίνει η γραμμή τάσης (ΧEtOH trend), για δεδομένες τιμές πυκνότητας για δυαδικά αιθανόλης νερού χαμηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη. Στην τελευταία στήλη του πίνακα φαίνεται η απόκλιση των δύο τιμών ως απόλυτη τιμή

πυκνότητα (kg/m ³)	ΧEtOH βιβλιογραφίας	ΧEtOH trend	απόκλιση
785.207	1	1.003	2.8E-03
786.407	0.990	0.993	2.9E-03
786.720	0.988	0.991	3.0E-03
786.998	0.985	0.988	3.0E-03
787.262	0.983	0.986	2.9E-03
787.753	0.979	0.982	2.9E-03
788.300	0.975	0.978	2.9E-03
788.782	0.971	0.974	2.9E-03
789.321	0.967	0.970	2.9E-03
789.775	0.963	0.966	3.2E-03
790.279	0.959	0.962	3.1E-03
790.734	0.955	0.958	3.3E-03

Πίνακας 2.4: Σύγκριση γραμμομοριακής περιεκτικότητας σε αιθανόλη ανάμεσα σε τιμές που μετρήθηκαν από τη βιβλιογραφία (ΧEtOH βιβλιογραφίας) και στις τιμές που δίνει η γραμμή τάσης (ΧEtOH trend), για δεδομένες τιμές πυκνότητας για δυαδικά αιθανόλης νερού υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη. Στην τελευταία στήλη του πίνακα φαίνεται η απόκλιση των δύο τιμών ως απόλυτη τιμή

2.3 Απόσταξη αιθανόλης νερού σε στήλη πιλοτικής κλίμακας

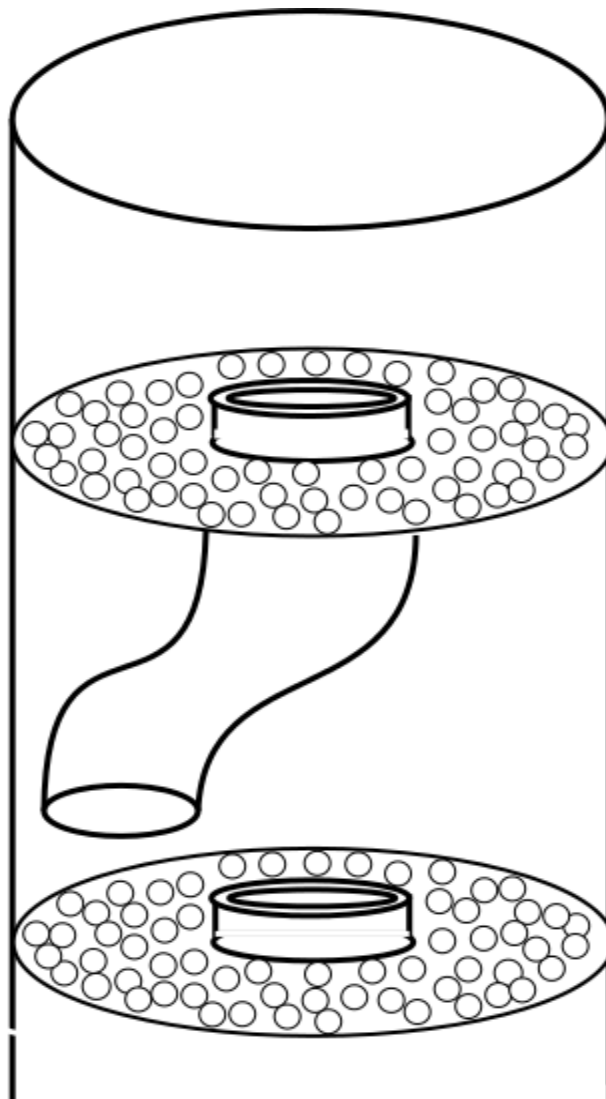
Τα πρώτα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στη στήλη αφορούσαν απλή ατμοσφαιρική απόσταξη αιθανόλης νερού. Ο λόγος είναι η εξακρίβωση της σωστής λειτουργίας της στήλης, και η απόκτηση δεδομένων για προσομοίωση της στήλης του εργαστηρίου στο aspen plus. Σε αντίθεση με την εκχυλιστική απόσταξη, τα αποτελέσματα μιας απλής απόσταξης είναι προβλέψιμα, και έτσι γίνεται εύκολα αντιληπτό αν υπάρχει κάποιο σοβαρό λάθος στη διεργασία.

2.3.1 Όργανα και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα

Χαρακτηριστικά αποστακτικής στήλης: Η αποστακτική στήλη που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο αποτελείται από 30 διάτρητους δίσκους. Οι 10 βρίσκονται στο κάτω τμήμα (τμήμα εξάντλησης) και οι 20 στο πάνω τμήμα (τμήμα εμπλουτισμού). Τα δύο αυτά τμήματα χωρίζονται από το σημείο εισόδου της τροφοδοσίας στη στήλη. Στο εσωτερικό κάθε τμήματος της στήλης υπάρχει ένας διαμήκης γυάλινος σωλήνας που περιέχει σταθερούς δίσκους. Κάθε δίσκος έχει διατρητή επιφάνεια και στο κέντρο του

υπάρχει μία μεγαλύτερη οπή που χρησιμοποιείται για να μεταφερθεί το συμπύκνωμα στον πιο κάτω δίσκο. Γύρω από την οπή στο κέντρο του αγωγού υπάρχει ένα τοίχωμα (υπερεκχυλιστήρας) που προκαλεί τη δημιουργία ενός φιλμ υγρού πάνω από το συμπύκνωμα πάνω στο δίσκο. Οι ατμοί καθώς ανεβαίνουν στη στήλη περνούν μέσα από τις οπές του δίσκου και δημιουργούν μικρές φυσαλίδες στο φιλμ συμπυκνώματος, ευνοώντας έτσι την ισορροπία υγρού ατμού. Το εσωτερικό της αποστακτικής στήλης απεικονίζεται στην εικόνα 2.2.

Ο γυάλινος σωλήνας περιβάλλεται εξωτερικά από ένα γυάλινο επαργυρωμένο σωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου για καλύτερη μόνωση και μείωση απωλειών θερμότητας. Ανάμεσα στους σωλήνες υπάρχει κενό για επίτευξη καλύτερης μόνωσης. Υπάρχει κενό στην επαργύρωση του εξωτερικού γυάλινου σωλήνα σε δύο λωρίδες σε ευθεία γραμμή, με σκοπό την παρακολούθηση της λειτουργίας της στήλης και την ανίχνευση προβλημάτων όπως πλυμμήριση δίσκου.



Εικόνα 2.2: Αναπαράσταση εσωτερικού της αποστακτικής στήλης στο εργαστήριο

Τμήμα τροφοδοσίας: Ανάμεσα στο τμήμα εμπλουτισμού και τμήμα εξάντλησης υπάρχει το εξάρτημα τροφοδοσίας, το οποίο κατασκευαστικά έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με τα άλλα τμήματα της στήλης. Ωστόσο, επιπλέον υπάρχει θέση για θερμόμετρο, για μέτρηση θερμοκρασίας του δίσκου τροφοδοσίας, αλλά και θέση θερμοστοιχείου για έλεγχο θερμοκρασίας της ίδιας της τροφοδοσίας. Φυσικά υπάρχει και θέση για σύνδεση με σωλήνα, που στη συγκεκριμένη περίπτωση ενώνεται με τη φιάλη τροφοδοσίας.

Φιάλη τροφοδοσίας: Η γυάλινη φιάλη τροφοδοσίας συγκρατείται με σφικτήρες πάνω στη στήλη. Διαθέτει πλαστικό πώμα και έχει τρίοδο, που ρυθμίζει την επικοινωνία ανάμεσα στο πάνω και το κάτω μέρος της φιάλης αλλά και την ατμόσφαιρα. Η ροή από τη φιάλη στη στήλη πραγματοποιείται λόγω βαρύτητας και ρυθμίζεται από στρόφιγγα που βρίσκεται στο κάτω μέρος της φιάλης. Η φιάλη τροφοδοσίας είναι βαθμονομημένη ανά 40 ml.

Πυθμένας στήλης: Η αποστακτική στήλη συνδέεται στο κάτω μέρος της με σφαιρική φιάλη των 2L, η οποία χρησιμεύει ως πυθμένας και στην οποία μαζεύεται το υπόλειμμα. Η φιάλη συνδέεται με δοχείο συλλογής μέσω πλαστικού σωλήνα. Η ροή από τον πυθμένα στο δοχείο συλλογής είναι εφικτή λόγω της πίεσης που αναπτύσσεται στη φιάλη από τον αναβρασμό και την παραγωγή ατμών, και η ροή μπορεί να παρεμποδιστεί κλείνοντας τον πλαστικό σωλήνα με ένα σφικτήρα. Επίσης υπάρχει και τρίτη έξοδος από τη φιάλη, στην οποία τοποθετείται ένα θερμόμετρο πακτωμένο σε γυαλί. Το θερμόμετρο μετράει τη θερμοκρασία των ατμών και όχι του υγρού υπολείμματος, ωστόσο, σε περίπτωση ισορροπίας φάσεων οι δύο θερμοκρασίες συμπίπτουν. Το δοχείο συλλογής του διαθέτει έξοδο με στρόφιγγα για λήψη δείγματος. Το περιεχόμενο του δοχείου συλλογής περιέχει το σωλήνα που ενώνεται με τον πυθμένα της στήλης και γεμίζει με νερό παροχής για ψύξη του δείγματος.

Κεφαλή στήλης: Η κεφαλή της στήλης έχει τα ίδια κατασκευαστικά χαρακτηριστικά με τα υπόλοιπα τμήματα της στήλης (επαργύρωση, διπλά τοιχώματα κτλ.) και επιπλέον έχει θέση για θερμόμετρο και μία ειδική χοάνη. Αυτή η χοάνη μετακινείται γύρω από έναν άξονα με τρόπο τέτοιο ώστε να στέλνει το συμπύκνωμα κορυφής είτε πίσω στη στήλη είτε έξω από τη στήλη ως προϊόν κορυφής. Από το πόσο χρόνο κάνει η χοάνη σε κάθε θέση καθορίζεται και ο χρόνος αναρροής της στήλης. Η κίνηση της χοάνης πραγματοποιείται με ηλεκτρομαγνήτη (πηνίο) και ένα σίδηρο που είναι κολλημένο πάνω της. Ο χρόνος ενεργοποίησης του πηνίου καθορίζεται από το χρήστη.

Συμπυκνωτήρας στήλης: Τύπου Ajlīhn και λειτουργεί με νερό το οποίο λαμβάνεται απ' ευθείας από την παροχή.

Δοχείο συλλογής αποστάγματος: Γυάλινη σφαιρική φιάλη, ενώνεται μέσω πλαστικού σωλήνα με τη στήλη. Σφραγίζεται με τρόπο τέτοιο ώστε να μην επικοινωνεί με ατμόσφαιρα, μειώνοντας έτσι τις απώλειες αιθανόλης λόγω εξάτμισης.

Μανδύας θερμότητας 110 watt: Χρησιμεύει για θέρμανση στη σφαιρική φιάλη στον πυθμένα της στήλης. Η αποδιδόμενη θερμότητα ρυθμίζεται από το χρήστη ως ποσοστό απόδοσης του μανδύα. Χρήσιμο για τα πειράματά καθώς διαφορετικοί λόγοι αναρροής της στήλης απαιτούν διαφορετικά ποσά θερμότητας.

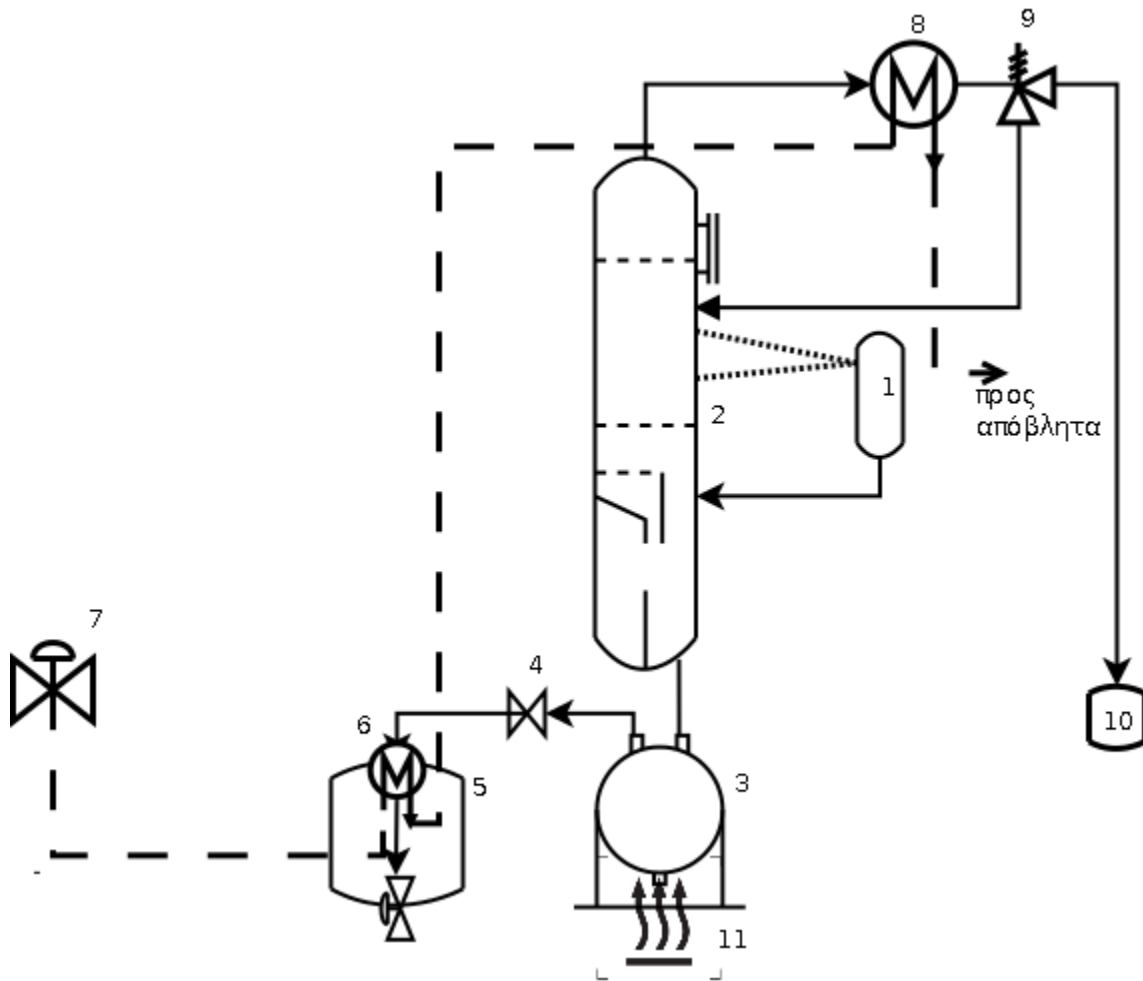
Πυκνόμετρο: Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε έχει ακρίβεια ± 0.00005 g/ml και βαθμονομείται με νερό HPLC και ατμοσφαιρικό αέρα. Πριν τη μέτρηση μεταφέρει τη θερμοκρασία σε τιμή που δίνεται από το χρήστη ανεξαρτήτως από τη θερμοκρασία του δείγματος. Το κελί μέτρησης έχει χωρητικότητα 1 ml

και ξεπλένεται διαδοχικά με νερό HPLC και αιθανόλη HPLC μετά από κάθε μέτρηση για πολικά διαλύματα, και στη συνέχεια ξηραίνεται για να μπορεί να εισαχθεί νέο δείγμα στο κελί μέτρησης.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα πιλοτικής απόσταξης αιθανόλης νερού είναι τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή της καμπύλης αναφοράς, δηλαδή αιθανόλη (C₂H₆O) HPLC και νερό HPLC. Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων η στήλη καθαρίστηκε με ακετόνη.

2.3.2 Πειραματική διάταξη

Στην εικόνα 2.3 γίνεται αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης:



Εικόνα 2.3: Διάγραμμα πειραματικής διάταξης για τα πειράματα απόσταξης σε στήλη πιλοτικής κλίμακας

Υπόμνημα

1. Φιάλη τροφοδοσίας
2. Αποστακτική στήλη
3. Δοχείο πυθμένα
4. Σφικτήρας για έλεγχο ροής υπολείμματος από τον πυθμένα προς δοχείο συλλογής
5. Δοχείο συλλογής υπολείμματος με ρυθμιζόμενη βάνα
6. Ψυκτήρας δοχείο συλλογής του πυθμένα
7. Ελεγχόμενη βάνα για τροφοδοσία ψυκτικού (νερό παροχής)
8. Συμπυκνωτήρας κορυφής
9. Χοάνη που στέλνει το προϊόν κορυφής στο δοχείο συλλογής ή πίσω στη στήλη με χρόνους που ρυθμίζονται από τον χρήστη.
10. Δοχείο συλλογής αποστάγματος
11. Μανδύας θερμότητας για θέρμανση του πυθμένα της στήλης

2.3.3 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά γεμίζεται η φιάλη τροφοδοσίας και η φιάλη του πυθμένα με το διάλυμα τροφοδοσίας. Στη συνέχεια τίθεται σε λειτουργία ο μανδύας θερμότητας στον πυθμένα της στήλης. Η στήλη αφήνεται σε λειτουργία ολικής αναρροής με θέρμανση στη μέγιστη ισχύ μέχρι να πληρωθούν όλοι οι δίσκοι και η θερμοκρασία κορυφής να πλησιάσει τη θερμοκρασία του ατμοσφαιρικού αζεότροπου (77.2°C). Στη συνέχεια εφαρμόζεται ο επιθυμητός λόγος αναρροής και ξεκινά η τροφοδοσία μίγματος αιθανόλης νερού στη στήλη. Η θέρμανση μειώνεται με τρόπο ώστε η θερμοκρασία κορυφής να παραμένει σταθερή κοντά στη θερμοκρασία του αζεότροπου. Η στήλη αφήνεται να λειτουργήσει σε αυτές τις συνθήκες για μία ώρα έτσι ώστε να πλησιάσει κάπως τις μόνιμες συνθήκες. Μέχρι το πέρας αυτής της ώρας μετρείται η ροή τροφοδοσίας χρησιμοποιώντας τον χρονόμετρο και τον όγκο που καταλύθηκε από ογκομετρική φιάλη για πλήρωση της φιάλης τροφοδοσίας (για τα πειράματά μας ρυθμίζεται η στρόφιγγα της φιάλης τροφοδοσίας με τρόπο τέτοιο ώστε να έχουμε ροή τροφοδοσίας κοντά στα 15ml/min). Οι θερμοκρασίες κορυφής και πυθμένα καταγράφονται και πρέπει να διατηρούνται σταθερές με σκοπό την επίτευξη μόνιμων συνθηκών. Η φιάλη του πυθμένα αδειάζει ανά διαστήματα μέχρι η στάθμη να είναι στο μέσο της σφαιρικής, με σκοπό την αποφυγή συσσώρευσης η οποία μπορεί να διαταράξει την ομαλή θέρμανση και τις μόνιμες συνθήκες λειτουργίας. Επίσης, η φιάλη της τροφοδοσίας γεμίζει ανά 100 ml για όλο το διάστημα του πειράματος, με σκοπό την επίτευξη σταθερής ροής, καθώς το ύψος πλήρωσης της φιάλης τροφοδοσίας επηρεάζει τη ροή στη στήλη.

Μετά το πέρας της μιας ώρας, το δοχείο συλλογής αποστάγματος αδειάζει στα απόβλητα, και ανά 15 λεπτά το περιεχόμενο του δοχείου συλλογής αποστάγματος ξαναδειάζει αφού προηγηθεί λήψη σε φιαλίδιο. Δείγμα σε φιαλίδιο λαμβάνεται και από το δοχείο συλλογής υπολείμματος, αλλά σε πιο αραιά διαστήματα καθώς δεν παρουσιάζει τόσο σημαντικό ενδιαφέρον. Κάθε δείγμα μετρείται στο πυκνόμετρο τουλάχιστο δύο φορές, και η μέτρηση πραγματοποιείται χωρίς να μεσολαβήσει μεγάλος χρόνος από τη λήψη δείγματος με σκοπό να αποφύγουμε σημαντικές απώλειες αιθανόλης λόγω εξάτμισης.

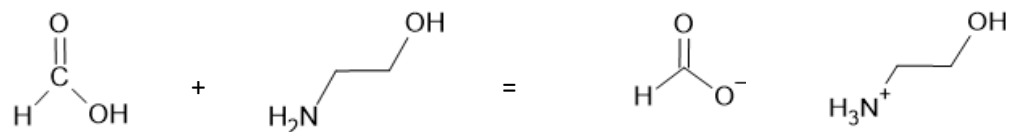
Το πείραμα συνεχίζεται μέχρι να λάβουμε ίδιες ή παραπλήσιες μετρήσεις στο πυκνόμετρο για 2 ή 3 διαδοχικά δείγματα από το δοχείο συλλογής αποστάγματος, έτσι ώστε να είναι σίγουρο ότι οι μετρήσεις γίνονται σε μόνιμες συνθήκες.

2.4 Εκχυλιστική απόσταξη αιθανόλης νερού σε στήλη πιλοτικής κλίμακας

2.4.1 Σύνθεση Ιοντικού

Η σύνθεση ενός πρωτικού ιοντικού υγρού είναι ουσιαστικά μια αντίδραση εξουδετέρωσης οξέος – βάσεως κατά Bronsted. Στη δικιά μας περίπτωση ως οξύ χρησιμοποιείται το φορμικό οξύ (H-COOH) που είναι ένα καρβονυλικό οξύ, ενώ ως βάση χρησιμοποιείται μία αμίνη, η μονοαιθανολαμίνη (HO-CH₂-CH₂-NH₂). Στη συγκεκριμένη αντίδραση, γίνεται μεταφορά του πρωτονίου από το το καρβοξύλιο του οξέος στην αζωτομάδα της αμίνης. Το παραγόμενο ιοντικό υγρό που θα χρησιμοποιηθεί και ως συνδιαλύτης κατά τα πειράματα της εκχυλιστικής απόσταξης είναι το 2-υδροξυ αιθυλαμμόνιο, το οποίο γράφεται και ως 2HEAF για συντομία.

Πιο κάτω φαίνεται η αντίδραση σύνθεσης του 2HEAF:



Σκεύη για τη σύνθεση υδροξυαιθυλαμμονίου

Για τη σύνθεση του 2HEAF χρειάστηκαν τα ακόλουθα σκεύη:

- Σφαιρική φιάλη των 250mL
- Διαχωριστική χράνη των 100mL
- Μαγνητικός αναδευτήρας και μαγνήτης
- 2 ποτήρια ζέσεως των 250mL
- 2 πιπέτες των 3 mL.
- Μπαλόνι για τροφοδοσία N₂, το οποίο παραλαμβάνεται από τη φιάλη αποθήκευσής του.

- Λεκάνη με παγόλουτρο
- Ζυγός ακριβείας με ακρίβεια 5 δεκαδικών ψηφίων
- Ξηραντήρας που λειτουργεί υπό κενό και θέρμανση

Διαδικασία σύνθεσης 2HEAF

Για τη σύνθεση του 2HEAF ακολουθείται η ακόλουθη διαδικασία:

Τα αντιδραστήρια για τη σύνθεση του ιοντικού υγρού αντιδρούν σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1, επομένως γνωρίζοντας την τελική ποσότητα 2HEAF που απαιτείται ως συνδιαλύτης υπολογίζεται η ποσότητα των αντιδραστηρίων που θα χρησιμοποιηθούν από τις πιο κάτω σχέσεις:

$$m_{MEA} = m_{2HEAF} \times \frac{M_{MEA}}{M_{2HEAF}}$$

$$m_{formic} = m_{2HEAF} \times \frac{M_{formic}}{M_{2HEAF}}$$

όπου οι δείκτες MEA και Formic αναφέρονται στη μονοαιθανολαμίνη και στο φορμικό οξύ αντίστοιχα, και θεωρούμε

$$M_{MEA} = 61.08$$

$$M_{formic} = 46.025 \text{ (4)}$$

$$M_{2HEAF} = 107.1484$$

Αρχικά μετριέται η αμίνη στο ένα ποτήρι ζέσεως, και στη συνέχεια η ποσότητα που μετρήθηκε μεταφέρεται στη σφαιρική. Προσθέτουμε το μαγνήτη στην σφαιρική η οποία μετά πωματίζεται. Ακολούθως, η σφαιρική φιάλη και η διαχωριστική χοάνη στερεώνονται πάνω σε μεταλλικό στήριγμα. Στη συνέχεια ζυγίζεται η ποσότητα του φορμικού οξέος που απαιτείται στο δεύτερο ποτήρι ζέσεως, και προστίθεται η ποσότητα στη διαχωριστική χοάνη με προσοχή, αφού βεβαιωθούμε ότι είναι κλειστή. Αφού τοποθετηθούν τα αντιδραστήρια στη διάταξη, βυθίζεται η σφαιρική με την αμίνη στο παγόλουτρο πάνω από το μαγνήτη και συνδέεται η διαχωριστική χοάνη με τη σφαιρική. Έπειτα τοποθετείται το μπαλόνι με το άζωτο πάνω από τη χοάνη και αφήνουμε το φορμικό να πέφτει σταγδόν στην αμίνη. Η αντίδραση πραγματοποιείται αργά και με παγόλουτρο, γιατί η αντίδραση είναι εξώθερμη και είναι επιθυμητό η θερμοκρασία να ελέγχεται έτσι ώστε να μην πραγματοποιηθούν παράπλευρες αντιδράσεις. Το άζωτο εφαρμόζεται κατά την αντίδραση για την εξασφάλιση αδρανούς ατμόσφαιρας, γιατί παρουσία οξυγόνου υπάρχει ο κίνδυνος οξειδωσης. Αφού τελειώσει η αντίδραση, το ιοντικό ξηραίνεται σε θερμοκρασία 60°C υπό κενό για συνολικό διάστημα 10 ωρών.

Στην εικόνα 2.3 φαίνεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του ιοντικού υγρού



Εικόνα 2.3: Διάταξη για σύνθεση ιοντικού υγρού

2.4.2 Όργανα και αντιδραστήρια για εκχυλιστική απόσταξη πιλοτικής κλίμακας

Αποστακτική στήλη: Τα μέρη και η λειτουργία της αποστακτικής στήλης είναι ίδια με την περίπτωση των πειραμάτων απόσταξης χωρίς συνδιαλύτη. Η διαφορά σε αυτή την περίπτωση είναι ότι έχει προστεθεί ένας δεύτερος δίσκος τροφοδοσίας στην κορυφή της στήλης.

Στα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης πιλοτικής κλίμακας, χρησιμοποιήθηκαν τα εργαστηριακά σκεύη και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν και στην περίπτωση απλής ατμοσφαιρικής απόσταξης. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν και τα ακόλουθα:

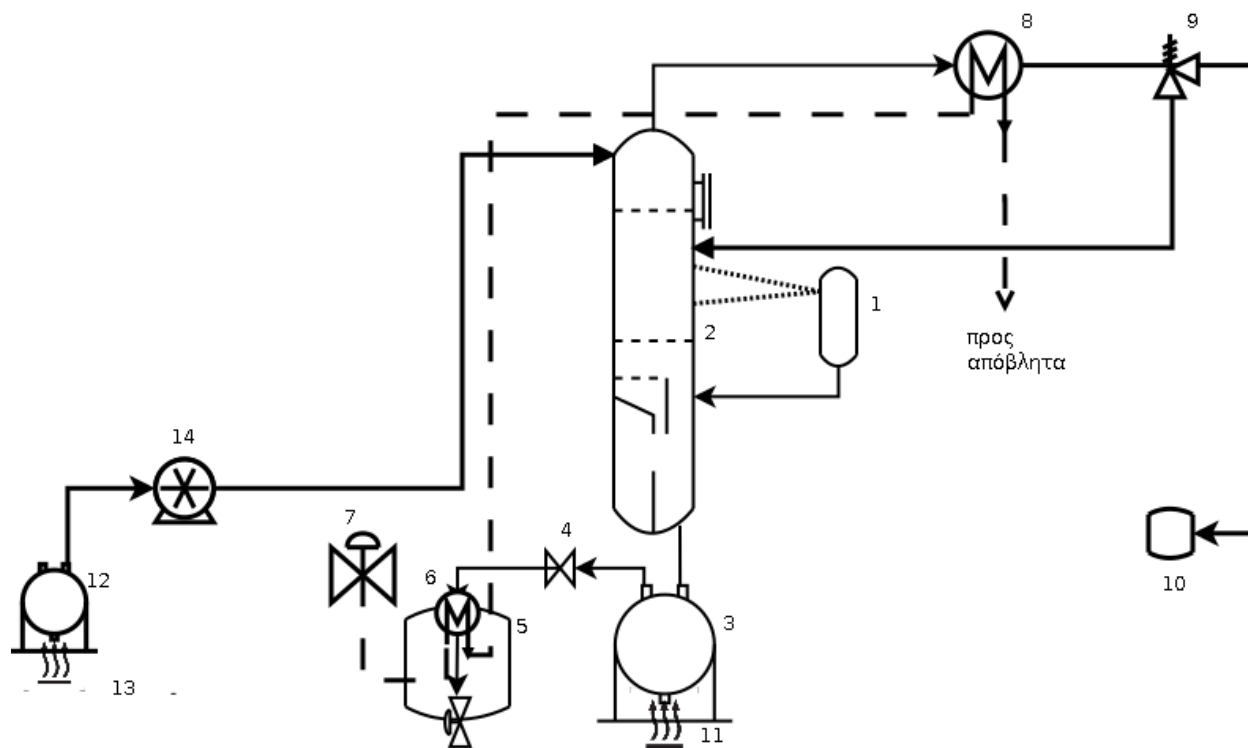
Σφαιρική 1L : Χρησιμεύει για την αποθήκευση του ιοντικού.

Περισταλτική αντλία: Χρησιμοποιείται για εισαγωγή του ιοντικού στην στήλη, δια μέσου ενός πλαστικού σωλήνα. Ο δίσκος τροφοδοσίας για το συνδιαλύτη είναι πολύ ψηλά στη στήλη για να τοποθετηθεί φιάλη τροφοδοσίας πιο ψηλά από αυτό το δίσκο.

Εστία θέρμανσης με υποδοχέα για σφαιρική : Χρησιμοποιείται για ελαφριά θέρμανση του ιοντικού υγρού μέχρι τους 60°C. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται το ιξώδες του ιοντικού υγρού και διευκολύνεται η άντληση.

2.4.3 Πειραματική διάταξη

Στην εικόνα 2.4 απεικονίζεται το διάγραμμα της πειραματικής διάταξης για τα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης σε στήλη πιλοτικής κλίμακας που πραγματοποιήθηκαν:



Εικόνα 2.4: Διάγραμμα πειραματικής διάταξης για τα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης σε στήλη πιλοτικής κλίμακας

Υπόμνημα

1. Φιάλη τροφοδοσίας
2. Αποστακτική στήλη
3. Δοχείο πυθμένα
4. Σφικτήρας για έλεγχο ροής υπολείμματος από τον πυθμένα προς δοχείο συλλογής
5. Δοχείο συλλογής υπολείμματος με ρυθμιζόμενη βάνα
6. Ψυκτήρας δοχείο συλλογής του πυθμένα
7. Ελεγχόμενη βάνα για τροφοδοσία ψυκτικού (νερό παροχής)
8. Συμπυκνωτήρας κορυφής
9. Χοάνη που στέλνει το προϊόν κορυφής στο δοχείο συλλογής ή πίσω στη στήλη με χρόνους που ρυθμίζονται από τον χρήστη.
10. Δοχείο συλλογής αποστάγματος
11. Μανδύας θερμότητας για θέρμανση του πυθμένα της στήλης
12. Σφαιρική φιάλη με το ιοντικό τροφοδοσίας

13. Εστία θέρμανσης με υποδοχή για σφαιρική φιάλη
14. Περισταλτική αντλία

2.4.4 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά γεμίζεται η φιάλη τροφοδοσίας και η φιάλη του πυθμένα μέχρι τη μέση με το διάλυμα τροφοδοσίας. Ξεκινά η παροχή νερού και όταν το νερό καλύψει την κορυφή και τον πυθμένα της στήλης, ξεκινάμε τη θέρμανση από τον μανδύα. Η στήλη αφήνεται σε λειτουργία ολικής αναρροής με θέρμανση στη μέγιστη ισχύ μέχρι να πληρωθούν όλοι οι δίσκοι και η θερμοκρασία κορυφής να πλησιάσει τη θερμοκρασία του ατμοσφαιρικού αζεότροπου (77.2°C). Μέχρι το πέρας αυτής της ώρας μετριέται η ροή τροφοδοσίας χρησιμοποιώντας τον χρονόμετρο και τον όγκο που καταλύθηκε από ογκομετρική φιάλη για πλήρωση της φιάλης τροφοδοσίας (για τα πειράματά μας ρυθμίζεται η στρόφιγγα της φιάλης τροφοδοσίας με τρόπο τέτοιο ώστε να έχουμε ροή τροφοδοσίας κοντά στα 15ml/min). Στη συνέχεια εφαρμόζεται ο επιθυμητός λόγος αναρροής και ξεκινά η τροφοδοσία μίγματος αιθανόλης νερού στη στήλη. Η θέρμανση μειώνεται με τρόπο ώστε η θερμοκρασία κορυφής να παραμένει σταθερή κοντά στη θερμοκρασία του αζεοτρόπου. Για αποφυγή άσκοπης σπατάλης συνδιαλύτη, η στήλη αφήνεται να λειτουργήσει σε αυτές τις συνθήκες για μία ώρα έτσι ώστε να επιτευχθεί μια σημαντική καθαρότητα στην κορυφή της στήλης πλησιάζοντας όσο γίνεται την καθαρότητα του αζεοτροπικού μίγματος (89% mol σε αιθανόλη) πριν την εισαγωγή του συνδιαλύτη. Πριν την έναρξη τροφοδοσίας του συνδιαλύτη λαμβάνεται δείγμα από το απόσταγμα και γίνεται μέτρηση της πυκνότητάς του. Αν η καθαρότητα είναι πολύ χαμηλότερη από την αναμενόμενη, η στήλη συνεχίζει να λειτουργεί χωρίς συνδιαλύτη και η πυκνότητα του αποστάγματος μετράται ανά διαστήματα 15 λεπτών μέχρι να επιτευχθεί σύσταση κοντά στην επιθυμητή. Αφού μετρηθεί ικανοποιητική καθαρότητα αποστάγματος κορυφής, ξεκινάει η εισαγωγή συνδιαλύτη στη στήλη. Στην περίπτωση μας, ο συνδιαλύτης εισέρχεται στη στήλη με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας αφού προθερμαθεί στους 60°C με τη βοήθεια θερμαινόμενης πλάκας, για μείωση του ιξώδους και διευκόλυνση της άντλησης. Αφού το ιοντικό φτάσει στη στήλη, η ισχύς της αντλίας ρυθμίζεται με τρόπο ώστε η ροή του συνδιαλύτη να ισούται με το 1/2 της ροής της τροφοδοσίας. Η στήλη αφήνεται να λειτουργήσει για μισή ώρα και στη συνέχεια ξεκινά δειγματοληψία ανά 10 λεπτά, μέχρι να μετρήσουμε ίδια ή παραπλήσια σύσταση, έτσι ώστε να μπορούμε να πούμε ότι η στήλη δουλεύει σε μόνιμες συνθήκες. Οι θερμοκρασίες κορυφής και πυθμένα καταγράφονται και διατηρούνται σταθερές με σκοπό την επίτευξη μόνιμων συνθηκών. Η φιάλη του πυθμένα αδειάζει ανά διαστήματα με σκοπό την αποφυγή συσσώρευσης η οποία μπορεί να διαταράξει την ομαλή θέρμανση και η φιάλη της τροφοδοσίας γεμίζει ανά 100 ml με σκοπό την επίτευξη σταθερής ροής, καθώς αν η στάθμη στη φιάλη τροφοδοσίας μειωθεί σημαντικά, θα υπάρξει μείωση στη ροή τροφοδοσίας στη στήλη.

2.4.5 Υπολογισμός σύστασης πυθμένα για πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης πιλοτικής κλίμακας.

Για την περίπτωση απόσταξης με ιοντικό, υπάρχει τριαδικό μίγμα νερού – αιθανόλης – ιοντικού στον πυθμένα. Για εύρεση της σύστασής του, λαμβάνεται δείγμα από τον πυθμένα της στήλης το οποίο ζυγίζεται. Στη συνέχεια, το δείγμα αυτό ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία λουτρού 40°C και πίεση

70mmHg. Η πίεση ρυθμίζεται σταδιακά για να αποφευχθεί το φαινόμενο απότομης εξάτμισης και απορρόφησης ατμών από την αντλία. Μετά το πέρας της εξάτμισης η κατά βάρος περιεκτικότητα σε ιοντικό υπολογίζεται από τη μάζα του υπολείμματος της εξάτμισης προς την αρχική μάζα δείγματος που υπήρχε πριν την έναρξη της εξάτμισης, καθώς σε αυτές τις συνθήκες αναμένεται να παραμείνει μόνο το ιοντικό ως υπόλειμμα εξάτμισης. Στη συνέχεια, μετριέται η πυκνότητα του συμπυκνώματος και υπολογίζεται η σύστασή του χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς που παρασκευάστηκε, καθώς αναμένουμε ότι το συμπύκνωμα που λαμβάνεται αποτελείται μόνο από νερό και αιθανόλη. Γνωρίζοντας ότι η μάζα του συμπυκνώματος είναι η διαφορά μάζας ανάμεσα στο αρχικό δείγμα και στο υπόλειμμα, είναι εφικτή η εύρεση σύστασης του τριαδικού μίγματος του πυθμένα.

2.5 Πίνακας αποτελεσμάτων από τα πειράματα πιλοτικής απόσταξης

λόγος αναρροής	καθαρότητα κορυφής (mol)	καθαρότητα πυθμένα (mol)
4	0.839	0.007
6	0.850	0.002
8	0.845	0.006
10	0.851	0.004

Πίνακας 2.3: Αποτελέσματα απόσταξης με τροφοδοσία μίγματος αιθανόλης νερού με περιεκτικότητα 8% σε αιθανόλη

πείραμα	καθαρότητα κορυφής σε αιθανόλη(mol)	καθαρότητα πυθμένα σε αιθανόλη
r=6	0.806	0.004
r=6 με πυκνή τροφοδοσία (90% κβ σε αιθανόλη)	0.849	0.729
r=6 με ιοντικό	0.901	ίχνη
r=6 με ιοντικό και πυκνή τροφοδοσία	0.947	0.289

Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα μετά την προσθήκη επιπλέον δίσκου τροφοδοσίας

Οι περιεκτικότητες σε αιθανόλη του πυθμένα της στήλης στα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης αφορούν το δυαδικό αιθανόλης νερού που προκύπτει με εξάτμιση, και όχι το τριαδικό μίγμα αιθανόλης-νερού-2HEAF.

Να σημειωθεί ότι για την περίπτωση απόσταξης για $r=6$ με ιοντικό και πυκνή τροφοδοσία σε αιθανόλη, το δείγμα του πυθμένα μετά την εξάτμιση είχε πυκνότητα πολύ κοντά στην πυκνότητα του καθαρού νερού, επομένως περιείχε ίχνη αιθανόλης. Ωστόσο είναι αδύνατο να προσδιοριστεί ποσοτικά η περιεκτικότητα σε αιθανόλη με βάση την εξίσωση [1] που προέκυψε από την καμπύλη αναφοράς. Επίσης η ογκομετρική ροή του 2HEAF στα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης ήταν η μισή της τροφοδοσίας

2.6 Σχολιασμός επί της πειραματικής διαδικασίας

2.6.1 Διαφορές από συνθήκες στηλών βιομηχανίας

Τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας είναι χρήσιμα για εξαγωγή συμπερασμάτων, ωστόσο υπάρχουν κάποιες διαφορές ανάμεσα στις συνθήκες των πειραμάτων και στις συνθήκες μιας αποστακτικής στήλης που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Πριν την εξαγωγή συμπερασμάτων καλό είναι να επισημάνουμε αυτές τις διαφορές και να υπολογίσουμε κατά πόσο αυτές οι διαφορές επηρεάζουν τα αποτελέσματά μας.

Η πρώτη διαφορά που υπάρχει εξ ορισμού ανάμεσα σε ένα πείραμα πιλοτικής κλίμακας και σε μία ανάλογη διεργασία στη βιομηχανία είναι η δυναμικότητα. Ωστόσο, αυτή η διαφορά δε θεωρείται πως επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματά μας.

Η δεύτερη διαφορά έχει να κάνει με την εισαγωγή του μίγματος τροφοδοσίας στη στήλη. Σε μία βιομηχανία η παροχή τροφοδοσίας σε μία αποστακτική στήλη πραγματοποιείται με τη χρήση αντλίας, και έτσι επιτυγχάνεται μία σταθερή ροή. Στην περίπτωση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο, η ροή τροφοδοσίας γινόταν από τη φιάλη τροφοδοσίας δια βαρύτητας, και θεωρητικά όσο μειώνεται η στάθμη της φιάλης μειώνεται και η ροή τροφοδοσίας. Ωστόσο, επειδή η φιάλη τροφοδοσίας συμπληρωνόταν με νέο μίγμα ανά διαστήματα, θεωρούμε πως η επίδραση στη ροή είναι αμελητέα και η ροή τροφοδοσίας ήταν σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μας.

Ακόμη μία διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στην πιλοτική και βιομηχανική στήλη, είναι ο χρόνος λειτουργίας μέχρι την επίτευξη μόνιμων συνθηκών. Μία βιομηχανική στήλη αφήνεται να δουλέψει 8 ώρες για την επίτευξη μόνιμων συνθηκών, ενώ η πιλοτική στήλη στο εργαστήριο λειτουργούσε για διάστημα 2-3 ωρών μετά την πλήρωσή της πριν θεωρηθεί η επίτευξη μόνιμων συνθηκών, και η λειτουργία στήλης σε μόνιμες συνθήκες επικυρωνόταν κάνοντας ίδιες ή παραπλήσιες μετρήσεις σε διαδοχικά δείγματα από το απόσταγμα της στήλης.

Ίσως η πιο σημαντική διαφορά ανάμεσα στη λειτουργία της πιλοτικής στήλης του εργαστηρίου και τη λειτουργία μίας στήλης σε μία βιομηχανία, είναι ο τρόπος απομάκρυνσης υπολείμματος από τον πυθμένα. Σε μία βιομηχανική όταν επιτευχθούν μόνιμες συνθήκες, υπάρχει συνεχής ροή από τον πυθμένα της στήλης και το άθροισμα ροής (μολ ή μάζας) στην κορυφή και στον πυθμένα της στήλης δίνει πάντα τη ροή στην τροφοδοσία. Στην περίπτωση της πιλοτικής στήλης στο εργαστήριο, το υπόλειμμα απομακρύνεται από τον πυθμένα με ασυνεχή τρόπο, καθώς αδειάζει από ενέργεια του πειραματιστή και όχι αυτόματα. Η ροή από τον πυθμένα της στήλης προς τα έξω πραγματοποιείται λόγω της διαφοράς

πίεσης που υπάρχει ανάμεσα στη φιάλη του πυθμένα και την ατμόσφαιρα, και είναι ανεξάρτητη της τροφοδοσίας. Επειδή υπάρχει αυτός ο ασυνεχής τρόπος ροής υπολείμματος από τον πυθμένα της στήλης, τυπικά δεν μπορούμε να μιλάμε για λειτουργία σε μόνιμες συνθήκες, αλλά επειδή εξασφαλίζουμε σταθερές μετρήσεις στο προϊόν κορυφής της στήλης, θεωρούμε πως τα αποτελέσματά μας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εξαγωγή συμπερασμάτων.

Όσο αφορά το μίγμα τροφοδοσίας, σε μία βιομηχανική διεργασία χρησιμοποιείται το προϊόν ζύμωσης του γλυκού σόργου, αφού απομακρυνθούν τα στερεά από αυτό. Το μίγμα αυτό αναμένεται να έχει κάποια ποσότητα οξικού οξέος (τυπικά 1-8 g/L) αναγωγικές ομάδες (20-33% κ.β) και κάποια ποσότητα αιωρούμενων στερεών, τα οποία δεν υπάρχουν στην τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων στο εργαστήριο. Η μόνη αισθητή επίπτωση που αναμένεται να είχε η ύπαρξη των συστατικών αυτών στην τροφοδοσία, είναι η ελαφρώς μεγαλύτερη θερμοκρασία στον πυθμένα της στήλης, επομένως η απουσία αυτών των συστατικών από την τροφοδοσία δεν επηρεάζει τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

2.6.2 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα

Η προσθήκη δεύτερου δίσκου τροφοδοσίας για κάποιο λόγο προκάλεσε μικρή μείωση στην απόδοση της στήλης. Μετά την προσθήκη του δίσκου πραγματοποιήθηκε πείραμα με λόγω αναρροής $r=6$ το οποίο έδωσε μικρότερη καθαρότητα κορυφής από το αντίστοιχο πείραμα πριν την προσθήκη του επιπλέον δίσκου τροφοδοσίας.

Και τα δύο πειράματα με ιοντικό κατάφεραν να ξεπεράσουν το αζεότροπο. Μάλιστα, στην περίπτωση που το ιοντικό χρησιμοποιήθηκε μαζί με τροφοδοσία υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη, λήφθηκε καθαρότητα κορυφής ίση με 94.7%mol (0.979 κβ). Οι διεργασίες παραγωγής άνυδρης αιθανόλης που χρησιμοποιούνται σήμερα δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα όσο αφορά την καθαρότητα αιθανόλης, οι περισσότερες όμως δίνουν καθαρότητα ίση ή μεγαλύτερη του 99.5% κβ. Αν και η καθαρότητα αιθανόλης που λάβαμε δεν ξεπερνά την τιμή αυτή, είναι αρκετά κοντά. Ίσως με λίγο καλύτερες συνθήκες διεργασίας (μεγαλύτερος λόγος αναρροής, μεγαλύτερος λόγος ιοντικού/ τροφοδοσίας) να υπάρξουν αποτελέσματα που να ανταγωνίζονται τις καθαρότητες που προκύπτουν από τις πιο διαδεδομένες διεργασίες παραγωγής άνυδρης αιθανόλης.

Για εύρεση σύστασης του πυθμένα για πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης, πραγματοποιείται μόνο μία μέτρηση με τον τρόπο που περιγράφεται στην αντίστοιχη υποενότητα. Ο λόγος είναι ότι η διαδικασία της εξάτμισης είναι χρονοβόρα και δεν μπορεί να γίνει λήψη πολλών μετρήσεων. Ωστόσο αυτό δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, καθώς τα περισσότερα συμπεράσματα από τα πειράματά μας προκύπτουν από τις μετρήσεις στο προϊόν κορυφής της στήλης.

Σε περίπτωση τροφοδοσίας υψηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη παρατηρείται σημαντική ποσότητα αιθανόλης στον πυθμένα, τόσο με ιοντικό όσο και χωρίς. Για εύρεση των τιμών αυτών χρησιμοποιήθηκε εξίσωση τάσης που περιλαμβάνει ολόκληρη την καμπύλη αναφοράς, καθώς η τιμή της πυκνότητας δεν εμπίπτει στην περιοχή χαμηλής περιεκτικότητας σε αιθανόλη στην οποία εστίασαμε για τον πυθμένα.

Βιβλιογραφία

1. *Hydrophobic hydration and the anomalous partial molar volumes in ethanol-water mixtures.* **Ming-Liang Tan¹, Benjamin T. Miller, Jerez Te, Joseph R. Cendagorta, Bernard R. Brooks, and Toshiko Ichiye,** 2015, The Journal of Chemical Physics , Vol. 142.
2. *Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K.* **Ibrahim Sadek Khattab, Farzana Bandarkar, Mohammad Amin Abolghassemi Fakhree & Abolghasem Jouyban.** 2012, Korean J. Chem. Eng, Vol. 29, pp. 812–817.
3. <http://www.ddbst.com/ddb.html>. *Dortmund data bank* . [Online]
4. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> . [Online]

3 Υπολογιστικό μέρος

3.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για προσομοίωση της στήλης στο λογισμικό aspen plus, με σκοπό την αναπαραγωγή πρωτογενών μετρήσεων που προέκυψαν κατά τα πειράματα πιλοτικής απόσταξης που περιγράφονται στην προηγούμενη ενότητα. Στόχος είναι η αναπαράσταση της πιλοτικής στήλης του εργαστηρίου στο λογισμικό aspen plus, ο έλεγχος υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για το δυαδικό αιθανόλης νερού από το λογισμικό, και ο ορισμός του 2HEAF στο περιβάλλον εργασίας, καθώς δεδομένα για ιοντικά υγρά είναι περιορισμένα στις βάσεις δεδομένων του aspen.

3.2 Επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου

3.2.1 Η μέθοδος Uniquac

Στην προσομοίωσή γίνεται χρήση του μοντέλου Uniquac. Αυτό το μοντέλο θεωρείται κατάλληλο για υπολογισμό ιδιοτήτων του μίγματος αιθανόλης-νερού, καθώς μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια δεδομένα ισορροπίας και υγρού-ατμού για μη ιδανικά μίγματα. Παράμετροι Uniquac για το ιοντικό 2HEAF που χρησιμοποιείται για αυτή τη μελέτη δεν υπάρχουν διαθέσιμα στο aspen, ωστόσο οι παράμετροι Uniquac για καθαρό 2HEAF αλλά και οι δυαδικοί παράμετροι αλληλεπίδρασης του ιοντικού με την αιθανόλη και το νερό έχουν μελετηθεί από ερευνητές στο εργαστήριο εφαρμοσμένης θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς (5).

Η εξίσωση Uniquac αναπτύχθηκε από τους Abrams και Prausnitz σαν συνδυασμός της quasi-chemical θεωρίας του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων. Το πλήρες όνομα της εξίσωσης που προέκυψε από το συνδυασμό αυτό είναι UNiversal QUAsi-Chemical για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Για ένα πολυσυστατικό μίγμα λοιπόν, ο συντελεστής ενεργότητας για ένα συστατικό i θα δίνεται από τη σχέση:

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

Ο όρος $\ln \gamma_i^C$ ονομάζεται συνδυαστικό μέρος και είναι ένας εντροπικός όρος που εκφράζει την απόκλιση του διαλύματος από την ιδανικότητα λόγω της διαφοράς ανάμεσα στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος.

Ο όρος $\ln \gamma_i^R$ λέγεται υπολειμματικό μέρος και εκφράζει τις διαφορές ανάμεσα στις ενέργειες αλληλεπίδρασης των μορίων, και ευθύνεται για την ενθαλπία του μίγματος (6) (7).

Οι δύο όροι αυτοί μπορούν να υπολογιστούν από τις ακόλουθες σχέσεις:

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

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

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

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

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{\Delta U_{ij}}{RT} \right)$$

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

Όπου:

Θ : το κλάσμα επιφάνειας

Φ : το κλάσμα όγκου

ΔU_{ij} : η ενέργεια ανάμιξης του συστατικού i στο j , και δεν είναι κατά ανάγκη συμμετρικός όρος ($\Delta U_{ij} \neq \Delta U_{ji}$)

z : ο αριθμός σύναξης, ίσος με 10

q : παράμετρος επιφάνειας

r : παράμετρος όγκου

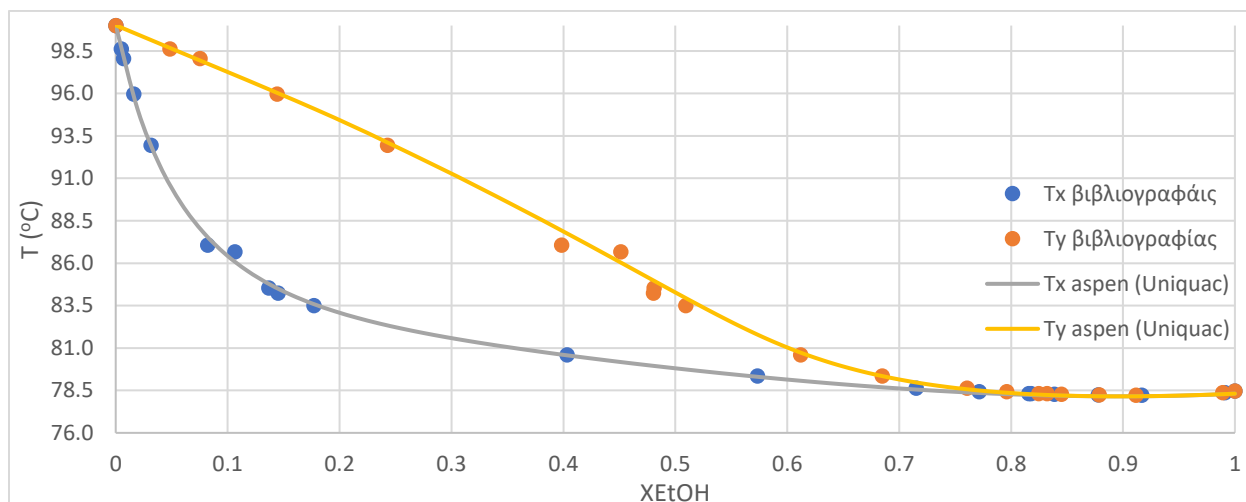
Για υπολογισμό του όρου τ_{ij} το aspen ην ακόλουθη πιο αναλυτική σχέση, η οποία αναπαράγει με μεγαλύτερη ακρίβεια πειραματικές μετρήσεις αλλά απαιτεί γνώση περισσότερων μεταβλητών:

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2} \right)$$

Όπου T η θερμοκρασία σε K και a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} δυαδικές μη συμμετρικές παράμετροι για συστατικά i και j .

3.2.2 Έλεγχος μοντέλου

Για να επαληθευτεί ότι το μοντέλο Uniquac του aspen είναι κατάλληλο για αυτή την προσομοίωση, πρέπει να εξεταστεί αρχικά το κατά πόσο τα δεδομένα ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού για μίγμα αιθανόλης-νερού που υπολογίζει συμφωνούν με πρωτογενής μετρήσεις βιβλιογραφίας. Τα δεδομένα ισορροπίας υγρού ατμού που υπολογίζει το aspen συγκρίνονται με μετρήσεις της βιβλιογραφίας (8) στο διάγραμμα 3.1:



Διάγραμμα 3.1: Σύγκριση δεδομένων ισορροπίας φάσεων για δυαδικό διάλυμα αιθανόλης-νερού ανάμεσα στις τιμές που υπολογίζονται από το aspen και πρωτογενής μετρήσεις από βιβλιογραφία. Στο διάγραμμα φαίνεται η γραμμομοριακή περιεκτικότητα αιθανόλης (X_{EtOH}) της υγρής και της αέριας φάσης για κάθε θερμοκρασία. Τα δεδομένα που δίνονται από το aspen και τη βιβλιογραφία αντιπροσωπεύουν ισορροπίες φάσεων σε ατμοσφαιρική πίεση .

Ιδιαίτερα μας ενδιαφέρει η θερμοκρασία και η σύσταση του αζεότροπου, καθώς η ύπαρξη αζεότροπου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την καθαρότητα του προϊόντος μιας διεργασίας απόσταξης τέτοιου μίγματος. Οι τιμές που υπολογίζει το aspen συγκρίνονται και πάλι με βιβλιογραφικά δεδομένα (9) με σκοπό την επαλήθευση της εγκυρότητας τους στον πίνακα 3.1:

	T(°C)	X _{etoh}
Aspen	78.16	0.8999
βιβλιογραφία	78.2	0.8947

Πίνακας 3.1: Σύγκριση θερμοκρασίας και σύστασης του αζεοτροπικού σημείου μίγματος αιθανόλης-νερού ανάμεσα στις τιμές του aspen και της βιβλιογραφίας.

Παρατηρούμε ότι το aspen υπολογίζει με ακρίβεια τα δεδομένα ισορροπίας φάσεων για το δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού και επίσης προβλέπει με ακρίβεια τη θερμοκρασία και σύσταση του αζεοτροπικού μίγματος.

Έπειτα, εξετάζονται οι παράμετροι U_{ij} που χρησιμοποιούνται από το aspen για δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού.

Το aspen χρησιμοποιεί προκαθορισμένες τιμές παραμέτρων U_{ij} για το δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού, τις οποίες χρησιμοποίησε για την κατασκευή του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων στο διάγραμμα 3.1. Αν και το διάγραμμα συμφωνεί με τις πειραματικές μετρήσεις από τη βιβλιογραφία, οι παράμετροι U_{ij} του aspen συγκρίνονται με βιβλιογραφικές τιμές (10) με σκοπό την επαλήθευσή τους.

Η σύγκριση αυτή φαίνεται στους πίνακες 3.2 και 3.3

	aspen (U_{ij})	βιβλιογραφικές τιμές
a_{12}	2.0046	2.01
a_{21}	-2.4936	-2.49
b_{12}	-728.9705	-729
b_{21}	756.9477	757

Πίνακας 3.2: Σύγκριση δυαδικών παραμέτρων U_{ij} για μίγμα αιθανόλης-νερού με αντίστοιχες τιμές βιβλιογραφίας. Ο δείκτης 1 αναφέρεται στην αιθανόλη και ο δείκτης 2 στο νερό

	aspen (U_{ij})	βιβλιογραφικές τιμές
$\Gamma_{ethanol}$	2.10547	2.10547
Γ_{water}	0.9200	0.9200
$Q_{ethanol}$	1.9720	1.9720
Q_{water}	1.4	1.4

Πίνακας 3.3: Σύγκριση τιμών παραμέτρων U_{ij} καθαρών συστατικών για αιθανόλη και νερό του aspen με αντίστοιχες τιμές βιβλιογραφίας

Να επισημανθεί ότι οι δυαδικοί παράμετροι c , d , e που χρησιμοποιεί το aspen έχουν τιμή 0.

Παρατηρούμε ότι υπάρχει συμφωνία ανάμεσα στις τιμές της βιβλιογραφίας και του aspen επομένως δε χρειάζεται να γίνει κάποια επέμβαση στις τιμές αυτές για τους σκοπούς αυτής της μελέτης.

3.3 Θερμοδυναμικές ιδιότητες δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού

Για τους σκοπούς αυτής της προσομοίωσης πρέπει να ελεγχθεί κατά πόσο το Aspen μπορεί να υπολογίσει θερμοδυναμικές ιδιότητες για ένα δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού. Για πιστοποίηση της ακρίβειας του aspen, οι τιμές που υπολογίζει συγκρίνονται με πρωτογενής μετρήσεις από τη βιβλιογραφία.

3.3.1 Ιξώδες υγρής φάσης

Στον πίνακα 3.4 φαίνονται οι τιμές του ιξώδους για μίγμα αιθανόλης νερού από πρωτογενής μετρήσεις της βιβλιογραφίας (11):

xetoh	μ (cP)
1	1.187
0.9499	1.277
0.9014	1.371
0.8039	1.549
0.7039	1.735
0.6009	1.975
0.5029	2.225
0.4011	2.479
0.3009	2.705
0.1999	2.705
0.1004	2.223
0.0501	1.63
0	1.002

Πίνακας 3.4: Τιμές ιξώδους δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού από πρωτογενής μετρήσεις τη για διάφορες συστάσεις σε θερμοκρασία $T=293.15K$

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το μοντέλο Uniquas, το aspen χρησιμοποιεί την εξίσωση Andrade για τον υπολογισμό του ιξώδους σε πολυσυστατικά μίγματα. Αυτή η εξίσωση ορίζεται πιο κάτω:

$$\ln(n^l_{mix}) = \sum f_i \ln(n^*_i) \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n (k_{ij} f_i f_j + m_{ij} f_i^2 f_j^2)$$

$$k_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$$

$$m_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T}$$

Όπου:

n^l το ιξώδες του υγρού μίγματος

k_{ij}, m_{ij} παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών i και j

a, b, c, d παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών οι οποίοι είναι συμμετρικοί ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$)

f = γραμμομοριακή σύσταση

Ωστόσο το aspen δεν έχει προεπιλεγμένες τιμές για τις παραμέτρους a, b, c και d (προεπιλεγμένη τιμή 0).

Για την εύρεση των τιμών αυτών, πραγματοποιείται παλινδρόμηση στις γνωστές τιμές του ιξώδους από τη βιβλιογραφία. Κάνοντας παλινδρόμηση στα δεδομένα της βιβλιογραφίας μέσω του aspen προκύπτουν οι εξής παράμετροι για τις παραμέτρους Andrade για δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού:

$$a_{12} = a_{21} = -16.95$$

$$b_{12} = b_{21} = 6134.98$$

$$c_{12} = c_{21} = 326.140$$

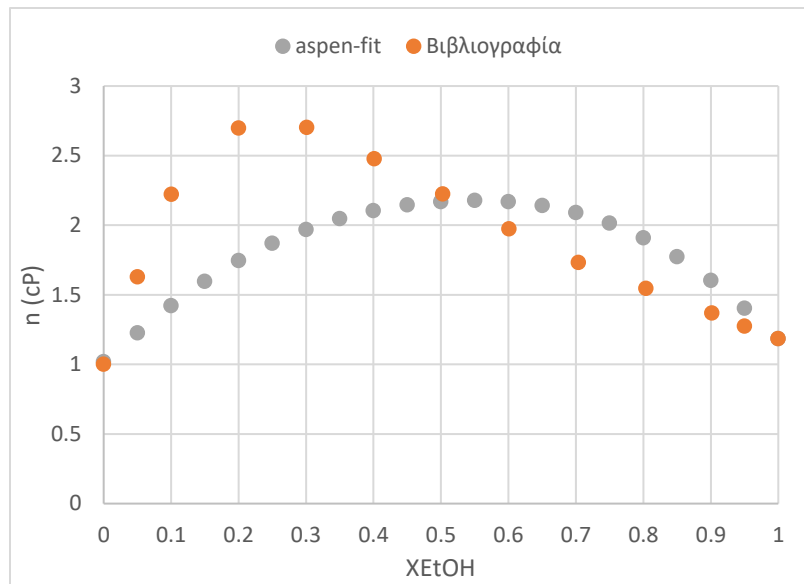
$$d_{12} = d_{21} = -97087.45$$

Οι νέες τιμές που υπολογίζονται από το aspen για το ιξώδες του δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους αυτές απεικονίζονται στην πίνακα 3.5:

x_{et}	μ (mPa s)
0	1.02141
0.05	1.22907
0.1	1.42381
0.15	1.59815
0.2	1.748
0.25	1.87223
0.3	1.97189
0.35	2.04921
0.4	2.1068
0.45	2.14693
0.5	2.17099
0.55	2.17928
0.6	2.17078
0.65	2.14326
0.7	2.09347
0.75	2.01762
0.8	1.91213
0.85	1.77456
0.9	1.60479
0.95	1.40618
1	1.1862

Πίνακας 3.5: Τιμές ιξώδους δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού που υπολογίζονται από το aspen για διάφορες συστάσεις σε θερμοκρασία $T=293.15K$ χρησιμοποιώντας τις σταθερές Andrade που προέκυψαν από παλινδρόμηση σε βιβλιογραφικά δεδομένα

Οι νέες τιμές που υπολογίστηκαν από το aspen συγκρίνονται με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας στο διάγραμμα 3.2:



Διάγραμμα 3.2: Σύγκριση ιξώδους υγρής φάσης για δυαδικό μίγμα αιθανόλης-νερού ανάμεσα στο aspen με το μοντέλο *Uniquas* και τη βιβλιογραφία για θερμοκρασία $T= 293.15K$ με τους συντελεστές *Andrade* που προκύπτουν από παλινδρόμηση στα βιβλιογραφικά δεδομένα

Το aspen παρουσιάζει κάποια απόκλιση από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, ωστόσο δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια αναπαράστασης του ιξώδους για τους σκοπούς αυτής της μελέτης.

3.3.2 Θερμοχωρητικότητα υγρής φάσης

Η θερμοχωρητικότητα του μίγματος είναι επίσης μια ιδιότητα που μας ενδιαφέρει αφού καθορίζει τις θερμικές απαιτήσεις της στήλης που αποτελούν και το κύριο λειτουργικό κόστος σε αυτή τη διεργασία. Για αυτό οι τιμές που υπολογίζονται από το aspen πρέπει να συμφωνούν με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Στους πίνακες 3.6 και 3.7 απεικονίζονται οι περίσσειες γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας για δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού που έχουν υπολογιστεί από πρωτογενής μετρήσεις της βιβλιογραφίας (29) και από το aspen αντίστοιχα για θερμοκρασία $T=298K$:

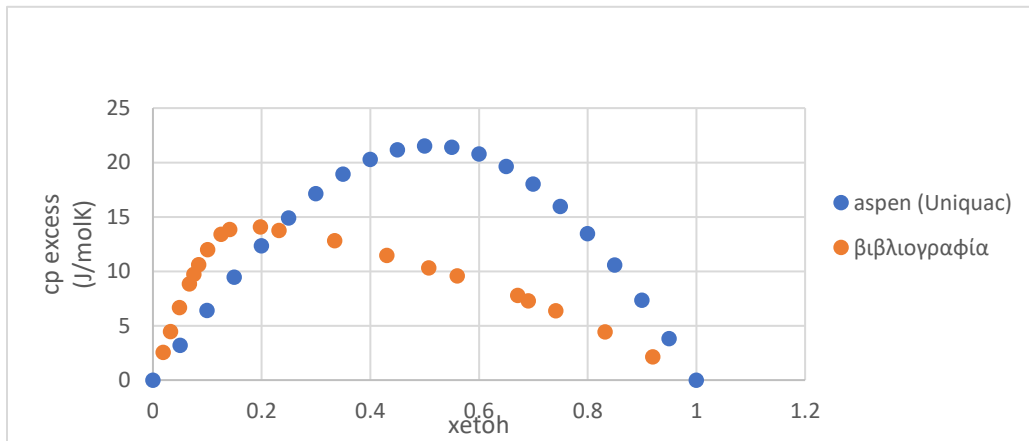
Βιβλιογραφία

xetoh	cp excess (J/molK)
0.9201	2.12
0.8324	4.42
0.7418	6.37
0.6912	7.29
0.6712	7.78
0.5602	9.58
0.5075	10.32
0.4305	11.45
0.3349	12.82
0.2323	13.75
0.1982	14.08
0.1414	13.83
0.1255	13.39
0.1011	11.99
0.0845	10.6
0.0757	9.73
0.0671	8.84
0.0494	6.67
0.0325	4.47
0.0189	2.56

Πίνακας 3.6: Βιβλιογραφικές τιμές περίσσειας γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας δυαδικού μίγματος αιθανόλης νερού θερμοκρασία $T=298K$

aspen	
x (mol)	cp excess (J/molK)
0	0
0.05	3.19
0.1	6.39
0.15	9.47
0.2	12.33
0.25	14.91
0.3	17.12
0.35	18.92
0.4	20.28
0.45	21.15
0.5	21.53
0.55	21.40
0.6	20.77
0.65	19.64
0.7	18.03
0.75	15.96
0.8	13.47
0.85	10.58
0.9	7.34
0.95	3.80

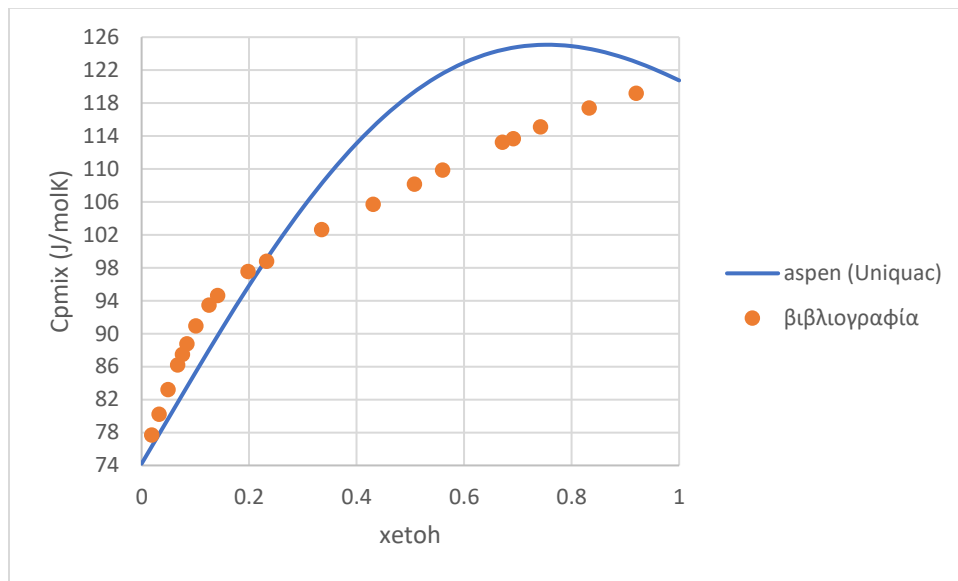
Πίνακας 3.7: Περίσσεια γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας που υπολογίζεται από το aspen για δυαδικό μίγμα αιθανόλης-νερού



Διάγραμμα 3.3: Σύγκριση περίσσειας γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας του δυαδικού ανάμεσα στο aspen και τη βιβλιογραφία

Οι αποκλίσεις είναι σημαντικές, ωστόσο το μέγεθος που μας ενδιαφέρει και που χρησιμοποιείται για υπολογισμούς είναι η ολική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του μίγματος.

Στο διάγραμμα 3.4 απεικονίζεται η ολική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του δυαδικού μίγματος αιθανόλης-νερού, το οποίο υπολογίζεται από την περίσσεια γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα μίγματος και τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα των καθαρών συστατικών που το αποτελούν.



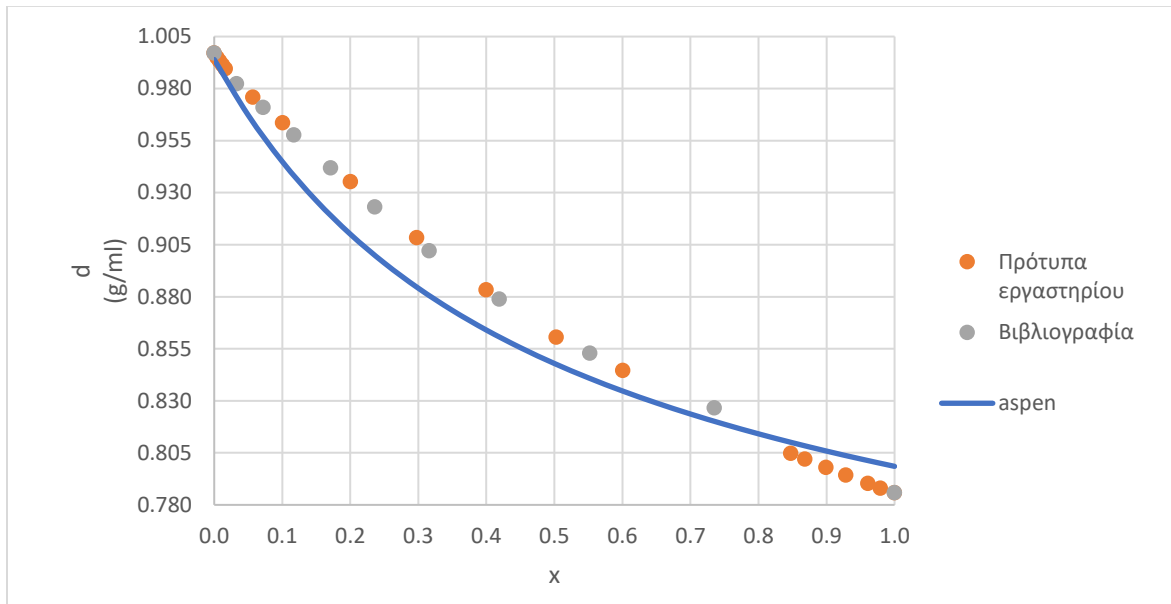
Διάγραμμα 3.4: Σύγκριση ολικής γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας του δυαδικού ανάμεσα στο aspen και τη βιβλιογραφία

Παρατηρούμε ότι υπάρχει απόκλιση, ωστόσο για σκοπούς προσομοίωσης αυτή η ακρίβεια αυτή θεωρείται ικανοποιητική.

3.3.3 Πυκνότητα μίγματος

Η πυκνότητα του δυαδικού μίγματος είναι ακόμη μια ιδιότητα που πρέπει να είναι γνωστή σε μία βιομηχανία καθώς είναι χρησιμοποιείται στη διαστασιολόγηση μιας διεργασίας.

Στο διάγραμμα 3.5 φαίνονται οι πυκνότητες που υπολογίζονται από το aspen, οι πυκνότητες που μετρήθηκαν από τη βιβλιογραφία, και οι πυκνότητες προτύπων μιγμάτων που μετρήθηκαν στο εργαστήριο:



Διάγραμμα 3.5: Σύγκριση πυκνότητας για το δυαδικό μίγμα αιθανόλης νερού μεταξύ βιβλιογραφίας, aspen, και προτύπων που παρασκευάστηκαν στο ΕΦΘΜ για θερμοκρασία $T=298K$

Η πυκνότητες που υπολογίζονται από το aspen παρουσιάζουν κάποια απόκλιση από τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας αλλά και από τα πρότυπα που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Ωστόσο η απόκλιση αυτή θεωρείται ικανοποιητική για προσεγγιστικούς υπολογισμούς στην προσομοίωση.

3.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες ιοντικού 2HEAF

3.4.1 Θερμοχωρητικότητα υγρής φάσης

Η εύρεση ιδιοτήτων για ιοντικά υγρά από βιβλιογραφικές τιμές είναι δύσκολη, καθώς το ενδιαφέρον για μελέτη αυτών των ενώσεων ξεκίνησε σχετικά πρόσφατα. Για εκτίμηση των ιδιοτήτων του καθαρού ιοντικού σε αυτή τη μελέτη, χρησιμοποιείται η μέθοδος Joback η οποία βασίζεται στη συνεισφορά

ομάδων (13), δηλαδή αυτή η μέθοδος μπορεί με άλλα λόγια να προβλέψει τις ιδιότητες ενός καθαρού συστατικού με βάση τη δομή του.

Αρχικά, πρέπει να βρεθούν οι ομάδες συνεισφοράς για το ιοντικό 2HEAF. Στο ιοντικό δεν υπάρχει μόριο αλλά συνυπάρχουν ιόντα, ωστόσο οι ιδιότητες του ιοντικού υπολογίζονται από τη συνεισφορά των ομάδων που αποτελούν τα ιόντα αυτά.

Στον πίνακα 3.8 απεικονίζονται τα πλήθη και τα είδη των ομάδων που συνεισφέρουν στις ιδιότητες του ιοντικού:

ομάδα	n
-CH ₂ -	2
-OH	1
-COO ⁻	1
>N-	1

Πίνακας 3.8: Ομάδες συνεισφοράς και αριθμός εμφάνισής τους για το ιοντικό 2HEAF

Το μέγεθος που μας ενδιαφέρει περισσότερο είναι η θερμοχωρητικότητα, καθώς αυτή καθορίζει και τις θερμικές απαιτήσεις της διεργασίας και κατ' επέκταση το λειτουργικό κόστος. Αρχικά υπολογίζονται οι σταθερές θερμοχωρητικότητας για την αέρια φάση. Η σταθερές για το 2HEAF θα υπολογίζονται από τους ακόλουθους τύπους:

$$a_{MEAF} = \sum (n_i a_i) - 37.93$$

$$b_{MEAF} = \sum (n_i b_i) + 0.21$$

$$c_{MEAF} = \sum (n_i c_i) - 3.1 \times 10^{-4}$$

$$d_{MEAF} = \sum (n_i d_i) + 2.06 \times 10^{-7}$$

όπου ο δείκτης *i* αναφέρεται σε όλες τις ομάδες συνεισφοράς και *a, b, c, d* οι σταθερές για υπολογισμό θερμοχωρητικότητας.

Στον πίνακα 3.9 απεικονίζονται οι τιμές συνεισφοράς κάθε ομάδας για των υπολογισμό της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας της αέριας φάσης, καθώς και οι σταθερές θερμοχωρητικότητας ιδανικού αερίου για 2HEAF που προκύπτουν από τους υπολογισμούς:

Group	A	B	C	D
-CH2-	-0.909	0.0950	-5.44×10^{-5}	1.19×10^{-8}
-OH	25.7	-0.0691	1.77×10^{-4}	-9.88×10^{-8}
-COO ⁻	24.5	0.0402	4.02×10^{-5}	-4.52×10^{-8}
>N-	-31.1	0.2270	-3.20×10^{-4}	1.46×10^{-7}
2HEAF	-20.648	0.5981	-6.03×10^{-4}	2.32×10^{-7}

Πίνακας 3.9 : Συνεισφορές ομάδων για τους συντελεστές

Έτσι η θερμοχωρητικότητα του ιοντικού για περίπτωση ιδανικού αερίου θα δίνεται από την σχέση:

$$Cp^o = -20.648 + 0.5981T - 6.03 \times 10^{-4} \times T^2 - 2.32 \times 10^{-7}T^3$$

Όπου

T η θερμοκρασία σε Kelvin

R η σταθερά ιδανικού αερίου

Cp^o η θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου σε J/(molK)

Γνωρίζοντας τη θερμοχωρητικότητα για το ιδανικό αέριο, υπολογίζεται η θερμοχωρητικότητα της υγρής φάσης χρησιμοποιώντας τη συσχέτιση Lydersen-Joback-Reid, αφού η υγρή φάση είναι αυτή που μας ενδιαφέρει για τους σκοπούς της προσομοίωσής μας:

$$\frac{Cp - Cp^o}{R} = 1.586 + \frac{0.49}{1 - Tr} + \omega \left[4.2775 + \frac{6.3(1 - Tr)^{\frac{1}{3}}}{Tr} + \frac{0.4355}{1 - Tr} \right]$$

Όπου ω ο παράγοντας ακεντρότητας και μπορεί να υπολογιστεί από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\omega = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\alpha = -\ln(Pc) - 5.92714 + \frac{6.09648}{\theta} + 1.28862 \ln(\theta) - 0.169347$$

$$\beta = 15.2518 - \frac{15.6875}{\theta} - 13.4721 \ln(\theta) + 0.43577 \theta^6$$

$$\theta = \frac{Tb}{Tc}$$

Επομένως πρέπει να υπολογιστούν οι κρίσιμες ιδιότητες και το κανονικό σημείο βρασμού του ιοντικού. Οι ιδιότητες αυτές υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$Tc = Tb \left[0.584 + 0.965 \times \sum (\Delta Tc) + \sum (\Delta Tc)^2 \right]^{-1}$$

$$Pc = Tb \left[0.113 + 0.0032 \times nA - \sum (\Delta Pc) \right]^{-2}$$

$$Tb = 198.2 + \sum (\Delta Tb)$$

όπου

nA ο αριθμός των ατόμων στο μόριο

ΔTc , ΔPc , ΔTb , οι συνεισφορές των ομάδων στην αντίστοιχη ιδιότητα.

Στον πίνακα 3.10 απεικονίζονται οι τιμές συνεισφοράς της κάθε ομάδας για τις ιδιότητες αυτές καθώς επίσης και οι τιμές που υπολογίζονται για το ιοντικό 2HEAF από τις πιο πάνω σχέσεις:

	Tc (K)	Pc (Bar)	Tb (K)
-CH2-	0.0189	0	22.88
-OH-	0.0741	0.0112	92.88
-COO ⁻	0.0481	0.0005	81.1
>N	0.0169	0.0074	11.74
2HEAF	593.96	47.50	429.68

Πίνακας 3.10: Τιμές συνεισφοράς ομάδων για Tc , Pc , Tb και τιμές που υπολογίζονται με βάση τη μέθοδο Joback για ιοντικό 2HEAF

Έχοντας εκτιμήσει τις κρίσιμες ιδιότητες και το κανονικό σημείο βρασμού του ιοντικού, υπολογίζονται οι θερμοχωρητικότητες υγρής φάσεως για διάφορες θερμοκρασίες με βάση τη θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου μέσω της συσχέτισης Lydersen-Joback-Reid. Το θερμοκρασιακό εύρος που μας ενδιαφέρει είναι από τη θερμοκρασία τροφοδοσίας μέχρι και τους 100°C που είναι και η θερμοκρασία που αναμένεται να έχει ο πυθμένας της στήλης στην προσομοίωσή μας. Στον πίνακα 3.11 απεικονίζονται οι θερμοχωρητικότητες ιδανικού αερίου και υγρής φάσης για ιοντικό 2HEAF για το εύρος θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει.

CpL	T (K)
278	242.82
283	242.77
288	242.77
293	242.82
298	242.90
303	243.03
308	243.19
313	243.39
318	243.62
323	243.89
328	244.18
333	244.51
338	244.86
343	245.24
348	245.65
353	246.09
358	246.55
363	247.04
368	247.56
373	248.10
378	248.67
383	249.26

Πίνακας 3.11: Θερμοχωρητικότητες υγρής φάσης για ιοντικό 2HEAF στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της στήλης στην προσομοίωση.

Ο πίνακας αυτός εισάγεται στο aspen για υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας του ιοντικού 2HEAF.

3.4.2 Ιξώδες υγρής φάσης

Το ιξώδες της υγρής φάσης είναι ακόμη μια ιδιότητα που είναι σημαντική για μία διεργασία. Το ιξώδες μπορεί επίσης να υπολογιστεί από τη μέθοδο Joback, ωστόσο οι τιμές του ιξώδους για το ιοντικό 2HEAF έχουν μετρηθεί από ερευνητές του ΕΦΘΜ και μπορούν να εισαχθούν απευθείας στο λογισμικό aspen

Στον πίνακα 3.12 απεικονίζονται οι τιμές του ιξώδους για το ιοντικό 2HEAF που έχουν μετρηθεί στο εργαστήριο ΕΦΘΜ (14):

T(K)	n (mPas)
293.15	268.87
298.15	198.11
303.15	149.53
308.15	115.44
313.15	91.00
318.15	72.85
323.15	58.64
328.15	47.62
333.15	39.46
338.15	32.98
343.15	27.59
348.15	23.60
353.15	20.31
358.15	17.57
363.15	15.15

Πίνακας 3.12: Τιμές ιξώδους για το ιοντικό 2HEAF μετρημένες στο εργαστήριο ΕΦΘΜ.

3.4.3 Πυκνότητα υγρής φάσης

Για την πυκνότητα του ιοντικού 2HEAF χρησιμοποιείται και πάλι η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων Joback, καθώς δεν υπάρχουν αρκετά διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Η πυκνότητα της υγρής φάσης για ένα καθαρό συστατικό μπορεί να υπολογιστεί για διάφορες θερμοκρασίες με βάση την εξίσωση Rackett:

$$\rho_L = \frac{Mw}{R \frac{T_c}{P_c} Z_c^{1+(1-\frac{T}{T_c})^{\frac{2}{7}}}}$$

όπου

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$$

Οι τιμές T_c και P_c έχουν ήδη υπολογιστεί για εκτίμηση της θερμοχωρητικότητας της υγρής φάσης.

Η κρίσιμη πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί με τη μέθοδο Joback από την ακόλουθη σχέση:

$$V_c = \sum v_i + 17.5$$

όπου V_c η κρίσιμη γραμμομοριακή πυκνότητα σε ml/mol και v_i η συνεισφορά της κάθε ομάδας

Στον πίνακα 3.13 απεικονίζονται οι τιμές συνεισφοράς της κάθε ομάδας καθώς και η τελική τιμή της κρίσιμης πυκνότητας που προκύπτει από αυτές:

-CH ₂ -	56
-OH-	28
-COO	82
>N	9
2HEAF	248.5

Πίνακας 3.13: Τιμές συνεισφοράς και τελική τιμή κρίσιμης πυκνότητας για το ιοντικό 2HEAF

Έχοντας εκτιμήσει τις τιμές όλων των κρίσιμων ιδιοτήτων για το ιοντικό 2HEAF, υπολογίζεται η τιμή της πυκνότητας για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας στον πίνακα 3.14:

T(K)	V(g/ml)
278	1.4231
283	1.4154
288	1.4077
293	1.3999
298	1.3920
303	1.3841
308	1.3761
313	1.3681
318	1.3601
323	1.3519
328	1.3438
333	1.3355
338	1.3272
343	1.3188
348	1.3104
353	1.3019
358	1.2933
363	1.2847
368	1.2760
373	1.2672
378	1.2583
383	1.2493

Πίνακας 3.14: Τιμές πυκνότητας του ιοντικού 2HEAF για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας

3.4.4 Σταθερές Antoine

Τα ιοντικά θεωρούνται μη πτητικές ενώσεις και δεν αναμένεται να υπάρξει αλλαγή φάσης του 2HEAF κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας εκχυλιστικής απόσταξης. Ωστόσο, απαιτούνται από το aspen για περιγραφή δεδομένων ισορροπίας φάσεων.

Για εύρεση σταθερών Antoine θα χρησιμοποιηθεί και πάλι μια μέθοδος που βασίζεται στη συνεισφορά ατόμων (11).

Η εξίσωση Antoine της οποίας οι σταθερές υπολογίζονται από τη μέθοδο αυτή είναι η ακόλουθη:

$$\log_{P^s} = A - \frac{B}{T + C}$$

όπου T σε °C, και P σε mmHg

και οι σταθερές A,B,C υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$A = A_o + \sum n_i A_i$$

$$B = B_o + \sum n_i B_i$$

$$C = C_o + \sum n_i C_i$$

όπου

n_i το πλήθος των ομάδων στο μόριο

A_i, B_i, C_i , οι συνεισφορές των ομάδων στην αντίστοιχη σταθερά

A_o, B_o, C_o , σταθερές παράμετροι που εξαρτώνται από το είδος του μορίου αλλά όχι από τον αριθμό και το είδος των ομάδων

Στον πίνακα 3.15 φαίνονται οι τιμές συνεισφορές της κάθε ομάδας και οι τιμές των ιδιοτήτων που προκύπτουν για 2HEAF:

	A	B	C
A ₀ ,B ₀ ,C ₀	6.300	1190.8	187.6
-CH ₂ -	0.016	43.3	-3.5
-OH-	0.555	165.7	0.4
-COO	0.146	212.8	-28
>N	-0.245	170.3	-54.2
2HEAF	6.788	1826.2	98.8

Πίνακας 3.15: Συνεισφορές ομάδων για σταθερές Antoine και τιμές που προκύπτουν για το ιοντικό 2HEAF

Οι τιμές αυτές που υπολογίστηκαν πρέπει να προσαρμοστούν για να ισχύουν στην μορφή της εξίσωσης Antoine που χρησιμοποιείται από το aspen. Η αναλυτική εξίσωση Antoine που χρησιμοποιείται από το Aspen είναι η ακόλουθη:

$$\ln P^S = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i}\ln T + C_{6i}T^{C_{7i}}$$

και μετά από κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία, οι σταθερές Antoine για 2HEAF εισάγονται στο Aspen όπως φαίνεται στον πίνακα 3.16:

C ₁ 2HEAF	C ₂ 2HEAF	C ₃ 2HEAF	C ₄ 2HEAF	C ₅ 2HEAF	C ₆ 2HEAF	C ₇ 2HEAF
15.62996	-4204.984	98.8	0	0	0	0

Πίνακας 3.16: Σταθερές για την ανοιγμένη εξίσωση Antoine για το ιοντικό 2HEAF (πίεση σε mmHg, θερμοκρασία σε °C).

3.5 Παράμετροι Uniquas για ιοντικό 2HEAF

Οι πληροφορίες για τιμές παραμέτρων Uniquas για ιοντικά είναι λίγες στη βιβλιογραφία, ωστόσο οι παράμετροι Uniquas έχουν μελετηθεί από ερευνητές στο εργαστήριο ΕΘΦΜ (5).

Στον πίνακα 3.15 απεικονίζονται οι παράμετροι Uniquas για ιοντικό 2HEAF καθαρού συστατικού, και στον πίνακα 3.16 οι δυαδικές παράμετροι ΔU_{ij}/R για δυαδικά μίγματα 2HEAF -νερού, και 2HEAF αιθανόλης:

q	r
3.8920	4.1149

Πίνακας 3.15: Παράμετροι επιφάνειας (q) και όγκου (r) για 2HEAF

i \ j	2HEAF	νερό	αιθανόλη
2HEAF	-	-112.53	-120.50
νερό	-179.95	-	216.27
αιθανόλη	200.12	-39.47	-

Πίνακας 3.16: Παράμετροι αλληλεπίδρασης $\Delta U_{ij}/R$ για μοντέλο *Uniquac* για τριαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό-2HEAF

3.6 Προσομοίωση πιλοτικής στήλης στο λογισμικό aspen plus

Η στήλη στο aspen πρέπει να έχει χαρακτηριστικά τέτοια ώστε να μπορεί να γίνει αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων από τα πειράματα της πιλοτικής απόσταξης με όση πιο πολλή ακρίβεια γίνεται.

Για τους σκοπούς αναπαράστασης της πιλοτικής στήλης του εργαστηρίου επιλέγεται το μοντέλο *radfrac* του aspen, γιατί δίνει στο χρήστη την ελευθερία να καθορίσει τα χαρακτηριστικά της στήλης σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με άλλα μοντέλα.

Η πιλοτική στήλη στο εργαστήριο εφαρμοσμένης θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς έχει 30 βαθμίδες (ο επιπλέον δίσκος τροφοδοσίας που προστέθηκε για τροφοδοσία του 2HEAF στη στήλη δεν βελτιώνει την απόδοση της διεργασίας και δε λαμβάνεται υπόψη). Ωστόσο στο aspen ο πυθμένας και η κορυφή της στήλης θεωρούνται ξεχωριστές βαθμίδες, επομένως η στήλη *radfrac* ορίζεται να έχει 32 βαθμίδες.

Τα χαρακτηριστικά της στήλης που δημιουργήθηκε στο περιβάλλον της προσομοίωσης απεικονίζονται στον πίνακα 3.17:

Αρ. βαθμίδων	32 (βαθμίδα 1 είναι ο συμπυκνωτήρας και 32 ο αναβραστήρας)
Απόδοση δίσκων	0.4 για βαθμίδες 22-31 (τμήμα εξάντλησης), 0.55 για βαθμίδες 2-21 (τμήμα εμπλουτισμού)
αναβραστήρας	ολικός (kettle)
συμπυκνωτήρας	ολικός με υπόψυκτο απόσταγμα και αναρροή
τροφοδοσία	1bar, 25°C, 8% κβ σε αιθανόλη και ογκομετρική ροή αυτή που μετρήθηκε σε κάθε πείραμα ως (standard volume)
Δίσκος τροφοδοσίας	22 (above stage)
Πίεση λειτουργίας	1atm

Πίνακας 3.17: Χαρακτηριστικά στήλης στο περιβάλλον της προσομοίωσης για αναπαραγωγή πειραματικών αποτελεσμάτων. Η παροχή ορισμένη ως *standard volume flow* αναφέρεται σε ροή που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 15.55°C και ατμοσφαιρική πίεση. Επίσης να επισημανθεί ότι η αρίθμηση βαθμίδων στο *aspen* ξεκινάει από την κορυφή, δηλαδή η βαθμίδα 1 είναι ο συμπυκνωτήρας και η βαθμίδα 32 ο αναβραστήρας της στήλης.

Ως λειτουργικές παράμετροι της στήλης ορίζονται ο λόγος αναρροής κάθε πειράματος και η αντίστοιχη ογκομετρική ροή απόσταγματος που μετρήθηκε σε κάθε πείραμα ως *standard volume*.

Στον πίνακα 3.18 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που δίνει η προσομοίωση της στήλης στο *aspen* με τα αποτελέσματα που μετρήθηκαν στα πειράματα απόσταξης χωρίς τη χρήση συνδιαλύτη στην πιλοτική στήλη του εργαστηρίου ΕΦΘΜ:

	χ_d aspen	χ_d πιλοτική	τροφοδοσία (ml/min)	απόσταγμα (ml/min)	απόκλιση καθαρότητας κορυφής
r=4	0.8382	0.8389	15	1.1	-0.0007
r=6	0.8477	0.8501	15	0.8	-0.0024
r=8	0.8528	0.8449	20	1.1	0.0079
r=10	0.8563	0.8513	15.5	1.1	0.0050

Πίνακας 3.18: Σύγκριση αποτελεσμάτων ανάμεσα στην πιλοτική στήλη του εργαστηρίου ΕΦΘΜ και της προσομοίωσης στο *aspen*. Οι ροές κορυφής και τροφοδοσίας που αναγράφονται είναι κοινές και για τις δύο περιπτώσεις.

Παρατηρούμε ότι η στήλη αναπαράγει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα, με εξαίρεση το πείραμα με λόγο αναρροής 8 όπου η απόκλιση είναι λίγο μεγαλύτερη συγκριτικά με τις αποκλίσεις για τους λόγους αναρροής. Ωστόσο σε γενικές γραμμές η αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων θεωρείται ικανοποιητική.

Έχοντας εξασφαλίσει μια καλή προσομοίωση της στήλης, εξετάζεται αν η προσομοίωση μπορεί να αναπαράξει και τα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης που πραγματοποιήθηκαν στο ΕΦΘΜ.

Στον πίνακα 3.19 συγκρίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκχυλιστικής απόσταξης που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που δίνει η προσομοίωση της στήλης στο aspen. Ο λόγος αναρροής είχε οριστεί στο 6 και για τις 2 περιπτώσεις, τόσο στο aspen όσο και στα πειράματα πιλοτικής κλίμακας.

	x_d aspen	x_d πιλοτικής στήλης
τροφοδοσία 0.08 κβ σε αιθανόλη	0.9983	0.908
τροφοδοσία 0.90 κβ σε αιθανόλη	0.9998	0.947

Πίνακας 3.19: Σύγκριση καθαρότητας κορυφής για εκχυλιστική απόσταξη ανάμεσα στην προσομοίωση του aspen και των πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο

Παρατηρούμε ότι τα πειράματα εκχυλιστικής απόσταξης της προσομοίωσης παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις από τα αποτελέσματα πειραμάτων εκχυλιστικής απόσταξης που πραγματοποιήθηκαν στην πιλοτική στήλη του εργαστηρίου ΕΦΘΜ. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μη σωστή λειτουργία του επιπλέον δίσκου τροφοδοσίας που προστέθηκε για την εισαγωγή του 2HEAF στη διεργασία. Ενδεχομένως να μην επιτυγχάνεται ικανοποιητική ισορροπία σε αυτό τον δίσκο

3.7 Προσομοίωση διεργασίας

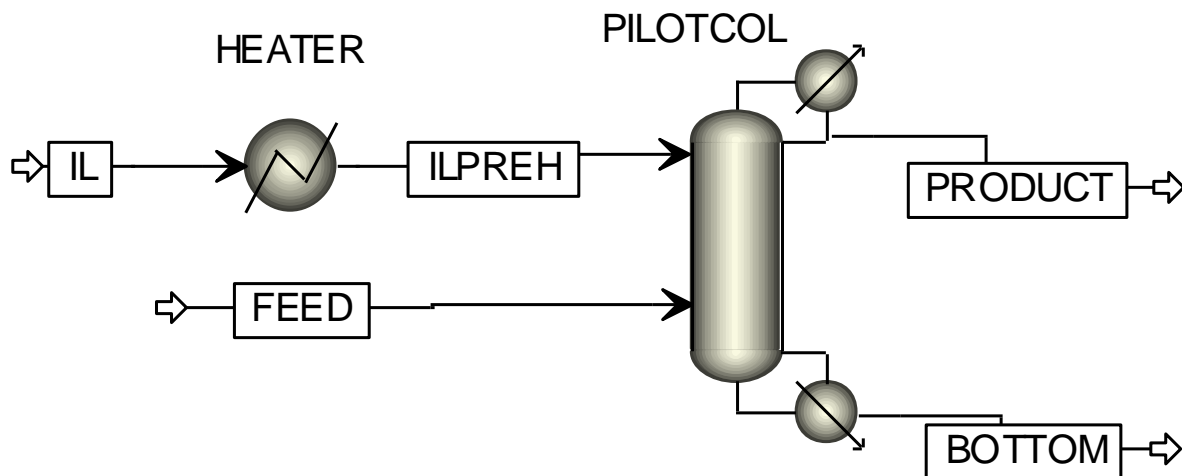
Έχοντας προσομοιώσει τη στήλη του εργαστηρίου, μπορούμε να δημιουργήσουμε μια διεργασία με σκοπό τη διερεύνηση διαφόρων παραγόντων σε αυτή, και την εύρεση βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας.

Η στήλη έχει τα χαρακτηριστικά που περιγράφονται στον πίνακα 3.18. Επιπλέον προστίθεται και το ιοντικό υγρό στον δίσκο αμέσως κάτω από τον συμπυκνωτήρα της στήλης, αφού προθερμαθεί μέχρι τους 60°C σε ένα θερμαντήρα που προσομοιάζει την εστία θερμότητας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα. Σε περίπτωση που δεν αναφέρεται κάτι διαφορετικό, οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στη διεργασία είναι αυτοί που αναγράφονται στον πίνακα 3.20:

Τροφοδοσία	15 g/min 8%κβ σε αιθανόλη, P=1atm, T=25°C
Λόγος ιοντικού/τροφοδοσίας	0.5 (κατά βάρος)
Λόγος αναρροής	6
Λόγος αποστάγματος/τροφοδοσίας	0.07(κατά βάρος)

Πίνακας 3.20: Χαρακτηριστικά πιλοτικής στήλης για προσομοίωση στο aspen plus.

Η διάταξη της διεργασίας στο aspen plus απεικονίζεται στην εικόνα 3.1:

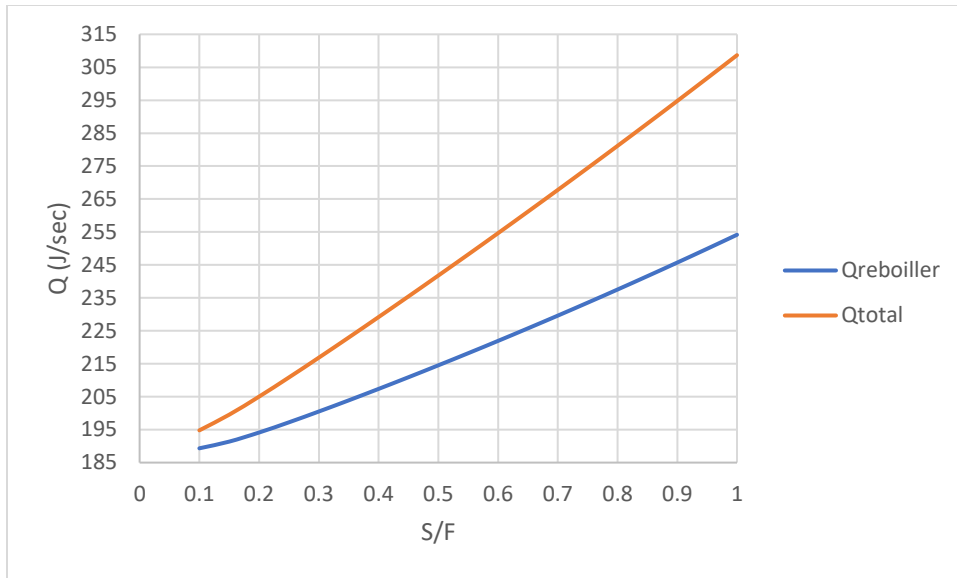


Εικόνα 3.1: Διάταξη προσομοίωσης πιλοτικής στήλης στο aspen plus

Επίδραση λόγου μαζικής ροής ιοντικού/τροφοδοσίας στη διεργασία

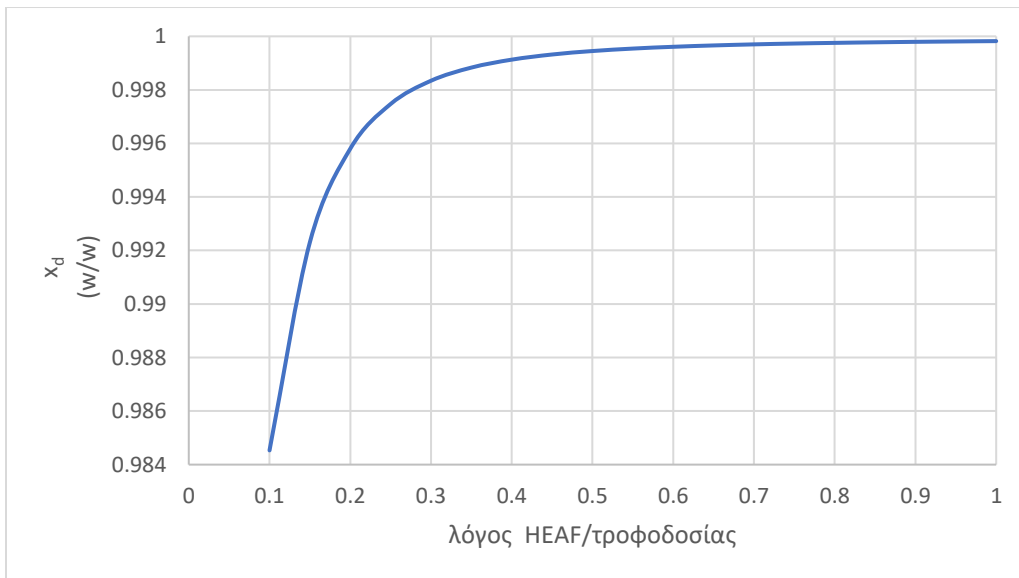
Σε μία διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης είναι σημαντικό να υπάρχει αρκετή παροχή συνδιαλύτη, έτσι ώστε να μεταβληθούν αρκετά οι πτητικότητες των συστατικών του κυρίως μίγματος και να μην παρατηρηθεί ο σχηματισμός του αζεοτρόπου. Ωστόσο, η παροχή συνδιαλύτη αυξάνει το θερμικό φορτίο του αναβραστήρα και αυξάνει την απαιτούμενη θερμότητα για προθέρμανση του, σε περίπτωση που είναι επιθυμητή η μείωση του ιξώδους του για διευκόλυνση άντλησης.

Στο διάγραμμα 3.6 απεικονίζεται η εξάρτηση της ισχύς του αναβραστήρα και της συνολικής ισχύς (αναβραστήρας και θερμαντήρας για προθέρμανση ιοντικού) ως συνάρτηση του λόγου του ιοντικού ως προς το συνδιαλύτη.



Διάγραμμα 3.6: Επίδραση λόγου ρεύματος 2HEAF προς τροφοδοσία σ θερμική ισχύ αναβραστήρα και αθροιστική θερμική ισχύ αναβραστήρα και προθερμαντήρα 2HEAF

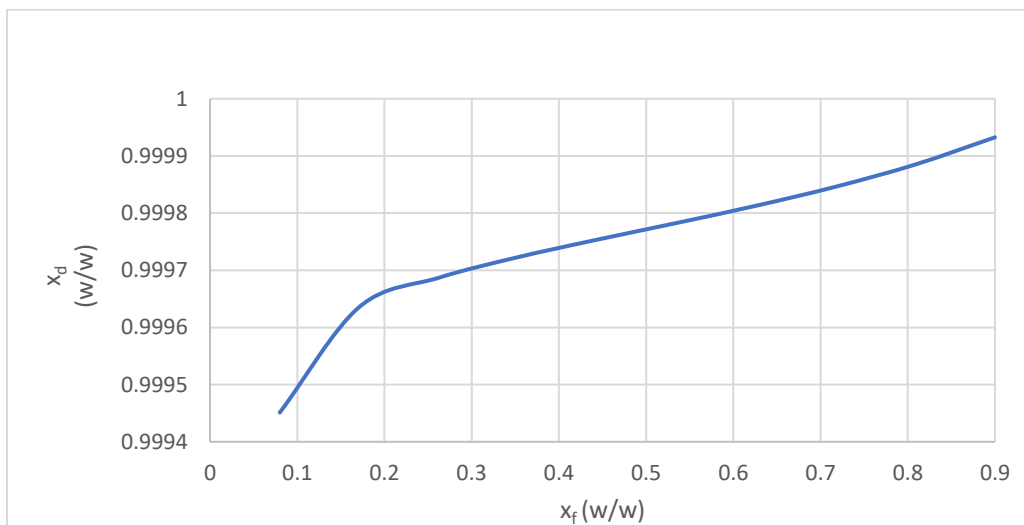
Στο διάγραμμα 3.7 απεικονίζεται η επίδραση του λόγου ρεύματος 2HEAF προς το ρεύμα τροφοδοσίας της στήλης στην καθαρότητα του αποστάγματος της στήλης.



Διάγραμμα 3.7: Επίδραση λόγου 2HEAF/τροφοδοσίας στην καθαρότητα αποστάγματος (X_d).

Επίδραση σύστασης ρεύματος τροφοδοσίας στην καθαρότητα αποστάγματος

Στο διάγραμμα 3.8 απεικονίζεται η σύσταση κορυφής της στήλης για διάφορες τιμές σύστασης τροφοδοσίας:



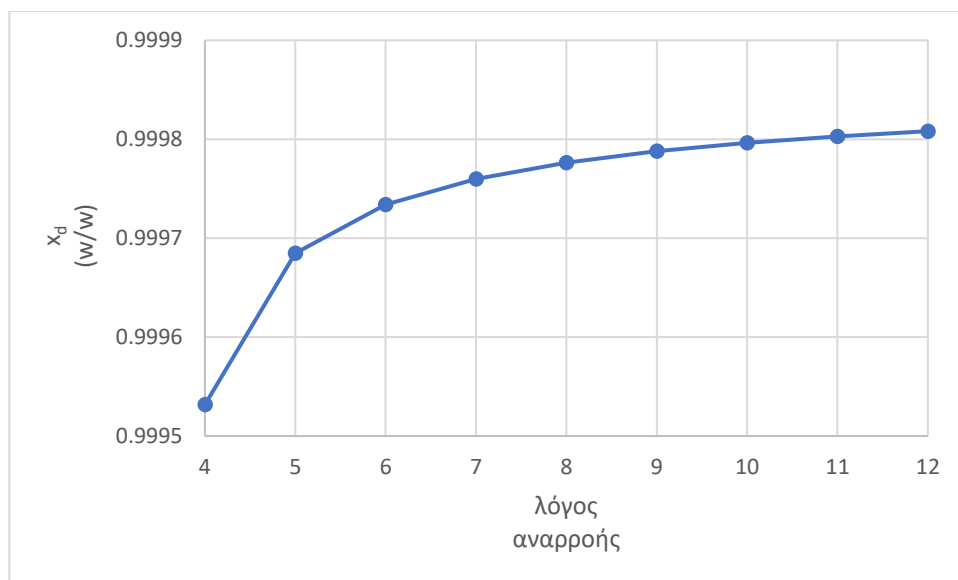
Διάγραμμα 3.7: Επίδραση της καθαρότητας του ρεύματος τροφοδοσίας στην καθαρότητα του προϊόντος της στήλης

Επίδραση λόγου αναρροής

Ακολουθως εξετάζεται η επίδραση του λόγου αναρροής στην καθαρότητα του προϊόντος της στήλης. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις που κρατείται σταθερός ο λόγος ρευμάτων αποστάγματος προς τροφοδοσίας, για την εξέταση αυτής της παραμέτρου κρατείται σταθερή η ισχύς του αναβραστήρα. Ο λόγος είναι ότι αν παραμείνει σταθερή η ροή του αποστάγματος, παρατηρείται μείωση καθαρότητας αποστάγματος με την αύξηση του λόγου αναρροής.

Αυτή είναι και η ισχύς προέκυψε για λόγο αναρροής ίσο με 4 και λόγο αποστάγματος προς τροφοδοσία ίσο με 0.07, και κρατείται σταθερή για όλους τους λόγους αναρροής.

Στο διάγραμμα 3.8 απεικονίζεται η καθαρότητα του προϊόντος της στήλης για διάφορες τιμές του λόγου αναρροής:



Διάγραμμα 3.8: Επίδραση λόγου αναρροής στην καθαρότητα προϊόντος της στήλης

3.8 Παρατηρήσεις και σχόλια

-Η προσομοίωση της στήλης στο aspen προσομοιάζει αρκετά ικανοποιητικά την πιλοτική στήλη του εργαστηρίου ΕΦΘΜ. Ωστόσο υπάρχουν ορισμένες λεπτομέρειες που πρέπει να επισημανθούν.

-Στην αποστακτική στήλη της προσομοίωσης όπως και στις αποστακτικές στήλες της βιομηχανίας υπάρχει συνεχής ροή από τον πυθμένα της στήλης. Αυτό δε συμβαίνει στην πιλοτική στήλη του εργαστηρίου ΕΦΘΜ, καθώς όπως έχει ειπωθεί προηγουμένως στο πειραματικό μέρος, ο πυθμένας της στήλης αδειάζει μόνο παροδικά.

-Όσο αφορά την απόδοση της στήλης, η απόδοση κατά Murthy περιγράφει την απόκλιση από τα σημεία ισορροπίας και όχι στην απόδοση των δίσκων της στήλης. Την απόδοση των δίσκων της στήλης περιγράφει καλύτερα η απόδοση εξάτμισης (επιλογή vaporization efficiencies στο aspen). Η απόδοση εξάτμισης χαρακτηρίζει καλύτερα τον τρόπο λειτουργίας της στήλης, ωστόσο χρησιμοποιείται η απόδοση murthy γιατί έτσι αναπαράγονται με μεγαλύτερη ακρίβεια τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ΕΦΘΜ.

-Η σύσταση του ρεύματος τροφοδοσίας επηρεάζει ελάχιστα την καθαρότητα του ρεύματος κορυφής της στήλης. Συνεπώς, ως τροφοδοσία για την στήλη εκχυλιστικής απόσταξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας το προϊόν ζύμωσης του γλυκού σόργου.

-Για λόγο αναρροής 6, ο ελάχιστος λόγος ρευμάτων 2HEAF προς τροφοδοσία για επίτευξη αποστάγματος περιεκτικότητας 99.8% κ.β σε αιθανόλη, που αποτελεί και μία τυπική τιμή σχεδιασμού, είναι 0.3 κατά μάζα.

-Με λόγο ρευμάτων 2HEAF προς τροφοδοσία ίσο με 0.5, η προδιαγραφή καθαρότητας αποστάγματος 99.8%κβ μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και με σχετικά χαμηλούς λόγους αναρροής.

Βιβλιογραφία

1. *Separation of the isopropanol-water azeotropic mixture using ionic liquids*. Elenitsa Boli, Elpiana Dimou, Epaminondas Voutsas. 2018, Fluid Phase Equilibria, σσ. 77-83.
2. Tassios, D. P. *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα : Εκδόσεις Ε.Μ.Π, 2001.
3. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. s.l. : Prentice-Hall PTR, 1999.
4. *Relationship between Liquid Activity Coefficient and Composition for Ternary Systems*. Y, Kojima K. Ochi K. Nakazawa. 1969, INT CHEM. ENG, Τόμ. 9.
5. https://web.archive.org/web/20070424062750/http://eweb.chemeng.ed.ac.uk/chem_eng/azeotrope_bank.html. (online), azeotrope databank.
6. *Experimental Data and New Binary Interaction Parameters for Ethanol-Water VLE at Low Pressures Using NRTL and UNIQUAC*. GUEVARA LUNA, Marco Andrés και GUEVARA LUNA, Fredy Alejandro and BELALCAZAR CERON, Luis Carlos. 2018, Tecciencia [online], Τόμ. 13, σσ. 17-26.
7. *Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K*. Brahim Sadek Khattab, Farzana Bandarkar, Mohammad Amin Abolghassemi Fakhree & Abolghasem Jouyban. 2012, Korean Journal of chemical engineering, Τόμ. 29, σσ. 812-817.
8. *EXCESS VOLUMES AND EXCESS HEAT CAPACITIES OF*. GROLIER, J.-P.E. 1981, Fluid Phase Equilibria,, Τόμ. 6, σσ. 283-287.
9. *ESTIMATION OF PURECOMPONENT*. REID, K.G. JOBACK & R.C. CHEMICAL ENGINEERING, Τόμ. 57, σσ. 233-243.
10. *Viscosities of pure protic ionic liquids and their binary and ternary*. Elenitsa Boli, Thanos Katsavrias, Epaminondas Voutsas. 2020, Fluid Phase Equilibri, Τόμ. 520.
11. Prediction of Antoine constants using a group contribution method, K. Tochigi*, M. Yamagishi, S. Ando, H. Matsuda, K. Kurihara, Fluid Phase Equilibria 297 (2010) 200–204

4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις

4.1 Συμπεράσματα

Προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι το ιοντικό 2HEAF μπορεί να αλλάξει την σχετική πτητικότητα του δυαδικού μίγματος αιθανόλης-νερού, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται ο σχηματισμός του αζεότροπου. Βάση αυτής της ιδιότητας, η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει τη χρήση του 2HEAF ως συνδιαλύτη σε διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης αιθανόλης-νερού, σε αποστακτική στήλη πιλοτικής κλίμακας.

Με λόγο ρευμάτων 2HEAF ως προς τροφοδοσία ίσο με 0.5 ως προς τις ογκομετρικές ροές τους και λόγο αναρροής ίσο με 6, επιτεύχθηκε καθαρότητα κορυφής ίση με 97.9% κ.β σε αιθανόλη. Η τιμή αυτή αν και είναι ελαφρώς χαμηλότερη από διαδεδομένες διεργασίες παρασκευής άνυδρης αιθανόλης, τις πλησιάζει αρκετά. Εκτιμάται ότι υπό καλύτερες συνθήκες λειτουργίας της στήλης, ο βαθμός αφυδάτωσης της αιθανόλης από αυτή τη διεργασία μπορεί να ανταγωνιστεί τις υπόλοιπες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία με σκοπό την παραγωγή της άνυδρης αιθανόλης. Να επισημανθεί ότι η προσθήκη δεύτερου δίσκου τροφοδοσίας στη στήλη για την εισαγωγή του 2HEAF στη στήλη, μείωσε την απόδοση της στήλης. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη μη επίτευξη καλής ισορροπίας στη βαθμίδα αυτή. Επίσης, επίδραση στην καθαρότητα της στήλης ενδεχομένως να έχει και το γεγονός ότι ο χρόνος λειτουργίας της στήλης ήταν σημαντικά μικρότερος από το χρόνο λειτουργίας μίας αποστακτικής στήλης στη βιομηχανία για επίτευξη μόνιμων συνθηκών.

Στην πιλοτική στήλη του εργαστηρίου ΕΦΘΜ, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απόσταξης αιθανόλης-νερού χωρίς τη χρήση κάποιου συνδιαλύτη, με σκοπό τη χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων για αναπαράσταση της στήλης στο λογισμικό Aspen Plus, χρησιμοποιώντας το μοντέλο UNIQUAC. Όσο αφορά την προσομοίωση της διεργασίας στο Aspen, τα αποτελέσματα εκχυλιστικής απόσταξης έδιναν καλύτερα αποτελέσματα καθαρότητας κορυφής από τα αντίστοιχα πειραματικά. Η διαφορά και πάλι μπορεί να οφείλεται στις συνθήκες λειτουργίας της πιλοτικής στήλης στο εργαστήριο.

Σχετικά με την επίδραση που έχουν οι λειτουργικές παράμετροι στη διεργασία, η προσομοίωση έδειξε ότι για λόγο αναρροής ίσο με 6, ένας λόγος ρευμάτων μαζικών ροών των ρευμάτων 2HEAF/τροφοδοσίας ίσος με 0.3 είναι αρκετός για παραγωγή άνυδρης αιθανόλης. Επίσης, η περιεκτικότητα του αρχικού μίγματος σε αιθανόλη έχει αμελητέα επίδραση στην καθαρότητα του αποστάγματος. Τέλος, η προσομοίωση έδειξε ότι δεν απαιτούνται μεγάλοι λόγοι αναρροής για παραγωγή άνυδρης αιθανόλης.

4.2 Μελλοντικές προτάσεις

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία, εξετάστηκε η χρήση του 2HEAF ως συνδιαλύτη σε διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης αιθανόλης νερού με σκοπό την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης. Αν και η προσομοίωση που κατασκευάστηκε στο Aspen έδειξε ότι η ροή 2HEAF ίση με το 0.3 της μαζικής ροής της τροφοδοσίας είναι αρκετή για την παραγωγή άνυδρης αιθανόλης, δεν πραγματοποιήθηκε

πειραματικός έλεγχος για την επίδραση που έχει ο λόγος παροχής 2HEAF/τροφοδοσίας στη διεργασία. Μία καλή πρόταση για μελλοντική εργασία είναι η επίδραση που έχει ο παράγοντας αυτός στα αποτελέσματα και το λειτουργικό κόστος σε πειραματική εφαρμογή.

Επίσης, αναφέρεται ότι για την εκπόνηση αυτής της διεργασίας, πραγματοποιήθηκε πείραμα εκχυλιστικής απόσταξης αιθανόλης-νερού χρησιμοποιώντας ανακυκλωμένο 2HEAF, το οποίο έδωσε καθαρότητα κορυφής χαμηλότερη από την αζεοτροπική. Το 2HEAF που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το πείραμα ανακτήθηκε από υπόλειμμα απόσταξης προηγούμενου πειράματος με διεργασία εξάτμισης. Εκτιμάται ότι η ποσότητα νερού που παρέμεινε μετά από την εξάτμιση έπαιξε κάποιο ρόλο στο αποτέλεσμα του πειράματος. Μία ακόμη πρόταση για μελέτη λοιπόν, είναι η επίδραση που έχει η παρουσία νερού ή άλλων προσμίξεων στο 2HEAF στη διεργασία. Εξάλλου, προσθήκη νερού ή άλλης ουσίας στο 2HEAF μπορεί να πραγματοποιηθεί και εσκεμμένα σε μία διεργασία, με σκοπό τη μείωση του ιξώδους και τη διευκόλυνση της άντλησης.

Τέλος, ακόμη ένα σημείο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για έρευνα είναι η βιοαποικοδομησιμότητα και η τοξικότητα των ΙΥ, καθώς η ευαισθητοποίηση γύρω από περιβαλλοντικά θέματα ήταν ο παράγοντας που ώθησε την έρευνα γύρω από αυτά. Είναι σημαντική η εύρεση κατάλληλης επεξεργασίας ΙΥ από τις βιομηχανίες που τα χρησιμοποιούν πριν την απόθεση τους στο περιβάλλον.