



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός
Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών
(Deep Eutectic Solvents)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

Ελενίτσας Π. Μπόλη

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας

Επικουρος Καθηγητής

Αθήνα, Ιανουάριος 2014

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η συμβολή πολλών ανθρώπων υπήρξε καταλυτική στην περάτωση αυτής της Διπλωματικής Εργασίας και νιώθω την ανάγκη να τους εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες μου.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα και θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή, κo Βουτσά Επαμεινώνδα, για το θέμα που μου εμπιστεύτηκε, τη βοήθεια και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Η προσφορά των επιστημονικών του γνώσεων και η στήριξη κατά την πολύμηνη πορεία μου στο εργαστήριο ήταν πολύτιμη.

Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας για την άψογη συνεργασία μας. Ιδιαίτερα ευχαριστώ την Επίκουρό Καθηγήτρια, κα Δέτση Αναστασία, για τη βοήθεια και τις γνώσεις που μου προσέφερε.

Ευχαριστώ βαθύτητα όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το πολύ ζεστό και φιλικό κλίμα που δημιούργησαν και τις απίστευτες στιγμές γέλιου που μου προσέφεραν. Ιδιαίτερα, οφείλω να ευχαριστήσω την κα Λούλη Βασιλική για την πολύτιμη βοήθεια και χρόνο που διέθεσε, την κριτική ανάγνωση της εργασίας και τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις της. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα, Νόβακ Νεφέλη για την αστείρευτη διάθεσή της για βοήθεια, συμπράσταση, ενθάρρυνση και ψυχολογική υποστήριξη.

Τέλος, μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου ευχαριστώ τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου και με ανέχονται όλα αυτά τα χρόνια της διαδρομής μου στο ΕΜΠ. Τους φίλους μου, εντός και εκτός σχολής που μοιράστηκαν μαζί μου πολλές από τις στιγμές των πέντε αυτών χρόνων αλλά κυρίως την οικογένειά μου, τους γονείς μου, Παναγιώτη και Βαλεντίνα, και τον αδερφό μου Χρήστο, που ήταν, είναι και θα είναι κοντά μου και θα μου προσφέρουν την αγάπη και την αμέριστη στήριξή τους σε όλη την πορεία της ζωής μου.

Ελένη Μπόλη,
Αθήνα, Ιανουάριος 2014

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη μιας καινούργιας τάξης διαλυτών, των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών (Deep Eutectic Solvent, DES), που τα τελευταία χρόνια έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

Τα DES είναι μίγματα που αποτελούνται από αλογονούχα άλατα, τα οποία δρουν ως δέκτης δεσμού υδρογόνου (χλωρίδιο χολίνης), και μόρια που δρουν ως δότες δεσμού υδρογόνου (αμίνες, αμίδια, καρβοξυλικά οξέα κλπ). Γενικά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου και εμφανίζουν κάποιες πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως η αμελητέα τάση ατμών, το μεγάλο εύρος στο οποίο είναι σε υγρή κατάσταση, η δυνατότητα σχεδιασμού των ιδιοτήτων τους με κατάλληλη επιλογή των αρχικών συστατικών τους και των αναλογιών αυτών, το χαμηλό κόστος σε σχέση με τα ιοντικά υγρά, η ευκολία παρασκευής τους, η χαμηλή τοξικότητά και τα υψηλά ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας που προκύπτουν από τη χρήση φυσικών πρώτων υλών για την παρασκευή τους.

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες μελετήθηκαν κυρίως πειραματικά, μέσω ανάλυσης των ιδιοτήτων τους και η χρήση τους ως συνδιαλύτες στην εκχυλιστική απόσταξη. Επίσης, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη της ισορροπίας φάσεων αιθανόλης-νερού-DES με τη βοήθεια του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC.

Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο ευτηκτικοί διαλύτες, χλωρίδο χολίνης με ουρία σε αναλογία 1:2 και χλωρίδο χολίνης με τριαιθυλενογλυκόλη σε αναλογία 1:3, ενώ μελετήθηκαν οι ακόλουθες ιδιότητες τους: (α) πυκνότητα, (β) ιξώδες, (β) θερμική συμπεριφορά και (δ) βιοαποικοδομησιμότητα. Στο δεύτερο σκέλος της πειραματικής διαδικασίας, διερευνήθηκε η χρήση τους ως συνδιαλύτες με σκοπό το διαχωρισμό του δυαδικού αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης-νερού. Για το σκοπό αυτό, μετρήθηκε η ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού για αρχικές συγκεντρώσεις συνδιαλύτη 5% και 10% w/w σε διάφορα μίγματα αιθανόλης-νερού. Τέλος, έγινε θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος αιθανόλη-νερό-DES με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου τοπικής σύστασης UNIQUAC.

Η πειραματική μελέτη των ιδιοτήτων των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών απέδειξε ότι αυτά αποτελούν μια ανταγωνιστική επιλογή έναντι των κοινών οργανικών διαλυτών και των ιοντικών υγρών από πλευράς βιοαποικοδομησιμότητας, καθώς τα ποσοστά αποικοδόμησης φτάνουν το 92.3%. Επιπλέον, ιδιαίτερα ικανοποιητικά ήταν τα αποτελέσματα για την αποδοτικότητα της χρήσης των DES ως συνδιαλύτες της εκχυλιστικής απόσταξης, καθώς η προσθήκη 5% w/w DES στο δυαδικό μίγμα αιθανόλη-νερό βελτίωσε το διαχωρισμό του μίγματος τους, μετατοπίζοντας το αζεοτροπικό σημείο από το 89.4% σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 98%, ενώ στην περίπτωση προσθήκης 10% w/w DES δεν εμφανίστηκε αζεοτροπικό σημείο. Επιπλέον, η σύγκριση των DES με μια σειρά από ιοντικά υγρά έδειξε ότι και στο διαχωρισμό αζεοτροπικών μιγμάτων, τα DES αποτελούν μια πολύ καλή επιλογή.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ : Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες, "πράσινοι" διαλύτες, βιοαποικοδομισιμότητα, αζεοτροπικά μίγματα, ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, εκχυλιστική απόσταξη, θερμοδυναμική μοντελοποίηση.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis was the study of a new class of solvents, the so-called deep eutectic solvents (DESs), which have attracted the interest of the scientific community over the last few years.

DESs are defined as mixtures of simple halide salts that act as hydrogen bond acceptors (choline chloride) with hydrogen bond donor molecules such as amines, amides, carboxylic acids, etc.

They exhibit some very interesting properties such as negligible vapor pressure, a large temperature range in which they are liquids, the ability of preparing task-specific DES by proper combination of their components, easy preparation, low cost as compared to ionic liquids, low toxicity and high biodegradability since natural compounds are used for their production.

In the context of this work, DESs were mainly studied experimentally through the characterization of their physicochemical properties and their use as entrainer in extractive distillation. Modeling efforts were also made, by using the UNIQUAC thermodynamic model.

Two deep eutectic solvents were synthesized: choline chloride: urea in a molar ratio 1:2 and choline chloride: triethylene glycol in a molar ratio 1:3. Firstly, their properties, such as density, viscosity, thermal behavior and biodegradability, were studied. Then, DESs were investigated for their use as entrainers in order to separate the ethanol-water azeotropic mixture. For this reason, vapour-liquid equilibrium measurements for ethanol-water mixtures with ChCl:urea (1:2) and ChCl:TEG (1:3) were performed, where DESs were used with an initial concentration of 5% and 10% w/w. Finally, the UNIQUAC model was used to describe the ethanol-water-DES system.

The experimental study demonstrated that DESs could be an attractive alternative against common organic solvents and ionic liquids. In terms of biodegradability, the biodegradation levels were found to be 92.3%. Moreover, very satisfactory results were obtained by the experimental examination of the use of DES as entrainer in extractive distillation. The addition of 5% w/w DES in the ethanol-water binary mixture improved the separation of the mixture by shifting the azeotropic point to very high concentrations of ethanol (from 89.4% to concentration higher than 98%) while, in the case of 10% w/w DES concentration as an entrainer, no azeotropic point occurred. Furthermore, DESs were found to be a very good choice in separating azeotropic mixtures as compared to ionic liquids.

KEY WORDS: Deep Eutectic Solvents, green solvents, biodegradability, azeotropic mixtures, vapour-liquid phase equilibria, extractive distillation, thermodynamic modeling.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι	1
1 Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1.1 Ορισμός.....	2
1.1.2 Ιδιότητες Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών.....	5
1.1.3 Σύγκριση Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών με άλλους διαλύτες.....	9
1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	10
1.2.1 Σημείο Τήξης/Πήξης.....	10
1.2.2 Πυκνότητα.....	12
1.2.3 Ιξώδες.....	15
1.2.4 Ιοντική αγωγιμότητα.....	17
1.2.5 Επιφανειακή τάση.....	18
1.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	19
1.3.1 Διαχωρισμοί.....	20
1.3.1.1 Καθαρισμός βιοντίζελ.....	20
1.3.2 Τα DES ως διαλύτες.....	22
1.3.2.1 Διάλυση CO ₂	22
1.3.2.2 Διάλυση μεταλλικών οξειδίων.....	23
1.3.2.3 Διάλυση φαρμακευτικών ουσιών.....	23
1.3.3 Βιοκατάλυση αντιδράσεων.....	24
1.3.4 Ηλεκτροεναπόθεση.....	25
1.3.5 Σύνθεση οργανικών ενώσεων.....	25
2 Αζεotropικό μίγμα αιθανόλης-νερού	30
2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ- Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	30
2.2 ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ	32
2.3 ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ	33
2.4 ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΕΝΑΛΛΑΓΗ ΠΙΕΣΗΣ	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ	38
3 Πειραματικό μέρος	38
3.1 ΣΚΟΠΟΣ	38
3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ - ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	38
3.2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Pyris 6 DSC PerkinElmer Inc.....	38

3.2.2	Ιξωδομετρία - Ιξωδόμετρο Anton Paar	40
3.2.3	Βιοαποικοδομησιμότητα - VELP BOD manometric apparatus.....	42
3.2.4	Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού – FISCHER® LABODEST® VLE 602	47
3.2.5	Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού- Αυτόματος τιτλοδότης Titrator TitroLine KF 51	
3.2.6	Σύνθεση ευτηκτικών διαλυτών.....	53
	Σύνθεση ChCl:urea	53
	Σύνθεση ChCl:TEG	54
3.3	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	54
3.3.1	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	54
3.3.2	Πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας- ιξώδους.....	58
3.3.3	Έλεγχος βιοαποικοδομησιμότητας.....	64
3.3.4	Επίδραση ευτηκτικών διαλυτών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού συστήματος αιθανόλης-νερού.....	66
3.3.5	Σύγκριση DES με ιοντικά υγρά ως συνδιαλύτες στο σύστημα αιθανόλης-νερού 75	
4	Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας συστήματος αιθανόλης-νερού παρουσία συνδιαλύτη DES.....	80
4.1	ΕΞΙΣΩΣΗ UNIQUAC.....	80
4.2	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	81
5	Συμπεράσματα - Μελλοντική Εργασία	85
5.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	85
5.2	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	87
	A. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	A-I
	B. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	B-I

EYPETHPIO EIKONΩN & ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1.1 Διαγραμματική αναπαράσταση της θεωρίας των ευτηκτικών μιγμάτων	2
Εικόνα 1.2 Τυπικές δομές των αλάτων αλογονιδίων και των δοτών δεσμού υδρογόνου που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των DES [5].	3
Εικόνα 1.3 Κατάταξη των DES	4
Εικόνα 1.4 Δομή χλωριδίου χολίνης.....	4
Εικόνα 1.5 Αλληλεπίδραση μεταξύ ενός HBD και του ChCl	5
Εικόνα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης διαδικασίας για τον καθαρισμό του βιοντίζελ [11]	21
Εικόνα 1.7 Αναγωγή αλδευδών και των εποξειδίων με χρήση NaBH_4 σε μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$	26
Εικόνα 2.1 Παράδειγμα ετερογενούς αζεotropικής απόσταξης συστήματος αιθανόλης-νερού με προσθήκη συνδιαλύτη βενζόλιο	32
Εικόνα 2.2 Απλή διάταξη εκχυλιστική απόσταξης	33
Εικόνα 2.3 Διάγραμμα T-x-y για διεργασία απόσταξης με εναλλαγή πίεσης δυαδικού αζεotropικού μίγματος ελαχίστου	34
Εικόνα 2.4 Διάταξη απόσταξης με εναλλαγή πίεσης για το διαχωρισμό μιγμάτων που εμφανίζουν αζεότροπο ελαχίστου.	34
Εικόνα 2.5 Διάταξη απόσταξης με εναλλαγή πίεσης για το διαχωρισμό μιγμάτων που εμφανίζουν αζεότροπο μεγίστου.....	35
Εικόνα 3.1 Θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης, Perkin Elmer Pyris 6	39
Εικόνα 3.2 Ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger.....	40
Εικόνα 3.3 Πειραματική διάταξη ιξωδομέτρου SVM 3000 Stabinger	41
Εικόνα 3.4 Συσκευή VELP BOD, FTC 90.....	44
Εικόνα 3.5 Συσκευή Fischer Labodest, VLE 602.....	47
Εικόνα 3.6 Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF	51
Σχήμα 3.1 Στάδια βιολογικής αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων	43
Σχήμα 3.2 Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης.....	48
Σχήμα 3.3 Καμπύλη DSC για το κουμαρικό οξύ	55
Σχήμα 3.4 Καμπύλη DSC για το λαυρικό οξύ.....	55
Σχήμα 3.5 Καμπύλη DSC για καθαρή ουρία	56
Σχήμα 3.6 Καμπύλη DSC για το χλωρίδιο χολίνης (ChCl).....	57
Σχήμα 3.7 Καμπύλη DSC για το μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1:2).....	58

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1.1a,b Σημεία τήξης των DES παραγόμενα από ChCl μαζί με πέντε διαφορετικά καρβοξυλικά οξέα συναρτήσει της σύστασής τους,	11
Διάγραμμα 1.2 Οι πυκνότητες του ευτηκτικού μίγματος γλυκερόλης/ ChCl συναρτήσει της μοριακής αναλογίας,	14
Διάγραμμα 1.3 Η μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία για τρία διαφορετικά DES:	17
Διάγραμμα 1.4 Αγωγιμότητες διαφόρων DES σε διάφορες θερμοκρασίες.....	18
Διάγραμμα 1.5 Κατανομή των δημοσιεύσεων για τα DES βάσει του πεδίου εφαρμογής.19	
Διάγραμμα 3.1 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ιξώδους τριαιθυλενογλυκόλης ,όπως προέκυψαν με τη χρήση ιξωδομέτρου Anton Paar, Stabinger Viscometer SVM 3000 με βιβλιογραφικά δεδομένα	60
Διάγραμμα 3.2 Εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία για το μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}(1:2)$	61
Διάγραμμα 3.3 Εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία για το μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea} (1:2)$	62
Διάγραμμα 3.4 Εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία για το μίγμα $\text{ChCl}:\text{TEG}$ 63	
Διάγραμμα 3.5 Εξάρτηση Ιξώδους από τη θερμοκρασία για το μίγμα $\text{ChCl}:\text{TEG} (1:3)$..	64
Διάγραμμα 3.6 Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES1 5%,10%.....	72
Διάγραμμα 3.7 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES1 5%,10% 73	
Διάγραμμα 3.8 Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES2 5% 74	
Διάγραμμα 3.9 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES2 5%.....	75
Διάγραμμα 3.10 Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 5%	76
Διάγραμμα 3.11 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 5%	76
Διάγραμμα 3.12 Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 10%	77
Διάγραμμα 3.13 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 10%	78

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Σημεία τήξης των DES που έχουν αναφερθεί σε δημοσιεύσεις με συστατικό το ChCl	6
Πίνακας 1.2 Σημεία τήξης των DES που δημιουργούνται από την ανάμειξη της ουρίας ως HBD και διαφορών αμμωνιακών αλάτων.....	9
Πίνακας 1.3 Σημεία πήξης της ουρίας σε συνδυασμό με μια ποικιλία αλάτων τεταρτοταγούς αμμωνίου της μορφής $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$ σε αναλογία 2:1.....	12
Πίνακας 1.4 Πυκνότητες των πιο γνωστών DES σε θερμοκρασία 25°C	13
Πίνακας 1.5 Ιξώδη επιλεγμένων DES σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	16
Πίνακας 3.1 Μανομετρικές κλίμακες συσκευής μέτρησης B.O.D.....	45
Πίνακας 3.2 Όγκος διαλύματος θειουρίας ανά όγκο δείγματος για αναστολή της νιτροποίησης.....	45
Πίνακας 3.3 Βιβλιογραφικά και πειραματικά σημεία πήξης για το κουμαρικό και λαυρικό οξύ.....	55
Πίνακας 3.4 Βιβλιογραφικά και πειραματικά σημεία πήξης για το χλωρίδιο χολίνης και την καθαρή ουρία.....	57
Πίνακας 3.5 Πρότυπα πειραματικά δεδομένα ιξώδους για την τριεθυλενογλυκόλη.....	59
Πίνακας 3.6 Βιβλιογραφικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για την τριεθυλενογλυκόλη.....	59
Πίνακας 3.7 Βιβλιογραφικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για το ευτηκτικό μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1:2).....	60
Πίνακας 3.8 Πειραματικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για το ευτηκτικό μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1:2).....	60
Πίνακας 3.9 Πειραματικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για το ευτηκτικό μίγμα ...	63
Πίνακας 3.10 Τιμές UBOD,UCBOD,CBOD του DES $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1:2).....	65
Πίνακας 3.11 Ποσοστά αποικοδόμησης του DES $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1:2).....	66
Πίνακας 3.12 Σταθερές για τη σχέση DIPPR 101.....	71
Πίνακας 3.13 Σταθερές για σχέση DIPPR 105.....	71
Πίνακας 3.14 Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES1 5% w/w σε ατμοσφαιρική πίεση.....	71
Πίνακας 3.15 Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES1 10% w/w σε ατμοσφαιρική πίεση.....	72
Πίνακας 3.16 Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES2 5% w/w σε ατμοσφαιρική πίεση.....	74
Πίνακας 4.1 Παράμετροι επιφάνειας και όγκου του μοντέλου UNIFAC.....	81
Πίνακας 4.2 Ενεργειακές παράμετροι εκφρασμένες σε (K) για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES1 σε θερμοκρασία 351.81 K.....	82
Πίνακας 4.3 Υπολογισμένα μεγέθη T,γ και a , με χρήση του μοντέλου UNIQUAC.....	82
Πίνακας 4.4 Μέσος όρος σφαλμάτων των μεγεθών T,γ,a	83

ΜΕΡΟΣ Α΄

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

1 Βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια με την ενίσχυση της περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης και την επιβολή αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών έγινε επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης και χρήσης περιβαλλοντικά βιώσιμων χημικών διεργασιών οι οποίες περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, την παράκαμψη της χρήσης επιβλαβών οργανικών διαλυτών. Για το λόγο αυτό, η βιομηχανία έχει αρχίσει να υιοθετεί πρακτικές της πράσινης χημείας δίνοντας έμφαση στην πρόληψη των επικίνδυνων αποβλήτων αντί της επεξεργασίας αυτών.

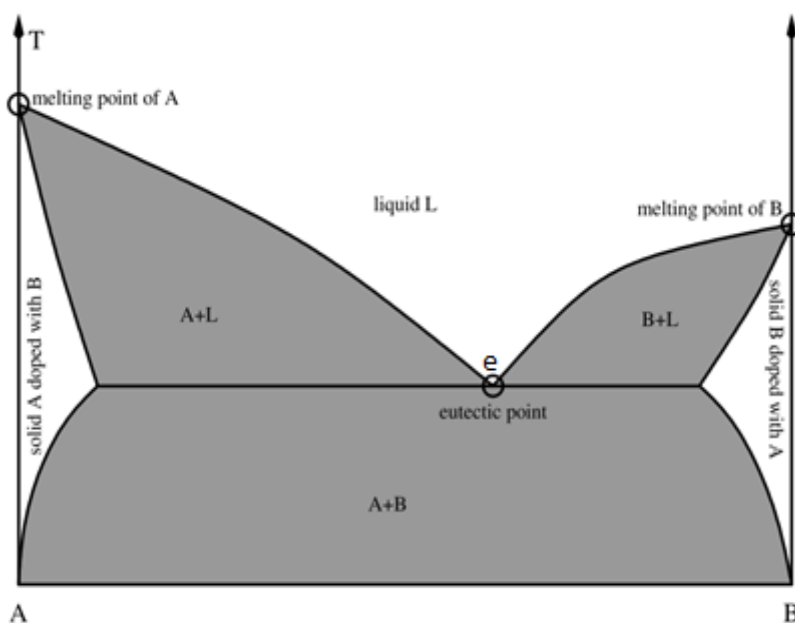
Η κατηγορία των διαλυτών κατέχει στρατηγική θέση στον τομέα της πράσινης χημείας. Για να χαρακτηριστούν ως πράσινα μέσα, οι διαλύτες πρέπει να πληρούν διάφορα κριτήρια, όπως η διαθεσιμότητα, η μη τοξικότητα, η βιοδιασπασιμότητα, η δυνατότητα ανακύκλωσης, η ευφλεκτότητα και, μεταξύ άλλων, η χαμηλή τιμή. Μέχρι σήμερα, ο αριθμός των διαθέσιμων πράσινων διαλυτών είναι περιορισμένος.

Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES) είναι μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία εναλλακτικών διαλυτών, για την αντικατάσταση των συμβατικών μέσων στις χημικές διαδικασίες. Με αυξανόμενη την ανησυχία για το περιβάλλον που διαρκώς καταστρέφεται, οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες ως μέσα αντίδρασης (διαλύτες), μπορούν να παρέχουν έναν τρόπο ελαχιστοποίησης της παραγωγής αποβλήτων.

Πρωτοπόροι στον τομέα των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών ήταν ο Abbott και η ομάδα του, στους οποίους αποδίδονται και οι πρώτες δημοσιεύσεις πάνω στους βαθείς ευτηκτικούς διαλύτες [1],[2],[3]. Το έργο τους πάνω στον τομέα αυτό ποικίλει και έχει επικεντρωθεί στη χρήση μεταλλικών αλάτων αλογονιδίου, τεταρτοταγών αλάτων αμμωνίου και δοτών δεσμού υδρογόνου. Ήταν, ουσιαστικά, αυτοί που έθεσαν τα θεμέλια για τους διαλύτες που βασίζονται σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες μελετώντας τα μίγματα χαμηλού σημείου τήξεως ($\text{ChCl}:\text{urea}$) που βρίσκονται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματίζονται από την απλή ανάμειξη δύο συστατικών σε στερεή μορφή. Από τότε ο αριθμός των δημοσιεύσεων που περιέχουν σημαντικά στοιχεία για τη δομή, τις ιδιότητες αλλά και τις εφαρμογές των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών αυξάνεται συνεχώς.

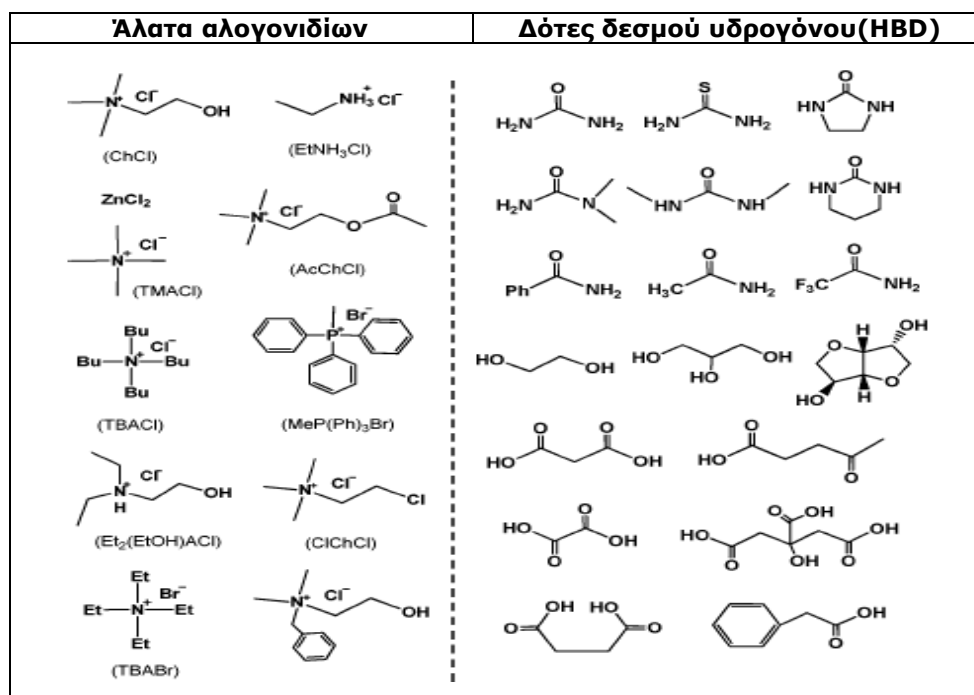
1.1.1 Ορισμός

Οι βαθείς ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES) αποτελούν μια νέα κατηγορία διαλυτών, που προκύπτουν από την ανάμιξη δύο ή τριών συστατικών ικανών να σχηματίσουν, μέσω **δεσμών υδρογόνου**, ευτηκτικά μίγματα, τα οποία βρίσκονται σε **υγρή μορφή** σε θερμοκρασία δωματίου [4]. Αυτά τα μίγματα χαρακτηρίζονται γενικά από μια πολύ μεγάλη ταπείνωση του σημείου τήξης, σε σχέση με τα αρχικά συστατικά τους, που συνήθως ξεπερνά τους 100°C [5]. Συνήθως για την παρασκευή τους χρησιμοποιείται ένα αλογονούχο άλας και ένας δότης δεσμού υδρογόνου (HBD), ικανός να σχηματίσει ένα σύμπλοκο με το αλογονούχο ανιόν του άλατος. Ο όρος "Βαθύς Ευτηκτικός Διαλύτης" έχει επινοηθεί για να τους διαφοροποιεί από τα ιοντικά υγρά, καθώς επίσης και να τονίσει την μεγάλη ταπείνωση του σημείου τήξης στα DES [6],[7]. Όταν τα συστατικά αναμειχθούν στη σωστή αναλογία παρατηρείται ευτηκτικό σημείο. Το ευτηκτικό σημείο, το σημείο e στην **Εικόνα 1.1**, είναι η μοριακή αναλογία των δυο συστατικών η οποία παρέχει το χαμηλότερο δυνατό σημείο τήξης. Η μοριακή αναλογία για την οποία εμφανίζεται το ευτηκτικό σημείο εξαρτάται από τη στοιχειομετρία των σχηματιζόμενων συμπλόκων [6].



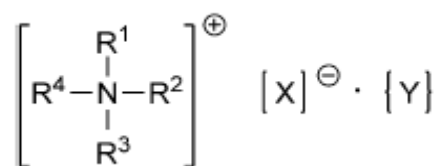
Εικόνα 1.1 Διαγραμματική αναπαράσταση της θεωρίας των ευτηκτικών μιγμάτων

Μερικά από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα συστατικά για τον σχηματισμό των DES φαίνονται στην **Εικόνα 1.2**.



Εικόνα 1.2 Τυπικές δομές των αλάτων αλογονιδίων και των δοτών δεσμού υδρογόνου που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των DES [5].

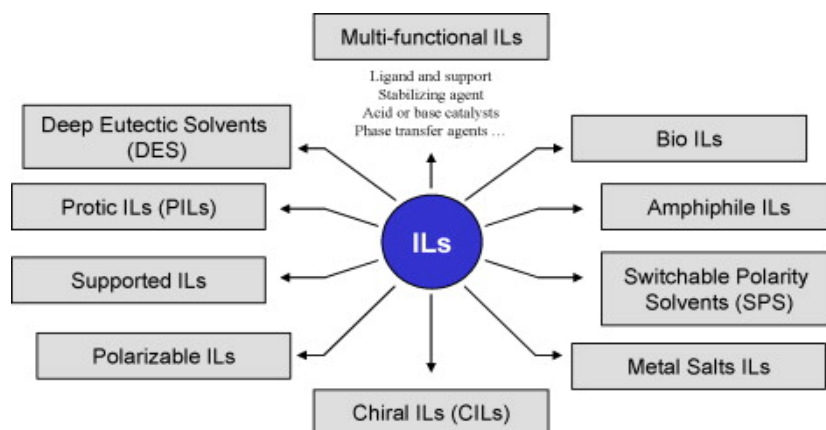
Μια γενική εικόνα για τη κατηγοριοποίηση των DES δίνεται από την **Εικόνα 1.3**, όπου τα DES αναφέρονται ως μια ειδική κατηγορία των ιοντικών υγρών. Ωστόσο, στην επόμενη ενότητα αναφέρονται αναλυτικά οι διαφορές μεταξύ DES και ιοντικών υγρών. Μια άλλη κατηγοριοποίηση γίνεται από τον Abbott και τους συνεργάτες του, οι οποίοι και περιγράφουν τα DES με βάση το γενικό τύπο που δίνεται παρακάτω, με απώτερο σκοπό την κατηγοριοποίηση τους ανάλογα με το είδος του {Y} [8].



Είδος I ευτηκτικού : Y=MCl_x, M=Zn,Sn,Fe,Al,Ga

Είδος II ευτηκτικού: Y=MCl_x · γH₂O, M=Cr,Co,Cu,Ni,Fe

Είδος III ευτηκτικού : Y=R⁵Z, Z=CONH₂,COOH,OH

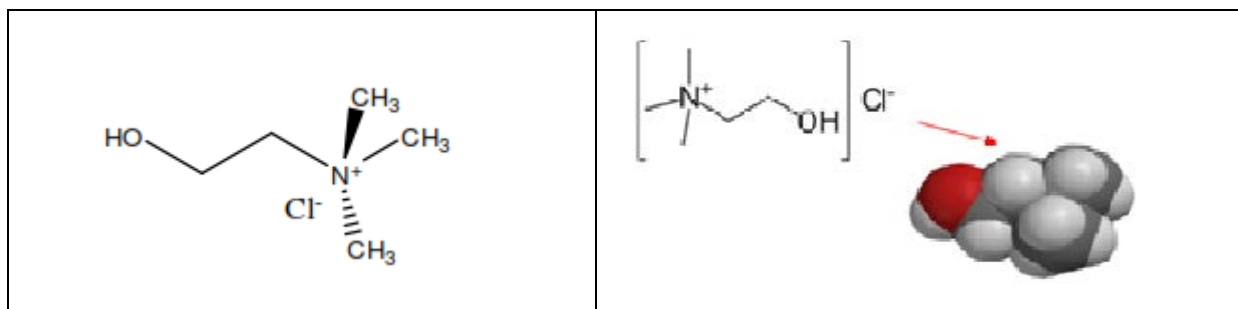


Εικόνα 1.3 Κατάταξη των DES

Στον τομέα των DES το πιο κοινό και ευρέως χρησιμοποιούμενο τεταρτοταγές άλας αμμωνίου είναι το χλωρίδιο χολίνης (Choline Chloride, ChCl) (**Εικόνα 1.4**). Το χλωρίδιο χολίνης είναι μια ισχυρά βασική υγροσκοπική ουσία αμίνης και συχνά αναφέρεται ως σύμπλοκο βιταμίνης Β. Αποτελεί ένα από τα πιο φθηνά, βιοδιασπώμενα και μη-τοξικά αμμωνιακά άλατα το οποίο μπορεί, είτε να εξαχθεί από βιομάζα ή να συντεθεί εύκολα από ορυκτά αποθέματα μέσω μιας διαδικασίας υψηλής απόδοσης (atom economy process). Σε συνδυασμό με κατάλληλους δότες δεσμού υδρογόνου, όπως η ουρία, ανανεώσιμα καρβοξυλικά οξέα (π.χ. οξαλικό, κιτρικό, ηλεκτρικό ή αμινοξέα) ή ανανεώσιμες πολυόλες (π.χ. γλυκερίνη, υδατάνθρακες), το ChCl είναι ικανό να σχηματίζει ταχύτατα DES. Τα DES που προκύπτουν έχοντας ως βάση το ChCl, σε μερικές δημοσιεύσεις, ονομάζονται ανεπίσημα και ως "βιοσυμβατά" ή "βιο-ανανεώσιμα" ιοντικά υγρά [5]. Ο κύριος λόγος που το ChCl είναι ένα τόσο χρήσιμο άλας έχει να κάνει όχι μόνο με το ότι είναι ένα ασύμμετρο μόριο με μια πολική χαρακτηριστική ομάδα, αλλά και με το γεγονός ότι αποτελεί ένα μικρό σε μέγεθος μόριο [6]. Παρόλο που το χλωρίδιο χολίνης θεωρείται ιοντική ένωση και χρησιμοποιείται ως συστατικό για τον σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού DES, **τα DES δεν μπορούν να θεωρηθούν ως ιοντικά υγρά** καθώς:

- i. δεν αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιοντικά είδη
- ii. υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού αυτών από μη ιοντικά είδη.

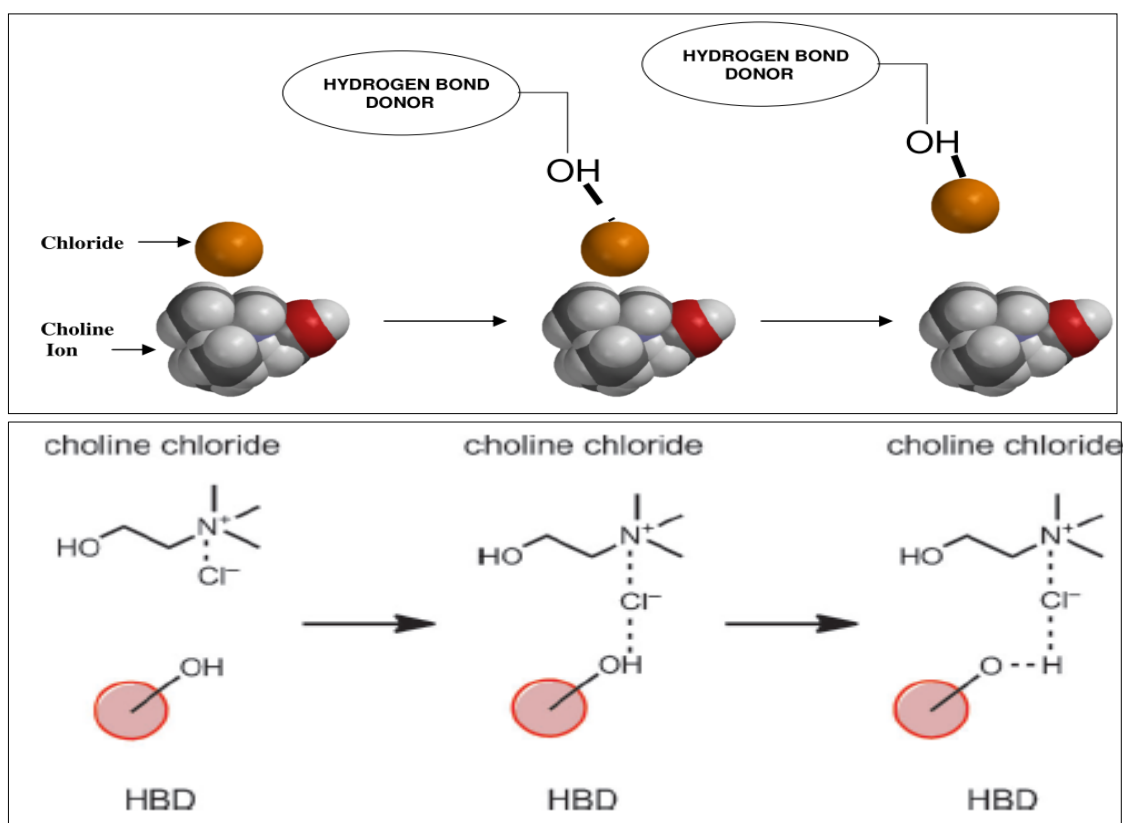
Ωστόσο, πολλές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των DES (πυκνότητα, ιξώδες, επιφανειακή τάση, δείκτης διάθλασης κ.α.) πλησιάζουν σε μεγάλο βαθμό εκείνες των ιοντικών υγρών [5].



Εικόνα 1.4 Δομή χλωριδίου χολίνης

1.1.2 Ιδιότητες Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών

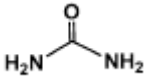
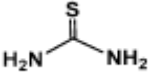
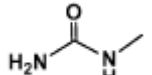
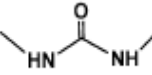
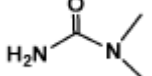
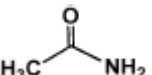
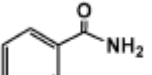
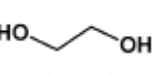
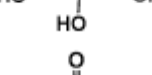
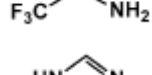

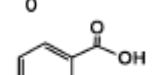
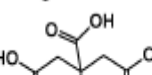
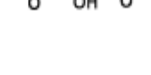
Τα συστήματα των ευτηκτικών μιγμάτων περιλαμβάνουν ένα κατιόν και ένα ανιόν και το πιο σημαντικό, υπάρχει δότης δεσμού υδρογόνου. Αν και οι δεσμοί υδρογόνου είναι κυρίως γνωστοί ως δεσμοί μεταξύ ατόμων υδρογόνου και ηλεκτραρνητικών ατόμων όπως το οξυγόνο, άζωτο, φθόριο κ.α., σε αυτή την περίπτωση, οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ ατόμων υδρογόνου και ηλεκτροαρνητικών σωματιδίων, όπως για παράδειγμα μεταξύ ατόμων υδρογόνου και ιόντων χλωρίου. Τα άτομα υδρογόνου του παράγοντα συμπλοκοποίησης συνδέονται με τα ιόντα χλωρίου του τεταρτοταγούς άλατος και η συμπλοκοποίηση αυτή προκαλεί μείωση της ενέργειας του πλέγματος του συστήματος και ταυτόχρονη μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας μεταξύ ανιόντος και κατιόντος (**Εικόνα 1.5**). Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων χλωρίου και υδρογόνου εξασθενεί τον ιοντικό δεσμό του ChCl , και όλα τα παραπάνω μεταφράζονται σε ταπείνωση του σημείου τήξης του συστήματος. Αυτός είναι και ο λόγος που τα καθαρά συστατικά έχουν πολύ υψηλότερα σημεία τήξης από τα DES που σχηματίζονται, καθώς είναι γνωστό ότι οι ιοντικοί δεσμοί είναι πιο ισχυροί από τους δεσμούς υδρογόνου [6],[9].

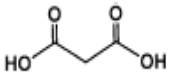
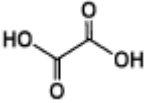
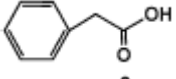
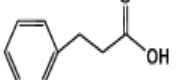
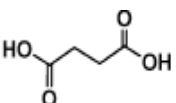
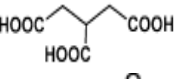
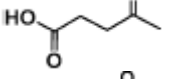
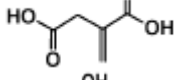
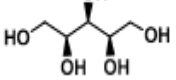
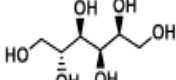
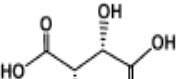
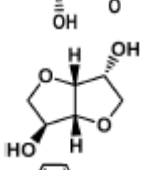
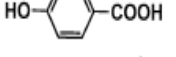
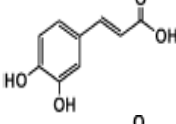
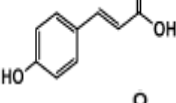
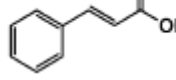
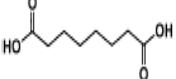


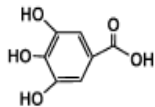
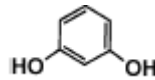
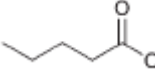
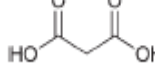
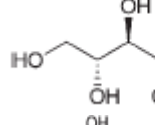
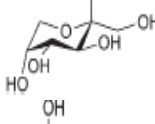
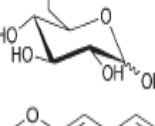
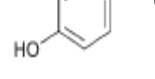
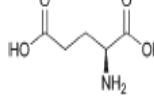
Εικόνα 1.5 Αλληλεπίδραση μεταξύ ενός HBD και του ChCl

Όπως και στην περίπτωση των ιοντικών υγρών, το σημείο τήξης των DES δεν μπορεί να προβλεφθεί, αλλά μερικές γενικές τάσεις μπορούν να εξαχθούν. Η ισχύς των δεσμών υδρογόνου συσχετίζεται με τη θερμοκρασία αλλαγής φάσης, τη σταθερότητα και τις διαλυτικές ικανότητες του αντίστοιχου μίγματος. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα των συστατικών για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταπείνωση του σημείου πήξης (T_f) [10]. Στον **Πίνακας 1.1** παρουσιάζεται ένας μεγάλος αριθμός DES μαζί με τα σημεία πήξης τους.

Πίνακας 1.1 Σημεία τήξης των DES που έχουν αναφερθεί σε δημοσιεύσεις με συστατικό το ChCl

	HBD	$T_{m,HBD}$, $^{\circ}\text{C}$	ChCl: HBD *	$T_{f,DES}$ $^{\circ}\text{C}$	Βιβλιο- γραφία
	Urea	134	1:2	12	[1]
	Thiourea	175	1:2	69	[1]
	1-Methyl urea	93	1:2	29	[1]
	1,3-Dimethyl urea	102	1:2	70	[1]
	1,1-Dimethyl urea	180		149	[1]
	Acetamide	80	1:2	51	[1]
	Benzamide	129	1:2	92	[1]
	Ethylene glycol	-12.9	1:2	-66	
	Glycerol	17.8	1:2	-40	[4], [11]
	2,2,2-Trifluoroacetamide	72	1:2.5	-45	[12]
	Imidazole	89	3:7	56	[13]
	Adipic acid	153	1:1	85	[2]
	Benzoic acid	122	1:1	95	[2]
	Citric acid	149	1:1	34	[2]

	Malonic acid	135	1:1	10	[2]
	Oxalic acid	190	1:1	34	[2]
	Phenylacetic acid	77	1:1	25	[2]
	Phenylpropionic acid	48	1:1	20	[2]
	Succinic acid	185	1:1	71	[2]
	Tricarballic acid	159	1:1	90	[2]
	Levulinic acid	32	1:2	Υγρό σε Θ.Δ	[14]
	Itaconic acid	166	1:1	57±3	[14]
	Xylitol	96	1:1	Υγρό σε Θ.Δ	[14]
	D-Sorbitol	99	1:1	Υγρό σε Θ.Δ	[14]
	L-(+)-Tartaric acid	171	1:0.5	47±3	[14]
	D-Isosorbide	62	1:2	Υγρό σε Θ.Δ	[14]
	4-Hydroxybenzoic acid	215	1:0.5	87±3	[14]
	Caffeic acid	212	1:0.5	67±3	[14]
	p-Coumaric acid	214	1:0.5	67±3	[14]
	<i>trans</i> -Cinnamic acid	133	1:1	93±3	[14]
	Suberic Acid	142	1:1	93±3	[14]

	Gallic Acid	251	1:0.5	77±3	[14]
	Resorcinol	110	1:4	87	[15]
	Valeric acid		1:2	22	
	Mandelic acid	119	1:1	10	[4]
	Manittol		1:1	108	[16]
	D-fructose	103	1:2	5	[16]
	D-glucose	146	1:2	14	[16]
	Vanillin	81-83	1:2	17	[16]
	Glutamic acid	199	1:2	13	[16]

*:μοριακή αναλογία ChCl:HBD , ΘΔ: θερμοκρασία δωματίου

Στα ιοντικά υγρά το σημείο τήξης εξαρτάται από την κατανομή του φορτίου στα ιόντα: τα σημεία τήξης τείνουν να είναι χαμηλότερα όταν το φορτίο είναι μη εντοπισμένο ή όταν τα κατιόντα και / ή ανιόντα είναι ασύμμετρα. Το ίδιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στα DES: με αύξηση της ασυμμετρίας του κατιόντος, το σημείο τήξης (T_m) μειώνεται [16]. Στο σημείο πήξης επιδρούν και οι χαρακτηριστικές ομάδες του άλατος. Στην περίπτωση των τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων, η χαρακτηριστική ομάδα η οποία επηρεάζει πιο λίγο την λειτουργικότητα των κατιόντων αζώτου είναι αυτή που οδηγεί και σε μεγαλύτερη μείωση του σημείου πήξης. Για παράδειγμα, σε σύγκριση με την φαινυλική και τη βενζυλική ομάδα το βινυλοβενζυλο-τριμεθυλαμμώνιο χλωρίδιο (vinylbenzyl trimethylammonium chloride) προκαλεί τη μεγαλύτερη μείωση στο σημείο πήξης. Η σειρά μείωσης του σημείου τήξης για ποικίλες λειτουργικές ομάδες είναι [9]:

hydrogen > alkyl > phenyl > benzyl > vinylbenzyl > fatty alkyl
--

Πίνακας 1.2 Σημεία τήξης των DES που δημιουργούνται από την ανάμιξη της ουρίας ως HBD και διαφορών αμμωνιακών αλάτων

DES	Σημείο τήξης, T_m °C
ammonium chloride+urea	286.51
methanaminium chloride+urea	210.28
dimethylammonium chloride+urea	123.61
trimethylammonium chloride+urea	215.12
tetramethylammonium chloride+urea	240.06
dodecytrimethylammonium chloride+urea	145.75
hexadecyltrimethylammonium chloride+urea	120.09
phenyltrimethylammonium chloride+ urea	213.16
Benzyltrimethylammonium chloride+urea	180.48
(vinylbenzyl) rimethylammonium chloride+urea	170.55

Από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα των DES αποτελεί η **ευκολία παρασκευής τους**. Αυτή, περιλαμβάνει απλή ανάμιξη των συστατικών σε ευτηκτική αναλογία, θέρμανση (70-80°C) και ταυτόχρονη έντονη ανάδευση. Συνήθως, τα συστατικά που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία DES είναι πολύ χαμηλού κόστους καθιστώντας, έτσι, δυνατή την παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα. Χαρακτηρίζονται από πολλούς ως τροποποιήσιμοι διαλύτες (designer solvents) καθώς η δομή τους διαμορφώνεται ανάλογα με την επιλογή της φύσης του δότη δεσμού υδρογόνου [5],[10],[17],[18],[19].

Τα DES έχουν χαμηλή πτητικότητα, δεν είναι εύφλεκτα και δεν αντιδρούν με το νερό. Τα περισσότερα από αυτά είναι μη-τοξικά, βιοσυμβατά και βιοδιασπώμενα, ανάλογα με την επιλογή των HBD, όπως προαναφέρθηκε [5],[20],[21],[22].

1.1.3 Σύγκριση Βαθέων Ευτηκτικών Διαλυτών με άλλους διαλύτες

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μέρος της προσπάθειας αντικατάστασης των παραδοσιακών οργανικών διαλυτών με λιγότερο επιβλαβείς εναλλακτικές λύσεις, καθώς η χρήση τους συνδέεται με αυξημένη περιβαλλοντική επιβάρυνση και αυξημένο κόστος τελικής διάθεσης. Δεν είναι λίγες οι εφαρμογές που τα ιοντικά υγρά έχουν αντικαταστήσει με επιτυχία τη χρήση αυτών των διαλυτών, κυρίως στις διεργασίες διαχωρισμού. Όπως έχει τονιστεί τα DES εμφανίζουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τα ιοντικά υγρά. Σε αυτές συγκαταλέγονται η αμελητέα τάση ατμών, το γεγονός ότι δεν είναι εύφλεκτα, η δυνατότητα διαλυτοποίησης ενός μεγάλου φασμάτος ουσιών, το υψηλό σημείο βρασμού και η μεγάλη ηλεκτροχημική αγωγιμότητα, όπως και η αυξημένη δυνατότητα αποθήκευσης τους [5],[23],[24]. Ωστόσο, τα DES ξεπερνούν ορισμένα από τα μειονεκτήματα των ιοντικών υγρών για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Στην προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκε η δυνατότητα που προσφέρουν τα DES για

την δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού αυτών, με διαφορετικές ιδιότητες, ύστερα από κατάλληλη επιλογή των συστατικών τους. Σε σύγκριση με τα ιοντικά υγρά, αυτός ο "προσαρμοστικός" (tailor made) χαρακτήρας που εμφανίζουν είναι πιο ευέλικτος καθώς, τα DES δεν έχουν αυστηρούς περιορισμούς όσον αφορά τη στοιχειομετρία. Σε αντίθεση με τα ιοντικά υγρά, η παρασκευή των DES δεν περιλαμβάνει καμία αντίδραση. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στον σχηματισμό ενός υγρού μίγματος εντός μίας περιοχής μολαρικών αναλογιών [25],[26]. Αυτό σημαίνει ότι οι φυσικές ιδιότητες, οι διαλυτικές ικανότητες και η ισορροπία φάσεων μπορεί να τροποποιηθεί μεταβάλλοντας την αναλογία των συστατικών του. Αυτό το χαρακτηριστικό προσθέτει ένα ακόμη βαθμό ελευθερίας στο σχεδιασμό ενός διαλύτη με συγκεκριμένες ιδιότητες.

Παρόλο που εμφανίζουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τα ιοντικά υγρά, είναι πλήρως διαφορετικά μεταξύ τους: **τα DES είναι μίγματα δεν είναι ιοντικές ενώσεις**. Η σύνδεση με δεσμούς υδρογόνου και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals, αποτρέπουν την κρυστάλλωση των αρχικών συστατικών, με αποτέλεσμα τα μίγματα να παραμένουν στην υγρή κατάσταση. Μόνο στην περίπτωση προσθήκης παράγοντα ο οποίος είναι σε θέση να διαταράξει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προκύπτει ανακρυστάλλωση του ενός ή και των δυο συστατικών. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, καθίσταται εύκολη η ανάκτηση των DES έπειτα από χρήση τους, ως διαλύτες. Ωστόσο, το πιο σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των ιοντικών υγρών είναι η ευκολία παρασκευής τους από συστατικά με υψηλές καθαρότητες και κυρίως χαμηλού κόστους. Σε αυτό έρχεται να προστεθεί και το γεγονός ότι τα DES παρουσιάζονται ως διαλύτες φιλικότεροι προς το περιβάλλον σε σχέση με τα ιοντικά υγρά, γεγονός που πηγάζει από την χρήση, τις περισσότερες φορές, φυσικών συστατικών.

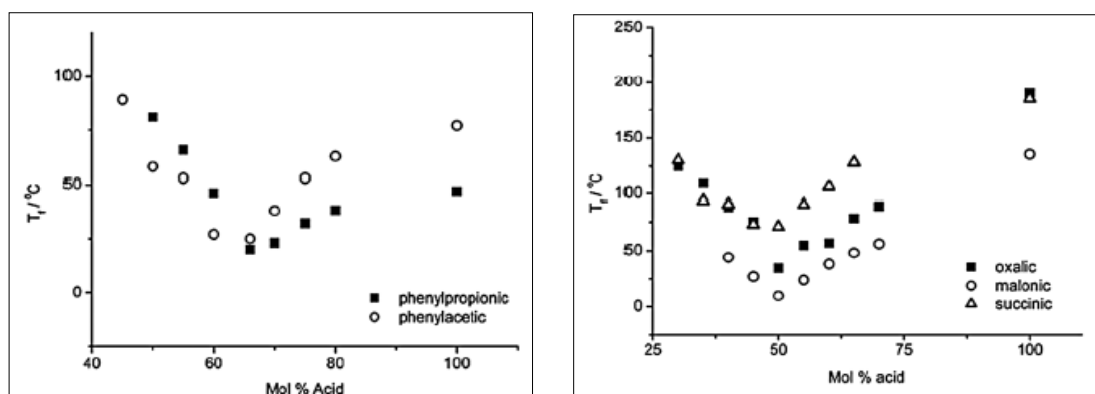
Παρά το γεγονός ότι τα DES υπερτερούν σε πολλά σημεία σε σχέση με τα ιοντικά υγρά, οι έρευνες πάνω σε αυτά είναι ακόμη σε πρωταρχικό στάδιο. Έτσι, συγκριτικά πάλι με τα ιοντικά υγρά που ήδη χρησιμοποιούνται σε αρκετές εφαρμογές, ο αριθμός εφαρμογών των DES είναι ακόμη περιορισμένος για να μπορούν να παρουσιαστούν ως πολλά υποσχόμενοι διαλύτες [27].

1.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

1.2.1 Σημείο Τήξης/Πήξης

Όπως έχει προαναφερθεί, η σημαντική ταπείνωση του σημείου τήξης οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του ανιόντος αλογονιδίου και του δότη του δεσμού υδρογόνου. Για όλα τα γνωστά μέχρι στιγμής DES, έχουν αναφερθεί σημεία τήξεως κάτω των 150°C. Γενικά, είναι επιθυμητά ευτηκτικά μίγματα με σημείο τήξης χαμηλότερο των 50°C καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φθινοί και ακίνδυνοι διαλύτες σε πολλές εφαρμογές. Αν και ένα ευρύ φάσμα αμιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με το χλωρίδιο της χολίνης για την

παραγωγή ευτηκτικών μιγμάτων με σημείο πήξης χαμηλότερο των 100°C, θα πρέπει να τονιστεί ότι ο αριθμός των ευτηκτικών μιγμάτων που βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου είναι ακόμη πολύ περιορισμένος. Μεταξύ αυτών, η ουρία και το 2,2,2 – τριφθοροακεταμίδιο (σε συνδυασμό με το χλωρίδιο της χολίνης) είναι ικανά να παράγουν DES που βρίσκονται σε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου, προφανώς λόγω της αυξημένης ικανότητας να σχηματίζουν αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου με το ChCl. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση του ChCl, η επιλογή του άλλου συστατικού που δρά ως δότης δεσμού υδρογόνου αποτελεί ένα κρίσιμο σημείο για το σχηματισμό DES με χαμηλό σημείο πήξης. Όταν καρβοξυλικά οξέα, όπως για παράδειγμα το λεβουλινικό οξύ, το μαλονικό οξύ και το φαινυλοπροπιονικό οξύ ή οι πολυόλες που προέρχονται από τα σάκχαρα (π.χ. ξυλιτόλη, ύ-ισοσορβίδιο, και D-σορβιτόλη) χρησιμοποιηθούν ως δότες δεσμού υδρογόνου επιτυγχάνεται ο σχηματισμός DES με χαμηλό σημείο πήξης. Επίσης, ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στο σημείο τήξης των DES είναι η φύση των οργανικών αλάτων (π.χ. τα άλατα αμμωνίου ή φωσφονίου). Για παράδειγμα, όταν η ουρία επιλεγθεί ως HBD και αναμειχθεί με διάφορα άλατα αμμωνίου σε μοριακή αναλογία 2: 1 (ουρία:άλας), τα λαμβανόμενα DES παρουσιάζουν πολύ διαφορετικά σημεία πήξης που κυμαίνονται από -38°C έως 113°C. Στη λίστα με τους παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο πήξης των DES θα πρέπει να προστεθεί και το ανιόν του άλατος της χολίνης. Σε συνδυασμό με την ουρία, το σημείο πήξης των DES με τα προαναφερθέντα συστατικά μειώνεται ως ακολούθως: $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$, υποδεικνύοντας μία συσχέτιση με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου. Τέλος, η μοριακή αναλογία οργανικού άλατος/HBD έχει επίσης σημαντικές επιπτώσεις στο σημείο πήξης των DES. Για παράδειγμα, όταν το ChCl αναμιγνύεται με ουρία σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1 και 1:2, τα DES που προκύπτουν εμφανίζουν σημεία πήξης >50°C και 12°C, αντίστοιχα. Τα διαγράμματα φάσης 1.a και 1.b απεικονίζουν τα διαφορετικά σημεία τήξης που επιτυγχάνονται ανάλογα με την μοριακή αναλογία των συστατικών.



Διάγραμμα 1.1a,b Σημεία τήξης των DES παραγόμενα από ChCl μαζί με πέντε διαφορετικά καρβοξυλικά οξέα συναρτήσεως της σύστασής τους.

Όταν χρησιμοποιούνται οξέα ως HBD, φαίνεται ότι το οξύ με το χαμηλότερο μοριακό βάρος εμφανίζει τη μεγαλύτερη μείωση του σημείου πήξεως. Αν και τα παραπάνω συστήματα εμφανίζουν μια σημαντική ταπείνωση του σημείου πήξης, δεν έχει διαπιστωθεί ακόμη μια σαφή συσχέτιση μεταξύ σημείου πήξεως των DES και των σημείων τήξης των καθαρών συστατικών (HBD και ChCl). Όσον αφορά τα κατιόντα των τεταρτοταγών αλάτων αμμωνίου, έχει αποδειχθεί πως καθώς η συμμετρία τους μειώνεται, μειώνεται και το σημείο τήξης των μειγμάτων. Η μείωση αυτή είναι ανάλογη με αυτήν των ιοντικών υγρών [1],[5],[16].

Σύμφωνα με τον Abbott [2], το σημείο πήξης των DES, θα πρέπει να εξαρτάται από:

- την ενέργεια πλέγματος των DES
- τον τρόπο με τον οποίο οι HBD και τα ανιόντα αλληλεπιδρούν
- τις μεταβολές της εντροπίας που προκύπτουν από το σχηματισμό υγρής φάσης

Σε μία πρώτη προσέγγιση, η ταπείνωση του σημείου πήξης μπορεί να είναι ένα μέτρο της μεταβολής της εντροπίας.

Πίνακας 1.3 Σημεία πήξης της ουρίας σε συνδυασμό με μια ποικιλία αλάτων τεταρτοταγούς αμμωνίου της μορφής $R^1R^2R^3R^4N^+ X^-$ σε αναλογία 2:1

R^1	R^2	R^3	R^4	X^-	T_f (°C)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	113
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	12
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	BF ₄	67
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	NO ₃	4
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	F	1
CH ₃	CH ₃	PhCH ₂	C ₂ H ₄ OH	Cl	233
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	Cl	238
CH ₃	CH ₃	CH ₃	PhCH ₂	Cl	26
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OAc	Cl	214
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl	Cl	15
CH ₃	PhCH ₂	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	Cl	26
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ F	Br	55

1.2.2 Πυκνότητα

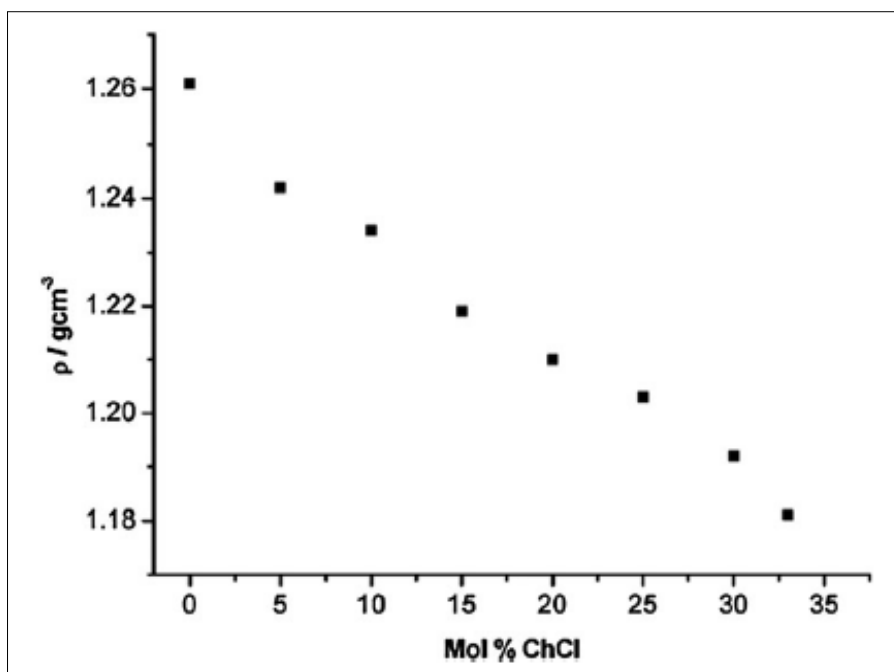
Η συνήθης πρακτική για τον προσδιορισμό των πυκνοτήτων των DES είναι η χρήση ενός ειδικού μετρητή βαρύτητας. Η πλειοψηφία των DES έχουν μεγαλύτερες πυκνότητες απ' ό,τι το νερό και οι οργανικοί διαλύτες, και γενικά, οι τιμές των πυκνοτήτων τους βρίσκονται ανάμεσα στις πυκνότητες των αντιστοιχών αλάτων και των HBD που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους. Συνήθως είναι μεγαλύτερες των HBD [5],[28]. Στην βιβλιογραφία, το φαινόμενο αυτό το ερμηνεύουν βάσει της θεωρίας "οπών" (hole theory). Η θεωρία αυτή υποστηρίζει

πως η δομή των ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών, όπως και τα DES, αποτελείται από κενές θέσεις ή οπές [8],[29],[30]. Έτσι, όταν π.χ. το ChCl συνδυαστεί με την ουρία για την παρασκευή DES, τότε προκαλείται μια μείωση του μεγέθους των κενών που υπάρχουν στη μοριακή δομή της ουρίας με αποτέλεσμα μια ελαφριά αύξηση της πυκνότητας σε σύγκριση με αυτήν της ουρίας.

Πίνακας 1.4 Πυκνότητες των πιο γνωστών DES σε θερμοκρασία 25°C

Άλας	HBD	Άλας:HBD (mol: mol)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Βιβλιογραφική πηγή
EtNH_3Cl	CF_3CONH_2	1:1.5	1.273	[31]
EtNH_3Cl	Acetamide	1:1.5	1.041	[31]
EtNH_3Cl	Urea	1:1.5	1.140	[31]
AcChCl	Urea	1:2	1.206	[31]
ChCl	CF_3CONH_2	1:2	1.342	[31]
ChCl	Urea	1:2	1.25	[31],[32]
ChCl	Glycerol	1:2	1.18	[4],[30]
ChCl	Glycerol	1:3	1.20	[4],[29]
ChCl	Glycerol	1:1	1.16	[29]
ChCl	Ethylene glycol	1:2	1.12	[29],[30]
ChCl	Ethylene glycol	1:3	1.12	[29],[30]
ChCl	Malonic Acid	1:2	1.25	[32]
ZnCl_2	Urea	1:3.5	1.63	[8]
ZnCl_2	Acetamide	1:4	1.36	[8]
ZnCl_2	Ethylene glycol	1:4	1.45	[8]
ZnCl_2	Hexanediol	1:3	1.38	[8]
$\text{Et}_2(\text{EtOH})\text{NCl}$	Glycerol	1:2	1.17	[29]
$\text{Et}_2(\text{EtOH})\text{NCl}$	Glycerol	1:3	1.21	[29]
$\text{Et}_2(\text{EtOH})\text{NCl}$	Glycerol	1:4	1.22	[29]
$\text{Et}_2(\text{EtOH})\text{NCl}$	Ethylene glycol	1:2	1.10	[29]
$\text{Et}_2(\text{EtOH})\text{NCl}$	Ethylene glycol	1:3	1.10	[29]
$\text{Et}_2(\text{EtOH})\text{NCl}$	Ethylene glycol	1:4	1.10	[29]
$\text{Me}(\text{Ph})_3\text{PBr}$	Glycerol	1:2	1.31	[29]
$\text{Me}(\text{Ph})_3\text{PBr}$	Glycerol	1:3	1.30	[29]
$\text{Me}(\text{Ph})_3\text{PBr}$	Glycerol	1:4	1.30	[29]
$\text{Me}(\text{Ph})_3\text{PBr}$	Ethylene glycol	1:3	1.25	[29]
$\text{Me}(\text{Ph})_3\text{PBr}$	Ethylene glycol	1:4	1.23	[29]
$\text{Me}(\text{Ph})_3\text{PBr}$	Ethylene glycol	1:6	1.22	[29]

Είναι φανερό ότι η μοριακή αναλογία των συστατικών που αποτελούν ένα ευτηκτικό μίγμα παίζει καθοριστικό ρόλο στις τιμές των πυκνοτήτων τους. Η επίδραση της μοριακής αναλογίας στην πυκνότητα φαίνεται και στο **Διάγραμμα 1.2**. Με προσεκτική παρατήρηση του παραπάνω πίνακα, γίνονται αντιληπτές κάποιες διαφορές στις πυκνότητες που αφορούν DES που έχουν ίδιο το ένα συστατικό και ίδια μοριακή αναλογία. Αυτή η διαφορά στις πυκνότητες μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική μοριακή διευστάση των συστατικών που αποτελούν το DES.



Διάγραμμα 1.2 Οι πυκνότητες του ευτηκτικού μίγματος γλυκερόλης/ ChCl συναρτήσει της μοριακής αναλογίας.

Είναι, πολλές φορές, δύσκολο να πραγματοποιηθούν πειραματικές μετρήσεις των πυκνοτήτων των DES συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην ανάπτυξη μεθόδων εκτίμησης των πυκνοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας, ικανών να παρέχουν τα δεδομένα αυτά με μέγιστη ακρίβεια. Πρόσφατα, αναπτύχθηκε μια εμπειρική μέθοδος συνεισφοράς των ομάδων (group contribution method) για την εκτίμηση των πυκνοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες [28],[29]. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια τροποποίηση της εξίσωσης Rackett (1.1) από τους Spencer και Danner, όπου για την εύρεση των κρίσιμων ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών έχει χρησιμοποιηθεί η τροποποιημένη μέθοδος Lydersen–Joback–Reid, ενώ για αυτές του μίγματος έγινε χρήση της εξίσωσης Lee–Kesler καθώς δεν μπορούν να μετρηθούν πειραματικά λόγω του ότι τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα DES αρχίζουν να αποσυντίθενται πριν φθάσουν την θερμοκρασία ζέσεως του DES.

$$V_S = V' \cdot Z_{RA}^{(1 - \frac{T}{T_c})^{\frac{2}{7}}} \quad (1.1)$$

V_S είναι ο κορεσμένος γραμμομοριακός όγκος υγρού σε ανηγμένη θερμοκρασία, V' είναι ένας χαρακτηριστικός όγκος όπου, σε πολλές περιπτώσεις η τιμή του είναι κοντά στον κρίσιμο όγκο, Z_{RA} είναι ο παράγοντας συμπιεστότητας της εξίσωσης Rackett.

1.2.3 Ιξώδες

Εκτός από το ευτηκτικό μίγμα ChCl -αιθυλαινογλυκόλη, τα περισσότερα DES παρουσιάζουν υψηλά ιξώδη ($>100 \text{ cP}$) σε θερμοκρασία δωματίου. Το υψηλό ιξώδες των DES συχνά αποδίδεται στην παρουσία του εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών του, που οδηγεί σε μείωση της κινητικότητας των μορίων. Έχει πρόσφατα αποδειχθεί πώς το ιξώδες ενός ρευστού σχετίζεται με τον ελεύθερο όγκο και την πιθανότητα εύρεσης "οπών" κατάλληλων διαστάσεων για την μετακίνηση των ιόντων διαμέσου αυτών [33]. Το μεγάλο μέγεθος των ιόντων και ο μικρός κενός όγκος των περισσοτέρων DES όπως επίσης και η συμβολή των δυνάμεων αλληλεπίδρασης (ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δυνάμεις van der Waals) επηρεάζουν τα ιξώδη των DES. Για παράδειγμα, η χρησιμοποίηση των μικρών σε μέγεθος κατιόντων ή των φθοριούχων HBD μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό DES με χαμηλά ιξώδη [31]. Σε γενικές γραμμές, τα ιξώδη των ευτηκτικών μιγμάτων επηρεάζονται κυρίως από την **χημική φύση των συστατικών** του DES (τύπος των αλάτων αμμωνίου και των HBD, τη γραμμομοριακή αναλογία οργανικού άλατος/HBD, κλπ.), **τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα σε νερό**. Η εξάρτηση τους από τη θερμοκρασία είναι αρκετά έντονη και παρουσιάζει κλασσική συμπεριφορά Arrhenius, δηλαδή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το ιξώδες [4],[34]. Η μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία, όμοια με τα ιοντικά υγρά, μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{RT} \quad (1.2)$$

Όπου:

η_0, R είναι σταθερές

E_η είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για τυρβώδη ροή

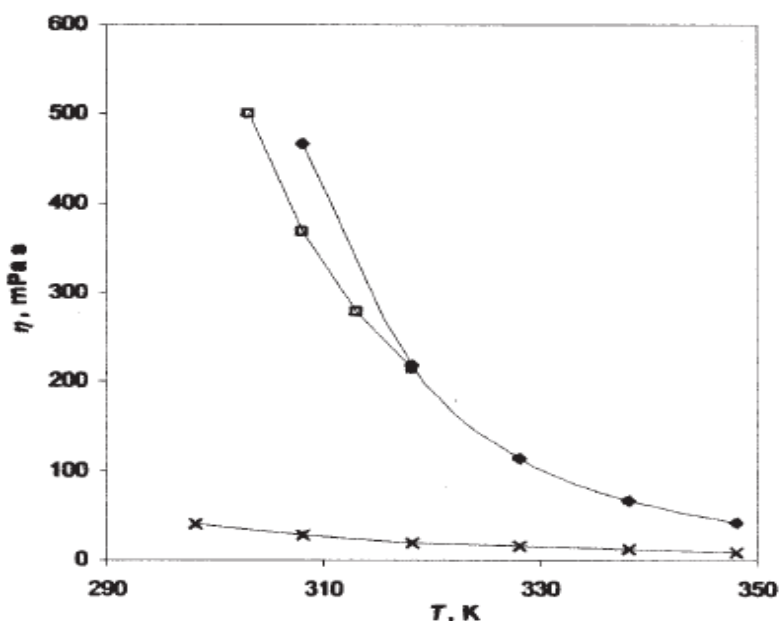
T είναι η θερμοκρασία σε K

Ενώ τα ιξώδη των ιοντικών υγρών κυμαίνονται μεταξύ 10 cP και 500 cP, τα ιξώδη των DES καλύπτουν μεγαλύτερο εύρος (**Πίνακας 1.5**). Για παράδειγμα, DES με συστατικά το ChCl και καρβοξυλικά οξέα καλύπτουν το εύρος 50-5000 cP, ενώ αυτά με συστατικά το ChCl και αμινοοξέα κυμαίνονται μεταξύ 121 και 5640 cP [2],[35],[36]. Σε σύγκριση με τα ιξώδη των διαφόρων παραδοσιακών διαλυτών όπως το διχλωρομεθάνιο, DMSO, αιθυλενογλυκόλη και γλυκερόλη, το ιξώδες των DES είναι έως τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο [16]. Το ιξώδες έχει μια αξιοσημείωτη επίδραση στην πορεία μιας χημικής αντίδρασης: τα υψηλά ιξώδη μπορούν να μειώσουν την ταχύτητα της αντίδρασης στην περίπτωση των χημικών διεργασιών ελεγχόμενης διάχυσης.

Πίνακας 1.5 Ιξώδη επιλεγμένων DES σε διαφορετικές θερμοκρασίες

DES	Αναλογία (mol:mol)	Ιξώδες (cP)	Θερμοκρασία (°C)	Βιβλιογραφική πηγή
ChCl: Urea	1 : 2	750	25	[4]
ChCl :Urea	1 : 2	169	40	[31]
ChCl :EG	1 : 2	36	20	[30]
ChCl :EG	1 : 2	37	25	[4]
ChCl : EG	1 : 3	19	20	[30]
ChCl : EG	1 : 4	19	20	[30]
ChCl: Glucose	1 : 1	34400	50	[14]
ChCl: Glycerol	1 : 2	376	20	[30]
ChCl : Glycerol	1 : 2	259	25	[4]
ChCl: Glycerol	1 : 3	450	20	[30]
ChCl : Glycerol	1 : 4	503	20	[30]
ChCl : 1,4-Butanediol	1 : 3	140	20	[30]
ChCl : 1,4-Butanediol	1 : 4	88	20	[30]
ChCl : CF ₃ CONH ₂	1 : 2	77	40	[31]
ChCl: Imidazole	3 : 7	15	70	[13]
ChCl : ZnCl ₂	1 : 2	85 000	25	[37]
ChCl: Xylitol	1 : 1	5 230	30	[14]
ChCl : Sorbitol	1 : 1	12 730	30	[14]
ChCl : Malonic acid	1 : 2	1 124	25	[4]
ZnCl ₂ : Urea	1 : 3.5	11340	25	[30]
Bu ₄ NBr : Imidazole	3 : 7	810	20	[13]
EtNH ₃ Cl: CF ₃ CONH ₂	1 : 1.5	256	40	[31]
EtNH ₃ Cl: Acetamide	1 : 1.5	64	40	[31]
EtNH ₃ Cl: Urea	1 : 1.5	128	40	[31]
AcChCl: Urea	1 : 2	2214	40	[31]
ChCl: Malonic acid	3 : 7	810	20	[13]

Σε δημοσίευση του *Ciocirlan* [34], μελετήθηκε η εξάρτηση του ιξώδους τριών διαφορετικών DES, ChCl:malonic acid, ChCl:glycerol, ChCl:urea, μεταξύ των οποίων το σύστημα ChCl:urea εμφανίζει το μεγαλύτερο ιξώδες. Το γεγονός αυτό πιθανότατα υποδεικνύει το σχηματισμό ισχυρότερων δεσμών υδρογόνου σε αυτό το σύστημα σε σχέση με τα υπόλοιπα.



Διάγραμμα 1.3 Η μεταβολή του ιξώδους με τη θερμοκρασία για τρία διαφορετικά DES:
 ♦ ChCl:urea (1:2), □ ChCl:malonic acid (1:1), x ChCl:ethylene glycol (1:2).

Λόγω των πιθανών εφαρμογών ως πράσινων διαλυτών, είναι επιθυμητή η ανάπτυξη DES με χαμηλά ιξώδη. Τα χαμηλά ιξώδη προτιμούνται στη βιομηχανία καθώς το λειτουργικό κόστος είναι πολύ πιο χαμηλό. Επίσης, DES με υψηλά ιξώδη δημιουργούν δυσκολίες στην αναμιξιμότητα με άλλες ενώσεις.

1.2.4 Ιοντική αγωγιμότητα

Εξαιτίας του υψηλού ιξώδους τους, τα περισσότερα DES δεν παρουσιάζουν καλή ιοντική αγωγιμότητα (μικρότερη από 2 mS cm^{-1} , σε θερμοκρασία δωματίου). Γενικά, οι αγωγιμότητες των DES αυξάνονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, εξισώσεις της μορφής του Arrhenius μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της αγωγιμότητας, όπως έγινε και στην περίπτωση του ιξώδους. Θεωρώντας ότι οι μεταβολές της γραμμομοριακής αναλογίας οργανικού άλατος/HBD επηρεάζουν σημαντικά τα ιξώδη των DES, είναι σαφές ότι αυτή η παράμετρος επηρεάζει επίσης δραματικά τις αγωγιμότητες των DES. Η αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ChCl. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι αγωγιμότητες μερικών DES, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με αυτές των ιοντικών υγρών [35],[38].

Διάγραμμα 1.4 Αγωγιμότητες διαφόρων DES σε διάφορες θερμοκρασίες

DES	Αναλογία (mol: mol)	Αγωγιμότητα (κ, mScm^{-1})	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$)
ChCl Urea	1:2	0.199	40
ChCl : EG	1:2	7.61	20
ChCl : Glycerol	1:2	1.05	20
ChCl : CF_3CONH_2	1:3	1.64	20
ChCl : 1,4-Butanediol	1:2	0.286	40
ChCl : Imidazole	3:7	12	60
ChCl : ZnCl_2	1:2	0.06	42
ZnCl_2 : Urea	1:3.5	0.18	42
Bu_4NBr : Imidazole	3:7	0.24	60
Et NH_3Cl : CF_3CONH_2	1:1.5	0.39	40
Et NH_3Cl : Acetamide	1:1.5	0.688	40
Et NH_3Cl : Urea	1:1.5	0.348	40
AcChCl : Urea	1:2	0.017	40
Bu_4NBr : Imidazole	3:7	0.24	20

1.2.5 Επιφανειακή τάση

Μέχρι στιγμής, οι μελέτες που σχετίζονται με την επιφανειακή τάση των DES είναι περιορισμένες. Έτσι, δεν μπορεί να αναφερθεί ένας γενικός κανόνας που να περιγράφει την συμπεριφορά της ιδιότητας αυτής στα ευτηκτικά μίγματα. Ωστόσο, έχουν καταγραφεί κάποιες τιμές της επιφανειακής τάσης για ένα μικρό αριθμό DES, κυρίως για τα μίγματα που σχηματίζονται από ChCl και ZnCl_2 . Λόγω της απουσίας πειραματικών δεδομένων για την επιφανειακή τάση, οι μέθοδοι πρόβλεψης αυτής της ιδιότητας έχουν αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία. Μία από αυτές βασίζεται στη χρήση του εμπειρικού τύπου που προτάθηκε από τον Macleod [39]. Αυτός ο τύπος εκφράζει τη σχέση μεταξύ της επιφανειακής τάσης και της πυκνότητας των μιγμάτων ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, η οποία μετά από την τροποποίηση του Sugden είναι η εξής:

$$M_w \cdot \sigma^{\frac{1}{4}} = M_w \cdot K \cdot \rho \quad (1.3)$$

$$P = M_w \cdot K = \frac{M_w \cdot \sigma^{\frac{1}{4}}}{\rho} \quad (1.4)$$

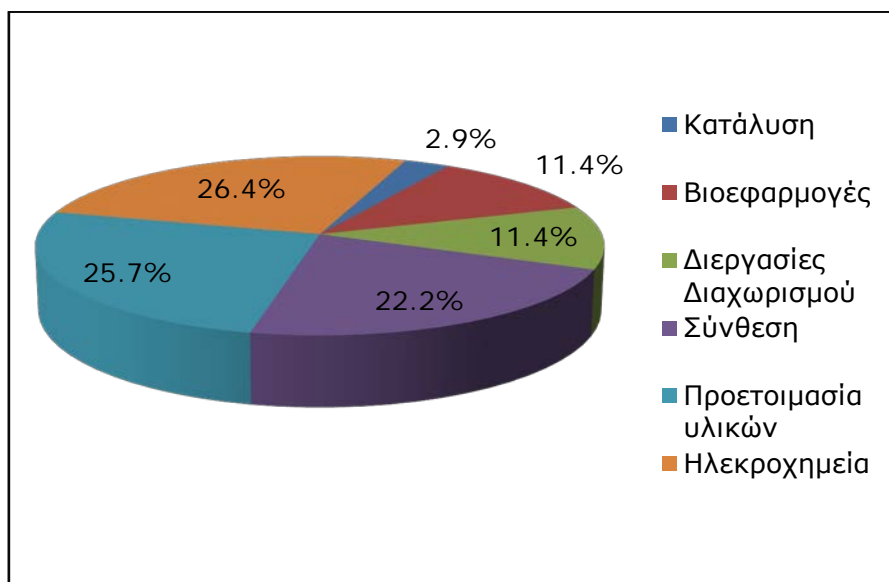
όπου σ είναι η επιφανειακή τάση, ρ η πυκνότητα, M_w το μοριακό βάρος και K είναι μια σταθερά ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Το μέγεθος P είναι μια σταθερά που ονομάστηκε Parachor και μέσω αυτής και της πυκνότητας μπορεί να προβλεφθεί

η επιφανειακή τάση. Αναμένεται να ακολουθήσει μια παρόμοια συμπεριφορά με το ιξώδες δεδομένου ότι εξαρτάται αυστηρά από την ισχύ των μοριακών αλληλεπιδράσεων που διέπει το σχηματισμό των DES [40].

1.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τα DES και τις πιθανές εφαρμογές τους αν και είναι πολύ μικρότερος από ό,τι ο αριθμός των αναφορών σχετικά με τα ιοντικά υγρά, αυξάνεται εκθετικά, κατά την τελευταία δεκαετία.

Τα πρώτα DES που αναφέρθηκαν από τον Abbott και τους συνεργάτες τους εφαρμόστηκαν στον τομέα της ηλεκτροεναπόθεσης μετάλλων. Δεδομένου ότι η ηλεκτροχημεία είναι το πρώτο πεδίο στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν τα DES, είναι λογικό ότι οι περισσότερες δημοσιεύσεις εντοπίζονται σε αυτό τον τομέα.



Διάγραμμα 1.5 Κατανομή των δημοσιεύσεων για τα DES βάσει του πεδίου εφαρμογής.

Τα τρία πεδία εφαρμογής: η ηλεκτροχημεία, η προετοιμασία του υλικού, και η σύνθεση αντιπροσωπεύουν περίπου τα 3/4 του συνολικού αριθμού των δημοσιεύσεων. Οι υπόλοιπες εφαρμογές κατανέμονται μεταξύ της κατάλυσης (2.9%), των βιοεφαρμογών (11.4%), που περιλαμβάνουν τη βιοκατάλυση, τις ενζυματικές αντιδράσεις, τα βιοϋλικά ή άλλες βιομετατροπές, και τις διεργασίες διαχωρισμού. Πάντως εκπλήσσει το γεγονός ότι τα DES δεν έχουν ακόμη διερευνηθεί για την αξιοποίησή τους και σε άλλους τομείς, αν ληφθεί υπ' όψιν ο μεγάλος βαθμός προσαρμοστικότητας που παρουσιάζουν. Στη συνέχεια, γίνεται μια προσπάθεια παρουσίασης των κυριότερων μέχρι στιγμής εφαρμογών των DES, στις ενότητες που ακολουθούν.

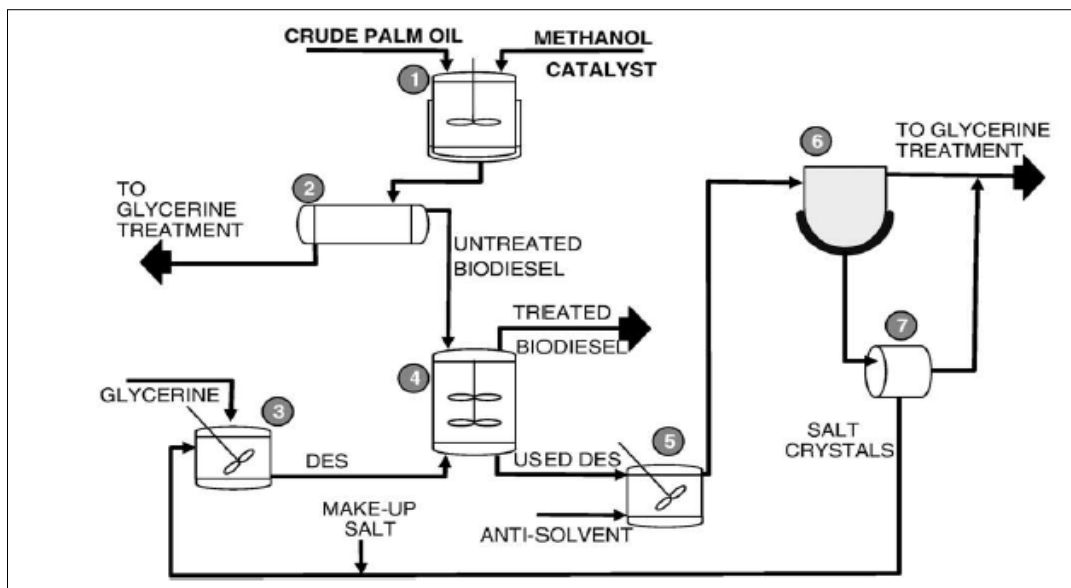
1.3.1 Διαχωρισμοί

1.3.1.1 Καθαρισμός βιοντίζελ

Η παραγωγή βιοντίζελ από τις άφθονες διαθέσιμες βιοπηγές έχει επιστήσει την προσοχή της ακαδημαϊκής αλλά και της βιομηχανικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια για τη χρήση βιοντίζελ ως εναλλακτικό καύσιμο είναι οι περίπλοκες και δαπανηρές διαδικασίες καθαρισμού που συνδέονται με την παραγωγή του. Οι δυσκολίες που σχετίζονται με το διαχωρισμό της γλυκερόλης και άλλων συστατικών που δεν έχουν αντιδράσει, καθιστούν αναγκαία την ανάπτυξη νέων κατάλληλων διεργασιών διαχωρισμού χαμηλού κόστους.

Το βιοντίζελ παράγεται μέσω μιας αντίδρασης μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων, με μεθανόλη ή αιθανόλη. Στην αντίδραση αυτή, απελευθερώνεται ως παραπροϊόν γλυκερόλη. Αντίθετα με το βιοντίζελ, η γλυκερόλη είναι μια εξαιρετικά πολική ουσία. Ως εκ τούτου, η γλυκερόλη συνήθως διαχωρίζεται από το βιοντίζελ μέσω μιας διαδικασίας εξισορρόπησης υγρού-υγρού (liquid-liquid decantation). Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν καταφέρνει να απομακρύνει όλη την ποσότητα γλυκερόλης, με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για την επίτευξη των απαιτούμενων προδιαγραφών πριν τη χρήση του σε οχήματα. Η ικανότητα της γλυκερόλης να σχηματίζει ευτηκτικό μίγμα όταν αναμιγνύεται με ένα τεταρτοταγές άλας αμμωνίου δημιούργησε την δυνατότητα χρήσης ενός τέτοιου είδους DES για τον καθαρισμό του βιοντίζελ από τη γλυκερόλη.

Σύμφωνα με τον Abbott [41], έγινε χρήση πέντε διαφορετικών αλάτων: Pr_4NBr , EtNH_3Cl , $\text{ClEtMe}_3\text{NCl}$, ChCl και AcChCl ικανών να σχηματίσουν DES σε συνδυασμό με τη γλυκερόλη. Αυτά τα DES είναι αναμίξιμα με το νερό και μη αναμίξιμα με το βιοντίζελ. Η πρώτη απόπειρα περιελάμβανε την προσθήκη των παραπάνω αλάτων κατευθείαν στο ακατέργαστο βιοντίζελ προκειμένου να εκτιμηθεί η δημιουργία DES με την εναπομένουσα ποσότητα γλυκερόλης που περιέχεται στο βιοντίζελ με αποτέλεσμα την αποτυχία αυτής της διαδικασίας.



Εικόνα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης διαδικασίας για τον καθαρισμό του βιοντίζελ [11]

Το επόμενο βήμα, ήταν η προσθήκη DES (άλας αμμωνίου/γλυκερόλη) σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1. Στην περίπτωση αυτή, η αναλογία DES/βιοντίζελ ρυθμίστηκε με σκοπό την απόκτηση, μετά την εκχύλιση του υπολείμματος γλυκερόλης και ενός DES (άλας αμμωνίου/γλυκερόλη) με γραμμομοριακή αναλογία 1:2 (το άθροισμα της γλυκερόλης στο αρχικό ευτηκτικό μίγμα με την εναπομένουσα γλυκερόλη που περιέχεται στο βιοντίζελ). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό της γλυκερόλης που απομακρύνθηκε έφτασε το 99%. Η όλη διαδικασία όπως περιγράφηκε απεικονίζεται στην **Εικόνα 1.6**. Βέβαια, σύμφωνα με τη φύση του άλατος που χρησιμοποιήθηκε, η απόδοση του διαχωρισμού διέφερε σε κάποιο βαθμό. Έτσι, για παράδειγμα, η χρήση του βρομιούχου άλατος Pr_4NBr διαπιστώθηκε ότι ήταν λιγότερο αποτελεσματική από ότι η χρήση των χλωριούχων αλάτων αμμωνίου. Η υψηλότερη αυτή απόδοση μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα του ανιόντος χλωρίου [5],[41]. Ομοίως, σε δημοσίευμα του Hayyan [11], προτείνεται το DES $ChCl$:γλυκερόλης για την εξαγωγή γλυκερόλης από βιοντίζελ προερχόμενο από φοινικέλαιο με μία συνεχή διαδικασία. Πρόσφατα, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και άλλα DES για την διεργασία καθαρισμού του βιοντίζελ. Για παράδειγμα, η χρήση των DES $ChCl$:EG και $ChCl$:2,2,2-trifluoroacetamide διαπιστώθηκε ότι είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, μεγαλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε από τη χρήση DES $ChCl$:EG (1:2.5) και $ChCl$:2,2,2-trifluoroacetamide (1:1.75) και αναλογία DES/βιοντίζελ (2.5:1) και (3:1), αντίστοιχα [12]. Άλλο ένα δημοσίευμα, αναφέρει τη χρήση DES που ελήφθησαν με ανάμιξη του MTPB με τρεις διαφορετικούς HDB όπως γλυκερόλη, EG και TEG για τον καθαρισμό του βιοντίζελ που προέρχεται από φοινικέλαιο [42]. Αυτή η έρευνα αποκάλυψε ότι τα DES με βάση την EG και την TEG ήταν πολύ αποτελεσματικά για την απομάκρυνση της γλυκερόλης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, σε αυτή την περίπτωση, η βέλτιστη αναλογία DES/βιοντίζελ ήταν 0,75:1. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι, όλα τα DES που εξετάστηκαν προκάλεσαν μείωση του περιεχόμενου των μονογλυκεριδίων και διγλυκεριδίων που περιέχονται στο ακατέργαστο βιοντίζελ, παρέχοντας, κατά συνέπεια, βιοντίζελ με

τις απαιτούμενες προδιαγραφές.

1.3.2 Τα DES ως διαλύτες

1.3.2.1 Διάλυση CO₂

Τα ευτηκτικά μίγματα παρουσιάζουν διαλυτικές ικανότητες παρόμοιες με αυτές των ιοντικών υγρών. Μια από αυτές είναι και η ικανότητα να διαλύουν το διοξείδιο του άνθρακα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο συνδυασμός του CO₂ με τα DES παρουσιάζει εξαιρετικές δυνατότητες για μια ποικιλία χημικών διεργασιών (διαχωρισμός και καθαρισμός αερίου, κατάλυση, χημική δέσμευση του CO₂, κ.λπ.), οι μελέτες σχετικά με την διαλυτότητα του CO₂ στα DES είναι πρωταρχικής σημασίας. Πρόσφατα έχει προσδιοριστεί η διαλυτότητα του CO₂ σε μίγμα ChCl:urea σε διάφορες θερμοκρασίες, πιέσεις και μοριακές αναλογίες [43].

Η διαλυτότητα του CO₂ στο μίγμα ChCl:urea εξαρτάται από τρεις παράγοντες :

- a) *την πίεση*. Οι τιμές διαλυτότητας αυξήθηκαν με αύξηση της πίεσης (η διαλυτότητα του CO₂ είναι πιο ευαίσθητη στην πίεση στις περιοχές χαμηλής πίεσης).
- b) *τη θερμοκρασία*. Οι τιμές διαλυτότητας μειώθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας ανεξαρτήτως της πίεσης.
- c) *τη μοριακή αναλογία*. Για παράδειγμα, στην ίδια πίεση και θερμοκρασία, στο μίγμα ChCl:urea αναλογίας 2:1 εμφανίστηκε μεγαλύτερη διαλυτότητα CO₂ απ' ό τι στο ίδιο μίγμα αναλογίας 1:1.5 και 1:1.25.
- d) *περιεκτικότητα του νερού στα DES*. Το νερό λειτουργεί ως αντιδιαλύτης που οδηγεί το CO₂ έξω από τα διαλύματα, επηρεάζοντας τη διαλυτότητα του CO₂.

Πρόσφατα, ο Wong και οι συνεργάτες του μελέτησαν την διαλυτότητα του CO₂ και τις σταθερές του Henry στο μίγμα ChCl:urea:H₂O σε διαφορετικές θερμοκρασίες (303, 308, και 313 K) και σε πίεση του CO₂ 0,1 MPa. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαλυτότητα του CO₂ στο DES ChCl:urea (1:2) μειώθηκε με αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό. Ο προσδιορισμός της ενθαλπίας της απορρόφησης του CO₂ έδειξε ότι σε ένα μοριακό κλάσμα DES/νερού μεγαλύτερο από 0.231, η απορρόφηση του CO₂ παρουσιάζεται ως ενδόθερμη. Κάτω από αυτή την αναλογία, η απορρόφηση του CO₂ ήταν εξώθερμη. Τα δεδομένα αυτά είναι πολύ χρήσιμα για την εκτίμηση και την ανάπτυξη μιας διεργασίας συνδιασμού απορρόφησης-εκρόφησης για τη δέσμευση CO₂ [44].

1.3.2.2 Διάλυση μεταλλικών οξειδίων

Τα ευτηκτικά μίγματα είναι ικανά να προσφέρουν και να δεχτούν ηλεκτρόνια ή πρωτόνια έτσι ώστε να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου γεγονός που τους προσδίδει πολύ καλές διαλυτικές ικανότητες. Για παράδειγμα, στο μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$ (1: 2) στους 50°C , ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων μπορεί να διαλυθεί, συμπεριλαμβανομένου των ανόργανων αλάτων που είναι διαλυτά στο νερό, αλάτων που είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό, αρωματικών οξέων και αμινοξέων [1]. Τα DES έχουν, επίσης, την ικανότητα να διαλύουν διάφορα οξειδία μετάλλων, οδηγώντας έτσι σε καινούργιες μεθόδους για τον διαχωρισμό και την ανακύκλωση των μετάλλων, ένα σημείο-κλειδί στον τομέα της ηλεκτροχημείας. Η διαλυτότητα των οξειδίων των μετάλλων στα ευτηκτικά μίγματα παραμένει μια ιδιότητα που δεν έχει ερευνηθεί επαρκώς λόγω έλλειψης δεδομένων. Το 2003, ο Abbott πρώτος απέδειξε τη δυνατότητα χρησιμοποίησης DES για τη διάλυση των μεταλλικών οξειδίων. Αρχικά μετρήθηκε στους 50°C , η διαλυτότητα του CuO σε ένα ευτηκτικό μίγμα ChCl -ουρίας και βρέθηκε ίση με 12 molL^{-1} . Έπειτα, ο Abbott μελέτησε τη διαλυτότητα τριών μεταλλικών οξειδίων (ZnO , CuO , και Fe_3O_4) σε διαφορετικά DES. Και σε αυτή την περίπτωση, η φύση των ευτηκτικών μιγμάτων φάνηκε ότι επηρεάζει σημαντικά την διαλυτότητα των οξέων των μετάλλων σε αυτά. Παρ' όλα αυτά, οξειδία όπως αργιλικά ή πυριτικά είναι αδιάλυτα σε δοκιμασμένα DES. Αυτή η διαφορά της διαλυτότητας των οξειδίων μετάλλου σε DES μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική ανάκτηση των μετάλλων. Για παράδειγμα, αυτό έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για την εκλεκτική ανάκτηση του Zn και Pb από απόβλητα μιας ηλεκτροκαμίνου. Όπως ήταν αναμενόμενο, η διαλυτότητα των οξειδίων μετάλλου σε DES εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, ειδικά για το Cu_2O και το ZnO . Λόγω της ικανότητάς τους να διαλύουν οξειδία μετάλλων, τα ευτηκτικά μίγματα έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον καθαρισμό επιφανειών, στη μεταλλουργία κλπ.

1.3.2.3 Διάλυση φαρμακευτικών ουσιών

Οι μελέτες σχετικά με τη διαλυτότητα διαφόρων φαρμακευτικών ουσιών σπανίζουν. Ο Morrison διερεύνησε την διαλυτότητα μερικών ελάχιστα διαλυτών φαρμάκων όπως το βενζοϊκό οξύ, η γκριζεοφουλβίνη, η δαναζόλη, η ιπρακοναζόλη και το AMG517 σε ευτηκτικό μίγμα ChCl /ουρίας και ChCl /μηλονικού οξέος [19]. Μετρήθηκαν οι διαλυτότητες σε καθαρά DES, σε μίγμα DES-νερού (75:25 και 50:50 κατά βάρος) και σε καθαρό νερό και προέκυψε ότι οι φαρμακευτικές ουσίες που δοκιμάστηκαν ήταν από 5 έως 22 000 φορές πιο διαλυτές στα ευτηκτικά μίγματα απ' ό τι στο καθαρό νερό. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του AMG517 στο νερό ήταν χαμηλότερη από $0.0001 \text{ mg mL}^{-1}$ σε σύγκριση με τη διαλυτότητά του στα ευτηκτικά μίγματα ChCl /ουρίας και ChCl /μηλονικού οξέος, που ήταν 0.01 mg mL^{-1} και $0.4727 \text{ mg mL}^{-1}$, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων των DES, η διαλυτότητα των φαρμάκων ήταν, επίσης, αυξημένη σε σύγκριση με αυτή του καθαρού νερού. Αξίζει να σημειωθεί ότι, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε υδατικά διαλύματα ChCl , ουρίας και

μηλονικού οξέος ξεχωριστά, αλλά, σε αυτή την περίπτωση, οι διαλυτότητες ήταν ίδιες με αυτές στο καθαρό νερό, προβάλλοντας έτσι την ιδιαίτερη συμπεριφορά των ευτητικών μιγμάτων για τη διάλυση των φαρμάκων. Είναι αξιοσημείωτο, επίσης, το γεγονός ότι, πρόσφατα, αποδείχθηκε ότι τα DES είναι πολλά υποσχόμενοι άνυδροι διαλύτες και για τα νουκλεϊκά οξέα. Ο Hud και οι συνεργάτες του, έδειξαν ότι τα νουκλεϊκά οξέα μπορούν να σχηματίσουν πολλές δευτερεύουσες δομές που είναι αντιστρεπτά μετουσιωμένες κατά τη θέρμανση τους σε DES [45].

1.3.3 Βιοκατάλυση αντιδράσεων

Στον τομέα της κατάλυσης, η επιλογή του διαλύτη είναι ζωτικής σημασίας. Ο διαλύτης δεν επιτρέπει μόνο μια καλύτερη επαφή μεταξύ των αντιδραστηρίων και των καταλυτών, αλλά επίσης καθορίζει την επιλογή των διεργασιών επεξεργασίας και ανακύκλωσης (συμπεριλαμβανομένου του καταλύτη). Στο πλαίσιο αυτό, η αναζήτηση των φθηνών και "ασφαλών" μέσων για την κατάλυση έχει εξελιχθεί σε ένα πολύ σημαντικό ζήτημα.

Η χρήση των DES για βιολογικούς μετασχηματισμούς δεν έχει ερευνηθεί εκτενώς επειδή οι ισχυροί δότες δεσμού υδρογόνου, όπως η ουρία είναι γνωστό ότι μετουσιώνει τις πρωτεΐνες. Το 2008, ο Kazlauskas και οι συνεργάτες του ανέφεραν το πρώτο παράδειγμα βιοκατάλυσης σε διάφορα DES [46]. Σε αυτή την περίπτωση, ερευνήθηκε η δραστηριότητα των ενζύμων στη διαδικασία διεστεροποίησης βαλερικού αιθυλεστέρα με βουτανόλη. Παρά το γεγονός ότι τα ένζυμα είναι ελάχιστα σταθερά σε υδατικό διάλυμα CHCl_3 (5 molL^{-1}) και ουρίας (10 molL^{-1}), διαπιστώθηκε ότι είναι σταθερά σε μίγμα CHCl_3 :urea. Αυτή η σταθερότητα αποδόθηκε από τους συγγραφείς στους δεσμούς υδρογόνου των DES, που μείωσαν την χημική δραστηριότητα των συστατικών των DES έναντι των ενζύμων. Στη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε ότι η χρήση μίγματος CHCl_3 :urea και CHCl_3 :γλυκερόλης σε συνδυασμό με τη λιπάση B *Candida antarctica* (CLAB) οδηγεί σε μετατροπή μεγαλύτερη από 90% του ethyl valerate σε butyl valerate. Επιπρόσθετα, η χρήση αυτών των DES επεκτάθηκε επιτυχώς στην βιοκαταλυτική αμινόλυση του ethyl valerate με βουτυλαμίνη με αποτέλεσμα το άνοιγμα του δακτυλίου του οξειδίου του στυρολίου (styrene oxide). Σε μία άλλη δημοσίευση το DES CH_3COAc :γλυκερόλη έχει αναφερθεί ως κατάλληλος διαλύτης για τις καταλυόμενες αντιδράσεις δια-εστεροποίησης παρουσία λιπάσεων [47]. Αξίζει να αναφερθεί, η επιτυχημένη χρήση μιας διαδικασίας κατάψυξης-ξηράνσης για την αποτελεσματική ενσωμάτωση των ενζύμων σε DES CHCl_3 :γλυκερόλης χωρίς να υπάρχει επίδραση στην ακεραιότητα και τη βιωσιμότητά τους, γεγονός που καθιστά ελπιδοφόρα τη διερεύνηση χρήσης των DES στο πεδίο των βιολογικών μετασχηματισμών [17].

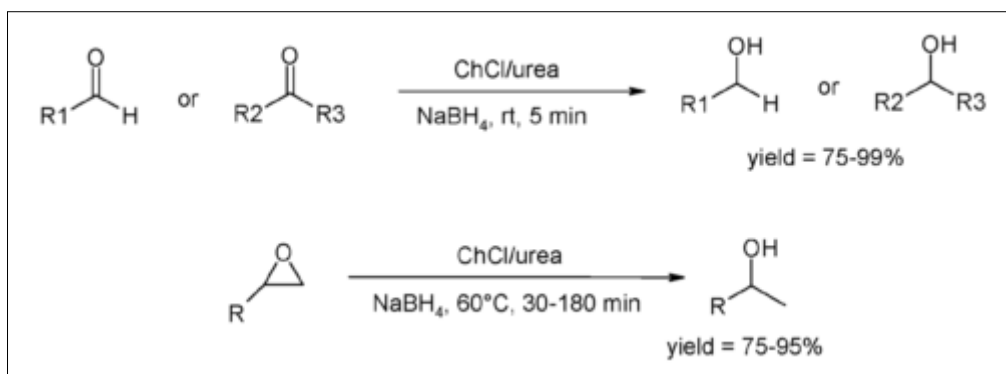
1.3.4 Ηλεκτροεναπόθεση

Ένας κατάλληλος διαλύτης για ηλεκτροεναπόθεση μετάλλων ή για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πρέπει να καλύπτει το απαιτούμενο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Οι ηλεκτρολύτες θα πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση έναντι της ηλεκτροχημικής αναγωγής και οξειδωσης. Η χρήση των ιοντικών υγρών έχει διερευνηθεί στο πεδίο αυτό, για την αποφυγή των περιορισμών της χρήσης υδατικών διαλυμάτων ως διαλύτες.

Παρά το γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως τέτοιοι ηλεκτρολύτες, η ευαισθησία τους στο νερό και η ενδεχόμενη διάσπασή τους παρουσία οξυγόνου αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα. Χάρη στις παρόμοιες ιδιότητες τους με εκείνες των ιοντικών υγρών, τα DES προσελκύουν ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον για τη χρήση τους ως ηλεκτρολύτες. Συγκεκριμένα, η ανοχή τους στο νερό, το χαμηλό κόστος και η βιοαποικοδομησιμότητά τους αποτελούν τρία σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των ιοντικών. Έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για την ηλεκτροεναπόθεση μετάλλων και κραμάτων, την ηλεκτροσίλβωση και την προετοιμασία των ηλεκτρολυτών[5].

1.3.5 Σύνθεση οργανικών ενώσεων

Στον τομέα της οργανικής σύνθεσης, η αναζήτηση για "πράσινους" διαλύτες παρουσιάζει, επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον και αποσκοπεί στη μείωση της χρήσης τοξικών χημικών ουσιών. Στο πλαίσιο αυτό, έχει αναφερθεί η σύνθεση των βιολογικών δραστικών διϋδροπυριμιδινονών (DHPM) σε DES με όξινο χαρακτήρα. Στόχος είναι η παράκαμψη της χρήσης των παραδοσιακών οξέων τα οποία επηρεάζουν δραματικά το οικονομικό και οικολογικό αποτύπωμα αυτής της αντίδρασης [48]. Μία άλλη διαδικασία σύνθεσης όπου έγινε χρήση του DES tartaric acid:urea είναι η σύνθεση των παραγώγων κινολίνης (από ανιλίνη και παράγωγα κετονών) μέσω της αντίδρασης Friedlander [49]. Αυτή η αντίδραση παρουσίασε ένα ευρύ πεδίο χρήσης υποστρωμάτων στα DES όπως επίσης και εξαιρετικές αποδόσεις όσον αφορά την λήψη παραγώγων κινολίνης. Η χημειοεκλεκτική μείωση των παραγώγων καρβονυλίου και εποξειδίων σε μίγμα CHCl_3 :urea παρουσία βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4), έχει επίσης αναφερθεί [50].



Εικόνα 1.7 Αναγωγή αλδεϋδών και των εποξειδίων με χρήση NaBH_4 σε μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$

Σε θερμοκρασία δωματίου και με 2 ισοδύναμα NaBH_4 , ένα ευρύ φάσμα αλδεϋδών και κετονών ανάγεται σε λιγότερο από 5 λεπτά σε μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$ παρέχοντας την αντίστοιχη αλκοόλη με απόδοση της τάξης του 75-99%. Επιπροσθέτως, ένα ευρύ φάσμα εποξειδίων, επίσης ανάγεται παρουσία NaBH_4 σε μίγμα $\text{ChCl}:\text{urea}$, παρέχοντας τις επιθυμητές αλκοόλες με απόδοση 75-95%.

Στον τομέα της κατάλυσης και της οργανικής σύνθεσης, είναι σαφές ότι τα ευτηκτικά μίγματα θα συμβάλουν στο σχεδιασμό οικολογικά αποδοτικών διεργασιών. Ειδικότερα, η δυνατότητα να εξαχθούν εύκολα και επιλεκτικά τα προϊόντα μιας αντίδρασης από τη φάση που βρίσκονται τα ευτηκτικά μίγματα, η δυνατότητα ρύθμισης του pH των DES και η ευκολία ανακύκλωσής τους είναι από τα πλέον υποσχόμενα πλεονεκτήματα των DES.

Αν γίνει μια σύγκριση της εξέλιξης των πεδίων εφαρμογής μεταξύ των ιοντικών υγρών και των DES, μπορούν να προβλεφθούν οι τομείς για τους οποίους η εφαρμογή των DES θα πρέπει να διερευνηθεί μέσα στα επόμενα χρόνια. Για παράδειγμα, η εισαγωγή των DES στον τομέα της επεξεργασίας βιομάζας είναι πολλά υποσχόμενη, σχεδόν ανεξερεύνητη και επίκαιρη. Η δημοσίευση του Bica και συνεργατών επισημαίνει πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στην προετοιμασία των νέων φαρμακευτικών σκευασμάτων και την υγροποίηση των φαρμάκων. Επιπλέον, θα πρέπει να μελετηθούν και άλλες διεργασίες διαχωρισμού. Επειδή τα περισσότερα από τα DES περιέχουν ένα άλας ως ένα από τα κύρια συστατικά τους, αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου τα ιοντικά υγρά έχουν σημειώσει επιτυχία τα τελευταία χρόνια.

Ένα από τα πλήρως ανεξερεύνητα, μέχρι στιγμής, πεδία, είναι και η χρήση των DES ως συνδιαλύτες σε εκχυλίσσεις υγρού-υγρού και σε εκχυλιστικές αποστάξεις [10]. Ως εκ τούτου, είναι λογικό να αναμένεται αύξηση της ερευνητικής δραστηριότητας και της αξιοποίησης των DES στον τομέα της τεχνολογίας διαχωρισμού. Σε αυτό θα συμβάλουν και οι σε βάθος μελέτες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις και τη δομή στα DES προκειμένου να αποκτηθούν γνώσεις σχετικά με τις ιδιότητες των διαλυτών αυτών και να επιτευχθεί η εύρεση νέων εφαρμογών.

Βιβλιογραφία

- [1] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chemical Communications*, pp. 70-71, 2003.
- [2] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 9142-9147, 2004/07/01 2004.
- [3] Abbott, "Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids," 2005.
- [4] A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden, and M. D. Mantle, "Glycerol eutectics as sustainable solvent systems," *Green Chemistry*, vol. 13, p. 82, 2011.
- [5] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jerome, "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 7108-7146, 2012.
- [6] R. C. Harris, "Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents," *Leicester Research Archive*, vol. Ph.D Thesis, 2009.
- [7] A. A. Shamsuri, "IONIC LIQUIDS: PREPARATIONS AND LIMITATIONS," *MAKARA of Science Series*, vol. 14, 2011.
- [8] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, and D. Wilson, "Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations," *Chemistry*, vol. 13, pp. 6495-6501, 2007.
- [9] Shamsuri, "Complexation Reaction Using Ammonium Based Chloride Compounds," *International Journal of Chemistry*, vol. 3, pp. 161-165, 2011.
- [10] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 52, pp. 3074-85, Mar 11 2013.
- [11] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 116-120, 2010.
- [12] K. Shahbaz, Mjalli, F. S., Hashim, M. A., Al-Nashef, I. M., "Using Deep Eutectic solvents for the removal of Glycerol from Palm Oil-Based Biodiesel," *Journal of Applied Sciences*, vol. 10, pp. 3349-3354, 2010.
- [13] Y. Hou, Y. Gu, S. Zhang, F. Yang, H. Ding, and Y. Shan, "Novel binary eutectic mixtures based on imidazole," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 143, pp. 154-159, 10/20/ 2008.
- [14] Z. Maugeri, W. Leitner, and P. Domínguez de María, "Practical separation of alcohol-ester mixtures using Deep-Eutectic-Solvents," *Tetrahedron Letters*, vol. 53, pp. 6968-6971, 2012.
- [15] D. Carriazo, M. a. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, and F. del Monte, "Resorcinol-Based Deep Eutectic Solvents as Both Carbonaceous Precursors and Templating Agents in the Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 6146-6152, 2010.
- [16] Ru and B. König, "Low melting mixtures in organic synthesis - an alternative to ionic liquids?," *Green Chemistry*, vol. 14, pp. 2969-2982, 2012.
- [17] M. a. C. Gutiérrez, "Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents A Suitable Approach to Deep Eutectic Suspensions of Self-Assembled Structures," 2009.

- [18] M. Hayyan, M. A. Hashim, A. Hayyan, M. A. Al-Saadi, I. M. AlNashef, M. E. Mirghani, *et al.*, "Are deep eutectic solvents benign or toxic?," *Chemosphere*, vol. 90, pp. 2193-5, Feb 2013.
- [19] H. G. Morrison, C. C. Sun, and S. Neervannan, "Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles," *Int J Pharm*, vol. 378, pp. 136-9, Aug 13 2009.
- [20] Y. Yu, X. Lu, Q. Zhou, K. Dong, H. Yao, and S. Zhang, "Biodegradable Naphthenic Acid Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Quantitative Structure–Biodegradation Relationship," *Chemistry – A European Journal*, vol. 14, pp. 11174-11182, 2008.
- [21] K. D. Weaver, H. J. Kim, J. Sun, D. R. MacFarlane, and G. D. Elliott, "Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications," *Green Chemistry*, vol. 12, pp. 507-513, 2010.
- [22] F. Ilgen, D. Ott, D. Kralisch, C. Reil, A. Palmberger, and B. König, "Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures," *Green Chemistry*, vol. 11, pp. 1948-1954, 2009.
- [23] H. Sun, Y. Li, X. Wu, and G. Li, "Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride," *J Mol Model*, Feb 23 2013.
- [24] R. B. Leron and M.-H. Li, "High-pressure density measurements for choline chloride: Urea deep eutectic solvent and its aqueous mixtures at T=(298.15 to 323.15)K and up to 50MPa," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 54, pp. 293-301, 2012.
- [25] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, and M. C. Kroon, "New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing," *Green Chemistry*, vol. 14, pp. 2153-2157, 2012.
- [26] H. M. A. Abood, A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, and K. S. Ryder, "Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of [AlCl₂·nAmide]+ AlCl₄⁻ and comparison with imidazolium based systems," *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 3523-3525, 2011.
- [27] Y. Dai, J. van Spronsen, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, and Y. H. Choi, "Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology," *Anal Chim Acta*, vol. 766, pp. 61-8, Mar 5 2013.
- [28] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures," *Thermochimica Acta*, vol. 515, pp. 67-72, 2011.
- [29] K. Shahbaz, S. Baroutian, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques," *Thermochimica Acta*, vol. 527, pp. 59-66, 2012.
- [30] Abbott, "Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties," pp. 4910-4913, 2007.
- [31] A. P. Abbott, G. Capper, and S. Gray, "Design of improved deep eutectic solvents using hole theory," *Chemphyschem*, vol. 7, pp. 803-6, Apr 10 2006.
- [32] C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden, and M. D. Mantle, "Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 21383-21391, 2011.
- [33] A. P. Abbott, "Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids," *ChemPhysChem*, vol. 5, pp. 1242-1246, 2004.
- [34] Ciocirlan, "Effect of Temperature on the Physico-chemical Properties of Three Ionic Liquids Containing Choline Chloride," 2010.
- [35] P. W. a. T. Welton, "Ionic Liquids in Synthesis," *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2003.
- [36] Q.-P. Liu, X.-D. Hou, N. Li, and M.-H. Zong, "Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of

- biomass," *Green Chemistry*, vol. 14, pp. 304-307, 2012.
- [37] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, and R. Rasheed, "Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixtures," *Inorganic Chemistry*, vol. 43, pp. 3447-3452, 2004/05/01 2004.
- [38] S. S. Zhang, Ning; He, Xuezhong; Lu, Xingmei; Zhang, Xiangping, "Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. Volume 35, pp. 1475-1517, 2006.
- [39] D. B. Macleod, "On a relation between surface tension and density," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 19, pp. 38-41, 1923.
- [40] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 319, pp. 48-54, 2012.
- [41] A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson, R. C. Harris, and E. Raven, "Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid," *Green Chemistry*, vol. 9, pp. 868-872, 2007.
- [42] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, and I. M. AlNashef, "Removal of residual KOH from palm oil based biodiesel using Deep Eutectic Solvents," 2011.
- [43] X. Li, M. Hou, B. Han, X. Wang, and L. Zou, "Solubility of CO₂ in a Choline Chloride + Urea Eutectic Mixture," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, pp. 548-550, 2008/02/01 2008.
- [44] W. C. Su, D. S. H. Wong, and M. H. Li, "Effect of Water on Solubility of Carbon Dioxide in (Aminomethanamide + 2-Hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium Chloride)," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, pp. 1951-1955, 2009/06/11 2009.
- [45] I. Mamajanov, A. E. Engelhart, H. D. Bean, and N. V. Hud, "DNA and RNA in anhydrous media: duplex, triplex, and G-quadruplex secondary structures in a deep eutectic solvent," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 49, pp. 6310-4, Aug 23 2010.
- [46] J. T. Gorke, F. Srienc, and R. J. Kazlauskas, "Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents," *Chem Commun (Camb)*, pp. 1235-7, Mar 14 2008.
- [47] H. Zhao, G. A. Baker, and S. Holmes, "Protease activation in glycerol-based deep eutectic solvents," *J Mol Catal B Enzym*, vol. 72, pp. 163-167, Nov 1 2011.
- [48] S. Gore, S. Baskaran, and B. Koenig, "Efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-ones in low melting tartaric acid-urea mixtures," *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 1009-1013, 2011.
- [49] F.-P. Ma, G.-T. Cheng, Z.-G. He, and Z.-H. Zhang, "A New and Efficient Procedure for Friedländer Synthesis of Quinolines in Low Melting Tartaric Acid-Urea Mixtures," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 65, pp. 409-416, 2012.
- [50] N. Azizi, E. Batebi, S. Bagherpour, and H. Ghafari, "Natural deep eutectic salt promoted regioselective reduction of epoxides and carbonyl compounds," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 2289-2293, 2012.

2 Αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού

2.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ- Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Η αυξανόμενη εκβιομηχάνιση και ανάπτυξη του τομέα μεταφορών έχει οδηγήσει σε μια απότομη αύξηση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων. Σήμερα, τα ορυκτά καύσιμα καταλαμβάνουν το 80% της πρωτογενούς ενέργειας που καταναλώνεται παγκοσμίως, από το οποίο, 58% οφείλεται στις μεταφορές. Είναι ευρέως γνωστό πως οι πηγές των ορυκτών καυσίμων εξαντλούνται καθημερινά με ταχύτατους ρυθμούς έτσι ώστε να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες. Επίσης γνωστή είναι η συμβολή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου που οδηγεί σε πολλές αρνητικές επιπτώσεις, συμπεριλαμβανομένης της αλλαγής του κλίματος, της ανόδου της στάθμης της θάλασσας, της απώλειας της βιοποικιλότητας κλπ. Η αύξηση της ενεργειακής ζήτησης οδηγεί σε αύξηση της τιμής του αργού πετρελαίου, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται άμεσα και η παγκόσμια οικονομική δραστηριότητα. Η συνεχής εξάντληση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων μαζί με τη συνεχή αυξανόμενη κατανάλωση της ενέργειας, αλλά και τις εκπομπές αερίων έχουν οδηγήσει στη στροφή προς εναλλακτικές, ανανεώσιμες, βιώσιμες και αποδοτικές, όχι μόνον όσον αφορά τις επιδόσεις αλλά και από οικονομική άποψη, πηγές ενέργειας με χαμηλότερες εκπομπές.

Ως μια ελκυστική επιλογή εναλλακτικής ανανεώσιμης πηγής ενέργειας παρουσιάζονται τα βιοκαύσιμα, δηλαδή καύσιμα που παράγονται από βιομάζα. Ο όρος βιοκαύσιμα συνδέεται άμεσα με την έννοια της αειφόρου ανάπτυξης που αντιπροσωπεύει τη συσχέτιση και την ισορροπία μεταξύ οικονομικών, κοινωνικών και περιβαλλοντικών ανησυχιών. Τα βιοκαύσιμα παρέχουν μια "καθαρή" και ως εκ τούτου βιώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να συμβάλει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται από τη χρήση συμβατών καυσίμων. Η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων παρουσιάζει σταθερή ανάπτυξη κατά την τελευταία δεκαετία, φτάνοντας τα 16 δισεκατομμύρια λίτρα το 2000 και περισσότερα από 100 δισεκατομμύρια λίτρα το 2011. Σήμερα, τα βιοκαύσιμα παρέχουν το 3% των καυσίμων που καταναλώνονται, σε παγκόσμια επίπεδο, από τις οδικές μεταφορές. Υψηλότερα ποσοστά έχουν καταγραφεί σε ορισμένες χώρες, όπως για παράδειγμα στη Βραζιλία, όπου η ζήτηση το 2009 άγγιξε το ποσοστό του 29%.

Πρωταρχικό ρόλο στον τομέα των βιοκαυσίμων κατέχει η βιοαιθανόλη. Από το ξεκίνημά της, πριν από περίπου τρεις δεκαετίες, η βιομηχανία αιθανόλης στις ΗΠΑ έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα με αποτέλεσμα σήμερα να λειτουργούν 211 μονάδες που λειτουργούν σε 29 κράτη μέλη, με ετήσια δυναμικότητα 14.8 δισεκατομμύρια γαλόνια.

Η βιοαιθανόλη χαρακτηρίζεται από υψηλό αριθμό οκτανίου (108), ευρύ όρια ευφλεκτότητας, υψηλές ταχύτητες φλόγας και θερμοκρασίες εξάτμισης. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν δυνατή την επίτευξη ενός μεγαλύτερου βαθμού συμπίεσης και μικρότερου χρόνου καύσης που οδηγεί σε πλεονεκτήματα όσον αφορά τη θεωρητική απόδοση στις μηχανές εσωτερικής καύσης, σε σχέση με τη βενζίνη. Ο αριθμός οκτανίου είναι ένα μέτρο της ποιότητας βενζίνης για την πρόληψη της πρόωρης ανάφλεξης που οδηγεί σε χτυπήματα στον κύλινδρο του κινητήρα. Τα καύσιμα με υψηλότερο αριθμό οκτανίων προτιμούνται σε μηχανές εσωτερικής καύσης με σπινθήρα. Ένα οξυγονούχο καύσιμο όπως η βιοαιθανόλη παρέχει ικανοποιητική αντικρουστική ικανότητα. Περιέχει 35% οξυγόνο το οποίο βοηθά στη μείωση των εκπομπών σωματιδίων και οξειδίων αζώτου (NO_x) κατά την καύση.

Όσον αφορά τη χρήση της στον τομέα μεταφορών, η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως καύσιμο από μόνη της είτε ως πρόσθετο καυσίμου. Ως πρόσθετο καυσίμου, σε συνδυασμό με τη βενζίνη και χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης της τάξης των 5% και 10% (E5,E10), εμφανίζει μεγάλη προσαρμοστικότητα καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να είναι απαραίτητες τροποποιήσεις στα συστήματα των κινητήρων των οχημάτων. Το αντίθετο ισχύει σε περίπτωση που η βιοαιθανόλη χρησιμοποιηθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις (85%,E85) ή ως καθαρό καύσιμο. Σε αυτή την περίπτωση, είναι απαραίτητες κάποιες τροποποιήσεις στους κινητήρες, λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει η βιοαιθανόλη σε σχέση με τη βενζίνη, όπως είναι η χαμηλότερη τάση ατμών και η χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα.

Αν και η χρήση της βιοαιθανόλης αυξάνεται ραγδαία σε καθημερινή βάση, δε σημαίνει ότι τα προβλήματα είναι ανύπαρκτα, με σημαντικότερο αυτό της διαθεσιμότητας των πρώτων υλών. Ένα άλλο, επίσης πολύ σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά την παραγωγή και τη χρήση της βιοαιθανόλης είναι δυσκολία στην διαδικασία απομόνωσης της καθαρής αιθανόλης από το μίγμα αιθανόλης-νερού που προκύπτει κατά την παραγωγή της. Η δυσκολία αυτή συνδέεται με την εμφάνιση αζεοτρόπου στο δυαδικό μίγμα αιθανόλης-νερού που καθιστά αδύνατο το διαχωρισμό του μίγματος με μια απλή διεργασία απόσταξης, αυξάνοντας έτσι το κόστος παραγωγής της βιοαιθανόλης. Η σπουδαιότητα της απομόνωσης της αιθανόλης έγκειται στο γεγονός ότι, αν και η άνυδρη αιθανόλη είναι πλήρως αναμίξιμη με τη βενζίνη, το μίγμα αιθανόλης-νερού όταν προστίθεται στη βενζίνη προκαλεί τη δημιουργία δυο διαφορετικών φάσεων: μια πλούσια σε βενζίνη (άνωτερο στρώμα) και άλλη μια πλούσια σε αιθανόλη (κατώτερο στρώμα). Ο διαχωρισμός αυτός μπορεί να επιφέρει εξαιρετικά ανεπιθύμητες συνέπειες. Το κατώτερο στρώμα πλούσιο σε αιθανόλη έχει την τάση να παρασέρνει τις ακαθαρσίες και τα ιζήματα, δημιουργώντας προβλήματα στους κινητήρες. Επίσης, μπορεί να προκληθεί διάβρωση στα μεταλλικά μέρη του συστήματος καυσίμου, όπως για παράδειγμα στο καρμπουρατέρ. Επιπρόσθετα, προβλήματα έχουν παρατηρηθεί και στο σύστημα διανομής.

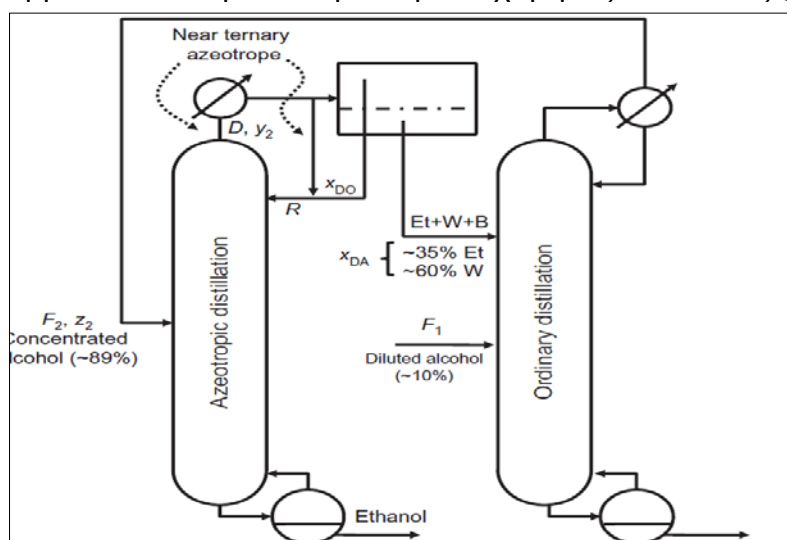
Για την αποφυγή των προβλημάτων που προαναφέρθηκαν, η προσοχή έχει στραφεί στην χρήση κατάλληλων διεργασιών για την απομόνωση της αιθανόλης. Για το σκοπό αυτό, έχουν αναφερθεί διάφορες μέθοδοι από τις οποίες οι πιο σημαντικές είναι η αζεοτροπική απόσταξη, η απόσταξη από κενό και η εκχυλιστική απόσταξη [1],[2],[3],[4],[5],[6].

2.2 ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Η αζεοτροπική απόσταξη είναι μια διεργασία διαχωρισμού δυαδικών μιγμάτων που εμφανίζουν κοντινό σημείο βρασμού ή αζεότροπο και επιτυγχάνεται με την προσθήκη στην υγρή φάση ενός τρίτου συστατικού, ικανό να μεταβάλλει περισσότερο την πτητικότητα ενός εκ των δύο συστατικών από το άλλο, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό των συστατικών με απόσταξη. Τα δυο συστατικά προς διαχωρισμό είτε έχουν ή παρουσιάζουν. Το προστιθέμενο συστατικό ονομάζεται συνδιαλύτης. Η αζεοτροπική απόσταξη συνήθως διαχωρίζεται σε δυο τύπους: ομοιογενή αζεοτροπική απόσταξη και ετερογενή αζεοτροπική απόσταξη.

Στη διεργασία της ομοιογενούς αζεοτροπικής απόσταξης η προσθήκη του συνδιαλύτη οδηγεί στη δημιουργία αζεότροπου ελαχίστου ή μεγίστου μεταξύ συνδιαλύτη και συστατικών τροφοδοσίας. Κατά την διεργασία αυτή, δεν είναι εφικτός ο περαιτέρω διαχωρισμός συνδιαλύτη-μη επιθυμητού συστατικού με μια συνηθισμένη διεργασία απόσταξης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της ετερογενούς αζεοτροπικής απόσταξης. Η θέση εισαγωγής του συνδιαλύτη στη στήλη εξαρτάται από το αν το αζεότροπο εμφανίζεται στην κορυφή ή στον πυθμένα της στήλης. Η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη περιλαμβάνει τη δημιουργία αζεότροπου ελαχίστου και προκαλεί το διαχωρισμό δυο υγρών φάσεων στο συμπυκνωτήρα στην κορυφή της στήλης. Ένα ρεύμα αποστέλλεται πίσω στη στήλη και το άλλο αποστέλλεται σε κάποιο άλλο στάδιο διαχωρισμού ή μπορεί να αποτελεί και το προϊόν (**Εικόνα 2.1**).

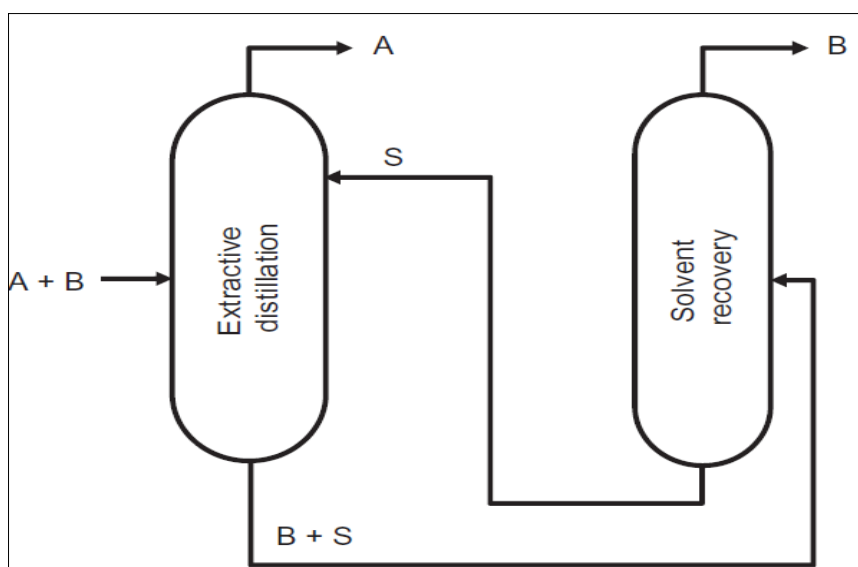
Η ετερογενής αζεοτροπική απόσταξη προτιμάται βιομηχανικά καθώς, ο διαχωρισμός στο συμπυκνωτήρα καθιστά το σύστημα ελκυστικό από οικονομικής άποψης. Ωστόσο, η λειτουργία αυτών των αποστακτικών στηλών μπορεί να αποδειχθεί πολύ δύσκολη καθώς, ο διαχωρισμός των φάσεων μπορεί να λάβει χώρα μέσα στη στήλη με αποτέλεσμα να προκύψουν χαμηλές αποδόσεις [7],[8].



Εικόνα 2.1 Παράδειγμα ετερογενούς αζεοτροπικής απόσταξης συστήματος αιθανόλης-νερού με προσθήκη συνδιαλύτη βενζόλιο

2.3 ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

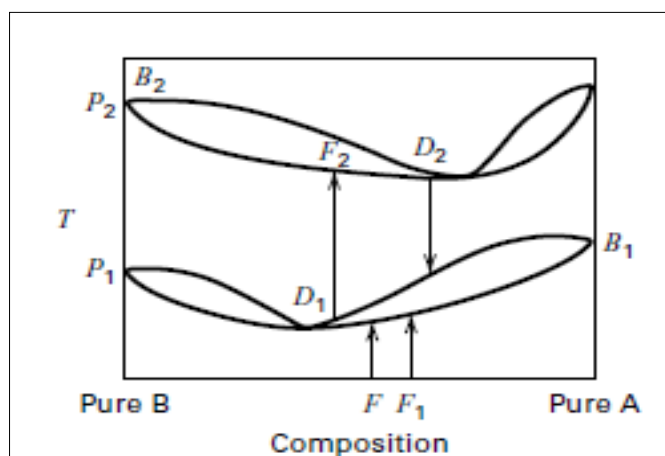
Στην περίπτωση της εκχυλιστικής απόσταξης, όπως και στην περίπτωση της αζεotropicικής, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός τρίτου, συστατικού, του συνδιαλύτη, που μεταβάλλει την σχετική πτητικότητα του μίγματος. Ο συνδιαλύτης θα πρέπει να είναι ένα βαρύ συστατικό, δηλαδή να έχει σημείο ζέσεως μεγαλύτερο από τα συστατικά του μίγματος, το οποίο συλλέγεται στο πυθμένα της στήλης μαζί με το δεύτερο πιο βαρύ συστατικό του μείγματος. Επιπλέον, για την αποτελεσματικότερη λειτουργία της στήλης, θα πρέπει ο συνδιαλύτης να τροφοδοτείται στην κορυφή της στήλης, έτσι ώστε μια σημαντική συγκέντρωση συνδιαλύτη να υπάρχει κατά μήκος όλης της στήλης. Συγκεκριμένα, αν το μίγμα που εξετάζεται δημιουργεί αζεότροπο ελαχίστου, ο συνδιαλύτης εισάγεται σε ένα στάδιο που απέχει μόλις λίγους δίσκους από την κορυφή της στήλης για την αποφυγή απωλειών συνδιαλύτη στο απόσταγμα. Στην περίπτωση που το μίγμα δημιουργεί αζεότροπο μεγίστου, ο συνδιαλύτης εισέρχεται στη στήλη μαζί με την τροφοδοσία. Ο συνδιαλύτης θα πρέπει να εμφανίζει μεγάλη διαλυτική ικανότητα ως προς το ένα συστατικό και σχεδόν μηδενική ως προς το άλλο με σκοπό η εισαγωγή του στο διάλυμα να προκαλέσει μια αύξηση της σχετικής πτητικότητας σε τέτοιο βαθμό ώστε ο διαχωρισμός να είναι εφικτός. Ο συνδιαλύτης δεν θα πρέπει να δημιουργεί αζεότροπο με κανένα από τα συστατικά ενώ συνήθως το υπόλειμμα υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για την ανάκτηση του συνδιαλύτη. [7],[8]



Εικόνα 2.2 Απλή διάταξη εκχυλιστική απόσταξης

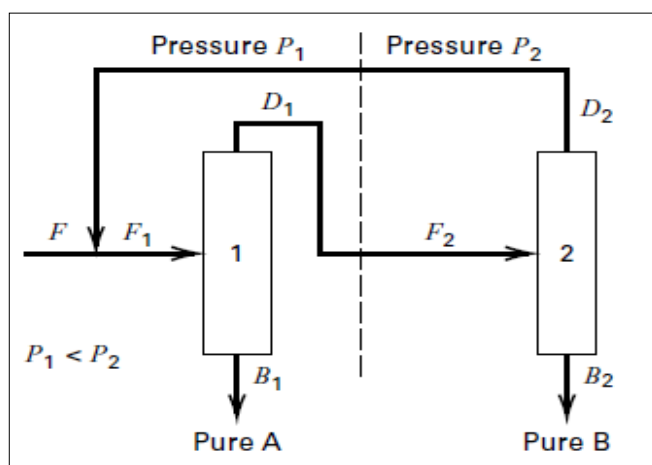
2.4 ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΕΝΑΛΛΑΓΗ ΠΙΕΣΗΣ

Στον τομέα των διεργασιών απόσταξης, η απόσταξη με εναλλαγή πίεσης (pressure swing distillation) είναι η μόνη διεργασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαχωρισμό αζεotropικών μιγμάτων χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου συστατικού που λειτουργεί ως συνδιαλύτης, γεγονός που την κατηγοριοποιεί στις διεργασίες φιλικές προς το περιβάλλον. Η αρχή του διαχωρισμού με τη διεργασία της απόσταξης με εναλλαγή πίεσης βασίζεται στο γεγονός ότι ένα μίγμα μπορεί να χάσει τη αζεotropική του συμπεριφορά όταν στο σύστημα λαμβάνει χώρα αλλαγή πίεσης. Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται σε αζεotropικά μίγματα ευαίσθητα στην αλλαγή πίεσης και χρησιμοποιεί δύο αποστακτικές στήλες στη σειρά που λειτουργούν σε διαφορετικές πιέσεις.



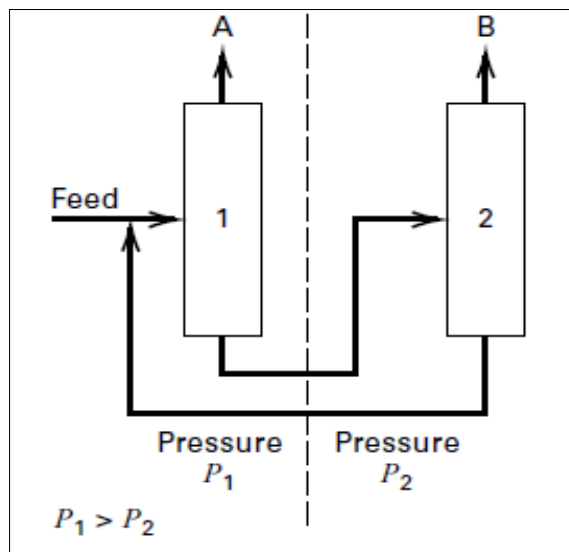
Εικόνα 2.3 Διάγραμμα T-x-y για διεργασία απόσταξης με εναλλαγή πίεσης δυαδικού αζεotropικού μίγματος ελαχίστου

Η επίδραση της πίεσης στην θερμοκρασία και τη σύσταση ενός αζεotropικού μίγματος ελαχίστου παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.3**, ενώ ακολουθεί και μια σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας στην **Εικόνα 2.4**. Όσο η πίεση μειώνεται από P_2 σε P_1 , η αζεotropική σύσταση μετακινείται σε μικρότερη αναλογία συστατικού A.



Εικόνα 2.4 Διάταξη απόσταξης με εναλλαγή πίεσης για το διαχωρισμό μιγμάτων που εμφανίζουν αζέοτροπο ελαχίστου.

Η συνολική τροφοδοσία στην πρώτη στήλη που λειτουργεί σε πίεση P_1 είναι το άθροισμα της καθαρής τροφοδοσίας F , που είναι πλουσιότερη σε συστατικό A απ' ότι το αζεότροπο, και του ανακυκλωμένου ρεύματος D_2 του οποίου η σύσταση είναι πολύ κοντά στη σύσταση του αζεότροπου στην πίεση P_2 . Το ρεύμα υπολείμματος B_1 είναι σχεδόν καθαρό ρεύμα συστατικού A, ενώ το απόσταγμα D_1 είναι ελαφρώς πιο πλούσιο σε συστατικό A από το αζεότροπο στην πρώτη στήλη αλλά λιγότερο πλούσιο σε συστατικό A από το αζεότροπο στη δεύτερη στήλη και εισάγεται στη δεύτερη στήλη όπου το απόσταγμα B_2 είναι καθαρό B. Η μέθοδος της απόσταξης με εναλλαγή πίεσης εφαρμόζεται και στην περίπτωση που το μίγμα εμφανίζει αζεότροπο μεγίστου (**Εικόνα 2.5**). Σε αυτή τη περίπτωση, αυξάνεται η σύσταση του συστατικού A στο αζεοτροπικό μίγμα με τη μείωση της πίεσης. Τα συστατικά λαμβάνονται ως αποστάγματα στην κορυφή της στήλης.



Εικόνα 2.5 Διάταξη απόσταξης με εναλλαγή πίεσης για το διαχωρισμό μιγμάτων που εμφανίζουν αζεότροπο μεγίστου.

Το μεγάλο μειονέκτημα αυτής της διεργασίας είναι το αυξημένο λειτουργικό κόστος που εμφανίζει λόγω των χαμηλών πιέσεων που πρέπει να επιτευχθούν [7],[8].

Βιβλιογραφία

- [1] R. F. Association, "Ethanol Industry Outlook," 2013.
- [2] A. C. Hansen, Q. Zhang, and P. W. L. Lyne, "Ethanol–diesel fuel blends — a review," *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 277-285, 2// 2005.
- [3] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 578-597, 2// 2010.
- [4] IEA, "World Energy Outlook," 2010.
- [5] S. Kumar, N. Singh, and R. Prasad, "Anhydrous ethanol: A renewable source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 1830-1844, 9// 2010.
- [6] A. K. Agarwal, "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, pp. 233-271, 6// 2007.
- [7] E. Brignole and S. Pereda, "Chapter 8 - Separation of Azeotropic Mixtures," in *Supercritical Fluid Science and Technology*. vol. Volume 3, B. Esteban and P. Selva, Eds., ed: Elsevier, 2013, pp. 179-213.
- [8] J. D. Seader, E. J. Henley, and D. K. Roper, *Separation Process Principles*: Wiley, 2010.

ΜΕΡΟΣ Β'

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

3 Πειραματικό μέρος

3.1 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός βαθέν ευτηκτικών διαλυτών καθώς και η χρήση τους ως συνδιαλύτες στη διεργασία εκχυλιστικής απόσταξης του συστήματος αιθανόλης-νερού για το σπάσιμο του αζεότροπου και την ανάκτηση μεγαλύτερης καθαρότητας αιθανόλης. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν οι ευτηκτικοί διαλύτες $\text{CHCl}_3:\text{urea}$ (1:2) και $\text{CHCl}_3:\text{TEG}$ (1:3) και μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους, όπως η θερμική συμπεριφορά, το ιξώδες, η πυκνότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES για διαφορετικές συγκεντρώσεις του τελευταίου.

3.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ - ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

3.2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – *Pyris 6 DSC* *PerkinElmer Inc*

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την εξέταση της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων. Η διάταξη DSC σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τον τρόπο απόκρισης του δείγματος καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται.

Το Perkin Elmer Pyris 6 DSC θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης είναι ένα θερμιδόμετρο θερμικής ροής. Η συσκευή αποτελείται από δυο (2) τμήματα:

- την κεντρική μονάδα που αποτελείται από ένα φούρνο, στον οποίο τοποθετούνται δυο (2) δοκίμια. Το ένα αποτελεί το υπό μελέτη δείγμα ενώ το άλλο είναι κενό και χρησιμοποιείται ως αναφορά.
- τον θερμικό ελεγκτή, που ουσιαστικά είναι ένα λογισμικό εγκαταστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με το άλλο τμήμα της συσκευής, μέσω του οποίου καθορίζεται ο τρόπος παροχής θερμότητας (ρυθμός ροής, θερμοκρασιακά όρια) και λαμβάνονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση.



Εικόνα 3.1 Θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης, Perkin Elmer Pyris 6

Οι δύο κυψελίδες βρίσκονται σε καλή θερμική επαφή μέσω ενός μεταλλικού δίσκου που βρίσκεται τοποθετημένο στο φούρνο, καθώς προσφέρει υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μικρή σταθερά χρόνου για καλύτερη απόκριση του οργάνου. Στο περιβάλλον των κυψελίδων, δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω σταθερής ροής αζώτου. Οι σημαντικότεροι λόγοι για την ύπαρξη του αερίου είναι η διατήρηση ομοιόμορφης θερμοκρασίας γύρω από το δοκίμιο, η απομάκρυνση διαφόρων ουσιών που εκλύονται από το δοκίμιο (πχ. υδρατμοί) και η αποφυγή οξειδώσεων στο δοκίμιο αλλά και σε διάφορα στοιχεία της συσκευής. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και τη θερμοχωρητικότητα, που λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη δοκίμιο, έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας του, σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας καταγράφεται και, με γνωστή τη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα. Η μέτρηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικών, εξαιρετικά ευαίσθητων θερμοστοιχείων συνδεδεμένων με τις θέσεις αναφοράς και δείγματος. Τα θερμοστοιχεία στέλνουν ως σήμα τη θερμοκρασία από κάθε κυψελίδα στην είσοδο ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας ο οποίος ελέγχει και τις θερμοαντιστάσεις. Η συσκευή προγραμματίζεται, με τη βοήθεια του λογισμικού Pyris Software: Data Analyser, να σαρώσει ένα εύρος θερμοκρασιών με γραμμικό ρυθμό για την μελέτη των εξώθερμων ή ενδόθερμων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ένα γράφημα με άξονες τη θερμοκρασία και την ροή θερμότητας. Στο γράφημα αυτό, οι ενδόθερμες και οι εξώθερμες αντιδράσεις απεικονίζονται ως θετικές (με φορά προς τα πάνω) ή αρνητικές (με φορά προς τα κάτω) αποκλίσεις (κορυφές) από την γραμμή αναφοράς. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει τη χρήση ποσότητας 5-10 mg του προς εξέταση υλικού που τοποθετείται σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα καψίδια αυτά κλείνονται ερμητικά με τη βοήθεια ενός ειδικού μηχανήματος (High-Pressure Capsule Sealing Tool) και χωρίς περαιτέρω κατεργασία τοποθετούνται στο φούρνο για την έναρξη της ανάλυσης. Όσο πιο μικρή είναι η μάζα τόσο πιο μικρός είναι ο χρόνος θερμικής απόκρισης (thermal lag) λόγω της μικρής βαθμίδας θερμοκρασίας. Από την άλλη πλευρά, πολύ μικρές μάζες οδηγούν σε μικρή ευαισθησία στη μέτρηση.

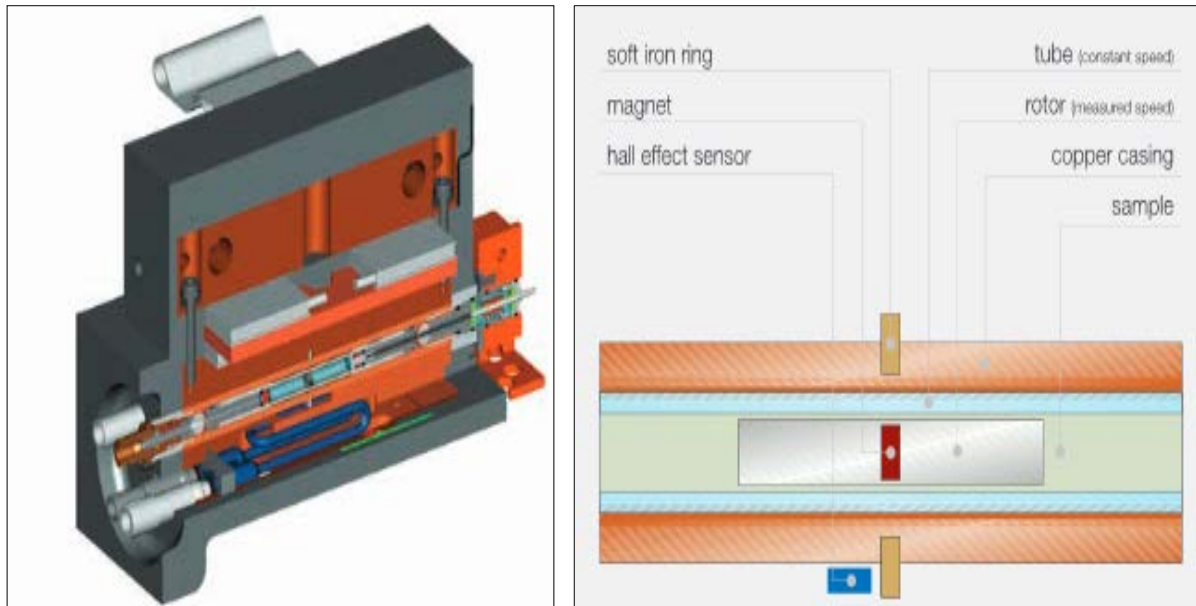
3.2.2 Ιξωδομετρία - Ιξωδόμετρο Anton Paar

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για την πειραματική διαδικασία της ιξωδομετρίας είναι το ιξωδόμετρο Anton Paar SVM 300 της εταιρίας Stabinger, το οποίο λειτουργεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7042. Η συσκευή αυτή περιέχει μετρητικές κυψέλες οι οποίες είναι αυστηρώς ελεγχόμενες και σε γνωστή θερμοκρασία. Οι μετρητικές αυτές κυψέλες αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων και έναν αιωρούμενο αυλό σχήματος U. Οι ομόκεντροι αυτοί κύλινδροι αποτελούν τη βάση του συστήματος μέτρησης της συσκευής. Ο εξωτερικός κύλινδρος (tube) κινείται από ένα κινητήρα με μια σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα. Ο εσωτερικός κύλινδρος (rotor) είναι κατασκευασμένος από υλικό με πολύ χαμηλή πυκνότητα και συγκρατείται σε σταθερή θέση με τη βοήθεια ενός μαγνήτη, που βρίσκεται στο κέντρο του, και ενός δακτυλίου από μαλακό σίδηρο. Συνεπώς, η όλη διάταξη λειτουργεί χωρίς την χρήση εδράνων τριβής.



Εικόνα 3.2 Ιξωδόμετρο SVM 3000 Stabinger

Το δείγμα προς μέτρηση εισάγεται στο εσωτερικό του εξωτερικού κυλίνδρου, ο οποίος περιβάλλεται από ένα περίβλημα χαλκού, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.3**. Όταν ο εσωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται, θα περιστραφεί με την ίδια φορά και ο ρότορας με το δείγμα. Ο μόνιμος μαγνήτης εισάγει ένα ρεύμα δινών στο χάλκινο περίβλημα που επηρεάζει την περιστροφή του ρότορα επιβραδύνοντάς τον. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης, ο ρότορας φτάνει σε σταθερή ταχύτητα ως αποτέλεσμα της εξισορρόπησης ανάμεσα στην ασκούμενη, από τις εσωτερικές δυνάμεις, ροπή και την ροπή του επιβραδυντικού ρεύματος δινών. Αυτή η περιστροφική ταχύτητα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (Hall Effect Sensor) το οποίο μετράει την συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Με αυτή την διαδικασία καθορίζεται το δυναμικό ιξώδες το μίγματος.



Εικόνα 3.3 Πειραματική διάταξη ιξωδομέτρου SVM 3000 Stabinger

Η μέτρηση της πυκνότητας επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ψηφιακού αναλυτή, που χρησιμοποιεί έναν ταλαντωμένο αυλό σχήματος U στον οποίο εισάγεται το δείγμα. Οι δύο μετρήσεις, δυναμικού ιξώδους και πυκνότητας, συμβαίνουν ταυτόχρονα καθώς οι μετρητικές κυψέλες πληρούνται με μια ενιαία διαδικασία. Τέλος, όσον αφορά τον έλεγχο της θερμοκρασίας, η σταθερότητα αυτής εξασφαλίζεται από το συνδυασμό της χρήσης ενός θερμοηλεκτρικού συστήματος θέρμανσης-ψύξης και του περιβλήματος χαλκού που καθιστά δυνατή την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στις κυψελίδες μέτρησης.

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

- Καθαρισμός μετρητικών κυψελών με χρήση καθαρής αιθανόλης. Λαμβάνεται ποσότητα αιθανόλης με τη βοήθεια σύριγγας εμπορικού τύπου και εισάγεται στις κυψελίδες μέσω της ειδικά διαμορφωμένης οπής του ιξωδομέτρου.
- Χρήση αεραντλίας με την οποία είναι εφοδιασμένο το ιξωδοόμετρο και εισαγωγή αέρα από την οπή για να στεγνώσουν οι κυψελίδες.
- Τίθεται το ιξωδοόμετρο στην επιθυμητή θερμοκρασία
- Εισαγωγή δείγματος με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως η αιθανόλη
- Αναμονή μέχρι την επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας
- Καταγραφή τιμών ιξώδους και πυκνότητας

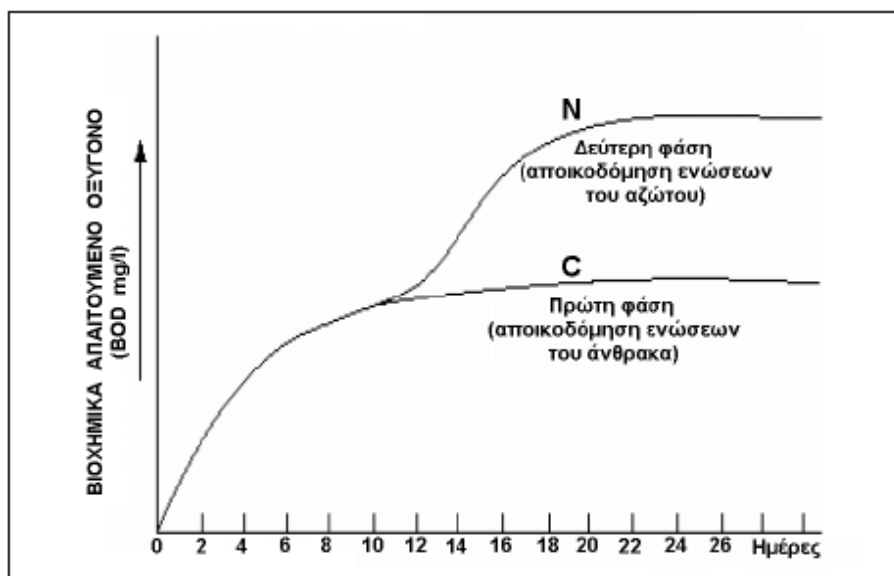
3.2.3 Βιοαποικοδομησιμότητα - VELP BOD manometric apparatus

Γενικά

Το **βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, B.O.D.)** αποτελεί την παράμετρο που προσδιορίζει έμμεσα το οργανικό φορτίο το οποίο μπορεί να διασπασθεί από πληθυσμούς μικροοργανισμών που υπάρχουν στα ύδατα και τα απόβλητα. Συγκεκριμένα ορίζεται ως η απαίτηση σε οξυγόνο για τη διάσπαση του δυνητικά βιοαποικοδομήσιμου κλάσματος του συνολικού οργανικού φορτίου, με τη βοήθεια των μικροοργανισμών, BOD_u. Το B.O.D. ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται να λάβουν οι αερόβιοι μικροοργανισμοί, για να αναπτυχθούν και να πεθάνουν, καταναλώνοντας τα θρεπτικά οργανικά συστατικά που περιέχονται σε ποσότητα διαλύματος ενός λίτρου, στους 20°C [1].

Ένας άλλος χρήσιμος όρος που πρέπει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο είναι αυτός της βιοαποικοδομησιμότητας. Η διαδικασία της βιοαποικοδόμησης περιλαμβάνει τη μετατροπή ή τη διάσπαση μιας ουσίας που προκαλείται από την δράση φυσικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, μύκητες ή άλγη. Αυτοί οι οργανισμοί είναι αερόβιοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι ουσιαστικά, αυτό που κάνουν είναι να καταναλώνουν το οξυγόνο που υπάρχει στο δείγμα, ως διαλυμένο αέριο και εκφράζεται ως το βάρος του O₂ που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς ανά μονάδα όγκου δείγματος σε ορισμένο χρόνο και θερμοκρασία.

Η βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων γίνεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο αποικοδομούνται κυρίως οι ενώσεις του άνθρακα, προηγείται δηλαδή η οξειδωση των ευκολότερα βιοδιασπώμενων ουσιών, ενώ στο δεύτερο οι ενώσεις του αζώτου.



Σχήμα 3.1 Στάδια βιολογικής αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων

Για την πλήρη βιοχημική οξείδωση, στους 20°C, χρειάζονται περίπου 21-28 μέρες. Επειδή, πρακτικά, το χρονικό αυτό διάστημα είναι πολύ μεγάλο, η μέτρηση γίνεται, κατά συνθήκη στις 5 ημέρες (20°C), όπου έχει καταναλωθεί το 70% περίπου του οξυγόνου. Επίσης, η επώαση γίνεται στο σκοτάδι για την αποφυγή δημιουργίας επιπρόσθετου οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης. Έτσι, οι διάφορες τυποποιημένες μέθοδοι δίνουν αποτελέσματα B.O.D. σε mg O₂ που καταναλώνονται ανά λίτρο δείγματος για 5 ημέρες επώαση στους 20°C. Ο έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, όπως η μέθοδος DOC Die-Away Test, η μέθοδος εξέλιξης του CO₂ (τροποποιημένη εξέταση Sturm), η μέθοδος Κλειστού Δοχείου (Closed Bottle Test), η μέθοδος 5-day BOD test, η μανομετρική μέθοδος (Manometric respirometry) κλπ [2].

Θρεπτικά στοιχεία

Στα θρεπτικά στοιχεία περιλαμβάνονται όλες οι απαραίτητες για την επιβίωση ουσίες που προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Εκτός από τον άνθρακα, το οξυγόνο και το υδρογόνο, βασικά θρεπτικά συστατικά (μακροθρεπτικά, στοιχεία απαραίτητα σε μεγάλες σχετικά ποσότητες- >1000ppm) αποτελούν τα νιτρικά, τα νιτρώδη και τα αμμωνιακά ιόντα, τα φωσφορικά ιόντα, το πυρίτιο, τα κατιόντα ασβεστίου, μαγνησίου, καλίου, τα ανιόντα θείου κ.ά. Μεταξύ άλλων τα κατιόντα των μετάλλων σιδήρου, μαγγανίου, χαλκού και ψευδαργύρου αποτελούν τα μικροθρεπτικά στοιχεία - ιχνοστοιχεία - καθώς είναι απαραίτητα σε μικρές σχετικά ποσότητες (<100ppm, με εξαίρεση το σίδηρο που απαιτείται σε ποσότητες 100ppm-1000ppm) από τους οργανισμούς. Η συγκέντρωση των μακροθρεπτικών στο νερό διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιοτική και την ποσοτική αφθονία των οργανισμών.

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό B.O.D σε υδατικό δείγμα που περιλαμβάνει οργανικό φορτίο (DES), ονομάζεται μανομετρική μέθοδος, και στηρίζεται στην μέτρηση της πίεσης του O_2 που περιέχεται στον κενό χώρο της φιάλης πάνω από το δείγμα, πριν και μετά την επώαση. Η διαφορά στην πίεση, οφείλεται στην κατανάλωση του O_2 από τους μικροοργανισμούς κατά τη διάσπαση της οργανικής ένωσης σε άλλες απλούστερες, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), αμμωνία (NH_3), νερό (H_2O) και άλλων ενώσεων ανάλογα με την υπό εξέταση οργανική ένωση.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στην προκειμένη περίπτωση είναι η *Velp Scientifica (VELP BOD manometric apparatus, model FTC 90, BMS 6 unit)* και διαθέτει έξι (6) θέσεις για την τοποθέτηση των δειγμάτων. Κάθε θέση είναι συνδεδεμένη με ένα μανόμετρο με την ένδειξη για το καταναλισκόμενο O_2 σε mg/L. Σε κάθε φιάλη δείγματος τοποθετείται μαγνητικός αναδευτήρας που εξασφαλίζει τη συνεχή ανάδευση του δείγματος. Απαραίτητη είναι και η χρήση αλκαλικού μέσου για την δέσμευση του CO_2 που παράγεται για την αποφυγή επίδρασης αυτού στην μετρούμενη πίεση.



Εικόνα 3.4 Συσκευή VELP BOD, FTC 90

Η μανομετρική συσκευή έχει τη δυνατότητα να μετράει τιμές B.O.D σε κλίμακα μέχρι 1000 mg/L. Οι αισθητήρες της συσκευής διαθέτουν περιοχή μετρήσεων σε σχέση με τον όγκο του προστιθέμενου δείγματος που δίνονται από τον **Πίνακα 3.1**.

Πίνακας 3.1 Μανομετρικές κλίμακες συσκευής μέτρησης B.O.D

Αναμενόμενη περιοχή B.O.D (mg O ₂ /L)	Όγκος δείγματος (mL)
0-1000	100
0-600	150
0-250	250
0-90	400

Αναστολή νιτροποίησης

Σε πολλές περιπτώσεις ζητείται να μην περιλαμβάνεται στη μέτρηση του B.O.D η συνεισφορά των νιτροποιητικών βακτηρίων και να μετράται μόνο η κατανάλωση οξυγόνου που οφείλεται στην οξείδωση του οργανικού άνθρακα. Γενικά, θεωρείται ότι η νιτροποίηση αρχίζει μετά τις πέντε (5) μέρες (στους 20°C) και κατά συνέπεια η επίδραση της στην τιμή του BOD₅ δεν μπορεί παρά να είναι μικρή. Για τη εξάλειψη κάθε επίδρασης του παράγοντα νιτροποίησης προτείνεται η προσθήκη διαλύματος θειουρίας στα υπό εξέταση δείγματα σε ποσότητες που επιλέγονται με βάση τον **Πίνακα 3.2**.

Πίνακας 3.2 Όγκος διαλύματος θειουρίας ανά όγκο δείγματος για αναστολή της νιτροποίησης

Όγκος δείγματος (mL)	Όγκος διαλύματος θειουρίας (mL)
100	0.3
150	0.5
250	0.8
400	1.3

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

1. Παρασκευή διαλυμάτων θρεπτικών ουσιών [3] :

- Διάλυμα τριχλωρούχου σιδήρου FeCl₃: 0.25 g (FeCl₃.H₂O) διαλύονται σε απιονισμένο νερό τελικού όγκου 50 mL
- Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου CaCl₂: 27.5 g CaCl₂ διαλύονται σε απιονισμένο νερό τελικού όγκου 50 mL
- Διάλυμα θειικού μαγνησίου MgSO₄: 22.5 (MgSO₄.H₂O) διαλύονται σε απιονισμένο νερό τελικού όγκου 50 mL
- Διάλυμα φωσφορικών αλάτων (ρυθμιστικό) : 8.5g KH₂PO₄, 21.7 K₂HPO₄, 33.4 g Na₂HPO₄.H₂O, 1.7 g NH₄Cl διαλύονται σε απιονισμένο νερό τελικού όγκου 50 mL

- Διάλυμα θειουρίας: 2 g θειουρίας διαλύονται σε απιονισμένο νερό τελικού όγκου 50 mL
2. Επιλογή όγκου δείγματος ανάλογα με τη αναμενόμενη περιοχή τιμής του B.O.D η οποία υπολογίζεται βάσει των εξισώσεων πλήρους οξειδωσης των DES και την αρχική συγκέντρωσή τους στο δείγμα.
 3. Παρασκευή αραιωτικού διαλύματος: Το αραιωτικό διάλυμα περιέχει 0.5 mL από τα τέσσερα πρώτα θρεπτικά συστατικά που περιγράφηκαν στην ενότητα 1.2.1 αραιωμένα σε τελικό όγκο 0.5 L. Στο αραιωτικό διάλυμα προστίθεται και οι κατάλληλες ποσότητες DES. Το διάλυμα θειουρίας προστίθεται κατευθείαν στις φιάλες επώασης του B.O.D χωρίς περαιτέρω αρραίωση.
 4. Λαμβάνονται **135 mL** από το αραιωτικό διάλυμα και **15 mL** ανάμικτου υγρού από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας αστικών λυμάτων (πληθυσμός μικροοργανισμών) και προστίθενται στις φιάλες επώασης B.O.D.
 5. Παρασκευή τυφλού δείγματος (δεν προστίθεται DES) για τον προσδιορισμό ενδογενούς αναπνοής των μικροοργανισμών.
 6. Τοποθέτηση υδροξειδίου του καλίου σε ειδικά διαμορφωμένη θέση-υποδοχέα στο πώμα των φιαλών για τη δέσμευση του παραγόμενου κατά τη βιο-οξείδωση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και την αποφυγή της επίδρασης του στη μετρούμενη πίεση.
 7. Τοποθέτηση των φιαλών στη μανομετρική συσκευή. Παραμονή φιαλών στην συσκευή για διάστημα 5 ημερών σε σταθερή θερμοκρασία (20°C)
 8. Καταγραφή κατανάλωσης οξυγόνου μέσω του μανόμετρου, στο τέλος της πέμπτης ημέρας.

3.2.4 Ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού – FISCHER® LABODEST® VLE 602

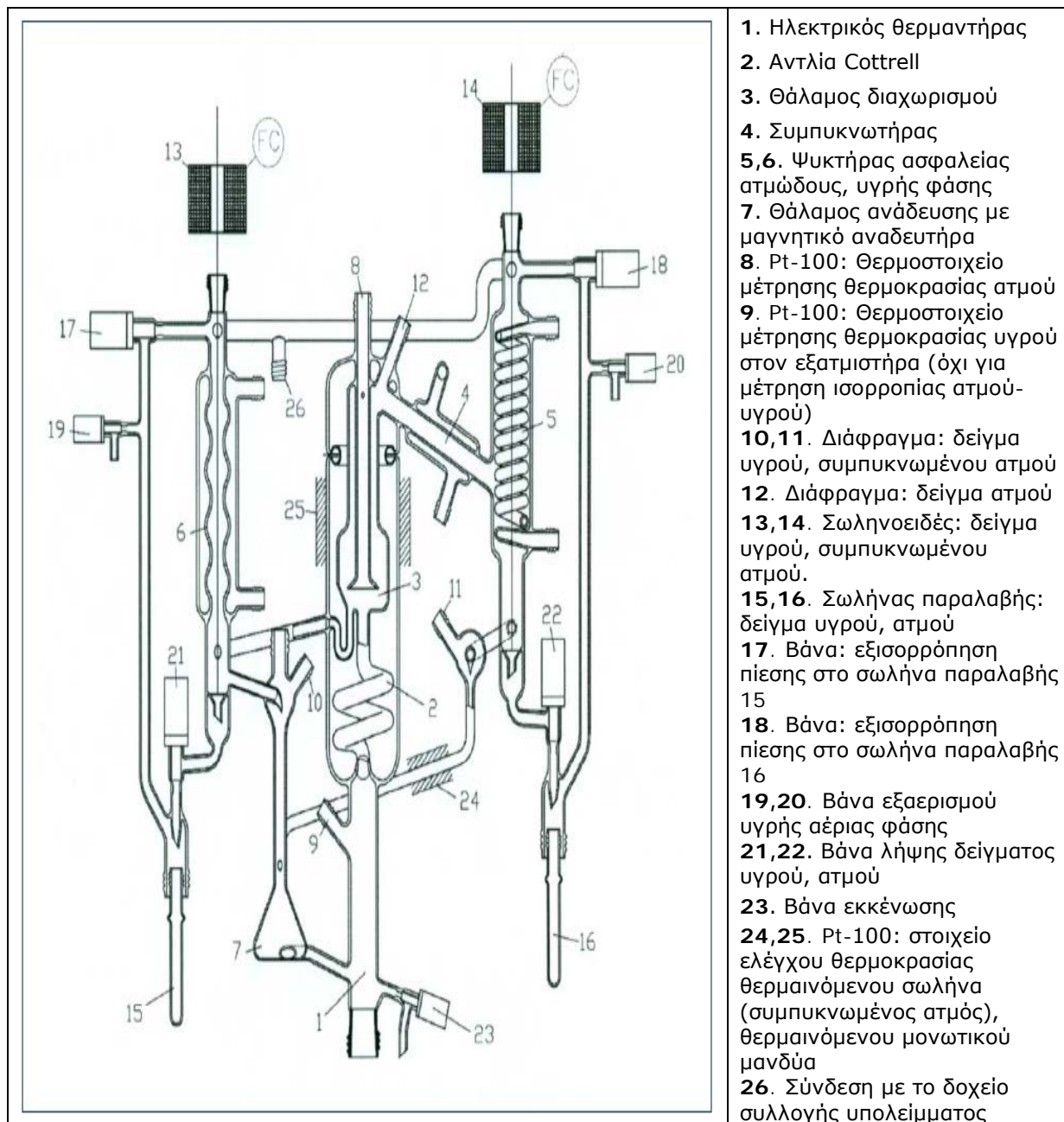
Οι μετρήσεις ισορροπίας ατμού-υγρού για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της συσκευής Fischer Labodest, Type VLE 602, της εταιρίας i-Fischer® Engineering GmbH. Η συσκευή έχει σχεδιαστεί για το καθορισμό των συγκεντρώσεων ισορροπίας, καθώς επίσης και της θερμοκρασίας και πίεσης της ισορροπίας.



Εικόνα 3.5 Συσκευή Fischer Labodest, VLE 602

Η εξάτμιση πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού θερμαντήρα, των 350 W, κατασκευασμένο από γυαλί χαλαζία, ο οποίος διατάσσεται ομόκεντρα σε ένα θερμαντήρα ροής. Η κυκλοφορία των δυο φάσεων με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση σε ειδικό θάλαμο ανάδευσης επιταχύνει την επίτευξη ισορροπίας. Πριν την είσοδο στο θάλαμο διαχωρισμού, το μίγμα ατμού-υγρού διέρχεται μέσα από ένα στενό σωλήνα, που ονομάζεται αντλία Cottrell και ο ρόλος της είναι να κυκλοφορεί το μίγμα προς τα πάνω, στο θάλαμο διαχωρισμού. Επιπρόσθετα, κατά την διέλευση του μίγματος από τον σωλήνα εξασφαλίζεται και μια πιο έντονη ανταλλαγή φάσεων πριν την είσοδο στο θάλαμο διαχωρισμού, ο οποίος περιβάλλεται από ένα θερμαντικό μονωτικό μανδύα. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με θερμοστοιχεία ελέγχου θερμοκρασίας υγρής και αέριας φάσης. Επίσης, διαθέτει τη δυνατότητα σύνδεσης με αντλία κενού και παροχής αζώτου για λειτουργία κενού ή υπερπίεσης αντίστοιχα. Στο **Σχήμα 3.2** απεικονίζονται μαζί με την πειραματική διάταξη ένας ηλεκτρονικός ρυθμιστής **FISCHER MINITRON [VLE]²** ο οποίος

χρησιμεύει για την ρύθμιση της ισχύος του θερμαντήρα καθώς, και τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της πίεσης.



Σχήμα 3.2 Σκαρίφημα πειραματικής διάταξης

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

1. Εξασφαλίζεται η κατάλληλη ροή ψυκτικού μέσου (νερού) μέσω των συμπυκνωτήρων.
2. Πληρείται η συσκευή με το μίγμα μέχρι η στάθμη του υγρού να είναι 2-3 εκατοστά πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτρικού θερμαντήρα για την επίτευξη της θέρμανσης του μίγματος.
3. Ανάλογα με την επιθυμητή πίεση λειτουργίας της συσκευής εφαρμόζεται η α ή η β επιλογή:
 - a. **Ατμοσφαιρική πίεση.** Οι βάνες 17,18,19,20 θα πρέπει να είναι ανοικτές για την διασφάλιση της λειτουργίας σε ατμοσφαιρική πίεση
 - b. **Κενό/υπερπίεση.** Η σωστή θέση των βανών χειρισμού για την λειτουργία της συσκευής υπό κενό/υπερπίεση είναι η εξής:
 - βάνες αζώτου και κενού: κλειστές
 - βάνες 19 και 20: κλειστές
 - βάνες 17,18,21 και 22: ανοιχτές
4. Ανοίγεται ο μαγνητικός αναδευτήρας και ρυθμίζεται η ταχύτητά του, ώστε να εξασφαλίζεται συνεχής, έντονη ανάδευση.
5. Ανοίγονται οι ρυθμιστές στη μονάδα ελέγχου και θέτονται σε λειτουργία μετά την εισαγωγή των επιθυμητών τιμών θερμοκρασίας, πίεσης και ισχύος θερμαντήρα.
6. Ξεκινάει η λειτουργία της συσκευής και χρησιμοποιούνται οι βάνες κενού και αζώτου για την επίτευξη της επιθυμητής τιμής πίεσης. Ταυτόχρονα, ελέγχεται η πίεση στην οθόνη του ρυθμιστή.

Προσοχή!

- Για τη λειτουργία της συσκευής υπό κενό θα πρέπει πρώτα να ανοιχτεί αργά η βάνα κενού και έπειτα να χρησιμοποιηθεί η βάνα αζώτου για τη ρύθμιση της πίεσης, σε περίπτωση που πέσει χαμηλότερα από την επιθυμητή τιμή. Η αντίστροφη διαδικασία ακολουθείτε για τη λειτουργία της συσκευής σε υπερπίεση.
- Η ισχύς θέρμανσης θα πρέπει να ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει ασυνεχής ροή στην πλευρά του υγρού, ενώ η ροή του συμπυκνωμένου υγρού θα πρέπει να αντιστοιχεί σε 1-2 σταγόνες/δευτερόλεπτο.

Η πειραματική διαδικασία θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή δεν μεταβάλλεται περισσότερο από $0,1^{\circ}\text{C}$, για διάστημα 15-30 λεπτών. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας ξεκινάει η δειγματοληψία.

Προσοχή!

Οι ποσότητες των δειγμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερες.

Η δειγματοληψία μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- ο Λήψη δειγμάτων μέσω του διαφράγματος

- ο Τρυπάται το διάφραγμα με τη βοήθεια μιας σύριγγας λαμβάνεται δείγμα από την υγρή φάση και από τη συμπυκνωμένη ατμώδη φάση, από τη θέση 10 και 11, αντίστοιχα, όπως φαίνονται στο **Σχήμα 3.2**

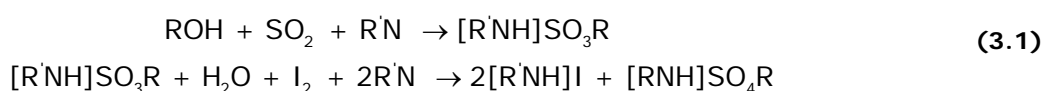
- ο Λήψη δειγμάτων μέσω των βανών δειγματοληψίας
 1. Ρυθμίζεται ο μεταλλικός διακόπτης στον ρυθμιστή στην ένδειξη "vapour" και "liquid" για τη λήψη δείγματος ατμώδους και υγρής φάσης, αντίστοιχα.
 2. Καταγράφεται η θερμοκρασία ατμώδους φάσης.
 3. Κλείνονται οι πάνω και οι κάτω χειροκίνητες βάνες (για την υγρή φάση 17, 21 και για την ατμώδη 18, 22).
 4. Ανοίγονται αργά οι βάνες 19 και 20.
 5. Μεταφέρονται τα δείγματα από τους σωλήνες δειγματοληψίας σε κατάλληλα φιαλίδια.
 6. Επανατοποθετούνται οι σωλήνες δειγματοληψίας και ανοίγονται προσεκτικά οι βάνες 19 και 20.
 7. Ανοίγονται προσεκτικά οι βάνες 17, 18 ώστε να μην διαταραχθεί το κενό ή η υπερπίεση και ακολουθούν οι βάνες 21 και 22, οι οποίες θα πρέπει να ανοιχτούν πλήρως.
 8. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία της δειγματοληψίας ανά δέκα λεπτά μέχρι οι συγκεντρώσεις της υγρής και ατμώδους φάσης να παραμείνουν σταθερές.
 9. Επιλέγεται ο ρυθμιστής ισχύος στο μηδέν.

Το τελευταίο στάδιο περιλαμβάνει τη διακοπή λειτουργίας της συσκευής:

1. Σβήνονται οι ρυθμιστές στη μονάδα ελέγχου.
2. Ανοίγονται οι βάνες εξαερισμού της συσκευής.
3. Ανοίγεται η βάνα 23 για να αδειάσει η συσκευή.
4. Διακόπτεται η παροχή ψυκτικού νερού.

3.2.5 Προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού- Αυτόματος τιτλοδότης Titrator TitroLine KF

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης νερού σε ένα δείγμα, βασίζεται στην **ογκομετρική μέθοδο τιτλοδότησης** Karl Fischer. Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου είναι η αντίδραση μεταξύ ιωδίου και νερού σε αλκοολούχο διάλυμα παρουσία διοξειδίου του θείου (SO₂) και μιας βάσης. Η αλκοόλη αντιδρά με το διοξειδίου του θείου και τη βάση προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου άλας, το οποίο στη συνέχεια, οξειδώνεται από το ιώδιο σε αλκυλοθειικό άλατος **(3.1)**. Αυτή η αντίδραση οξειδωσης καταναλώνει νερό.



Από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες είναι η μεθανόλη καθώς και ο diethylene glycol monoethyl ether (DEGEE). Στην παραπάνω αντίδραση, το νερό με το ιώδιο καταναλώνονται σε αναλογία 1:1. Έτσι, όταν όλο το νερό καταναλωθεί, η παρουσία περίσσειας ιωδίου ανιχνεύεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίου που διαθέτει η συσκευή και η ποσότητα του νερού στο δείγμα προσδιορίζεται με βάση τον όγκο του τίτλου γνωστής συγκέντρωσης ιωδίου, που καταναλώνεται. Ο προσδιορισμός συγκέντρωσης νερού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής Titrator TitroLine KF with Titration Stand TM KF της εταιρίας SCHOTT Instruments, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.6** καθώς και τα μέρη από τα οποία αποτελείται.



1. Δοχείο τιτλοδότησης
2. Δοχείο τίτλου
3. Δοχείο διαλύτη
4. Έμβολο εισαγωγής τίτλου
5. Δοχείο συλλογής αποβλήτων
6. Μοριακά κόσκινα
7. Μονάδα χειρισμού με οθόνη

Εικόνα 3.6 Αυτόματος τιτλοδότης TitroLine KF

Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Πριν την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας θα πρέπει να γίνει εκτενής έλεγχος για τυχόν ύπαρξη διαρροών στη συσκευή.

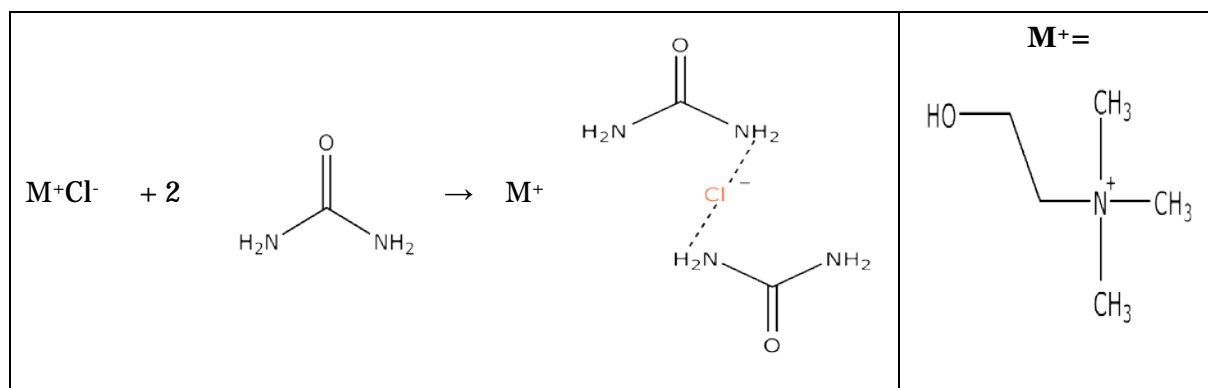
1. Ενεργοποιείται η συσκευή και ταυτόχρονα ρυθμίζεται ο μαγνητικός αναδευτήρας στην επιθυμητή ταχύτητα. Συνήθως ρυθμίζεται στην ένδειξη 3 καθώς μικρότερη ταχύτητα δεν επιτυγχάνει την άμεση ανάμιξη του τίτλου με το διάλυμα το οποίο βρίσκεται στο δοχείο τιτλοδότησης, ενώ μεγαλύτερη προκαλεί ταλαντώσεις του μαγνήτη με κίνδυνο να προκληθεί βλάβη στο ηλεκτρόδιο
2. Πληρείται το δοχείο τιτλοδότησης με το διαλύτη με τη βοήθεια αντλίας αέρα που διαθέτει η συσκευή μέχρι την πρώτη χαραγή.
3. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" και αρχίζει η διαδικασία σταθεροποίησης του δυναμικού στο δοχείο τιτλοδότησης (conditioning). Αυτό επιτυγχάνεται με τη δέσμευση της υγρασίας που υπάρχει στο δοχείο, καθώς και εκείνης που μπορεί να περιέχει ο διαλύτης. Στην κατάσταση αυτή η συσκευή μπορεί να παραμείνει για όσο χρόνο χρειαστεί.
4. Με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβάνεται ποσότητα δείγματος τέτοια ώστε, ανάλογα με την υγρασία που περιέχει το δείγμα προς ανάλυση, να καταναλωθεί τίτλος από 0,5 μέχρι 5 mL με σκοπό την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια η σύριγγα μαζί με το δείγμα ζυγίζονται στον αναλυτικό ζυγό και πιέζεται το "Tare".
5. Πιέζεται το πλήκτρο "Start" για να αρχίσει η διαδικασία τιτλοδότησης. Στην οθόνη εμφανίζεται ο αύξων αριθμός του δείγματος, πιέζεται το πλήκτρο "F1" και στη συνέχεια, εμφανίζεται το πεδίο στο οποίο πρέπει να εισαχθεί η μάζα του δείγματος.
6. Εισάγεται το δείγμα στο δοχείο τιτλοδότησης. Αδειάζεται η σύριγγα με μια απότομη ώθηση του εμβόλου μέχρι τέρμα, στη συνέχεια έλκεται το έμβολο λίγο, ώστε να απορροφηθούν τυχόν σταγόνες και έπειτα απομακρύνεται η σύριγγα από το δοχείο.
7. Ζυγίζεται η σύριγγα στον αναλυτικό ζυγό όπως αυτός είχε αφεθεί στο βήμα 4 και σημειώνεται η ένδειξη (αρνητική) η οποία αποτελεί και τη μάζα της ποσότητας που εισήχθη τελικά στο δοχείο τιτλοδότησης.
8. Εισάγεται η μάζα στη μονάδα χειρισμού, χρησιμοποιώντας τα βελάκια και πιέζεται το πλήκτρο "F1". Σε αυτό το σημείο ξεκινά η διαδικασία τιτλοδότησης. Όταν ολοκληρωθεί ακούγεται ο χαρακτηριστικός ήχος ενώ στην οθόνη εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί όσες φορές είναι επιθυμητό.

3.2.6 Σύνθεση ευτηκτικών διαλυτών

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη δύο (2) διαφορετικών DES. Η πρώτη σύνθεση αφορά το DES ChCl:urea. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι το DES αυτό έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό από ερευνητές και είναι διαθέσιμος ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών μετρήσεων ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση σύγκρισης. Το δεύτερο DES που συντέθηκε είναι το ChCl:TEG για το οποίο, αν και έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναφέρεται, για ευκολία, το DES ChCl:urea ως DES1 και το DES ChCl:TEG ως DES2.

Σύνθεση ChCl:urea

Η σύνθεση του DES ChCl:urea (1:2) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στη βιβλιογραφία [4]. Για τη σύνθεση του ευτηκτικού μίγματος χρησιμοποιήθηκε χλωρίδιο χολίνης (Choline chloride, 98+%, Alfa Aesar) και καθαρή ουρία. Λόγω της υγροσκοπικής φύσης του ChCl, κρίθηκε απαραίτητη η ξήρανση υπό κενό για μερικές ώρες, πριν τη χρήση. Σε ξήρανση υπόκειται και η ουρία για την αποφυγή κάθε ίχνους υγρασίας που μπορεί να υπάρχει. Η σύνθεση περιλαμβάνει την αντίδραση ποσότητας ChCl και ουρίας σε αναλογία 1:2 και θερμοκρασία 70-75 °C. Η συνεχής και έντονη ανάδευση είναι απαραίτητη μέχρι την επίτευξη ενός ομοιογενούς άχρωμου μίγματος σε υγρή φάση. Ο χρόνος για την ολοκλήρωση της αντίδρασης κυμαίνεται μεταξύ 20-30 min, ανάλογα βέβαια και με την ποσότητα του μίγματος. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αζώτου, με σκοπό τη μείωση της επίδρασης των συνθηκών του περιβάλλοντος στην αντίδραση. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Σύνθεση ChCl:TEG

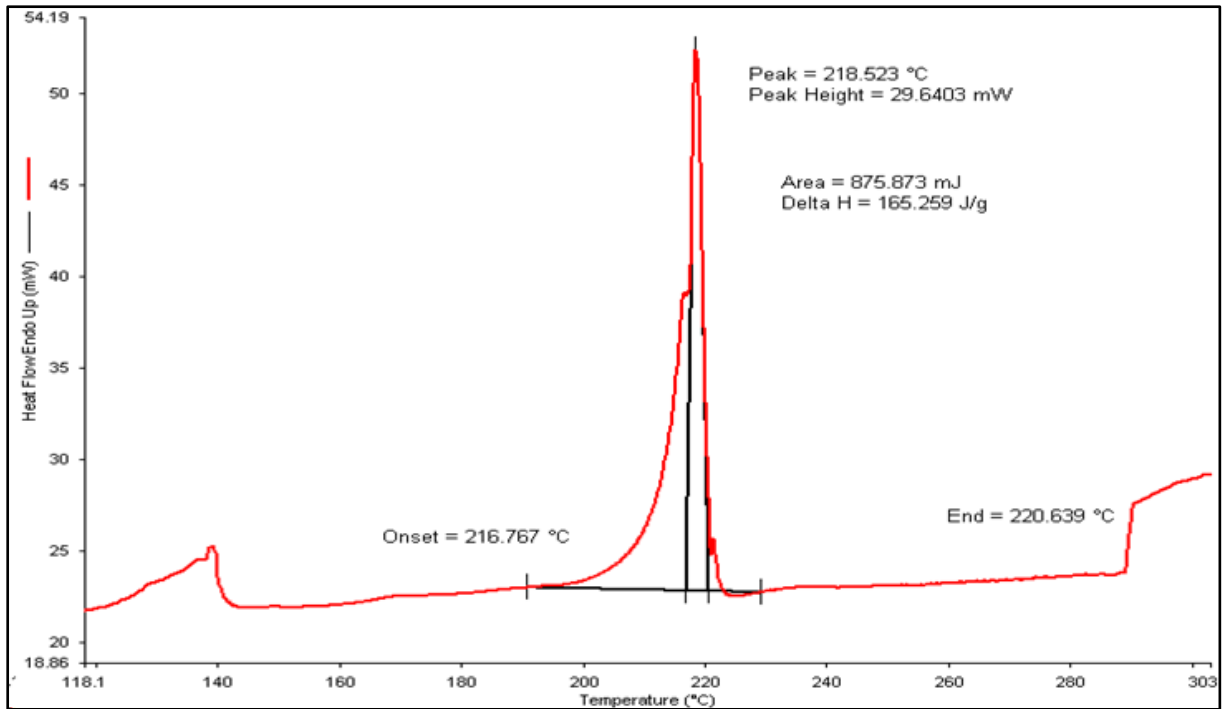
Για τη σύνθεση του ευτηκτικού μίγματος χρησιμοποιήθηκε χλωρίδιο χολίνης καθαρότητας (Choline chloride, 98+%, Alfa Aesar) και τριαιθυλενογλυκόλη (99+%, Alfa Aesar). Και σε αυτή την περίπτωση, η διαδικασία της ξήρανσης προηγείται αυτής της σύνθεσης. Όπως προαναφέρθηκε, δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για το DES ChCl:TEG. Έτσι, η σύνθεση βασίστηκε σε γνωστές μεθόδους σύνθεσης, όσον αφορά την αναλογία των αντιδραστηρίων, για DES παρόμοια (από άποψη χημικής δομής) με το DES2, όπως για παράδειγμα το DES ChCl:EG (1:2). Ωστόσο, για αναλογία αντιδραστηρίων 1:2 παρατηρήθηκε ότι ήταν αδύνατος ο σχηματισμός ευτηκτικού μίγματος παρά μόνο όταν η αναλογία αυξήθηκε στο 1:3. Οι συνθήκες της αντίδρασης δεν διαφέρουν από την διαδικασία που περιγράφηκε για το DES1, με εξαίρεση τον χρόνο αντίδρασης, ο οποίος σε αυτή τη περίπτωση έφτασε τις τρεις ώρες.

Τα δείγματα δεν υπόκεινται σε περαιτέρω διαδικασίες καθαρισμού πριν τη χρήση τους για τη μέτρηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων τους.

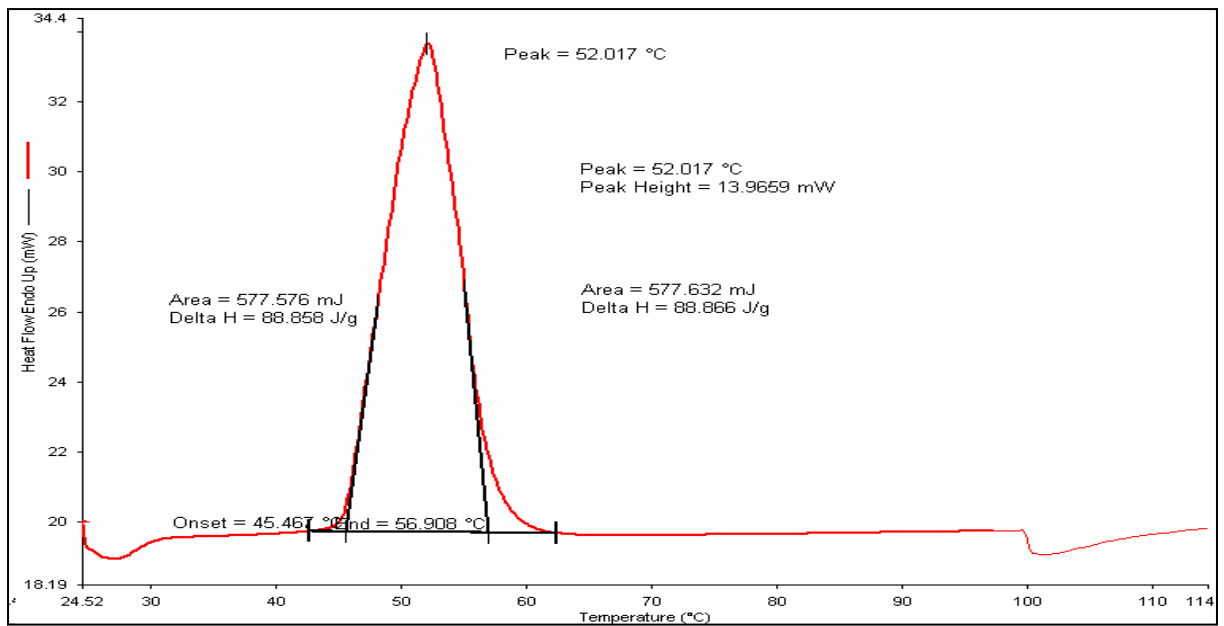
3.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η πειραματική διαδικασία της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης περιλαμβάνει, σε αρχικό στάδιο την ανάλυση ουσιών με γνωστά σημεία πήξεως για τον έλεγχο ως προς την αξιοπιστία στις μετρήσεις που πραγματοποιούνται από τη συσκευή Pyris 6 DSC . Επιλέχθηκε το κουμαρικό και λαυρικό οξύ με σημεία πήξης 219.2 °C και 43.2 °C, αντίστοιχα. Τα διαγράμματα που προέκυψαν από την ανάλυση παρουσιάζονται στη συνέχεια. Θα πρέπει να τονιστεί εδώ, ότι η βαθμονόμηση του οργάνου έχει πραγματοποιηθεί με τέτοιο τρόπο ώστε η θερμοκρασία έναρξης (Onset Temperature) που προσδιορίστηκε με την μέθοδο DSC, να αντιστοιχεί στην κανονική θερμοκρασία τήξης του κάθε συστατικού.



Σχήμα 3.3 Καμπύλη DSC για το κουμαρικό οξύ

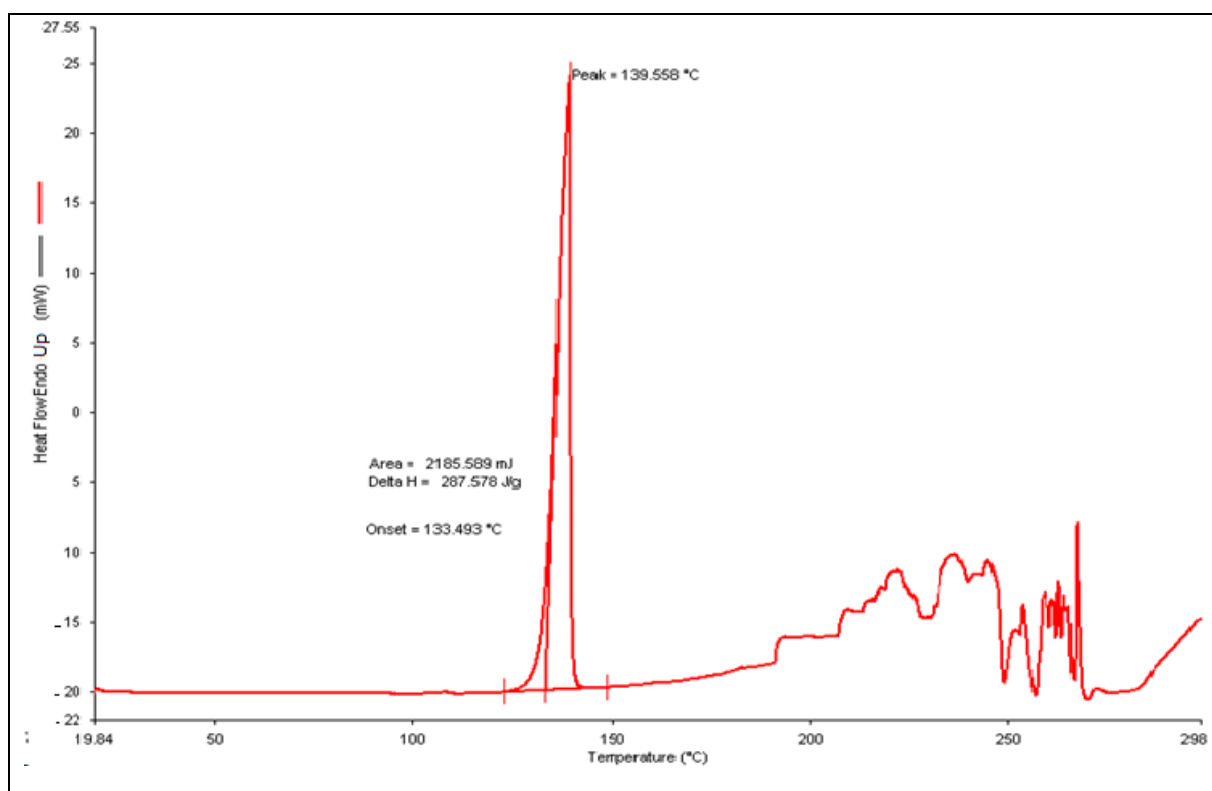


Σχήμα 3.4 Καμπύλη DSC για το λαυρικό οξύ

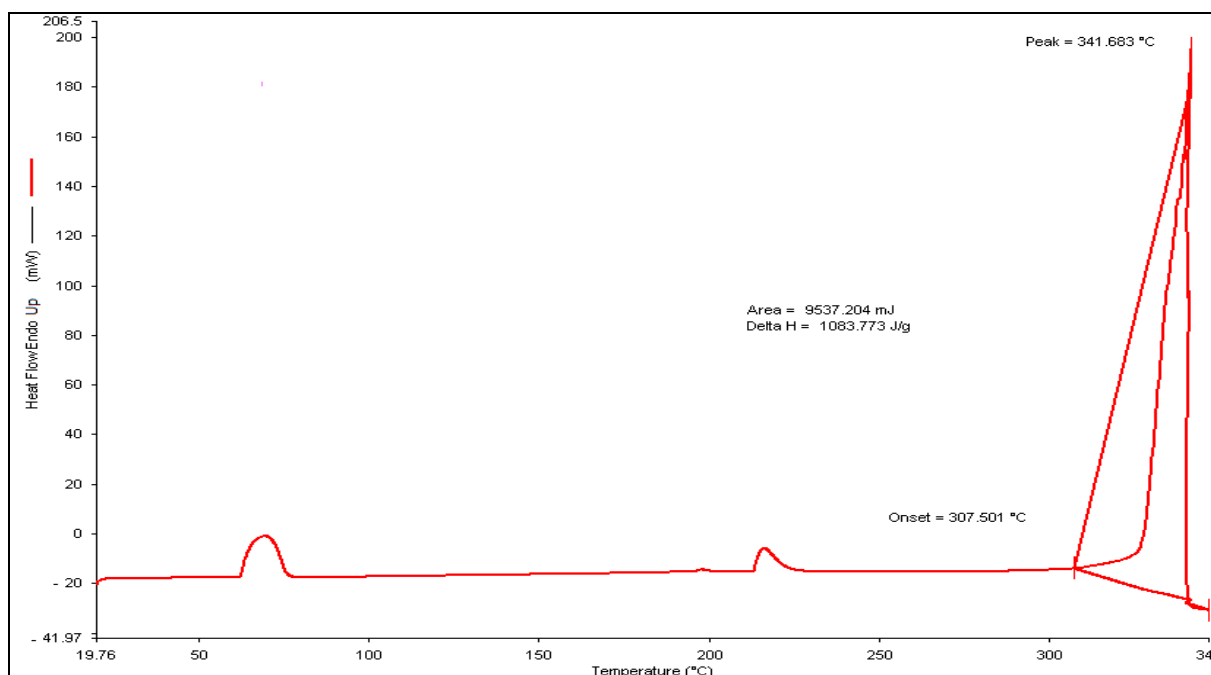
Πίνακας 3.3 Βιβλιογραφικά και πειραματικά σημεία πήξης για το κουμαρικό και λαυρικό οξύ.

	Κουμαρικό οξύ		Λαυρικό οξύ	
	Βιβλιογραφία	Πειραματική μέτρηση	Βιβλιογραφία	Πειραματική μέτρηση
T_m (°C)	219.2	216.8	43.2	45.46

Στη συνέχεια, γίνεται μια προσπάθεια επαλήθευσης της θερμικής συμπεριφοράς των καθαρών αντιδρώντων από τα οποία σχηματίζονται τα DES $\text{ChCl}:\text{urea}$ και $\text{ChCl}:\text{TEG}$. Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ, ότι δεν ήταν δυνατή η ανάλυση της θερμικής συμπεριφοράς της τριαιθυλενογλυκόλης καθώς δεν ήταν εφικτή η επίτευξη τόσο χαμηλών θερμοκρασιών που είναι αναγκαίες για την μέτρηση. Το σημείο πήξεως της τριαιθυλενογλυκόλης είναι -7°C και για να μπορεί να πραγματοποιηθεί μια τέτοια μέτρηση διαφορικής θερμιδομετρίας θα έπρεπε να σαρωθεί ένα θερμοκρασιακό διάστημα $\pm 50^{\circ}\text{C}$. Για τους ίδιους λόγους δεν ήταν δυνατή ούτε η μέτρηση για το ευτηκτικό μίγμα $\text{ChCl}:\text{TEG}$. Έτσι, έλαβε χώρα η ανάλυση του χλωριδίου χολίνης και της ουρίας. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες με αυτές των προηγούμενων χημικών ουσιών.



Σχήμα 3.5 Καμπύλη DSC για καθαρή ουρία



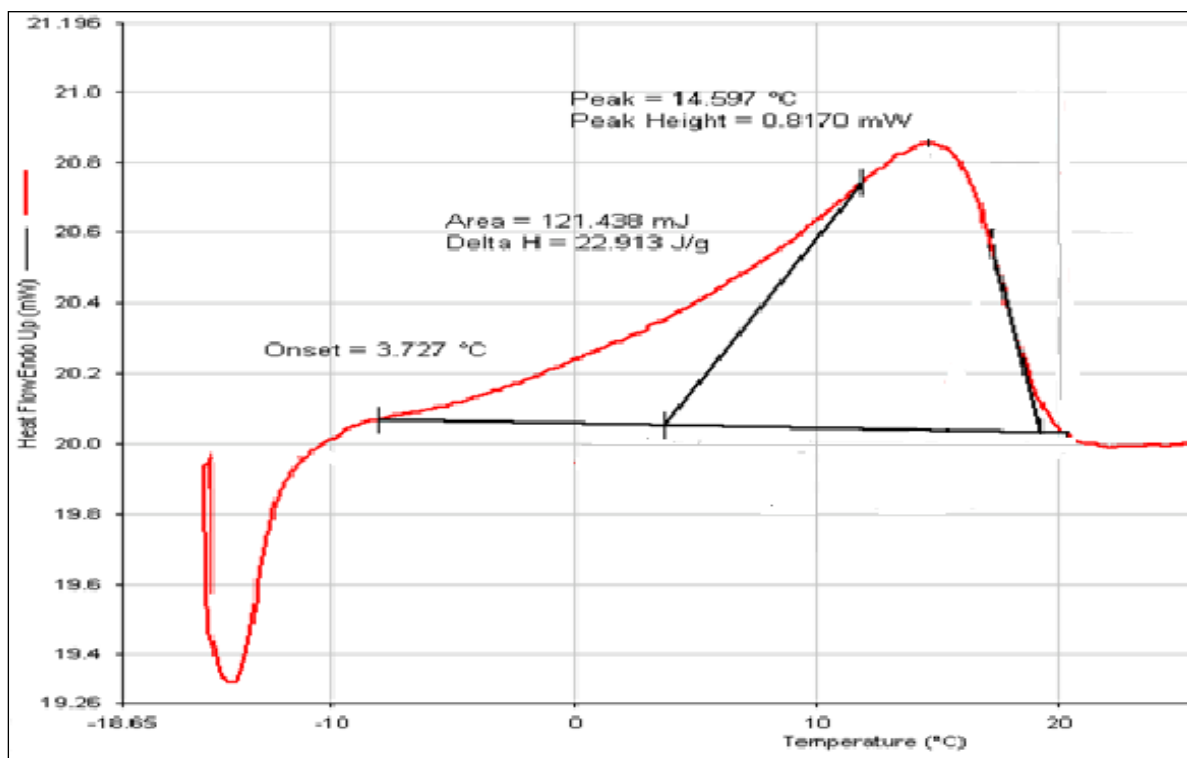
Σχήμα 3.6 Καμπύλη DSC για το χλωρίδιο χολίνης (ChCl)

Η διαφορική θερμοδιμετρία σάρωσης έδειξε δύο ενδόθερμα φαινόμενα (ένα για κάθε συστατικό) που πιθανότητα να οφείλονται στην διαιδικασία της τήξης. Για την ουρία το ενδόθερμο φαινόμενο ξεκινάει από τη θερμοκρασία 133.4°C και παρουσιάζει ενθαλπία τήξης 17.272 kJ/mol. Η θερμοκρασία τήξης αυτή συμφωνεί με αυτή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία (132-134.8°C)[5]. Ωστόσο, υπάρχει μια διαφορά της τάξης των ≈ 2 kJ/mol όσον αφορά την ενθαλπία τήξης. Το φαινόμενο της τήξης ακολουθείται και από άλλα ενδόθερμα φαινόμενα, που πιθανότητα να οφείλονται σε αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος και έχουν σαν αποτέλεσμα την μετατροπή της ουρίας σε ενδιάμεσα προϊόντα μέχρι την πλήρη αποσύνθεσή της. Με τα βιβλιογραφικά δεδομένα συμφωνεί και η θερμοκρασία τήξης που προέκυψε από την ανάλυση για το χλωρίδιο χολίνης (**Πίνακας 3.4**). Δεν είναι διαθέσιμα δεδομένα για την ενθαλπία τήξης ,γεγονός που καθιστά αδύνατη τη σύγκριση μεταξύ πειραματικών και βιβλιογραφικών τιμών για αυτό το μέγεθος.

Πίνακας 3.4 Βιβλιογραφικά και πειραματικά σημεία πήξης για το χλωρίδιο χολίνης και την καθαρή ουρία

	ChCl		Urea	
	Βιβλιογραφία	Πειραματική μέτρηση	Βιβλιογραφία	Πειραματική μέτρηση
T_m (°C)	305	307.5	132-134.8	133.4

Τέλος, παρατίθεται και η καμπύλη που προέκυψε για το ευτηκτικό μίγμα ChC:urea (1:2).



Σχήμα 3.7 Καμπύλη DSC για το μίγμα ChCl:urea (1:2)

Η καμπύλη που προέκυψε για το μίγμα ChCl:urea (1:2) δεν είναι η αναμενόμενη καμπύλη καθώς, δεν συμφωνεί με αυτά που αναφέρει η βιβλιογραφία. Για το συγκεκριμένο DES, έχουν πραγματοποιηθεί περισσότερες από μια αναλύσεις DSC με παρόμοια αποτελέσματα. Ωστόσο, και οι βιβλιογραφικές πηγές είναι περιορισμένες ως προς την ανάλυση της θερμικής συμπεριφοράς του μίγματος, πόσο μάλλον της ύπαρξης DSC καμπυλών.

3.3.2 Πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας- ιξώδους

Κατά την πειραματική διαδικασία της ιξωδομετρίας, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές μετρήσεων. Η πρώτη σειρά περιλαμβάνει μετρήσεις πρότυπης ουσίας τριαιθυλενογλυκόλης με σκοπό τον έλεγχο της αξιοπιστίας της συσκευής. Η δεύτερη σειρά, αφορά την μέτρηση ιξώδους του DES1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η διαδικασία αυτή περιελάμβανε δυο (2) επαναλήψεις. Τέλος, έλαβαν χώρα μετρήσεις και για το DES2. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται όλες οι μετρήσεις καθώς και αναπαράσταση αυτών σε διαγράμματα για να γίνει φανερό η εξάρτηση των δυο αυτών μεγεθών από τη θερμοκρασία.

Πίνακας 3.5 Πρότυπα πειραματικά δεδομένα ιξώδους για την τριεθυλενογλυκόλη

T (°C)	ρ (gr/cm ³)	μ (cP)	ν (cSt)
15	1.1269	62.479	55.441
20	1.1238	47.202	42.004
40	1.1084	18.912	17.062
60	1.0929	9.4209	8.6205

Πίνακας 3.6 Βιβλιογραφικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για την τριεθυλενογλυκόλη

T (°C)	Πηγή A		Πηγή B		Πηγή C		Πηγή D		Πηγή E		Πηγή F	
	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)
20	1.1226	54.71	1.127	46.5	-	-	-	-	-	-	-	-
25	1.1191	43.31	-	-	-	-	1.1192	32.0	1.1199	32.88	1.1197	32.88
30	-	-	-	-	1.116	26.23	1.1151	25.29	1.1158	25.92	-	-
40	1.1087	22.92	1.110	17.6	1.109	17.10	1.1081	16.5	1.1084	17.12	1.1096	17.15
60	1.0931	10.48	1.093	8.30	1.093	8.50	-	-	-	-	~1.0936	~8.23

Πηγή A: T. E. Daubert and R. P. Danner, Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Supplement 7: Taylor & Francis Group, 1997.

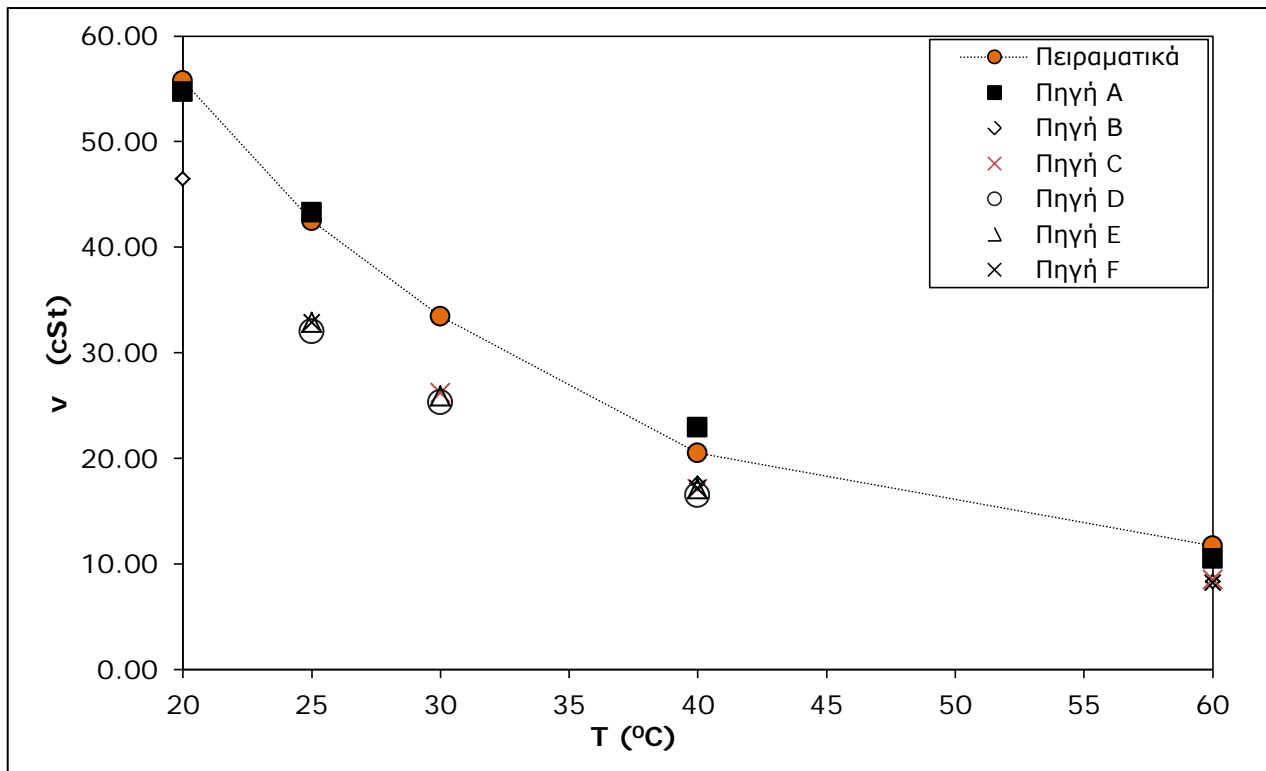
Πηγή B: E. Obermeier, S. Fischer, and D. Bohne, "Thermal Conductivity, Density, Viscosity, and Prandtl-Numbers of Di- and Triethylene Glycol-Water Mixtures," Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, vol. 89, pp. 805-809, 1985.

Πηγή C: C.-Y. Tsai, A. N. Soriano, and M.-H. Li, "Vapour pressures, densities, and viscosities of the aqueous solutions containing (triethylene glycol or propylene glycol) and (LiCl or LiBr)," The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 41, pp. 623-631, 5// 2009.

Πηγή D: Z. Guo, J. Zhang, T. Zhang, C. Li, Y. Zhang, and J. Bai, "Liquid viscosities, excess properties, and viscous flow thermodynamics of triethylene glycol water mixtures at T (298.15, 303.15, 308.15, 313.15, and 318.15) K," Journal of Molecular Liquids, vol. 165, pp. 27-31, 1// 2012.

Πηγή E: S. K. Begum, R. J. Clarke, M. S. Ahmed, S. Begum, and M. A. Saleh, "Volumetric, viscosimetric and surface properties of aqueous solutions of triethylene glycol, tetraethylene glycol, and tetraethylene glycol dimethyl ether," Journal of Molecular Liquids, vol. 177, pp. 11-18, 1// 2013.

Πηγή F: D. I. Sagdeev, M. G. Fomina, G. K. Mukhamedzyanov, and I. M. Abdulagatov, "Experimental study of the density and viscosity of polyethylene glycols and their mixtures at temperatures from 293 K to 473 K and at atmospheric pressure," The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 43, pp. 1824-1843, 12// 2011



Διάγραμμα 3.1 Σύγκριση πειραματικών δεδομένων ιξώδους τριαιθυλενογλυκόλης, όπως προέκυψαν με τη χρήση ιξωδομέτρου Anton Paar, Stabinger Viscometer SVM 3000 με βιβλιογραφικά δεδομένα

Πίνακας 3.7 Βιβλιογραφικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για το ευτηκτικό μίγμα ChCl:urea (1:2)

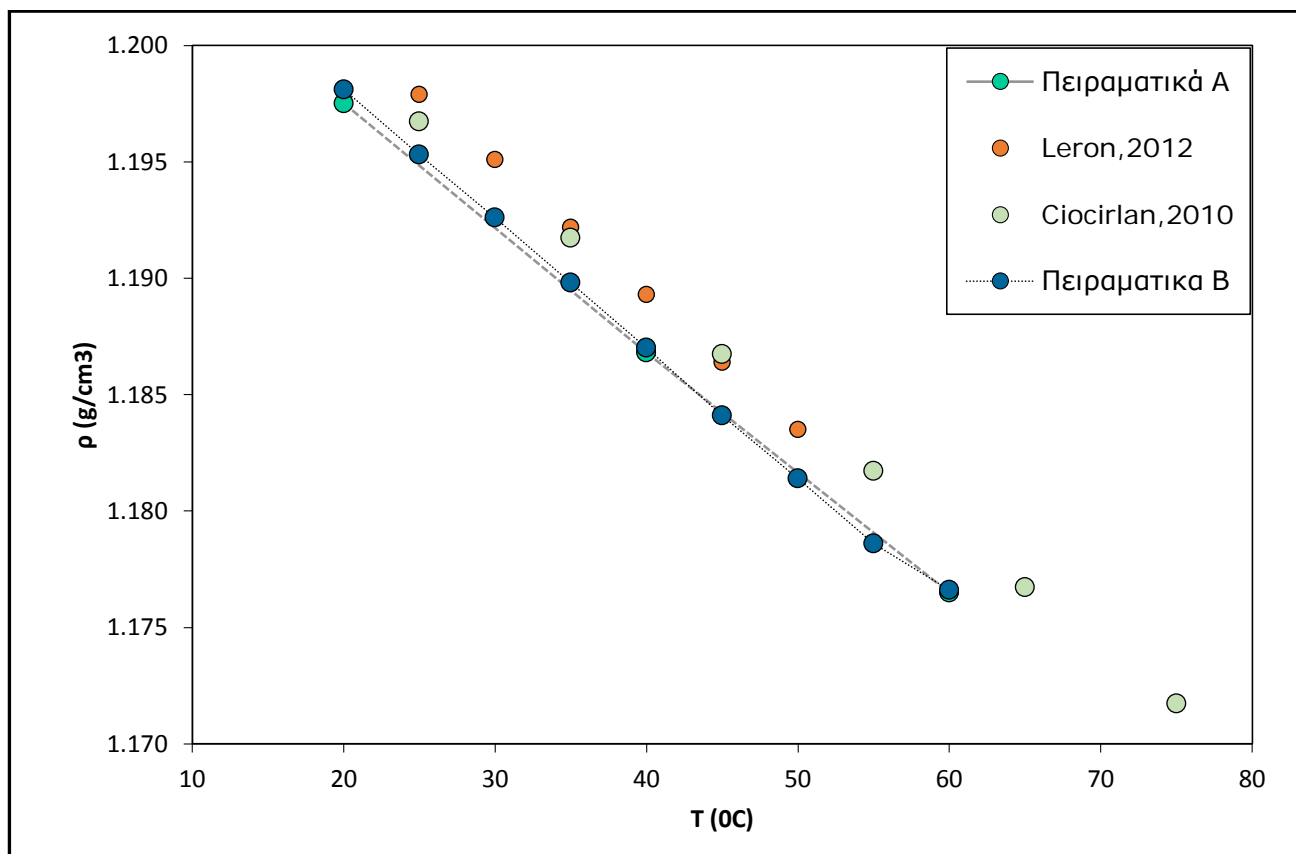
T (°C)	<i>Ciocirlan, 2010</i>			<i>Abbott, 2003</i>	<i>Leron, 2012</i>
	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	μ (cP)	μ (cP)	ρ (g/cm ³)
20	-	-	-	1050	-
25	1.1967	-	-	-	1.1979
30	-	-	-	450	1.1951
35	1.1917	389.981	466.7	-	1.1922
40	-	-	-	210	1.1893
45	1.1867	186.285	222.0	-	1.1864
50	-	-	-	100	1.1835
55	1.1817	98.338	116.7	-	-
65	1.1767	62.028	73.3	-	-
75	1.1717	42.491	50.0	-	-

Πίνακας 3.8 Πειραματικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για το ευτηκτικό μίγμα ChCl:urea (1:2)

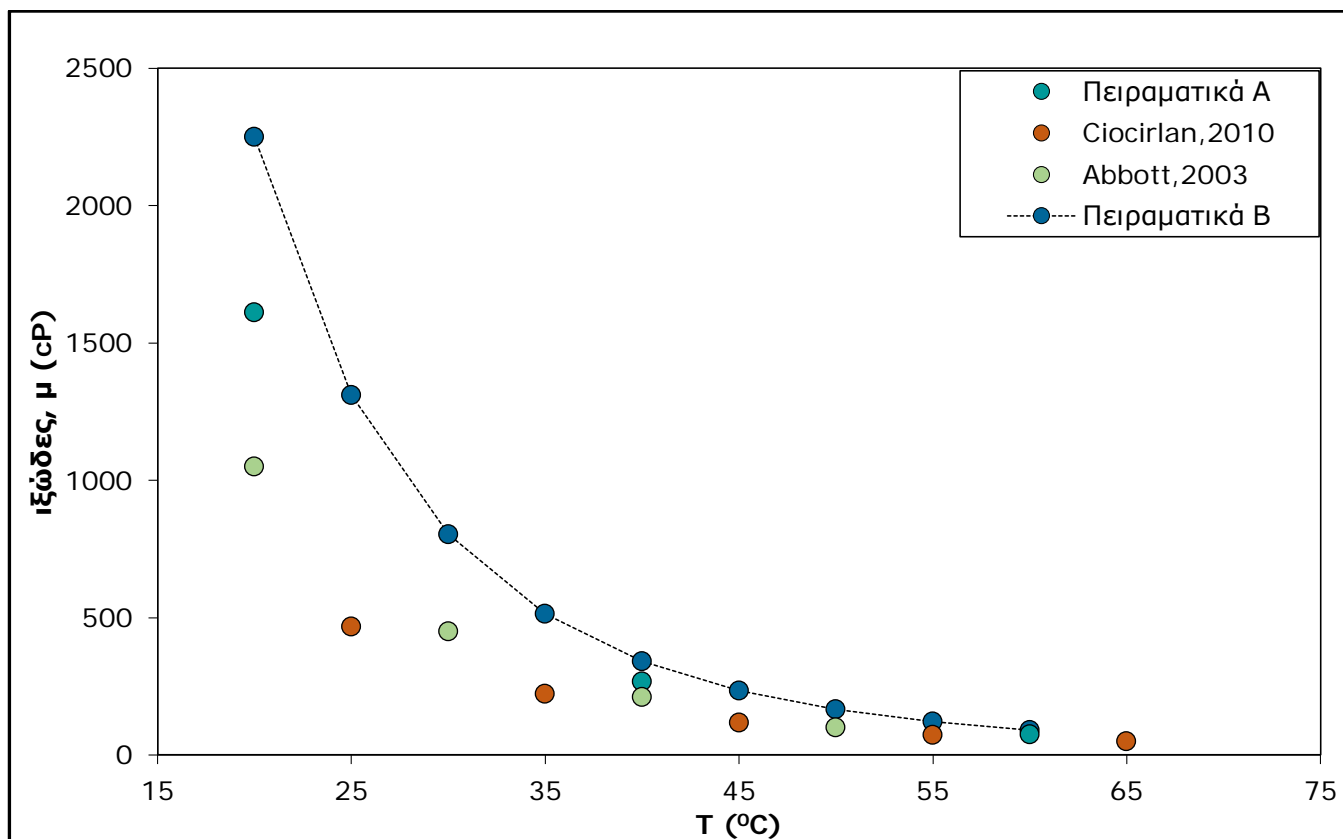
1 ^η σειρά μετρήσεων	T (°C)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	μ (cP)
		20	1.1975	1610.7
	40	1.1868	266.42	224.48
	60	1.1765	75.60	64.26

2^η σειρά
μετρήσεων

20	1.1981	2248.80	1876.90
25	1.1953	1310.40	1096.30
30	1.1926	802.55	672.92
35	1.1898	514.22	432.18
40	1.1870	340.73	287.06
45	1.1841	234.28	197.85
50	1.1814	166.24	140.71
55	1.1786	121.44	103.03
60	1.1766	90.99	77.33



Διάγραμμα 3.2 Εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία για το μίγμα $\text{CHCl}_3:\text{urea}(1:2)$



Διάγραμμα 3.3 Εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία για το μίγμα ChCl:urea (1:2)

Τα πειραματικά αποτελέσματα για την πυκνότητα και το ιξώδες συμφωνούν απόλυτα με τα όσα αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο I για τη θεωρητική συμπεριφορά των DES :

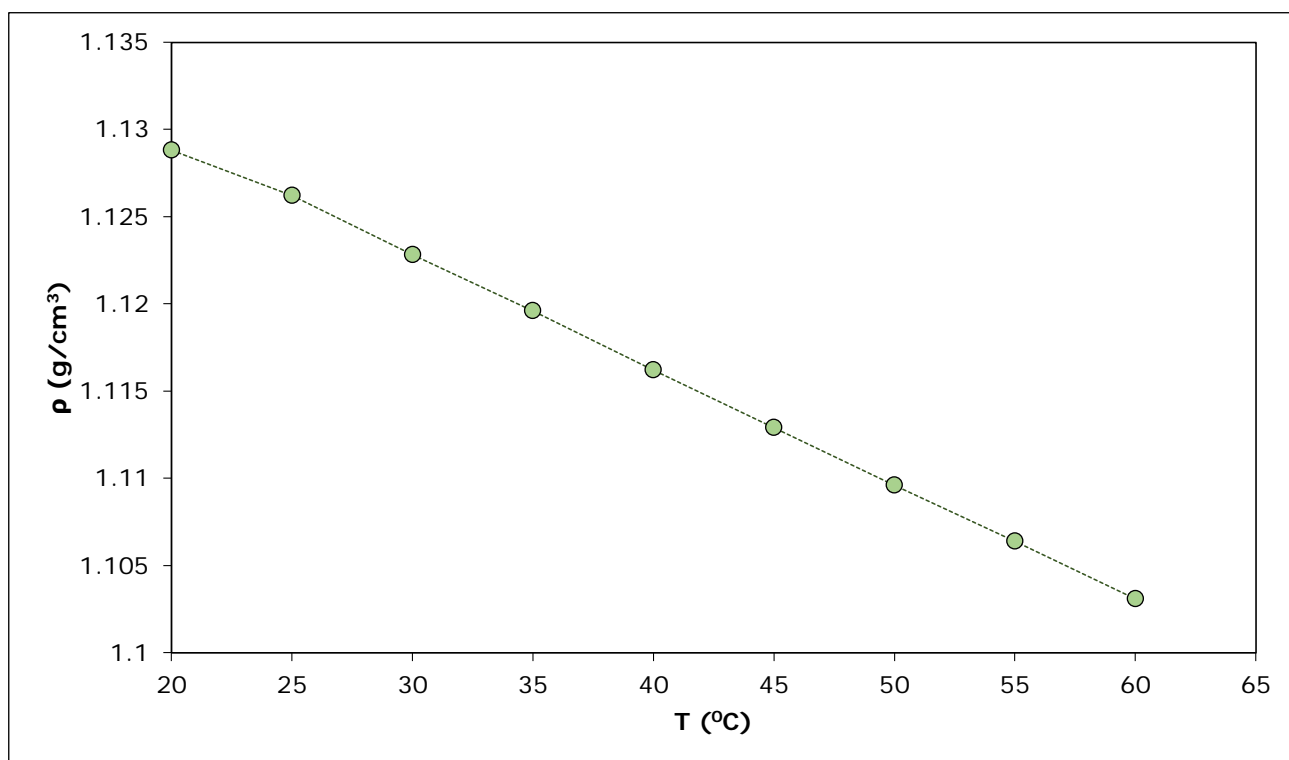
- γραμμική εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία
- κλασική συμπεριφορά Arrhenius όσον αφορά το ιξώδες
- αυξημένες τιμές πυκνότητας και ιξώδους σε σχέση με τους κοινούς οργανικούς διαλύτες

Γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει σημαντική διαφορά τόσο μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων όσο και μεταξύ των βιβλιογραφικών δεδομένων. Η διαφορά αυτή παρατηρείται ότι είναι πιο μεγάλη κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή στην περίπτωση αυτής της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο I ότι, οι ιδιότητες των DES εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση του μίγματος. Έτσι, για παράδειγμα, στη 2^η σειρά πειραματικών μετρήσεων το προς εξέταση δείγμα δεν είχε ψυχθεί με αργό και σταθερό ρυθμό, καθώς πριν την ανάλυση είχε προηγηθεί ξήρανση υπό κενό και το μίγμα ψύχθηκε απότομα μετά την εισαγωγή του στο ιξωδόμετρο.

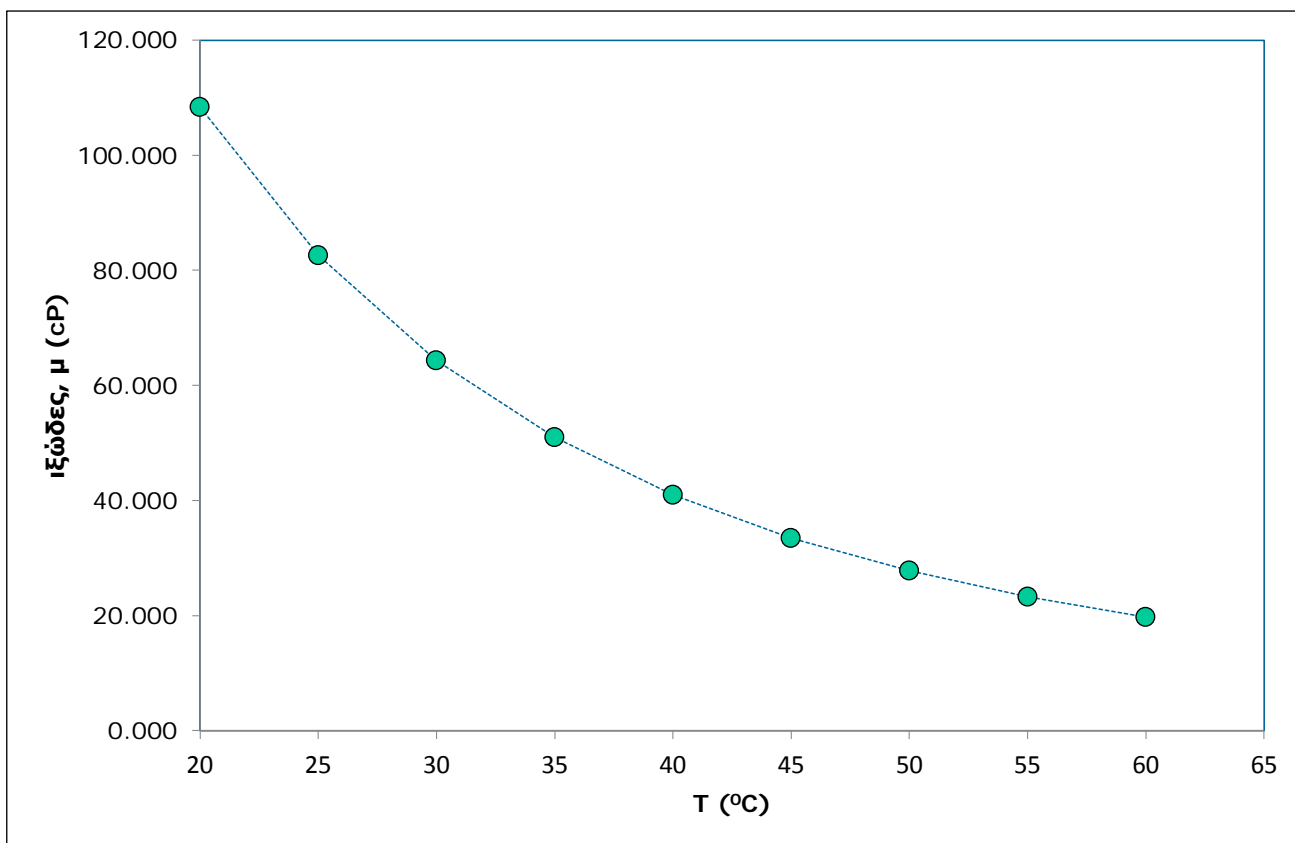
Πίνακας 3.9 Πειραματικά δεδομένα πυκνότητας και ιξώδους για το ευτηκτικό μίγμα ChCl:TEG (1:3)

T (°C)	ρ (g/cm ³)	ν (cSt)	μ (cP)
20	1.1288	108.330	95.968
25	1.1262	82.605	73.351
30	1.1228	64.281	57.249
35	1.1196	50.931	45.491
40	1.1162	40.998	36.731
45	1.1129	33.480	30.083
50	1.1096	27.787	25.043
55	1.1064	23.277	21.039
60	1.1031	19.744	17.899

Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμες βιβλιογραφικές τιμές πυκνότητας και ιξώδους. Οι τιμές πυκνότητας και ιξώδους για το DES2 είναι φανερά μειωμένες σε σχέση με αυτές του μίγματος ChCl:urea (1:2). Αυτό οφείλεται στην κατάσταση των αρχικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των μιγμάτων. Έτσι, στην περίπτωση του μίγματος ChCl:TEG (1:3), η τριαιθυλενογλυκόλη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του DES βρίσκεται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ, το ChCl και η ουρία βρίσκονται σε στερεή μορφή.



Διάγραμμα 3.4 Εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία για το μίγμα ChCl:TEG



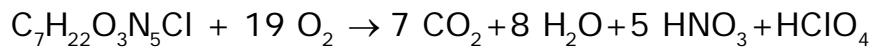
Διάγραμμα 3.5 Εξάρτηση Ιξώδους από τη θερμοκρασία για το μίγμα ChCl:TEG (1:3)

3.3.3 Έλεγχος βιοαποικοδομησιμότητας

Η **τοξικότητα** και η **ικανότητα βιοδιάσπασης** των βαθέων ευτηκτικών διαλυτών αποτελούν δυο από τις βασικές παραμέτρους που εκφράζουν το μέτρο της επίδρασης αυτών στο περιβάλλον. Σε πολλές δημοσιεύσεις τα DES αναφέρονται ως μη τοξικά, βιοδιασπώμενα και φιλικά προς το περιβάλλον. Ωστόσο, οι ιδιότητες αυτές δεν έχουν μελετηθεί ακόμη ή έχουν μελετηθεί σε ελάχιστο βαθμό. Θα πρέπει λοιπόν, να γίνει προσεκτική χρήση της ορολογίας αυτής καθώς οι σημαντικότερες ιδιότητες των DES ακόμη ερευνούνται. Αναμφισβήτητα, ο χαρακτηρισμός των DES ως πράσινων διαλυτών καθιστά αναγκαία την μελέτη των παραπάνω αναφερθέντων παραμέτρων.

Ως πηγή μικροβιακού πληθυσμού έχει χρησιμοποιηθεί ανάμεικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των αστικών λυμάτων της Ψυτάλλειας. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη πηγή γιατί θεωρείται ότι σε αυτό το στάδιο οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε πλήρη ανάπτυξη.

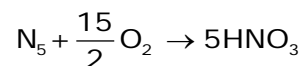
Η εξίσωση οξειδωσης του βαθέως ευτηκτικού διαλύματος ChCl:urea είναι η εξής :



Η χρήση των παρακάτω όρων είναι απαραίτητη για την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων και τον προσδιορισμό του ποσοστού αποικοδόμησης.

- **CBOD₅**: η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την οξειδωση μόνο του οργανικού άνθρακα της υπό εξέταση ένωσης σε διάστημα πέντε ημερών.
- **BOD₅**: η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την οξειδωση μόνο του οργανικού άνθρακα και του αζώτου της υπό εξέταση ένωσης.
- **UCBOD**: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αντιστοιχεί μόνο στην οξειδωση του οργανικού άνθρακα.
- **UBOD**: η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την τελική αποικοδόμηση της οργανικής ένωσης που αναφέρεται στην οξειδωση και του οργανικού άνθρακα και του αζώτου.

Ο έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητας, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, περιλαμβάνει δύο (2) επαναληπτικές πειραματικές μετρήσεις B.O.D. Με βάση την αρχική συγκέντρωση του DES που προστέθηκε στο αραιωτικό διάλυμα και την εξίσωση οξειδωσής του, υπολογίζονται οι τιμές UBOD για τις δύο περιπτώσεις. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται και οι τιμές UCBOD οι οποίες προκύπτουν αν από το UBOD αφαιρέσουμε την απαραίτητη ποσότητα O₂ για την πλήρη οξειδωση του αζώτου.



Άρα,

$$UCBOD = UBOD - \frac{15}{2} O_2$$

Πίνακας 3.10 Τιμές UBOD,UCBOD,CBOD, του DES ChCl: urea (1:2)

a/a	Αρχική συγκέντρωση DES (mg/L)	UBOD _{init} (mg/L)	UBOD (mg/L)	UCBOD (mg/L)	CBOD ₅ (mg/L)
1	217.4	509.2	458.2	218.2	210
2	218.6	512	460.8	220.8	195

Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι οι τελικές τιμές UBOD προέκυψαν έπειτα από χρήση του νόμου αραιώσης με βάση του γεγονός ότι το 10% του τελικού όγκου (15 mL) το καταλαμβάνουν οι μικροοργανισμοί.

$$UBOD_{init} \cdot 0.135 \text{ L} = UBOD \cdot 0.150 \text{ L}$$

Το $CBOD_5$ είναι η τιμή που λαμβάνεται από τη μανομετρική συσκευή, από την οποία έχει αφαιρεθεί το ποσό που αφορά την ενδογενή αναπνοή των μικροοργανισμών.

Πίνακας 3.11 Ποσοστά αποικοδόμησης του DES ChCl:urea (1:2)

a/a	Ποσοστό αποικοδόμησης, $\frac{CBOD_5}{UCBOD} \cdot 100$
1	96.2
2	88.3

Είναι φανερό ότι το DES1 είναι επιδεικτικό βιοαποικοδόμησης, δεδομένου ότι σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών παρουσιάζει πολύ υψηλά ποσοστά βιοαποικοδόμησης οργανικού άνθρακα. Η φύση των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του DES ChCl:urea παίζει, αναμφίβολα, το σημαντικότερο ρόλο στην επίτευξη των υψηλών ποσοστών αποικοδόμησης. Ωστόσο, η ικανότητα βιοαποικοδόμησης μιας ένωσης πρέπει να εξετάζεται και σε διάστημα μεγαλύτερο των πέντε ημερών και χωρίς την αναστολή των νιτροποιητικών βακτηρίων.

3.3.4 Επίδραση ευτηκτικών διαλυτών στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού συστήματος αιθανόλης-νερού.

Ο κύκλος των πειραμάτων αυτής της διπλωματικής εργασίας κλείνει με μια μελέτη της επίδρασης των δύο (2) ευτηκτικών διαλυτών, DES1 και DES2, σε διεργασίες διαχωρισμού. Ως σύστημα προς διαχωρισμό έχει επιλεγθεί το σύστημα αιθανόλης-νερού, που εμφανίζει αζεότροπο ελαχίστου σε σύσταση αιθανόλης 89.4% και θερμοκρασία 78.2°C σε ατμοσφαιρική πίεση, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [6]. Η πειραματική αυτή διαδικασία περιλαμβάνει την παρασκευή διαλυμάτων αρχικής συγκέντρωσης DES 5% και 10% w/w και συγκεκριμένης γραμμομοριακής σύστασης αιθανόλης, μεγαλύτερης του 0.7. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας του τριαδικού συστήματος, καταγράφεται η θερμοκρασία ισορροπίας και συλλέγονται συνολικά τρία (3) δείγματα προς εξέταση: δυο (2) για την υγρή φάση και ένα (1) για την αέρια. Στη συνέχεια ακολουθεί προσδιορισμός κλάσματος μάζας νερού στα δυο από τα τρία δείγματα (1 για την αέρια και 1 για την υγρή φάση) με χρήση της συσκευής TitroLine KF Titrator. Στο δεύτερο δείγμα που έχει συλλεχθεί για την υγρή φάση γίνεται προσδιορισμός του κλάσματος μάζας ισορροπίας του DES, έπειτα από ξήρανση για την απομάκρυνση των άλλων δυο συστατικών, δηλαδή της αιθανόλης και του νερού. Ο προσδιορισμός αυτός είναι εφικτός, λαμβάνοντας υπόψη ότι είναι γνωστή η μάζα του δείγματος πριν και μετά την ξήρανση, καθώς και του φιαλιδίου που περιέχει το δείγμα.

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, κρίνεται απαραίτητη μια αναλυτική περιγραφή το τρόπου εύρεσης των απαραίτητων μεγεθών του τριαδικού συστήματος, αιθανόλη-νερό-DES. Η περιγραφή ξεκινά με τη χρήση δεικτών που αντιστοιχούν σε κάθε ένα από τα τρία συστατικά για την διευκόλυνση της παρουσίασης των αποτελεσμάτων:

Αιθανόλη	Νερό	DES
1	2	3

Η εύρεση των γραμμομοριακών κλασμάτων της ισορροπίας για την υγρή και την ατμώδη φάση περιλαμβάνει τη χρήση των παρακάτω εξισώσεων:

$$x_2 = \frac{\frac{w_{2_l}}{M_2}}{\frac{1 - w_{2_l} - w_3}{M_1} + \frac{w_{2_l}}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}} \quad (3.2)$$

$$x_1 = \frac{\frac{1 - w_{2_l} - w_3}{M_1}}{\frac{1 - w_{2_l} - w_3}{M_1} + \frac{w_{2_l}}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}} \quad (3.3)$$

$$y_1 = \frac{\frac{1 - w_{2_v}}{M_1}}{\frac{1 - w_{2_v}}{M_1} + \frac{w_{2_v}}{M_2}} \quad (3.4)$$

$$y_2 = \frac{\frac{w_{2_v}}{M_2}}{\frac{1 - w_{2_v}}{M_1} + \frac{w_{2_v}}{M_2}} \quad (3.5)$$

$$x_3 = 1 - (x_1 + x_2) \quad (3.6)$$

όπου

M_1, M_2, M_3 : γραμμομοριακή μάζα αιθανόλης, νερού, DES

w_{2_l} : κλάσμα μάζας νερού υγρής φάσης

w_{2_v} : κλάσμα μάζας νερού ατμώδους φάσης

w_3 : κλάσμα μάζας DES

Είναι σαφές πώς δεν υπάρχει κανένα άγνωστο μέγεθος μέχρι στιγμής καθώς έχουν προσδιοριστεί και τα κλάσματα μάζας νερού στις δύο φάσεις. Υπενθυμίζεται εδώ ότι το κλάσμα μάζας DES προσδιορίζεται μετά τη διαδικασία ξήρανσης μέσω της σχέσης:

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

όπου

m_v : μάζα φιαλιδίου

m_{v+s} : μάζα φιαλιδίου και δείγματος

m_{v+DES} : μάζα φιαλιδίου και DES

Η ανάγκη για την ύπαρξη μιας άμεσης σύγκρισης μεταξύ δυαδικού συστήματος αιθανόλης-νερού και του τριαδικού συστήματος αιθανόλης-νερού-DES, οδηγεί στη μετατροπή τριαδικού συστήματος σε ένα υποθετικό δυαδικό σύστημα αιθανόλης-νερού. Επιπλέον, με αυτό τον τρόπο γίνεται καλύτερα αντιληπτή η επίδραση του DES στο σύστημα αιθανόλης-νερού. Τα γραμμομοριακά κλάσματα που αντιστοιχούν στο υποθετικό δυαδικό σύστημα αιθανόλης-νερού θα αναφέρονται ως DES-free. Τα γραμμομοριακά κλάσματα του υποθετικού δυαδικού μίγματος με το τριαδικό συνδέονται με τις σχέσεις:

$$x_{1_DES-free} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (3.7)$$

$$x_{2_DES-free} = \frac{x_2}{x_1 + x_2} \quad (3.8)$$

οι οποίες προέκυψαν λαμβάνοντας υπόψη ότι ισχύει:

$$x_{1,DES-free} + x_{2,DES-free} = 1, \quad \frac{x_{1,DES-free}}{x_{2,DES-free}} = \frac{x_1}{x_2}$$

Σε αυτή την περίπτωση, κρίθηκε σκόπιμη και η εύρεση της σχετικής πτητικότητας που καθιστά πιο φανερή την επίδραση του DES στην ισορροπία του συστήματος αιθανόλης-νερού. Για το σκοπό αυτό, έγινε χρήση της σχέσης:

$$a_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} \quad (3.9)$$

Εξίσου σημαντική είναι και η εύρεση των συντελεστών ενεργότητας για την αιθανόλη και το νερό. Ακολουθεί ανάλυση των σχέσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση αυτών.

Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας

Όταν ένα υγρό μίγμα βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, για το συστατικό i του μίγματος ισχύει :

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

Με την προσέγγιση γ - ϕ

$$y_i \hat{\phi}_i^V p = x_i \gamma_i f_i^0$$

$$y_i \hat{\phi}_i^V p = x_i \gamma_i \phi_i^s p_i^s P_{e_i}$$

όπου

y_i : γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση

$\hat{\phi}_i^V$: συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης στο μίγμα

p : ολική πίεση

x_i : γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή φάση

γ_i : συντελεστής ενεργότητας

f_i^0 : τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης

ϕ_i^s : συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού

p_i^s : τάση ατμών

P_{e_i} : επίδραση Poynting

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i^V p}{x_i \phi_i^s p_i^s P_{e_i}}$$

Επιλύοντας ως προς γ_i

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής κορεσμένου υγρού υπολογίζεται από την εξίσωση Virial. αποκομμένη μετά το B :

$$\ln \phi_i^s = \frac{B_{ii} p_i^s}{RT}$$

και το B_{ii} από τη συσχέτιση Tsonopoulos [7]

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

όπου

p_c : κρίσιμη πίεση

T_c : κρίσιμη θερμοκρασία και

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

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

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

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης σε δυαδικό μίγμα ορίζεται:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) \frac{p}{RT}$$

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

ενώ παρατίθενται και οι κανόνες ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του B_{12} από τη συσχέτιση Tsonopoulos

$$T_{c,12} = \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}}, \quad p_{c,12} = \frac{z_{c,12} RT_{c,12}}{V_{c,12}}, \quad z_{c,12} = \frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2}, \quad V_{c,12} = \left(\frac{V_{c,1}^{1/3} + V_{c,2}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \quad a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2}, \quad b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2}$$

Έτσι καταλήγουμε στις σχέσεις :

$$\ln \hat{\phi}_1^V = \left[B_{11} + y_2^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \frac{p}{RT}$$

$$\ln \hat{\phi}_2^V = \left[B_{22} + y_1^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \right] \frac{p}{RT}$$

Η τάση ατμών υπολογίζεται από τη σχέση DIPPR 101:

$$\ln p_i^S = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T + D_i T^{E_i}$$

Πίνακας 3.12 Σταθερές για τη σχέση DIPPR 101

	A	B	C	D	E
Αιθανόλη	74.475	-7164.3	-7.327	$3.134 \cdot 10^6$	2
Νερό	73.649	-725.82	-7.3037	$4.1653 \cdot 10^{-6}$	2

Η σχέση υπολογισμού της επίδρασης Poynting είναι :

$$P_{e_i} = \exp \left[\int_{p_i^s}^p \frac{\bar{V}_i^L}{R \cdot T} dp \right] \cong \exp \left[\frac{\bar{V}_i^L (p - p_i^s)}{R \cdot T} \right]$$

Για τον γραμμομοριακό όγκο του καθαρού υγρού χρησιμοποιήθηκε η σχέση DIPPR 105 [8]:

$$\bar{V}_i^L = \frac{1}{\alpha_i} \cdot T \text{ σε Kelvin.}$$

$$\beta_i^L \left[1 + \left(1 - \frac{T}{\gamma_i} \right)^{\delta_i} \right]$$

Πίνακας 3.13 Σταθερές για σχέση DIPPR 105

	α	β	γ	δ
Αιθανόλη	1.6480	0.27627	513.92	0.23310
Νερό*	4.9669	0.2778	647.13	0.1874

* Για θερμοκρασιακό εύρος : 333.15 - 403.15 K

Σε αυτό το σημείο, παρατίθενται τα δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES καθώς και αναπαράσταση αυτών σε διαγράμματα, αρχικά για το DES1 για αρχικές συγκεντρώσεις 5% και 10% w/w, και έπειτα για το DES2 για τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις.

DES1, 5%

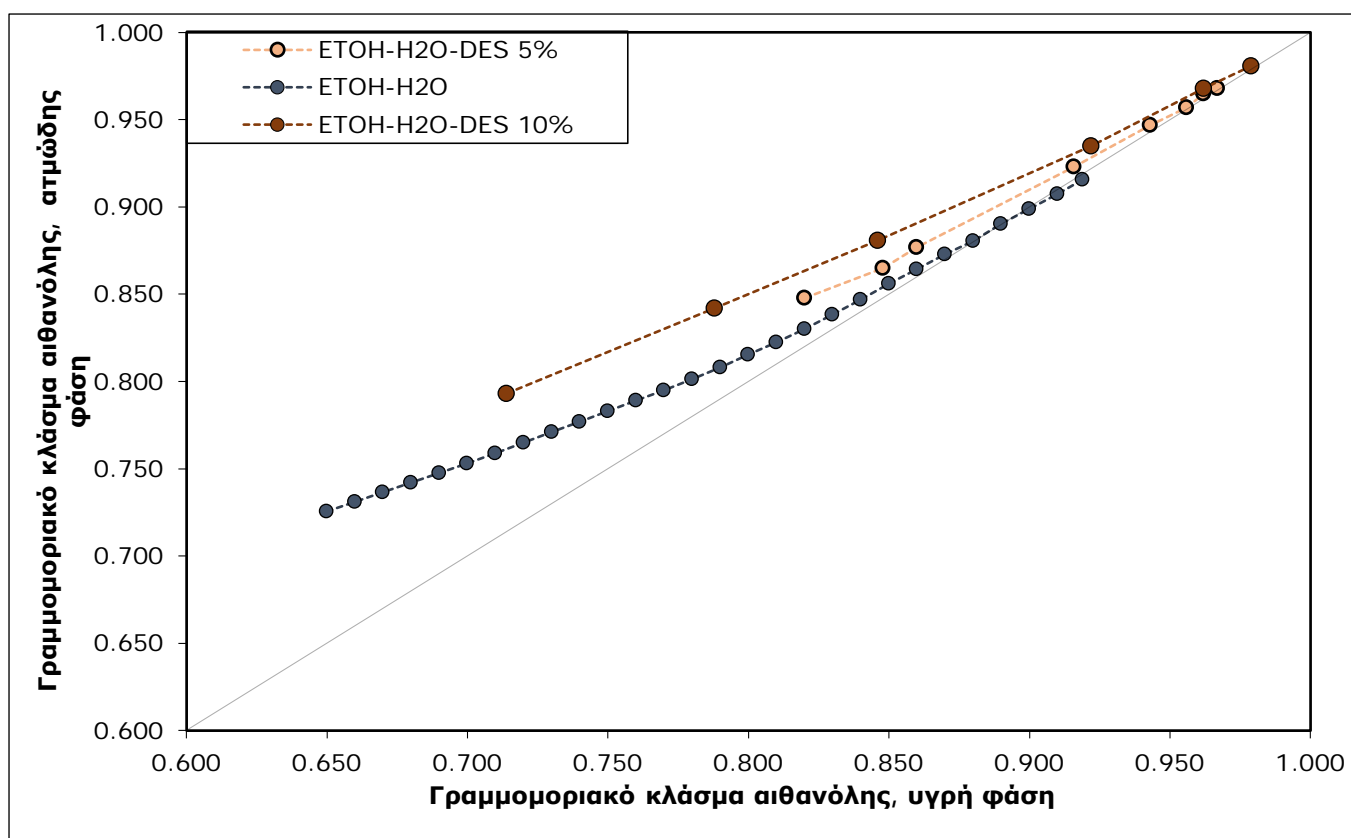
Πίνακας 3.14 Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES1 5% w/w σε ατμοσφαιρική πίεση

T_{vap}· K	x_{1,DES-free}	y₁	a₁₂	Y₁	Y₂
351.76	0.820	0.848	1.227	1.032	1.878
351.69	0.848	0.865	1.144	1.018	1.983
351.68	0.860	0.877	1.161	1.023	1.965
351.58	0.916	0.923	1.099	1.012	2.065
351.75	0.943	0.947	1.080	1.002	2.092
351.83	0.956	0.957	1.034	0.996	2.153
351.84	0.962	0.965	1.071	0.999	2.083
351.88	0.967	0.968	1.032	0.994	2.132

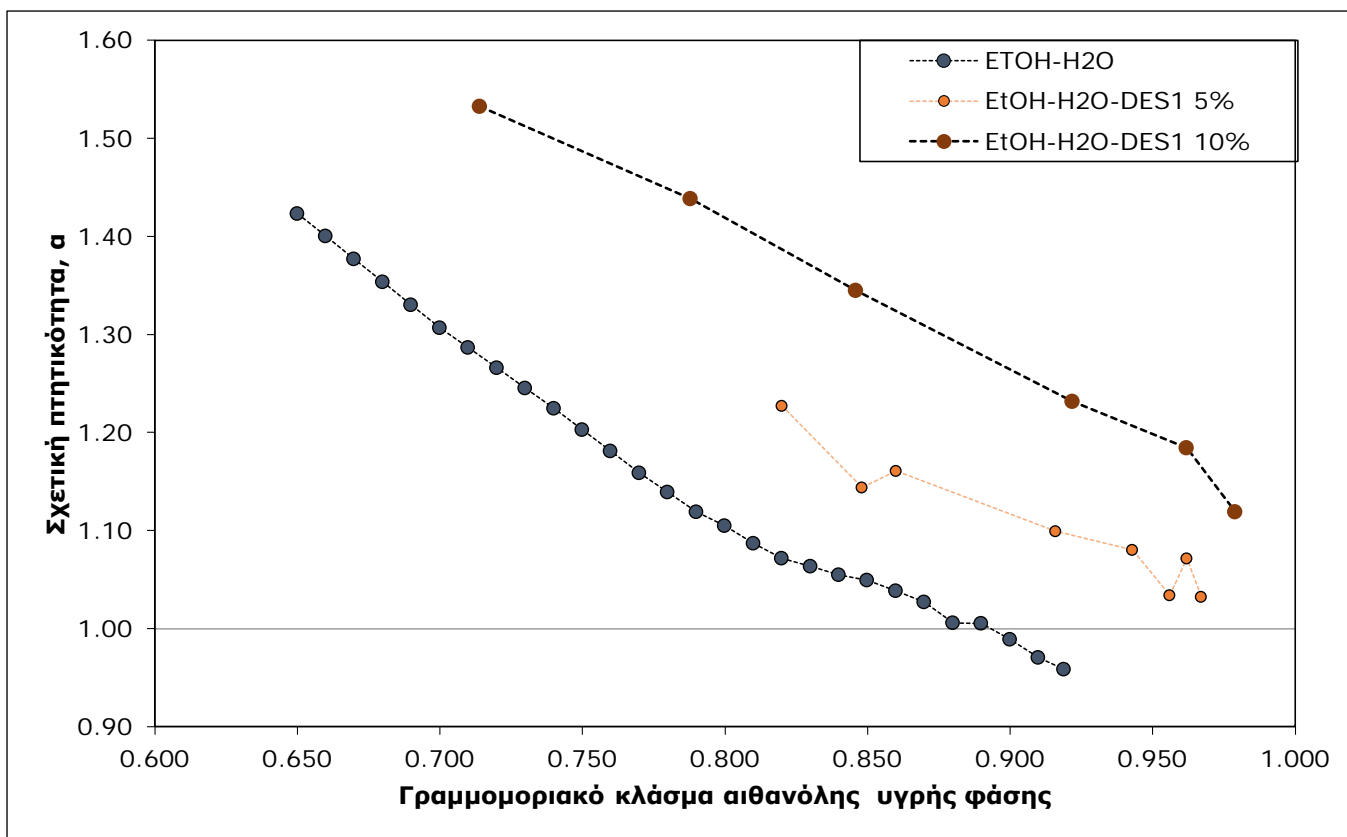
DES1, 10%

Πίνακας 3.15 Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES1 10% w/w σε ατμοσφαιρική πίεση

T_{vap} · Κ	$x_{1,\text{DES-free}}$	y_1	a_{12}	Y_1	Y_2
352.02	0.714	0.793	1.532	1.107	1.614
351.83	0.788	0.842	1.438	1.074	1.676
351.47	0.846	0.881	1.345	1.061	1.763
351.98	0.922	0.935	1.232	1.013	1.849
352.17	0.962	0.968	1.217	0.995	1.876
352.03	0.979	0.981	1.104	1.000	1.093



Διάγραμμα 3.6 Διάγραμμα ισορροπίας y-x για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES1 5%,10%



Διάγραμμα 3.7 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES1 5%,10%

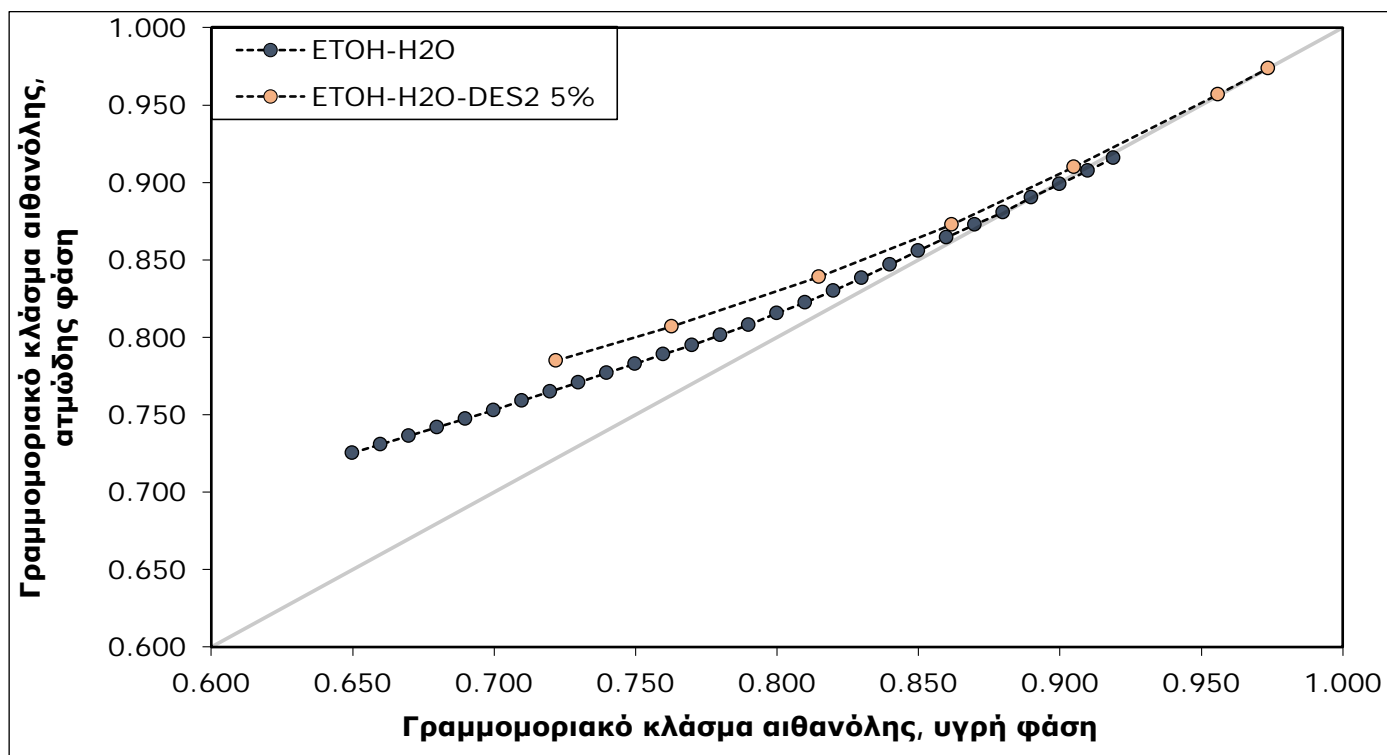
Καθίσταται σαφές ότι η είσοδος του DES1 στο σύστημα αιθανόλης-νερού βελτιώνει το διαχωρισμό που μελετάται. Υπάρχει μετατόπιση του αζεοτροπικού σημείου προς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης, όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 3.7**. Η επίδραση αυτή γίνεται καλύτερα αντιληπτή στο διάγραμμα της σχετικής πτητικότητας. Συγκεκριμένα, μια μετατόπιση της σχετικής πτητικότητας προς μεγαλύτερες τιμές σημαίνει ότι υπάρχει αύξηση του λόγου ισορροπίας K_1 σε σχέση με το K_2 άρα, περισσότερη αιθανόλη στην αέρια φάση και λιγότερη στη υγρή συγκριτικά με το δυαδικό σύστημα αιθανόλης-νερού, άρα καλύτερος διαχωρισμός. Στην περίπτωση χρήσης DES1 συγκέντρωσης 10%, παρατηρείται ότι σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις αιθανόλης δεν εντοπίζεται αζεότροπο. Όπως ήταν αναμενόμενο, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του DES τόσο πιο εύκολος γίνεται ο διαχωρισμός. Επίσης, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας με την αύξηση της συγκέντρωσης του συνδιαλύτη που δικαιολογείται από την ύπαρξη περισσότερης ποσότητας νερού στην υγρή φάση. Η βελτίωση του διαχωρισμού του μίγματος φαίνεται και από τις τιμές που παίρνουν οι συντελεστές ενεργότητας. Σε σύγκριση με τους συντελεστές του καθαρού συστήματος αιθανόλης –νερού, υπάρχει μείωση των συντελεστών ενεργότητας του νερού με τάση προς τη μονάδα και αύξηση των συντελεστών ενεργότητας της αιθανόλης. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι αυξάνεται η ιδανικότητα της υγρής φάσης ως προς το νερό, άρα περισσότερο νερό παραμένει στη υγρή φάση που συνεπάγεται με καλύτερο διαχωρισμό.

Ακολουθούν τα δεδομένα ισορροπίας του συστήματος αιθανόλη-νερό-DES2.

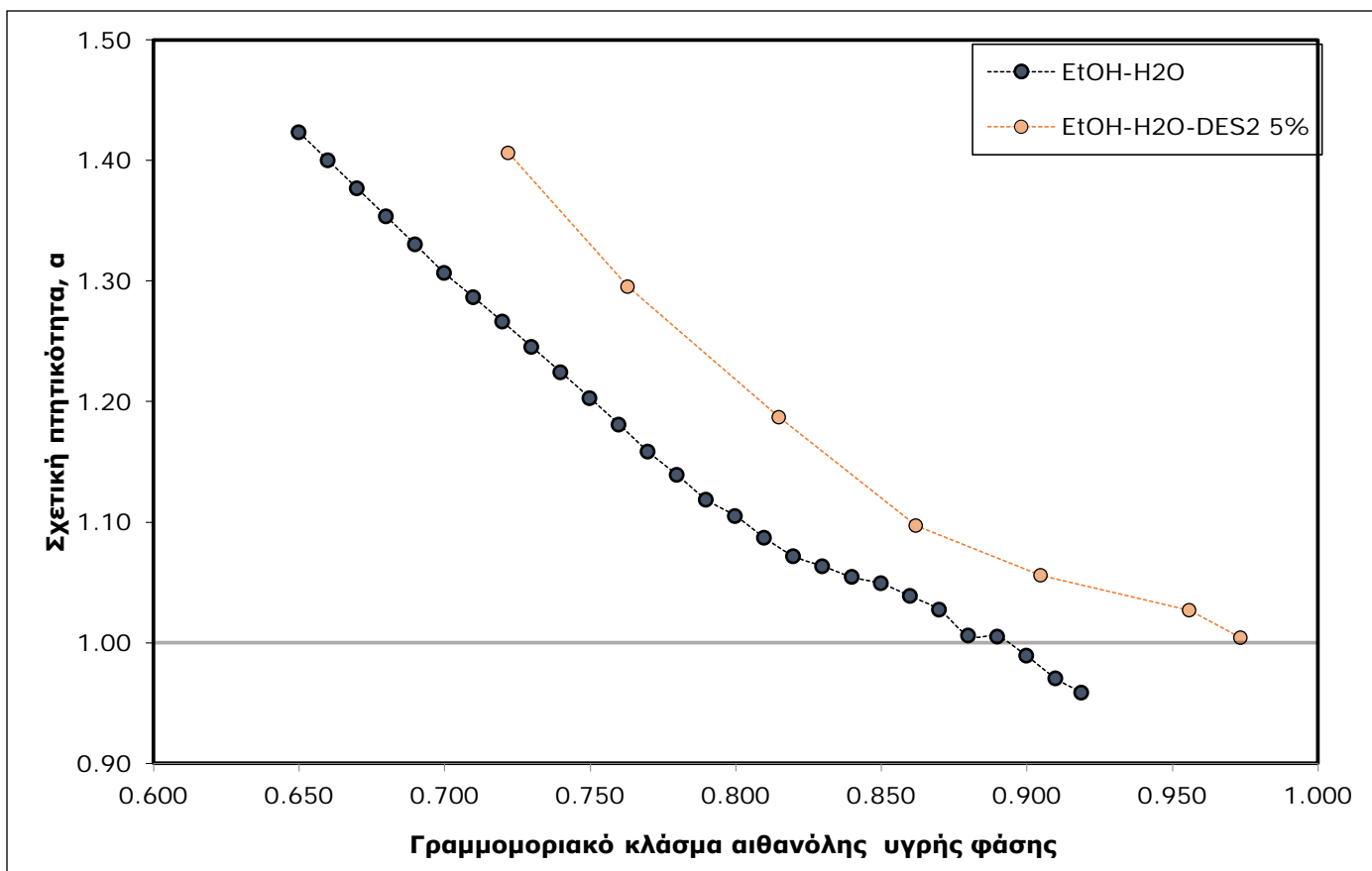
DES2, 5%

Πίνακας 3.16 Πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES2 5% w/w σε ατμοσφαιρική πίεση

T_{vap}, K	$x_{1,\text{DES-free}}$	y_1	a_{12}	Y_1	Y_2
351.88	0.722	0.785	1.406	1.074	1.710
351.83	0.763	0.807	1.295	1.047	1.805
351.80	0.815	0.839	1.187	1.021	1.933
351.76	0.862	0.873	1.097	1.005	2.050
351.73	0.905	0.910	1.056	1.000	2.097
351.78	0.956	0.957	1.027	0.993	2.158
351.86	0.974	0.974	1.004	0.988	2.285



Διάγραμμα 3.8 Διάγραμμα ισορροπίας y-x για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES2 5%

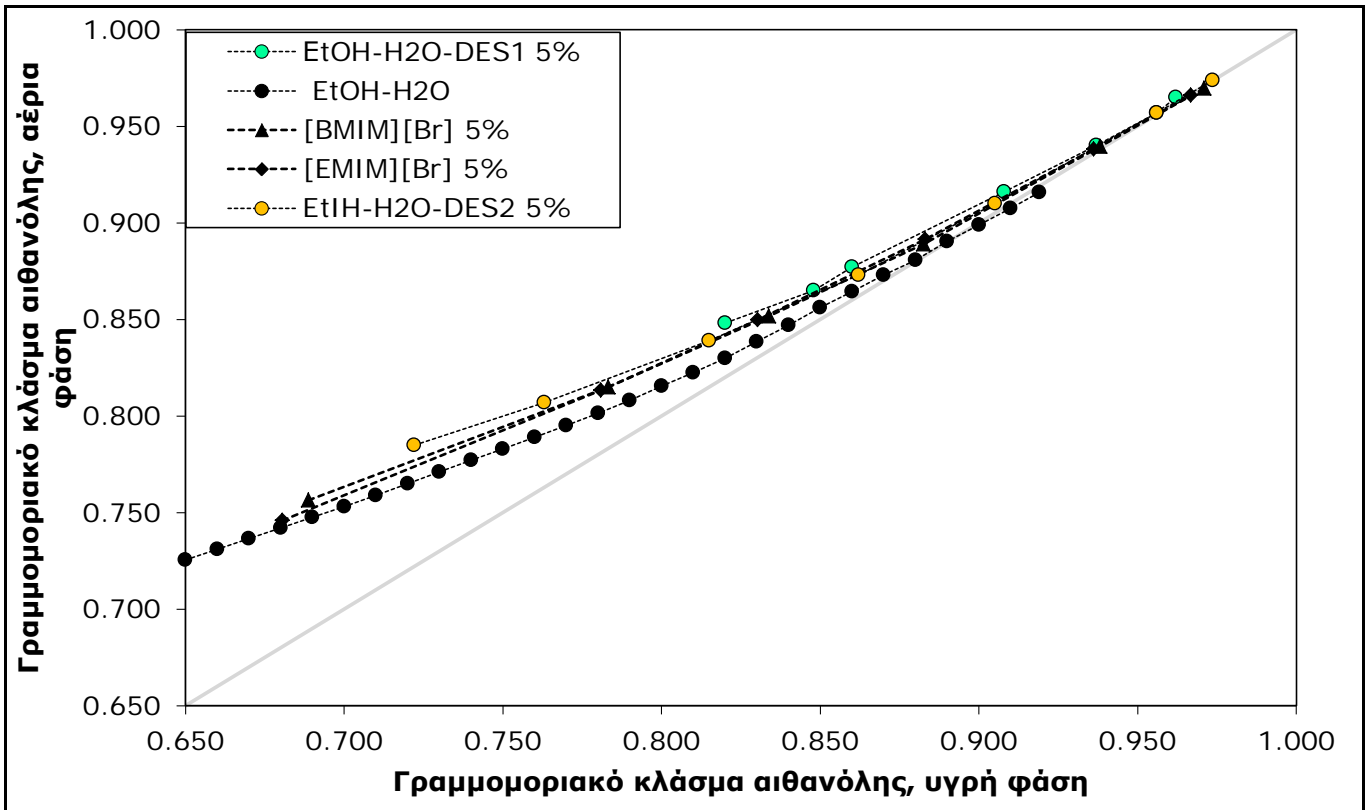


Διάγραμμα 3.9 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού-DES2 5%

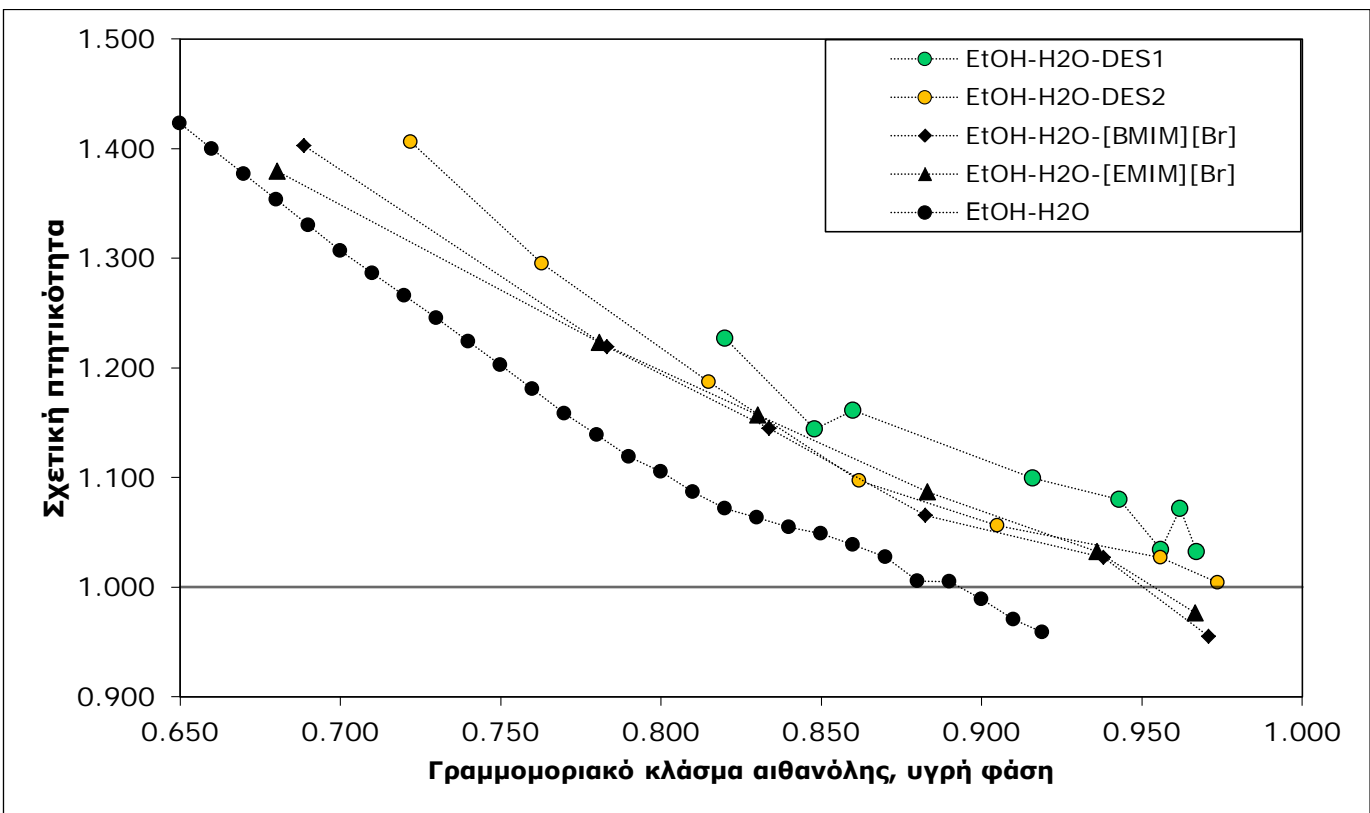
Η μετατόπιση της καμπύλης $y-x$ προς τα πάνω (απομάκρυνση από τη διαγώνιο) καθώς και η αύξηση της σχετικής πτητικότητας για όσες αναλογίες αιθανόλης/νερού εξετάστηκαν υποδηλώνει, όπως και στην περίπτωση του DES1, ότι ο διαχωρισμός γίνεται ευκολότερος. Όσα ειπώθηκαν για την επίδραση του DES1 στο σύστημα ισχύουν και σε αυτή την περίπτωση. Στη συνέχεια συγκρίνονται οι δράσεις των DES μεταξύ τους αλλά και σε σχέσεις με εκείνων των ιοντικών υγρών.

3.3.5 Σύγκριση DES με ιοντικά υγρά ως συνδιαλύτες στο σύστημα αιθανόλης-νερού

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται η συμπεριφορά του συστήματος αιθανόλης-νερού όταν για τη επίτευξη του διαχωρισμού τους, χρησιμοποιείται ένας αριθμός συνδιαλυτών. Αρχικά γίνεται μια σύγκριση για προσθήκη συνδιαλύτη αρχικής συγκέντρωσης 5% w/w και στη συνέχεια για 10% w/w. Επιλέχθηκε η χρήση διαγραμμάτων $x-y$ και $\alpha-x$ με σκοπό μια πιο αντιληπτή εικόνα στις διαφορές της επίδρασης των συνδιαλυτών στο σύστημα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι πειραματικές μετρήσεις για το σύστημα αιθανόλη-νερό-[BMIM][Br] και αιθανόλη-νερό-[EMIM][Br] πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς.



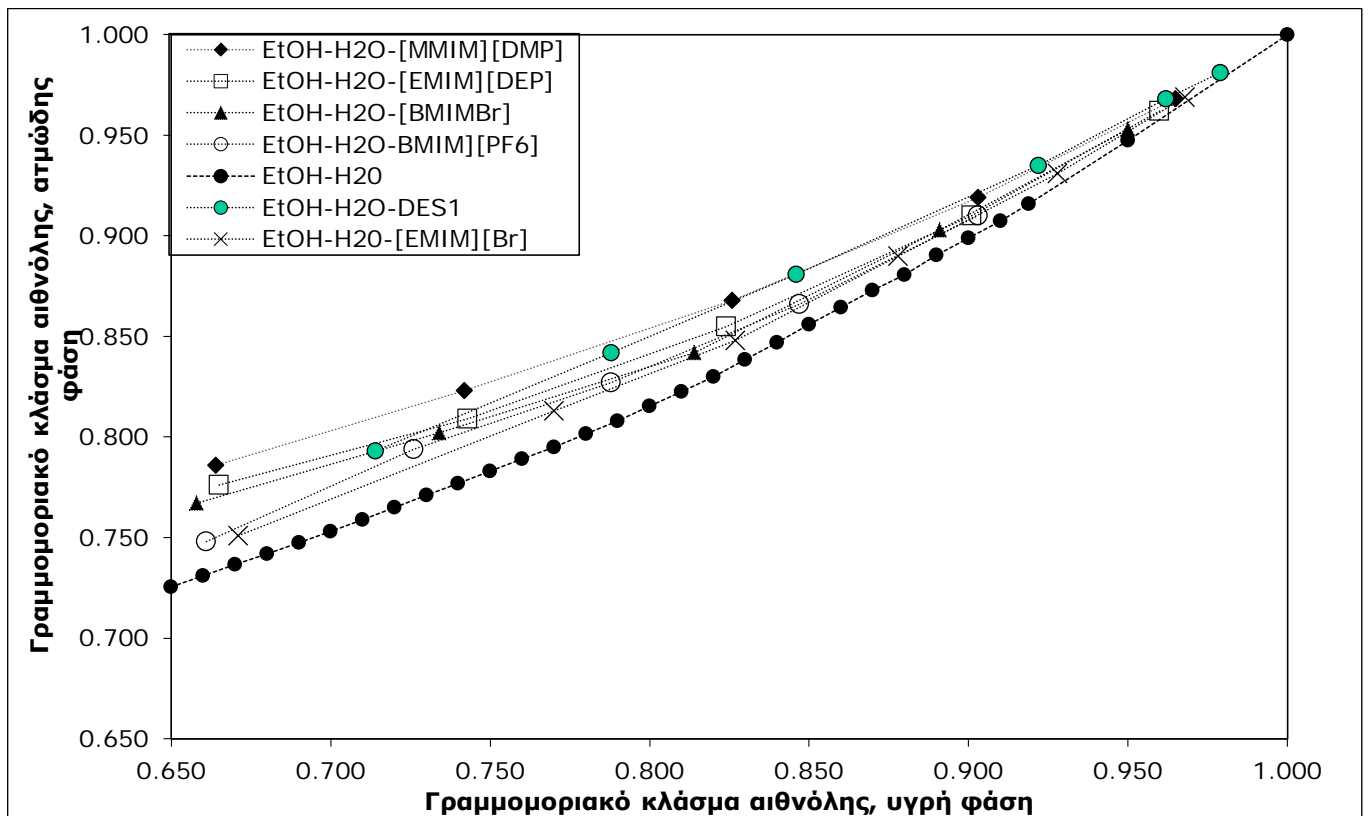
Διάγραμμα 3.10 Διάγραμμα ισορροπίας y-x για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 5%



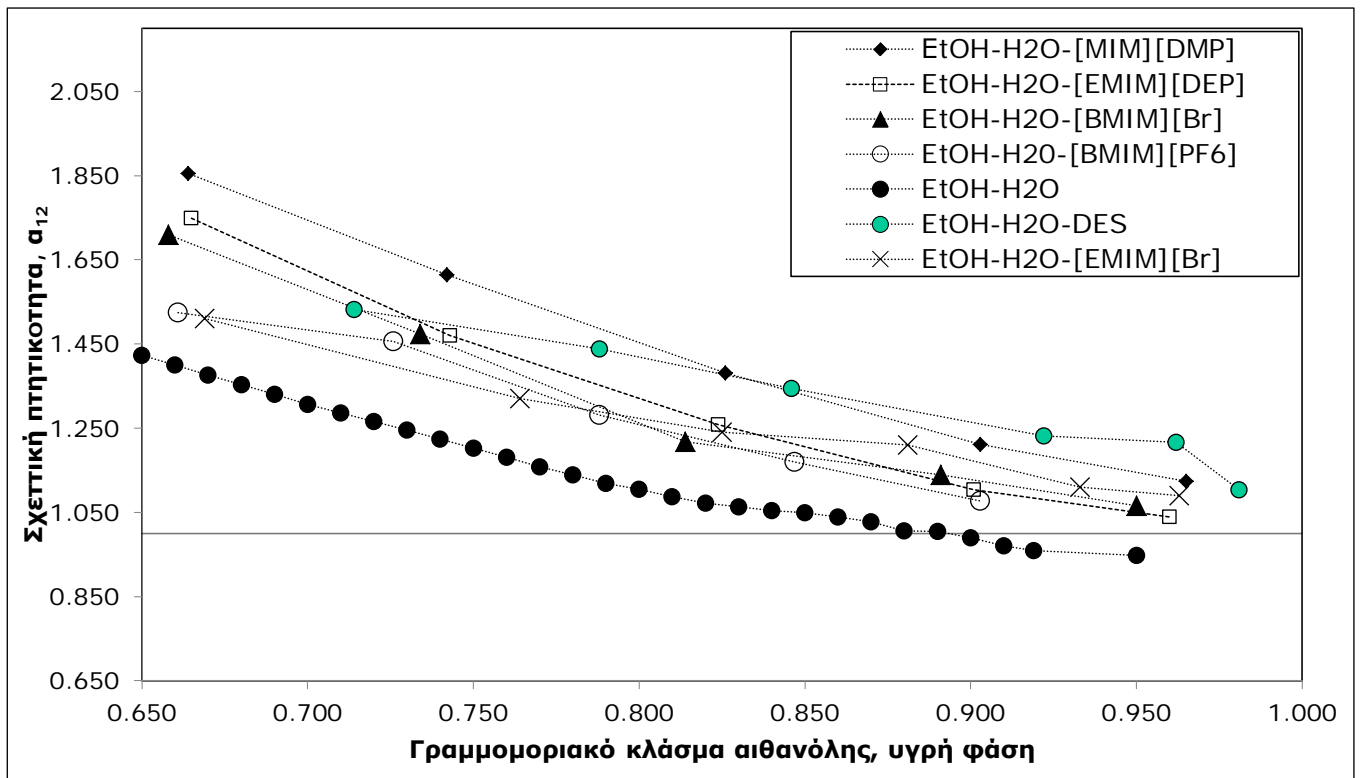
Διάγραμμα 3.11 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 5%

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται το DES1 να λειτουργεί ελαφρώς καλύτερα σε σύγκριση με τους άλλους συνδυασμούς καθώς μεταφέρει το αζεotropικό σημείο σε μεγαλύτερες αναλογίες αιθανόλης.

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα για χρήση συνδιαλύτη 10% w/w.



Διάγραμμα 3.12 Διάγραμμα ισορροπίας $y-x$ για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 10%



Διάγραμμα 3.13 Σχετική πτητικότητα για το σύστημα αιθανόλης-νερού υπό την επίδραση διαφόρων συνδιαλυτών συγκέντρωσης 10%

Και σε αυτή τη περίπτωση, το DES1 φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα σε σχέση με τους άλλους συνδιαλύτες που εξετάζονται, κυρίως στην περιοχή κοντά στο αζεοτροπικό σημείο.

Βιβλιογραφία

- [1] A. van Haandel and J. van der Lubbe, *Handbook Biological Waste Water Treatment - Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*: Quist, 2007.
- [2] D. Coleman and N. Gathergood, "Biodegradation studies of ionic liquids," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 600-637, 2010.
- [3] Μ. Ελμάλογλου, "Σύνθεση και χαρακτηρισμός δομής νέων βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών," Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2013.
- [4] Sonawane, "Synthesis of Diphenylamine-Based Novel Fluorescent Styryl Colorants by Knoevenagel condensation Using a Conventional Method, Biocatalyst, and Deep Eutectic Solvent," 2010.
- [5] T. S. Babkina and A. V. Kuznetsov, "Phase equilibria in binary subsystems of urea–biuret–water system," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 101, pp. 33-40, 2010/07/01 2010.
- [6] R. E. Treybal, *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill, 1987.
- [7] C. Tsonopoulos, "An empirical correlation of second virial coefficients," *AIChE Journal*, vol. 20, pp. 263-272, 1974.
- [8] D. P. Tassios, "Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής," *Εκδόσεις Ε.Μ.Π.*, Αθήνα, 2001.

4 Θερμοδυναμική μοντελοποίηση δεδομένων ισορροπίας συστήματος αιθανόλης-νερού παρουσία συνδιαλύτη DES

Τα δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού μειγμάτων είναι από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες που απαιτούνται από τη βιομηχανία. Η ακριβής περιγραφή αυτών των δεδομένων διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο για τις διεργασίες διαχωρισμού στη χημική βιομηχανία. Ο αποτελεσματικός σχεδιασμός, η ανάπτυξη και ο ορθολογικός τρόπος λειτουργίας αυτών των διεργασιών βασίζονται σε αυτά τα δεδομένα ισορροπίας. Εξαιτίας αυτής της σημαντικής πρακτικής εφαρμογής, έχουν δημιουργηθεί βάσεις δεδομένων για δυαδικά και πολυσυστατικά συστήματα. Είναι λοιπόν, πολύ χρήσιμο αυτά τα δεδομένα να μετατρέπονται σε κατάλληλη μαθηματική μορφή πριν τη χρήση τους σε υπολογισμούς σχεδιασμού διεργασιών.

Οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθούνται για τις μετρήσεις των δεδομένων ισορροπίας μπορεί να είναι επίπονες και χρονοβόρες ιδιαίτερα για πολυσυστατικά συστήματα, όπου απαιτείται ένας μεγάλος αριθμός σημείων που να καλύπτουν όλο το φάσμα των συγκεντρώσεων, θερμοκρασιών και πίεσης. Μέσα από τη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας αναλυτικές εκφράσεις (ή μοντέλα) υπάρχει η δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς συστημάτων σε διαφορετικές συνθήκες. Οι αναλυτικές αυτές εκφράσεις ταξινομούνται σε μοντέλα ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E , και σε καταστατικές εξισώσεις (EoS). Η ανάπτυξη και η χρήση μοντέλων που βασίζονται σε δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης, εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Θερμοδυναμικά μοντέλα τοπικής σύστασης όπως η UNIQUAC και η NRTL είναι μοντέλα συσχέτισης που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιβλιογραφία σε διάφορες εφαρμογές. Για αυτά τα μοντέλα οι παράμετροι υπολογίζονται μέσω μεθόδου παλινδρόμησης στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας συστήματος ατμού-υγρού [1],[2].

4.1 ΕΞΙΣΩΣΗ UNIQUAC

Η εξίσωση UNIQUAC αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τους Abrams και Prausnitz σαν ένας συνδυασμός της quasi-chemical θεωρίας του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων. Ο συνδυασμός αυτός ονομάστηκε UNIversal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Η εξίσωση UNIQUAC αποτελείται από δυο μέρη: ένα συνδυαστικό και ένα υπολειμματικό.

Έτσι, για ένα πολυσυστατικό μείγμα ο συντελεστής ενεργότητας δίνεται από τη σχέση:

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

Το συνδυαστικό μέρος, $\ln \gamma_i^C$, είναι ένας εντροπικός όρος που ποσοτικοποιεί την απόκλιση από την ιδανικότητα του διαλύματος ως αποτέλεσμα της διαφοράς στο

μέγεθος και το σχήμα των μορίων του μίγματος. Το υπολειμματικό μέρος, $\ln \gamma_i^R$, αντανακλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης και ευθύνεται για την ενθαλπία του μίγματος [1],[3].

Τα παραπάνω μεγέθη περιγράφονται από τις σχέσεις:

$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{x_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$	$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln \left(\sum \Theta_j \tau_{ij} \right) + q_i - q_i \sum \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum \Theta_k \tau_{kj}}$
$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}, \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}, \tau_{ij} = \exp \frac{-\Delta u_{ij}}{RT}, l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$	

όπου

Θ : κλάσμα επιφάνειας

Φ : κλάσμα όγκου

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

z : αριθμός σύναξης (ίσος με 10)

q : παράμετρος επιφάνειας

r : παράμετρος όγκου

4.2 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ως πρώτο βήμα υπολογίστηκαν οι τιμές παραμέτρων επιφάνειας και όγκου του μοντέλου UNIQUAC.

Πίνακας 4.1 Παράμετροι επιφάνειας και όγκου του μοντέλου UNIFAC

	Αιθανόλη	Νερό	DES1
q	1.9720	1.4000	9.1200
r	2.1055	0.9200	9.9224

Στη συνέχεια, έγινε εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων μέσω μιας διαδικασίας παλινδρόμησης με σκοπό την ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ των υπολογισμένων και πειραματικών συντελεστών ενεργότητας και σχετικής πτητικότητας. Συγκεκριμένα, η συνάρτηση που επιλέχθηκε για ελαχιστοποίηση είναι η εξής:

$$F = \sum_i \frac{(\gamma_{\text{exp}_i} - \gamma_{\text{cal}_i})}{\gamma_{\text{exp}_i}} \cdot 100 + \sum_i \frac{(a_{\text{exp}_i} - a_{\text{cal}_i})}{a_{\text{exp}_i}} \cdot 100$$

Σε προηγούμενη ενότητα έχει αναφερθεί αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας. Ωστόσο, όσον αφορά την προσπάθεια μοντελοποίησης του τριαδικού συστήματος αιθανόλη-νερό-DES, οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίστηκαν χωρίς να ληφθεί υπόψη η μη ιδανικότητα του συστήματος. Έτσι, η

σχέση υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας μετατρέπεται από $\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i^V p}{x_i \phi_i^S p_i^S P e_i}$ σε

$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^S}$. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε αυτός ο τρόπος είναι για να υπάρχει

μια συμφωνία μεταξύ δεδομένων που προέκυψαν από τη βιβλιογραφία και αυτών που προέκυψαν από τη πειραματική διαδικασία. Τα δεδομένα που προέκυψαν από τη βιβλιογραφία αφορούν τις ενεργειακές παραμέτρους για το σύστημα αιθανόλη-νερό [4]. Οι ενεργειακές παράμετροι αποτελούν συναρτήσεις θερμοκρασίας κατά των ακόλουθο τρόπο:

$$\Delta u = a + bT + cT^2$$

Και για το σύστημα αιθανόλη(1)-νερό(2)-DES1(3), γίνεται:

$$\begin{array}{l} \Delta u_{12} = a_{12} + b_{12}T + c_{12}T^2 \\ \Delta u_{21} = a_{21} + b_{21}T + c_{21}T^2 \end{array} \left| \begin{array}{l} \Delta u_{13} = a_{13} + b_{13}T + c_{13}T^2 \\ \Delta u_{31} = a_{31} + b_{31}T + c_{31}T^2 \end{array} \right| \begin{array}{l} \Delta u_{23} = a_{23} + b_{23}T + c_{23}T^2 \\ \Delta u_{32} = a_{32} + b_{32}T + c_{32}T^2 \end{array}$$

Πίνακας 4.2 Ενεργειακές παράμετροι εκφρασμένες σε (K) για το σύστημα αιθανόλη-νερό-DES1 σε θερμοκρασία 351.81 K

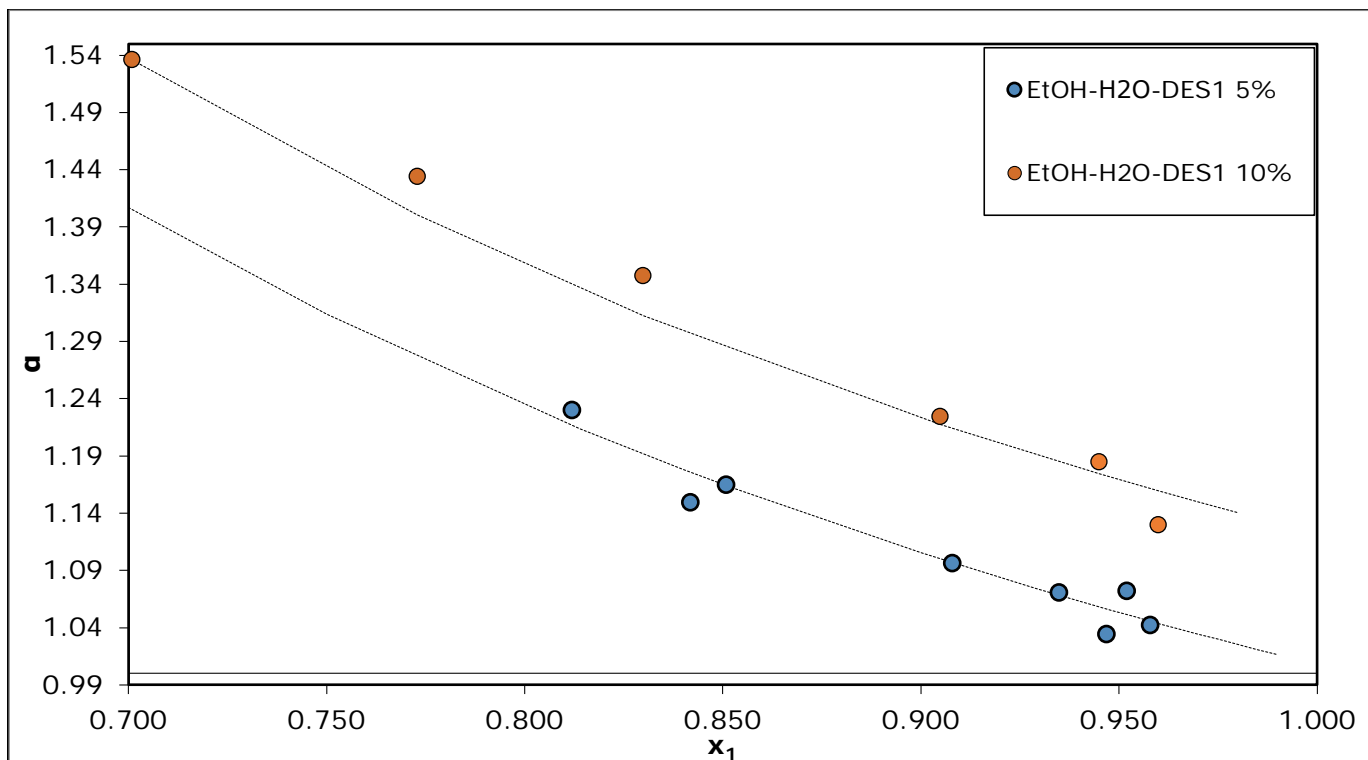
$\frac{\Delta u_{12}}{R}$	$\frac{\Delta u_{21}}{R}$	$\frac{\Delta u_{13}}{R}$	$\frac{\Delta u_{31}}{R}$	$\frac{\Delta u_{23}}{R}$	$\frac{\Delta u_{32}}{R}$
-39.14	216.27	-1741.67	1754.50	-2079.93	870.41

Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ, ότι η εκτίμηση των ενεργειακών παραμέτρων του μοντέλου UNIQUAC περιλαμβάνει ένα μέσο όρο σφαλμάτων για τα υπολογισμένα μεγέθη της τάξης του 1.2%.

Επόμενο βήμα στη διαδικασία της μοντελοποίησης είναι η χρήση του μοντέλου για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μίγματος σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.3 Υπολογισμένα μεγέθη T, y και a, με χρήση του μοντέλου UNIQUAC

$T_{,exp}$	$T_{,calc}$	% ΔT	$y_{1,exp}$	$y_{1,calc}$	Δy	a_{exp}	a_{calc}	% Δa
351.76	351.76	0.00	0.848	0.846	0.0018	1.23	1.22	1.10%
351.69	351.67	0.00	0.865	0.865	0.0003	1.15	1.15	0.12%
351.66	351.77	0.03	0.877	0.878	0.0007	1.16	1.18	1.00%
351.58	351.74	0.05	0.923	0.923	0.0002	1.10	1.10	0.01%
351.75	351.77	0.01	0.947	0.947	0.0003	1.07	1.07	0.14%
351.83	351.79	0.01	0.957	0.958	0.0007	1.03	1.06	2.19%
351.84	351.88	0.01	0.965	0.965	0.0000	1.07	1.08	0.34%
351.88	351.81	0.02	0.968	0.968	0.0000	1.04	1.05	0.33%
352.02	352.23	0.06	0.793	0.792	0.0006	1.54	1.53	0.10%
351.83	352.15	0.09	0.842	0.840	0.0023	1.43	1.41	1.35%
351.47	352.12	0.18	0.881	0.879	0.0020	1.35	1.33	1.54%
351.98	352.12	0.04	0.935	0.935	0.0005	1.22	1.22	0.58%
352.22	352.19	0.01	0.968	0.968	0.0004	1.18	1.17	0.90%
352.03	352.27	0.07	0.981	0.982	0.0006	1.13	1.17	3.87%



Διάγραμμα 4.1 Πρόβλεψη συμπεριφοράς μίγματος αιθανόλης-νερού-DES1 5% & 10%

Η πρόβλεψη με χρήση του μοντέλου UNIQUAC μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική, καθώς τα μεγέθη που προβλέπονται από το μοντέλο εμφανίζουν μικρές αποκλίσεις συγκρινόμενες με τις πειραματικές τιμές. Ειδικότερα, σε ορισμένα σημεία οι αποκλίσεις προσεγγίζουν με ικανοποιητική ακρίβεια τις μηδενικές.

Πίνακας 4.4 Μέσος όρος σφαλμάτων των μεγεθών T, y, α

%ΔT	ΔY	% Δα
0.04685	0.001451	0.97%

$$\% \Delta T = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N \left| \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}}{T_i^{\text{exp}}} \right|, \quad \Delta Y = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N |y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}}|, \quad \% \Delta \alpha = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N \left| \frac{\alpha_i^{\text{exp}} - \alpha_i^{\text{calc}}}{\alpha_i^{\text{exp}}} \right|$$

Το μοντέλο επιβεβαιώνει τη συμπεριφορά του τριαδικού συστήματος που θα μπορούσε κάποιος να αντιληφθεί από τη παρουσίαση των πειραματικών σημείων: η χρήση συνδιαλύτη DES1 10% w/w έχει ως αποτέλεσμα την εξάλειψη του αζεότροπου αντίθετα με τη περίπτωση χρήσης DES1 5% w/w, όπου το αζεότροπο μεταφέρεται σε μεγαλύτερες αναλογίες αιθανόλης στο μίγμα.

Βιβλιογραφία

- [1] D. P. Tassios, "Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής," *Εκδόσεις Ε.Μ.Π.*, Αθήνα, 2001.
- [2] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*: Prentice-Hall PTR, 1999.
- [3] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE Journal*, vol. 21, pp. 116-128, 1975.
- [4] E. C. Voutsas, C. Pamouktsis, D. Argyris, and G. D. Pappa, "Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol–water system with emphasis to the azeotropic region," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 308, pp. 135-141, 9/25/ 2011.

5 Συμπεράσματα - Μελλοντική Εργασία

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση αποτελεσμάτων όπως παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Επιπρόσθετα, παρατίθενται κάποιες προτάσεις για μελλοντικές εργασίες που θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν για την διερεύνηση του πεδίου ιδιοτήτων και εφαρμογών των DES.

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δυο DES, το ChCl:urea (1:2) (DES1) και το ChCl:TEG (1:3) (DES2). Τα δυο DES συντέθηκαν και μελετήθηκαν ως προς ορισμένες βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες και την εφαρμογή ως συνδιαλύτες της εκχυλιστική απόσταξη.

Η πρώτη ιδιότητα που μελετήθηκε ήταν η πυκνότητα. Βρέθηκε ότι, η εξάρτηση της πυκνότητας από την θερμοκρασία, για το εύρος της θερμοκρασίας που μελετήθηκε, είναι γραμμική. Σε σύγκριση με τους κοινούς οργανικούς διαλύτες, τα DES που μελετήθηκαν εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας. Μεταξύ των δυο DES, η πυκνότητα του DES1 είναι σημαντικά μεγαλύτερη.

Μια άλλη ιδιότητα που μελετήθηκε ήταν το ιξώδες. Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν κλασσική συμπεριφορά τύπου Arrhenius με μείωση του ιξώδους όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Από τα δυο DES μόνο το DES1 παρουσίασε μεγάλες τιμές ιξώδους. Συγκεκριμένα, η μέγιστη τιμή ιξώδους για το DES1 ήταν 1876.9 cP σε θερμοκρασία 20°C ενώ, η αντίστοιχη τιμή για το DES2 ήταν 95.9 cP. Αυτή η διαφορά στις τιμές ιξώδους μεταξύ των δυο DES μπορεί να αποδοθεί στην κατάσταση των αρχικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των μιγμάτων. Έτσι, όταν εξετάζεται η πρακτική εφαρμογή των DES θα πρέπει να γίνει μια διερεύνηση για την κατάλληλη επιλογή τους. Έχει αναφερθεί ότι τα DES χαρακτηρίζονται ως διαλύτες σχεδιασμού και ως τέτοιοι παρέχουν ένα μεγάλο εύρος επιλογών ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, έγινε μια προσπάθεια μελέτης της βιοαποικοδομησιμότητας και τα αποτελέσματα ήταν σε μεγάλο βαθμό ικανοποιητικά με το ποσοστό αποικοδόμησης να αγγίζει το 92.3%. Το ποσοστό αυτό αναφέρεται στο DES1, ενώ για το DES2 δεν πραγματοποιήθηκε παρόμοια μέτρηση. Η χρήση του όρου "σε μεγάλο βαθμό ικανοποιητικά" επιβεβαιώνεται μετά από σύγκριση με ποσοστά βιοαποικοδομησιμων ιοντικών υγρών που συντέθηκαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας και σημείωσαν ποσοστό αποικοδόμησης της τάξης του 62.7%.

Η διαφορική θερμιδομετρία ανάλυσης παρουσίασε μεγάλη συμφωνία με τη βιβλιογραφία όσον αφορά την ανάλυση των αρχικών συστατικών, ChCl και ουρία, με τα σφάλματα στη θερμοκρασία τήξης, T_m , να μην ξεπερνάνε το 2%. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν σημείο τήξης για το DES1 $T_m=3.7^\circ\text{C}$. Η τιμή αυτή δεν συμφωνεί με τη βιβλιογραφία ($T_m=12^\circ\text{C}$) όμως, για να δοθεί μια

πλήρης εξήγηση για τη διαφορά αυτή θα πρέπει να υπάρξει περαιτέρω διερεύνηση.

Αναφορικά με την επίδραση των DES στο διαχωρισμό μιγμάτων, επιτυχής θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η χρήση των DES1 και DES2 για το διαχωρισμό του αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλη-νερό. Η προσθήκη των DES1 και DES2 αρχικής συγκέντρωσης 5% w/w μετατοπίζει το αζεοτροπικό σημείο σε μεγαλύτερες αναλογίες συγκριτικά με το μίγμα αιθανόλης-νερού απουσία συνδιαλύτη, βελτιώνοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Συγκεκριμένα, το αζεοτροπικό σημείο μετατοπίστηκε από συγκέντρωση αιθανόλης 89.4% στο αρχικό δυαδικό μίγμα, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 98% στο μίγμα αιθανόλης-νερού-DES. Η προσθήκη DES 10% w/w στο σύστημα αιθανόλης-νερού ήταν πιο αποτελεσματική σε σχέση με αυτής των DES 5% w/w καθώς μεγαλύτερη ποσότητα συνδιαλύτη εισήχθη στο σύστημα. Επιπλέον, η χρήση DES1 10% οδηγεί στην εξαφάνιση ("σπάσιμο") του αζεότροπου. Επιπρόσθετα, μετά από σύγκριση της επίδρασης των DES στο μίγμα αιθανόλης-νερού με αυτή των ιοντικών υγρών, καθίσταται σαφές ότι τα DES αποτελούν ανταγωνιστική επιλογή έναντι των ΙΥ, καθώς εμφανίζουν εξίσου καλή συμπεριφορά, και σε ορισμένες περιπτώσεις καλύτερη, ως συνδιαλύτες στην εκχυλιστική απόσταξη.

Τέλος, η χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου UNIQUAC έδειξε πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα αν ληφθεί υπόψη ότι ο μέσος όρος σφαλμάτων των συντελεστών ενεργότητας δεν ξεπερνά το 1.2%. Επιπρόσθετα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η UNIQUAC περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια τη συμπεριφορά του τριαδικού μίγματος αιθανόλη-νερό-DES. Συγκεκριμένα, ο μέσος όρος σφαλμάτων που προέκυψε στις θερμοκρασίες είναι 0.05% και 0.97% στις σχετικές πηκτικότητες.

Συνοψίζοντας, δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα DES αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία διαλυτών ικανών να αντικαταστήσουν τους κοινούς οργανικούς διαλύτες και τα ιοντικά υγρά σε πολλές εφαρμογές, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας να έχει επικεντρωθεί στη μελέτη αυτών.

5.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

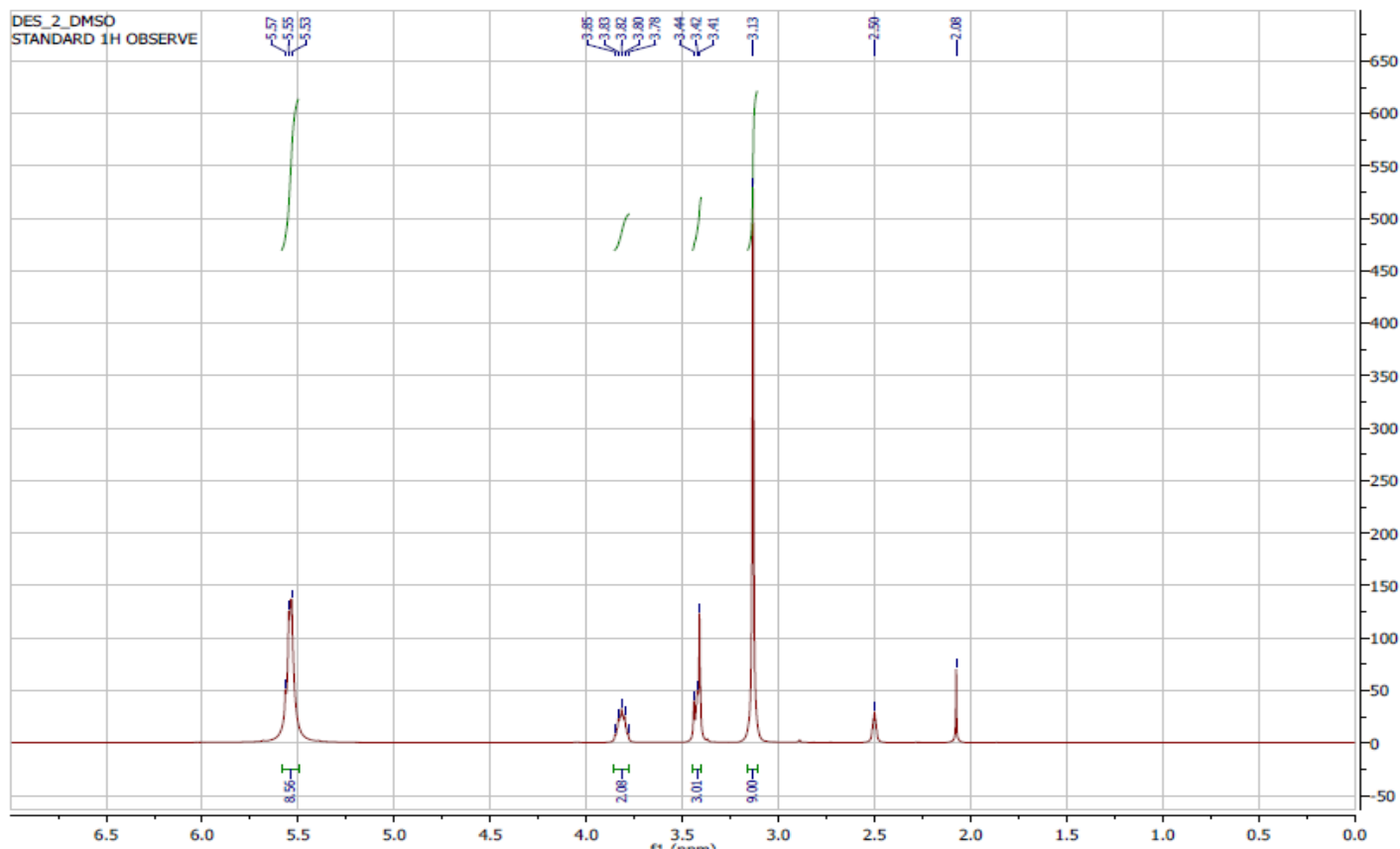
Η ειδική κατηγορία διαλυτών που παρουσιάζεται σε αυτή τη διπλωματική εργασία έχει απασχολήσει εδώ και μια δεκαετία και συνεχίζει να απασχολεί ευρέως την επιστημονική κοινότητα λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζουν. Από το 2003 έχει υπάρξει εξαιρετική πρόοδος στη διερεύνηση αυτών των ιδιοτήτων αλλά απομένουν πολλά ακόμη στάδια για την επίτευξη μιας πλήρους εικόνας για τα DES.

Η παρούσα εργασία αποτελεί ένα πολύ μικρό βήμα προς την κατεύθυνση αυτή και με τη ολοκλήρωση της αξίζει να αναφερθούν κάποιες εφικτές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

- Εκτενέστερη μελέτη της μοριακής δομής των DES. Ο πειραματικός προσδιορισμός της μοριακής δομής των διαλυτών και η περιγραφή τους από θεωρητικά μοντέλα αποτελούν προϋπόθεση για μια καλύτερη κατανόηση του πώς η μοριακή δομή των συστατικών και οι διαμοριακές τους αλληλεπιδράσεις διαμορφώνουν τις φυσικές ιδιότητες των DES.
- Προσδιορισμό του σημείου τήξεως και έλεγχο της βιοαποικοδομησιμότητας για το DES $\text{ChCl}:\text{TEG}$ (1:3).
- Μελέτη της επίδρασης του DES $\text{ChCl}:\text{TEG}$ (1:3) αρχικής συγκέντρωσης 10% w/w στο διαχωρισμό του μίγματος αιθανόλη–νερό καθώς σε αυτή τη διπλωματική εργασία εξετάστηκε η επίδραση του παραπάνω DES μόνο για αρχική συγκέντρωση 5% w/w.
- Επιπλέον διερεύνηση της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης μιγμάτων παρουσία DES.

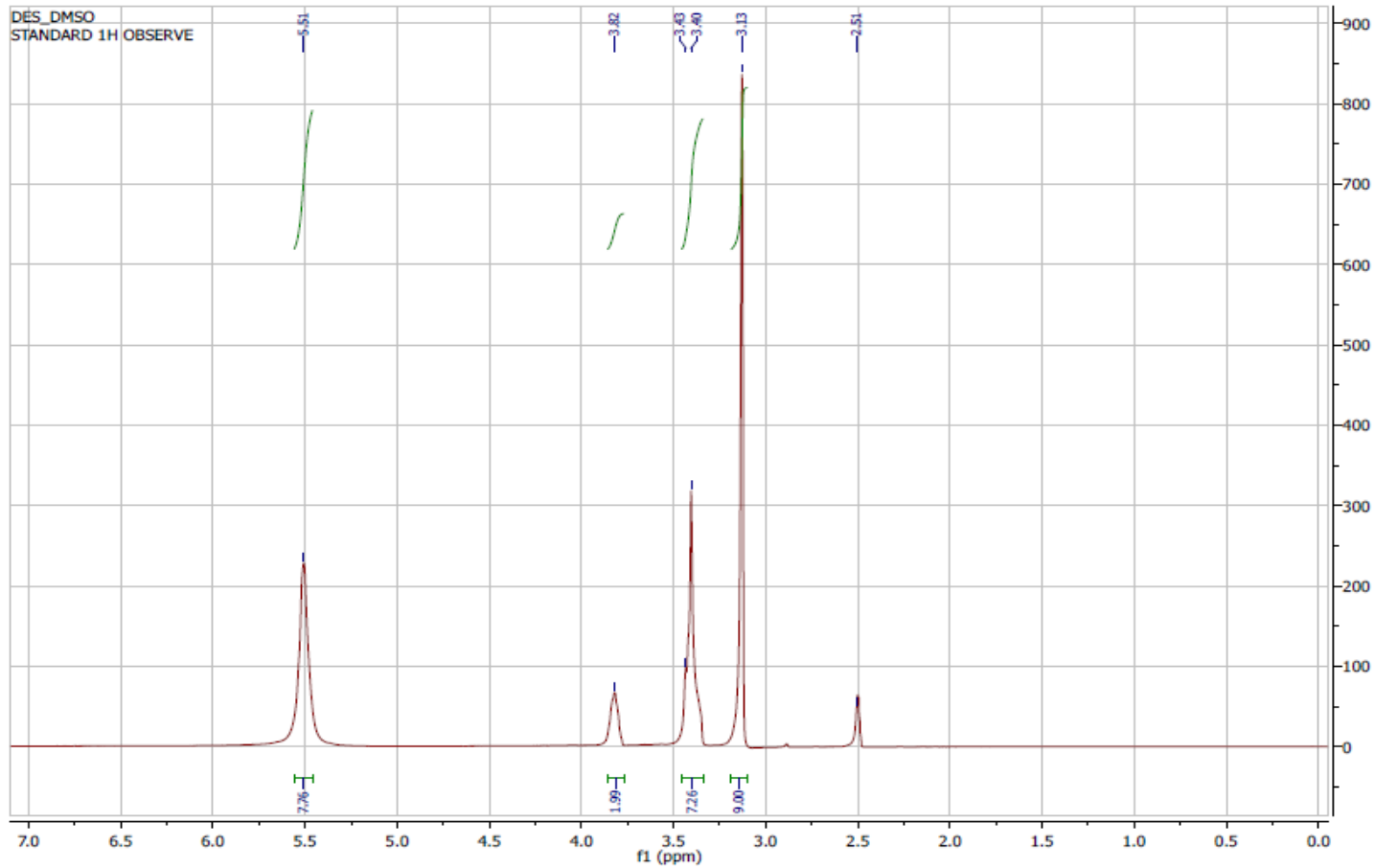
Α. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Φάσμα ^1H NMR $\text{CHCl}_3:\text{urea}(1:2)$ το οποίο δεν έχει υποστεί περαιτέρω επεξεργασία μετά τη σύνθεσή του



Φάσμα ^1H NMR (300MHz, DMSO): δ 3.13 ppm (3H,s,(CH_3)₃), 3.42 ppm (2H,d,HO- CH_2), 3.44 (1H,s,OH), 3.82 ppm (2H,t,HO CH_2 - CH_2), 5.55 ppm (2H,v, NH_2)

Φάσμα ^1H NMR $\text{CHCl}_3:\text{urea}(1:2)$ το οποίο έχει υποστεί ξήρανση σε αντλία κενού μετά τη σύνθεσή του



Φάσμα ¹H NMR (300MHz, DMSO): δ 3.13 ppm (3H,s,(CH₃)₃), 3.41 ppm (2H,d,HO-CH₂), 3.43 (1H,s,OH), 3.82 ppm (2H,t,HOCH₂-CH₂), 5.55 (2H,v,NH₂)

B. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων τριαδικού συστήματος αιθανόλης-νερού-DES1, αρχικής συγκέντρωσης 5% σε ατμοσφαιρική πίεση

x=0.812 , T=351.76

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.0675	0.9300	6.550%				0.0808	1.278	7.516%			
0.0432	0.5980	6.590%	6.549%	0.00041	0.63%	0.0541	0.855	7.513%	7.48%	0.0062	0.8%
0.0935	1.2800	6.508%				0.0722	1.125	7.407%			

x=0.842 , T=351.69

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.0762	0.9200	5.740%				0.1652	1.148	3.169%			
0.1052	1.2800	5.784%	5.763%	0.00022	0.38%	0.1056	0.949	3.156%	3.158%	0.00011	0.34%
0.0901	1.0930	5.764%				0.1429	1.106	3.148%			

x=0.851 , T=351.68

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.1335	1.465	5.217%				0.2164	2.585	5.679%			
0.2293	2.505	5.193%	5.209%	0.00014	0.26%	0.2412	2.889	5.610%	5.653%	0.00038	0.67%
0.0991	1.088	5.216%				0.1798	2.145	5.671%			

x=0.908 , T=351.58

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV	m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.0874	0.640	3.272%				0.1652	1.148	3.169%			
0.0961	0.700	3.269%	3.261%	0.00017	0.51%	0.1056	0.949	3.156%	3.158%	0.00011	0.34%
0.1215	0.883	3.242%				0.1429	1.106	3.148%			

x=0.935 , T=351.75

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV	m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1053	0.652	2.139%				0.1053	0.652	2.180%			
0.1852	0.931	2.156%	2.141%	0.00014	0.66%	0.1852	0.931	2.174%	2.177%	0.00003	0.14%
0.1112	0.680	2.128%				0.1112	0.680	2.178%			

x=0.947 , T=351.83

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV	m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1991	0.763	1.821%				0.1637	0.578	1.677%			
0.1630	0.590	1.721%	1.746%	0.00067	3.81%	0.1315	0.465	1.681%	1.673%	0.00010	0.60%
0.2089	0.745	1.695%				0.2688	0.94	1.662%			

x=0.952 , T=351.84

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1049	0.3070	1.394%			
0.1328	0.3850	1.378%	1.382%	0.00010	0.74%
0.1305	0.3780	1.375%			

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1510	0.453	1.425%			
0.2100	0.630	1.426%	1.426%	0.00002	0.10%
0.1805	0.542	1.429%			

x=0.958 , T=351.88

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1572	0.718	1.255%			
0.1912	0.935	1.273%	1.249%	0.00027	2.20%
0.3607	1.370	1.219%			

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1748	0.693	1.248%			
0.1639	0.652	1.255%	1.257%	0.00010	0.76%
0.1208	0.480	1.267%			

Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων τριαδικού συστήματος αιθανόλης – νερού -DES1, αρχικής συγκέντρωσης 10% σε ατμοσφαιρική πίεση

X=0.701 , T=352.02

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.2000	3.925	9.330%				0.1454	3.672	12.007%			
0.1184	2.303	9.245%	9.283%	0.00043	0.46%	0.2109	5.425	12.234%	12.074%	0.0014	1.15%
0.0920	1.795	9.275%				0.3968	0.927	11.982%			

X=0.773 , T=351.83

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.0752	1.070	6.764%				0.1320	2.335	8.409%			
0.1419	2.038	6.831%	6.819%	0.00051	0.74%	0.1426	2.550	8.483%	8.468%	0.0005	0.627%
0.0968	1.397	6.863%				0.0659	1.180	8.512%			

X=0.830 , T=351.47

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.0719	0.745	4.926%				0.1592	1.988	5.935%			
0.0720	0.768	5.068%	5.032%	0.00093	1.86%	0.1320	1.640	5.906%	5.942%	0.0004	0.68%
0.0608	0.652	5.102%				0.1356	1.708	5.986%			

x=0.905 , T=351.98

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1269	0.750	2.639%			
0.1226	0.713	2.595%	2.631%	0.00033	1.26%
0.1263	0.753	2.660%			

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1800	1.180	2.927%			
0.1318	0.833	2.820%	2.899%	0.00069	2.39%
0.2096	1.385	2.950%			

x=0.947 , T=352.17

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.2152	0.740	1.247%			
0.2266	0.795	1.272%	1.258%	0.00013	1.01%
0.1504	0.540	1.255%			

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1045	0.505	1.505%			
0.1584	0.585	1.521%	1.512%	0.00008	0.53%
0.2713	1.015	1.511%			

x=0.977 , T=352.03

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.0979	0.520	0.736%			
0.1630	0.878	0.752%	0.753%	0.00018	2.39%
0.1212	0.662	0.772%			

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1836	0.532	0.812%			
0.2387	0.873	0.843%	0.8210%	0.00019	2.33%
0.2542	1.015	0.808%			

Μετρήσεις ισορροπίας φάσεων τριαδικού συστήματος αιθανόλης-νερού-DES2, αρχικής συγκέντρωσης 5% σε ατμοσφαιρική πίεση

x=0.719 , T=351.88

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.10280	2.2720	9.870%				0.0555	1.518	12.208%			
0.12480	2.7430	9.812%	9.69%	0.00261	2.698%	0.1295	3.583	12.352%	12.335%	0.00119	0.97%
0.02520	0.5300	9.391%				0.0531	1.480	12.445%			

x=760 , T=351.83

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.05910	1.1450	8.650%				0.0586	1.370	10.439%			
0.04730	0.9070	8.567%				0.0544	1.242	10.198%	10.249%	0.00171	1.67%
0.03910	0.7450	8.507%				0.0239	0.527	10.109%			

x=0.811 , T=351.80

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.0963	1.520	7.048%				0.0431	0.745	7.718%			
0.0587	0.940	7.162%	7.068%	0.00086	1.220%	0.5690	0.995	7.808%	7.709%	0.00104	1.35%
0.0638	0.995	6.993%				0.0489	0.833	7.601%			

x=0.859 , T=351.76

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV	m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1756	2.105	5.352%				0.0631	0.777	5.502%			
0.1786	0.870	5.418%	5.395%	0.00037	0.69%	0.0843	1.055	5.588%	5.589%	0.00088	1.57%
0.0635	0.770	5.414%				0.2127	2.705	5.678%			

x=0.901 , T=351.73

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV	m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.0932	0.787	3.777%				0.12850	1.085	3.770%			
0.2078	0.207	3.723%	3.739%	0.00033	0.87%	0.08580	0.715	3.721%	3.7243%	0.00044	1.18%
0.1411	1.175	3.718%				0.06680	0.550	3.682%			

x=0.952 , T=351.83

Αέρια φάση

Υγρή φάση

m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV	m_s	V_T	%wt	Average	stdev	CV
0.1945	0.750	1.722%				0.1937	0.735	1.694%			
0.1859	0.720	1.729%	1.730%	0.00009	0.49%	0.3771	1.425	1.687%	1.680%	0.00018	1.07%
0.1836	0.715	1.739%				0.1096	0.408	1.660%			

x=0.970 , T=351.86

Αέρια φάση

Υγρή φάση

Αέρια φάση						Υγρή φάση					
m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV	m _s	V _T	%wt	Average	stdev	CV
0.2212	0.525	1.060%				0.2200	0.497	1.001%			
0.2269	0.530	1.043%	1.042%	0.00018	1.73%	0.1231	0.273	0.988%	0.992%	0.00008	0.79%
0.5909	1.355	1.024%				0.1197	0.268	0.987%			

