

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Διαπανεπιστημιακό – Διατμηματικό Π. Μ. Σ.

«Χημεία και Τεχνολογία Υλικών»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη Φυσικοχημικής Διεργασίας Δέσμευσης –
Αποδέσμευσης με Επαφή Υγρού Αερίου για την Αξιολόγηση
Ιοντικών Υγρών ως Νέων Δραστικών Διαλυτών Δέσμευσης
CO₂



Παπατρύφων Ξενοφών
Α.Μ. 59

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικοχημείας, του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος». Η ανάθεση και η επίβλεψη του έργου έγινε από τον Δρ. Ρωμανό Γ. ερευνητή Β' βαθμίδας.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες σε όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν στην δημιουργία αυτής της εργασίας.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κ. Μπέλτσιο, Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία μου στο Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος».

Στη συνέχεια θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Γ. Ρωμανό ερευνητή Β' βαθμίδας για την ανάθεση του θέματος αλλά και για την συνεχή του βοήθεια είτε με τις πολύτιμες επιστημονικές του γνώσεις, είτε με το χρόνο που διέθετε για τη διεξαγωγή ορισμένων πειραμάτων.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την κριτική ανάγνωση του κειμένου, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσαν και την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της Διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την συμπαράσταση και την βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την εκπόνηση των πειραμάτων αλλά και την συγγραφή της εργασίας αυτής.

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
ABSTRACT.....	12
ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	22
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ.....	23
1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	26
1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ.....	28
1.4 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΜΙΝΕΣ.....	35
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ.....	36
2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΜΙΝΩΝ.....	37
2.3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΑΜΙΝΩΝ.....	38
2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΜΙΝΩΝ.....	38
2.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΜΙΝΩΝ.....	39
2.5.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ.....	39
2.5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΜΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΥΓΡΟ.....	41
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	43
3.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ.....	43
3.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ.....	50
3.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΤΑ ΑΝΤΙΠΡΟΗ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ.....	53
3.5 ΟΙ ΠΥΡΓΟΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	57
3.6 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΥΡΓΟΥ.....	60
3.6.1 ΚΑΤΑΣΤΡΩΣΗ ΙΣΟΖΥΓΙΩΝ ΜΑΖΑΣ.....	60
3.6.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΗΣ ΡΟΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗ.....	64
3.6.3 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	67
3.6.3.1 ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	67
3.6.3.2 ΎΨΟΣ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	71
3.7 ΑΝΙΣΟΘΕΡΜΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ.....	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	78
4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ.....	79
4.2 ΑΠΟΔΟΣΕΙΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	85
4.3 ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ CO ₂ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΝΕΡΟΥ /ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ.....	88
4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ Raman.....	93
4.5 ΔΙΑΔΙΚΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ [TCM] ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ/ ΝΕΡΟΥ.....	101
4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ (scrubbing/stripping).....	106
4.6.1 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΤΟΥ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	106
4.6.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΡΟΗΣ ΔΙΑΛΥΤΗ.....	106
4.6.1.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	110
4.6.1.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΥΨΟΥΣ ΤΟΥ ΠΥΡΓΟΥ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	112
4.6.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΔΕΣΜΕΥΣΗΣ CO ₂	113
4.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	119
4.7.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	122
4.7.2 ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΜΙΝΩΝ.....	124
4.8 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ ΥΓΡΟΥ ΑΕΡΙΟΥ (L/G).....	128
4.9 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΜΙΝΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	130
4.10 ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΟΥ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ.....	131
4.11 ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΑΜΙΝΗΣ ΜΔΕΑ ΜΕ ΤΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ [C _n C _{1im}][TCM] ΚΑΙ [BHC][TFA].....	134
4.12 ΑΠΟΔΟΣΗ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΔΕΑ ΚΑΙ ΔΕΑ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ [C _n C _{1im}][TCM].....	139
4.13 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	141
4.14 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....	142
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	143
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	146
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	149

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την σύνθεση ιοντικών υγρών.

Σχήμα 1.2 Κατηγορίες ιοντικών υγρών

Σχήμα 1.3 Αντίδραση ιοντικών υγρών εναλλασσόμενης πολικότητας

Σχήμα 2.1 Κατηγορίες αμινών

Σχήμα 2.2 α) Πρωτοταγής αμίνη. Το όνομά της κατά IUPAC είναι 2-άμινο-εξάνιο β) Δευτεροταγής αμίνη. Το όνομά της κατά IUPAC είναι 1-μέθυλο-αμινοπεντάνιο

Σχήμα 3.1 Μεταφορά μάζας ανάμεσα σε υγρή και αέρια φάση

Σχήμα 3.2 Γραφική παράσταση των κινουσών δυνάμεων στο πρόβλημα

Σχήμα 3.2 (συνέχεια)

Σχήμα 3.3 Στήλη με διαβρεχόμενα τοιχώματα

Σχήμα 3.4 Θεωρία των δύο λεπτών στοιβάδων

Σχήμα 3.5 Διείσδυση διαλυτού συστατικού σε διαλύτη

Σχήμα 3.6 Μεταφορά μάζας κατ' αντιρροή σε μια στήλη

Σχήμα 3.7 Ένας τυπικός πύργος απορρόφησης – εκρόφησης

Σχήμα 3.8 Πληρωτικά υλικά: (α) Δακτύλιοι Pall από πλαστικό (β) Κεραμικά σάγματα Berl

Σχήμα 3.9 Σχηματική αναπαράσταση πύργου απορρόφησης

Σχήμα 3.10 Τυπικές γραμμές λειτουργίας

Σχήμα 3.11 Υπολογισμός υλικών για πύργο απορρόφησης κατ' αντιρροή

Σχήμα 3.12 Τυπικό διάγραμμα γραμμής λειτουργίας

Σχήμα 3.13 Εικόνα Γραφικός προσδιορισμός του ρυθμού ροής του υγρού

Σχήμα 3.14 Γραφική παράσταση πλημμύρας και πτώσης πίεσης

Σχήμα 3.15 Τυπική γραφική παράσταση για τα συστήματα της αμμωνίας και του νερού

Σχήμα 3.16 Συμβολισμοί για το ισοζύγιο θερμότητας

Σχήμα 4.1: Καμπύλες απορρόφησης για διάφορα συστήματα αερίου/ιοντικών υγρών.

Σχήμα 4.2: (a) [bmim][TCM] Συντελεστής διάχυσης συναρτήσει της πίεσης για διαφορετικές θερμοκρασίες. (b) [emim][TCM] Συντελεστής διάχυσης για διάφορα αέρια συναρτήσει της πίεσης για διαφορετικές θερμοκρασίες. (c) [emim][TCM] Συντελεστής διάχυσης για χαμηλές πιέσεις. (d) [omim][TCM] Συντελεστής διάχυσης για διάφορα αέρια συναρτήσει της πίεσης στους 36°C. (e) [omim][TCM] και [bmim][TCM] συντελεστής διάχυσης στο νερό. (f) Σύγκριση των μετρήσεων σε διάφορες θερμοκρασίες του συστήματος CO₂/[bmim][PF₆]

Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Arrhenius για το σύστημα CO₂/IL. Συντελεστής διάχυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 4.4: Συντελεστής διάχυσης του συστήματος CO₂/IL. Σύγκριση μεταξύ των χημικών αλληλεπιδράσεων του [emim][lys] και των φυσικών αλληλεπιδράσεων του [Rmim][TCM]s.

Σχήμα 4.5: (a) Ισόθερμες απορρόφησης CO₂ στους 36 °C στο υδατικό διάλυμα [bmim][TCM]/H₂O σε διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού. (b) Αντίστοιχα ισόθερμες CO₂ για διάλυμα [omim][TCM]/H₂O (c) Διάγραμμα ξαναδημιουργημένο από τα (a) και (b) που δείχνει την εξάρτηση της απορρόφησης CO₂ στο νερό σε διαφορετικές πιέσεις CO₂.

Σχήμα 4.6: (a, c, e, g, i) CO₂ μεταβάσεις για πιέσεις από 0-200-400-600-800-950 mbar στους 36°C για διαφορετικά μοριακά κλάσματα νερού στο υδατικό διάλυμα [bmim][TCM]/H₂O. (b, d, f, h, j) CO₂ μεταβάσεις στις αντίστοιχες πιέσεις για διαφορετικά μοριακά κλάσματα νερού στο υδατικό διάλυμα [omim][TCM]/H₂O.

Σχήμα 4.7: Παραπλήσια αποτελέσματα με την εικ. 9c, φαίνεται η εξάρτηση της διάχυσης του υδατικού διαλύματος CO₂/H₂O σε σχέση με το μοριακό κλάσμα του νερού για διαφορετικές πιέσεις για το (a) [bmim][TCM] και (b) [omim][TCM].

Σχήμα 4.8. Διαγράμματα Raman για το ξηρό ιοντικό υγρό $[C_nC_{1im}][TCM]$ ($n=4$ και 8). Τα τετράγωνα απεικονίζουν τις κορυφές Raman για το ανιόν tricyanomethanide. Στο ένθετο φαίνεται μια λεπτομερέστερη εικόνα από τις δονήσεις CH για τα δύο ιοντικά υγρά.

Σχήμα 4.9:. Φάσματα Raman για το $[C_8C_{1im}][TCM]$ πριν (0 bar) και μετά την απορρόφηση του CO_2 κάτω από πιέσεις 10 bars στους 278 K σε διαφορετικές φασματικές περιοχές. Το ένθετο δείχνει λεπτομερώς τις φασματικές περιοχές από $1200-1500cm^{-1}$ σε σύγκριση με τα φάσματα Raman του άδειου κελιού που έχει γεμίσει με CO_2 στα 10 bars. Τα δύο δυαδικά ζευγάρια Fermi έχουν τονιστεί με σκούρα και ανοιχτά βελάκια.

Σχήμα 4.10. Φάσματα Raman για το $[C_8C_{1im}][TCM]$ πριν (0 bar) και μετά την απορρόφηση CO_2 κάτω από πιέσεις 10 bar στους 248 , 263 και 273 K. Τα βελάκια δείχνουν τις θέσεις των δυάδων Fermi οι οποίες εμφανίζονται μετά την απορρόφηση CO_2 . Τα σκιαγραφημένα ορθογώνια στην δεξιά εικόνα δείχνουν ότι δεν έχουν αλλοιωθεί οι εκτάσεις CN των ανιόντων του $[TCM]^-$ από την απορρόφηση του CO_2 .

Σχήμα 4.11. Εξάρτηση της έντασης I_{1380}/I_{646} από την θερμοκρασία που υπολογίστηκε για την περιοχή της κορυφής Fermi 1380 cm^{-1} σε αυτή της συμμετρικής έκτασης CC του $[TCM]^-$ στα 646 cm^{-1} για το $[C_8C_{1im}][TCM]$ μετά την απορρόφηση CO_2 για πίεση 10 bar.

Σχήμα 4.12 Φάσματα Raman για το ιοντικό υγρό $[C_nC_{1im}][TCM]$ ($n=2, 4, 6$) σαν συνάρτηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας για διαφορετικές φασματικές μεγεθύνεις μετά την απορρόφηση του CO_2 για συγκεκριμένες θερμοκρασίες 263 K και πιέσεις του CO_2 στα 10 bar. Τα γκρι βελάκια απεικονίζουν τις δυαδικές Fermi κορυφές για το CO_2 .

Σχήμα 4.13. Μεταβολή της σχετικής έντασης για τη δυαδική κορυφή Fermi του CO_2 (I_{1380}/I_{646}) με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας για το ιοντικό υγρό $C_nC_{1im}][TCM]$ ($n=2, 4, 6, 8$) στους 263 K και για πίεση CO_2 10 bar.

Σχήμα 4.14 . Φάσματα Raman για τα μίγματα του συστήματος (a) $[C_4C_{1im}][TCM]/H_2O$ και (b) $[C_8C_{1im}][TCM]/H_2O$ σαν συνάρτηση του μοριακού κλάσματος του νερού για το εύρος των $750-1500$ cm^{-1} όπου κυριαρχούν οι λειτουργίες του $[C_nC_{1im}]^+$. Εξέλιξη των κάμψεων για τις (c) in-plane CCN, (d) CC και (e) CN μετατοπίσεις του ανιόντος $[TCM]^-$ με τη συγκέντρωση του νερού για το $[C_4C_{1im}][TCM]/H_2O$.

Σχήμα 4.15 Εξέλιξη για την (a) in-plane CCN κάμψη, (b) CC και (c) CN μετατοπίσεις του ανιόντος $[TCM]^-$ με τη συγκέντρωση του νερού για το $[C_8C_{1im}][TCM]/H_2O$.

Σχήμα 4.16. Η εξάρτηση του νερού για το (a) πλήρες πλάτος και το μισό μέγιστο (FWHM) από τις in-plane CCN κάμψεις, (b) περιοχή κορυφής και FWHM για την συμμετρική CC έκταση, (c) περιοχή της κορυφής και (d) FWHM για τις συμμετρικές και αντισυμμετρικές εκτάσεις του CN για το $[C_4C_{1im}][TCM]/H_2O$ και το $[C_8C_{1im}][TCM]/H_2O$ δυαδικό σύστημα.

Σχήμα 4.17 Τοποθέτηση των αντισυμμετρικών εκτάσεων CN με μία απλή Γκαουσιανή γραμμή για μοριακές συγκεντρώσεις νερού 0.012 και 0.805 H_2O για το $[C_4C_{1im}][TCM]/H_2O$.

Σχήμα 4.18 Φάσματα Raman για διαφορετικά μοριακά κλάσματα νερού για το (a) $[C_4C_{1im}][TCM]/H_2O$ και (b) $[C_4C_{1im}][TCM]/H_2O$ πριν και μετά την απορρόφηση του CO_2 κάτω από πίεση 10 bar στους 278

Σχήμα 4.19: Εικόνα της συσκευής scrubbing stripping prototype η οποία βαθμονομήθηκε και ρυθμίστηκε για σωστή λειτουργία

Σχήμα 4.20: (a) Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση της αντλίας ροής του υγρού για το πλούσιο σε CO_2 υγρό. (b) Διάγραμμα βαθμονόμησης της αντλίας υγρού.

Σχήμα 4.21: Καμπύλη βαθμονόμησης τεσσάρων σημείων για τον αναλυτή CO_2 για συνολική ροή $1000-1200$ (cm^3/min).

Σχήμα 4.22 (a) Πείραμα με υδατικό διάλυμα MDEA 20% (v/v), συνολική ροή αερίου 2445 ml/min (18.3% v/v CO_2) και ροή υδατικού διαλύματος 372 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για

να επανέλθει το σύστημα ισορροπία μειώνοντας την θερμοκρασία αναγέννησης από 102°C στους 94°C είναι 42 λεπτά. (b) Ακριβώς ίδιες συνθήκες αλλά για αύξηση της θερμοκρασίας αναγέννησης από τους 94°C στους 97°C. Η ώρα που χρειάστηκε για να σταθεροποιηθεί το σύστημα είναι 23 λεπτά.

Σχήμα 4.23 (a) Πείραμα με υδατικό διάλυμα MDEA 10%, [bmim][TCM] 3.56%, [hmim][TCM] 3.22% και [omim][TCM] 3.22% (v/v), συνολική ροή αερίου 2445 ml/min (18.3% v/v CO₂) και ροή υδατικού διαλύματος 372 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα ισορροπία μειώνοντας την θερμοκρασία αναγέννησης από 98.3°C στους 86°C είναι 89 λεπτά. (b) Πείραμα με υδατικό διάλυμα MDEA 10%, [bmim][TCM] 10%, (v/v), συνολική ροή αερίου 2445 ml/min (18.3% v/v CO₂) και υδατικού διαλύματος 372 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα ισορροπία μειώνοντας την θερμοκρασία αναγέννησης από 86°C στους 72°C είναι 118 λεπτά.

Σχήμα 4.24 (a) Πείραμα με [bmim][TCM] 20% (v/v), για θερμοκρασία αναγέννησης $T_{reg}=96^{\circ}C$, και συνολική ροή αερίου από 2445 ml/min (18.3% v/v CO₂) σε 1240 ml/min και από 1240 σε 630 ml/min, σταθερή ροή υδατικού διαλύματος και ίση με 509 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα ισορροπία μειώνοντας την συνολική ροή αερίου ήταν 40 και 59 λεπτά αντίστοιχα. (b) Πειράματα με [bmim][TCM] 20% (v/v), για θερμοκρασία αναγέννησης $T_{reg}=96^{\circ}C$, και συνολική ροή αερίου 630 ml/min, ροή υδατικού διαλύματος σταθερή και ίση με 509 ml/min. Μια ξαφνική αύξηση της θερμοκρασίας στην κορυφή του

Σχήμα 4.25 (a) Σύγκριση των αποδόσεων των αμινών MDEA, DEA και MEA σε διαφορετικές % (v/v) συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος και διαφορετικές θερμοκρασίες, (b) σε διάφορες θερμοκρασίες αναγέννησης. (c) Η θερμοκρασία του αναγεννημένου διαλύματος στην κορυφή πύργου απορρόφησης σαν συνάρτηση της μεταφοράς θερμότητας. (d) Η θερμοκρασία του διαλύματος στην έξοδο της αναγέννησης (HE2) σαν συνάρτηση της μεταφοράς θερμότητας.

Σχήμα 4.26 (a), (b) Τα διαγράμματα δείχνουν ότι η απόδοση για υδατικό διάλυμα αμίνης 20% MDEA δεν επηρεάζεται από το TGF. Τα πειράματα έγιναν για την ίδια ροή υδατικού διαλύματος (372 ml/min). (c) Η απόδοση του υδατικού διαλύματος της αμίνης 20% MEA δεν επηρεάζεται από την αναλογία υγρού αερίου.

Σχήμα 4.27: Σημάδια μεγάλης μείωσης για το διάλυμα της αμίνης 20% (v/v) MDEA. Οι συνθήκες ροής του αερίου είναι 2447ml/min, CO₂ 18% (v/v), ροή υγρού= 372(ml/min)

Σχήμα 4.28: (a) Η απορρόφηση του υδατικού διαλύματος ιοντικού υγρού σε σχέση με αυτό της MDEA 20% (v/v) σε συνάρτηση της θερμότητας που μεταφέρεται στο διάλυμα την αναγέννηση. (b) Η ίδια γραφική παράσταση σε σχέση με την θερμοκρασία αναγέννησης

Σχήμα 4.29: Επιρροή της θερμοκρασίας στην κορυφή του scrubber ([bmim][TCM] 20% v/v) στη απόδοση ρόφησης CO₂ του διαλύματος.

Σχήμα 4.30: Απόδοση της ρόφησης του MDEA/H₂O σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Σχήμα 4.31: Διαγράμματα σύγκρισης των αποδόσεων μεταξύ των υβριδικών διαλυμάτων [C_nC₁im][TCM]/MDEA/DEA και [C_nC₁im][TCM]/MDEA και τα βασικά διαλύματα 20% v/v MDEA και 20%v/v DEA. (a) Απόδοση σε συνάρτηση της μεταφοράς θερμικής ενέργειας στο διάλυμα. (b) Απόδοση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία αναγέννησης.

Σχήμα 4.32: Διαγράμματα σύγκρισης των αποδόσεων μεταξύ των υβριδικών διαλυμάτων [BHC][TFA]/MDEA, [C_nC₁im][TCM]/MDEA, [C_nC₁im][TCM]/[BHC][TFA]/MDEA και του διαλύματος 20% v/v MDEA. (a) Απόδοση σε συνάρτηση της μεταφοράς θερμικής ενέργειας στο διάλυμα. (b) Απόδοση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία αναγέννησης.

Σχήμα 4.33: Διαγράμματα σύγκρισης μεταξύ των αποδόσεων από υδατικά διαλύματα αμινών, MDEA, DEA και MEA 20% αλλά και τα διαλύματα της MDEA με το ιοντικό υγρό TCM και οι DEA και MDEA με το ιοντικό υγρό TCM σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αναγέννησης του διαλύματος αλλά και του χρόνου. Όλες οι πειραματικές συνθήκες ήταν: Συνολική ροή αερίου =

2.5 L/min με CO₂ 18.4% v/v. ----- ροή διαλύματος= 0.372/min.----- θερμοκρασία στην κορυφή του πύργου απορρόφησης = 35°C----- Θερμοκρασία στον πάτο του πύργου απορρόφησης = 36°C

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Συγκριτικός Πίνακας Ιδιοτήτων Οργανικών διαλυτών-Ιοντικών υγρών

Πίνακας 4.1 Σύγκριση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης του «ξηρού» ιοντικού υγρού και του υδατικού διαλύματος ιοντικού υγρού σε χαμηλά και υψηλά μοριακά κλάσματα νερού.

Πίνακας 4.2. Δονήσεις Raman των ανιόντων [TCM]⁻ στα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] σε σύγκριση με τα ελεύθερα ιόντα.

Πίνακας 4.3 Συνολική περιγραφή πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την δέσμευση του CO₂. Περιλαμβάνονται οι διαλύτες που ελέγχθηκαν οι συνθήκες και οι αποδόσεις σε δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα.

Πίνακας 4.4 Συνιστώμενες συγκεντρώσεις για τις αμίνες και αντίστοιχη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του κορεσμένου και αναγεννημένου διαλύματος.

Πίνακας 4.5: Σύγκριση διαφόρων παραμέτρων απόδοσης για τις αμίνες MEA, DEA και MDEA

Πίνακας 4.6: Έκθεση του μεταλλικού δείγματος εύκαμπτου χάλυβα σε διαφορετικά διαλύματα (χρόνος παραμονής και θερμοκρασία).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός, ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μιας πειραματικής διάταξης, εργαστηριακής κλίμακας, για την δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από τα απαέρια καύσης. Η πειραματική διάταξη αποτέλεσε μικρογραφία των τυπικών χημικών διεργασιών υγρής φάσης που εφαρμόζονται στη δέσμευση τοξικών αερίων ή αερίων του θερμοκηπίου μέσω της επαφής του ρεύματος που τα περιέχει με κατάλληλο διαλύτη, καθώς αυτός καταιονίζεται σε πύργο απορρόφησης. Μικρές παραλλαγές και βελτιστοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα αναγέννησης του διαλύτη, όπου λόγω της ελλείψεως κορεσμένου ατμού σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε κλειστό κύκλωμα θερμικού ρευστού σε συνδυασμό με πλακοειδείς εναλλάκτες θερμότητας.

Η διάταξη χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη μιας νέας γενιάς διαλυτών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα, των Ιοντικών Υγρών, που αποτελούν σήμερα σημαντικό αντικείμενο έρευνας για πληθώρα εφαρμογών (εκτός της δέσμευσης CO₂) λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων τους. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε επιστημονικά από το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων και υλικοτεχνικά από το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα IOLICAP, με συντονιστή το ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” (Γ. Ρωμανός). Έτσι μου δόθηκε η ευκαιρία να χρησιμοποιήσω πλήθος Ιοντικών Υγρών νέας γενιάς, μη μελετημένων από άλλες ερευνητικές/ακαδημαϊκές ομάδες. Πριν λοιπόν την εφαρμογή τους στην πειραματική διάταξη δέσμευσης/αποδέσμευσης, ήταν απαραίτητη η μελέτη των φυσικοχημικών και θερμοφυσικών τους ιδιοτήτων που ενδιαφέρουν την διεργασία δέσμευσης. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν η ροφητική ικανότητα των ιοντικών υγρών σε CO₂ και N₂, αέρια που αποτελούν τα κύρια συστατικά των απαερίων καύσης, ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης (CO₂/ιοντικό υγρό), η ισοστερική θερμότητα ρόφησης, και η μεταβολή κάποιων εκτατικών ιδιοτήτων, όπως ο γραμμομοριακός όγκος, σε μίγματα ιοντικών υγρών με νερό. Επίσης έγινε μελέτη της ροφητικής ικανότητας μιγμάτων ιοντικού υγρού με νερό.

Με βάση τις ιδιότητες αυτές δημιουργήθηκαν, σε διάφορες αναλογίες, υβριδικοί διαλύτες υδατικής βάσης, που αποτελούνταν από μίγματα ιοντικών υγρών με αμίνες ή μίγματα ιοντικών υγρών που απορροφούν CO₂ με φυσικό και χημικό τρόπο και μελετήθηκαν στην πειραματική διάταξη δέσμευσης/αποδέσμευσης. Κύριος στόχος ήταν να εντοπιστούν διαλύτες που θα έχουν περιεκτικότητα σε αμίνες κάτω του 10% και θα

χαρακτηρίζονται από απόδοση δέσμευσης συγκρίσιμη με αυτή των κλασσικών υδατικών διαλυμάτων αμινών (20-25%v/v). Ο στόχος επετεύχθη σε τρεις περιπτώσεις διαλυτών. Σημαντικά είναι τα οφέλη που μπορεί να προκύψουν από πιθανή εφαρμογή των συγκεκριμένων διαλυτών σε μια χημική διεργασία δέσμευσης CO₂ βιομηχανικής κλίμακας. Πιο συγκεκριμένα αναμένονται:

- 1) Μικρότερο ενεργειακό κόστος για ψύξη διατάξεων που στοχεύουν στην διατήρηση της συγκέντρωσης της διαφεύγουσας προς την ατμόσφαιρα αμίνης κάτω του 1ppm.
- 2) Σημαντική ελάττωση του κόστους κατασκευής της διεργασίας λόγω της μη απαίτησης για χρήση υλικών που χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα στην διάβρωση.
- 3) Μικρότερη παρασιτική απώλεια ενέργειας λόγω της μείωσης του μεγέθους των εγκαταστάσεων. Η μη απαίτηση για μεγάλη αραίωση των διαλυτών δέσμευσης CO₂, οδηγεί στην δημιουργία δραστικών μιγμάτων που δεν απαιτούν τεράστιο ύψος των πύργων απορρόφησης και αποδέσμευσης ώστε να αυξηθεί ο χρόνος επαφής αερίου/υγρού ή ατμού/υγρού.
- 4) Λιγότερες απαιτήσεις σε αναπλήρωση υποβαθμισμένου διαλύτη μιας και τα Ιοντικά Υγρά είναι περισσότερο ανθεκτικά από τις αμίνες σε ατμόσφαιρα που περιέχει οξυγόνο ή όξινα αέρια που αποτελούν συνήθεις προσμίξεις του απαερίου καύσης.

ABSTRACT

The presented master thesis encompassed the design, development and optimization of a laboratory scale process, for the capture of carbon dioxide from the flue gas. The respective set-up and apparatus simulates the typical wet chemical process applied in gas sweetening (capture of toxic gases or greenhouse gases), where the polluted gaseous stream flows upward in a scrubbing tower and comes in contact with an appropriate solvent, which is sprinkled from the top. Small variations and optimizations were made in the solvent regeneration system, where, due to the lack of saturated steam, a closed loop circulation system of thermal fluid (silicone oil) with immersed electric resistance combined with nickel brazed plate-type heat exchangers was designed and developed.

The apparatus was used for the study of novel solvents for CO₂ capture, the Ionic Liquids, which constitute currently a hot topic of research for a variety of applications (besides the binding CO₂) due to their excellent physiochemical and thermo physical properties. The present thesis was scientifically and administratively supported by the University of Ioannina. The financial and technical support was provided by NCSR “Demokritos” and more specific by the MESL laboratory of the division of Physical Chemistry (IAMPPNM Institute) via the coordination of the Iliac project (FP7 Energy). Thus I had the opportunity to use a variety of new generation Ionic Liquids that had not been studied before.

The experimental campaign of the thesis started with a thorough study of important physiochemical and thermo physical properties of the Ionic Liquids which are of high interest for the CO₂ capture process, such as their CO₂ and N₂ absorption ability, the binary diffusion coefficients (CO₂/ Ionic liquid) and the isosteric heat of absorption. Moreover, in view of a potential application of the Ionic Liquids in mixtures with water or with amines and water a series of physicochemical properties of binary Ionic Liquid/water systems was investigated such as the excess molar volume and CO₂ absorption capacity at different H₂O/IL molar ratios.

Based on the findings we have created hybrid aqueous based solvents, which were composed of ionic liquids / amines mixtures or blends of ionic liquids that absorb CO₂ via physical and/or chemical interaction. The hybrid solvents were further studied in the experimental scrubbing/stripping apparatus. The challenge was to identify hybrid solvents, having zero or low content of amines (less than 10%), that would exhibit

similar CO₂ capture efficiency to that of the typical amine solutions of 20-25% v/v in water. The challenge was met in three cases. In one of them, a solvent composed solely of ionic liquids, (one with amino acid anion and two with tricyanomethanide anion) exhibited 96% CO₂ capture efficiency which was the upper bound of efficiency obtained with the 20%v/v DEA, MEA, and <DEA solutions.

The benefits arising from a potential application of the specific solvents in an industrial scale, scrubbing/stripping CO₂ capture process are very important. More specifically we expect:

- 1) Less energy consumption of the cooling systems and condensers involved for keeping amines slip to the atmosphere below the 1ppm level.
- 2) Significant reduction of the capital cost of the capture plant due to the fact that it is not essential to involve materials that can withstand corrosive attack by aggressive solvents.
- 3) Less parasitic energy loss due to the reduction of the installation's size. Because of the less corrosiveness it is not necessary to use highly diluted solvents. Thus more concentrated and drastic mixtures of lower volume are applied that do not demand for scrubbing stripping towers of great heights in order to increase the time of liquid/gas or vapor/liquid contact.
- 4) Less need in replenishment of degraded solvent since, contrary to amines, Ionic Liquids can withstand in atmospheres that contain oxygen or acidic gases which constitute the usual impurities of the flue gas.

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε αρχικά στο σχεδιασμό, ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της λειτουργικότητας μιας πειραματικής διάταξης, εργαστηριακής κλίμακας, η οποία χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για την αξιολόγηση σειράς νέων διαλυτών ως προς την ικανότητά τους να δεσμεύουν το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) από τα απαέρια καύσης. Το αντικείμενο της εργασίας έχει εξαιρετικά μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον καθώς το εκλυόμενο από την καύση διοξείδιο του άνθρακα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες δημιουργίας του φαινομένου του θερμοκηπίου. Ταυτόχρονα, η σύνθεση διαλυτών δέσμευσης νέας γενιάς ή ο εντοπισμός μιγμάτων διαλυτών, χαρακτηριζόμενων από την ικανότητα δέσμευσης/αποδέσμευσης CO₂ με το μικρότερο δυνατό ενεργειακό κόστος, αποτελεί σύγχρονο αντικείμενο έρευνας μεγάλου επιστημονικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Σημειώνεται ότι το μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος μιας ολοκληρωμένης διεργασίας διαχωρισμού, συμπίεσης και μεταφοράς CO₂ εντοπίζεται στην θερμότητα που απαιτείται για την αναγέννηση του εμπλουτισμένου σε διοξείδιο του άνθρακα διαλύτη.

Πιο συγκεκριμένα ο σχεδιασμός της εργαστηριακής διάταξης στηρίχτηκε στην κλασσική υγρή χημική διεργασία δέσμευσης/αποδέσμευσης που περιλαμβάνει την επαφή καταιονιζόμενου διαλύτη με το απαέριο της καύσης μέσα σε πύργο απορρόφησης γεμάτο με ειδικό πληρωτικό υλικό (κλίνη), το οποίο αυξάνει τη διεπιφάνεια υγρού/αερίου, και την εν' συνεχεία αναγέννησή του σε δεύτερο πύργο "εκρόφησης/αποδέσμευσης" όπου πραγματοποιείται η απόδοση στον διαλύτη της επαρκούς θερμικής ενέργειας που είναι απαραίτητη για την διάσπαση των δεσμών με το CO₂, σε περίπτωση χημικής ρόφησης, ή την εκρόφηση του CO₂, σε περίπτωση φυσικής ρόφησης.

Ο σχεδιασμός και διαστασιολόγηση του πύργου απορρόφησης πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή ισοζυγίων μάζας έχοντας ως δεδομένα την μέγιστη παροχή απαερίου καύσης, την μέγιστη περιεκτικότητά του σε CO₂, η οποία συνήθως κυμαίνεται από 4.5-18% ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας (φυσικό αέριο ή λιγνίτης), καθώς και το μέγιστο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης CO₂ στο αέριο ρεύμα που διαφεύγει από την κορυφή του πύργου απορρόφησης. Χρησιμοποιήθηκαν ακόμη γνώστες χαρακτηριστικές παράμετροι απόδοσης ευρέως χρησιμοποιούμενων διαλυτών δέσμευσης όπως οι σταθερές Henry

(mol/mol/bar) και ο ρυθμός αντίδρασης με το CO₂ υδατικών διαλυμάτων μονο- δι- αιθανολαμίνης και μεθυλο-δισαιθανολαμίνης (20%) ενώ οι αντίστοιχες παράμετροι απόδοσης των νέων διαλυτών προσδιορίστηκαν εργαστηριακά.

Καθορίστηκε επίσης η απαραίτητη διάμετρος του πύργου απορρόφησης και διαστάσεις του πληρωτικού υλικού ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη διασπορά του διαλύτη καθ' ύψος και πλάτος της κλίνης και να αποφεύγονται φαινόμενα που βλάπτουν την απόδοση της διεργασίας όπως η άνοδος του αερίου ρεύματος στον πύργο μέσω μεμονωμένων καναλιών ροής (channelling), ή η παρεμπόδιση της καταιονίζουσας ροής του ρευστού που δημιουργεί τοπικές καταστάσεις πλημμυρίσματος σε περιοχές της κλίνης (flooding).

Για την αναγέννηση του διαλύτη και με δεδομένη την μη διαθεσιμότητα, σε εργαστηριακό επίπεδο, κορεσμένου ατμού χαμηλής πίεσης (120°C), σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ειδική διάταξη κυκλοφορίας θερμαινόμενου ρευστού (λάδι σιλικόνης) κλειστού κυκλώματος. Το θερμικό ρευστό κυκλοφορούσε μέσα από πλακοειδή εναλλάκτη θερμότητας (θερμοσυγγολημένου με νικέλιο) και απέδιδε την θερμική του ενέργεια στον πλούσιο σε διοξείδιο διαλύτη (κατ' ομορροή), ο οποίος μετά την αναγέννηση, οδηγούνταν σε ένα σύστημα συγκοινωνούντων δοχείων εφοδιασμένων με ηλεκτρονικό ενδείκτη στάθμης. Η μεταβολή της στάθμης και το αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα από τον ενδείκτη καθόριζαν τη σχετική παροχή των δύο αντλιών με τις οποίες ήταν εφοδιασμένη η διάταξη ώστε να εξασφαλίζεται η κυκλοφορία του διαλύτη από την βάση του πύργου απορρόφησης στον αναγεννητή και από την έξοδο του αναγεννητή στην κορυφή του πύργου απορρόφησης. Η συγκεκριμένη σχεδιαστική λύση έλυσε τα προβλήματα που υπήρχαν με την συνεχή μεταβολή της στάθμης του διαλύτη στην βάση του πύργου απορρόφησης που οδηγούσε σε δυσλειτουργία των αντλιών λόγω άντλησης αέρα.

Ως νέοι διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν Ιοντικά Υγρά, μια νέα γενιά Ιοντικών αλάτων που στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου λόγω της ασυμμετρίας που χαρακτηρίζει το ανιόν τους ή το κατιόν τους η αμφότερα. Η αποδεδειγμένα μεγάλη τους ικανότητα να δεσμεύουν CO₂ με φυσικό ή χημικό τρόπο έχει στρέψει την ερευνητική κοινότητα στην μελέτη των ωφελειών που μπορεί να επιφέρει μια πιθανή εφαρμογή τους στην κλασική υγρή διεργασία με πύργους ροήσης-εκρόφησης γνωστή και ως scrubbing/stripping. Τα οφέλη πηγάζουν κυρίως από τις άριστες φυσικοχημικές και θερμοφυσικές ιδιότητες των Ιοντικών Υγρών που υπερτερούν σε σύγκριση με αυτές των αμινών.

Πιο συγκεκριμένα τα Ιοντικά Υγρά παρουσιάζουν μηδενική τάση ατμών με αποτέλεσμα τον μικρότερο βαθμό διαφυγής τους από την κορυφή των πύργων ρόφησης και εκρόφησης. Να σημειωθεί ότι λόγω της τοξικότητας των αμινών (οι νιτροζαμίνες αποτελούν καρκινογόνα παραπροϊόντα οξείδωσης των αμινών όταν αυτές περάσουν στην ατμόσφαιρα), το τρέχον ανώτατο όριο συγκέντρωσής τους στα αέρια ρεύματα που διαφεύγουν από την διεργασία είναι ένα μέρος στο εκατομμύριο (1ppm). Ο συνδυασμός χαμηλών ορίων διαφυγής με την μεγάλη πτητικότητα των αμινών επιφέρει μεγάλο ενεργειακό κόστος για την ψύξη κατάλληλων διατάξεων/ παγίδων/ συμπυκνωτήρων/ εναλλακτών κατακράτησής τους από τις εξόδους της διεργασίας.

Επιπρόσθετα, κάποιες κατηγορίες Ιοντικών υγρών παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως 350°C αλλά και σε ατμόσφαιρα που περιέχει όξινα αέρια όπως NO και SO₂. Ιδιαίτερα το οξυγόνο αποτελεί μια από τις κύριες αιτίες οξείδωσης και υποβάθμισης της απόδοσης των αμινών και εκτιμάται ότι σε μια διεργασία δέσμευσης βιομηχανικής κλίμακας, που εφαρμόζεται για την κατακράτηση CO₂ από τα απαέρια καύσης σε μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας 350MW, η ανάγκη σε φρέσκο διαλύτη που μπορεί να προκύψει λόγω της διαφυγής και υποβάθμισης των αμινών (είτε λόγω οξείδωσής τους με έκλυση αμμωνίας είτε λόγω πολυμερισμού των καρβαμιδίων) μπορεί να φτάνει τους 750 τόνους ετησίως.

Σημαντικές βελτιώσεις αναμένονται και σε ότι αφορά το ενεργειακό κόστος για την αναγέννηση του κορεσμένου σε CO₂ διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα οι αμίνες όπως η μόνο- και διαιθανολαμίνη απαιτούν σημαντική θερμική ενέργεια για την διάσπαση του καρβαμιδικού δεσμού που σχηματίζεται κατά τη δέσμευση του CO₂. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των τριτοταγών αμινών όπως η μεθυλο-διαιθανολαμίνη, όπου και εκεί απαιτείται υψηλή ενέργεια για την διάσπαση των ανθρακικών. Τα περισσότερα από τα Ιοντικά Υγρά δεσμεύουν το CO₂ με φυσικό τρόπο και ως εκ' τούτου η θερμότητα που απαιτείται για αναγέννηση είναι 4-5 φορές χαμηλότερη. Αξίζει να αναφερθεί ότι από τη συνολική ενέργεια που δαπανάται σε μια διεργασία δέσμευσης/αποδέσμευσης και συμπίεσης διοξειδίου του άνθρακα, το 60-65% δαπανάται στον αναβραστήρα και τον πύργο του συστήματος αναγέννησης.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί και ένα από το μείζονα προβλήματα της εφαρμογής των αμινών που είναι η πολύ ισχυρή διαβρωτική τους δράση. Για τον λόγο αυτό τα διαλύματα των αμινών δεν εφαρμόζονται ποτέ σε περιεκτικότητα πάνω από 25%. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια πληθώρα επαγόμενων προβλημάτων όπως η ανάγκη για αύξηση του μεγέθους των εγκαταστάσεων και χρήσης μεγαλύτερου όγκου διαλύτη

ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή απόδοση με αποτέλεσμα μεγαλύτερη παρασιτική απώλεια ενέργειας (Θέρμανση και ψύξη μεγάλου όγκου των αδρανών υλικών της διεργασίας, μέταλλα κατασκευής/ σωληνώσεις/ συμπυκνωτές κ.α.). Τα Ιοντικά Υγρά, και ιδιαίτερα αυτά που είναι απαλλαγμένα από αλογόνα και αμινομάδες παρουσιάζουν μικρή διαβρωτική δράση και σε αρκετές περιπτώσεις έχει αναφερθεί η χρήση τους ως αντιδιαβρωτικών.

Παρόλο που με βάση τις ιδιότητές τους, τα Ιοντικά Υγρά εμφανίζουν μεγάλη δυναμική στην αντιμετώπιση όλων των προαναφερθέντων προβλημάτων που σχετίζονται με τις τρέχουσες τεχνολογίες δέσμευσης CO₂, παρουσιάζουν εντούτοις και τα ίδια δύο πολύ σημαντικά προβλήματα που χρήζουν αντιμετώπισης. Το πρώτο συνδέεται με το κόστος παρασκευής τους. Το υψηλό κόστος μπορεί ως κάποιο βαθμό να ελεγχθεί με την επιλογή φθηνότερων πρώτων υλών και την μείωση των συνθετικών σταδίων. Ο βασικότερος όμως λόγος υψηλού κόστους είναι η δυσκολία καθαρισμού των Ιοντικών Υγρών. Οι ίδιες ιδιότητες (πολύ καλή διαλυτική ικανότητα, χαμηλή τάση ατμών) που καθιστούν τα Ιοντικά Υγρά ως πολύ ενδιαφέροντες διαλύτες για πληθώρα εφαρμογών, κάνουν τον καθαρισμό τους (απαλλαγή από αλογονο-ιόντα και μη αντιδράσαντα κατιόντα) πολύ δύσκολο και περίπλοκο. Ένα από τα καιρία λοιπόν ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν είναι το κατά πόσον οι προσμίξεις σε ένα Ιοντικό Υγρό επηρεάζουν το βαθμό απόδοσής του στη δέσμευση CO₂.

Το δεύτερο πρόβλημα έχει να κάνει με το υψηλό ιξώδες των Ιοντικών υγρών που καθιστά την διάχυση και διαλυτοποίηση των αερίων πολύ αργή καθώς και το γεγονός ότι η φυσική προσρόφηση δεν μπορεί να ανταγωνιστεί την χημική ούτε σε ρυθμούς ούτε σε χωρητικότητα δέσμευσης, ιδιαίτερα όταν οι πραγματικές συνθήκες του αερίου διεργασίας δεν είναι ευνοϊκές για φυσική δέσμευση (Πίεση 1 bar, μερική πίεση διοξειδίου έως 180mbar, θερμοκρασία αερίου 45-55°C).

Για το λόγο αυτό τα Ιοντικά Υγρά θα μπορούσαν να έχουν πιθανότητα επιτυχούς εφαρμογής μόνο σε περίπτωση χρησιμοποίησής τους σε μίγματα με νερό (ώστε να μειωθεί το ιξώδες και να αυξηθεί ο ρυθμός προσρόφησης) ή σε συνθήκες υψηλής πίεσης αερίου (ώστε να αυξηθεί η χωρητικότητα), με την δεύτερη λύση να μην προτιμάται λόγω του περιττού ενεργειακού κόστους για την πραγματοποίηση κύκλου συμπίεσης κατά την δέσμευση, αποσυμπίεσης κατά την αναγέννηση και επανασυμπίεσης μετά την αποδέσμευση με στόχο την μεταφορά ή αποθήκευση του καθαρού CO₂.

Σημαντική ερευνητική δραστηριότητα πραγματοποιείται επίσης και στον τομέα της σύνθεσης Ιοντικών Υγρών που φέρουν δραστικές ομάδες (π.χ. αμινομάδες, είτε στο κατιόν τους είτε στο ανιόν τους) οι οποίες μπορούν να δεσμεύσουν το διοξείδιο του άνθρακα με χημικό τρόπο κατ' αντιστοιχία με ότι συμβαίνει στις αμίνες. Η ενασχόληση με το αντικείμενο αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αντιμετώπιση όλων των άλλων προβλημάτων που συνδέονται με την χρήση αμινών (λιγότερη διάβρωση, χημική σταθερότητα, λιγότερη εξάτμιση) χωρίς παρόλα αυτά να αντιμετωπίζεται το πρόβλημα του ενεργειακού κόστους αναγέννησης.

Με στόχο την εξέταση της πληθώρας των προαναφερθεισών παραμέτρων, κατά την παρούσα εργασία πειραματίστηκα τόσο με Ιοντικά Υγρά που δεσμεύουν το CO₂ μέσω φυσικής ρόφησης όσο και με Ιοντικά Υγρά που πραγματοποιούν χημική δέσμευση. Πιο συγκεκριμένα ως Ιοντικά Υγρά που ασκούν φυσική προσρόφηση μελετήθηκε μια νέα γενιά τεσσάρων Ιοντικών Υγρών βασισμένων σε ιμιδαζολικό κατιόν και τρικυανομεθάνιο ως ανιόν (τα τρικυανομεθανιδικά άλατα του 1-άλκυλο, 3-μέθυλο ιμιδαζολίου, [Rmim][TCM] με R=όκτυλ-, έξυλ-, βούτυλ- και αίθυλ-) στο εξής αναφερόμενα ως [omim][TCM], [hmim][TCM], [bmim][TCM], [emim][TCM] καθώς και δύο ακόμη Ιοντικών Υγρών βασισμένων σε κατιόν βουτυρολακτάμης, το τριφθοροοξικό άλας της βουτυρολακτάμης και το δις-τριφθορομεθυλ-σουλφονυλ ιμιδικό άλας της βουτυρολακτάμης στο εξής αναφερόμενα ως [BHC][TFA] και [BHC][Tf₂N]. Μελετήθηκαν επίσης δύο Ιοντικά Υγρά που ασκούν χημική προσρόφηση στο διοξείδιο του άνθρακα και αποτελούνταν από ανιόν αμινοξέως και κατιόν ιμιδαζολίου, το Λυσινικό άλας του 1-αίθυλ-3-μέθυλ ιμιδαζολίου και το Σερινικό άλας του 1-αίθυλ-3-μέθυλ ιμιδαζολίου εφεξής αναφερόμενα ως [emim][lys] και [emim][ser].

Τα Ιοντικά υγρά παρασκευάστηκαν και προσφέρθηκαν από την Γερμανική εταιρεία Iolitec GmbH που συνεργάζεται με το ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” στα πλαίσια του προγράμματος IOLICAP.

Ορισμένες από τις χημικές, φυσικοχημικές και θερμοφυσικές ιδιότητες των συγκεκριμένων Ιοντικών Υγρών όπως η καθαρότητα, το περιεχόμενο υγρασίας, το ιξώδες, η πυκνότητα, η θερμική σταθερότητα, η αναμιξιμότητα με το νερό και ιδιότητες του δυαδικού συστήματος όπως η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου και το ιξώδες προσδιορίστηκαν από τους υπόλοιπους εταίρους του προγράμματος IOLICAP. Οι ιδιότητες βοήθησαν σημαντικά στο να επισημανθούν οι κατάλληλες περιεκτικότητες από κάθε ιοντικό υγρό σε νερό ή σε μίγματά τους με αμίνες. Για παράδειγμα η τιμή

ιζώδους όλων των προαναφερθέντων Ιοντικών Υγρών ήταν απαγορευτική για την απευθείας χρήση τους στην υγρή διεργασία δέσμευσης χωρίς πριν να έχουν αραιωθεί με νερό. Η χαμηλή θερμική σταθερότητα των Ιοντικών Υγρών με ανιόν αμινοξέως καθόρισε την μέγιστη θερμοκρασία αναγέννησης που χρησιμοποιήθηκε στον εναλλάκτη αποδέσμευσης, ενώ τα δεδομένα αναμιξιμότητας με το νερό καθόρισαν τις μέγιστες επιτρεπτές περιεκτικότητες των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν.

Από την πλευρά μου, εξετάστηκε πειραματικά η ροφητική ικανότητα των Ιοντικών Υγρών σε διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Έγινε εφαρμογή της σταθμικής μεθόδου με τη χρήση μικροζυγού υψηλής ακρίβειας και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις έως 20 bar. Από τα αποτελέσματα φυσικής προσρόφησης προσδιορίστηκαν οι συντελεστές Henry και η ισοστερική θερμότητα ρόφησης, ενώ τα αποτελέσματα ρόφησης κατά το μεταβατικό στάδιο (κινητικές) επεξεργάστηκαν καταλλήλως ώστε να προκύψουν οι δυαδικοί συντελεστές διάχυσης (CO_2 /Ιοντικό υγρό) D (m^2/sec).

Στη συνέχεια με κατάλληλη τροποποίηση της σταθμικής μεθόδου μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων περιεκτικότητων νερού στην ροφητική ικανότητα διοξειδίου του άνθρακα τριών ιοντικών υγρών, του τρικυανομεθανιδικού άλατος του 1-όκτυλο, 3-μέθυλο ιμιδαζολίου, του 1-βούτυλο, 3-μέθυλο ιμιδαζολίου και του δις-τριφθορομεθυλοσουλφονυλ-ιμιδικού άλατος της βουτυρολακτάμης. Τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με ανάλυση κατά Raman και τα δεδομένα εκτατικών ιδιοτήτων των δυαδικών συστημάτων ιοντικό υγρό/νερό (μεταβολή γραμμομοριακού όγκου), επέτρεψαν τον προσδιορισμό των μηχανισμών αλληλεπίδρασης των μορίων του νερού με τα μόρια των Ιοντικών Υγρών και την ερμηνεία της θετικής ή αρνητικής επίδρασής τους στην διάχυση και διαλυτοποίηση των μορίων διοξειδίου του άνθρακα στα δυαδικά συστήματα.

Με βάση τα δεδομένα αυτά επιλέχθηκε σειρά υδατικών διαλυτών με διάφορες περιεκτικότητες ιοντικών υγρών και μελετήθηκε η ικανότητά τους στην δέσμευση CO_2 . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη δέσμευσης/αποδέσμευσης η λειτουργικότητα της οποίας είχε ήδη βελτιστοποιηθεί κατά την διάρκεια διεξαγωγής των ανωτέρω μελετών. Τα αρχικά αποτελέσματα έδειξαν ότι σε σύγκριση με τα διαλύματα αμινών, αντίστοιχης περιεκτικότητας, τα διαλύματα ιοντικών υγρών ήταν υποδεέστερα σε απόδοση, όπως και αναμενόταν λόγω της φυσικής και όχι χημικής αλληλεπίδρασης με το CO_2 και των συνεπαγόμενων αρχών ρυθμών δέσμευσης. Κατευθύνουμε λοιπόν την έρευνα προς την μελέτη υβριδικών

διαλυτών αποτελούμενων από μίγματα Ιοντικών Υγρών με αμίνες σε υδατική μήτρα, θέτοντας ως στόχο ίδιες αποδόσεις δέσμευσης CO₂ με τα κλασσικά διαλύματα αμινών (20% κ.ο) αλλά ταυτοχρόνως με πολύ μικρότερη περιεκτικότητα αμίνης στον υβριδικό διαλύτη. Τα οφέλη από την επίτευξη αυτού του στόχου είναι ξεκάθαρα μιας και η χρήση λιγότερης αμίνης μπορεί να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση του ρυθμού διάβρωσης, μικρότερο βαθμό διαφυγής προς την ατμόσφαιρα, ελαχιστοποίηση της παρασιτικής απώλειας ενέργειας για την κατακράτησή της μέσω ψυκτικών συστημάτων, ελαχιστοποίηση των αναγκών σε φρέσκο διαλύτη. Μελετήθηκε πλήθος υβριδικών διαλυτών διαφόρων περιεκτικότητων και εντοπίστηκαν τουλάχιστον τρεις οι οποίοι ικανοποιούσαν τον αρχικό στόχο παρόμοιας ικανότητας δέσμευσης με τους ευρέως χρησιμοποιούμενους διαλύτες MEA, DEA και MDEA (20%).

Τέλος μελετήθηκαν και προτάθηκαν οι μηχανισμοί με τους οποίους τα Ιοντικά Υγρά δρουν ευεργετικά στην απόδοση των μιγμάτων. Διακρίθηκαν δύο περιπτώσεις. Τα μίγματα με αμίνες και ιοντικά υγρά που ασκούν φυσική προσρόφηση. Τα μίγματα ιοντικών υγρών που ασκούν χημική και φυσική προσρόφηση. Στις δύο περιπτώσεις τα Ιοντικά Υγρά που ασκούν φυσική προσρόφηση αυξάνουν την απόδοση των αμινών ή των Ιοντικών Υγρών χημικής προσρόφησης ως εξής:

Οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες δεσμεύουν το CO₂ μέσω σχηματισμού καρβαμιδικού δεσμού. Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο ασταθές ιόν (zwitterion) με το θετικό φορτίο συγκεντρωμένο στο άζωτο της αμινομάδας η οποία πρέπει να αποδώσει πρωτόνιο σε κάποια άλλη βάση που υπάρχει στο διάλυμα. Ως βάσεις υποδοχής μπορούν να δράσουν τόσο τα υδροξύλια νερού, όσο και τα άλλα μόρια αμίνης που υπάρχουν στο διάλυμα. Ως πιο δραστικοί υποδοχείς, οι αμινομάδες δεσμεύουν το πρωτόνιο και χάνουν την δραστικότητά τους για την δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Τα Ιοντικά Υγρά επιδρούν σε αυτό το στάδιο ως εναλλακτικοί υποδοχείς πρωτονίου (στο ανιόν) αφήνοντας στο διάλυμα περισσότερες αμινομάδες ελεύθερες για την δέσμευση του CO₂. Ταυτόχρονα το ιοντικό υγρό που εμφανίζει φυσική ρόφηση, δρα ως μέσον αύξησης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στο διάλυμα που πραγματοποιείται η αντίδραση χωρίς ταυτόχρονα να το δεσμεύει ισχυρά. Με αυτό τον τρόπο, μεγαλύτερη συγκέντρωση CO₂ είναι διαθέσιμη να αντιδράσει με τις αμίνες και αυτό επιταχύνει τον ρυθμό της αντίδρασης.

Σε ότι αφορά τα διαλύματα όπου η αμίνη έχει αντικατασταθεί πλήρως από ένα ιοντικό υγρό που ασκεί χημική προσρόφηση, όπως τα δύο Ιοντικά Υγρά με ανιόν Αμινοξύ ([emim][lys], [emim][ser]), αναμένονται και εδώ οι προαναφερθέντες

συνεργιστικοί μηχανισμοί. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι τα ίδια τα αμινοξέα όταν βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα σχηματίζουν διπολικά ιόντα (zwitterions) δηλαδή φέρουν πρωτονιωμένη αμινομάδα με αποτέλεσμα να χάνουν τη δεσμευτική τους ικανότητα για το διοξείδιο του άνθρακα. Η παρουσία λοιπόν των Ιοντικών Υγρών όπως το [bmim][TCM] μπορεί να δρα ευεργετικά εξουδετερώνοντας το φορτίο της όξινης ομάδας (καρβοξυλίου) του αμινοξέως πράγμα που προκαλεί την αποπρωτονίωση της αμινομάδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

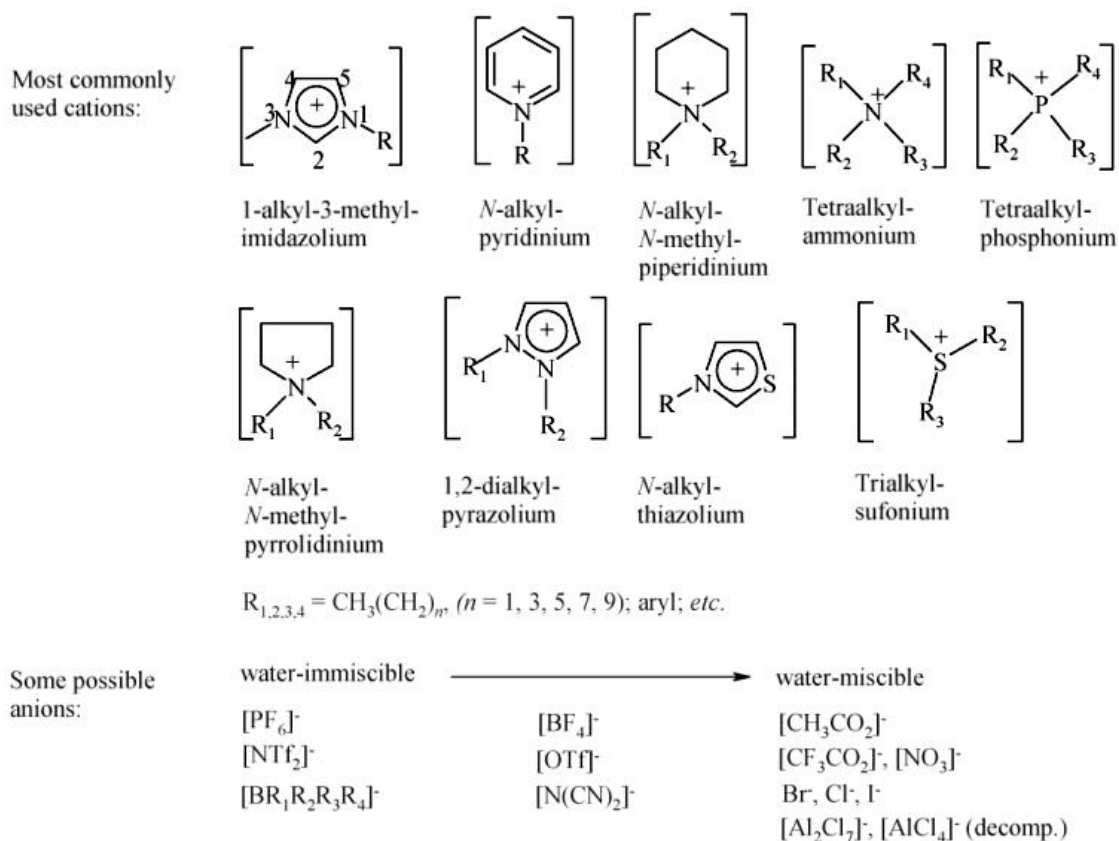
ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια γενική επισκόπηση των ιοντικών υγρών. Παρουσιάζεται η έννοιά τους, οι ιδιότητές τους, οι κατηγορίες και οι τρόποι παρασκευής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα ιοντικά υγρά είναι κατηγορία αλάτων αποτελούμενων συνήθως από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν με κυριότερο χαρακτηριστικό ότι τα περισσότερα από αυτά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Συνήθως το ένα ή και τα δύο εμπλεκόμενα ιόντα είναι μεγάλα σε μέγεθος και το κατιόν παρουσιάζει ένα μικρό βαθμό συμμετρίας. Αυτοί οι παράγοντες τείνουν να μειώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος και ως αποτέλεσμα χαμηλώνουν το σημείο τήξης^[1]. Εναλλακτικά, τα ιοντικά υγρά ορίζονται ως άλατα που συνθέτονται από ανιόντα και κατιόντα και έχουν σημείο τήξης 100°C και κάτω. Για τη σύνθεση ιοντικών υγρών μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσθενή ανιόντα και κατιόντα ενώ έχουν αναφερθεί ιοντικά υγρά με δισθενή ανιόντα και κατιόντα (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1 Κάποια από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ιοντικών υγρών.

Προσεγγιστικά θεωρείται ότι τα κατιόντα ευθύνονται για τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (π.χ. σημείο τήξης, ιξώδες, πυκνότητα) ενώ τα ανιόντα ρυθμίζουν τις χημικές ιδιότητες και την ενεργότητα.

Όσον αφορά στο σημείο τήξης, ιοντικά υγρά με σημείο τήξης σημαντικά μεγαλύτερο των 100°C είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές οργανικής χημείας. Ωστόσο, κατά την ανάμιξη ιοντικών υγρών συχνά δημιουργούνται εύηχτα μίγματα που τήκονται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι κάθε συστατικό ξεχωριστά. Αυξάνοντας το μέγεθος των κατιόντων, αντικαθιστώντας απλά ανόργανα κατιόντα με οργανικά, το σημείο τήξης ελαττώνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου. Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στο σημείο τήξης είναι ο βαθμός ασυμμετρίας του κατιόντος. Τα ασύμμετρα κατιόντα επιδρούν σε μεγαλύτερο βαθμό στο σημείο τήξεως μειώνοντάς το, συγκριτικά με τα συμμετρικά κατιόντα. Επίσης, η παρουσία ή απουσία ισχυρών δεσμών υδρογόνου στο πλέγμα αποτελεί έναν ακόμα παράγοντα επίδρασης στο σημείο τήξης [2].

Συχνά, τα ιοντικά υγρά περιγράφονται ως «σχεδιασμένοι διαλύτες». Με τον όρο αυτό, αντικατοπτρίζεται το γεγονός ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να τροποποιηθούν και να ρυθμιστούν, ώστε να προσαρμόζονται στις απαιτήσεις της εκάστοτε διεργασίας. Ιδιότητες, όπως το σημείο τήξης, το ιξώδες, η πυκνότητα και ο υδροφοβικός χαρακτήρας μπορούν να τροποποιηθούν με απλές αλλαγές στη δομή των ιόντων. Για παράδειγμα, τα σημεία τήξης ορισμένων ιοντικών υγρών είναι συνάρτηση του μήκους της 1-αλκυλομάδας που περιέχεται στο ιοντικό υγρό ενώ έχει παρατηρηθεί σχηματισμός υγροκρυσταλλικών φάσεων για αλκυλικές αλυσίδες με περισσότερα από δώδεκα (12) άτομα άνθρακα. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα, που διαφοροποιείται με τις αλλαγές στη δομή, είναι η αναμιξιμότητα του νερού με τα ιοντικά υγρά. Συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι άλατα με μήκος αλκυλικής αλυσίδας μικρότερης των έξι (6) ατόμων άνθρακα είναι αναμίξιμα με το νερό στους 25°C, ενώ άλατα με μήκος αλυσίδας μεγαλύτερο των έξι (6) ατόμων άνθρακα σχηματίζουν μια χωριστή φάση, όταν αναμιγνύονται με το νερό. Αυτή η συμπεριφορά προσδίδει ουσιαστικό πλεονέκτημα στη διεξαγωγή εκχυλίσεων διαλυτών ή διαχωρισμό προϊόντων, καθώς οι σχετικές διαλυτότητες της ιοντικής και της εκχυλιζόμενης φάσης τροποποιούνται και προσαρμόζονται, ώστε να καταστήσουν το διαχωρισμό όσο το δυνατόν ευκολότερο [3]. Επίσης, οι τροποποιήσεις στα ιοντικά υγρά, εκτελούνται με σχετική ευκολία για να βελτιώσουν και να βελτιστοποιήσουν φαινόμενα, όπως οι σχετικές διαλυτότητες των αντιδρώντων και προϊόντων, η κινητική της αντίδρασης, το θερμοκρασιακό εύρος στο

οποίο ο διαλύτης είναι σε υγρή κατάσταση, το κόστος του τελευταίου, η καταλυτική συμπεριφορά του μέσου και η σταθερότητά του στον αέρα ^[4].

Η λέξη-κλειδί που χαρακτηρίζει τα ιοντικά υγρά είναι «ποικιλία» ...ποικιλία στους συνδυασμούς ανιόντος-κατιόντος, ποικιλία στους τρόπους παρασκευής, στους τρόπους καθαρισμού, στο είδος των προσμίξεων, ποικιλία στις ιδιότητες, ποικιλία στις εφαρμογές. Αυτός είναι ο λόγος που δύσκολα μπορούν να γίνουν γενικεύσεις για τις φυσικές ιδιότητές ή τη χρήση τους. Συμπεριφέρονται ως διαλύτες, ως πολυλειτουργικές ενώσεις όπως διαλύτες και υποκαταστάτες, διαλύτες και καταλύτες, σταθεροποιητικοί παράγοντες για τους καταλύτες ή τα ενδιάμεσα μιας αντίδρασης. Η συμπεριφορά ενός ιοντικού υγρού εξαρτάται από την τεχνολογία, στην οποία συμμετέχει. Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους σε αντιδράσεις κατάλυσης: ως ομογενείς ή ετερογενείς καταλύτες, πολυφασικά μέσα και να επιτελέσουν βιο-μετασχηματισμούς ή οργανικές καταλυτικές αντιδράσεις. ^{[5][6]}

Είναι σύνηθες τα ιοντικά υγρά να συγχέονται με τα τηγμένα άλατα ('molten salts'), οπότε θεωρείται σκόπιμο να διευκρινισθεί η διαφορά ανάμεσα στις δύο έννοιες. Κατά έναν αυθαίρετο ορισμό βασιζόμενο στη θερμοκρασία, τα ιοντικά υγρά, είναι τα άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο του σημείου βρασμού του νερού. Ο ορισμός αυτός βέβαια είναι γενικός και δεν περιλαμβάνει λεπτομέρειες για τη σύσταση των εμπλεκόμενων υλικών.

Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Το σημείο τήξης τους δεν προσδιορίζεται εύκολα, καθώς είναι υλικά που σχηματίζουν με ευκολία υαλώδεις μορφές, με αποτέλεσμα κάποια να κρυσταλλοποιούνται ξαφνικά μέσα σε εβδομάδες ή μήνες από τη σύνθεσή τους. Το χαρακτηριστικό τους που τα συγγεί με τα τηγμένα άλατα, γιατί είναι κοινό, είναι το μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο διατηρούν την υγρή μορφή τους, το οποίο είναι το διάστημα των θερμοκρασιών μεταξύ του σημείου τήξης και του σημείου θερμική διάσπασης. Κανένας μοριακός διαλύτης, εκτός κάποιων υγρών πολυμερών δεν μπορεί να προσεγγίσει το θερμοκρασιακό εύρος υγρής φάσης των ιοντικών υγρών ή των τηγμένων αλάτων. Η διαφορά των ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα αφορά την κλίμακα θερμοκρασίας στην οποία βρίσκεται το θερμοκρασιακό εύρος της υγρής τους κατάστασης. ^[7]

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Δεδομένης της μεγάλης ποικιλίας των ιοντικών υγρών και των εφαρμογών τους, είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν οι ιδιότητες τους και τα χαρακτηριστικά τους. Βιβλιογραφικά, συνήθως δίνεται έμφαση στις διαφορές τους και όχι στις ομοιότητες. Παρακάτω, αναφέρονται οι χαρακτηριστικότερες ιδιότητες, αφού προηγουμένως παρατίθεται ένας συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και των ιοντικών υγρών (Πίνακας 1.1).

Ιδιότητα	<i>ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</i>	<i>ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ</i>
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>1000	>1,000,000
Εφαρμοστικότητα	περιορισμένη	ευρεία (πολυλειτουργικότητα)
Καταλυτική δραστηριότητα	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Χειρομορφία	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Τάση ατμών	υπακούει στην εξίσωση Clausius - Clapeyron	αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Ευφλεκτότητα	συνήθως εύφλεκτα	συνήθως ΜΗ εύφλεκτα
Διαλυτότητα	ασθενώς διαλυτικοί	Ισχυρά διαλυτικοί
Πολικότητα	συμβατικές θεωρίες πολικότητας	υπό εξέταση
Προσαρμοστικότητα	περιορισμένο εύρος διαθέσιμων διαλυτών	πρακτικά απεριόριστο εύρος διαθέσιμων διαλυτών («διαλύτες του σχεδιαστή»)
Κόστος	συνήθως οικονομικοί	μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ανακυκλωσιμότητα	αναγκαία για εξασφάλιση «πράσινης» συμπεριφορά	αναγκαία για οικονομία
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40,000
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

Πίνακας 1.1: Συγκριτικός Πίνακας Ιδιοτήτων Οργανικών διαλυτών-Ιοντικών υγρών

Ιδιότητες

▪ *Σημείο Τήξης:* Το σημείο τήξης των περισσότερων ιοντικών υγρών προσδιορίζεται με δυσκολία. Αυτό συμβαίνει γιατί τα περισσότερα Ιοντικά Υγρά εμφανίζουν υπόψυκτα φαινόμενα ενώ ταυτόχρονα το ποσοστό προσμίξεων δεν είναι ποτέ σταθερό και εξαρτάται από τον τρόπο σύνθεσης και κυρίως τις εφαρμοζόμενες μεθόδους καθαρισμού.

▪ *Πτητικότητα*: Για τα τυπικά ιοντικά υγρά, η φυσιολογική θερμοκρασία βρασμού, η οποία συσχετίζεται με την τάση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση, δεν προσδιορίζεται πειραματικά καθώς τα ιοντικά υγρά αποσυντίθεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αναφορές δείχνουν πως μπορούν να αποσταχθούν σε θερμοκρασιακό εύρος 200-300°C σε συνθήκες υψηλού κενού ενώ ο ρυθμός απόσταξης παραμένει πολύ αργός. Η ιοντική φύση (ιοντικότητα) εξηγεί μερικώς την αμελητέα τάση ατμών των ιοντικών υγρών στην υγρή κατάσταση, που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες. Ποιοτικές περιγραφές της ιοντικότητας θα συνέβαλαν στον χαρακτηρισμό τους. ^[8] Πρέπει να σημειωθεί ότι η αμελητέα τάση ατμών είναι η ιδιότητα για την οποία τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται ως πράσινοι διαλύτες.

▪ *Μη ευφλεκτότητα*: Συνέπεια της μη πτητικότητας των ιοντικών υγρών είναι και η μη ευφλεκτότά τους σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα ιοντικά υγρά καίγονται και μάλιστα συμπεριφέρονται ως καύσιμα με εξαιρετικό ενεργειακό περιεχόμενο και μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της. ^{[9][10]}

▪ *Θερμική και Χημική Σταθερότητα*: Η έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης των ιοντικών υγρών υπολογισμένη με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) απέδωσε υψηλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C. Ωστόσο, προέκυψαν και χαμηλότερες τιμές για ιοντικά υγρά με μακράς διάρκειας σταθερότητα. Αυτή η σταθερότητα είναι σημαντική για καταλυτικές διεργασίες, ενώ υπάρχουν και ιοντικά υγρά που αποσυντίθεται τελείως σε πτητικά προϊόντα σε ένα στάδιο. ^[11]

▪ *Αγωγιμότητα και “Ηλεκτροχημικό παράθυρο”*: Η αγωγιμότητα είναι σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών καθώς τα τελευταία επιτελούν ρόλο διαλύτη και ηλεκτρολύτη στις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Το εύρος της αγωγιμότητας εκτείνεται από 0,1 σε 20 mS*cm⁻¹, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού κατιόντος έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τα αντίστοιχα με αμμωνιακό κατιόν. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα, το μέγεθος και η κινητικότητα των ιόντων, τη μετατόπιση του ανιοντικού φορτίου, και τα συσσωματώματα. Όσον αφορά στο ‘ηλεκτροχημικό παράθυρο’, το εύρος του είναι 4,5-5 V, το οποίο είναι ίσο ή ελαφρώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των συμβατικών οργανικών διαλυτών, αλλά σημαντικά μεγαλύτερο από των υδατικών ηλεκτρολυτών. Η

πρόκληση είναι ο σχεδιασμός ιοντικών υγρών με ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο σε συνδυασμό με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. ^[12]

- *Πυκνότητα:* Τα ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τους οργανικούς διαλύτες ή το νερό, με τιμές από 1 μέχρι 1,6 gmL⁻¹. ^[13]
- *Ιξώδες:* Αυτό επηρεάζει τις ιδιότητες μεταφοράς, όπως η διάχυση και αποτελεί σημαντική παράμετρο για καταλυτικές εφαρμογές. Παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο σε διαδικασίες άντλησης και ανάμειξης. Το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι σχετικά υψηλό συγκρινόμενο με τους συμβατικούς διαλύτες, μία έως τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο. ^[14]
- *Πολικότητα:* Αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες για χαρακτηρισμό της επίδρασης του διαλύτη στις χημικές αντιδράσεις, καθώς δεν υπάρχει απευθείας μέτρο που να χαρακτηρίζει την πολικότητα. Χρησιμοποιούνται κάποιες διαλυτές χρωστικές για τον εμπειρικό προσδιορισμό πολικών παραμέτρων, αν και αποτελεσματικότερη θα ήταν η χρήση μιας διαλυτής ουσίας-ανιχνευτή που θα υπολόγιζε τους παράγοντες πολικότητας ανεξάρτητα από την επίδραση του διαλύτη. ^{[15][16]}
- *Τοξικότητα και Βιοαποικοδομησιμότητα:* Χαρακτηριστικά που βρίσκονται ακόμα υπό έρευνα.
- *Επιφανειακή τάση:* Τα ιοντικά υγρά έχουν μέτριας τάξης επιφανειακή τάση συγκρινόμενα με τους οργανικούς διαλύτες. ^[17]

1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ

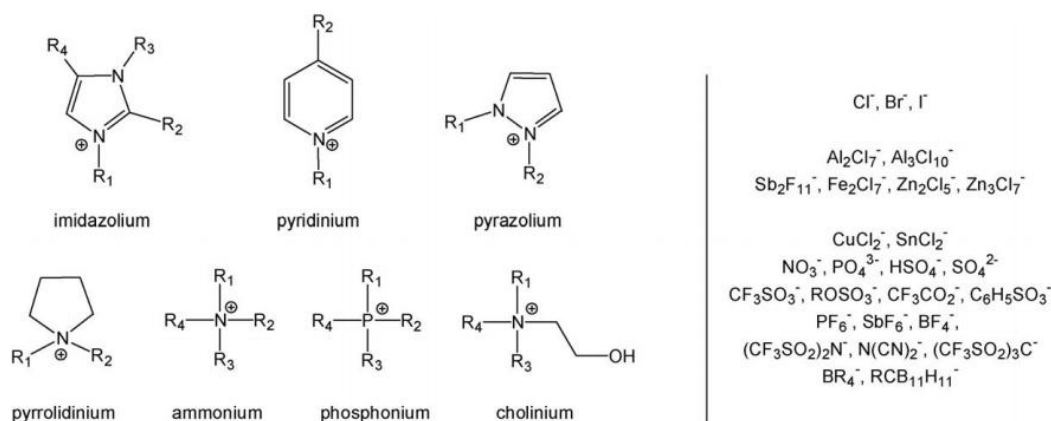
Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε δύο (2) κύριες κατηγορίες: I) *Απλά άλατα*, που παρασκευάζονται από ένα απλό ανιόν και κατιόν, και II) *Δυαδικά (ή τριαδικά) ιοντικά υγρά*, μίγματα αλάτων που βρίσκονται σε ισορροπία. Για παράδειγμα το [EtNH₃][NO₃] είναι ένα απλό άλας που έχει μία σταθερή θερμοκρασία τήξης, σε αντίθεση με το μίγμα τριχλωριούχου αργιλίου και χλωριούχου 1,3-διαλκυλοιμιδαζολίου, που είναι δυαδικό σύστημα ιοντικών υγρών με διαφορετικά ιοντικά είδη και με σημείο τήξης και ιδιότητες εξαρτώμενα από τα μοριακά κλάσματα των συστατικών. ^[1]

Τα τελευταία 50 χρόνια, οι ερευνητές κατόρθωσαν να παρασκευάσουν υγρά άλατα σε θερμοκρασία κάτω των 800°C, αποφεύγοντας έτσι το υψηλής θερμοκρασίας διαβρωτικό περιβάλλον και καθιστώντας τα ιοντικά υγρά ως πολύ δραστικούς διαλύτες χαμηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο τα βασικά ιοντικά υγρά θεωρούνται το χλωριούχο άλας του N-βουτυλοπυριδίνιο -τριχλωριούχου αργίλιου (N-butylpyridinium chloride-aluminium (III) chloride), συμβολιζόμενο και ως [NBury]Cl-AlCl₃ και το χλωριούχο άλας του 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο-τριχλωριούχου αργίλιου (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-aluminium (III) chloride) συμβολιζόμενο και ως [emim]Cl-AlCl₃ τα οποία απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες. Το φάσμα των διαθέσιμων ανιόντων και κατιόντων έχει διευρυνθεί σε μεγάλο βαθμό την τελευταία δεκαετία. Εάν επιπροσθέτως, συμπεριληφθούν στην καταμέτρηση τα δυαδικά και τριαδικά μίγματα, λαμβάνονται περίπου 10¹⁸ πιθανές δομές ιοντικών υγρών τα περισσότερα εκ' των οποίων είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου.

Για παράδειγμα, έστω ότι είναι διαθέσιμα τα κλασσικά κατιόντα [NBury]⁺ και [emim]⁺. Εάν η βουτυλο-ομάδα και η αιθυλο-ομάδα, αντίστοιχα, αντικατασταθούν με μια γραμμική αλκυλική αλυσίδα, R, όπου R=C_nH_{2n+1}, τότε προκύπτει μια σειρά από κατιόντα, από την οποία όλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση σύνθεσης ιοντικών υγρών, τα οποία μάλιστα παρουσιάζουν και διαφορετικές ιδιότητες. Πολύ διαφορετικές ιδιότητες λαμβάνονται επίσης σε περιπτώσεις κοινού κατιόντος και διαφορετικού ανιόντος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αξιοσημείωτη διαφορά των ιδιοτήτων του [Rmim]PF₆ συγκριτικά με το [Rmim]BF₄.^[18]

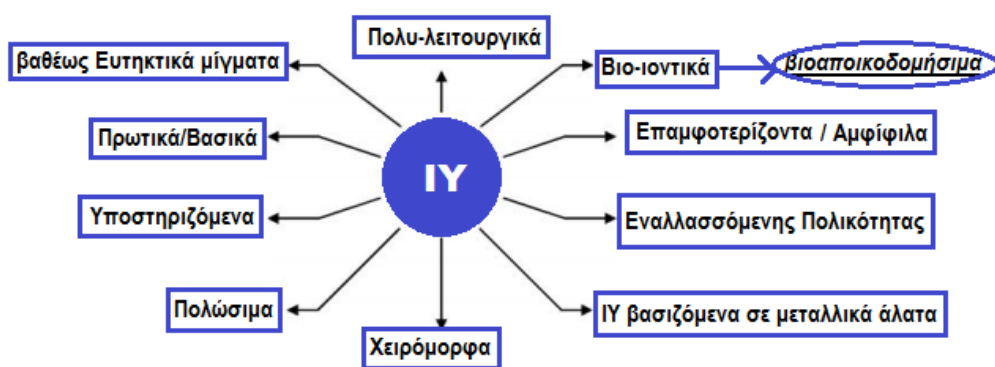
Νέες ομάδες ιοντικών υγρών προκύπτουν από ποικιλία συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων (Σχήμα 1.1). Γενικότερα, η ποικιλότητα των ιδιοτήτων τους οφείλεται σε ασύμμετρα και ευέλικτα ιόντα με χαρακτηριστικές ομάδες διαφορετικού μεγέθους και σχήματος, μεταξύ των οποίων εμφανίζονται διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων.

Ο κυριότερος όμως τρόπος κατηγοριοποίησής τους βασίζεται στην ποικιλία των εφαρμογών τους.^[5]



Σχήμα 1.1 Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την σύνθεση ιοντικών υγρών.

Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε κατηγορίες σύμφωνα με ένα διαφοροποιημένο εύρος εφαρμογών, στις οποίες συμμετέχουν, όπως παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 1.2:



Σχήμα 1.2 Κατηγορίες ιοντικών υγρών

Πιο συγκεκριμένα, μια πρώτη κατηγορία με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι τα πολυλειτουργικά (multifunctional) ιοντικά υγρά (ή ιοντικά υγρά συγκεκριμένης εφαρμογής, task-specific) που αναπτύσσονται με στόχο να αξιοποιούν συνεργιστικές χημικές ιδιότητες. Τα ιοντικά υγρά συγκεκριμένης εφαρμογής αποτελούνται από διαφορετικά κατιόντα και ανιόντα που φέρουν λειτουργικές ομάδες. Τα ιοντικά υγρά που φέρουν μια λειτουργική ομάδα (φώσφορο, νιτρίλιο, ιμίνη, αμίνη, αλκύλιο) χρησιμοποιούνται ως συνδετικά μέσα και μέσα στήριξης για ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης, αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για τη σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Χαρακτηριστικά ιοντικά υγρά είναι και αυτά με λειτουργία διαλύτη και οξέος ή βάσης. Τα όξινα ή βασικά ιοντικά υγρά αντιπροσωπεύουν νέα κατηγορία ιοντικών υγρών. Η όξινη ή βασική λειτουργία

οφείλεται είτε στο ανιόν, είτε στο κατιόν. Ιοντικά με πολυπύρηννα μεταλλικά ανιόντα, όπως το $AlCl_3$ είναι γνωστά για την οξύτητά τους κατά Lewis και την υπεροξύτητα παρουσία πρωτονίων. ^[19]

Άλλη ομάδα ιοντικών υγρών είναι τα πρωτικά ιοντικά υγρά (ή ιοντικά υγρά κατά Bronsted ή Lewis), τα οποία χρησιμοποιούνται ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες. Τα πρωτικά λόγω της δυνατότητας τους να μεταφέρουν πρωτόνια βρίσκουν εφαρμογή σε τεχνολογίες κυψελίδων καυσίμου. Κάποια από αυτά έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αγωγιμότητα. Σχηματίζονται με απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Bronsted σε μια βάση. Το πλεονέκτημά τους είναι το χαμηλό κόστος και ο εύκολος τρόπος παρασκευής λόγω του ότι δεν προκύπτουν παραπροϊόντα. Βασικά ιοντικά υγρά έχουν επίσης αναφερθεί να έχουν διττό ρόλο διαλύτη και βάσης-καταλύτη με χαρακτηριστικότερη εφαρμογή την ακετυλίωση της κυτταρίνης. ^{[20][21]}

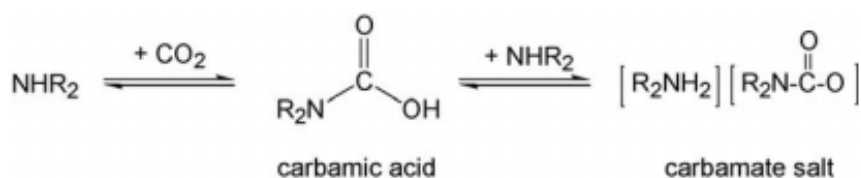
Ως διαλύτες, αλλά και ως χειρόμορφοι παράγοντες επαγωγής, χρησιμοποιούνται τα χειρόμορφα ιοντικά υγρά, τα οποία τροποποιούνται με διάφορους τρόπους, ενώ η χειρομορφία οφείλεται στο κατιονικό ή ανιονικό τμήμα του ιοντικού ή και στα δύο. Πολλά από τα χειρόμορφα ιοντικά βασίζονται σε χειρόμορφα ανιόντα αμινοξέων και αμμωνιακά, ιμιδαζολικά, γουαδινικά και φωσφορικά κατιόντα. Στις εφαρμογές αυτών συγκαταλέγονται η ασύμμετρη κατάλυση καθώς και φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές εφαρμογές. Στην ασύμμετρη κατάλυση, χρησιμοποιούνται ως χειρόμορφοι διαλύτες και ως επαγωγείς. ^{[22][23]}

Σημαντική ερευνητική δραστηριότητα παρατηρείται και στον τομέα της ανάπτυξης ενεργειακών ιοντικών υγρών. Παράδειγμα εφαρμογής είναι η αντικατάσταση της υδραζίνης από βιο-ιοντικά με δικυανι-αμιδικά ανιόντα, με πρόθεση επίτευξης υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου και βελτιωμένων φυσικών ιδιοτήτων. Στα βιο-ιοντικά υγρά υπάγονται όσα παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή από χαμηλού κόστους αντιδραστήρια και γενικότερα βιοϋλικά. ^[24]

Σημαντική έρευνα πραγματοποιείται επίσης και στον τομέα της δημιουργίας βαθέως ευτηκτικών μιγμάτων (*DES*) ιοντικών υγρών, με πιο μελετημένα τα υγρά συστήματα που βασίζονται στη γλωριούχο χολίνη, η οποία χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό κατιόν, ή στο υδροξείδιο της χολίνης, που σχηματίζει ιοντικά υγρά από εξουδετέρωση με διάφορα αρωματικά ή κυκλικά αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα. Τα μίγματα αυτά συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προκύπτουν από μηχανική ανάμειξη δύο διαφορετικών συστατικών χωρίς παραπροϊόντα και με μεγάλη απόδοση. ^[5]

Μια ακόμη κατηγορία είναι τα *Υποστηριζόμενα ιοντικά υγρά (SILP)*, που χρησιμοποιούν ιμιδαζόλιο ως μέσο στήριξης για να προσδεθούν σε λειτουργική γέλη πυριτίας ή νανοσωλήνες άνθρακα. Το ιοντικό υγρό σταθεροποιείται στο στερεό μέσο στήριξης με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ της σιλανολών της πυριτίας και των οξυγονούχων επιφανειακών ομάδων των νανοσωλήνων με το δραστικό υδρογόνο του ιμιδαζολικού κατιόντος. [5]

Τα ιοντικά υγρά *Εναλλασσόμενης πολικότητας (SPS)*, εξετάζονται ως μια ενδιαφέρουσα κατηγορία διαλυτών για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Αυτά συμπεριφέρονται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής σε πολικά ιοντικά υγρά, όταν εκτεθούν σε CO₂, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 1.3 Αντίδραση ιοντικών υγρών εναλλασσόμενης πολικότητας

Το ιξώδες ιοντικό υγρό μπορεί να μετατραπεί αντιστρέψιμα σε ουδέτερο υγρό παρουσία N₂ ή Ar αερίου ή θερμότητας. Με σωστή επιλογή της υγρής αμίνης, σχηματίζονται ιοντικά υγρά καρβαμιδικού άλατος. [24][25][26][27]

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί μια ακόμα κατηγορία ιοντικών υγρών που βασίζεται σε ιόντα μεταλλικών αλάτων, τα οποία συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξέα, ενώ δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία. Η εισαγωγή μεταλλικών ιόντων ακινητοποιεί τους καταλύτες και παρότι λιγότερο μελετημένα θεωρούνται υποσχόμενα για παρασκευή νανοϋλικών και για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία. [28][29]

Οι απαιτήσεις των εφαρμογών κατευθύνουν την επιλογή ιόντων, τα οποία συνδυαζόμενα θα αποδώσουν τις προσδοκώμενες ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο, προκύπτουν οι ανωτέρω κατηγορίες. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί πως ορισμένα ιοντικά υγρά των παραπάνω διακρίσεων υπάγονται σε μια ευρύτερη ομάδα, τα Βιοαποικοδομήσιμα Ιοντικά υγρά. Γενικά, τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα. Αυτή ακριβώς η ιδιότητα εγείρει προβληματισμούς στο κατά πόσο αυτά συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Παράλληλα οι συνεχείς πιέσεις για πρόληψη και μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από την απόρριψη αποβλήτων καθιστούν επιτακτική την απαίτηση ανακάλυψης χημικών

ουσιών που είναι βιοδιασπώμενες, εφόσον η εφαρμογή πρακτικών «πράσινης» χημείας, δεν συνδυάζεται με την παραγωγή αποβλήτων με υψηλή οικοτοξικότητα ή βιολογική δραστηριότητα. Αυτοί οι λόγοι αποτέλεσαν το έναυσμα να ερευνηθούν βιοαποικοδομήσιμα ιοντικά υγρά.

Για το σχεδιασμό βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών τρεις παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο: (i) η παρουσία θέσεων επιδεκτικών ενζυματικής υδρόλυσης (π.χ εστέρες, αμίδια), (ii) η εισαγωγή οξυγόνου με μορφή υδροξυλίου, αλδεϋδης ή καρβοξυλικού οξέος και (iii) η παρουσία μη υποκατεστημένων γραμμικών αλκυλικών αλυσίδων και φαινυλικών δακτυλίων. Ωστόσο, πρακτικά δεν είναι όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά κατάλληλα για ιοντικά υγρά. Σε κάποιες περιπτώσεις, η ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο όπως αλκοόλες, αλδεϋδες και καρβοξυλικά οξέα περιορίζει τη χρησιμότητα των ιοντικών υγρών ως μέσα αντίδρασης. Ως εκ τούτου, συνηθίζεται να παρασκευάζονται ιοντικά υγρά με εστέρα ή αμίδιο σε μία από τις πλευρικές αλυσίδες, ώστε να αποφευχθούν οι διακλαδώσεις στις πλευρικές αλυσίδες και μόνο γραμμικές αλκυλικές ομάδες να επικοινωνούν με τον εστέρα ή το αμίδιο.^[30]

Το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας εξαρτάται κυρίως από το κατιόν και σε μικρότερο βαθμό από το ανιόν του ιοντικού υγρού. Από άποψη κατιόντος τα διαλκυλιμιδαζολικά ιοντικά υγρά επιδεικνύουν αμελητέα βιοαποικοδομησιμότητα, ωστόσο αξίζει να σημειωθεί πως η παρουσία εστέρα (αντί αμιδίου) σε πλευρική αλυσίδα αυξάνει τη βιοαποικοδομησιμότητα. Γενικότερα, η εξέταση ιοντικών υγρών με διαφορετικά κατιόντα ιμιδαζολικής βάσης έδειξε διαφορά στο βαθμό βιοαποικοδομησιμότητας, ενώ η παρουσία του ίδιου ανιόντος επέδρασε στη βιοαποικοδομησιμότητα σε όλα τα ιοντικά υγρά στον ίδιο βαθμό. Εξετάζοντας ιοντικά υγρά ίδιου κατιόντος, παρουσία διαφορετικών ανιόντων, προέκυψε πως το θειικό οκτύλιο αποδίδει τη μεγαλύτερη βιοαποικοδομησιμότητα.^[31]

Μια ομάδα ιοντικών υγρών που συγκαταλέγεται στα βιοαποικοδομήσιμα ιοντικά υγρά και κερδίζει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι τα ιοντικά υγρά αμινοξέων. Η σύνθεση τους προέκυψε από την προσπάθεια σχεδιασμού λειτουργικών ιοντικών υγρών για συγκεκριμένη εφαρμογή και ιδιαίτερα για την δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Το πλεονέκτημα αυτού του είδους ιοντικών υγρών έγκειται στο γεγονός ότι τα αμινοξέα διαθέτουν ομάδα καρβοξυλικού οξέος και αμινομάδα στο ίδιο μόριο, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως κατιόντα είτε ως ανιόντα. Επίσης, αυτές οι ομάδες έχουν την ικανότητα να εισάγουν άλλες

λειτουργικές ομάδες. Συνηθέστερα, τα αμινοξέα χρησιμοποιούνται σε ρόλο ανιόντος και οι ιδιότητες του τελικού ιοντικού υγρού εξαρτώνται από τις πλευρικές ομάδες του εμπλεκόμενου αμινοξέως. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό τους είναι ότι η αμινομάδα μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να εισάγει μια ισχυρή ομάδα οξέος προς σχηματισμό υδρόφοβων και χειρόμορφων ιοντικών υγρών [32].

1.4 Διαλυτότητα διοξειδίου του άνθρακα στα ιοντικά υγρά

Το μεγαλύτερο ποσοστό της έρευνας που αφορά τις εφαρμογές δέσμευσης και διαχωρισμού διοξειδίου του άνθρακα έχει στραφεί σε ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού κατιόντος με πρωτοπόρες τις εργασίες από τον Baltus et al [11]. Η διεξαχθείσα έρευνα έχει δείξει ότι η αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του δακτυλίου του ιμιδαζολίου αυξάνει και τη διαλυτότητα. Ακόμη έχει φανεί ότι οι φαινυλικές αλυσίδες δεν απορροφούν το ίδιο το CO₂ όσο οι αλκυλικές. Μεγαλύτερες απορροφήσεις έχουν τα ιοντικά υγρά που έχουν ανιόντα Tf₂N από αυτά με PF₆.

Τέλος τα ιοντικά υγρά που έχουν κατιόν ιμιδαζολίου και ανιόν υποκατεστημένο με φθόριο έχουν πολύ μεγαλύτερη απορρόφηση από αυτά που το ανιόν τους δεν περιέχει φθόριο.

Σε ότι αφορά τον μηχανισμό δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα σε ιοντικά υγρά που ασκούν φυσική προσρόφηση, έχουν διεξαχθεί θεωρητικές μελέτες μοριακής δυναμικής από τον Cadena *et al.* οι οποίες έδειξαν ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την ικανότητα προσρόφησης είναι η φύση του ανιόντος, με περισσότερο δραστικό το ανιον bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ([Tf₂N]⁻). Ο Aki et al. [17] μελέτησε τη διαλυτότητα του CO₂ σε ιοντικά υγρά με κατιόν [C4mim]⁺ αλλά διαφορετικά ανιόντα και βρήκε ότι η αύξηση της διαλυτότητας ακολουθεί τη σειρά [NO₃]⁻ < [DCA]⁻ < [BF₄]⁻ < [PF₆]⁻ < [CF₃SO₃]⁻ < [Tf₂N]⁻ < [methide]⁻. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι όσο περισσότερο φθοριομένα είναι τα ανιόντα, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα του CO₂ στο ιοντικό υγρό. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχουν πολύ ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb που ευθύνονται για την δομή του ιοντικού υγρού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΜΙΝΕΣ

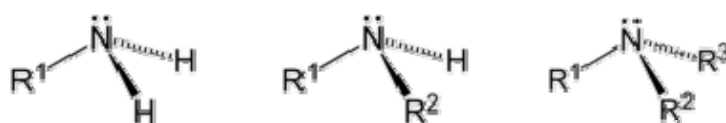
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια γενική επισκόπηση των αμινών. Παρουσιάζεται η έννοιά τους, ο τρόπος με τον οποίο ταξινομούνται, οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, οι κατηγορίες και οι τρόποι παρασκευής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΜΙΝΕΣ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Οι αμίνες είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις με μία τουλάχιστον αμινομάδα, δηλαδή $-NH_2$ ή $-NH-$ ή $>N-$, ως κύρια χαρακτηριστική ομάδα. Η αμινομάδα μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από την αντικατάσταση ενός τουλάχιστον ατόμου υδρογόνου αμμωνίας από ένα τουλάχιστον αλκύλιο. Ανάλογα με τον αριθμό των υδρογόνων της αμμωνίας που έχουν αντικατασταθεί από αλκύλια οι αμίνες διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς (Σχήμα 2.1).

πρωτοταγής αμίνη δευτεροταγής αμίνη τριτοταγής αμίνη



Σχήμα 2.1 Κατηγορίες αμινών

Αντίθετα όμως από άλλες οργανικές ενώσεις (όπως π.χ. αλκοόλες, ο τελευταίος χαρακτηρισμός (πρωτοταγής κ.τ.λ.), αναφέρεται στους άνθρακες που συνδέονται με το άτομο του αζώτου, και όχι του άνθρακα.^{[33][34]} Τα αμινοξέα περιέχουν μία τουλάχιστον αμινομάδα και παρότι έχουν ορισμένες ιδιότητες των αμινών, δεν ανήκουν (επίσημα) σ' αυτές, αλλά στα καρβοξυλικά οξέα, γιατί η καρβοξυλομάδα που περιέχουν θεωρείται «ανώτερη» χαρακτηριστική ομάδα από την αμινομάδα. Υπάρχουν ακόμη ανόργανα παράγωγα τις αμμωνίας, ή ανόργανες αμίνες, που επίσης ονομάζονται «..αμίνες», όπως π.χ. η χλωραμίνη NH_2Cl , αλλά δεν περιλαμβάνονται στις οργανικές αμίνες, στις οποίες αναφέρεται αυτό το λήμμα. Οι ιμίνες διαφέρουν από τις αμίνες στο ότι σ' αυτές το άζωτο ενώνεται με ένα άτομο άνθρακα με διπλό δεσμό. Τα αμίδια πάλι, διαφέρουν στο ότι η αμινομάδα τους ενώνεται άμεσα με καρβονύλιο, γεγονός που μεταβάλλει τις ιδιότητες αρκετά ώστε να αποτελούν διαφορετική κατηγορία ενώσεων. Δυο ομάδες $-NH_2$ δεν μπορούν να είναι ενωμένες με το ίδιο άτομο άνθρακα (τουλάχιστον όχι σε σταθερή ένωση), αλλά δυο ομάδες R_2N- ή και $RHN-$ (όπου τα R παριστάνουν εδώ αλκύλια ή υποκατεστημένα αλκύλια, όχι απαραίτητα ίδια), δίνουν τις σχετικά σταθερές «gem-διαμίνες». Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες με α-διπλό δεσμό ισομερειώνονται στις ταυτομερείς τους ιμίνες, αλλά οι τριτοταγείς ιμίνες με α-διπλό δεσμό, οι «εναμίνες», είναι σταθερές.^[35]

2.2 Ταξινόμηση αμινών

Μια πρώτη διάκριση αμινών γίνεται ανάλογα τον αριθμό των αμινομάδων τους:

1. Οι μονοαμίνες περιέχουν μόνο μία (1) αμινομάδα.
2. Οι διαμίνες περιέχουν δυο (2) αμινομάδες.
3. Οι τριαμίνες περιέχουν τρεις (3) αμινομάδες.
4. Οι πολυαμίνες περιέχουν περισσότερες από τρεις (3) αμινομάδες.

Μια διάκριση αμινών γίνεται ανάλογα με το αν το άζωτο της αμινομάδας της ενώνεται απευθείας με ένα (τουλάχιστον) αρωματικό σύστημα, αντιαρωματικό σύστημα ή μόνο με μη αρωματικά.^[36]

1. Οι αλειφατικές αμίνες δεν έχουν αρωματικό σύστημα άμεσα ενωμένο με το άτομο αζώτου της αμινομάδας τους.^[37]
2. Οι αρωματικές αμίνες έχουν αρωματικό σύστημα άμεσα ενωμένο με το άτομο αζώτου της αμινομάδας τους. Οι αρωματικές αμίνες συχνά ονομάζονται ανιλίνες, από το όνομα της απλούστερης αυτών^[38]
3. Οι αντιαρωματικές αμίνες έχουν αντιαρωματικό σύστημα άμεσα ενωμένο με το άτομο αζώτου της αμινομάδας τους.^[39]

Η άμεση επαφή με ένα αρωματικό σύστημα περιορίζει δραστικά την αλκαλικότητα των αρωματικών αμινών, ανάλογα και με την παρουσία ή μη και άλλων υποκαταστατών. Επίσης, η παρουσία άμεσα συνδεδεμένης αμινομάδας επηρεάζει άμεσα και τη δραστικότητα του αρωματικού συστήματος, την οποία αυξάνει μερικώς, γιατί το άζωτο αφενός περιέχει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, οπότε λειτουργεί ως «δότης ηλεκτρονίων» στο αρωματικό σύστημα, δηλαδή υπάρχει θετικό συζυγιακό φαινόμενο (+R), αλλά είναι ηλεκτραρνητικότερο από τον άνθρακα και επομένως συνυπάρχει αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο (-I). Σε περίπτωση αντίδρασης αρωματικής ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης παράγονται ορθο- και παρα- αρωματικά διπαράγωγα.

Μια διάκριση αμινών γίνεται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου της αμμωνίας που έχουν αντικατασταθεί από ανθρακούχες ομάδες:

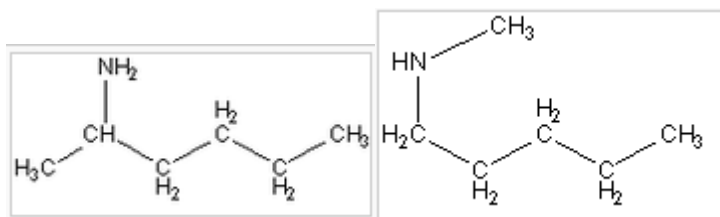
1. Στις πρωτοταγείς αμίνες ένα (1) μόνο άτομο υδρογόνου της αμμωνίας έχει αντικατασταθεί από μία (1) ανθρακούχα ομάδα.
2. Στις δευτεροταγείς αμίνες δύο (2) άτομα υδρογόνου της αμμωνίας έχουν αντικατασταθεί από δύο (2) ανθρακούχες ομάδες.

3. Στις τριτοταγείς αμίνες τρία (3) άτομα υδρογόνου της αμμωνίας έχουν αντικατασταθεί από τρεις (3) ανθρακούχες ομάδες.

2.3 Ονοματολογία αμινών

Οι αμίνες ονομάζονται στο σύστημα IUPAC ως αμινοαλκάλια. Για παράδειγμα αν μία αμίνη συνδέεται με μία ανθρακική αλυσίδα αλκανίου έξι ανθράκων και είναι συνδεδεμένη στον δεύτερο άνθρακα της αλυσίδας η ένωση ονομάζεται 2-άμινο-εξάνιο. Αν η ανθρακική αλυσίδα έχει διακλαδώσεις τότε η ονοματολογία ακολουθεί τους κανόνες της ονοματολογίας των υδρογονανθράκων με την συνοδεία του προθέματος άμινο-.

Η ονοματολογία των δευτεροταγών και τριτοταγών αμινών είναι πιο πολύπλοκη. Οι μικρότερες αλκυλομάδες των αμινών αυτών χρησιμοποιούνται ως πρόθεμα ενώ η μεγαλύτερη αλκυλομάδα αποτελεί την κατάληψη συνοδευόμενη από το πρόθεμα άμινο. Παραδείγματα ονοματολογίας αμινών φαίνονται στα πιο κάτω σχήματα.



Σχήμα 2.2 α) Πρωτοταγής αμίνη. Το όνομά της κατά IUPAC είναι 2-άμινο-εξάνιο β) Δευτεροταγής αμίνη. Το όνομά της κατά IUPAC είναι 1-μέθυλο-αμινοπεντάνιο

Επειδή η ονοματολογία των αμινών κατά IUPAC οδηγεί σε πολύπλοκα ονόματα χρησιμοποιούνται και εμπειρικά ονόματα για τις απλούστερες αμίνες στα οποία η λέξη αμίνη τοποθετείται ως κατάληξη. Η απλούστερη αμίνη π.χ. η οποία αποτελείται από μία μόνο μεθυλομάδα έχει εμπειρική ονομασία μεθυλαμίνη ενώ κατά IUPAC αμινομεθάνιο.

2.4 Φυσικές ιδιότητες αμινών

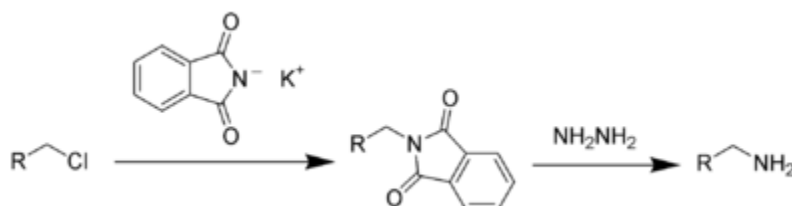
Οι αμίνες με μικρές ανθρακικές αλυσίδες είναι υγρά σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Με ανθρακικές αλυσίδες που υπερβαίνουν τους 10 άνθρακες οι αμίνες είναι στερεά. Οι αμίνες επίσης με μικρή ανθρακική αλυσίδα είναι διαλυτές στο νερό ενώ οι αμίνες με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα είναι αδιάλυτες στο νερό.

2.5 Χημικές ιδιότητες αμινών

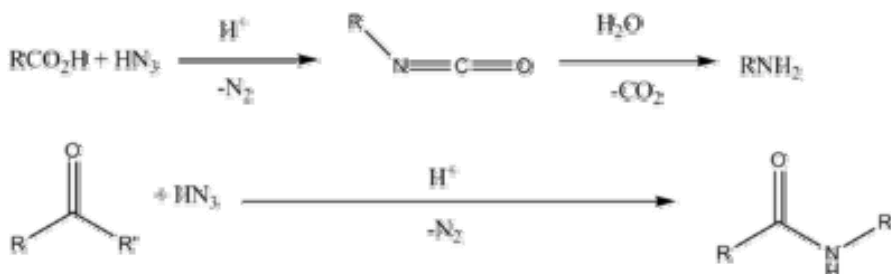
2.5.1 Μέθοδοι παρασκευής

Οι αμίνες παράγονται με τις παρακάτω μεθόδους:

- Από αλκυλαλογονίδια που αντιδρούν με περίσσεια αμμωνίας ή με $C_8H_4KNO_2$. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης οδηγεί σε σύνθεση πρωτοταγών αμινών. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται σύνθεση Gabriel.



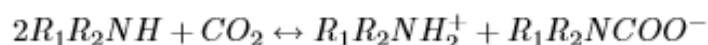
- Δευτεροταγείς αμίνες παράγονται από καρβονυλικές ενώσεις όπως κετόνες ή από καρβονικά οξέα ή εστέρες, όπως φαίνεται παρακάτω στο παρακάτω σχήμα. Η αντίδραση αυτή λέγεται αντίδραση Schmidt και οδηγεί σε μίγμα πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών



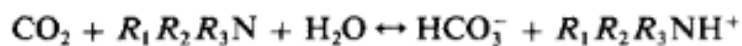
2.5.2 Μηχανισμός αντίδρασης αμινών με διοξείδιο του άνθρακα

Για τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια της ατμόσφαιρας συνήθως χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα αμινών. Κάποια παραδείγματα υδατικών διαλυμάτων αλκυλοαμινών είναι η μονοεθανολαμίνη και η διγλυκοαμίνη (πρωτοταγείς αμίνες) και διεθανολαμίνη και η δισοπροπανολαμίνη (δευτεροταγείς αμίνες). Είναι γεγονός ότι η βάση OH^- που περιέχεται στην αμινομάδα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας των αμινών στο νερό. Μόνο οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αμίνες δεσμεύουν το CO_2 με χημικό τρόπο (σχηματισμό χημικού δεσμού), όπου το διοξείδιο δρά ως δέκτης ηλεκτρονίων (οξύ κατά Lewis). Στην

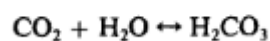
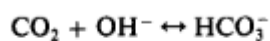
παρακάτω αντίδραση φαίνεται ο μηχανισμός για τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες όπου το CO₂ αντικαθιστά το πρωτόνιο της αμίνης.



Για τις τριτοταγείς αμίνες ο μηχανισμός αντίδρασης είναι μία βασική κατάλυση υδρόλυσης του CO₂, δηλαδή οι τριτοταγείς αμίνες δεν αντιδρούν άμεσα με το CO₂. Το διοξείδιο απορροφάται φυσικά. Σε πολύ υψηλά pH (=13) έχει παρατηρηθεί μία απευθείας αντίδραση με το CO₂ σε αντίθεση με τα χαμηλά pH(=1). Οι παρακάτω αντιδράσεις δείχνουν το μηχανισμό αντίδρασης για τις τριτοταγείς αμίνες.



Εκτός από την παραπάνω αντίδραση, σε υδατικά διαλύματα συμβαίνουν και οι δύο επόμενες αντιδράσεις με την τρίτη αντίδραση να είναι μικρής σημασίας.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ρόφηση αερίου από υγρό

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια αναφορά στη θεωρία της ρόφησης στη διεπιφάνεια υγρού αερίου. Ακόμη παρουσιάζεται η θεωρητική ανάλυση για τον σχεδιασμό του πύργου απορρόφησης (scrubbing/stripping).

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γενική θεωρητική επεξεργασία που αναπτύσσεται στα φαινόμενα μεταφοράς σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας σε μια μοναδική φάση χωρίς ασυνέχειες. Αλλά στις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές η ύλη μεταφέρεται κατά μήκος των ορίων μιας φάσεως. Έτσι, στην απόσταξη, ατμός και υγρή φάση έρχονται σε επαφή μέσα στην κλασματική στήλη και το πιο πτητικό συστατικό μεταφέρεται από την υγρή στην αέρια φάση, ενώ το λιγότερο πτητικό συστατικό μεταφέρεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτό είναι ένα παράδειγμα του μηχανισμού της ισομοριακής αντιδιαχύσεως.

Στην απορρόφηση αερίων, το προσροφούμενο αέριο διαχέεται στην επιφάνεια, διαλύεται στην υγρή φάση και περνά στον κύριο όγκο του υγρού. Σε αυτή την περίπτωση, ο αέριος φορέας δεν υφίσταται μεταφορά (δηλ. ακολουθείται ο μηχανισμός της μεταφοράς μέσα από στάσιμο αέριο). Και στα δύο παραπάνω παραδείγματα η μια φάση είναι υγρή και η άλλη αέρια. Αντίθετα, στην υγρή-υγρή εκχύλιση μια διαλυτή ουσία μεταφέρεται από ένα υγρό διαλύτη σε ένα άλλο κατά μήκος μιας οριακής επιφάνειας, ενώ στη διάλυση ενός κρυστάλλου η διαλυτή ουσία μεταφέρεται από ένα στερεό σε ένα υγρό σύστημα.

Η καθεμιά από τις διεργασίες αυτές χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά μάζας κατά μήκος μιας διαχωριστικής επιφάνειας (διεπιφάνειας). Επειδή η συγκέντρωση στην διεπιφάνεια είναι μηδενική, ο ρυθμός μεταφοράς σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας πρέπει να είναι ίδιος. Αυτό συνεπάγεται ότι η κλίση ή βαθμίδα της συγκέντρωσης στην κάθε φάση αυτόματα θα ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι ανάλογη με την αντίσταση στη μεταφορά. Αν δεν υπάρχει αντίσταση στη μεταφορά κατά μήκος της διεπιφάνειας, οι συγκεντρώσεις στην κάθε πλευρά θα σχετίζονται μεταξύ τους με τη σχέση της ισορροπίας φάσεων. Η ύπαρξη ή όχι αντίστασης στη μεταφορά μάζας στα όρια των φάσεων είναι ένα θέμα για το οποίο υπάρχουν αντικρουόμενες γνώμες. Φαίνεται πιθανό ότι η αντίσταση αυτή δεν είναι υψηλή, εκτός από την περίπτωση της κρυστάλλωσης.

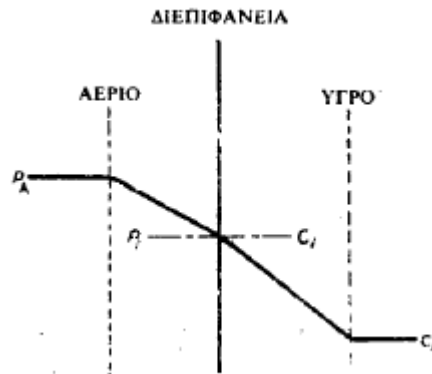
3.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Η μεταφορά ενός αερίου σε ένα υγρό μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται σε τρία στάδια:

- 1) διάχυση από την αέρια φάση στην υγρή επιφάνεια,
- 2) διάλυση στο υγρό, και
- 3) διάχυση από την επιφάνεια του υγρού στην κύρια μάζα αυτού.

Ο μηχανισμός φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Αν οι τιμές των P_i και C_i , δηλαδή της μερικής πίεσης και της συγκέντρωσης στη διαχωριστική επιφάνεια είναι γνωστές, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν εξισώσεις που περιγράφουν τη διάχυση ώστε να υπολογιστεί η ταχύτητα μεταφοράς μάζας. Στην πράξη, οι αποστάσεις που λαμβάνει χώρα η διάχυση κανονικά δεν είναι γνωστές, διότι εξαρτώνται από τα δυναμικά χαρακτηριστικά του αερίου και υγρού ρεύματος. Παρόλα αυτά, αν γίνει χρήση του ατομικού (ανεξάρτητου) συντελεστή μεταφοράς μάζας, καθώς και του ολικού συντελεστή – που ορίζονται στη συνέχεια – μπορούμε να βρούμε τις ταχύτητες μεταφοράς μάζας χωρίς τη γνώση του πάχους των οριακών στοιβάδων.

Οι ατομικοί επιφανειακοί συντελεστές μεταφοράς μάζας ορίζονται ως εξής



Σχήμα 3.1 Μεταφορά μάζας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης

$$k_G = \frac{N_A}{(P_A - P_i)} \quad (3.1)$$

$$k_L = \frac{N_A}{(C_i - C_A)} \quad (3.2)$$

όπου N_A η ταχύτητα μεταφοράς ($\text{mol} \times \text{m}^{-2} \times \text{sec}^{-1}$), k_G ο επιφανειακός συντελεστής της αέριας στοιβάδας, και k_L ο συντελεστής της υγρής ($\text{m} \times \text{sec}^{-1}$).

Οι ολικοί συντελεστές που κανονικά γράφονται με βάση την αέρια φάση ως K_G και ως K_L για την υγρή φάση, δίνονται από τις εξισώσεις

$$K_G = \frac{N_A}{(P_A - P_e)} \quad (3.3)$$

$$K_L = \frac{N_A}{(C_e - C_A)} \quad (3.4)$$

όπου P_e είναι η μερική πίεση σε ισορροπία με τη C_A και C_e η μοριακή συγκέντρωση σε ισορροπία με την P_A .

Αν το διάλυμα υπάκουει το νόμο απορρόφησης του Henry, $P = H \times C$ (όπου P και C η μοριακή πίεση και συγκέντρωση σε ισορροπία και H η σταθερά αναλογίας ($\text{Pa} \times \text{m}^3 \times \text{mol}^{-1}$), τότε:

$$P_A = H C_e \quad (3.5)$$

$$P_e = H C_A \quad (3.6)$$

$$P_i = H C_i \quad (3.7)$$

Άρα

$$\frac{1}{K_G} = \frac{P_A - P_e}{N_A} = \frac{P_A - P_i}{N_A} + \frac{H(C_i - C_A)}{N_A} \quad (3.8)$$

$$= \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (3.9)$$

Και

$$\frac{1}{K_L} = \frac{C_e - C_A}{N_A} = \frac{P_A - P_i}{HN_A} + \frac{C_i - C_A}{N_A} \quad (3.10)$$

$$= \frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L} \quad (3.11)$$

Τα αντίστροφα των συντελεστών μεταφοράς μάζας έχουν την έννοια της αντίστασης στη μεταφορά στην αντίστοιχη φάση, αέρια ή υγρή.

Έτσι για πολύ διαλυτά αέρια, πχ. αμμωνία σε νερό, όπου το H είναι πολύ μικρό,

$$K_G \approx k_G$$

Για αέρια πολύ χαμηλής διαλυτότητας, πχ. οξυγόνο στο νερό, το είναι Η μεγάλο και $K_L \approx k_L$

Από αυτές τις δύο καταστάσεις προήλθαν οι ορισμοί για την κυριαρχία ή τον έλεγχο της μεταφοράς μάζας από την αέρια ή την υγρή διεπιφανειακή στοιβάδα αντίστοιχα. Μια εφαρμογή της μεταφοράς μάζας δια της διεπιφάνειας παρουσιάζεται στη συνέχεια:

Θέλουμε έστω να δείξουμε γραφικά, χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις, πώς σχετίζονται οι κινούσες δυνάμεις για τη μεταφορά μάζας δια της διεπιφάνειας στις ακόλουθες περιπτώσεις

- α) όταν οι ατομικοί συντελεστές μεταφοράς k_L και k_G είναι γνωστοί,
- β) όταν τα P_A και C_A μετριοούνται πειραματικά,
- γ) όπως η περίπτωση (β) εφόσον η γραμμή ισορροπίας είναι ευθεία με μια μικρή τιμή κλίσης m
- δ) όπως και για τη (γ) αλλά αν η τιμή της κλίσης m είναι μεγάλη.

Περίπτωση (α). Οι εξισώσεις (3.1) και (3.2) μπορούν να ξαναγραφούν:

$$N_A = k_G (P_A - P_i) = -k_L (C_A - C_i)$$

Η για την αναλογία της κινούσας δύναμης:

$$\frac{(P_A - P_i)}{(C_A - C_i)} = -\frac{k_L}{k_G} \quad (3.12)$$

Η καμπύλη ισορροπίας έχει για εξίσωση τη $P_i = f(C_i)$ και το σύστημα παριστάνεται στο Σχήμα 3.2(α). Το σημείο Μ δείχνει την ισορροπία μεταξύ ενός σημείου P_i και C_i . Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση μια γραμμή με κλίση $(-k_L/k_G)$, που είναι γνωστή, και που περνά από το σημείο Μ προς το Ρ, περιγράφει τις συνθήκες σε ένα σημείο της πραγματικής λειτουργίας με τιμές P_A και C_A . Οι κινούσες δυνάμεις ΔP_A και ΔC_A μπορούν μετά να παραχθούν γραφικά, ώστε να είναι δυνατό να βρεθεί ο ρυθμός μεταφοράς μάζας N_A γι' αυτό το ειδικό σημείο του συστήματος.

Περίπτωση (β). Όπως και στην (α), οι εξισώσεις (3.1) μέχρι (3.4) μπορούν να συνδυαστούν για να πάρουμε

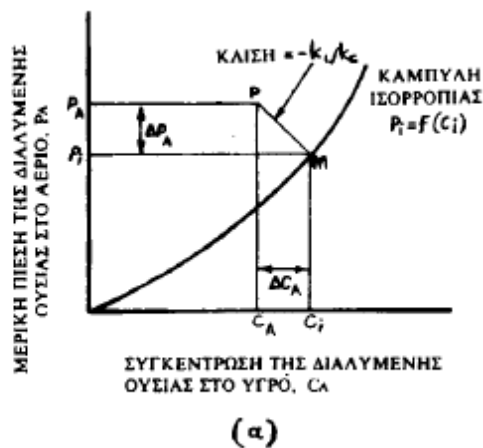
$$N_A = k_G (P_A - P_i) = K_G (P_A - P_e) = K_G \Delta P_{A0}$$

και

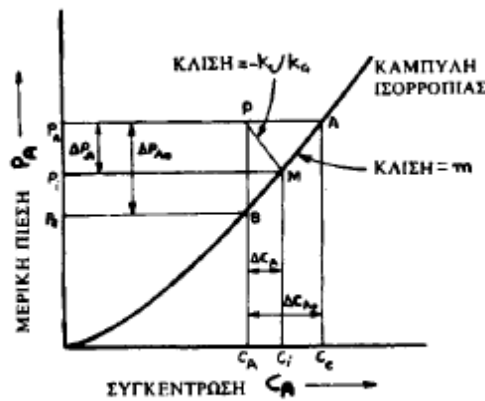
$$N_A = k_L(C_i - C_A) = K_L(C_e - C_A) = K_L \Delta C_{Ao}$$

όπου ΔP_{Ao} και ΔC_{Ao} αναφέρονται στις ολικές κινούσες δυνάμεις.

Με δειγματοληψία από την κύρια μάζα των δύο φάσεων και ανάλυση για το πραγματικό σύστημα προκύπτουν οι τιμές των P_A και C_A . Φυσικά είναι αδύνατο να πάρουμε παρόμοιες τιμές για τα P_i και C_i . Έτσι βρίσκεται το σημείο P στο Σχήμα 3.2(β). Οι ολικές κινούσες δυνάμεις, ΔP_{Ao} και ΔC_{Ao} , είναι η κάθετος και η οριζόντια απόσταση αντίστοιχα από το P προς την καμπύλη ισορροπίας στα A και B , όπως φαίνεται.



(α)



(β)

Σχήμα 3.2 Γραφική παράσταση των κινουσών δυνάμεων στο εξεταζόμενο πρόβλημα σχεδιασμού της διεργασίας

Αν οι συντελεστές k_L και k_G είναι γνωστοί, το σημείο M μπορεί να προσδιοριστεί. Αν υποθέσουμε ότι η καμπύλη ισορροπίας είναι ευθεία γραμμή στην

ειδική κλίμακα των συγκεντρώσεων που εξετάζουμε και μετά λάβουμε υπόψη τη γεωμετρία του σχήματος, μπορεί σχετικά εύκολα να αποδειχθεί ότι

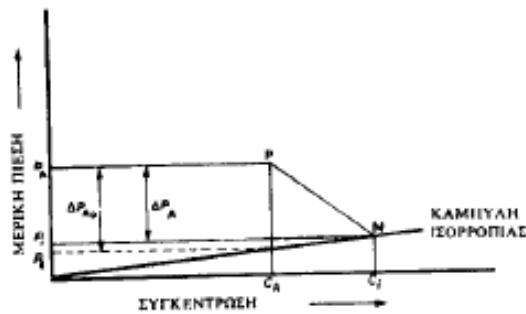
$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{m}{k_L} \quad \text{και} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{mk_G} + \frac{1}{k_L}$$

που είναι οι σχέσεις οι οποίες έχουν παραχθεί (με διαφορετικό τρόπο)νωρίτερα.

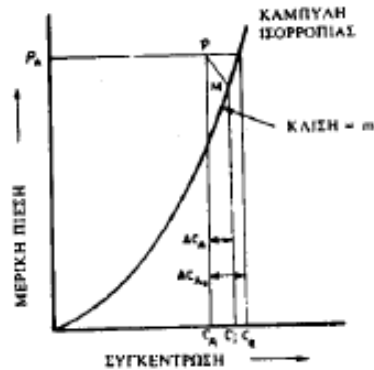
Περίπτωση (γ). Αν η κλίση m είναι μικρή, έχουμε την κατάσταση που έχει την κυριαρχία η αέρια λεπτή στοιβάδα και $1/K_G \approx 1/k_G$ (η ουσία Α είναι πολύ διαλυτή στο υγρό) ή

$$\Delta P_{A_0} \approx \Delta P_A$$

Από το Σχήμα 3.2(γ) φαίνεται ότι μια πολύ μεγάλη αλλαγή στο k_L αλλάζοντας την κλίση της γραμμής στο PM, θα έχει μικρή επίδραση στην τιμή του K_G . Σε αυτή την περίπτωση για να αυξήσουμε την τιμή του K_G θα πρέπει να μειώσουμε την αντίσταση της αέριας φάσης με τη μέγιστη ανάδευση του αερίου. Πράγμα που θα μπορούσε να γίνει, για παράδειγμα, αν διασπαρθεί το υγρό σαν σταγονίδια (δηλ. ψεκασμός).



(γ)



(δ)

Σχήμα 3.2 (συνέχεια)

Περίπτωση (δ). Το αντίθετο της προηγούμενης κατάστασης (γ), όταν η κλίση m είναι πολύ μεγάλη φαίνεται στο σχήμα 3.2(δ), όπου $1/K_L \approx 1/k_L$ και

$$\Delta C_{A_0} \approx \Delta C_A$$

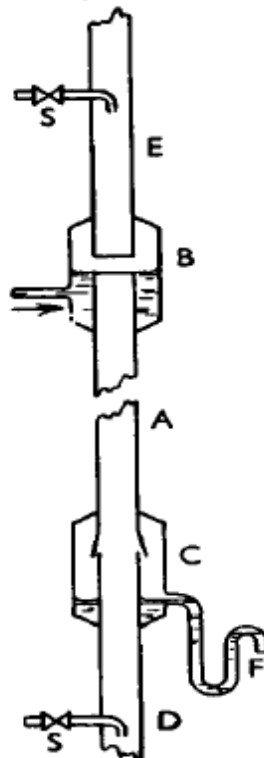
Μια αλλαγή στο k_G φέρνει σχετικά μικρή αλλαγή του K_L και γι' αυτό το λόγο λέμε ότι η κατάσταση ελέγχεται από την υγρή στοιβάδα.

Για τη μέτρηση των ανεξάρτητων (ατομικών) συντελεστών μεταφοράς μάζας συχνά χρησιμοποιούνται στήλες με διαβρεχόμενα τοιχώματα (Σχήμα 3.3). Από τους συντελεστές αυτούς στη συνέχεια μπορούν να υπολογισθούν και οι ολικοί συντελεστές οι οποίοι απαιτούνται για σκοπούς σχεδιασμού της εγκατάστασης

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση των Gilliland και Sherwood:

$$\frac{d}{x} = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44}$$

όπου Re ο αριθμός Reynolds ($= \rho u d / \mu$), Sc ο αριθμός Schmidt ($= \mu / \rho D$), x το αποτελεσματικό πάχος της στοιβάδας (mm) και d η διάμετρος της στήλης (mm).



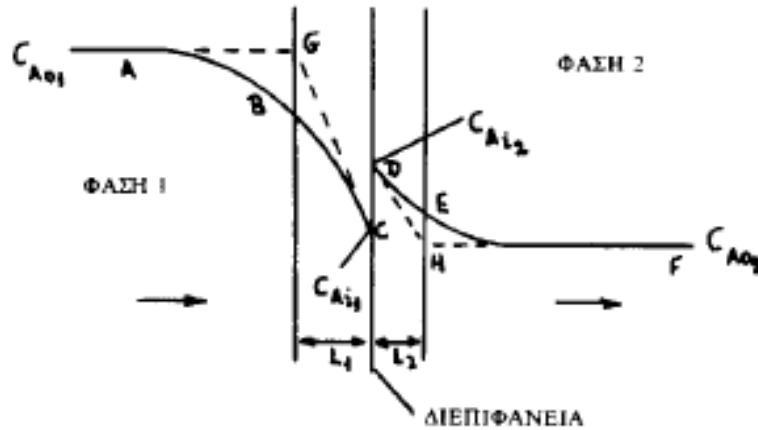
Σχήμα 3.3 Στήλη με διαβρεχόμενα τοιχώματα

3.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, ανάμεσα σε δύο φάσεις ρευστών εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες των δύο φάσεων, τη διαφορά συγκέντρωσης, το εμβαδό της διεπιφάνειας, και το βαθμό στροβιλισμού. Έτσι, οι συσκευές μεταφοράς μάζας σχεδιάζονται να δίνουν μια μεγάλη επιφάνεια επαφής ανάμεσα στις δύο φάσεις που ρέουν συνεχώς, συνήθως κατ' αντιστροφή. Σε μια διεργασία σταθερής κατάστασης, παρόλο που η σύσταση του κάθε συστατικού του ρευστού αλλάζει καθώς περνάει μέσα από τη συσκευή, οι συνθήκες σε κάθε σημείο δεν αλλάζουν με το χρόνο. Στις περισσότερες βιομηχανικές περιπτώσεις η μορφή της ροής είναι τόσο σύνθετη, που δεν είναι δυνατόν να δοθεί με μια μαθηματική έκφραση και το εμβαδό της διεπιφάνειας δεν είναι ακριβώς γνωστό.

Ένας αριθμός μηχανισμών έχουν προταθεί για να αναπαραστήσουν τις συνθήκες στην περιοχή της διαχωριστικής επιφάνειας. Μια από τις πρώτες, που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί, είναι η θεωρία των δύο λεπτών στοιβάδων (film), που προτάθηκε από τον Whitman. Αυτή, παρόλο που δεν παράγει αρκετά πιστά τις συνθήκες που επικρατούν στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές, δίνει εκφράσεις που μπορούν να εφαρμοσθούν σε υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ευρέως.

Σ' αυτή τη θεωρία, υποτίθεται ότι ο στροβιλισμός σβήνει κοντά στη διεπιφάνεια και στο καθένα από τα δύο ρευστά υπάρχει περιοχή στρωτής ροής. Έξω από την περιοχή στρωτής ροής οι δίνες συμπληρώνουν τη δράση που προκαλείται από την τυχαία κίνηση των μορίων και η αντίσταση στη μεταφορά γίνεται σταδιακά μικρότερη. Για ισομοριακή αντιδιάχυση η κλίση της συγκέντρωσης είναι επομένως γραμμική κοντά στη διεπιφάνεια και σταδιακά σε μεγαλύτερες αποστάσεις μειώνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4 από τις συνεχείς γραμμές ABC και DEF.



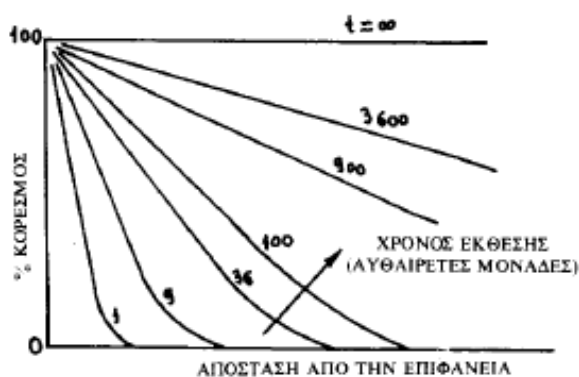
Σχήμα 3.4 Θεωρία των δύο λεπτών στοιβάδων

Η βάση της θεωρίας είναι η υπόθεση ότι οι ζώνες όπου έχουμε αντίσταση στη μεταφορά μάζας μπορούν να αντικατασταθούν από δύο υποθετικές στοιβάδες, από μια στην κάθε πλευρά της διεπιφάνειας, και στις στοιβάδες αυτές η μεταφορά γίνεται πλήρως με μοριακή διάχυση. Η κλίση της συγκέντρωσης είναι επομένως γραμμική σ' αυτές τις στοιβάδες και μηδέν έξω απ' αυτές. Οι διακεκομμένες γραμμές AGC και DHF δείχνουν την υποθετική κατανομή της συγκέντρωσης και το πάχος των δύο στοιβάδων είναι αντίστοιχα L_1 και L_2 . Υποθέτουμε ότι υπάρχει ισορροπία στη διεπιφάνεια και οι σχετικές θέσεις των σημείων C και D υπολογίζονται από τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στις δύο φάσεις. Η μεταφορά μάζας εξετάζεται εδώ σαν μια λειτουργία σταθερής κατάστασης.

Ο Higbie εισήγαγε τη θεωρία της διείσδυσης καθώς εξέταζε την ύπαρξη, ή μη, αντίστασης στη μεταφορά στη διεπιφάνεια, όταν ένα καθαρό αέριο (διοξείδιο του άνθρακα), απορροφάται σ' ένα ρευστό (νερό). Με βάση τους υπολογισμούς του, ο τρόπος που εμφανίζεται η κλίση της συγκέντρωσης σαν αποτέλεσμα της έκθεσης ενός υγρού, αρχικά καθαρού, στη δράση ενός διαλυτού αερίου φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Ο κορεσμός, επί τοις εκατό, του υγρού σχεδιάσθηκε έναντι της απόστασης από την επιφάνεια για ένα αριθμό χρόνων έκθεσης σε αυθαίρετες μονάδες. Η μορφή των προφίλ της συγκέντρωσης είναι τέτοια ώστε σε κάθε χρόνο το αποτελεσματικό βάθος του υγρού που περιέχει μια σημαντική συγκέντρωση διαλυτής ουσίας μπορεί να ορισθεί, γι' αυτό η θεωρία αναφέρεται σαν θεωρία της διείσδυσης.

Εδώ υποθέτουμε ότι οι στροβιλισμοί στο ρευστό φέρνουν ένα συστατικό του ρευστού στη διεπιφάνεια, όπου εκτίθεται για ένα καθορισμένο διάστημα χρόνου στη

δεύτερη φάση και μετά αναμιγνύεται πάλι με την κύρια μάζα του ρευστού. Έτσι, ρευστό που η αρχική του σύσταση αντιστοιχεί σ' αυτή της κύριας μάζας του ρευστού, μακριά από τη διεπιφάνεια, ξαφνικά εκτίθεται στη δεύτερη φάση. Υποτίθεται ότι αμέσως αποκαθίσταται ισορροπία στις επιφανειακές στοιβάδες και ότι συμβαίνει μια λειτουργία μοριακής διάχυσης μη σταθερής κατάστασης. Ακόμα, παραλείπεται η ύπαρξη κλίσης ταχύτητας στα δύο ρευστά και το ρευστό σ' όλα τα βάθη θεωρείται ότι κινείται με την ίδια ταχύτητα όπως στη διεπιφάνεια. Ο Danckwerts αργότερα πρότεινε μια βελτίωση στη θεωρία θεωρώντας ότι το συστατικό που έρχεται στην επιφάνεια μένει εκεί για μεταβλητές χρονικές περιόδους.



Σχήμα 3.5 Διείσδυση διαλυτού συστατικού σε διαλύτη

Μια τρίτη θεωρία, που περιέχει μερικές από τις αρχές των δύο παραπάνω, προτάθηκε από τους Toor και Marchello και είναι γνωστή σαν θεωρία της λεπτής στοιβάδας-διείσδυσης. Όλη η αντίσταση στη μεταφορά θεωρείται ότι βρίσκεται μέσα σε μια λεπτή στοιβάδα κοντά στη διεπιφάνεια, όπως και στη θεωρία των δύο λεπτών στοιβάδων, αλλά η μεταφορά μάζας θεωρείται σαν μια λειτουργία μη σταθερής κατάστασης. Υποτίθεται ότι καινούργια επιφάνεια σχηματίζεται κατά διαστήματα από το ρευστό, που φέρεται από την κύρια μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια, με τη δράση ρευμάτων δινών. Μετά συμβαίνει μεταφορά μάζας όπως στη θεωρία διείσδυσης, με την εξαίρεση ότι η αντίσταση είναι περιορισμένη στην καθορισμένη λεπτή στοιβάδα και ότι υλικό που διασχίζει τη στοιβάδα αμέσως αναμιγνύεται πλήρως με την κύρια μάζα του ρευστού.

Σημειώνεται ότι στη χημική τεχνολογία σε πολλές περιστάσεις μεταφοράς μάζας η λειτουργία είναι συνάρτηση του χρόνου, πράγμα που πρέπει να ληφθεί υπόψη

στις διάφορες εξισώσεις. Επίσης, συχνά σε εφαρμογές μεταφοράς μάζας η διαλυτή ουσία αντιδρά με το μέσο, όπως για παράδειγμα στην απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε αλκαλικό διάλυμα. Η ταχύτητα μεταφοράς μάζας θα μειωθεί τότε στη διεύθυνση της διάχυσης ως αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης.

3.4 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΤΑ ΑΝΤΙΡΡΟΗ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

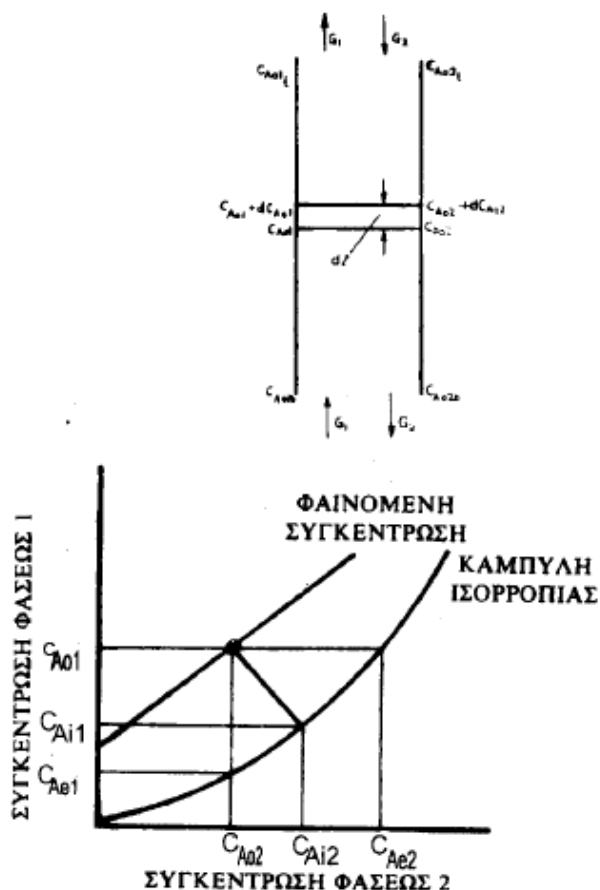
Οι διεργασίες μεταφοράς μάζας που περιλαμβάνουν δύο ρεύματα ρευστών γίνονται συχνά σε συνεχή λειτουργία με τη χρήση διεργασίας που περιλαμβάνει πύργο στον οποίο τα ρεύματα εισέρχονται είτε κατά αντιρροή είτε με ομορροή. Η πρώτη είναι η πιο συνηθισμένη, αλλά η ομορροή σε ειδικές περιπτώσεις είναι δυνατό να παρουσιάσει πλεονεκτήματα. Τρία συνήθη παραδείγματα διεργασιών μεταφοράς μάζας με αντιρροή είναι τα εξής:

- 1) Σε μια αποστακτική στήλη με πληρωτικό υλικό. Εδώ ένα ρεύμα ατμού ανέρχεται έναντι μιας ροής προς τα κάτω, της υγρής επαναρροής, και σε συνθήκες σταθερής κατάστασης επιτυγχάνεται μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας στη διεργασία. Το πιο πτητικό συστατικό μεταφέρεται, με τη δράση της διαφοράς συγκέντρωσης, από το υγρό στη διαχωριστική επιφάνεια όπου εξατμίζεται και μετά διαχέεται στο αέριο ρεύμα. Το λιγότερο πτητικό συστατικό μεταφέρεται κατά την αντίθετη κατεύθυνση και αν οι μοριακές λανθάνουσες θερμότητες των συστατικών είναι οι ίδιες, τότε λαμβάνει χώρα ισομοριακή αντιδιάχυση.
- 2) Σε μια απορροφητική στήλη με πληρωτικό υλικό. Το σχήμα ροής είναι το ίδιο με το παραπάνω, αλλά το αέριο ρεύμα αντικαθίσταται από ένα αέριο φορέα μαζί με ένα διαλυτό αέριο. Η διαλυτή ουσία διαχέεται μέσα από την αέρια φάση προς την επιφάνεια του υγρού, όπου διαλύεται και ύστερα μεταφέρεται στη μάζα του υγρού. Σε αυτή την περίπτωση, δεν υπάρχει μεταφορά μάζας κατά την αντίθετη κατεύθυνση και ο ρυθμός μεταφοράς συμπληρώνεται με τη φαινόμενη ροή.
- 3) Σε μια στήλη υγρής-υγρής εκχύλισης. Εδώ η διεργασία είναι όμοια με αυτή της απορρόφησης, με τη διαφορά ότι και τα δύο ρεύματα είναι υγρά και το ελαφρότερο ανέρχεται μέσα από το βαρύτερο.

Οι σχέσεις της μεταφοράς μάζας για την απόσταξη, την απορρόφηση αερίων και την εκχύλιση διαφέρουν σημαντικά. Έτσι, στην απόσταξη συχνά συμβαίνει ισομοριακή

αντιδιάχυση και η μοριακή ταχύτητα ροής των δύο φάσεων παραμένει κατά προσέγγιση σταθερή σε όλο το ύψος της στήλης. Από την άλλη πλευρά, στην απορρόφηση η λειτουργία μεταφοράς μάζας αυξάνεται ως αποτέλεσμα της φαινόμενης ροής και όταν το διαλυτό αέριο βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις η μοριακή ταχύτητα ροής στην κορυφή του πύργου απορρόφησης θα είναι μικρότερη από αυτή στον πυθμένα. Για χαμηλές όμως συγκεντρώσεις του διαλυτού αερίου, οι συνθήκες στην απόσταξη και στην απορρόφηση είναι ίδιες. Στη συνέχεια θα εξετασθεί η μεταφορά μάζας σε μια στήλη.

Οι συνθήκες που επικρατούν στη στήλη (πύργο απορρόφησης) σε μια διεργασία κατ' αντιρροή, κατά τη διάρκεια μιας λειτουργίας σταθερής κατάστασης, περιγράφονται στο Σχήμα 3.6. Οι μοριακές ταχύτητες ροής (kmol/s) είναι G_1 και G_2 , και θεωρούνται σταθερές σε ολόκληρη τη στήλη ενώ C είναι η συγκέντρωση κάθε μιας φάσης. Οι δείκτες 1 και 2 χρησιμοποιούνται για να δηλώσουν τις δύο φάσεις και οι t και b αντίστοιχα δηλώνουν την κορυφή και τον πυθμένα της στήλης. Ο δείκτης e δείχνει την συγκέντρωση σε ισορροπία με τη μάζα της άλλης φάσης, ο δείκτης i την συγκέντρωση στη διεπιφάνεια και τέλος ο δείκτης o την συγκέντρωση στον κύριο όγκο μιας φάσης.



Σχήμα 3.6 Μεταφορά μάζας κατ' αντιστροφή σε μια στήλη

Το ύψος της στήλης είναι Z , η ολική επιφάνεια διατομής είναι S και a είναι το διεπιφανειακό εμβαδό ανάμεσα στις δύο φάσεις ανά μονάδα όγκου της στήλης. Τότε ο ρυθμός μεταφοράς του διαχεόμενου συστατικού σε ένα ύψος dZ της στήλης βρίσκεται ότι είναι:

$$= G_1 \frac{1}{C_T} dC_{A01} = k_1 (C_{Ai1} - C_{A01}) S a dZ \quad (3.15)$$

Άρα

$$\frac{(dC_{A01} / dZ)}{(C_{Ai1} - C_{A01})} = \frac{k_1 a S C_T}{G_1} = k_1' a \frac{C_T}{G_1} \quad (3.16)$$

όπου G_1 είναι η μοριακή ταχύτητα ροής στη μονάδα διατομής της στήλης. Κανονικά η διεπιφάνεια δεν μπορεί να βρεθεί ακριβώς, ανεξάρτητα από τον επιφανειακό συντελεστή μεταφοράς και συνήθως δίνονται τιμές για το γινόμενο $k_1 a$ για κάθε

σύστημα. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης 3.16 είναι η ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης με το ύψος ανά μονάδα της κινούσας δύναμης. Επομένως είναι ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας της στήλης. Έτσι θα πάρουμε μια μεγάλη τιμή του $(k_1\alpha C_T)/G_1$ σε μια στήλη μεγάλης αποτελεσματικότητας.

Το αντίστροφο αυτής της ποσότητας είναι το $G_1/(k_1\alpha C_T)$ που έχει διαστάσεις μήκους και είναι γνωστό ως ύψος της μονάδας μεταφοράς, H_1 (HTU). Με ολοκλήρωση της εξίσωσης 3.16 παίρνουμε:

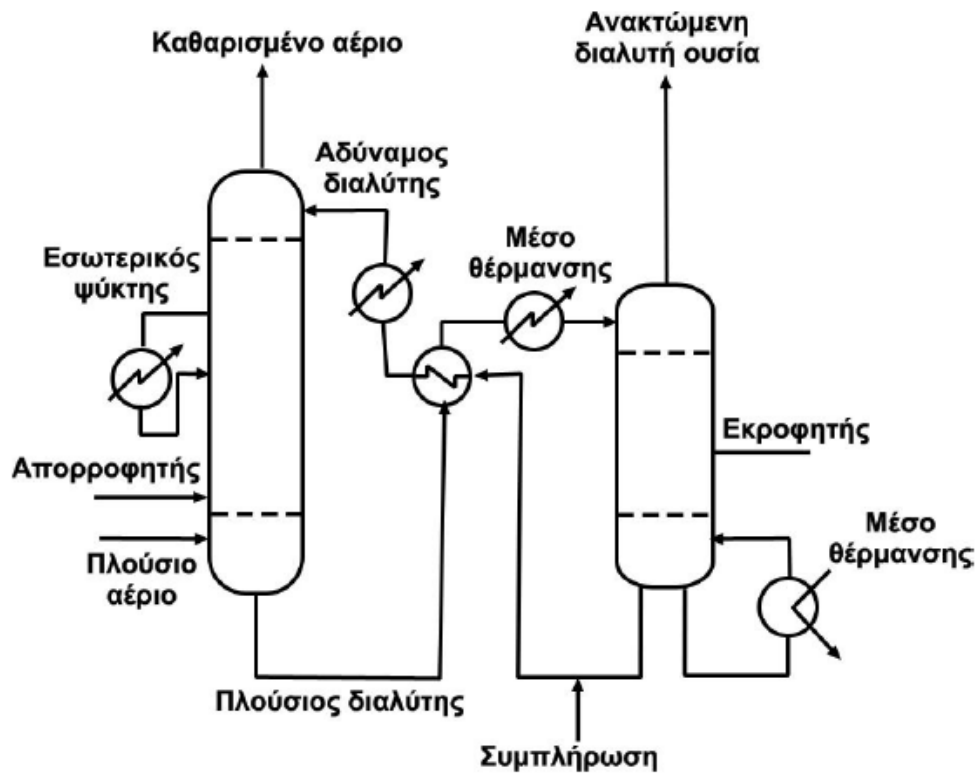
$$\int_{C_{A_{01b}}}^{C_{A_{01t}}} \frac{dC_{A_{01}}}{C_{A_{01}} - C_{A_{01}}} = \frac{k_1\alpha C_T}{G_1} Z = \frac{Z}{G_1/(k_1\alpha C_T)} \quad (3.17)$$

Ο δεξιάς όρος της εξίσωσης αυτής είναι το ύψος της στήλης διαιρεμένο με το HTU (ύψος της μονάδας μεταφοράς) και είναι γνωστό ως αριθμός μονάδων μεταφοράς, NTU και λαμβάνεται με υπολογισμό του ολοκληρώματος. Άρα

$$NTU_1 = \frac{Z}{H_1} \quad (3.18)$$

Η εξίσωση 3.15 μπορούσε να είχε γραφεί για τον επιφανειακό συντελεστή της δεύτερης φάσης, ή για ένα από τους ολικούς συντελεστές μεταφοράς μάζας. Είναι δυνατό λοιπόν να ορισθούν μονάδες μεταφοράς βασισμένες ανάλογα σε ένα επιφανειακό είτε και ολικό συντελεστή. Αν η φάση είναι αέρια, όπως στην απορρόφηση, είναι προτιμότερο να εκφρασθούν οι συγκεντρώσεις ως μερικές πιέσεις.

Το πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης του όρου της μονάδας μεταφοράς κατά προτίμηση, αντί για το συντελεστή μεταφοράς, είναι ότι ο HTU μένει σχεδόν σταθερός κι όταν οι συνθήκες ροής αλλάζουν. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε προβλήματα απορρόφησης αερίων, όπου η συγκέντρωση του διαλυτού αερίου είναι υψηλή και το σχήμα ροής αλλάζει στη στήλη λόγω της αλλαγής στην ολική ταχύτητα ροής σε διαφορετικά τμήματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο συντελεστής ροής είναι ανάλογος της παροχής, υψωμένης σε δύναμη μικρότερη από τη μονάδα. Επομένως το ύψος της μονάδας μεταφοράς είναι ουσιαστικά σταθερό.



Σχήμα 3.7 Μια τυπική διεργασία απορρόφησης – εκρόφησης

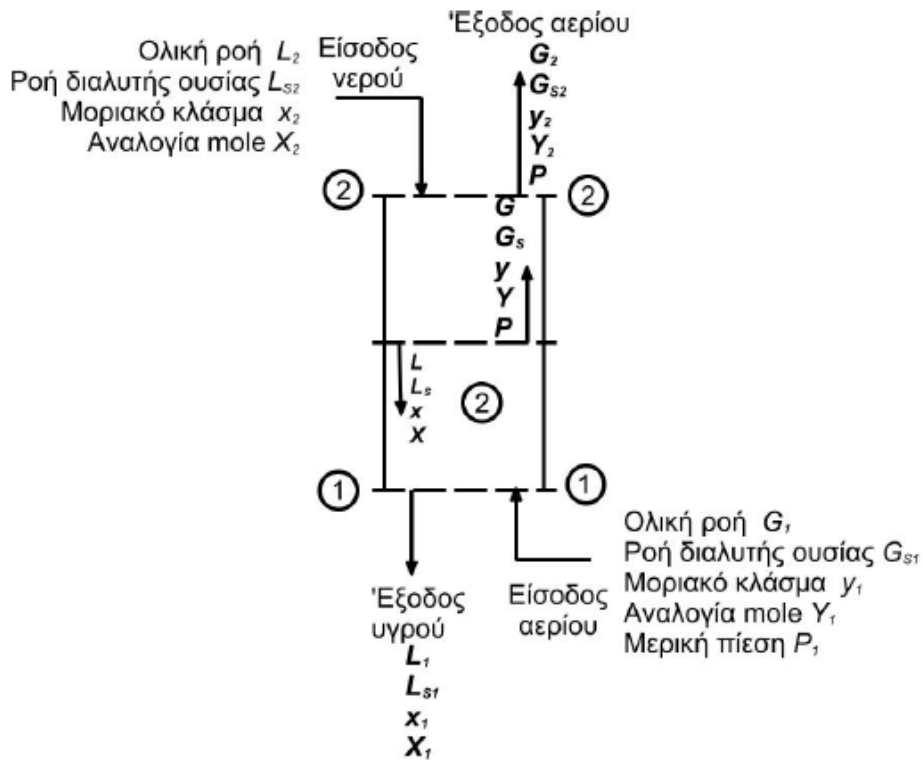
3.5 ΟΙ ΠΥΡΓΟΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Πύργοι, που φέρουν εσωτερικά πληρωτικό υλικό συνήθως χρησιμοποιούνται για συστήματα απορρόφησης και αποδέσμευσης (ή εκρόφησης), όπως και απόσταξης. Ένα τέτοιο τυπικό σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7, όπου ένας μη κορεσμένος (lean) πτωχός ή αδύναμος διαλύτης εισέρχεται από την κορυφή του πύργου απορρόφησης κι ένα αέριο ρεύμα εμπλουτισμένο στο προς κατακράτηση αέριο συστατικό εισέρχεται από τον πυθμένα. Τα ρεύματα ρέουν κατά αντιρροή και το αέριο ρεύμα απαλλαγμένο από το προς κατακράτηση συστατικό εξέρχεται από την κορυφή του πύργου ενώ ο κορεσμένος διαλύτης (rich) απομακρύνεται από τον πυθμένα και οδηγείται σε ένα δεύτερο πύργο σε σειρά για αναγέννηση ή εκρόφηση. Ο αναγεννημένος διαλύτης ανακτάται από τον πυθμένα ενώ το αποδεσμευμένο αέριο συστατικό λαμβάνεται από την κορυφή ως προϊόν.

Ο τρόπος που καταστρώνονται τα ισοζύγια μάζας φαίνεται στο σχηματικό διάγραμμα του πύργου απορρόφησης όπου στο εσωτερικό του μπορεί να φέρει είτε πληρωτικό υλικό (βλ. φωτογραφία), είτε δίσκους (πύργος εκρόφησης), ή είναι δυνατό να είναι και πύργος ψεκασμού, όπως δείχνει το Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.8 Πληρωτικά υλικά: (α) Δακτύλιοι Pall από πλαστικό (β) Κεραμικά σάγματα Berl



Σχήμα 3.9 Σχηματική αναπαράσταση πύργου απορρόφησης

Γενικά, αποδεικνύεται ότι ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$Y = y/(1 - y) = P/(P_T - P) \quad \text{ή} \quad y = Y/(1 + Y) \quad (3.19)$$

όπου P_T (kN/m²) η ολική πίεση, τα y, Y αναφέρονται στο αέριο ρεύμα και τα x, X στο υγρό.

Με κεφαλαία είναι η αναλογία των γραμμομορίων και με πεζά είναι τα μοριακά κλάσματα (Σχήμα 3.9).

$$X = x/(1-x) \quad (3.20)$$

και

$$G_s = G(1-y) = G/(1+Y) \quad (3.21)$$

$$L_s = L(1-x) = L/(1+X) \quad (3.22)$$

Τα L και G (kmol/s m^2) είναι μοριακές παροχές και ο δείκτης s συμβολίζει τη διαλυτή ουσία. Ένα ισοζύγιο μάζας στο κάτω μέρος της στήλης (συμβολίζεται ως 1) είναι δυνατό να εκφραστεί είτε με τον όρο της αναλογίας των γραμμομορίων είτε με τα μοριακά κλάσματα, ως:

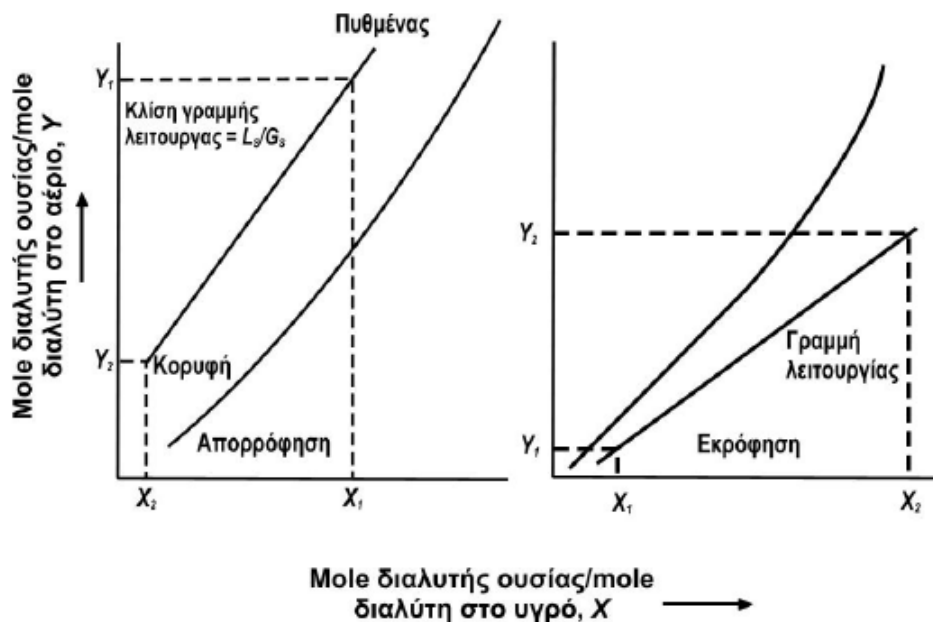
$$G_s(Y_1 - Y) = L_s(X_1 - X) \quad (3.23)$$

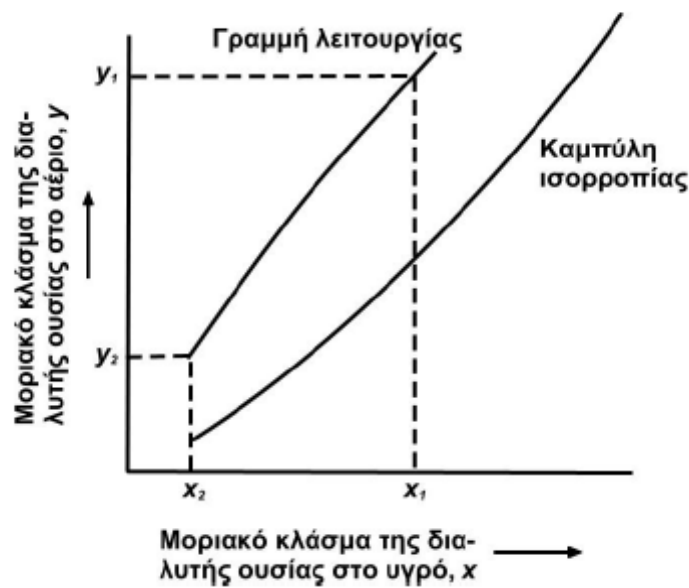
ή

$$G(y_1 - y) = L(x_1 - x) \quad (3.24)$$

είτε με τη μορφή των ροών και μοριακών κλασμάτων της διαλυτής ουσίας:

$$G_s \left(\frac{y_1}{1-y_1} - \frac{y}{1-y} \right) = G_s \left(\frac{P_1}{P_T - P_1} - \frac{P}{P_T - P} \right) = L_s \left(\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x}{1-x} \right) \quad (3.25)$$





Σχήμα 3.10 Τυπικές γραμμές λειτουργίας

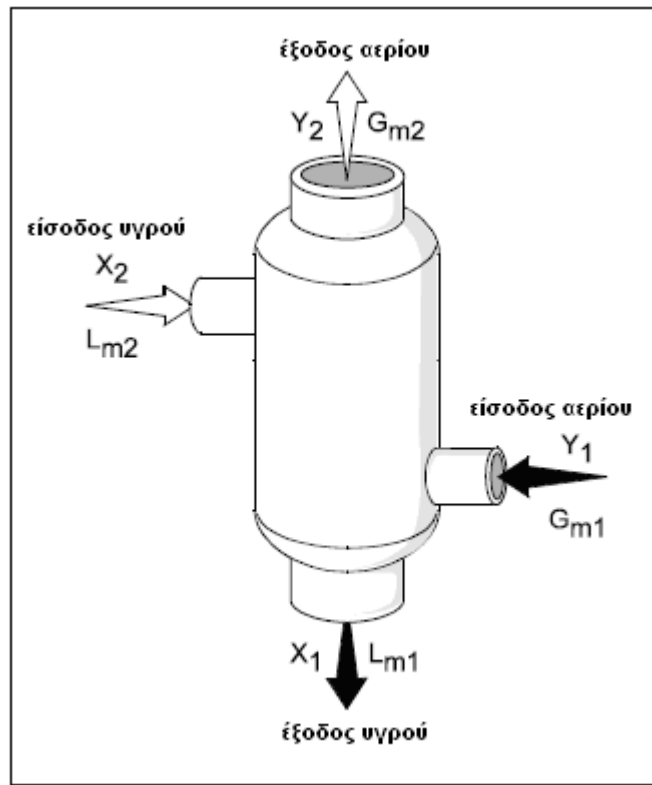
Οι τελευταίες τρεις εξισώσεις παριστάνουν τις εξισώσεις των γραμμών λειτουργίας και συσχετίζουν τις συγκεντρώσεις υγρού και αερίου σε οποιοδήποτε σημείο του πύργου. Σε διεργασίες απορρόφησης η γραμμή λειτουργίας είναι πάνω από την καμπύλη ισορροπίας, ενώ στις διεργασίες εκρόφησης βρίσκεται από κάτω. Είναι βολικό να σχεδιάζεται η γραμμή λειτουργίας χρησιμοποιώντας τα κλάσματα mole της διαλυτής ουσίας και του διαλύτη, γιατί έτσι είναι πάντα ευθεία γραμμή. Όταν χρησιμοποιούμε μοριακά κλάσματα, η γραμμή είναι καμπύλη, αν και σε αραιές συγκεντρώσεις όπου έχουμε $x \approx X$ και $y \approx Y$ η γραμμή ισορροπίας είναι ουσιαστικά ευθεία γραμμή (Σχήμα 3.10).

3.6 Σχεδιασμός του πύργου

3.6.1 Κατάστρωση ισοζυγίων μάζας

Για τον σχεδιασμό ή την επανεξέταση ενός συστήματος απορρόφησης, το πρώτο πράγμα που πρέπει να προσδιοριστεί είναι η ροή και σύσταση των ρευστών που εισέρχονται στο σύστημα. Με βάση την αρχή διατήρησης της μάζας, κάθε συστατικό που εισέρχεται σε μια διεργασία είτε συσσωρεύεται είτε εξέρχεται από αυτή. Τα ισοζύγια μάζας βοηθούν στον καθορισμό της απαραίτητης ροής και σύστασης των διαφόρων υγρών και αερίων ρευμάτων που εισέρχονται στην διεργασία. Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται το ισοζύγιο μάζας ενός από τα συστατικά που εισέρχονται σε πύργο

απορρόφησης κατ' αντιστροφή. Το συστατικό αυτό στην συγκεκριμένη περίπτωση θεωρούμε ότι είναι το αέριο που πρέπει να απομακρυνθεί (CO_2).



Σχήμα 3.11 Ισοζύγιο μάζας για πύργο απορρόφησης κατ' αντιστροφή.

Η ακολούθως περιγραφόμενη διαδικασία έχει ως στόχο να κατασρωθεί το ισοζύγιο μάζας για το προς δέσμευση συστατικό του αερίου ρεύματος και με βάση αυτό, να καθοριστεί η απαιτούμενη ροή του διαλύτη δέσμευσης. Η διαδικασία ακολουθείται για είσοδο του αερίου και υγρού ρεύματος κατ' αντιστροφή σε πύργο απορρόφησης. Οι εξισώσεις που θα περιγραφούν δεν διαφέρουν πολύ από αυτές που θα προέκυπταν για διεργασία κατ' ομορροή ενώ η ανάλυση γίνεται περίπλοκη σε διεργασίες όπου τα δύο ρεύματα εισάγονται σε κάθετες διευθύνσεις, γιατί στην περίπτωση αυτή οι εξισώσεις περιλαμβάνουν μια βαθμωτή διαμόρφωση συγκέντρωσης που αλλάζει προς δύο διευθύνσεις.

X = μοριακό κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα στον καθαρό διαλύτη

Y = μοριακό κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα στο αδρανές αέριο (N_2)

L_m = μοριακή ταχύτητα ροής του καθαρού διαλύτη, g-mol/h (lb-mole/hr)

G_m = μοριακή ταχύτητα ροής του αδρανούς αερίου, g-mol/h (lb-mole/hr)

Η κατάστρωση του ισοζυγίου μάζας γίνεται με βάση καθαρά ρεύματα απαλλαγμένα από το προς απομάκρυνση συστατικό (X,Y). Με τον τρόπο αυτό οι υπολογισμοί των ισοζυγίων μάζας γίνονται ευκολότεροι αφού δεν χρειάζεται να λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή μάζας του αερίου και υγρού ρεύματος λόγω της μεταφοράς του προς απομάκρυνση συστατικού από το ένα ρεύμα στο άλλο. Το μοριακό κλάσμα του προς απομάκρυνση συστατικού ως προς τα καθαρά ρεύματα δίνεται από τις ακόλουθες εξισώσεις (3.26,3.27)

$$Y = \frac{y}{1-y} \quad (3.26)$$

$$X = \frac{x}{1-x} \quad (3.27)$$

Σε συστήματα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης, το ποσοστό του ρύπου που μεταφέρεται από την αέρια στην υγρή φάση y και x , είναι συνήθως πολύ μικρό σε σχέση με τη ροή του υγρού ή του αερίου. Γι αυτό το λόγο στις τις εξισώσεις 3,26 και 3,27 ισχύει $Y \approx y$ και $X \approx x$. Σε όλες τις περιπτώσεις από εδώ και πέρα τα X και Y θα θεωρούνται ίσα με τα x και y . Αν το y γίνει μεγαλύτερο από 1%, αυτή η θεώρηση είναι άκυρη και μπορεί να επιφέρει λάθη στους υπολογισμούς.

Με εφαρμογή του συνολικού ισοζυγίου μάζας στον πύργο απορρόφησης της Εικόνας 3.12 προκύπτει η εξίσωση 3.28

$$\text{lb-mole in} = \text{lb-mole out} \quad (3.28)$$

$$G_m(\text{in}) + L_m(\text{in}) = G_m(\text{out}) + L_m(\text{out})$$

Για περισσότερη ευκολία, η κορυφή του πύργου απορρόφησης επισημαίνεται με το δείκτη δύο (2) και ο πυθμένας με το δείκτη ένα (1). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η εξίσωση 3.28 να μετατρέπεται στην εξίσωση 3.29.

$$G_{m1} + L_{m2} = G_{m2} + L_{m1} \quad (3.29)$$

Με τον ίδιο τρόπο, καταστρώνεται το ισοζύγιο μάζας για το προς απομάκρυνση συστατικό όπως φαίνεται εξίσωση 3.30.

$$G_{m1} Y_1 + L_{m2} X_2 = G_{m2} Y_2 + L_{m1} X_1 \quad (3.30)$$

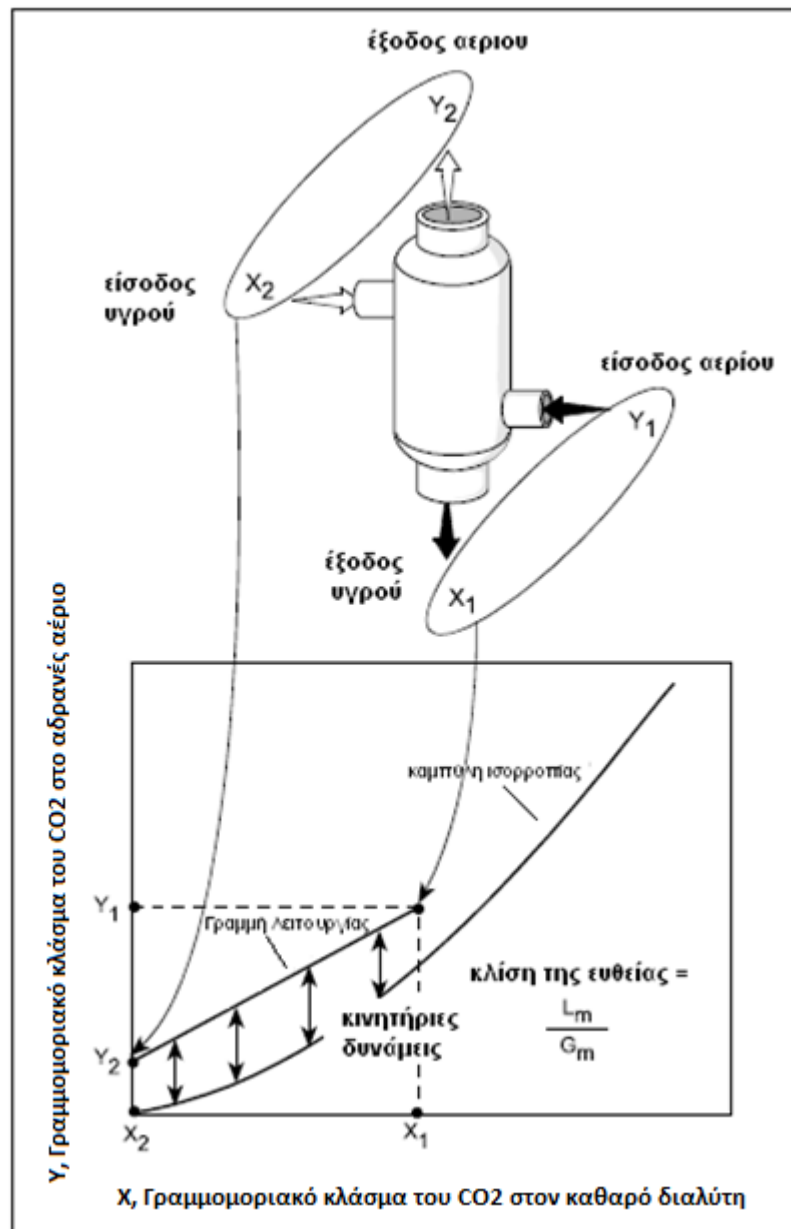
Η εξίσωση 3.30 μπορεί να απλοποιηθεί αν υποθέσουμε ότι το υγρό και το αέριο που ρέουν μέσα από τον πύργο απορρόφησης, έχουν σταθερή συνολική μάζα (οπότε $G_{m1} = G_{m2}$ και $L_{m1} = L_{m2}$). Αυτό γίνεται δεκτό για τα περισσότερα συστήματα ελέγχου ατμοσφαιρικής ρύπανσης επειδή η μαζική παροχή των ρύπων είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη συνολική μαζική παροχή του υγρού και του αερίου. Η μεταφορά μιας τόσο μικρής ποσότητας είναι μηδαμινή στο συνολικό ισοζύγιο μάζας. Έτσι η εξίσωση 3.30 μετατρέπεται στην εξίσωση 3.31.

$$G_m(Y_1 - Y_2) = L_m(X_1 - X_2) \quad (3.31)$$

Μετά από κατάλληλη διεύθυνση των όρων της η εξίσωση 3.31 μετατρέπεται στην εξίσωση 3.32.

$$Y_1 - Y_2 = \frac{L_m}{G_m}(X_1 - X_2) \quad (3.32)$$

Η εξίσωση 3.32 είναι εξίσωση πρώτου βαθμού. Αν γίνει γραφική παράσταση αυτής θα είναι μία ευθεία γραμμή, η οποία θα αναφέρεται στο εξής ως γραμμή λειτουργίας. Αυτή η γραμμή δίνει τις συνθήκες λειτουργίας μέσα στον πύργο απορρόφησης: τι εισέρχεται και τι εξέρχεται. Ένα τυπικό διάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 3.12. Η κλίση της ευθείας είναι η ροή μάζας του υγρού διαιρούμενη με την ροή μάζας του αερίου, το οποίο είναι η αναλογία υγρού αερίου, ή L_m/G_m . Η αναλογία υγρού αερίου χρησιμοποιείται εκτενώς όταν περιγράφονται ή συγκρίνονται συστήματα απορρόφησης.



Σχήμα 3.12 Τυπικό διάγραμμα γραμμής λειτουργίας

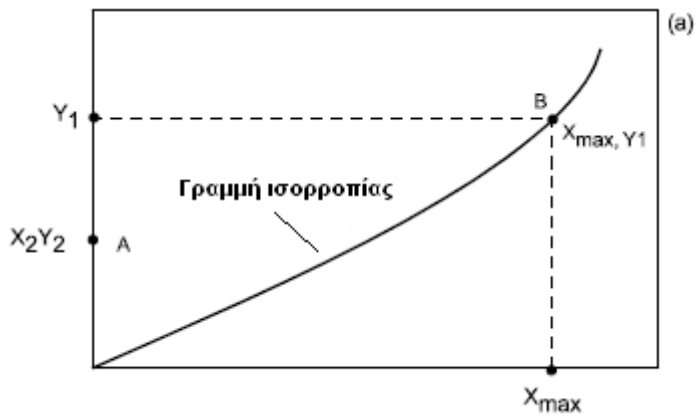
3.6.2 Προσδιορισμός της απαραίτητης ροής διαλύτη

Κατά τον σχεδιασμό των περισσοτέρων πύργων απορρόφησης, η συνολική παροχή του αερίου ρεύματος προς επεξεργασία (G_m) και η συγκέντρωση του προς απομάκρυνση ρύπου (Y_1) καθορίζονται από την ίδια την διεργασία. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια καθορίζουν την συγκέντρωση του ρύπου στην έξοδο του πύργου (Y_2). Η συγκέντρωση του προς απομάκρυνση ρύπου (X_2) στον διαλύτη που καταιονίζεται από την κορυφή του πύργου είναι γνωστή ή μπορεί να θεωρηθεί μηδενική αν ο διαλύτης δεν αναγεννάτε αλλά χρησιμοποιείται συνεχώς φρέσκια τροφοδοσία..

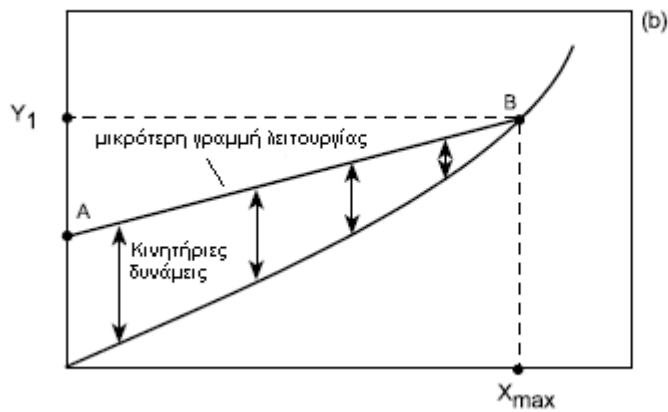
Ανατρέχοντας στην καμπύλη ισορροπίας του ρύπου μεταξύ υγρής και αέριας φάσης είναι δυνατόν να υπολογιστεί η ελάχιστη ροή διαλύτη που είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του ρύπου (Y_2) στο αέριο ρεύμα που εξέρχεται από την κορυφή του πύργου απορρόφησης..

Το σημείο A (X_2, Y_2) δείχνει τη συγκέντρωση του ρύπου στο υγρό ρεύμα που εισέρχεται και στο αέριο ρεύμα που εξέρχεται από την κορυφή του πύργου. Όταν η ροή του διαλύτη είναι πολύ μικρή, η συγκέντρωση του ρύπου στο αέριο ρεύμα που εισέρχεται στη βάση του πύργου είναι σε ισορροπία με την συγκέντρωση του ρύπου στον διαλύτη (X_{max}). Στην περίπτωση αυτή ο διαλύτης που εξέρχεται από τον πυθμένα του πύργου είναι κορεσμένος στον αέριο ρύπο και δεν μπορεί να απορροφήσει άλλη ποσότητα εκτός αν αναγεννηθεί ή αναμιχθεί με φρέσκο διαλύτη. Η κατάσταση αυτή παριστάνεται με το σημείο B πάνω στην καμπύλη απορρόφησης. Στο Σχήμα 3.13(b), η κλίση της ευθείας η οποία βρίσκεται μεταξύ των σημείων A και B δείχνει τις συνθήκες λειτουργίας για την ελάχιστη απαιτούμενη ροή διαλύτη. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι στο σημείο B η κινούσα δύναμη μηδενίζεται. Η κλίση της ευθείας AB είναι $(L_m/G_m)_{min}$ και μπορεί να προσδιοριστεί είτε γραφικά είτε από την εξίσωση ευθείας γραμμής. Γνωρίζοντας την κλίση της ελάχιστης γραμμής λειτουργίας, μπορεί πολύ εύκολα να καθοριστεί η μικρότερη ροή υγρού αντικαθιστώντας την στην γνωστή ροή του αερίου.

Ο καθορισμός της μικρότερης ροής υγρού, $(L_m/G_m)_{min}$, είναι πολύ σημαντικός επειδή η λειτουργία του πύργου απορρόφησης εξαρτάται ως ένα σημείο από αυτό. Γενικότερα, η ροή του διαλύτη κατά την πραγματική λειτουργία μπορεί να είναι έως και 1.5 φορές μεγαλύτερη από την ελάχιστη απαιτούμενη. Η γραμμή AC στο Σχήμα 3.13(c) είναι σχεδιασμένη για κλίση 1.5 φορές μεγαλύτερη από τη μικρότερη αναλογία L_m/G_m . Η γραμμή AC αναφέρεται ως η πραγματική γραμμή λειτουργίας γιατί περιγράφει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του πύργου απορρόφησης.

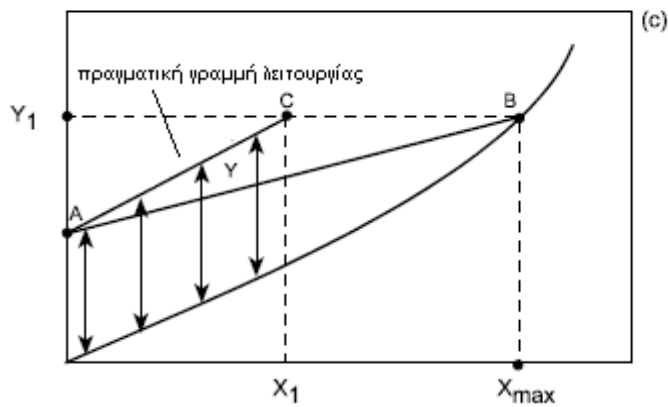


Y, μοριακό κλάσμα για το διάλυμα στην αέρια φάση



Κλίση της μικρότερης γραμμής λειτουργίας =

$$\frac{L_m}{G_m} \text{ (minimum)}$$



Κλίση πραγματικής γραμμής λειτουργίας

$$\frac{L_m}{G_m} \text{ (actual)}$$

X, μοριακό κλάσμα του διαλύματος στην υγρή φάση

Σχήμα 3.13 Γραφικός προσδιορισμός του ρυθμού ροής του υγρού

3.6.3 Καθορισμός διαστάσεων πύργου απορρόφησης

3.6.3.1 Διάμετρος πύργου απορρόφησης

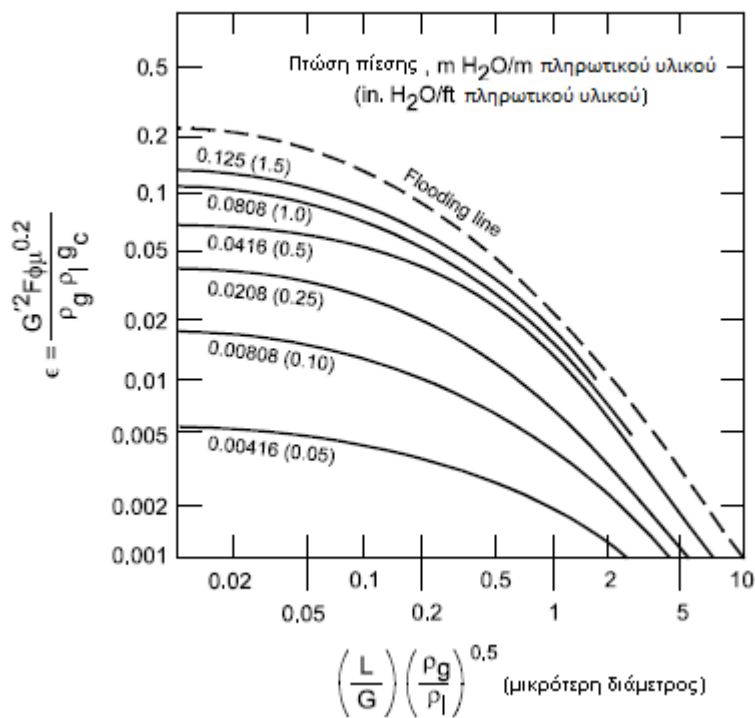
Η κύρια παράμετρος που καθορίζει το μέγεθος της κολώνας του πύργου απορρόφησης είναι η ταχύτητα του αερίου για την οποία δεν παρασύρονται τα σταγονίδια του υγρού από το αέριο ρεύμα. Μειώνοντας την διάμετρο του πύργου απορρόφησης, η ταχύτητα του αερίου (m/s or ft/sec) αυξάνεται συνεχώς. Αν η ταχύτητα του αερίου αυξηθεί σημαντικά, υπάρχει ο κίνδυνος να φτάσουμε σε σημείο όπου ο διαλύτης που καταιονίζεται από την κορυφή του πύργου συγκρατείται στα διάκενα του πληρωτικού υλικού. Αυτή η αναλογία υγρού – αερίου ονομάζεται σημείο φόρτωσης. Στο σημείο αυτό, η πτώση πίεσης καθ' ύψος του πύργου αυξάνεται σημαντικά και ο βαθμός αναμιξιμότητας μεταξύ των δύο φάσεων μειώνεται. Μια περεταίρω αύξηση της ταχύτητας του αερίου μπορεί να προκαλέσει την πλήρη κάλυψη των κενών από το διαλύτη. Η υγρή φάση σχηματίζει ένα στρώμα πάνω από το πληρωτικό υλικό και ο καταιονισμός του διαλύτη διακόπτεται. Η πτώση πίεσης αυξάνεται περεταίρω και η αναμιξιμότητα μεταξύ υγρού και αερίου είναι η μικρότερη δυνατή. Αυτή η κατάσταση αναφέρεται ως πλημμύρα (flooding) και η ταχύτητα του αερίου ταχύτητα πλημμύρας (flooding velocity).

Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται χρησιμοποιώντας πύργους απορρόφησης μεγάλης εσωτερικής διαμέτρου. Ωστόσο όσο αυξάνεται η διάμετρος, αυξάνεται και το κόστος κατασκευής. Η συνήθης πρακτική είναι η διάμετρος να είναι τέτοια ώστε η ταχύτητα του αερίου να παραμένει στο 50 με 75% της ταχύτητας για την οποία συμβαίνει πλημμύρα. Δουλεύοντας σε τόσο μικρές ταχύτητες αερίου εξασφαλίζεται ταυτόχρονα και αναλογία ροών αερίου/υγρού που είναι κάτω από το σημείο φόρτωσης.

Μία κοινή και εύκολη διαδικασία για να υπολογιστεί η ταχύτητα πλημμύρας και έτσι να προσδιοριστεί η ελάχιστη διάμετρος του πύργου απορρόφησης, είναι η χρησιμοποίηση μίας γενικευμένης συσχέτισης μεταξύ πτώσης πίεσης και σημείου πλημμύρας. Μία εκδοχή για τη συσχέτιση πτώσης πίεσης και σημείου πλημμύρας σε πύργο απορρόφησης είναι η συσχέτιση Sherwood, η οποία φαίνεται στο Σχήμα 3.14. Το σχήμα αυτό έχει δημιουργηθεί από πειραματικές τιμές, γνωρίζοντας τις φυσικές ιδιότητες του αερίου και του υγρού, αλλά και τα χαρακτηριστικά του πληρωτικού υλικού του πύργου απορρόφησης.

Στο Σχήμα 3.14, οι όροι και οι μονάδες πρέπει να χρησιμοποιούνται όπως παρουσιάζονται επειδή οι συσχετίσεις είναι βασισμένες σε εμπειρικά δεδομένα. Ο

άξονας X (ή τετημημένη) είναι συνάρτηση των φυσικών ιδιοτήτων των υγρών και αέριων ρευμάτων. Ο άξονας Y (τεταγμένη), είναι επίσης συνάρτηση των ιδιοτήτων του αερίου και του υγρού αλλά και του πληρωτικού υλικού που έχει χρησιμοποιηθεί για τον πύργο. Η γραφική παράσταση χρησιμοποιείται για να προβλεφθούν οι συνθήκες στις οποίες συμβαίνει η πλημμύρα. Από τη στιγμή που η πλημμύρα είναι μη αποδεκτή συνθήκη λειτουργίας, η γραφική παράσταση μας δίνει τη μικρότερη διάμετρο του πύργου για συγκεκριμένες ιδιότητες του υγρού και αέριου ρεύματος. Γνωρίζοντας τη μικρότερη μη αποδεκτή διάμετρο, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η κατάλληλη διάμετρος λειτουργίας.



Σχήμα 3.14 Γραφική παράσταση Sherwood που συσχετίζει σημείο πλημμύρας και πτώση πίεσης στον πύργο απορρόφησης

Η διαδικασία για να βρεθεί η σωστή διάμετρος του πύργου απορρόφησης είναι η εξής:

1. Υπολογισμός της τιμής της τετημημένης του διαγράμματος Sherwood

$$\text{Abscissa} = \left(\frac{L}{G}\right)\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{0.5} \quad (3.33)$$

Όπου L και G = ροές μάζας (σε οποιεσδήποτε μονάδες εφόσον ο όρος είναι αδιάστατος)

ρ_g = πυκνότητα του αερίου ρεύματος

ρ_l = πυκνότητα του υγρού ρεύματος.

2. Από την τιμή που υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης 3.33, βρίσκουμε την τεταγμένη στο διάγραμμα Sherwood και ανεβαίνοντας κατακόρυφα συναντούμε την γραμμή πλημμύρας. Από το σημείο τομής φέρουμε παράλληλη με τον άξονα των τεταγμένων και προσδιορίζουμε την τεταγμένη, ε

3. Λύνουμε την εξίσωση που περιγράφει την τεταγμένη ως προς το G' αντικαθιστώντας την τιμή ε που βρήκαμε.

$$G' = \left[\frac{(\varepsilon)(\rho_g)(\rho_l)(g_c)}{F\phi\mu_1^{0.2}} \right]^{0.5} \quad (3.34)$$

Όπου: G' = τιμή ροής μάζας για το αέριο ανά μονάδα διατομής της στήλης

$\text{g/s}\cdot\text{m}^2$ ($\text{lb/sec}\cdot\text{ft}^2$)

ρ_g = πυκνότητα του αερίου ρεύματος, kg/m^3 (lb/ft^3)

ρ_l = πυκνότητα του υγρού που γίνεται η ρόφηση, kg/m^3 (lb/ft^3)

g_c = σταθερά βαρύτητας, 9.82 m/s^2 (32.2 ft/sec^2)

F = συντελεστής πληρωτικού υλικού ο οποίος είναι γνωστός για τα διάφορα είδη που χρησιμοποιούνται (Πίνακας 3.1) (Bhatia 1977)

ϕ = αναλογία του ειδικού βάρους του υγρού που γίνεται η ρόφηση σε σχέση με το νερό.

μ_l = ιξώδες του υγρού

4. Υπολογισμός του G' σε συνθήκες λειτουργίας είναι ένα κλάσμα του G' σε συνθήκες πλημμύρας

$$G'_{\text{operating}} = (f)(G'_{\text{flooding}}) \quad (3.35)$$

Όπου: f = το ποσοστό της ταχύτητας πλημμύρας που είναι συνήθως 50 με 75%

5. Υπολογισμός της διατομής της κολώνας A από την εξίσωση 3.36.

$$A = \frac{G}{G'_{\text{operating}}} \quad (3.36)$$

6. Υπολογισμός της διαμέτρου της κολώνας από την εξίσωση 3.37.

$$d_t = \left(\frac{4A}{\pi} \right)^{0.5} \quad (3.37)$$

$$= 1.13 A^{0.5}$$

Table 11-5. Packing data ¹					
Packing	Size (in.)	Weight (lb/ft ²)	Surface area, a (ft ² /ft ³ packing volume)	Void fraction (%)	Packing factor, F (ft ² /ft ³)
Raschig rings (ceramic and porcelain)	1/2	52	114	65	580
	1	44	58	70	155
	1 1/2	42	36	72	95
	2	38	28	75	65
	3	34	19	77	37
Raschig rings (steel)	1/2 × 1/32	77	128	84	300
	1 × 1/32	40	63	92	115
	2 × 1/16	38	31	92	57
Berl saddles (ceramic and porcelain)	1/4	55	274	63	900
	1/2	54	155	64	240
	1	48	79	68	110
	2	38	32	75	45
Intalox saddles (ceramic)	1/4	54	300	75	725
	1/2	45	190	78	200
	1	44	78	77	98
	2	42	36	79	40
Intalox saddles (plastic)	1	6.00	63	91	30
	2	3.75	33	93	20
	3	3.25	27	94	15
Pall rings (plastic)	5/8	7.0	104	87	97
	1	5.5	63	90	52
	2	4.5	31	92	25
Pall rings (metal)	5/8 × 0.018 thick	38	104	93	73
	1 1/2 × .03 thick	24	39	95	28
Tellerettes	1	7.5	55	87	40
	2	3.9	38	93	20
	3	5.0	30	92	15

Πίνακας 3.1 Συντελεστής πληρωτικού υλικού για τα διάφορα είδη που χρησιμοποιούνται

3.6.3.2 Ύψος του πύργου απορρόφησης

Το ύψος του πύργου συνδέεται με το ύψος του πληρωτικού υλικού το οποίο χρειάζεται για να επιτευχθεί η απαιτούμενη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση. Όσο δυσκολότερος είναι ο διαχωρισμός τόσο μεγαλύτερο είναι το απαραίτητο ύψος πληρωτικού υλικού. Για παράδειγμα, πολύ μεγαλύτερο ύψος πύργου θα χρειαζόταν για την απομάκρυνση SO₂ από ένα αερίο διεργασίας, σε σύγκριση με το χλώριο (Cl₂), χρησιμοποιώντας νερό σαν διαλύτη δέσμευσης, επειδή το χλώριο είναι πολύ πιο διαλυτό στο νερό από ότι το SO₂. Ο υπολογισμός του σωστού ύψους του πύργου είναι σημαντικός γιατί επηρεάζει το ρυθμό και την αποτελεσματικότητα της απορρόφησης. Ένας αριθμός από θεωρητικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται για να βρεθεί το κατάλληλο ύψος. Αυτές οι εξισώσεις είναι βασισμένες στις αρχές της διάχυσης.

Ανάλογα με το ποια φάση ελέγχει την διεργασία απορρόφησης εφαρμόζεται αρχικά είτε η εξίσωση 3.3 είτε η εξίσωση 3.4 ώστε να προκύψει η τελική εξίσωση που θα προβλέπει το απαραίτητο ύψος. Στην συνέχεια εφαρμόζεται το ισοζύγιο μάζας σε ένα πολύ μικρό (διαφορικό) τμήμα καθ' ύψος του πύργου. Ο γενικός τύπος της εξίσωσης σχεδιασμού για έλεγχο από την αέρια φάση δίνεται από τη σχέση 3.38.

$$Z = \frac{G'}{K_{OG}aP} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(1-Y)(Y-Y^*)} \quad (3.38)$$

Z = ύψος πύργου, m

G' = τιμή ροής μάζας για το αέριο ανά μονάδα διατομής της στήλης g/s × m²

K_{OG} = συντελεστής συνολικής μεταφοράς μάζας βασισμένος στην αέρια φάση, g-mol/h × m² × Pa

a = εμβαδό επαφής στη διεπιφάνεια, m²

P = πίεση του συστήματος, kPa

Y_1 = συγκέντρωση ρύπου στο εισερχόμενο ρεύμα αερίου

Y_2 = συγκέντρωση ρύπου στο εξερχόμενο ρεύμα αερίου

Y^* = συγκέντρωση ρύπου στο αέριο ρεύμα σε κατάσταση ισορροπίας.

Αναλύοντας την παραπάνω εξίσωση, ο όρος $G'/K_{OG}aP$ έχει μονάδες (m) και αναφέρεται ως ύψος μονάδας μεταφοράς. Ο όρος μέσα στο ολοκλήρωμα είναι αδιάστατος και δείχνει τον αριθμό των μονάδων μεταφοράς που χρειάζονται για να για να καλυφθεί το απαραίτητο ύψος πληρωτικού υλικού.. Χρησιμοποιώντας την έννοια του ύψους μονάδας μεταφοράς η ανωτέρω εξίσωση μετατρέπεται στην:

$$Z = HTU \times NTU \quad (3.39)$$

Όπου: Z = ύψος του πληρωτικού υλικού, m

HTU = ύψος της μονάδας μεταφοράς, m

NTU = αριθμός μονάδων μεταφοράς

Η έννοια του ύψους μονάδας μεταφοράς προέρχεται από τις υποθέσεις που γίνονται για να προκύψει η εξίσωση 3.39. Οι υποθέσεις αυτές είναι: 1) Ότι η διαδικασία ρόφησης γίνεται σε μία σειρά επαφών ή σταδίων, 2) ότι τα ρεύματα που αφήνουν αυτά τα στάδια είναι σε ισορροπία μεταξύ τους. Τα στάδια μπορούν να απεικονιστούν σαν το ύψος μίας μονάδας μεταφοράς. Το ύψος του πύργου υπολογίζεται από το ύψος της κάθε μονάδας επί το συνολικό τους αριθμό τους. Συνήθως με αυτό τον τρόπο λειτουργούν οι πύργοι απορρόφησης με παράλληλες πλάκες. Παρόλο που ένας πύργος με πληρωτικό υλικό λειτουργεί ως μια συνεχής διεργασία διαχωρισμού, στην ορολογία σχεδιασμού αντιμετωπίζεται σαν να έχει διακριτές περιοχές (μονάδες μεταφοράς) ώστε να είναι δυνατή η κατάστρωση ισοζυγίων μάζα σε μικρές υποπεριοχές του πύργου.

Ο αριθμός και το ύψος των μονάδων μεταφοράς βασίζονται είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Άρα η εξίσωση 3.39 γίνεται

$$Z = N_{OG}H_{OG} = N_{OL}H_{OL} \quad (3.40)$$

Όπου: Z = ύψος του πληρωτικού υλικού, m

N_{OG} = αριθμός των μονάδων μεταφοράς βασισμένων σε ένα συνολικό συντελεστή αντίστασης αέριας στοιβάδας, K_{OG}

N_{OL} = αριθμός των μονάδων μεταφοράς βασισμένοι σε ένα γενικότερο συντελεστή αντίστασης υγρής στοιβάδας, K_{OL}

H_{OG} = ύψος των μονάδων μεταφοράς βασισμένοι σε ένα συνολικό συντελεστή αντίστασης αέριας στοιβάδας, m

H_{OL} = ύψος των μονάδων μεταφοράς βασισμένοι σε ένα συνολικό συντελεστή αντίστασης υγρής στοιβάδας, m

Ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς μπορεί να βρεθεί πειραματικά ή να υπολογιστεί με διάφορες μεθόδους. Για την περίπτωση όπου η συγκέντρωση του προς απομάκρυνση ρύπου είναι πολύ χαμηλή και η γραμμή ισορροπίας είναι ευθεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση 3.41 για να βρεθεί ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς

βασιζόμενοι στην αντίσταση αέριας φάσης. Η εξίσωση 3.41 προκύπτει από τον όρο ολοκληρώματος της 3.38.

$$N_{OG} = \frac{\ln \left[\left(\frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2} \right) \left(1 - \frac{mG_m}{L_m} \right) + \frac{mG_m}{L_m} \right]}{1 - \frac{mG_m}{L_m}} \quad (3.41)$$

Όπου: N_{OG} = αριθμός των μονάδων μεταφοράς βασισμένοι σε ένα γενικότερο συντελεστή αντίστασης αέριας-στοιβάδας, K_{OG}

Y_1 = μοριακό κλάσμα του ρύπου στο εισερχόμενο αέριο

Y_2 = μοριακό κλάσμα του ρύπου στο εξερχόμενο αέριο

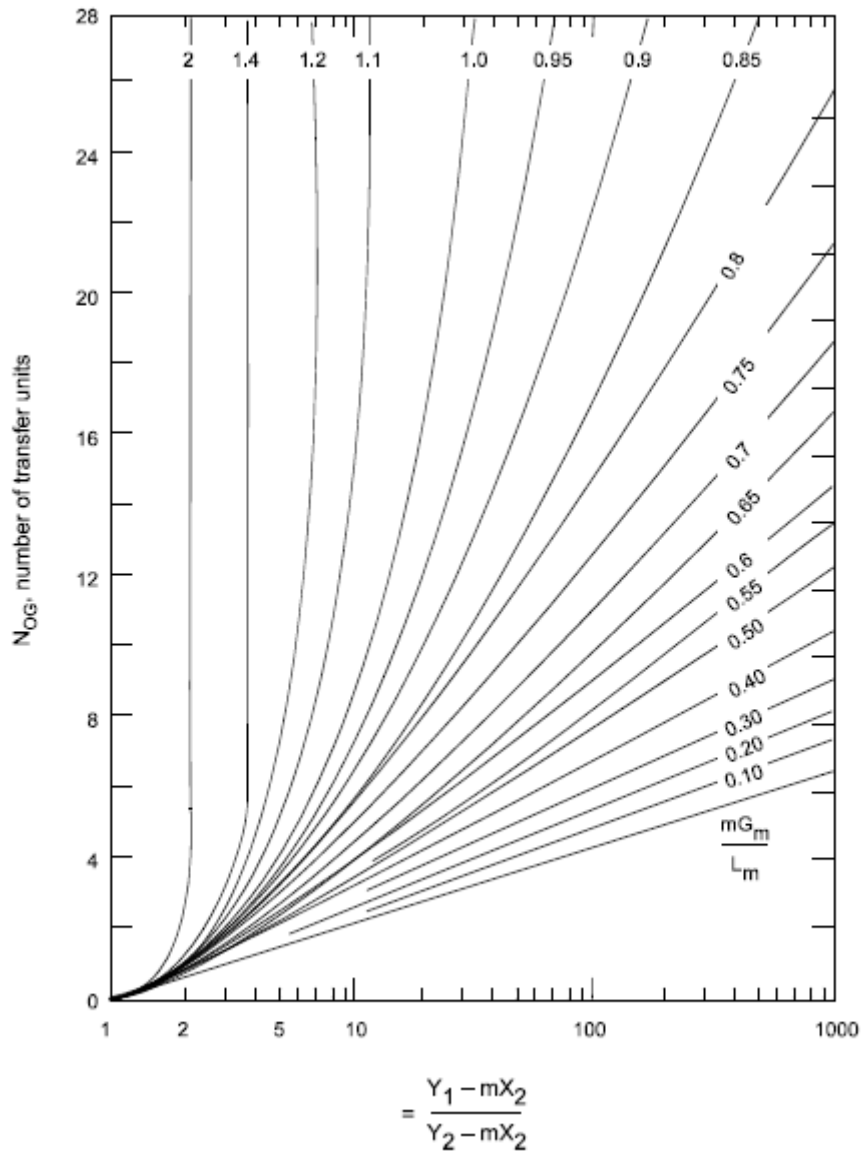
m = κλίση γραμμής ισορροπίας

X_2 = μοριακό κλάσμα του ρύπου στον εισερχόμενο διαλύτη

G_m = μοριακή ταχύτητα ροής του αερίου, kg-mol/h

L_m = μοριακή ταχύτητα ροής του υγρού, kg-mol/h

Η εξίσωση 3.41 μπορεί να λυθεί είτε απευθείας είτε γραφικά χρησιμοποιώντας το διάγραμμα Colburn, που φαίνεται στην Σχήμα 3.15. Το διάγραμμα Colburn απεικονίζει τον αριθμό μονάδων μεταφοράς N_{OG} σε συνάρτηση με το $\ln[Y_1 - mX_2/Y_2 - mX_2]$ σε διάφορες τιμές του (mG_m/L_m) . Ο όρος (mG_m/L_m) ονομάζεται παράγοντας απορρόφησης. Για να χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα Colburn, πρώτα υπολογίζεται η τετμημένη $(Y_1 - mX_2/Y_2 - mX_1)$ και από το σημείο αυτό ακολουθούμε την κάθετη μέχρι να συναντήσουμε την γραμμή που αντιστοιχεί στον παράγοντα απορρόφησης. Στην συνέχεια φέρουμε παράλληλη με την τετμημένη μέχρι να συναντήσουμε τον άξονα τεταγμένων στο σημείο που ορίζει το N_{OG} .



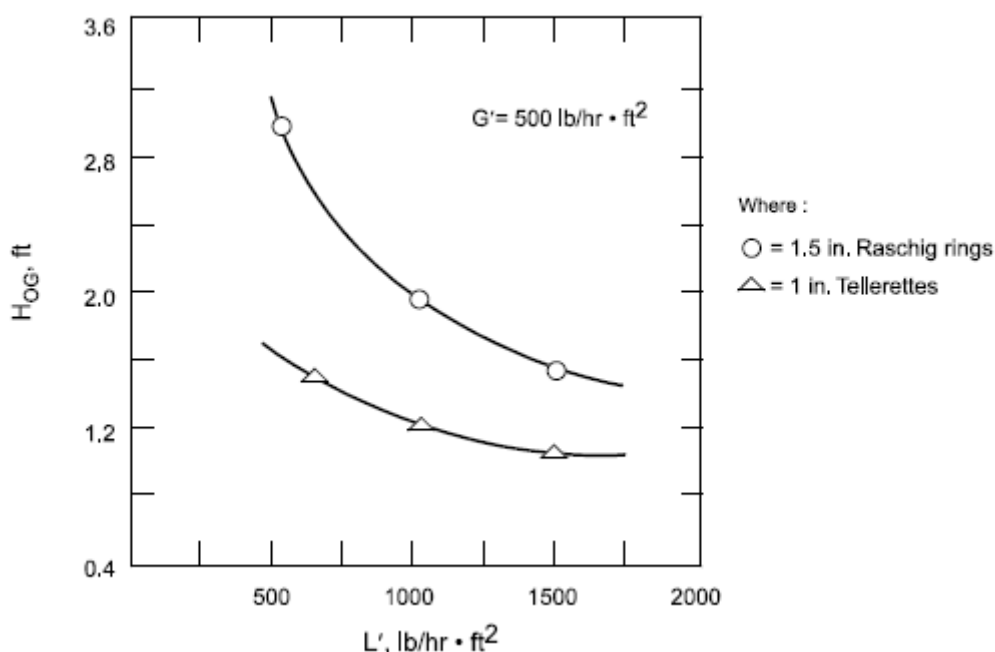
Σχήμα 3.15 Διάγραμμα Colburn

Η εξίσωση 3.41 μπορεί να απλοποιηθεί περισσότερο για τις περιπτώσεις που υπάρχει μία χημική αντίδραση ή ο προς απομάκρυνση ρύπος είναι πολύ διαλυτός. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο αέριος ρύπος έχει μηδενική μερική πίεση για αυτό και η κλίση της γραμμής ισορροπίας τείνει στο μηδέν ($m \rightarrow 0$). Για κάθε μια από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις η εξίσωση 3.41 γίνεται (3.42).

$$N_{OG} = \ln \frac{Y_1}{Y_2} \quad (3.42)$$

Ο αριθμός των μονάδων μεταφοράς εξαρτάται μόνο από την εισερχόμενη και εξερχόμενη συγκέντρωση του προς απομάκρυνση ρύπου. Για παράδειγμα, αν πληρούνται οι συνθήκες στην εξίσωση 3.42, για να επιτευχθεί 90% απομάκρυνση ρύπου απαιτούνται 2,3 μονάδες μεταφοράς. Η εξίσωση 3.42 ισχύει μόνο όταν η γραμμή ισορροπίας είναι ευθεία και η κλίση τείνει στο μηδέν (για πολύ διαλυτά ή δραστικά αέρια)

Οι τιμές του ύψους μονάδας μεταφοράς χρειάζονται για το σχεδιασμό των συστημάτων απορρόφησης και λαμβάνονται συνήθως από πειραματικά δεδομένα. Για ορισμένα κοινούς διαλύτες απορρόφησης σαν η αμμωνία και το νερό υπάρχουν έτοιμες γραφικές παραστάσεις που υπολογίζουν το ύψος μονάδας μεταφοράς. Αυτές οι γραφικές παραστάσεις δεν είναι πολύ ακριβείς αλλά είναι πιο φτηνές και ευκολότερες στη χρήση. Στο Σχήμα 3.16 φαίνεται μια τυπική γραφική παράσταση για τα συστήματα της αμμωνίας και του νερού. Έχει γίνει γραφική παράσταση της επιφανειακής ροής του υγρού συναρτήσει του ύψους των μονάδων μεταφοράς.



Σχήμα 3.16 Τυπική γραφική παράσταση για τον καθορισμό ύψους μονάδας μεταφοράς μάζας σε συστήματα δέσμευσης με αμμωνία και νερό

Όταν δεν υπάρχει κανένα πειραματικό στοιχείο ή αν είναι αναγκαία μόνο μία πρώτη εκτίμηση της απόδοσης, είναι δυνατόν με γενικευμένες συσχετίσεις να προβλεφθεί το

ύψος της μονάδας μεταφοράς. Οι συσχετίσεις για να υπολογιστεί το ύψος των μονάδων σε υγρό και αέριο φιλμ είναι εμπειρικά γνωστές από:

1. το είδος του πύργου
2. τις ροές του υγρού και του αερίου
3. συγκέντρωση και διαλυτότητα των ρύπων
4. ιδιότητες του υγρού
5. θερμοκρασία συστήματος

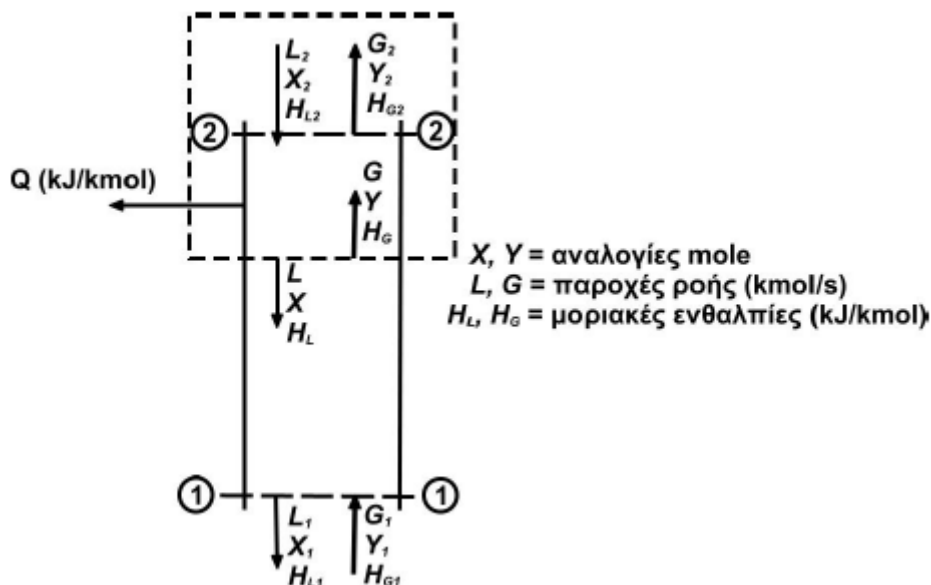
3.7 ΑΝΙΣΟΘΕΡΜΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Όταν εξετάζουμε αραιά αέρια μίγματα που απορροφούνται σε ένα υγρό, συχνά γίνεται η απλουστευτική υπόθεση ότι η λειτουργία είναι ισόθερμη, μια υπόθεση που πολλές φορές είναι δικαιολογημένη και ισχύει. Υπάρχουν όμως πολλές περιπτώσεις που στη διεργασία επιδρούν μεγάλες ποσότητες εκκλύμενης θερμότητας. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι η απορρόφηση είναι εξώθερμο φαινόμενο και ότι η απορρόφηση μεγάλης ποσότητας διαλυτού αερίου είναι δυνατό να δώσει πυκνά διαλύματα. Αν, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης, η θερμοκρασία του υγρού αυξάνεται, η διαλυτότητα ισορροπίας της διαλυτής ουσίας θα μειωθεί αισθητά, όπως και η χωρητικότητα του απορροφητή. Υπάρχουν δύο τρόποι να επεξεργασθούμε μια τέτοια περίπτωση.

Όταν έχουμε υψηλά φορτία θερμότητας, είναι δυνατό να απομακρυνθεί το υγρό σε ενδιάμεσα διαστήματα μέσα από τον πύργο, να ψυχθεί εξωτερικά και μετά να επιστραφεί μέσα. Κατ' αυτό τον τρόπο η λειτουργία στον πύργο μπορεί να θεωρηθεί ισόθερμη. Ένα ισοζύγιο θερμότητας στο πάνω τμήμα της μονάδας, χρησιμοποιώντας το συμβολισμό που φαίνεται στο (Σχήμα 3.17), επιτρέπει τον υπολογισμό του φορτίου θερμότητας:

$$H_{L2}L_2 + H_G G = H_{G2}G_2 + H_L L + Q \quad (3.43)$$

όπου H_L και H_G είναι οι μοριακές ενθαλπίες του υγρού και του αερίου ρεύματος (kJ/kmol).



Σχήμα 3.17 Συμβολισμοί για το ισοζύγιο θερμότητας

Η ενθαλπία του διαλύματος σύστασης X και θερμοκρασίας t_L υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$H_L = C_L(t_L - t_0)M_{av} + \Delta H_S \quad (3.44)$$

όπου C_L είναι η ειδική θερμότητα του υγρού (kJ/kg K), t_L , t_0 οι θερμοκρασίες αντίστοιχα του διαλύματος και της αναφοράς για το υγρό (K), M_{av} το μέσο μοριακό βάρος του διαλύματος (kg/kmol) και ΔH_S η θερμότητα ανάμιξης (kJ/kmol). Το ΔH_S είναι ίσο με το μηδέν για ιδανικά διαλύματα και η έκλυση θερμότητας σ' αυτή την περίπτωση οφείλεται μόνο στη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης της απορροφούμενης διαλυτής ουσίας.

Όταν αντί για ισόθερμη λειτουργία όπου η Q απομακρύνεται, προτιμηθεί η αδιαβατική λειτουργία (δηλ. $Q=0$) είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν οι προηγούμενες εξισώσεις για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας του υγρού. Είναι απαραίτητη όμως η γνώση της θερμοκρασίας εισόδου του αερίου στο συγκεκριμένο τμήμα του πύργου, που με τη σειρά του θα απαιτήσει ταυτόχρονα ισοζύγια μάζας και θερμότητας. Για απλούστευση συχνά είναι επιτρεπτό να υποθέσουμε ότι η αλλαγή της θερμοκρασίας του αερίου ρεύματος δεν είναι σημαντική και όλη η έκλυση θερμότητας προορίζεται για την αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

**Πειραματικό μέρος – Αποτελέσματα
Συμπεράσματα**

4.1 Κινητική

Για να μελετηθεί η κινητική της ρόφησης του CO₂, N₂ αλλά και διαφόρων αερίων από τα ιοντικά υγρά ή υδατικά διαλύματα αυτών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης με μικροζυγό ακριβείας 0.1μg. Στα πειράματα εφαρμόστηκαν μικρά βήματα πίεσης (100-200mbar) μέχρι τελικής τιμής 1 bar, ή και 20 bar και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Για τον προσδιορισμό του δυαδικού (αέριο/ υγρό) συντελεστή διάχυσης, D (m²×sec⁻¹), δημιουργήθηκαν, για κάθε βηματική επιβολή πίεσης, οι γραφικές παραστάσεις που συσχετίζουν την ροφημένη μάζα αερίου με το χρόνο. Πιο συγκεκριμένα, η εξαρτώμενη από το χρόνο προσροφούμενη μάζα κανονικοποιήθηκε ως προς την ολική μάζα αερίου που απορροφήθηκε σε κάθε βήμα πίεσης. Η σχέση που ακολουθεί, (σχέση 4.1) αποτελεί κατάλληλη λύση της εξίσωσης που εκφράζει το δεύτερο νόμο του Fick και προσαρμόστηκε στις κινητικές καμπύλες της ρόφησης ώστε να προσδιοριστεί ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης ($D / \text{m}^2 \times \text{sec}^{-1}$). Η λύση προέκυψε με εφαρμογή των ακόλουθων παραδοχών:

1 Το αέριο διαλυτοποιείται μέσα από μία μονοδιάστατη (κάθετη) διαδικασία απορρόφησης, στην οποία δεν υπάρχει ροή συναγωγής στο υγρό. Έτσι στην παρακάτω εξίσωση ο όρος ℓ , αντιπροσωπεύει το πάχος του στρώματος ιοντικού υγρού που σχηματίζεται στον πυθμένα του δειγματοφορέα που το περιέχει.

2 Υπάρχει ένα λεπτό οριακό στρώμα μεταξύ αέριας και υγρής φάσης όπου η θερμοδυναμική ισορροπία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την συγκέντρωση κορεσμού και όπου η συγκέντρωση είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση.

3 Θερμοκρασία και πίεση παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

4 Η απορρόφηση δημιουργεί μια μικρή αλλαγή στη συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης με αποτέλεσμα ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης να θεωρείται σταθερός.

5 Η απορρόφηση του αερίου σε κάθε βήμα πίεσης είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ολική χωρητικότητα του ιοντικού υγρού.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4\ell^2}\right] \quad (4.1)$$

Στην ανωτέρω σχέση, m_t είναι η ποσότητα του αερίου το οποίο έχει διαλυτοποιηθεί στο υγρό μετά από συγκεκριμένο χρόνο, m_∞ , η συνολική ποσότητα του αερίου που έχει διαλυτοποιηθεί στο υγρό μέχρι την ισορροπία και ℓ (cm) το πάχος του υγρού μέσα στο δειγματοφορέα μέτρησης. Ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης για διαφορετικές πιέσεις υπολογίστηκε σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση για πάχος στρώματος ιοντικού υγρού περίπου 0,1-0,2 cm. Το πάχος προσδιορίστηκε από την μάζα, την πυκνότητα του υγρού αλλά και τη διάμετρο του δειγματοφορέα που τοποθετείται στο ζυγό.

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται κάποιες από τις καμπύλες κινητικής της ρόφησης $(m_t - m_0)/(m_\infty - m_0)$ vs t για τα ιοντικά υγρά που μελετήθηκαν, ενώ οι υπολογισμένοι δυαδικοί συντελεστές διάχυσης D ($\text{m}^2 \times \text{sec}^{-1}$) σε σχέση με την πίεση παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Οι τιμές του D που φαίνονται στο Σχήμα 4.1 είναι διαιρεμένες με το τετράγωνο του πάχους στρώματος του ιοντικού υγρού $(D/\ell^2)/\text{sec}^{-1}$. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές πιέσεις (0 έως 1 bar) ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στην υγρή φάση (ανεξάρτητος της πίεσης) πράγμα που επιβεβαιώνει την ανωτέρω παραδοχή Νο 4. Όσον αφορά το N_2 , η αύξηση η οποία παρατηρείται μπορεί να αποδοθεί στην μη ακριβή μέτρηση λόγω της πολύ μικρής ποσότητας αερίου που απορροφάται.

Εν' αντιθέσει, σε υψηλότερες πιέσεις (1 έως 20 bars) η υπολογιζόμενη τιμή D και για τα δύο αέρια αυξάνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός διαλυτοποίησης του αερίου. Αυτό αποτελεί συνέπεια της μείωσης του ιξώδους του ιοντικού υγρού. Πραγματικά, έχει αναφερθεί ότι η διάχυση αερίων σε υγρό σχετίζεται με το ιξώδες του υγρού με μια σχέση της μορφής $D \propto \eta^{-n}$, όπου η είναι το ιξώδες, ενώ ο εκθέτης παίρνει τιμές $0,5 < n < 1$.

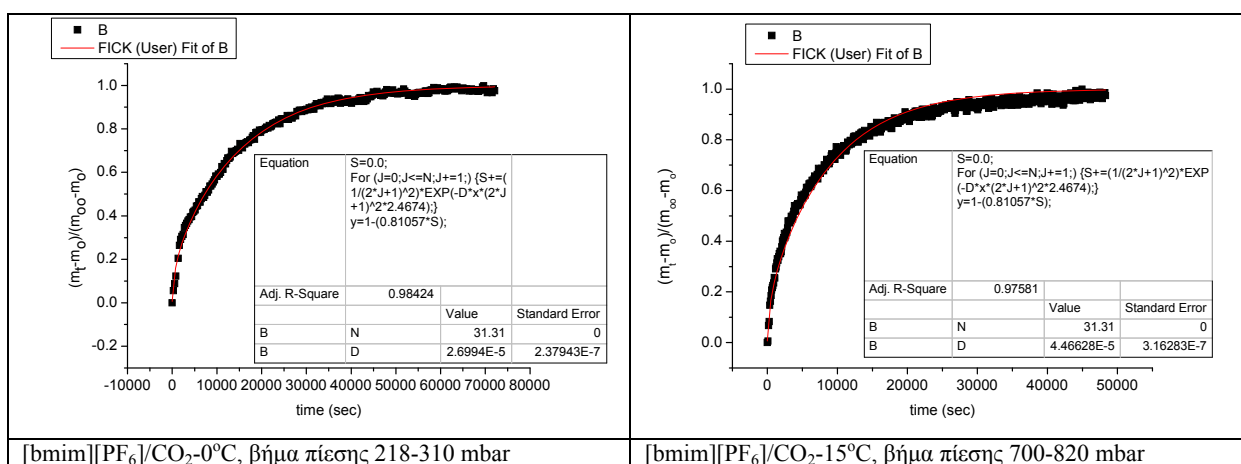
Επιπλέον, το ℓ (πάχος του υγρού στο δειγματοφορέα), είναι μία παράμετρος που επηρεάζει τον υπολογισμό του D και μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά όταν η ποσότητα αερίου που έχει διαλυτοποιηθεί στο υγρό είναι μεγάλη (διόγκωση). Έτσι για μεγάλες πιέσεις ο συντελεστής διάχυσης θα πρέπει να θεωρείται ως ένας «φαινομενικός» συντελεστής διάχυσης. Παρόλα αυτά θα πρέπει να τονιστεί ότι ο «φαινομενικός» D δύναται να μην αποκλίνει σημαντικά από τον πραγματικό

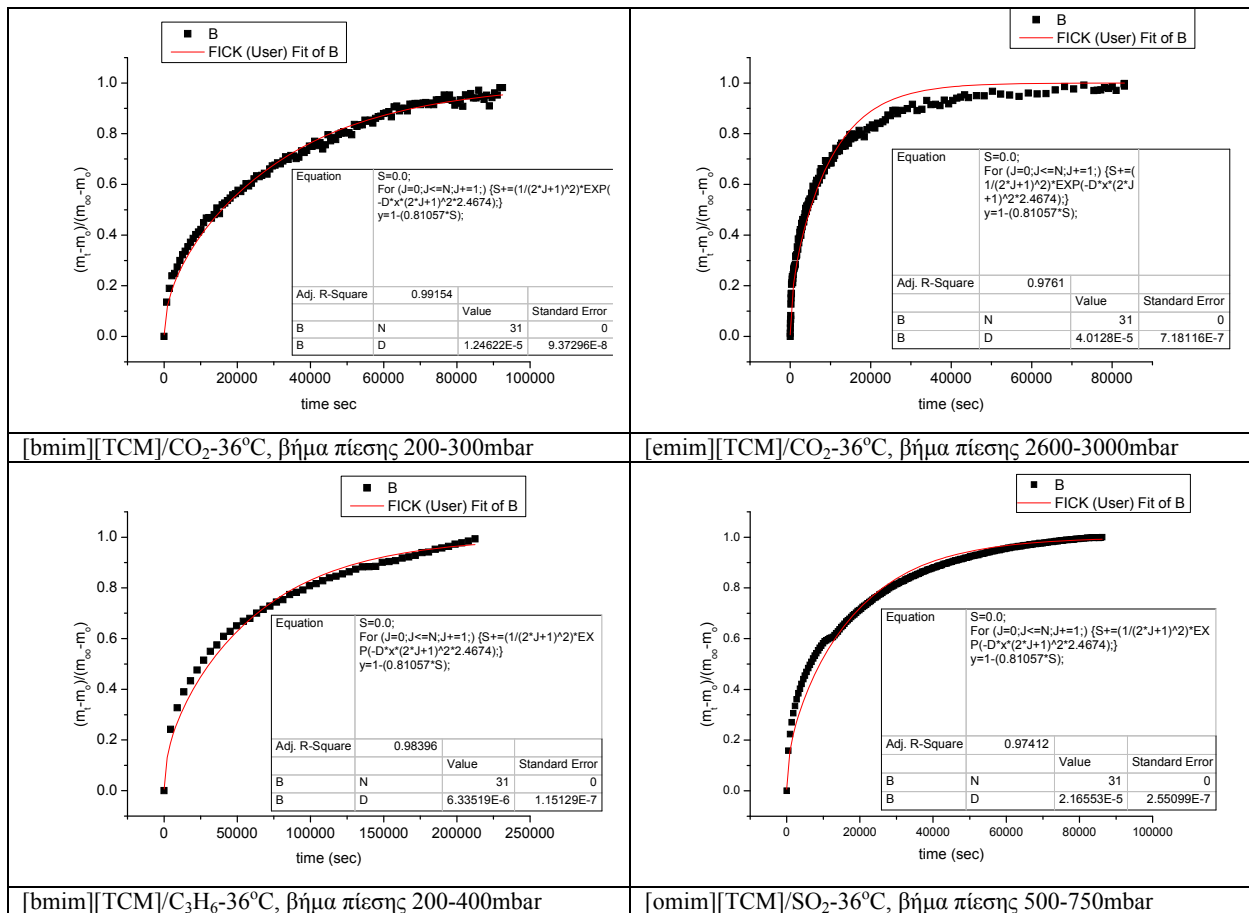
συντελεστή διάχυσης από τη στιγμή που οι δύο παράγοντες σφάλματος (η και ℓ) που οφείλονται στην αυξημένη διαλυτοποίηση του αερίου αντισταθμίζονται (οι επιδράσεις τους είναι αντίθετες).

Πρέπει ακόμη να σημειώσουμε ότι η διάχυση του CO₂ στο [bmim][TCM] και στο [emim][TCM] αυξάνεται σαν αποτέλεσμα της αυξανόμενης θερμοκρασίας ως φυσικό επακόλουθο της μείωσης του ιξώδους. Η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία είναι πολύ πιο έντονη για το [bmim][TCM]. Το ιξώδες μειώνεται περίπου 45% σε θερμοκρασίες 293 - 323 K, όταν η αντίστοιχη μείωση για το [emim][TCM] είναι 40% (Εξάρτηση Ιξώδους από θερμοκρασία - Παράρτημα Ι). Από τη στιγμή που το ιξώδες « η » μπορεί να συσχετιστεί (για συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας) με την εξίσωση Andrade, ($\eta = AeB/T$), η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία μπορεί να αναλυθεί από μία εξίσωση τύπου Arrhenius.

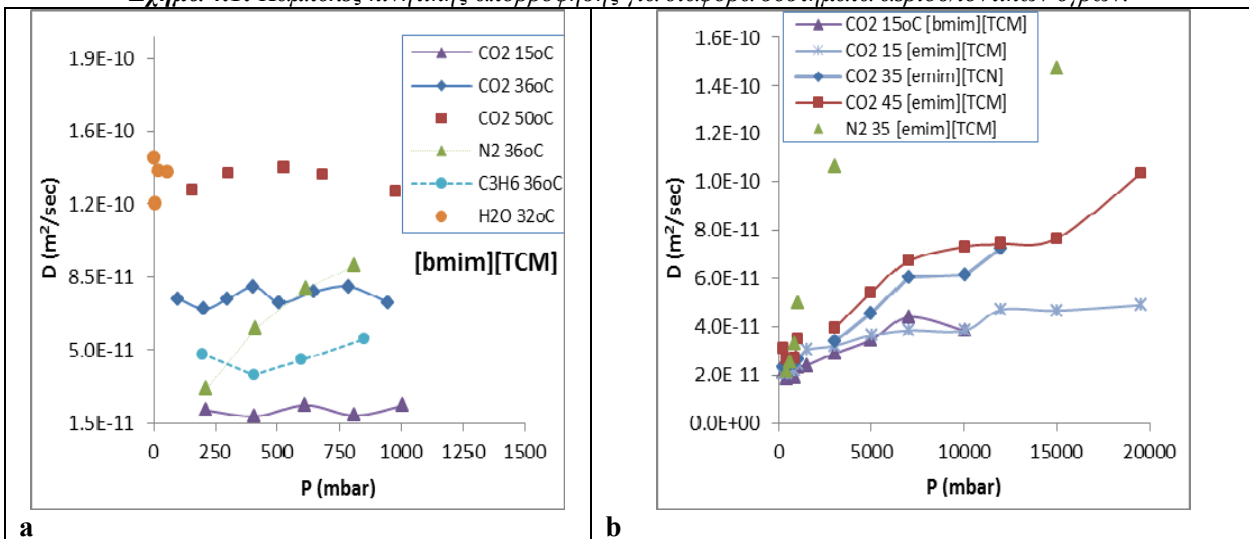
$$\ln D = A - \frac{E_a}{RT}$$

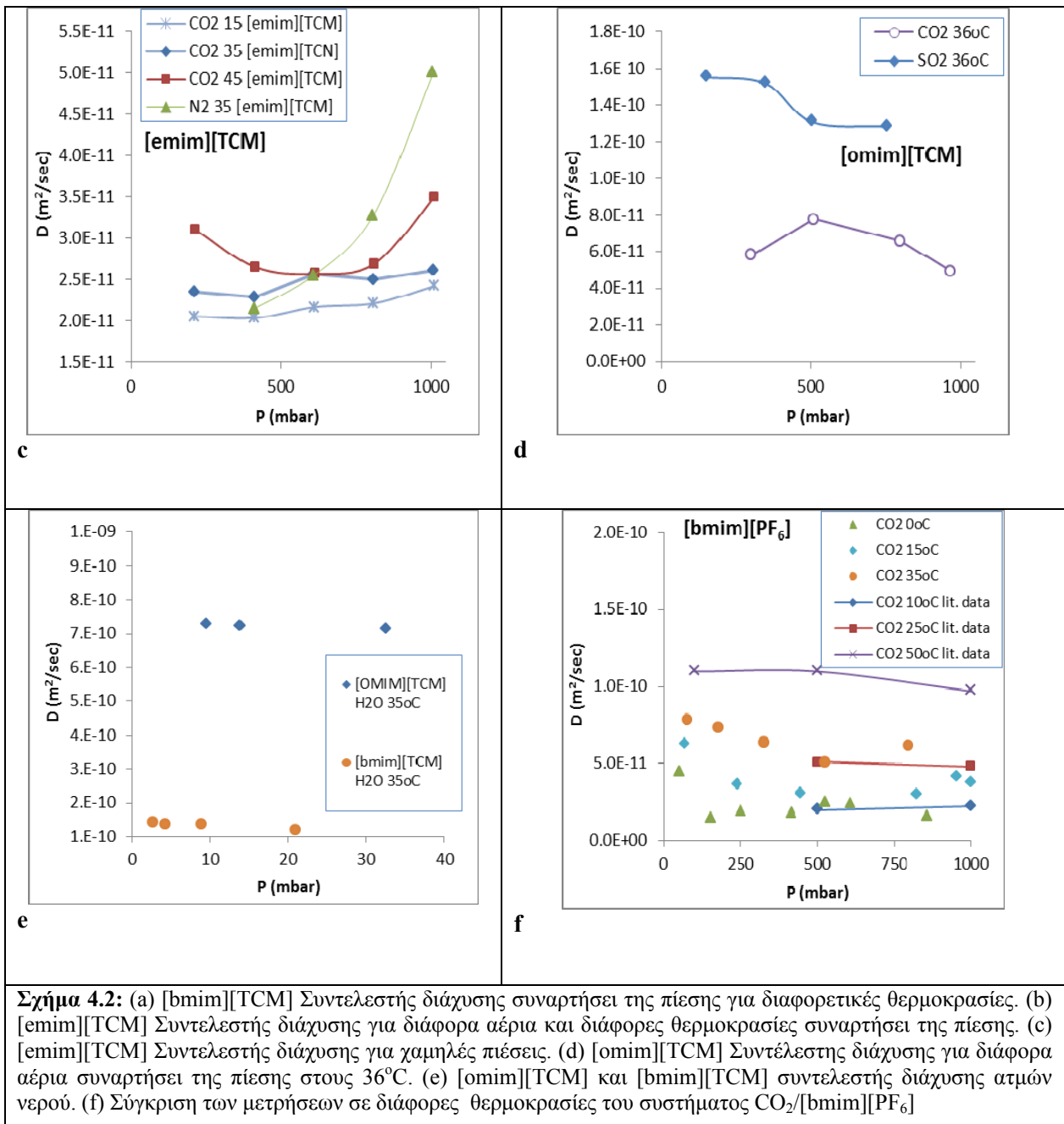
Εφαρμόζοντας την ανωτέρω εξίσωση για την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψαν τιμές ενέργειας ενεργοποίησης $E_{a1} = 35.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και $E_{a2} = 7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ για τα συστήματα [bmim][TCM] με CO₂ και [emim][TCM] με CO₂ αντίστοιχα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αυτές οι τιμές είναι έξω από το εύρος τιμών της ελεύθερης ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίζεται για ιοντικά υγρά χαρακτηριζόμενα από την δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ιόντων τους (12.6-25.1 kJ mol⁻¹). Για παράδειγμα σε αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για το [bmim][PF₆] προσδιορίστηκε τιμή $E_a = 24.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

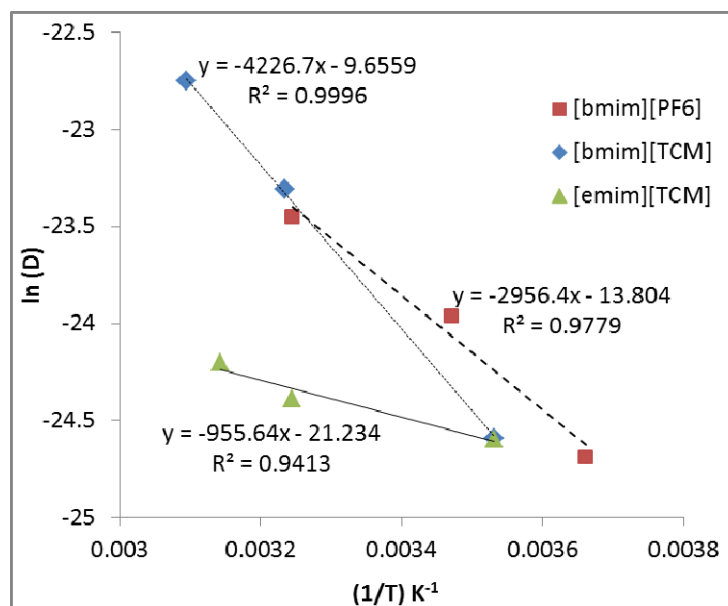




Σχήμα 4.1: Καμπύλες κινητικής απορρόφησης για διάφορα συστήματα αερίων/ιοντικών υγρών.

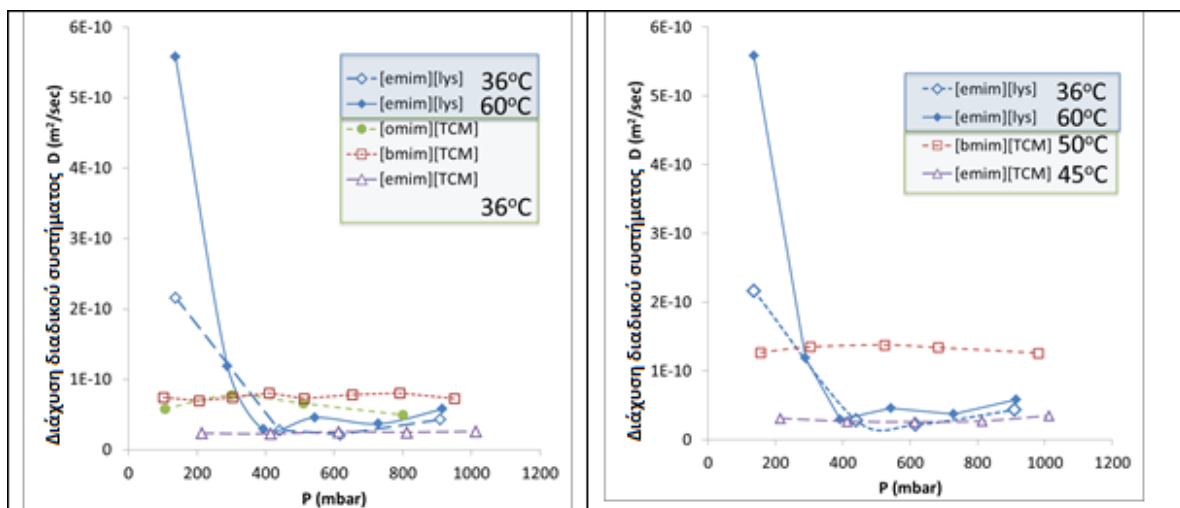






Σχήμα 4.3: Διάγραμμα Arrhenius για το σύστημα CO₂/IL. Συντελεστής διάχυσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 4.4 φαίνεται η εξάρτηση του δυαδικού συντελεστή διάχυσης ως προς την πίεση αερίου για σύστημα CO₂/IL και πιο συγκεκριμένα για ιοντικό υγρό που αλληλεπιδρά χημικά με το CO₂ όπως το [emim][lys]. Ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση με τα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] που πραγματοποιούν φυσική προσρόφηση του CO₂. Στην περίπτωση του [emim][lys], η διάχυση του CO₂ είναι πολύ γρήγορη στα δύο πρώτα βήματα πίεσης (μέχρι περίπου 250 mbar) λόγω του ότι λαμβάνει χώρα χημιορρόφηση (χημική αντίδραση και σχηματισμός καρβαμιδίου).

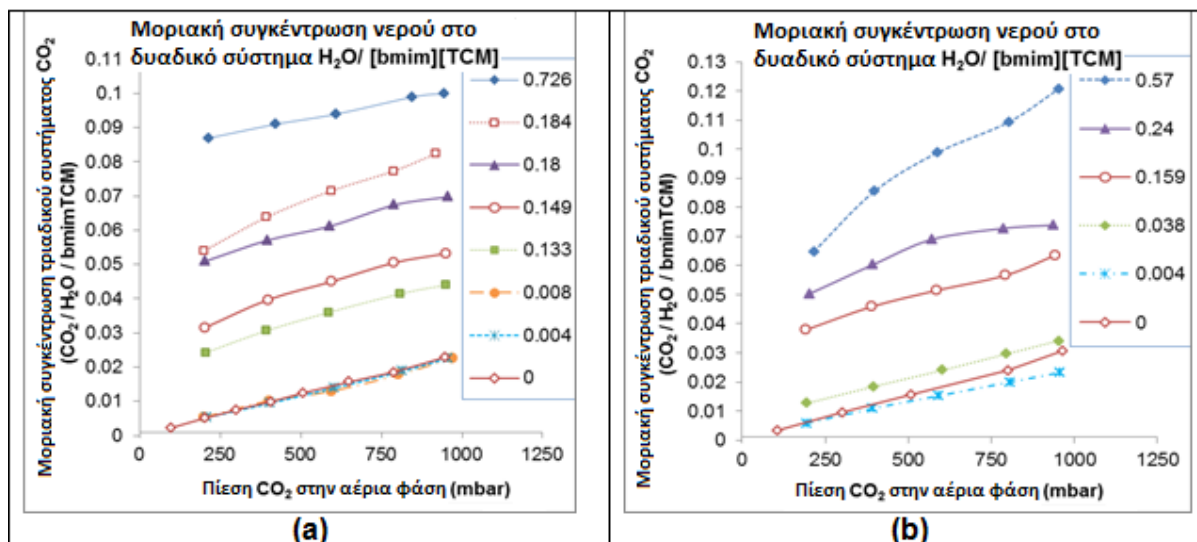


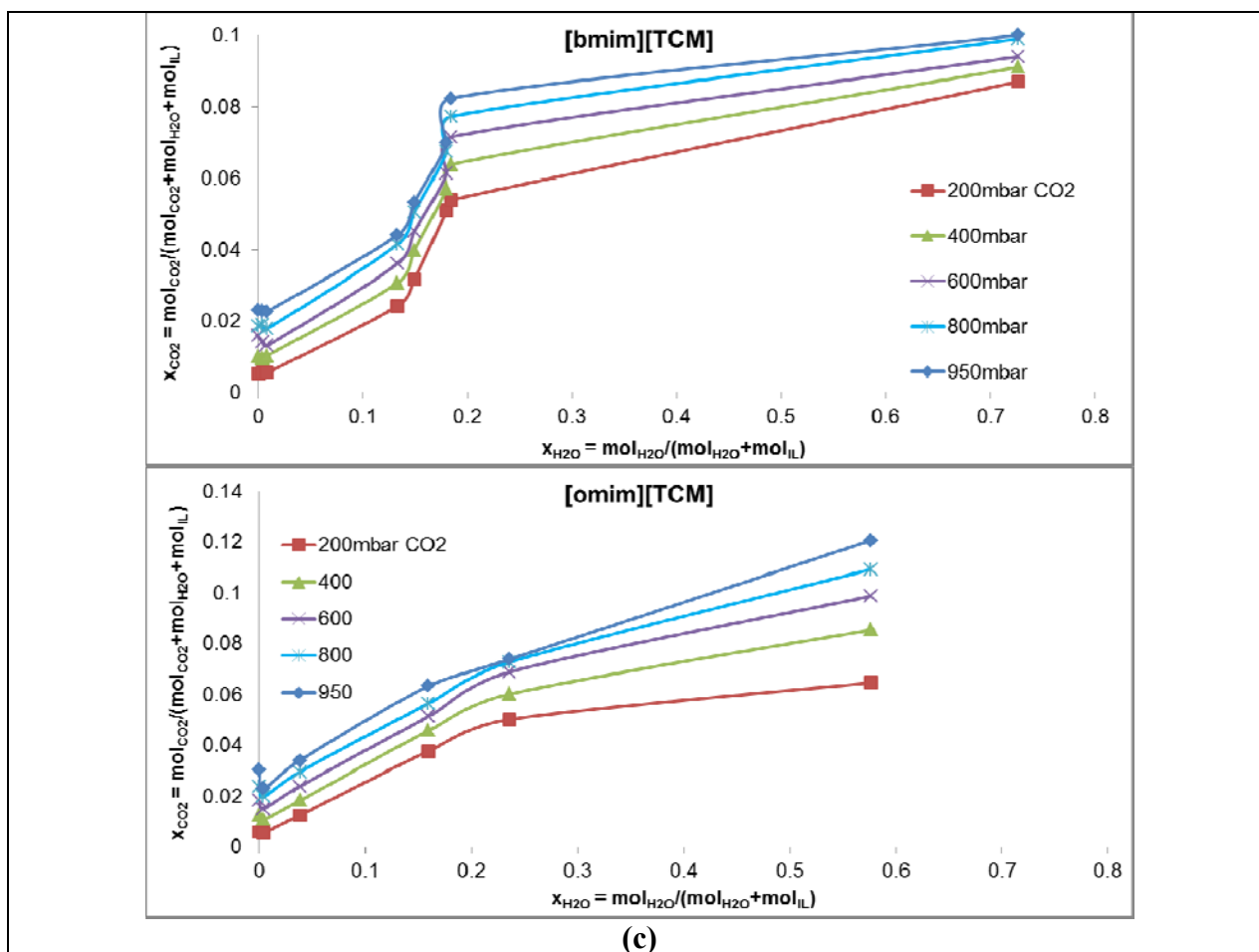
Σχήμα 4.4: Συντελεστής διάχυσης του συστήματος CO₂/IL. Σύγκριση μεταξύ των χημικών αλληλεπιδράσεων του [emim][lys] και των φυσικών αλληλεπιδράσεων των [Rmim][TCM]s.

Στα επόμενα βήματα πίεσης, λόγω του σχηματισμού των καρβαμιδικών δεσμών το ιξώδες του [emim][Iys] αυξάνει και οι τιμές των συντελεστών διάχυσης πέφτουν κάτω από τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν για το σύστημα [Rmim][TCM]/CO₂.

4.2 Αποδόσεις των ιοντικών υγρών σε υδατικά διαλύματα

Τα πειράματα ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα από τα μίγματα ιοντικό υγρό/νερό (IL/H₂O) πραγματοποιήθηκαν στο σταθμικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε και για τη μελέτη της ρόφησης CO₂ από τα καθαρά ιοντικά υγρά. Στην περίπτωση αυτή το καθαρό ιοντικό υγρό εκτίθεται πρώτα σε συγκεκριμένη πίεση ατμών νερού και αφήνεται για όσο χρόνο χρειάζεται ώστε να επέλθει ισορροπία. Από την αύξηση μάζας υπολογίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στο ιοντικό υγρό. Στη συνέχεια, χωρίς να αφαιρεθεί ο ατμός από το σταθμικό σύστημα, εισάγονται συγκεκριμένες πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα και η πειραματική διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθήθηκε για το σύστημα ιοντικό υγρό/CO₂. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (Σχήμα 4.5 α,β), μικρές συγκεντρώσεις H₂O (μέχρι το μοριακό κλάσμα $X_{H_2O} = 0.008$) δεν είχαν καμία επίδραση στην απορρόφηση του CO₂.





Σχήμα 4.5: (a) Ισόθερμες απορρόφησης CO₂ στους 36 °C στο υδατικό διάλυμα [bmim][TCM]/H₂O σε διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού. (b) Αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης CO₂ για διάλυμα [omim][TCM]/H₂O (c) Διάγραμμα που προέκυψε από τα δεδομένα των (a) και (b) με σκοπό να δείχθει η εξάρτηση της απορρόφησης CO₂ από το διαλυτοποιημένο νερό.

Αυτό συμφωνεί και με μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο TU/e (Technical University of Eindhoven) (Παράρτημα II) για τον προσδιορισμό της μεταβολής του γραμμομοριακού όγκου και του ιξώδους μιγμάτων IL/H₂O, από όπου προέκυψε το συμπέρασμα ότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού για να εξαλειφθούν οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων στα ιοντικά υγρά [bmim][TCM] και [omim][TCM].

Πιο συγκεκριμένα από το Σχήμα 4.5 a,b φαίνεται ότι μικρές ποσότητες νερού προκαλούν μικρή μείωση της χωρητικότητας απορρόφησης CO₂ από τα ιοντικά υγρά, ένα φαινόμενο το οποίο είναι περισσότερο εμφανές στην περίπτωση του [omim][TCM] (Σχήμα 4.5b) και μπορεί να εξηγηθεί αν υπολογιστεί ο μέσος όρος της απορρόφησης του CO₂ από τους δύο διαλύτες (νερό και ιοντικό υγρό). Έτσι, επειδή το νερό

απορροφά πολύ λιγότερο CO₂ από ότι το ιοντικό υγρό και ταυτόχρονα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν έχει καμία επίδραση στον τρόπο που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τα μόρια του ιοντικού υγρού και του CO₂, είναι φυσικό να προκαλείται μείωση της απορρόφησης CO₂ του υδατικού διαλύματος σε σχέση με το καθαρό ιοντικό υγρό. Στην περίπτωση του [bmim][TCM], η θετική επίδραση του νερού στην απορρόφηση του CO₂ γίνεται σημαντική σε μοριακά κλάσματα μεγαλύτερα του 0.12. Αυτό φαίνεται πιο ξεκάθαρα στο Σχήμα 4.5c όπου υπάρχει μία μικρή περιοχή του γραμμομοριακού κλάσματος νερού ($X_{(H_2O/IL+H_2O)} = 0.12-0.2$) όπου παρατηρείται έντονη και απότομη αύξηση της απορροφητικής ικανότητας σε CO₂.

Το υδατικό διάλυμα [omim][TCM] παρουσιάζει μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση της ικανότητας δέσμευσης CO₂ σε συνάρτηση με το μοριακό κλάσμα του περιεχομένου νερού. Η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο ιοντικών υγρών μπορεί να εξηγηθεί από τη διαφορά υδροφιλικότητας που τα χαρακτηρίζει. Στις επόμενες παραγράφους αναλύεται ένας μηχανισμός ανταλλαγής μεταξύ των μορίων του CO₂ στην αέρια φάση και των μορίων H₂O στην υγρή φάση. Αποδεικνύεται και φαίνεται ότι ο κύριος λόγος της ενισχυμένης χωρητικότητας απορρόφησης CO₂ στο υδατικό διάλυμα [C₁(R)Im][TCM]/H₂O είναι η ανταλλαγή αυτή. Έτσι, για να εξηγηθεί η επίδραση της υδροφιλικότητας, μπορεί να θεωρηθεί ότι για το περισσότερο υδρόφιλο [bmim][TCM] (μικρότερη πλευρική αλυσίδα), ο μηχανισμός ανταλλαγής π.χ. η εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του ιοντικού υγρού και του νερού και η ανταλλαγή των μορίων του νερού με το CO₂ γίνεται σημαντική όταν η συγκέντρωση του νερού φτάνει σε ένα κρίσιμο σημείο. Πρέπει ακόμη να τονιστεί (Σχήμα 4.5 a,b) ότι εκτός από την περίπτωση του [omim][TCM]/H₂O για $X_{(H_2O/IL+H_2O)} = 0.57$, η κλίση της ισόθερμης απορρόφησης του CO₂ από το υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού είναι ίδια για κάθε γραμμομοριακό κλάσμα νερού. Γίνεται κατανοητό ότι η μεγαλύτερη αύξηση της απορροφητικότητας γίνεται μεταξύ των πιέσεων 0 – 200 mbar και όπως περιγράφεται στην ακόλουθη παράγραφο, ο μηχανισμός αντικατάστασης μεταξύ του νερού και του CO₂ γίνεται σε αυτές ακριβώς τις πιέσεις.

4.3 Μεταβατικό στάδιο απορρόφησης CO₂ στο σύστημα νερού/ιοντικού υγρού

Οι μεταβατικές καμπύλες (transient curves) απορρόφησης CO₂ από τα υδατικά διαλύματα [bmim][TCM] και [omim][TCM], για διάφορες πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα και για διαφορετικά γραμμομοριακά κλάσματα νερού φαίνονται στην (Σχήμα 4.6). Από τη μορφή του μεταβατικού σταδίου (άνοδος και εν συνεχεία πτώση) και κυρίως από τις πρώτες βηματικές επιβολές πίεσης CO₂ (0-200mbar) γίνεται αντιληπτό (Σχήμα 4.5 a,b) ότι καθώς αυξάνεται ο πληθυσμός των ροφημένων μορίων CO₂, εξασθενεί η αλληλεπίδραση μεταξύ ιοντικού υγρού και νερού με αποτέλεσμα την μεταφορά μορίων H₂O στην αέρια φάση.

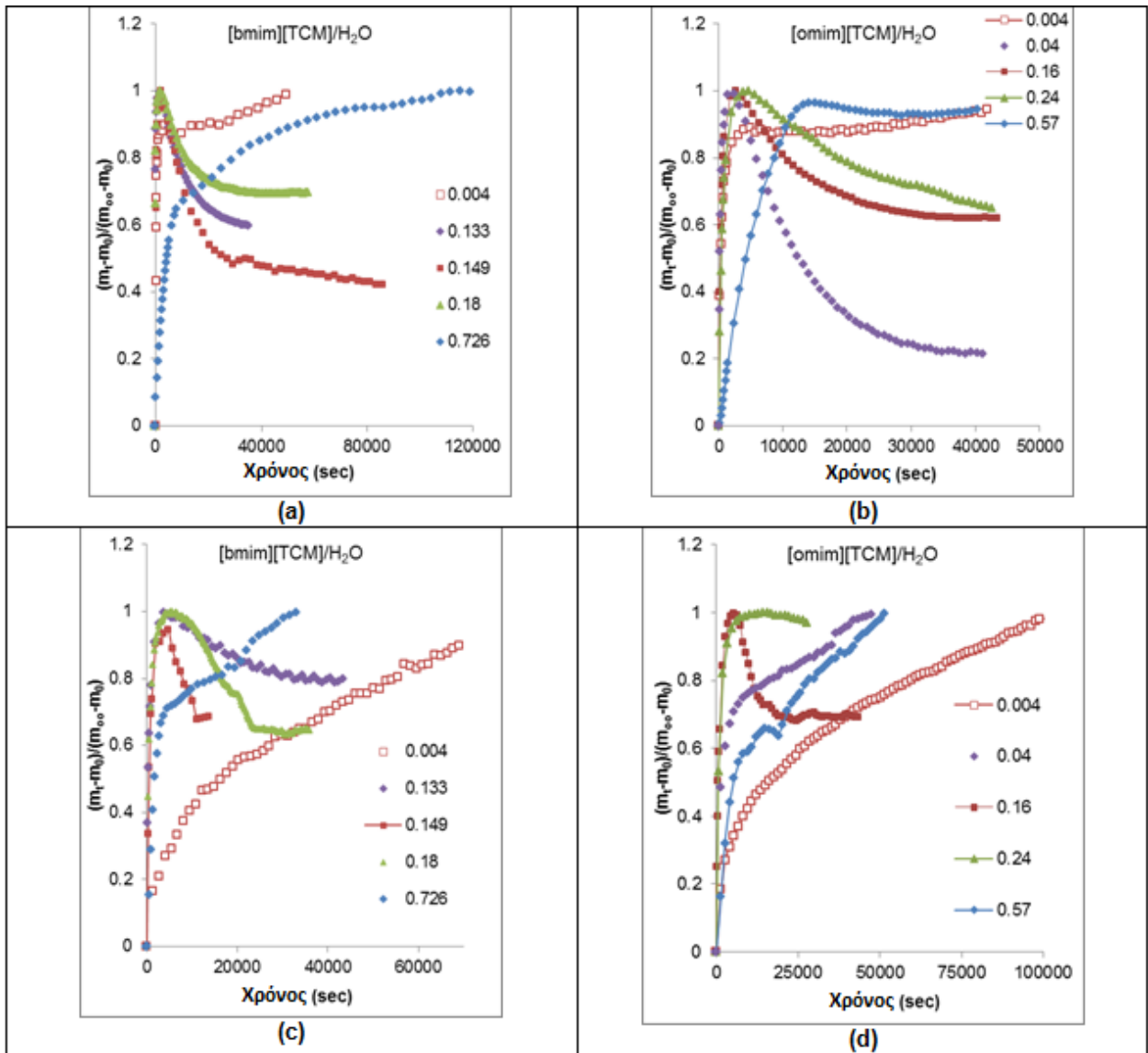
Θα πρέπει να τονιστεί ότι το μέγιστο στην πρόσληψη μάζας κατά το μεταβατικό στάδιο παρατηρείται μισή έως μία ώρα μετά τη βηματική επιβολή της πίεσης CO₂. Για το λόγο αυτό, δεν θα πρέπει να συσχετιστεί με διαταραχές που προκαλούνται στο μικροζυγό λόγω της ροής του αερίου και ανωστικών δυνάμεων. Στην πραγματικότητα, ο χρόνος που χρειάζεται για μια βηματική επιβολή πίεσης CO₂ είναι από μερικά δευτερόλεπτα έως ένα λεπτό και έτσι η διαταραχή στην ένδειξη του μικροζυγού αναμένεται και παρατηρείται σε αυτό το μικρό χρονικό διάστημα.

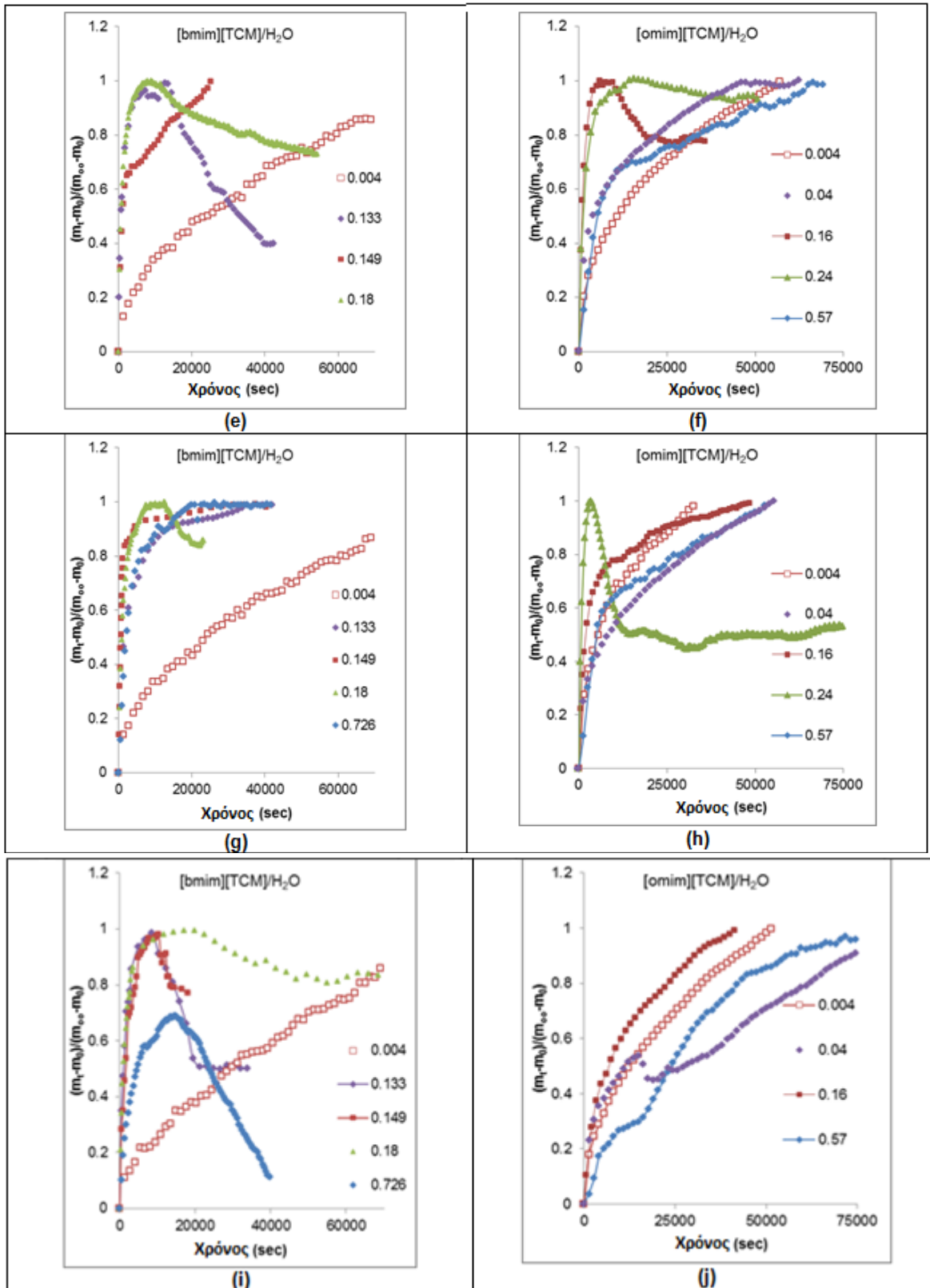
Ακόμη ένα ενδιαφέρον στοιχείο είναι το ότι το μεταβατικό στάδιο της απορρόφησης του CO₂ από τα υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού, για πολύ μικρό γραμμομοριακό κλάσμα νερού, είναι ομαλό και έχει την ίδια μορφή με το μεταβατικό στάδιο του ξηρού ιοντικού υγρού (δεν παρουσιάζει μέγιστο).

Το ίδιο ισχύει και για τα μεγάλα γραμμομοριακά κλάσματα νερού αλλά με μια χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα στα υδατικά διαλύματα [bmim][TCM] και [omim][TCM]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην περίπτωση του περισσότερο υδρόφιλου [bmim][TCM] ο μηχανισμός αντικατάστασης, που προκαλείται από την εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του ιοντικού υγρού και του νερού, είναι εφικτός μόνο όταν η συγκέντρωση του νερού φτάσει σε ένα κρίσιμο σημείο. Ταυτόχρονα, για μεγάλα μοριακά κλάσματα νερού χρειάζεται μια κρίσιμη συγκέντρωση CO₂ για να προκληθεί εκρόφιση του νερού και αυτό εκφράζεται μέσω μιας ξαφνική μείωσης της μάζας στο τελευταίο βήμα πίεσης CO₂ 800-950 mbar (Σχήμα 4.6i, X=0.726).

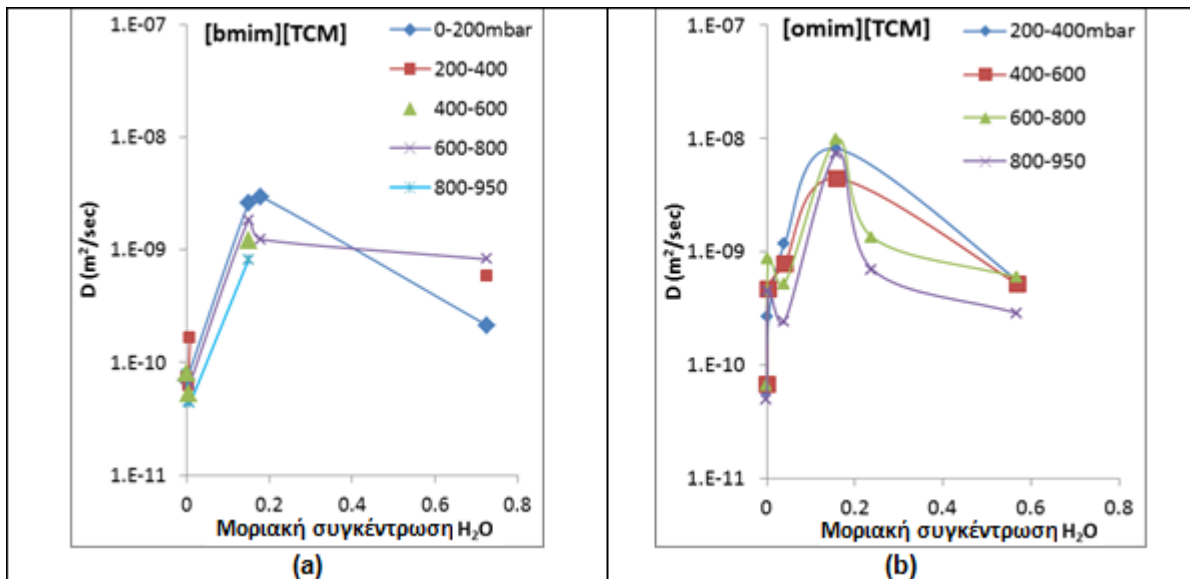
Αντίθετα στην περίπτωση του λιγότερο υδρόφιλου [omim][TCM], η εκρόφηση του νερού εμφανίζεται στις μικρές πιέσεις 0-200 mbar (Σχήμα 4.6b) και οι μεταβατικές καμπύλες από τις μεγαλύτερες πιέσεις ακολουθούν μια αυξανόμενη τάση.

Έχοντας μια γενική εντύπωση από τις καμπύλες μετάβασης οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.6, φαίνεται ότι το φαινόμενο εκρόφησης του νερού συμβαίνει πιο συχνά σε χαμηλές πιέσεις διοξειδίου, αν και για μερικά γραμμομοριακά κλάσματα νερού, η εκρόφηση συμβαίνει και σε μεγαλύτερες τιμές πίεσης (βήμα 800-950 mbar). Η εμφάνιση του μέγιστου στη γενική μορφή της μεταβατικής καμπύλης δεν βοηθάει ώστε να προσαρμοστεί η εξίσωση (4.2) και να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης. Ωστόσο για συγκεκριμένα μοριακά κλάσματα νερού όπου η κινητική ρόφησης ήταν ομαλή έτσι ώστε να καταστεί δυνατόν να εξάγουμε το δυαδικό συντελεστή διάχυσης CO₂/υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού και να το συγκρίνουμε με αυτό του συστήματος CO₂/ξηρό διάλυμα ιοντικού υγρού .





Σχήμα 4.6: (a, c, e, g, i) Κινητικές ρόφησης CO₂ για βήματα πίεσης από 0-200-400-600-800-950 mbar στους 36°C για διαφορετικά μοριακά κλάσματα νερού στο υδατικό διάλυμα [bmim][TCM]/H₂O. (b, d, f, h, j) Κινητικές ρόφησης CO₂ στις αντίστοιχες πιέσεις για διαφορετικά μοριακά κλάσματα νερού στο υδατικό διάλυμα [omim][TCM]/H₂O.



Σχήμα 4.7: Εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης CO₂ στο υδατικό διάλυμα IL/H₂O σε σχέση με το μοριακό κλάσμα του νερού για διαφορετικές πιέσεις για το (a) [bmim][TCM] και (b) [omim][TCM].

Τα αποτελέσματα (Πίνακας 4.1 Σχήμα 4.7) δείχνουν σημαντική αύξηση της διάχυσης (μία τάξη μεγέθους) η οποία αν συσχετιστεί με την 4-5 φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα απορρόφησης, καθιστούν τα υδατικά διαλύματα [Rmim][TCM] ως πολύ δραστικούς διαλύτες για την απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα. Συγκεκριμένα από την παρατήρηση των σχημάτων 4.7 α και β μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η βέλτιστη δέσμευση CO₂ επιτυγχάνεται για μοριακό κλάσμα νερού ίσο με 0.2.

Βήματα Πίεσης (mbar)	Μοριακή συγκέντρωση H ₂ O για το [bmim][TCM]/H ₂ O					
	0	0.004	0.008	0.149	0.18	0.726
	D(m ² /sec)					
0-200	6.97E-11			2.58E-09	2.96E-09	2.14E-10
200-400	7.475E-11	6.33E-11	1.66E-10			5.83E-10
400-600	8.04E-11	5.33E-11		1.22E-09		
600-800	7.282E-11		6.56E-11	1.82E-09	1.24E-09	8.25E-10
800-950	7.813E-11	4.53E-11	4.41E-11	8.1E-10		

Βήματα Πίεσης (mbar)	Μοριακή συγκέντρωση H ₂ O για το [omim][TCM]/H ₂ O					
	0	0.004	0.04	0.159	0.24	0.57
	D(m ² /sec)					
0-200						1.408E-09
200-400	5.82E-11	2.67E-10	1.179E-09	8.117E-09		5.563E-10
400-600	6.77E-11	4.68E-10	7.843E-10	4.435E-09		5.177E-10
600-800	6.60E-11	8.72E-10	5.23E-10	9.84E-09	1.34E-09	5.939E-10
800-950	4.95E-11	4.53E-10	2.448E-10	7.417E-09	6.95E-10	2.859E-10

Πίνακας 4.1 Σύγκριση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης του «ξηρού» ιοντικού υγρού και του υδατικού διαλύματος ιοντικού υγρού σε χαμηλά και υψηλά μοριακά κλάσματα νερού.

4.4 Φασματοσκοπία Raman-Πειραματική διαδικασία

Για τη μικροσκοπική μελέτη της αλληλεπίδρασης του CO₂ αλλά και H₂O με τα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] εφαρμόστηκε φασματοσκοπία Raman σε διαφορετικές θερμοκρασίες καθώς και υπό ελεγχόμενη πίεση CO₂. Τα φάσματα Raman των ιοντικών υγρών αλλά και των υδατικών διαλυμάτων τους καταγράφηκαν σε φασματόμετρο Renishaw inVia Reflex σε γεωμετρία οπισθοσκέδασης, χρησιμοποιώντας σαν πηγή διέγερσης μια δίοδο laser με μήκος κύματος $\lambda=785$ nm. Η δέσμη του laser εστιάστηκε πάνω στο δείγμα με τον αντικειμενικό φακό (x5) μικροσκοπίου Leica DMLM με το οποίο και ήταν συνδεδεμένο το φασματόμετρο Raman. Η αποκοπή της ελαστικής σκέδασης Rayleigh έγινε μέσω διηλεκτρικού φίλτρου που δίνει τη δυνατότητα καταγραφής των φασμάτων Raman σε συχνότητες μεγαλύτερες των 100 cm⁻¹. Η ανάλυση της σκεδάζουσας δέσμης έγινε με φασματόμετρο εστιακής απόστασης 250 mm, φράγμα περίθλασης 1200 γραμμών/mm και ανιχνευτή CCD υψηλής ευαισθησίας.

Η αφαίρεση του υπόβαθρου φωταύγειας από το φάσμα Raman έγινε με ρουτίνες πολυωνυμικής προσαρμογής, ενώ η ανάλυση των κορυφών Raman έγινε με μη-γραμμική προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων σε καμπύλες με συνάρτηση σχήματος Lorenz, επιτρέποντας έτσι τον ακριβή προσδιορισμό της συχνότητας, του ύψους, του εύρους και της ολοκληρωμένης έντασης κάθε κορυφής Raman. Οι μετρήσεις *in-situ* Raman της διαλυτοποίησης CO₂ στο «ξηρά» ιοντικά υγρά αλλά και στα υδατικά τους διαλύματα έγιναν σε καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση με την χρήση ειδικού κελιού (THMS600PS Linkam), το οποίο θερμοστατείται σε εύρος θερμοκρασίας -98 έως 773 K και μπορεί να δεχτεί πίεση μέχρι 14 bars. Στα πειράματα αυτά, το ιοντικό υγρό τοποθετούνταν σε κυψελίδα από χαλαζία και αρχικά απαερώνονταν μέσα στο κελί στους 323 K υπό ροή N₂. Στη συνέχεια, γινόταν εισαγωγή CO₂ υπό ροή για να καθαρίσουν οι γραμμές και το κελί από το παραμένον άζωτο και παρέμενε σε σταθερή θερμοκρασία για περίπου δύο ώρες. Κατόπιν, γινόταν εισαγωγή CO₂ μέχρι πίεσης 10 bars και το διάλυμα αφήνονταν να ισορροπήσει αρκετές ώρες, ενώ κάθε δέκα λεπτά γινόταν μετρήσεις φασμάτων Raman μέχρις ότου να μην παρατηρούνται μεταβολές μεταξύ των διαδοχικών φασμάτων.

«Ξηρά» ιοντικά υγρά [Rmim][TCM]

Στο (Σχήμα 4.8) συγκρίνονται τα φάσματα Raman των ιοντικών υγρών [bmim][TCM] και [omim][TCM], όπου διακρίνονται οι κύριες κορυφές Raman που

έχουν αναφερθεί για τα κατιόντα του $[Rmim]^+$ και τα διαφορετικά στερεοϊσομερή τους ^{[40][41][42][43][44]}. Ειδικότερα, η παρουσία τεσσάρων ασθενών αλλά ευκρινών κορυφών Raman στα 808, 825, 883 και 906 cm^{-1} επαληθεύει τη συνύπαρξη των τεσσάρων στερεοϊσομερών gauche (G) και anti (A) (GG, GA, AG, και AA) του κατιόντος $[bmim]^+$ στην υγρή φάση. ^[44] Διακρίνονται επίσης οι κορυφές σε 324 και 975 cm^{-1} , οι οποίες έχουν προβλεφθεί για τα ισομερή GA/AA και AG/GG του κατιόντος $[bmim]^+$ μαζί με τις χαρακτηριστικές κορυφές στα 600, 624 και 699 cm^{-1} , οι οποίες προέρχονται από τη υπέρθεση των ισομέρων GG/GA, AG/AA, και GG/GA, αντίστοιχα. ^[44] Οι τελευταίες τρεις κορυφές παρατηρήθηκαν επίσης στο φάσμα του $[omim][TCM]$, επιβεβαιώνοντας ότι αυτός ο τύπος ισομερισμού είναι κοινό χαρακτηριστικό των κατιόντων μεθυλιμιδαζολίου με μακριά αλκυλική αλυσίδα. ^[41]

Με βάση την ταυτοποίηση των δονήσεων του κατιόντος $[Rmim]^+$ μελετήθηκαν στη συνέχεια οι κορυφές Raman των ανιόντων $[TCM]^-$, σε σχέση με ανάλογες μελέτες σε άλατα τρικυανομεθανιδίου (Πίνακας 4.2). ^{[45][46][47][48][49]} Ειδικότερα, παρατηρήθηκε μια ισχυρή και ευρεία κορυφή Raman στα 159 cm^{-1} που οφείλεται στην εντός του επιπέδου κάμψη C-C-N, μία ασθενής κορυφή στα 483 cm^{-1} που προέρχεται από την αντίστοιχη εκτός-επιπέδου κάμψη C-C-N, δύο ισχυρές δονήσεις στα 646 και 2209 cm^{-1} που προέρχονται από τη συμμετρική έκταση των δεσμών C-C και C-N, αντίστοιχα, και μια ευρεία ανομοιογενής κορυφή στα 2164 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην αντισυμμετρική έκταση του δεσμού C-N.

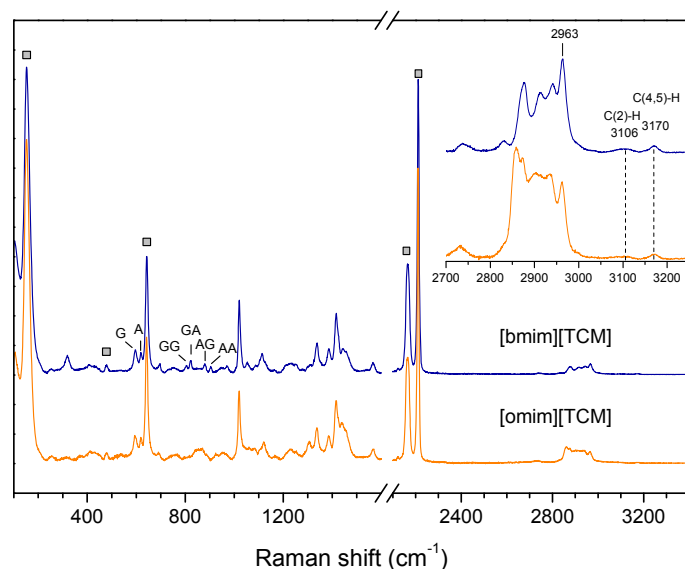
Σύγκριση των αντίστοιχων θέσεων των κορυφών με αυτές που έχουν αναφερθεί για ελεύθερα ανιόντα $[TCM]^-$ (επίπεδη συμμετρία D_{3h}) σε διαλύματα αλάτων τους, δείχνει ισχυρές μετατοπίσεις των δεσμών CC και CN σε χαμηλότερες συχνότητες στα ιοντικά υγρά $[Rmim][TCM]$, ενώ οι συχνότητες των δονήσεων κάμψης δεν επηρεάζονται σημαντικά. ^{[47][48]} Η συμπεριφορά αυτή αποδεικνύει ότι δεσμοί CC και CN των ανιόντων $[TCM]^-$ εξασθενούν (χαλαρώνουν) λόγω της σύζευξής τους με τα κατιόντα $[Rmim]^+$ στα αντίστοιχα ιοντικά υγρά.

ν (cm^{-1})		$\Delta\nu$ (cm^{-1})	(D_{3h})
$[Rmim][TCM]$	Ελεύθερα ιόντα $[TCM]^-$		
159	159(1)	1(1)	Εντός επιπέδου κάμψη C-C-N
483	484	1	Εκτός επιπέδου κάμψη C-C-N
646	657(1)	11(1)	Συμμετρική έκταση C-C
2164	2174(1)	10(1)	Αντισυμμετρική έκταση C-N
2209	2224(1)	16(1)	Συμμετρική έκταση C-N

Πίνακας 4.2. Δονήσεις Raman των ανιόντων $[TCM]^-$ στα ιοντικά υγρά $[Rmim][TCM]$ σε σύγκριση με τα ελεύθερα ιόντα.

Επιπρόσθετα, σύγκριση των φασμάτων Raman του [bmim][TCM] και του [omim][TCM] στην περιοχή δονήσεων των δεσμών CH ($2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) έδειξε σημαντικές διαφορές στις κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις CH της αλκυλικής αλυσίδας (συχνότητες μικρότερες των 2950 cm^{-1}), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8.

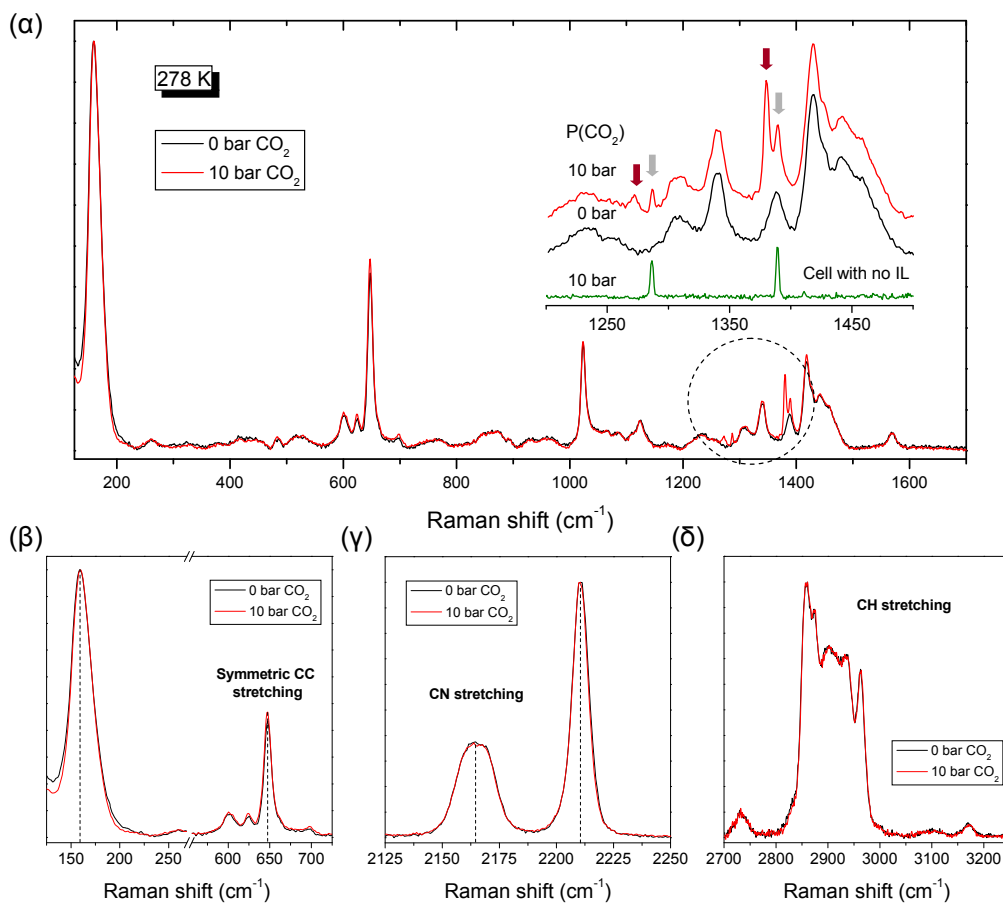
Ειδικότερα, η αύξηση του αριθμού των ομάδων μεθυλενίου για το [omim][TCM] έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση και την ενίσχυση των δονήσεων σε χαμηλότερες συχνότητες λόγω της συνεισφοράς πρόσθετων τρόπων ταλάντωσης από τις μακρύτερες αλκυλικές αλυσίδες. Αντίθετα, η υψηλότερης συχνότητας κορυφή CH στα 2963 cm^{-1} ,^[41] η οποία αποδίδεται στην τελευταία ομάδα μεθυλίου του ιμιδαζολικού δακτυλίου, επηρεάζεται ελάχιστα από το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας. Παρόμοια, οι δονήσεις CH που προέρχονται από τις ομάδες NC(2)HN και HC(4)C(5)H^{[41][50][51]} του ιμιδαζολικού δακτυλίου εμφανίζονται στα 3106 και 3170 cm^{-1} , και στα δύο ιοντικά υγρά. Οι συχνότητες των δύο αυτών δονήσεων, οι οποίες θεωρούνται ότι αντικατοπτρίζουν την αλληλεπίδραση του ζεύγους ανιόντος-κατιόντος, είναι πολύ κοντά στις τιμές που έχουν αναφερθεί σε ιοντικά υγρά με φθοριομένα ανιόντα (~ 3120 και $\sim 3180\text{ cm}^{-1}$ για το [bmim][PF₆]/[bmim][BF₄]^{[40][42]} και 3097 και 3165 cm^{-1} για το [bmim][COOCF₃],^[52] υποδεικνύοντας ότι η αλληλεπίδραση ανιόντος-κατιόντος στα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] έχει συγκρίσιμο μέγεθος.



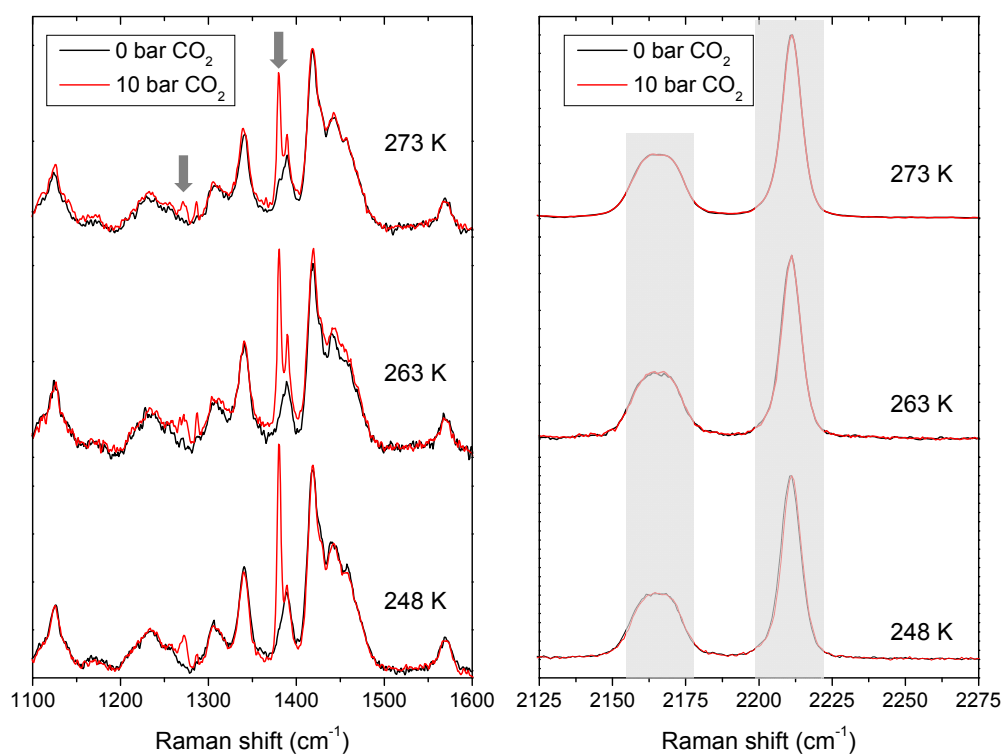
Σχήμα 4.8. Φάσματα Raman των ιοντικών υγρών [Rmim][TCM] ($n=4$ και 8). Τα τετράγωνα απεικονίζουν τις κορυφές Raman για το ανιόν τρικυανομεθανιδίου. Στο ένθετο φαίνεται μια λεπτομερέστερη εικόνα των δονήσεων CH για τα δύο ιοντικά υγρά.

Διαδικά μείγματα ιοντικών υγρών [Rmim][TCM]/CO₂

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις *in situ* Raman για να μελετηθεί η διαλυτότητα του CO₂ στα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] σε διαφορετικές θερμοκρασίες και να διερευνηθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ του ιοντικού υγρού και CO₂. Στο Σχήμα 4.9(α) παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για το [omim][TCM] πριν και μετά την ισορροπία υπό πίεση CO₂ 10 bars στους 278K. Διαπιστώθηκε ότι οι δονήσεις των κατιόντων και των ανιόντων του ιοντικού υγρού δεν επηρεάζονται από την απορρόφηση του CO₂, όπως απεικονίζονται αναλυτικά στα Σχήματα 4.9(β)-(δ). Ειδικότερα, τόσο οι συχνότητες των δονήσεων των ανιόντων [TCM]⁻ όσο και οι συχνότητες των δονήσεων CH του κατιόντος παραμένουν σταθερές σε πιέσεις CO₂ 0-10 bars, δείχνοντας ότι αλληλεπιδράσεις ιοντικού υγρού-CO₂ είναι σχετικά ασθενείς και δεν επηρεάζουν σημαντικά τη δομή του ιοντικού υγρού.^{[53][54]} Η μόνη μεταβολή των φασμάτων Raman εντοπίστηκε στη φασματική περιοχή 1250-1400 cm⁻¹, όπου δύο ζευγάρια από στενές κρυφές Raman εμφανίστηκαν με τη ρόφηση CO₂, όπως φαίνεται στο ένθετο του Σχήματος 4.9(α). Οι κορυφές αυτές χαρακτηριστικές των δονήσεων των μορίων CO₂ λόγω του φαινομένου συντονισμού Fermi (δύαδα Fermi).^[55] Το ένα ζεύγος δονήσεων που αποτελείται από τις πιο στενές κορυφές στα 1285 και 1389 cm⁻¹, ένθετο του Σχήματος 4.9(α), εμφανίστηκε αμέσως μετά την εισαγωγή του πιεσμένου CO₂ στο κελί Raman με το ιοντικό υγρό. Αυτές οι δονήσεις οφείλονται στα ελεύθερα μόρια CO₂ στον κενό χώρο πάνω από το φορέα του υγρού δείγματος, όπως επιβεβαιώθηκε με συγκριτικές μετρήσεις στο κελί Raman κάτω από τις ίδιες συνθήκες πίεσης CO₂ (10 bars) απουσία ιοντικού υγρού.^[55] Επιπλέον, οι συχνότητες των κορυφών αυτών συμπίπτουν με αυτές της δυνάδας Fermi του CO₂ στην αέρια φάση, και κατά συνέπεια μπορούν να αξιοποιηθούν σαν μία εσωτερική αναφορά ελέγχου της διαλυτότητας του CO₂ στο ιοντικό υγρό. Από την άλλη πλευρά, το δεύτερο ζευγάρι κορυφών Raman εμφανίστηκε σταδιακά μέχρι να ισορροπήσει το σύστημα ιοντικού υγρού/CO₂ και μετατοπίστηκε σε σημαντικά μικρότερες συχνότητες, 1272 και 1380 cm⁻¹, σε σύγκριση με αυτές του αερίου CO₂. Κατά συνέπεια, το ζεύγος αυτό κορυφών Raman αποδόθηκε στα μόρια CO₂ τα οποία διαλύθηκαν στο ιοντικό υγρό.

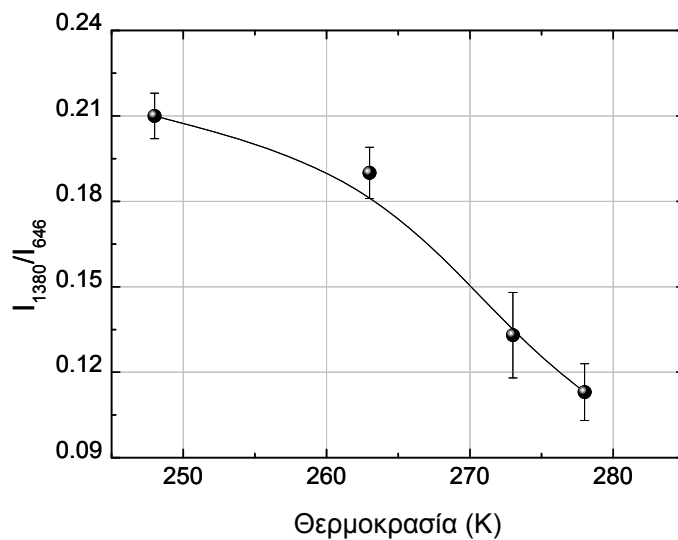


Σχήμα 4.9: Φάσματα Raman του [omim][TCM] πριν (0 bar) και μετά την απορρόφηση του CO₂ υπό πίεση 10 bars στους 278 K σε διαφορετικές φασματικές περιοχές. Το ένθετο δείχνει λεπτομερώς τη φασματική περιοχή 1200-1500 cm⁻¹ σε σύγκριση με τα φάσματα Raman του άδειου κελιού που έχει γεμίσει με CO₂ στα 10 bars. Τα ζεύγη δυάδων Fermi έχουν τονιστεί με σκούρα και ανοιχτά βέλη.

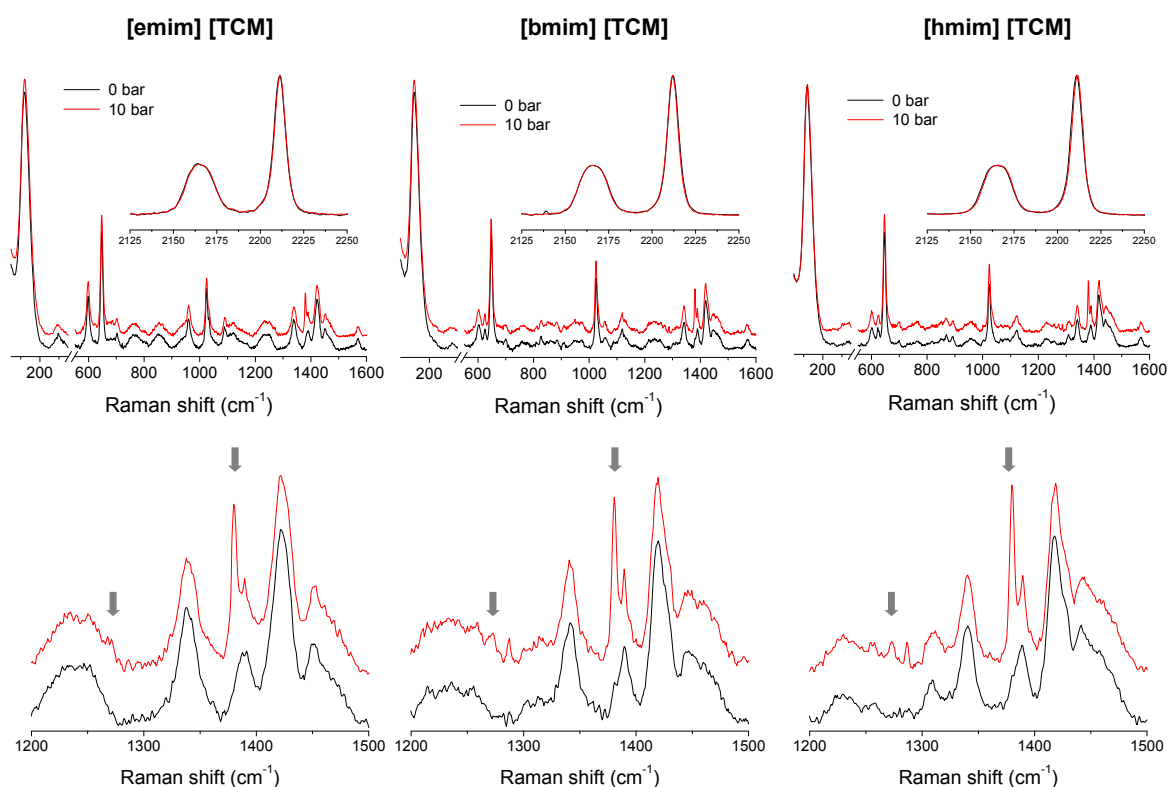


Σχήμα 4.10. Φάσματα Raman για το ιοντικό υγρό [omim][TCM] πριν (0 bar) και μετά την απορρόφηση CO₂ υπό πίεση 10 bar στους 248, 263 και 273 K. Τα βέλη δείχνουν τις θέσεις των δυνάδων Fermi οι οποίες εμφανίζονται μετά την απορρόφηση CO₂. Τα σκιαγραφημένα ορθογώνια δείχνουν ότι δεν έχουν αλλοιωθεί οι δονήσεις CN των ανιόντων [TCM]⁻ μετά την απορρόφηση CO₂.

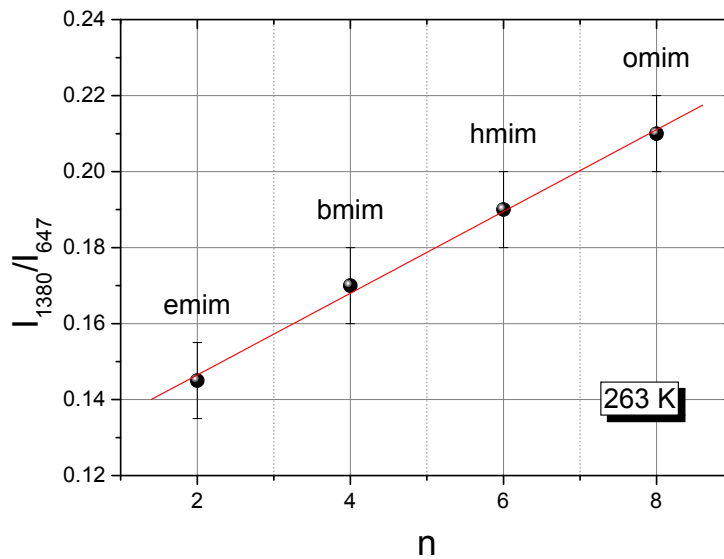
Επιπρόσθετα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα [omim][TCM]/CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες, 248, 263 και 273 K, υπό πίεση 10 bars CO₂ (Σχήμα 4.10). Όπως και στους 278 K, βρέθηκε ότι η απορρόφηση CO₂ δεν επηρεάζει τις δονήσεις Raman του ιοντικού υγρού. Ωστόσο, η σχετική ένταση των δονήσεων CO₂ αυξανόταν συνεχώς με την μείωση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή μελετήθηκε ποσοτικά υπολογίζοντας τον λόγο εντάσεων I_{1380}/I_{646} στις διαφορετικές θερμοκρασίες, ο οποίος προκύπτει από την ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής CO₂ στα 1380 cm⁻¹ ως προς την αντίστοιχη ένταση της κορυφής στα 646 cm⁻¹ που οφείλεται στη συμμετρική έκταση CC των ανιόντων [TCM]⁻. Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή μεταβολή του λόγου εντάσεων I_{1380}/I_{646} , όπου διαπιστώνεται αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ στο ιοντικό υγρό [omim][TCM] με τη μείωση της θερμοκρασίας, χωρίς αισθητή παραμόρφωση της δομής του ιοντικού υγρού, συμπεριφορά η οποία είναι ενδεικτική της φυσικής απορρόφησης του CO₂.



Σχήμα 4.11. Εξάρτηση του λόγου εντάσεων I_{1380}/I_{646} από τη θερμοκρασία για το ιοντικό υγρό [omim][TCM] μετά την απορρόφηση CO_2 υπό πίεση 10 bar.



Σχήμα 4.12 Φάσματα Raman για τα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] ($n=2, 4, 6$) σαν συνάρτηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας μετά την απορρόφηση CO_2 σε θερμοκρασία 263 K και πίεση CO_2 στα 10 bar. Τα γκρι βέλη απεικονίζουν τις δυάδες Fermi του CO_2 .



Σχήμα 4.13. Μεταβολή της σχετικής έντασης της διάδας Fermi του CO₂ (I₁₃₈₀/I₆₄₆) με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας (n) για τα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] (n=2, 4, 6, 8) στους 263 K και πίεση CO₂ 10 bar.

Η συμπεριφορά αυτή υποστηρίζεται περαιτέρω από τα αποτελέσματα μετρήσεων Raman στα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM] σαν συνάρτηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας (n=2,4,6) σε σταθερή θερμοκρασία 263 K και πίεση CO₂ 10 bars. Παρόμοια με το σύστημα [omim][TCM]/CO₂, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στις κορυφές Raman του ιοντικών υγρών [Rmim][TCM] (n=2,4,6) μετά την απορρόφηση CO₂ (Σχήμα 4.12). Υπολογισμός σχετικής έντασης της δόνησης CO₂ έδειξε μία γραμμική αύξηση του λόγου I₁₃₈₀/I₆₄₆ με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας των ιοντικών υγρών [Rmim][TCM], όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13. Η συμπεριφορά αυτή έδειξε ότι η διαλυτότητα του CO₂ βελτιώνεται με την αντίστοιχη αύξηση του ελεύθερου όγκου των ιοντικών υγρών που επιφέρει η αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας,^[56] ένα χαρακτηριστικό που υποστηρίζει το κύριο μηχανισμό φυσικής απορρόφησης του CO₂ στα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM].^[57]

Ανεξάρτητα από τις διαφορές της σχετικής έντασης, οι οποίες οφείλονται στη θερμοκρασία ή το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας, οι συχνότητες της διάδας Fermi του CO₂ έμειναν σταθερές στα 1272 και 1380 cm⁻¹ για όλα τα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM], δείχνοντας ένα κοινό μηχανισμό αλληλεπίδρασης με το CO₂. Επιπλέον, οι παρατηρούμενες συχνότητες της διάδας Fermi ήταν κοντά, αν και χαμηλότερες, σε αυτές που προσδιορίστηκαν με τις μετρήσεις Raman για τη διαλυτότητα του CO₂ στο νερό (1277 και 1384 cm⁻¹)^[55] αλλά και του [emim][BF₄] (1278 και 1384 cm⁻¹) και του

φθοριομένου ιοντικού υγρού [emim][Tf₂N] (1279 και 1384 cm⁻¹),^[59] υποδεικνύοντας σχετικά ισχυρότερη σύζευξη του CO₂ με τα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM].

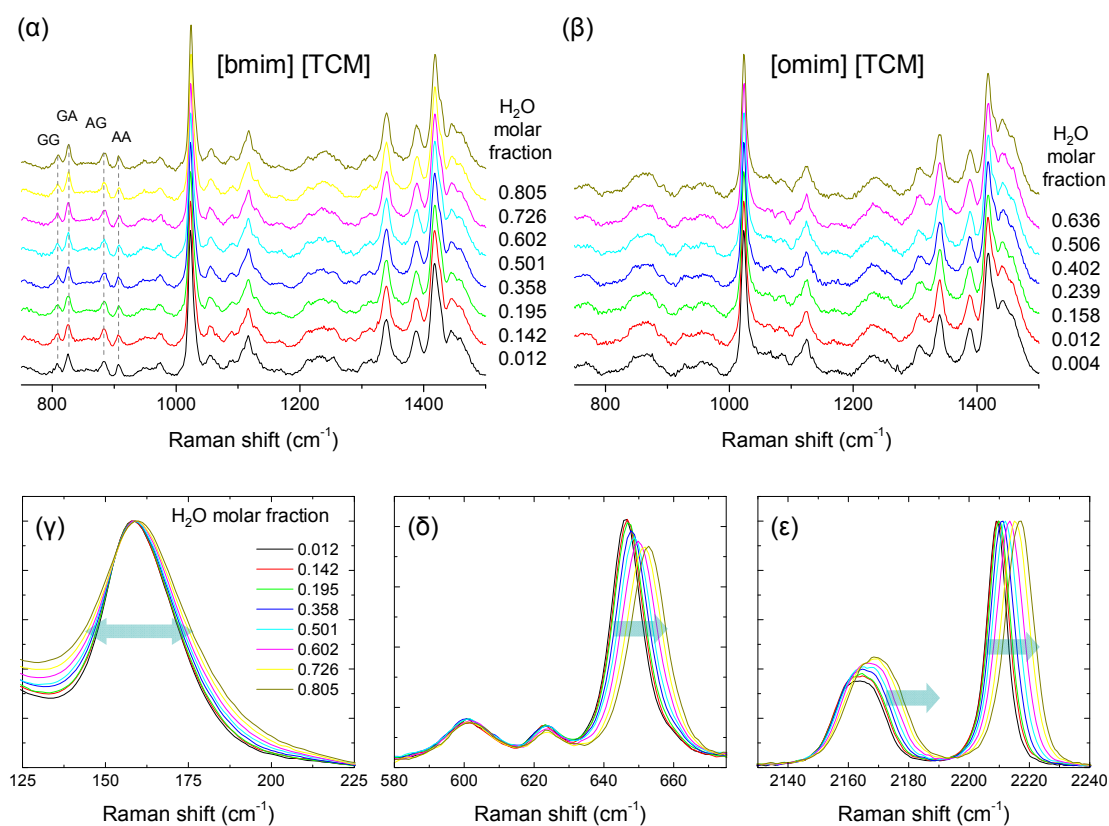
Πρόσφατα, μια διεξοδική μελέτη της αλληλεπίδρασης CO₂ με το ιοντικό υγρό [bmim][COOCF₃] με φασματοσκοπία in-situ Raman σε συνθήκες απορρόφησης υπερκρίσιμου CO₂ (υψηλές πιέσεις 1-90 bars και θερμοκρασία 313 K),^[52] έδειξε ότι οι δονήσεις Raman του ιοντικού υγρού ήταν ουσιαστικά ανεπηρέαστες από τη διάλυση του CO₂, εκτός από την ασθενή ενίσχυση του συμμετρικού τρόπου δόνησης των ανιόντων COO⁻ σε υψηλές πιέσεις. Επιπλέον, η ανάλυση του φάσματος της δυάδας Fermi CO₂ έδειξε την υπερθέση των δύο ζευγών κορυφών, οι οποίες δείχνουν τη απορρόφηση CO₂ σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα. Η δυάδα Fermi σε υψηλότερες συχνότητες αποδόθηκε σε μόρια CO₂ στον ελεύθερο χώρο του ιοντικού υγρού τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, ενώ η δυάδα Fermi σε χαμηλότερες συχνότητες αποδόθηκε σε μόρια CO₂ τα οποία αλληλεπιδρούν ασθενώς με τα ανιόντα COO⁻.^[52] Οι θέσεις των κορυφών της δυάδας Fermi σε χαμηλές συχνότητες βρέθηκαν στα ~1272 και ~1381 cm⁻¹ για μικρές (~0.2) μοριακές συγκεντρώσεις του CO₂, πολύ κοντά στις συχνότητες της δυάδας Fermi που προσδιορίστηκαν στα ιοντικά υγρά [Rmim][TCM]. Αυτό συνεπάγεται ότι αν και δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή στις κορυφές Raman των ιοντικών υγρών με ανιόντα τρικυανομεθανιδίου σε αυτές τις συνθήκες πίεσης, είναι πολύ πιθανή η παρουσία ασθενούς χημικής αλληλεπίδραση μεταξύ του CO₂ και του ανιόντος [TCM]⁻,^[53] η οποία έχει ως συνέπεια τη μετατόπιση της δυάδας Fermi και όχι των δονήσεων Raman του ανιόντος.

4.5 Δυαδικά μείγματα ιοντικών υγρών [Rmim][TCM]/νερού

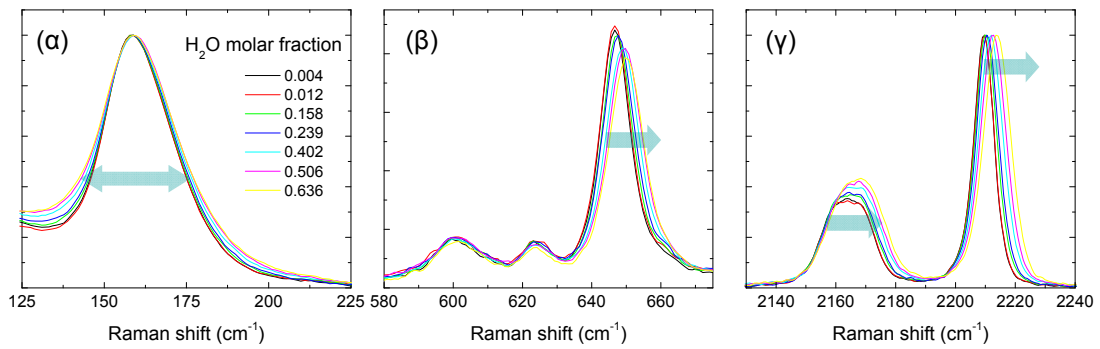
Η φασματοσκοπία Raman εφαρμόστηκε επιπλέον για να μελετηθεί η επίδραση του νερού και των μοριακών-ιοντικών αλληλεπιδράσεων σε δυαδικά μείγματα ιοντικού υγρού/νερού. Τα Σχήματα 4.14(α) και (β) παρουσιάζουν μια επισκόπηση των φασμάτων Raman στα συστήματα [bmim][TCM]/H₂O και [omim][TCM]/H₂O σε συνάρτηση με το μοριακό κλάσμα νερού, στην φασματική περιοχή που παρατηρούνται οι δονήσεις Raman των κατιόντων [Rmim]⁺. Διαπιστώθηκε ότι οι κορυφές Raman του κατιόντος δεν επηρεάζονται ουσιαστικά από την παρουσία H₂O (εκτός από μία πολύ μικρή μετατόπιση κατά 1-2 cm⁻¹ της δόνησης C(4,5)-H σε υψηλές συγκεντρώσεις H₂O), σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, οι οποίες αναφέρουν την απουσία σημαντικών

μεταβολών των δονήσεων Raman του κατιόντος σε υδατικά διαλύματα φθοριομένων ιοντικών υγρών [Rmim][BF₄]/[PF₆] ILs. ^{[59][60][61][62][63][64][65]}

Ωστόσο, οι δονήσεις Raman των ανιόντων [TCM]⁻ παρουσίασαν σημαντική μεταβολή με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, κυρίως οι δονήσεις των δεσμών CC και CN, όπως φαίνεται για το [bmim][TCM]/H₂O στα Σχήματα 4.14 (γ)-(ε). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο σύστημα [omim][TCM]/H₂O, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15. Συγκεκριμένα, οι συμμετρικές δονήσεις CC αλλά και δύο δονήσεις CN παρουσίασαν συνεχή μετατόπιση προς υψηλότερες συχνότητες μαζί με μία διεύρυνση με την αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του νερού. Επιπλέον, η εντός επιπέδου δόνηση C-C-N παρουσίασε ισχυρή διεύρυνση με μία μικρή μετατόπιση της τάξης του of 1 cm⁻¹, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.16.

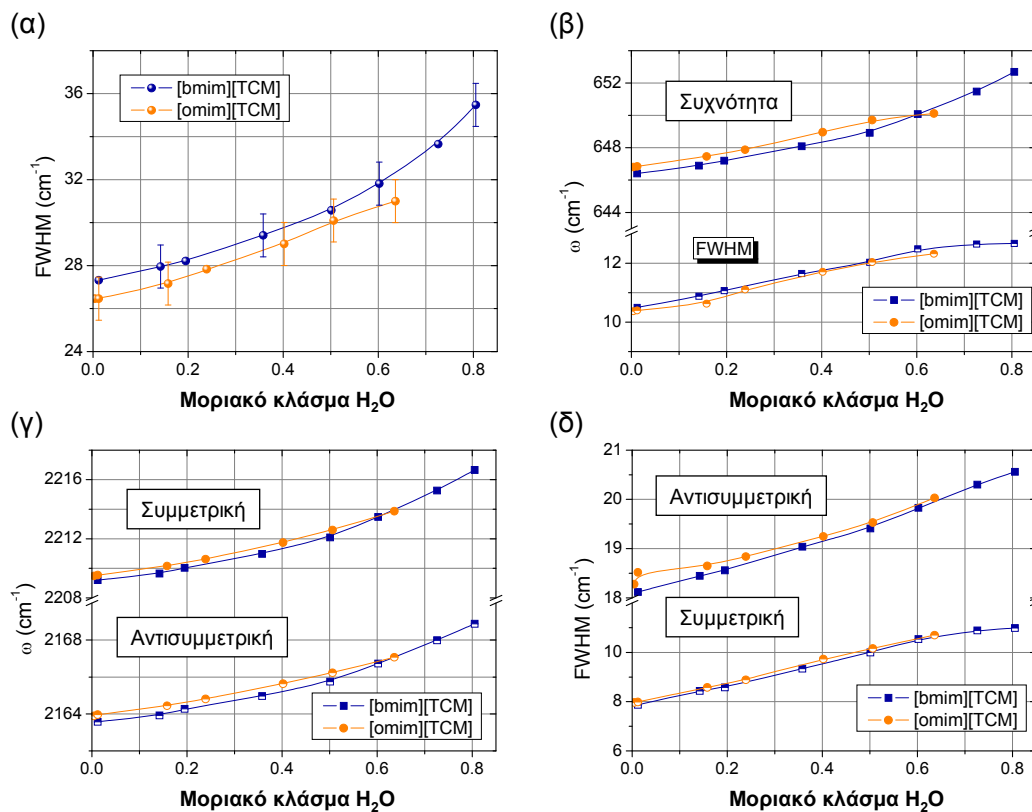


Σχήμα 4.14 . Φάσματα Raman για τα μείγματα (α) [bmim][TCM]/H₂O και (β) [omim][TCM]/H₂O σαν συνάρτηση του μοριακού κλάσματος του νερού στην περιοχή 750-1500 cm⁻¹ όπου κυριαρχούν οι δονήσεις των κατιόντων [Rmim]⁺. Μεταβολή των δονήσεων (γ) εντός επιπέδου κάμψη CCN, (δ) έκταση CC και (ε) εκτάσεις CN του ανιόντος [TCM]⁻ με τη συγκέντρωση του νερού για το [bmim][TCM]/H₂O.



Σχήμα 4.15 Μεταβολή των δονήσεων (α) εντός επιπέδου κάμψη CCN, (β) έκταση CC και (γ) εκτάσεις CN του ανιόντος $[TCM]^-$ με τη συγκέντρωση του νερού για το $[omim][TCM]/H_2O$.

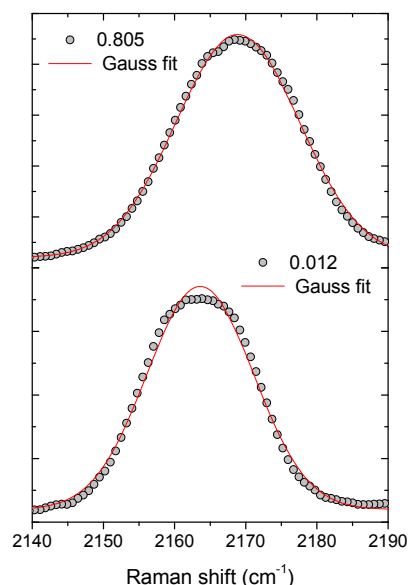
Η παρατηρούμενη αύξηση της συχνότητας των δονήσεων Raman CC και CN οι οποίες τείνουν στις αντίστοιχες τιμές των ελεύθερων ανιόντων $[TCM]^-$, είναι χαρακτηριστική της ενίσχυσης (σκλήρυνσης) των δεσμών CC και CN με την είσοδο των μορίων νερού, τα οποία εμποδίζουν την αλληλεπίδραση $[Rmim]^+ - [TCM]^-$.



Σχήμα 4.16. Η μεταβολή του (α) πλήρους εύρους στο μισό μέγιστο (*full width at half height-FWHM*) από τις δονήσεις των εντός του επιπέδου κάμψεων CCN, (β) συχνότητας και εύρους FWHM για την συμμετρική έκταση CC, (γ) συχνότητας και (δ) εύρους FWHM για τις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις CN για τα δυαδικά μείγματα $[bmim][TCM]/H_2O$ και $[omim][TCM]/H_2O$.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου των μορίων του νερού με δύο ανιόντα, τα οποία οδηγούν σε μία συμμετρική διάταξη της μορφής $A \cdots H-O-H \cdots A$, όπως έδειξε πρώτος ο Cammarata et al.^[59] και πιο πρόσφατα ο Danten et al.^{[62][66]} σε φθοριομένα ιοντικά υγρά. Ο ίδιος μηχανισμός αλληλεπίδρασης του νερού με τα ιοντικά υγρά υποστηρίχθηκε πρόσφατα με θεωρητικούς υπολογισμούς, όπου προβλέφθηκαν μετατοπίσεις μεγέθους $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ των συμμετρικών δονήσεων Raman των ανιόντων. Ωστόσο, ο αναμενόμενος απεντοπισμός του φορτίου για το ανιόν $[TCM]^-$ ^[48] μπορεί να τροποποιήσει τη δομή των δεσμών $[TCM]-H_2O$ σε σύγκριση με τα σχεδόν συμμετρικά σύμπλοκα, τα οποία σχηματίζονται από τους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου $F \cdots H-O$ στα ιοντικά υγρά με φθοριομένα ανιόντα.^[62] Ειδικότερα, μία πρόσφατη μελέτη της ενυδάτωσης των ανιόντων $[TCM]^-$ έδειξε ότι τα μόρια νερού μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου τόσο μέσω των ομάδων νιτριλίου του τρικυανομεθανιδίου, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της συμμετρίας του μορίου μέσω της κάμψης των δεσμών $C-C-N$, όσο και μέσω του κεντρικού ατόμου άνθρακα του $[TCM]^-$.^[67] Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να δικαιολογήσει τη διαρκή διεύρυνση των δονήσεων CC , CN αλλά και των κάμψεων CCN με την αύξηση της περιεκτικότητας του νερού (Σχήμα 4.16).

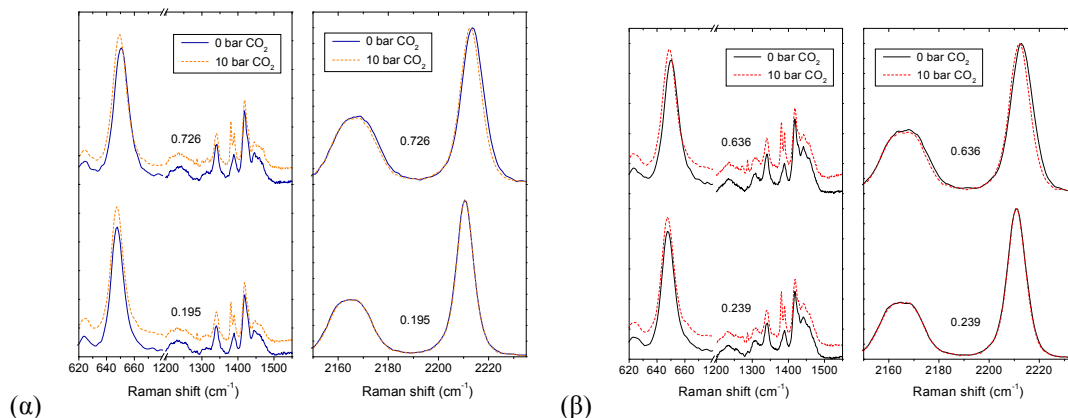
Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι η κορυφή Raman που προέρχεται από τον αντισυμμετρικό τρόπο δόνησης του δεσμού $C-N$ εμφανίζει σημαντική ασυμμετρία για το «ξηρό» ιοντικό υγρό, η οποία δεν μπορεί να προσαρμοσθεί ακριβώς με μια απλή γραμμή τύπου Lorentz, Gauss ή Voight, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.17. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία μικρών διαταραχών της επίπεδης συμμετρίας D_{3h} των ιόντων $[TCM]^-$ λόγω της πιθανής κάμψης στο πάνω μέρος του ιμιδαζολικού δακτυλίου,^[68] που έχει σαν αποτέλεσμα την ενεργοποίηση των δύο διαφορετικών δονήσεων CN , οι οποίες μπορούν εύκολα να δικαιολογήσουν το παρατηρούμενο ασύμμετρο προφίλ της κορυφής Raman. Επιπλέον, η κορυφή του αντισυμμετρικού τρόπου δόνησης CN γίνεται σημαντικά πιο συμμετρική στα ενυδατωμένα μείγματα (Σχήμα 4.17), υποδεικνύοντας ότι η παρεμβολή μορίων H_2O μεταξύ των ανιόντων τρικυανομεθανιδίου μειώνει τις αντίστοιχες αποκλίσεις από την επίπεδη συμμετρία D_{3h} αντισταθμίζοντας τους ισχυρούς δεσμούς $[Rmim]^+ - [TCM]^-$.



Σχήμα 4.17 Προσαρμογή της αντισυμμετρικής δόνησης CN με μία απλή γραμμή με συνάρτηση σχήματος Gauss για μοριακές συγκεντρώσεις νερού 0.012 και 0.805 στο σύστημα [bmim][TCM]/H₂O.

Τριτογενές μείγμα ιοντικών υγρών [Rmim][TCM]/H₂O/CO₂

Το Σχήμα 4.18 δείχνει χαρακτηριστικά φάσματα Raman των μειγμάτων [Rmim][TCM]/H₂O πριν και μετά την απορρόφηση του CO₂ στους 278 K και πίεση 10 bars. Σε μικρές συγκεντρώσεις νερού, δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική διαφορά σε σχέση με το «ξηρό» ιοντικό υγρό π.χ. η διάδα Fermi εμφανίσθηκε στις ίδιες τιμές συχνοτήτων όπως και στο «ξηρό» ιοντικό υγρό χωρίς παραμόρφωση των κορυφών Raman των ανιόντων ή των κατιόντων. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις νερού παρατηρήθηκε μία ασθενής αλλά ευκρινής μετατόπιση κατά 1-2 cm⁻¹ των δονήσεων CC και CN σε χαμηλότερες συχνότητες που αντιστοιχούν σε μείγματα με μικρότερες συγκεντρώσεις νερού. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική της τάσης των ισχυρά ενυδατωμένων ιοντικών υγρών να αποκαταστήσουν τις αρχικές συχνότητες των δονήσεων CC και CN, οι οποίες καθορίζονται από την αλληλεπίδραση του ανιόντος-κατιόντος στο «ξηρό» σύστημα, όταν διαλύεται CO₂ στο διάλυμα.



Σχήμα 4.18 Φάσματα Raman για διαφορετικά μοριακά κλάσματα νερού στο (α) [bmim][TCM]/H₂O και (β) [omim][TCM]/H₂O πριν και μετά την απορρόφηση του CO₂ υπό πίεση 10 bar στους 278 K.

Συγκεκριμένα, η παρατηρούμενη μετατόπιση (χαλάρωση) των δονήσεων CC και CN μετά την απορρόφηση CO₂ μπορεί να δικαιολογηθεί από μία μείωση της συγκέντρωσης του νερού στο σύστημα [Rmim][TCM]/H₂O κατά 0.1-0.2 % του αντίστοιχου μοριακού. Αυτό το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του τριμερούς συστήματος [Rmim][TCM]/H₂O/CO₂ είναι ενδεικτικό του ανταγωνισμού μεταξύ των αλληλεπιδράσεων TCM-H₂O και TCM-CO₂ σε αντίθεση με τα φθορισμένα ιοντικά υγρά, των οποίων η τάση να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου μέσω των συμπλόκων F...H-O-H... μειώνει την επίδραση του νερού στην απορρόφηση CO₂.

4.6 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα ελέγχου διαλυτών με τη μέθοδο δέσμευσης/αναγέννησης (scrubbing/stripping)

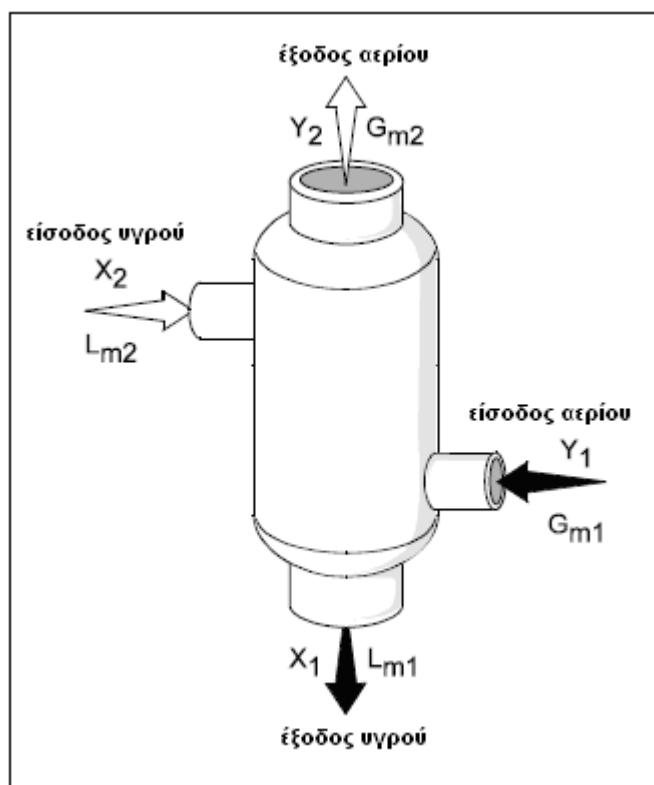
4.6.1 Διαδικασία σχεδιασμού του πύργου απορρόφησης

4.6.1.1 Υπολογισμός ροής διαλύτη

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό της ροής του διαλύτη στον πύργο απορρόφησης είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε στο θεωρητικό μέρος στην παράγραφο 3.6.

Το πρώτο πράγμα που προσδιορίστηκε είναι η απαραίτητη ροή του διαλύτη που εισέρχεται στην κορυφή της στήλης απορρόφησης. Το ισοζύγιο μάζας (Σχήμα 4.19) για το διοξείδιο του άνθρακα περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση (4.2):

$$G_m(Y_1 - Y_2) = L_m(X_1 - X_2) \quad (4.2)$$



Σχήμα 4.19 Ισοζύγιο μάζας συσκευής

Οι ογκομετρικές παροχές των αερίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: Ροή $N_2 = 136.666,67 \text{ ml/min}$ και Ροή $CO_2 = 30.000 \text{ ml/min}$. Από αυτές τις τιμές προσδιορίστηκαν τα γραμμομοριακά κλάσματα διοξειδίου επί του καθαρού αερίου (N_2), Y_1 και Y_2 από τους τύπους

$$Y_1 = G_{CO_2} / G_m \text{ και } Y_2 = 1/99 * Y_1$$

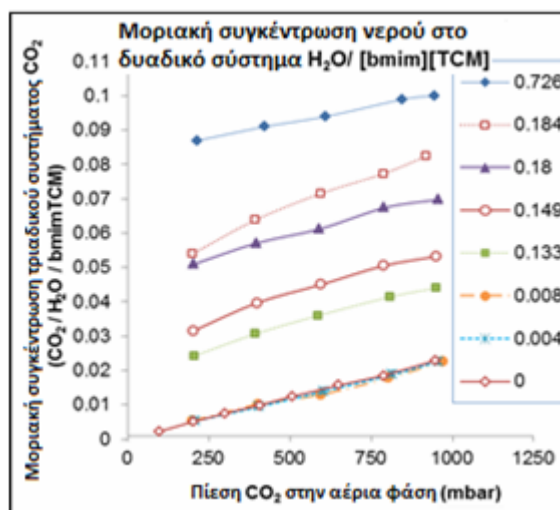
Όπου:

G_{CO_2} είναι η ροή του CO_2 σε mol/min και

G_m είναι η ροή του N_2 σε mol/min .

Οι τιμές που βρέθηκαν είναι $Y_1 = 0,219$ και $Y_2 = 0,0022$.

Για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού κλάσματος διοξειδίου επί του καθαρού ιοντικού υγρού [bmim][TCM] στην βάση της στήλης απορρόφησης X_1 χρειάστηκε μία πιο πολύπλοκη διαδικασία η οποία περιγράφεται ακολούθως.



Σχήμα 4.20 Μοριακή συγκέντρωση του νερού

Από τα δεδομένα της ρόφησης διοξειδίου στο τριαδικό σύστημα ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/[\text{bmim}][\text{TCM}]$) για γραμμομοριακό κλάσμα νερού ($\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+[\text{bmim}][\text{TCM}])$) ίσο με 0.726 και σε χαμηλή πίεση διοξειδίου του άνθρακα (180 mbar), που αντιστοιχεί στη μερική πίεση διοξειδίου στην αέρια φάση στον πυθμένα της στήλης απορρόφησης, προσδιορίστηκε η γραμμομοριακή συγκέντρωση του διοξειδίου στο τριαδικό σύστημα (0,087). Έτσι ισχύει ο τύπος:

$$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol CO}_2 + \text{mol H}_2\text{O} + \text{mol TCM}} = 0.087$$

Από την εξίσωση αυτή με αντιστροφή και κατάλληλες πράξεις βρίσκουμε ότι:

$$\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol CO}_2} + \frac{\text{mol TCM}}{\text{mol CO}_2} = 10.49$$

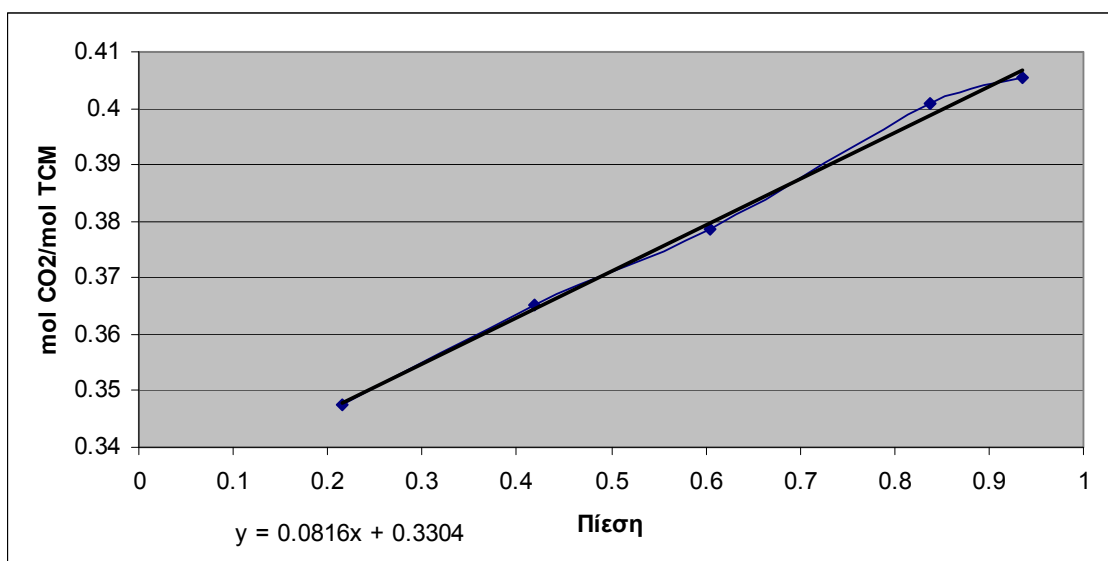
Όπως αναφέραμε και προηγουμένως η γραμμομοριακή συγκέντρωση του νερού είναι 0,726 άρα ισχύει:

$$\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O} + \text{mol TCM}} = 0.726$$

Από τις δύο αυτές εξισώσεις και αντικαθιστώντας την δεύτερη στην πρώτη βρίσκουμε ότι:

$$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol TCM}} = 0.3518$$

Αυτό είναι το πρώτο σημείο της γραφικής παράστασης που φαίνεται στο Σχήμα 4.21. Με την ίδια διαδικασία βρίσκουμε και τα υπόλοιπα σημεία και δημιουργούμε τη γραφική παράσταση που ουσιαστικά αναπαριστά την καμπύλη ισορροπίας του συστήματος ιοντικό υγρό/CO₂.



Σχήμα 4.21 Καμπύλη ισορροπίας

Η μερική πίεση του CO₂ στο αέριο ρεύμα εισόδου στην βάση της στήλης απορρόφησης σύμφωνα με τις ροές των αερίων για ποσοστό 18,37% CO₂ στο μίγμα αερίων και για συνολική πίεση 1 bar είναι:

Συνολική πίεση * ποσοστό διοξειδίου = μερική πίεση

άρα Μερική πίεση = 186,08mbar Για να βρεθεί το σημείο χ στη γραφική διαιρούμε με 1013mbar. Άρα Μερική πίεση = 0,1836

Έτσι από την γραφική παράσταση για την μερική πίεση 0,1836 έχουμε

$\text{mol CO}_2/\text{mol TCM} = 0.3453$. Αυτή η τιμή είναι η τιμή X_1 δηλαδή το γραμμομοριακό κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα στο ιοντικό υγρό στον πυθμένα του πύργου απορρόφησης.

Άρα $X_1 = 0,3453$.

Το X_2 λαμβάνεται ως αμελητέο μιας και το ιοντικό υγρό εξασκεί φυσική προσρόφηση στο διοξείδιο του άνθρακα και μπορεί να θεωρηθεί ότι κατά την θέρμανση στον εναλλάκτη θερμότητας επιτυγχάνεται πλήρης αποδέσμευση.

Λύνοντας την εξίσωση (4.2) ως προς L_m προσδιορίζεται η απαιτούμενη γραμμομοριακή ροή του ιοντικού υγρού και εν συνεχεία λαμβάνοντας υπόψη την αραίωση του με νερό (20%v/v) και την τιμή της πυκνότητάς του εξάγεται την τελική τιμή της απαιτούμενης παροχής διαλύτη σε kg/min ($L_m = 3.96 \text{ kg/min.}$)

4.6.1.2 Υπολογισμός διαμέτρου πύργου απορρόφησης

Για τον υπολογισμό της διαμέτρου, αρχικά προσδιορίζεται η τιμή της τετμημένης του διαγράμματος Sherwood (σχήμα 4.22) από τον τύπο.

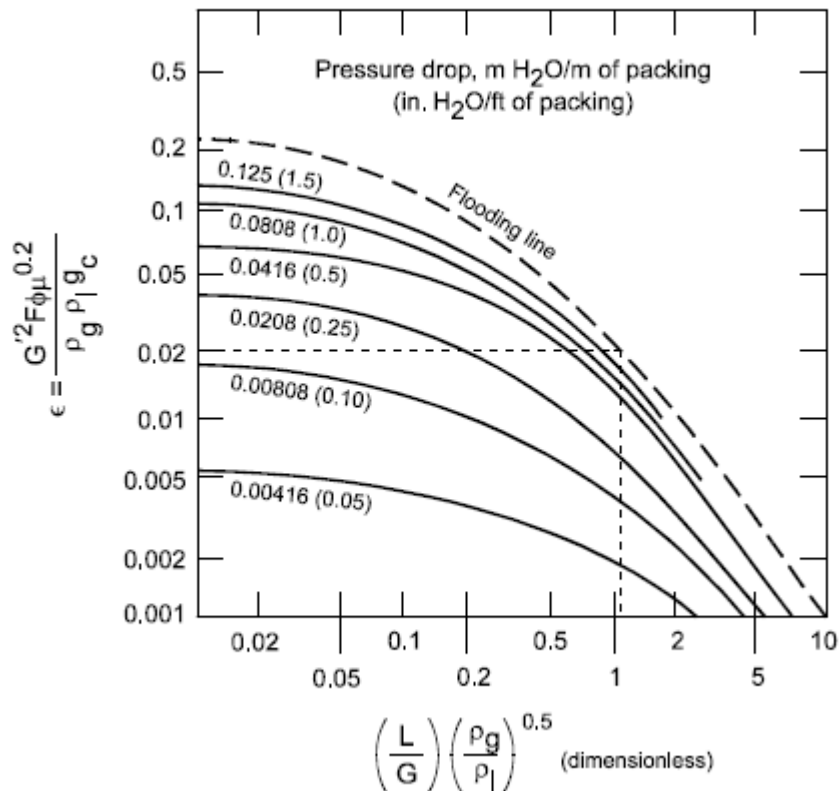
$$\text{τετμημένη} = \left(\frac{L}{G} \right) \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0,5} \quad (4.3)$$

τετμημένη = 1.05.

Από την γραφική παράσταση Σχήμα 4.22 βρέθηκε ότι το σημείο που τέμνει την τεταγμένη στην γραμμή πλημμυρίσματος είναι το $\varepsilon = 0,02$ από την εξίσωση (4.4).

$$G = \left(\frac{(\varepsilon) * (\rho_g)^* (\rho_l)^*(g_c)}{F * \varphi * (\mu_l)^{0,2}} \right)^{0,5} \quad (4.4)$$

βρίσκουμε ότι το G είναι $G = 1.87 \text{ kg/sec} * \text{m}^2$



Σχήμα 4.22 Διάγραμμα Sherwood-Συσχέτιση σημείου πλημμυρισμού και πτώσης πίεσης στον πύργο απορρόφησης

Για τον υπολογισμό του G' σε συνθήκες λειτουργίας χρησιμοποιήθηκε ο τύπος

$$G'_{\text{operating}} = (f)(G'_{\text{flooding}}) \quad (4.5)$$

Όπου: f = το ποσοστό της ταχύτητας πλημμύρας που είναι συνήθως 50 με 75% και βρέθηκε το G' για 75% $G' = 1,40 \text{ kg/sec} \cdot \text{m}^2$.

Στη συνέχεια έγινε υπολογισμός της επιφάνειας διατομής της κολώνας A από την εξίσωση 4.6.

$$A = \frac{G}{G'_{\text{operating}}} \quad (4.6)$$

και βρέθηκε $A = 2.71 \text{ cm}^2$

και από το A από την εξίσωση 4.7 υπολογίστηκε η διάμετρος

$$d_t = \left(\frac{4A}{\pi}\right)^{0.5} \quad (4.7)$$

$$d_t = 5.88 \text{ cm}^2.$$

4.6.1.3 Υπολογισμός ύψους του πύργου απορρόφησης

Για τον υπολογισμό του ύψους του πύργου χρειάστηκε πρώτα να υπολογίσουμε τον αριθμό των μονάδων μεταφοράς. Από τον τύπο

$$N_{OG} = \frac{\ln \left[\left(\frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2} \right) \left(1 - \frac{mG_m}{L_m} \right) + \frac{mG_m}{L_m} \right]}{1 - \frac{mG_m}{L_m}} \quad (4.8)$$

Όπου: N_{OG} = αριθμός των μονάδων όπως προκύπτει από την ολοκλήρωση της σχέσης 4.8 που είναι η εξίσωση σχεδιασμού για διεργασία μεταφοράς μάζας που ελέγχεται από την αντίσταση στην αέρια φάση.

Y_1 = μοριακό κλάσμα του διοξειδίου στο εισερχόμενο αέριο

Y_2 = μοριακό κλάσμα του διοξειδίου στο εξερχόμενο αέριο

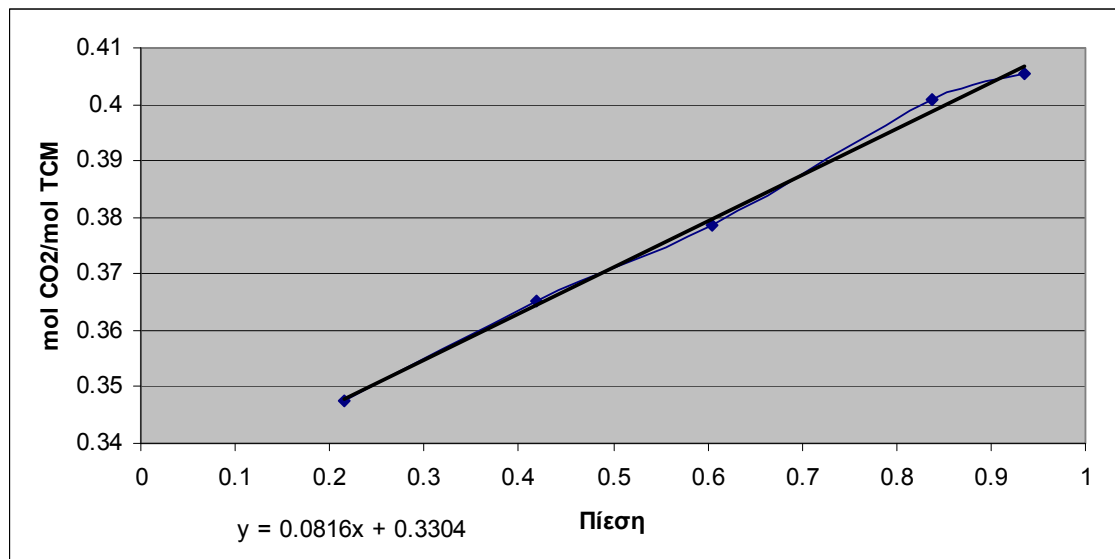
m = κλίση γραμμής ισορροπίας

X_2 = μοριακό κλάσμα του διαλύματος του ρύπου στον εισερχόμενου υγρού διαλύτη

G_m = μοριακή ταχύτητα ροής του αερίου, kg-mol/h

L_m = μοριακή ταχύτητα ροής του υγρού, kg-mol/h

Το m είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του σχήματος που δείχνει τη γραμμική ισορροπίας.



Άρα το $N_{og} = 4,61$

το ύψος της μονάδας μεταφοράς είναι $H_{og} = 0,2327$ m
 άρα το ύψος της στήλης πρέπει να είναι

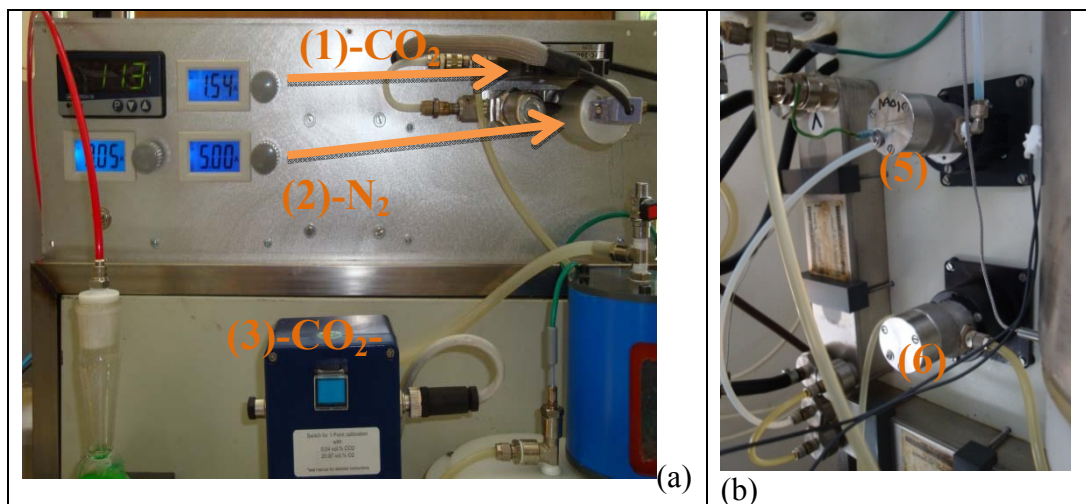
$$Z = H_{OG} * N_{OG} = 1,07 \text{ m}$$

4.6.2 Διαδικασία Βαθμονόμησης της Πειραματικής Διάταξης Δέσμευσης CO₂

Οι διάφορες συσκευές και εξοπλισμός από τα οποία αποτελούνταν η Πειραματική Διάταξη δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα βαθμονομήθηκαν και ελέγχθηκαν ως προς την καλή λειτουργία τους.

1. Δύο ηλεκτρονικοί ρυθμιστές ροής αερίου. Οι ηλεκτρονικοί ρυθμιστές ροής αερίων λειτουργούν με αισθητήρα που βασίζεται στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητα του αερίου που διέρχεται από τη βαλβίδα ελέγχου. Σε πολλές περιπτώσεις η απόδοσή τους εξαρτάται και από την διαφορά πίεσης μεταξύ της εισόδου και εξόδου τους. Οι ρυθμιστές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη (ένας για το άζωτο και ένας για το διοξείδιο του άνθρακα) είχαν ήδη βαθμονομηθεί από τον κατασκευαστή τους για άζωτο και για πτώση πίεσης 2 bars. Για το λόγω αυτό ήταν απαραίτητος ο έλεγχος του ρυθμιστή ροής του αζώτου και η βαθμονόμηση του ρυθμιστή ροής του διοξειδίου ώστε να αντισταθμιστεί η διαφορά θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ των δύο αερίων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη βαθμονόμηση είναι η εξής:

Στο σημείο εξόδου του CO₂ από τη διάταξη (έξοδος του αναλυτή IR-CO₂) τοποθετήθηκε ένας πιστοποιημένος ηλεκτρονικός μετρητής ροής. Η συσκευή δέσμευσης/αναγέννησης πληρώθηκε με 1,8 L νερού (το νερό χρησιμοποιήθηκε για να αποφευχθεί η απορρόφηση αερίων) κατ' αντιστοιχία με τον όγκο διαλυμάτων ιοντικού υγρού και αμίνης που θα χρησιμοποιούνταν περαιτέρω στα πειράματα. Οι δύο αντλίες υγρού τέθηκαν σε λειτουργία ώστε να μεταφέρουν το νερό σε κλειστό κύκλωμα από τον πυθμένα του πύργου απορρόφησης στον αναγεννητή. (Αντλία 6, Σχήμα 4.23 b) και εν' συνεχεία από τον αναγεννητή στην κορυφή του πύργου απορρόφησης (Αντλία 5, Σχήμα 4.23b). Έτσι ήταν εφικτό να προσδιοριστεί αν η πτώση της πίεσης κατά μήκος του πύργου απορρόφησης είχε κάποια επίδραση στην απόδοση των ρυθμιστών ροής αερίου. Τα πειράματα έγιναν για διαφορετικές θερμοκρασίες νερού στην κορυφή του πύργου (ώστε να εξεταστεί και η επίδραση του ιξώδους του διαλύτη) οι οποίες ρυθμιζόνταν μέσω της μονάδας ψύξης (2) και του εναλλάκτη θερμότητας (3) καθώς και για διαφορετικές ροές υγρού μέσα στο εύρος ροών (300-650 ml/min) που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί και στα πειράματα με την αμίνη και τα υδατικά διαλύματα ιοντικού υγρού.



Σχήμα 4.23: Εικόνα της πειραματικής διάταξης δέσμευσης διοξειδίου οποία σχεδιάστηκε, αναπτύχθηκε, βαθμονομήθηκε και ρυθμίστηκε για σωστή λειτουργία.

Ο ρυθμιστής ροής του CO₂ (1) (Σχήμα 4.23 a) εξετάστηκε για 10 διαφορετικές τιμές ροής 100-200-...-1000 ml/min ενώ ο αντίστοιχος του N₂ (2) (Σχήμα 4.23 a) εξετάστηκε για 10 διαφορετικές τιμές στο εύρος 200-2000ml/min. Ο διορθωτικός παράγοντας βαθμονόμησης για το ρυθμιστή του CO₂ ήταν:

Πραγματική ογκομετρική ροή στους 25°C (ml/min)=0.746 x (τιμή ένδειξης-set point))

Ενώ για το N₂-MFC ο διορθωτικός παράγοντας βαθμονόμησης είναι:

Πραγματική ογκομετρική ροή στους 25°C (ml/min)=0.9892 x (τιμή)+18.518.

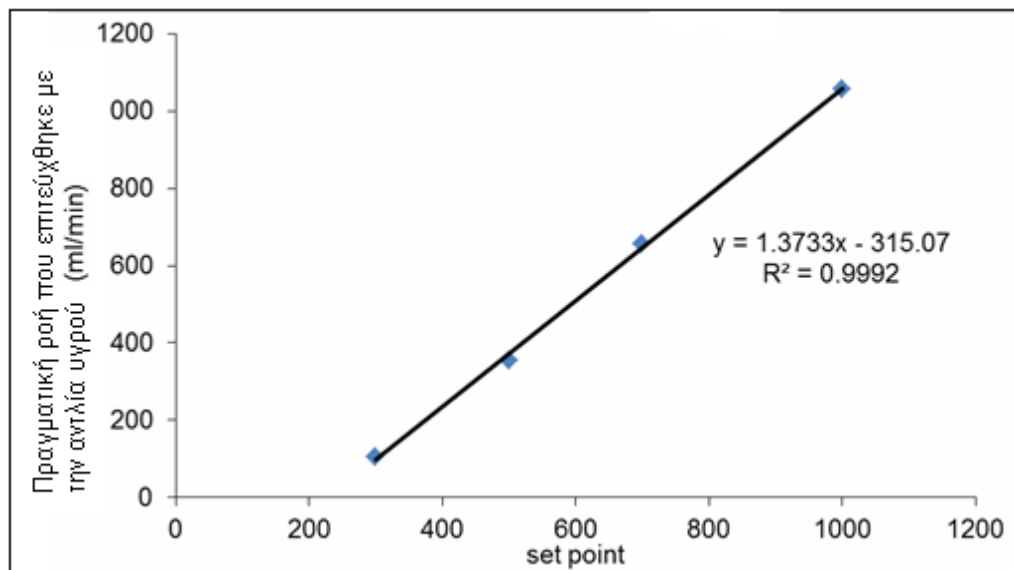
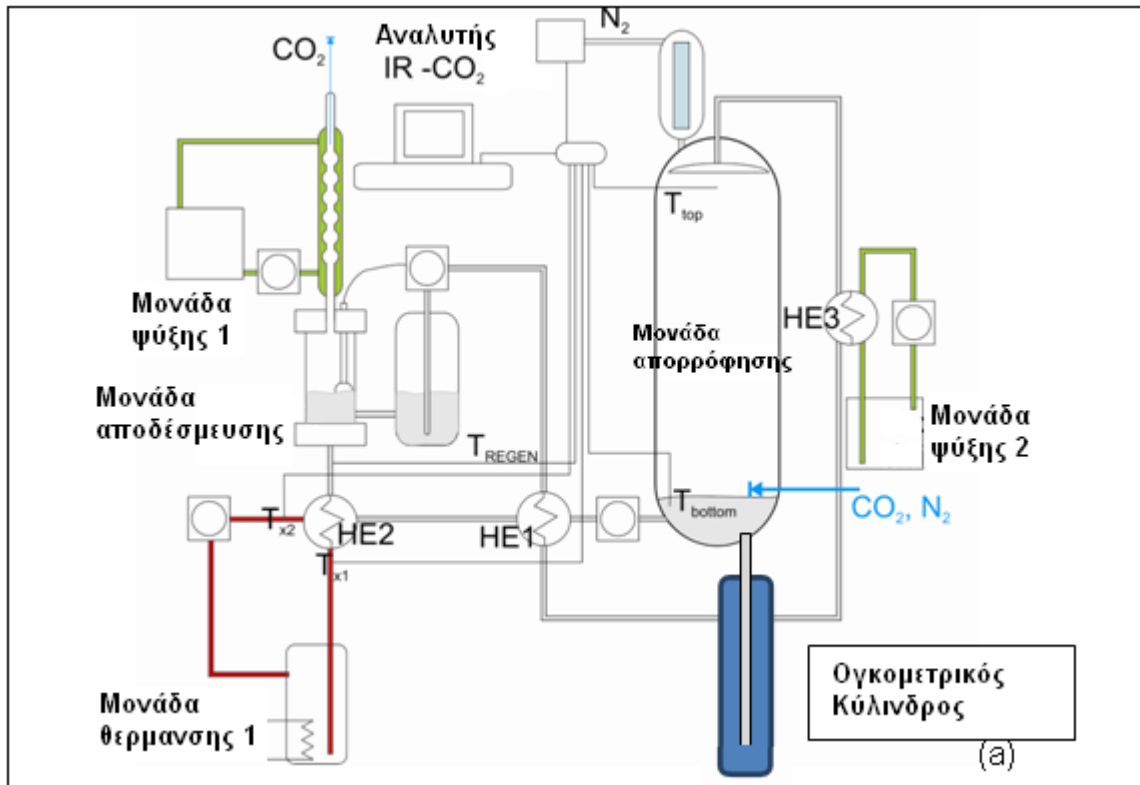
Οι παράγοντες βαθμονόμησης προέκυψαν από τις παρακάτω συνθήκες:

- 1) Ροή νερού στην κορυφή του πύργου 650ml/min.
- 2) Θερμοκρασία νερού στην κορυφή του πύργου =35 °C
- 3) Θερμοκρασία αναγέννησης για την εξάτμιση του CO₂ =98 °C
- 4) Πίεση εισόδου των ρυθμιστών CO₂ και N₂ =3bar.

Η δοκιμασία των ρυθμιστών ροής έγινε για σε διαφορετικές ροές του υγρού μέχρι 350ml/min το λιγότερο και θερμοκρασίες στην κορυφή του πύργου μέχρι 50°C και έδωσε παράγοντες βαθμονόμησης οι οποίοι απέκλιναν ±2% από αυτούς που προαναφέρθηκαν. Οι προσδιορισθέντες παράγοντες βαθμονόμησης αλλά και το χρησιμοποιούμενο εύρος συνθηκών εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό της ροής των αερίων στα πειράματα με τις αμίνες και τα ιοντικά υγρά.

2. Αντλίες διαλύτη δέσμευσης CO₂.

Η μία από τις δύο αντλίες (6 Σχήμα 4.23a) χρησιμοποιείται για να οδηγήσει τον πλούσιο σε CO₂ διαλύτη από τον κάτω μέρος του πύργου απορρόφησης στον πρώτο εναλλάκτη θερμότητας (HE1-cross heat exchanger) και από εκεί στον εναλλάκτη θερμότητας του αναγεννητή (HE2). Η αντλία βαθμονομήθηκε για τιμές ροής στο εύρος 300-1000ml/min.



Σχήμα 4.24: (a) Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση της αντλίας που κυκλοφορεί τον πλούσιο σε CO₂ διαλύτη. (b) Διάγραμμα βαθμονόμησης της αντλίας.

Με σκοπό να συνυπολογιστεί η αντίσταση στη ροή που επιφέρουν οι δύο διαδοχικοί εναλλάκτες θερμότητας ακολουθήσαμε την παρακάτω διαδικασία:

Η αντλία απορροφούσε νερό από τον ογκομετρικό κύλινδρο 2 λίτρων (Σχήμα 4.24) και το οδηγούσε μέσα από τους εναλλάκτες HE1 και HE2. Το νερό που

συγκεντρώνονταν στα δοχεία συλλογής (πάνω από τον (HE2)) αντλούνταν από τη δεύτερη αντλία ((5) Σχήμα 4.24) που το οδηγούσε στο πάνω μέρος του πύργου απορρόφησης. Η παράμετρος καταγραφής ήταν ο χρόνος που απαιτούνταν ώστε η πρώτη αντλία να αδειάσει τον ογκομετρικό κύλινδρο των 2 λίτρων. Με αυτό τον τρόπο η βαθμονόμηση έγινε κάτω από συνθήκες που ήταν παρόμοιες με αυτές που εφαρμόστηκαν στα πειράματα. Επίσης, κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης ο εναλλάκτης HE2 τροφοδοτούνταν με θερμικό ρευστό (θερμό λάδι σιλικόνης) σε διάφορες θερμοκρασίες ούτως ώστε να ελεγχθεί η επίδραση στη ροή λόγω της μεταβολής του ιξώδους του διαλύτη με τη θερμοκρασία. Όλα τα αποτελέσματα των βαθμονομήσεων καταγράφηκαν και αναλύθηκαν περαιτέρω ώστε να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα. Στο Σχήμα 4.24b φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε για θερμοκρασία εισόδου του θερμικού ρευστού στον εναλλάκτη HE2 (Tx1) ίση με 120°C. Η πειραματική διαδικασία έδειξε (παρατηρήθηκε και για τους ρυθμιστές ροής αερίων) ότι οι αντλίες του υγρού αρχίζουν να λειτουργούν για ροές μεγαλύτερες από 200ml/min το οποίο αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο ποσοστό του εύρους λειτουργίας τους ίσο με 2%.

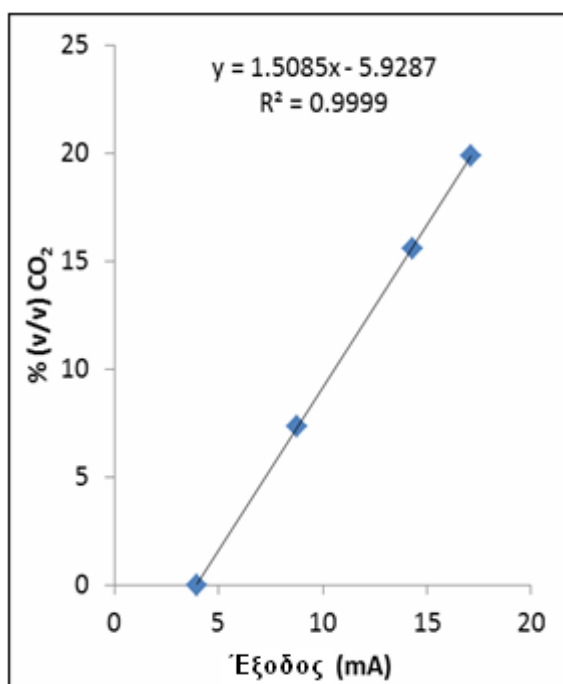
Πρέπει να σημειωθεί ότι η δεύτερη αντλία δεν βαθμονομήθηκε, αλλά μέσω ενός ειδικού συστήματος κοινού ελέγχου της ροής των δύο αντλιών εξασφαλιζόνταν ίδια ογκομετρική παροχή προς τον αναγεννητή και προς τον πύργο απορρόφησης καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται στο σχήμα 4.24a, μετά τον εναλλάκτη αναγέννησης του διαλύτη (HE2) τοποθετήθηκε ανοξειδωτο δοχείο εξοπλισμένο με ηλεκτρονικό ενδείκτη στάθμης. Το δοχείο δεχόταν τον αναγεννημένο διαλύτη από την πρώτη αντλία και επικοινωνούσε μέσω δύο σωλήνων με υάλινο δοχείο εξοπλισμένο με σωλήνα εμβάπτισης μέσω του οποίου η δεύτερη αντλία απορροφούσε τον αναγεννημένο διαλύτη και τον οδηγούσε προς την κορυφή του πύργου απορρόφησης. Ο ενδείκτης στάθμης ρύθμιζε την παροχή της δεύτερης αντλίας ώστε η στάθμη στα δύο δοχεία να παραμένει ίδια με απόκλιση $\pm 3\text{mm}$. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ότι η ογκομετρική παροχή του διαλύτη που εξασφαλίζεται από τις δύο αντλίες ήταν η ίδια.

3. Αισθητήρας θερμοκρασίας

Οι μετρήσεις της θερμοκρασίας έγιναν σε πέντε διαφορετικά σημεία της διάταξης με αισθητήρες τύπου K. Στην κορυφή και στον πυθμένα του πύργου απορρόφησης (με τα θερμοστοιχεία σε επαφή με τον αναγεννημένο διαλύτη και τον

πλούσιο σε CO₂ διαλύτη αντίστοιχα), στην έξοδο του αναγεννητή (HE2, σε επαφή μόνο με το αναγεννημένο υγρό) και στην είσοδο και έξοδο του HE2 (σε επαφή με το ρευστό θέρμανσης-λάδι σιλικόνης).

Για να γίνει η βαθμονόμηση των θερμοστοιχείων, αποσυνδέθηκαν από τη συσκευή και καταγράφηκε το ηλεκτρικό τους σήμα καθώς βυθίστηκαν σε βραστό νερό και σε πάγο. Οι συντελεστές οι οποίοι εξήχθησαν από τα δύο αυτά σημεία βαθμονόμησης εισήχθησαν στην εφαρμογή Lab-view που είχε αναπτυχθεί από το εργαστήριο του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”.



Σχήμα 4.25: Καμπύλη βαθμονόμησης τεσσάρων σημείων για τον αναλυτή CO₂ για συνολική ροή 1000-1200 (cm³/min).

4. Αναλυτής Υπερύθρου (IR-CO₂)

Ο αναλυτής IR-CO₂ (3) Σχήμα 4.25 (4-20mA, 0-20% CO₂ όλο το φάσμα) είχε βαθμονομηθεί από τον κατασκευαστή για ένα σημείο με χρήση ατμοσφαιρικού αέρα. Πέρα από αυτό πραγματοποιήθηκε περαιτέρω έλεγχος και βαθμονόμηση τεσσάρων σημείων στο εργαστήριο. Για να παραχθούν τα αέρια μίγματα διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου σε διάφορες αναλογίες χρησιμοποιήθηκαν οι βαθμονομημένοι ηλεκτρονικοί ρυθμιστές ροής.

Από τη διαδικασία αυτή προσδιορίστηκε μια τιμή mA για μηδενική συγκέντρωση διοξειδίου (zero) και η κλίση του διαγράμματος συγκέντρωσης (v/v%) vs ένδειξη οργάνου σε mA. Οι τιμές αυτές εισήχθησαν στην εφαρμογή Lab-view που μας

έδινε πλέον την επί τοις εκατό ογκομετρική συγκέντρωση του διοξειδίου στην κορυφή του πύργου απορρόφησης σε σχέση με το χρόνο. Η γραφική παράσταση του Σχήματος 4.25 δείχνει την καμπύλη βαθμονόμησης σε συνολική ροή αερίου 1000-1200 cm³/min. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και για συνολική ροή αερίου 2000-2200cm³/min. Η επίδραση στην κλίση και στο μηδενικό σημείο (zero) ήταν ήσσονος σημασίας (μεταξύ ± 1%).

4.7 Αποτελέσματα πειραμάτων δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα

Ο επόμενος πίνακας περιγράφει το σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με την πειραματική διάταξη δέσμησης διοξειδίου του άνθρακα συμπεριλαμβανομένων των συνθηκών ροής αερίου και υγρού, της θερμοκρασίας αναγέννησης και της απόδοσης των διαλυτών στη δέσμηση CO₂. Η αμίνη MEA εξετάστηκε σε υδατικό διάλυμα 20% (v/v), η MDEA σε υδατικά διαλύματα 20%, 10% και 5% (v/v) και η DEA σε υδατικό διάλυμα 20% (v/v). Το ιοντικό υγρό [bmim][TCM] εξετάστηκε σε υδατικό διάλυμα 20% (v/v) σε διαφορετικές ροές αερίου αλλά και διαφορετικές ροές διαλύματος και το ιοντικό υγρό [BHC][TFA] σε υδατικά διαλύματα 20% και 40% (v/v).

Ακόμη έγιναν πειράματα με μίγματα [bmim][TCM] και [BHC][TFA] με την αμίνη MDEA σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, αλλά και μίγματα [bmim][TCM], [hmim][TCM] και [omim][TCM] με την MDEA και [bmim][TCM], [BHC][TFA] με την MDEA.

(a) πειράματα με τις αμίνες (MEA, DEA and MDEA)

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού flow (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{bottom} °C	Q (kJ/sec)	Απόδοση %
MDEA 20%	449.1	1995.93	371.6	1684.2	108.03	94.63	32.1 0	93.40	33.13	0.474	45.29
					111.98	97.12	32.3 8	96.02	33.37	0.529	51.21
					111.72	96.13	32.2 7	96.10	32.80	0.555	59.49
					97.78	85.51	31.9 6	84.48	32.28	0.428	41.85
					80.97	72.97	31.5 2	71.05	31.78	0.271	25.20
					114.70	96.96	33.0 4	96.07	33.66	0.634	59.64
					100.81	87.77	31.7	85.87	32.56	0.456	40.01

							0				
					107.96	94.93	32.04	93.54	33.06	0.461	45.13
					111.96	97.32	32.41	96.00	33.36	0.521	51.55
					123.15	103.28	34.53	101.87	35.29	0.720	64.36
					111.53	95.71	32.59	93.80	33.64	0.563	49.07
					117.20	99.36	33.95	97.37	34.37	0.641	55.90
					122.51	102.13	35.98	101.19	36.18	0.738	63.05
	111.9	515.0964	371.6	1684.2	81.72	73.59	32.40	71.47	33.31	0.276	20.33
					96.00	83.92	32.99	83.25	33.96	0.419	34.90
					116.1	95.76	48.33	93.80	37.79	0.729	57.44

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{botto} m °C	Q (kJ/s ec)	Απόδοση %
MDEA 10%	449.1	1995.3	371.6	1684.2	112.66	97.45	32.67	96.01	33.36	0.542	46.38
					100.00	87.16	32.10	85.37	33.40	0.449	35.27
					81.17	73.06	31.80	72.16	33.30	0.275	21.07

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{botto} m °C	Q (kJ/s ec)	Απόδοση %
MDEA 5%	447.6	1994.94	371.6	1684.2	113.29	97.38	32.35	96.64	33.39	0.568	44.79
					100.16	87.00	31.90	85.38	32.96	0.460	31.42
					82.31	72.52	31.54	71.09	32.51	0.333	17.84

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{bottom} °C	Q (kJ/sec)	Απόδοση %
MEA 20%	448.35	1994.94	646.24	1684.2	126.0	99.7	57.8	98.0	37.9	0.652	92.8
					124.0	98.5	56.8	96.7	38.0	0.630	91.1
					112.7	90.6	50.0	86.9	35.5	0.490	57.4
					93.9	76.9	41.3	72.4	34.0	0.346	20.6

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{bottom} °C	Q (kJ/sec)	Απόδοση %
DEA 20%	448.35	1994.94	646.24	1684.2	82.6	73.0	31.7	71.5	32.7	0.326	30.6

					102.5	88.0	32.6	87.0	33.8	0.509	82.1
					112.7	95.2	32.6	93.7	34.1	0.624	96.2
					118.6	99.5	32.9	98.6	35	0.687	99.1

(b) Πειράματα ιοντικών υγρών [bmim][TCM] και [BHC][TFA]

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{bottom} °C	Q (kJ/sec)	Απόδοση %
[bmim][TCM] 20%	76.1	517.08	508.9	1684.2	83.8	74.2	36.5	72.1	37.2	0.361	8.8
					101.8	87.2	37.4	84.9	38.0	0.545	17.4
					109.2	91.5	36.3	89.6	37.1	0.661	42.8
	115.63	518.06	508.9	1684.2	121.4	92.7	30.9	89.7	33.4	1.075	51.9
					123.2	95.0	37.9	93.7	34.8	1.052	56.2
	114.138	517.0748	508.91	1684.2	113.8	92.9	48.5	90.5	36.1	0.778	42.9
					112.8	92.6	45.9	90.2	34.9	0.8	44.63
	111.9	519.0532	371.58	1684.2	88.00	75.1	33.3	72.6	34.22	0.482	7.4
					104.1	87.2	39.8	85	35.36	0.631	24.24
					109.8	91.4	43.4	89.8	36	0.69	39.68
					114.7	95.1	45.6	93.7	35.70	0.730	58.06
					104.1	86.7	42.7	83.6	34.82	0.651	25.168
	447.6	1994.94	371.6	1684.2	87.98	75.23	33.32	72.75	34.24	0.476	11.5
					117.96	97.00	48.93	95.05	36.72	0.783	28.63
	223.8	1017.61	371.6	1684.2	88.09	75.12	33.61	72.61	33.69	0.485	9.6
					117.18	96.23	49.10	94.76	37.17	0.783	39.27

	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{bottom} °C	Q (kJ/sec)	Απόδοση %
[BHC][TFA] 40%	113.39	514.10	371.6	1684.2	114.0	97.2	32.8	96.0	33.5	0.627	11.5
					100.0	87.7	32.2	86.1	33.0	0.461	7.5
					82.2	73.8	31.6	71.8	32.4	0.315	5.0
					112.1	96.9	32.9	95.7	34.1	0.565	7.11
					99.6	87.4	32.0	86.1	33.1	0.457	3.43
					79.1	71.4	31.6	69.9	32.9	0.286	2.94
[BHC][TFA] 20%	114.14	513.12	371.6	1684.2	113.6	97.0	32.6	96.3	33.5	0.621	12.9
					99.6	87.4	31.6	86.0	32.6	0.458	6.373
					80.9	73.0	31.1	71.2	32.1	0.294	4.78
					110.3	96.9	32.6	95.8	33.8	0.501	6.13
					98.3	88.0	31.7	86.8	32.8	0.386	2.26
					79.4	73.5	31.2	72.1	32.3	0.219	2.81

(c) Πειράματα με μίγματα ιοντικών υγρών ILs με αμίνες MDEA και DEA.

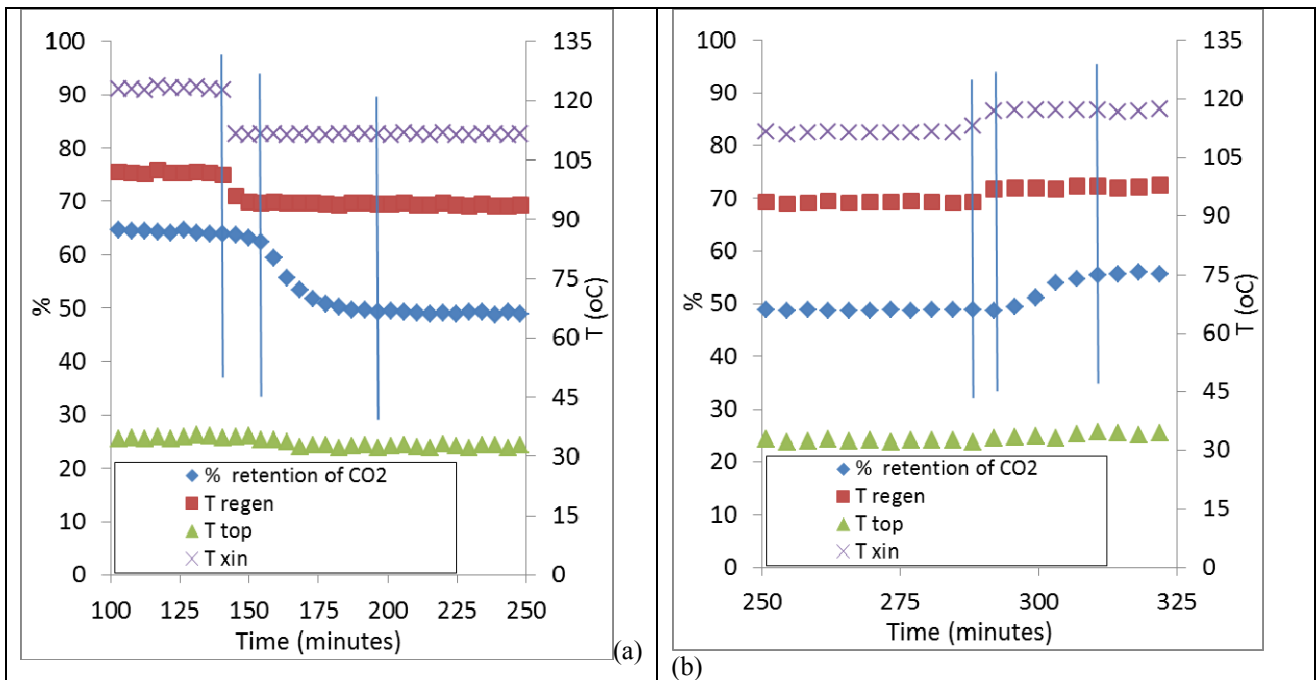
	CO ₂ (ml/min)	N ₂ (ml/min)	Ροή διαλύματος (ml/min)	Ροή λαδιού (ml/min)	T _{xin} °C	T _{xout} °C	T _{top} °C	T _{regen} °C	T _{bottom} °C	Q (kJ/sec)	Απόδοση %
MDEA10% [bmim][TCM] 10%	449.84	1994.94	371.6	1684.2	113.1	96.2	32.7	95.4	34.0	0.63	52.33
					100.6	86.1	31.9	84.0	33.1	0.54	37.88
					83.2	73.4	31.7	71.7	32.9	0.37	20.43
MDEA5% [bmim][TCM] 15%	449.1	1994.94	371.6	1684.2	113.5	96.3	32.3	94.9	33.2	0.644	50.92
					100.4	86.9	32.3	85.6	33.4	0.507	37.7
					82.5	72.5	31.7	72.3	33.2	0.371	20.18

MDEA 10% bmim 3,56% hmim 3,22% omim 3,22%	449.1	1993.95	371.6	1684.2	109.9	95.9	32.0	95.7	33.2	0.52	47.3
					97.9	86.8	31.9	86.0	32.8	0.41	31.3
					81.0	73.4	31.6	71.6	32.4	0.29	18.1
MDEA 7.8% bmim 2.8 hmim 2.5% omim 2.5%	449.1	1995.93	371.6	1684.2	122.2	100.9	39.4	99.9	39.6	0.80	65.00
					123.5	101.7	37.9	100.3	38.1	0.82	66.63
					112.6	97.1	32.3	95.5	33.4	0.58	51.886
					112.93	97.24	32.56	95.74	33.51	0.59	53.967
MDEA 7.77% bmim 2.45 hmim 2.81% omim 2.5%	449.1	1995.93	371.6	1684.2	115.2	97.9	32.2	97.1	33.3	0.65	56.280
					119.6	99.7	33.5	99.3	34.5	0.74	63.369
					115.2	97.5	33.4	96.7	34	0.66	57.58
					118.6	99.2	33.3	98.8	34.3	0.72	64.00
MDEA 6.9% DEA 7% bmim 2.17% hmim 2.49% omim 2.17%	449.1	1995.93	371.6	1684.2	82.7	74.1	31.5	72	31.8	0.32	22.87
					99	87.1	31.7	85.3	32.5	0.44	60.456
					113.9	96.5	34.5	95.1	35.6	0.65	90.59
					116.2	98	33.3	96.7	34.8	0.68	95.29
					116.5	97	33.2	95.9	34.5	0.73	95.50
MDEA 10% [BHC][TFA] 10%	447.6	1995.93	371.6	1684.2	112.1	97.2	32.2	96.9	33.0	0.553	28.73
					99.1	87.9	32.0	86.5	32.8	0.419	21.28
					81.2	73.9	31.4	72.0	32.1	0.270	12.63
MDEA 5% [bmim][TCM] 5% [BHC][TFA] 20%	448.35	1995.93	371.6	1684.2	106.2	95.2	31.8	94.7	32.6	0.410	11.12
					97.9	87.8	31.7	86.9	32.8	0.378	10.21
					78.8	72.8	30.8	71.3	31.9	0.227	10.14

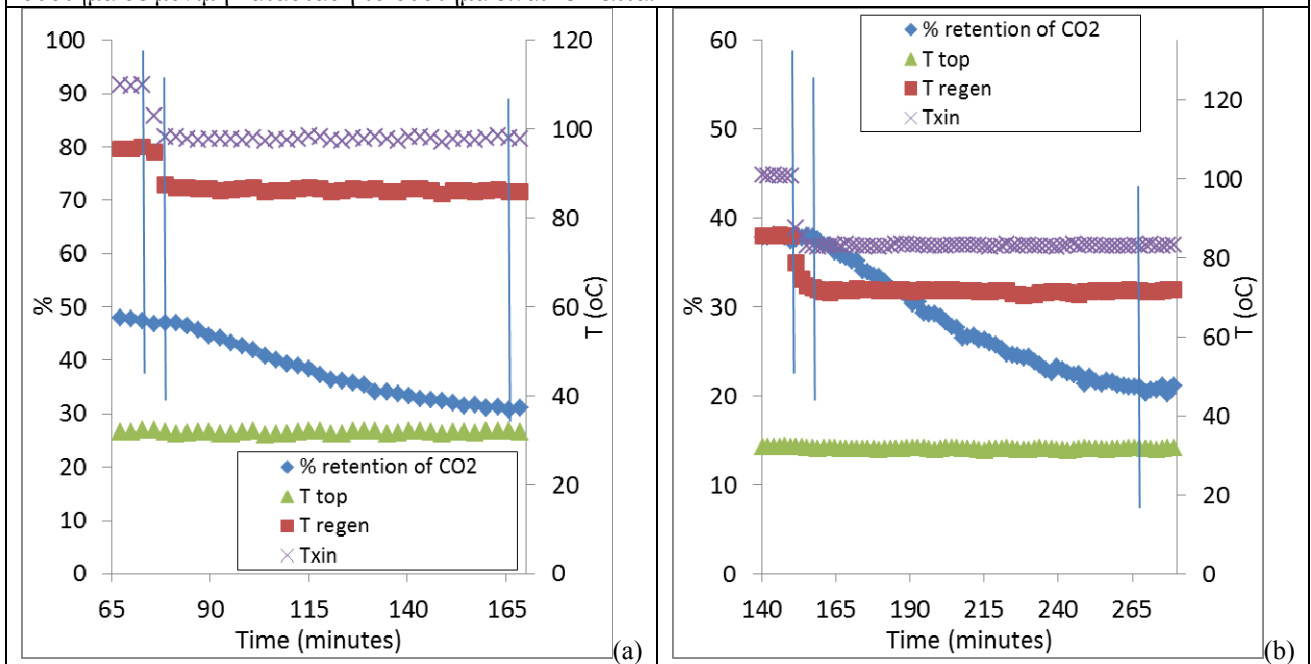
Πίνακας 4.3 Συνολική περιγραφή πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για την δέσμευση του CO₂. Περιλαμβάνονται οι διαλύτες που ελέγχθηκαν οι συνθήκες και οι αποδόσεις σε δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα.

4.7.1 Ανταπόκριση του συστήματος στις αλλαγές συνθηκών.

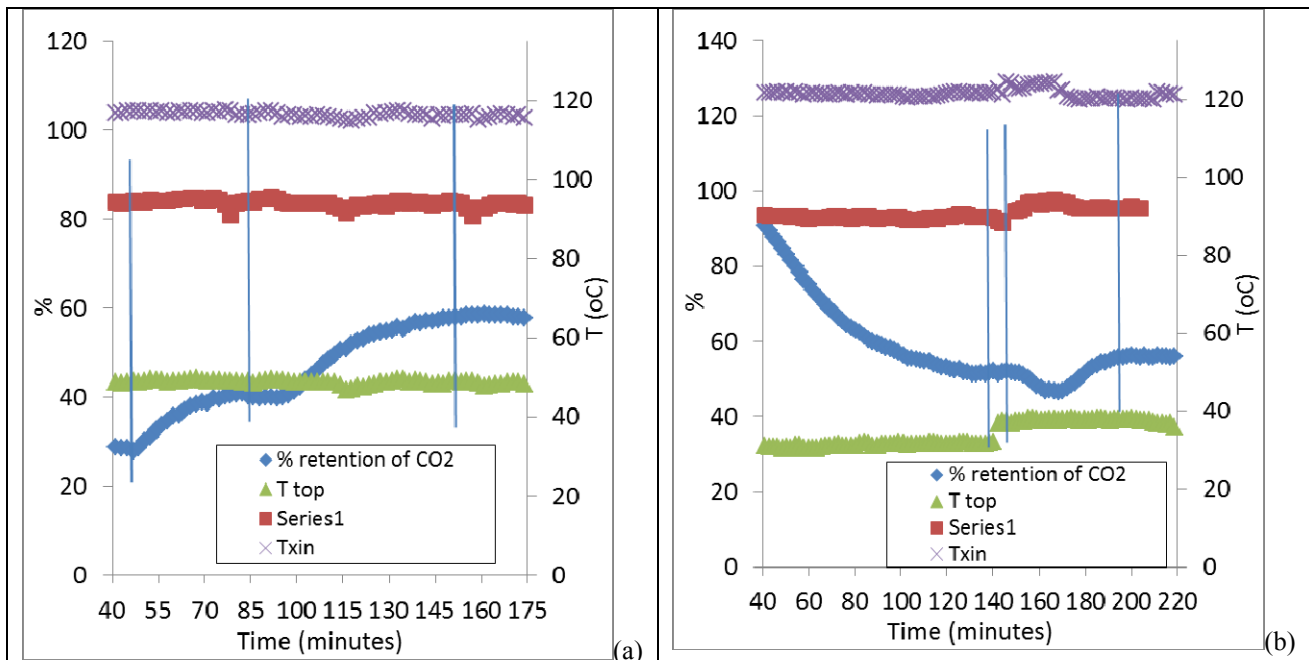
Οι επόμενες γραφικές παραστάσεις δείχνουν την ταχύτητα ανταπόκρισης του συστήματος κατά την επιβολή μιας απότομης αλλαγής των συνθηκών όπως για παράδειγμα της θερμοκρασίας αναγέννησης (T_{regen}) ή της συνολικής ροής του αερίου ρεύματος.



Σχήμα 4.26 (a) Πείραμα με υδατικό διάλυμα MDEA 20% (v/v), συνολική ροή αερίου 2445 ml/min (18.3% v/v CO₂) και ροή υδατικού διαλύματος 372 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση μειώνοντας την θερμοκρασία αναγέννησης από 102°C στους 94°C είναι 42 λεπτά. (b) Ακριβώς ίδιες συνθήκες αλλά για αύξηση της θερμοκρασίας αναγέννησης από τους 94°C στους 97°C. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση το σύστημα είναι 23 λεπτά.



Σχήμα 4.27 (a) Πείραμα με υδατικό διάλυμα MDEA 10%, [bmim][TCM] 3.56%, [hmim][TCM] 3.22% και [omim][TCM] 3.22% (v/v), συνολική ροή αερίου 2445 ml/min (18.3% v/v CO₂) και ροή υδατικού διαλύματος 372 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση μειώνοντας την θερμοκρασία αναγέννησης από 98.3°C στους 86°C είναι 89 λεπτά. (b) Πείραμα με υδατικό διάλυμα MDEA 10%, [bmim][TCM] 10%, (v/v), συνολική ροή αερίου 2445 ml/min (18.3% v/v CO₂) και υδατικού διαλύματος 372 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση μειώνοντας την θερμοκρασία αναγέννησης από 86°C στους 72°C είναι 118 λεπτά.



Σχήμα 4.28 (a) Πείραμα με [bmim][TCM] 20% (v/v), για θερμοκρασία αναγέννησης $T_{reg}=96^{\circ}C$, και συνολική ροή αερίου από 2445 ml/min (18.3% v/v CO_2) σε 1240 ml/min και από 1240 σε 630 ml/min, σταθερή ροή υδατικού διαλύματος και ίση με 509 ml/min. Η ώρα που χρειάστηκε για να επανέλθει το σύστημα σε μόνιμη κατάσταση μειώνοντας την συνολική ροή αερίου ήταν 40 και 59 λεπτά αντίστοιχα. (b) Πειράματα με [bmim][TCM] 20% (v/v), για θερμοκρασία αναγέννησης $T_{reg}=96^{\circ}C$, και συνολική ροή αερίου 630 ml/min, ροή υδατικού διαλύματος σταθερή και ίση με 509 ml/min. Μια ξαφνική αύξηση της θερμοκρασίας στην κορυφή του πύργου απορρόφησης T_{top} από $31.6^{\circ}C$ στους $38^{\circ}C$ έχει σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί η απορρόφηση του CO_2 από 52 σε 56%. Η μόνιμη κατάσταση αποκαταστάθηκε μετά από 52 λεπτά.

Αυτό που φαίνεται είναι ότι το υδατικό διάλυμα αμίνης αντιδρά πολύ γρήγορα σε μεταβολές της θερμοκρασίας αναγέννησης με συνέπεια η μόνιμη κατάσταση ως προς την απόδοση δέσμευσης CO_2 να αποκαθίσταται μέσα σε μισή ώρα. Αντίθετα η παρουσία των Ιοντικών Υγρών στο υδατικό διάλυμα αμίνης κάνει το σύστημα πιο αδρανές και η μόνιμη κατάσταση στην απόδοση αποκαθίσταται σε περίπου 1.5 ώρες.

Οι αλλαγές της ροής αερίου σε πείραμα με υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού είχε ως αποτέλεσμα την αποκατάσταση μόνιμων συνθηκών μέσα σε 50 λεπτά από την βηματική επιβολή της αλλαγής. Ο ίδιος χρόνος ανταπόκρισης παρατηρήθηκε και για αλλαγές της θερμοκρασίας στην κορυφή του πύργου απορρόφησης.

4.7.2 Απόδοση των υδατικών διαλυμάτων των αμινών

Ο επόμενος πίνακας δίνει πληροφορίες για την απόδοση δέσμευσης CO_2 των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων αμινών.

Διάλυμα	MEA	DEA	MDEA
Συγκέντρωση%	15	30	35-50
Ροή Διαλύτη L/min	379	379	379
Acid Gas Removal Capacity MOL/HR	49.8	58.6	87.5

Μείωση Χωρητικότητας % (MEA BASE = 100)	100	118	175
Συγκέντρωση Διαλύτη%	35-50		
Ροή Διαλύτη L/min	37.9-6064		
Rich MDEA Loading MOL/MOL	0.50		
Lean MDEA Loading MOL/MOL	0.01		
Ατμός Αναγέννησης, #/GPM	2.54-3.22		
Lean MDEA Θερμοκρασία °C	54-71		
CO ₂ περνάει, % CO ₂ απορρίπτεται	50		
	Θερμοκρασία αντίδρασηςkJ/kg		
	H₂S	CO₂	
	1047	1342	
	1147	1512	
	1512	1907	
	Χωρητικότητα		
	Εκλεκτικότητα*	Mol H₂S/Mol Αμίνης	Mol CO₂/Mol Αμίνης
	3.85	0.10	0.12
	2.27	0.09	0.32
	0.89	0.07	0.50

Πίνακας 4.4 Συνιστώμενες συγκεντρώσεις για τις αμίνες και αντίστοιχη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του κορεσμένου και αναγεννημένου διαλύματος.

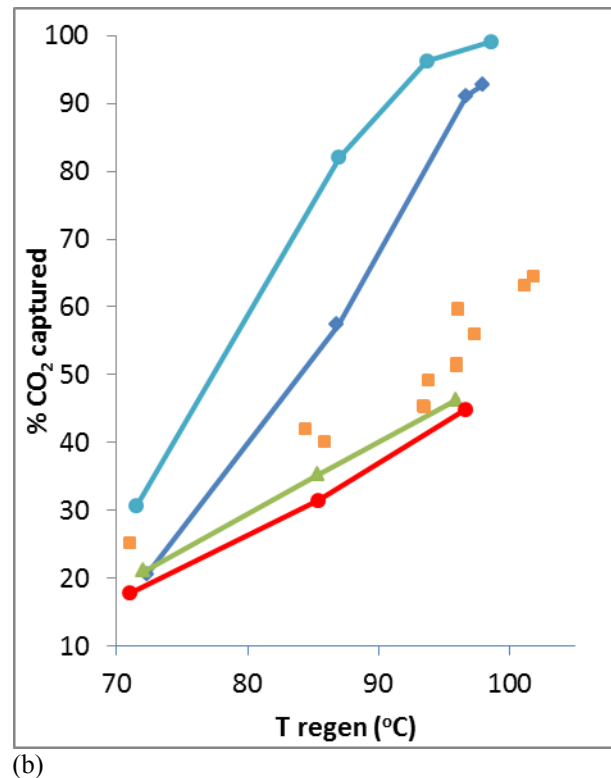
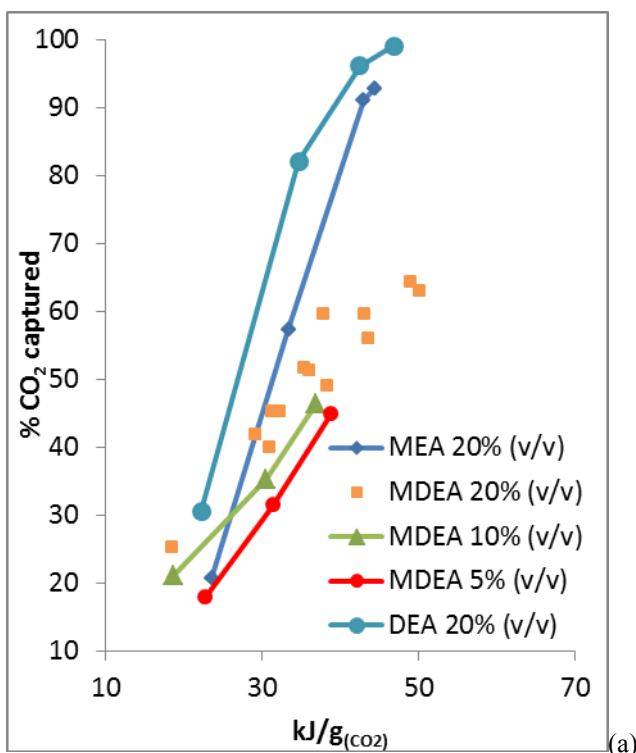
Αμίνες	Conc. Weight %	Rich Loading M/M	Lean Loading M/M
MDEA	35-55	0.45-0.55	0.004-0.01
DEA	25-30	0.35-0.40	0.05-0.07
MEA	15-20	0.30-0.35	0.10-0.15
Διάλυμα		Βαθμός Διάβρωσης MPY	
30% Wt MEA		32	
50% Wt DEA		25	
15% Wt MEA		13	
20% Wt DEA		8	
50% Wt MDEA		3	

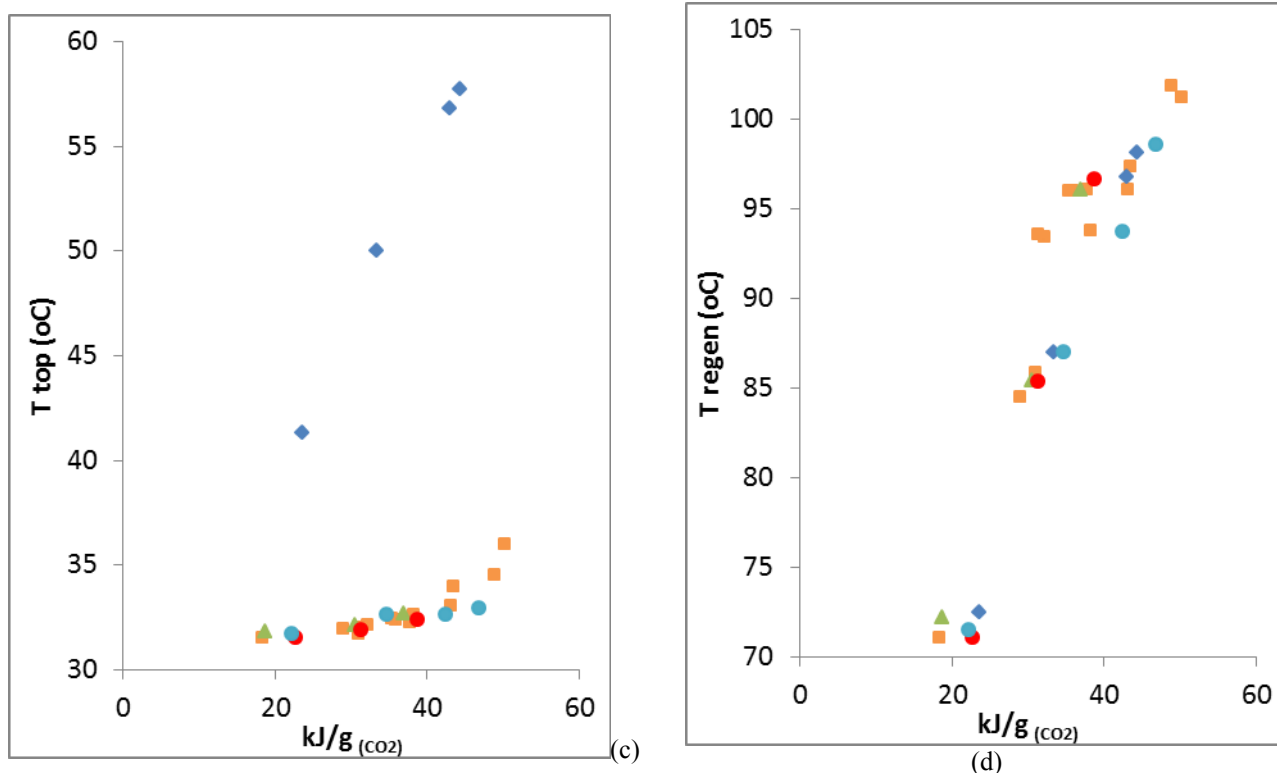
Πίνακας 4.5: Σύγκριση διαφόρων παραμέτρων απόδοσης για τις αμίνες MEA, DEA και MDEA

Στο Σχήμα 4.29 που ακολουθεί γίνεται μια σύγκριση της απόδοσης σε δέσμευση CO₂, μεταξύ υδατικών διαλυμάτων της αμίνης MDEA, διαφόρων συγκεντρώσεων (5, 10, 20% (v/v)), όπως προσδιορίστηκε στην εργαστηριακή διάταξη δέσμευσης/αναγέννησης.

Η απόδοση εκφράστηκε ως % CO₂ απόδοση απορρόφησης, δηλαδή (% ποσοστό CO₂ στην τροφοδοσία - % ποσοστό CO₂ στην έξοδο)/(%ποσοστό CO₂ στην τροφοδοσία) και παρουσιάζεται ως συνάρτηση της θερμικής ενέργειας που μεταφέρεται στο διάλυμα για κάθε γραμμάριο του CO₂ που εισέρχεται στον πύργο απορρόφησης (Σχήμα 4.29α) και ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αναγέννησης (Σχήμα 4.29β). Πρέπει να σημειωθεί ότι το ποσό θερμικής ενέργειας που μεταφέρεται στο διαλύτη

δέσμευσης υπολογίστηκε από την ογκομετρική παροχή και τις ιδιότητες του θερμικού ρευστού (λάδι σιλικόνης) λαμβάνοντας υπόψη την καταγεγραμμένη διαφορά θερμοκρασίας κατά την είσοδο και έξοδο του στον εναλλάκτη HE2. Από το ποσό αυτό αφαιρέθηκαν οι θερμικές απώλειες του εναλλάκτη οι οποίες είχαν υπολογιστεί αρχικά για όλο το εύρος θερμοκρασιών. Για να πραγματοποιηθούν τα πειράματα αναφοράς και να προσδιοριστούν οι θερμικές απώλειες χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης απιονισμένο νερό, ενώ ταυτόχρονα ένας ακόμη αισθητήρας θερμοκρασίας προστέθηκε στο σημείο εισόδου του διαλύτη στον εναλλάκτη θερμότητας HE2 (εναλλάκτης αναγέννησης διαλύτη). Οι έλεγχοι πραγματοποιήθηκαν χωρίς την κυκλοφορία διοξειδίου του άνθρακα στον πύργο απορρόφησης ώστε να αποφεύγεται η ανάγκη θερμικού φορτίου για την αναγέννηση του διαλύτη (θερμότητα ρόφησης ή θερμότητα διάσπασης δεσμών). Με τον τρόπο αυτό η ολική θερμότητα που μεταφέρεται από το θερμικό ρευστό μέσω του εναλλάκτη, αποδίδεται μόνο για την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού και την θερμότητα εξάτμισης (με το δεύτερο θερμικό φορτίο να είναι αμελητέο). Έτσι οι θερμικές απώλειες υπολογίστηκαν ως η διαφορά ροών θερμότητας μεταξύ του ρεύματος θερμικού ρευστού και του ρεύματος του διαλύτη.

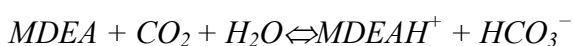




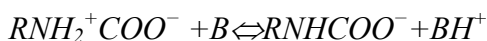
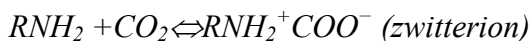
Σχήμα 4.29 (a) Σύγκριση των αποδόσεων δέσμευσης των αμινών MDEA, DEA και MEA σε διαφορετικές % (v/v) συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος και διαφορετικές αποδόσεις θερμότητας, (b) σε διάφορες θερμοκρασίες αναγέννησης. (c) Η θερμοκρασία του αναγεννημένου διαλύματος στην κορυφή πύργου απορρόφησης σαν συνάρτηση της απόδοσης θερμότητας στο διαλύτη για τα πειράματα που περιγράφονται στο (α) και (β). (d) Η θερμοκρασία του διαλύματος στην έξοδο της αναγέννησης (HE2) σαν συνάρτηση της απόδοσης θερμότητας στο διαλύτη για τα πειράματα που περιγράφονται στο (α) και (β).

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.29a διαπιστώνεται ότι η απόδοση του διαλύματος MDEA εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση της αμίνης.

Είναι ακόμη πολύ σημαντικό να σημειώσουμε (Σχήμα 4.29 a, b) ότι η απόδοση του υδατικού διαλύματος αμίνης DEA (20%) είναι πολύ καλύτερη από αυτήν του αντίστοιχου διαλύματος της MDEA, κάτι το οποίο δεν αναμένονταν αν ληφθεί υπόψη η ροφητική ικανότητα διοξειδίου των δύο αμινών. Για την ακρίβεια η MDEA απορροφά 1,33 και 1,54 φορές περισσότερη ποσότητα CO_2 για κάθε mol σε σύγκριση με την DEA και την MEA αντίστοιχα. Η πιο αργή κινητική της βασικής υδρόλυσης του CO_2 που συμβαίνει στο διάλυμα MDEA, σε σύγκριση με τον ταχύτατο μηχανισμό δημιουργίας διπολικού ιόντος (zwitterion) που συμβαίνει στο διάλυμα της DEA είναι ο κύριος λόγος για αυτή τη συμπεριφορά. Όπως φαίνεται από την παρακάτω αντίδραση, η MDEA, όπως και όλες οι τριτογενείς αμίνες, δεν αντιδρά απευθείας με το CO_2 με αποτέλεσμα η διεργασία δέσμευσης να είναι πολύ αργή:



Σε αντίθεση οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες αντιδρούν με το CO₂ σχηματίζοντας το διπολικό καρβαμικό ιόν RNH₂⁺COO⁻ zwitterion, το οποίο είναι ασταθές και αποπρωτονιώνεται από τις βάσεις (B) οι οποίες βρίσκονται στο διάλυμα (H₂O, RNH₂, MEA, MDEA).



Ακόμη ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι ότι η αποτελεσματικότητα δέσμευσης διοξειδίου της MDEA και της DEA για χαμηλά ποσά μεταφερόμενης θερμότητας στο διαλύτη (T_{regen}=70-75°C, Σχήμα 4.29) είναι ίδια. Αυτό εξηγείται από τη χαμηλότερη θερμότητα αντίδρασης μεταξύ της MDEA και του CO₂ σε σύγκριση με αυτή της DEA με το CO₂. Έτσι σε χαμηλές θερμοκρασίες αναγέννησης (εναλλάκτης θερμότητας HE2) η MDEA αναγεννάτε δραστικότερα, δηλαδή στο αναγεννημένο υδατικό διάλυμα η περιεκτικότητα CO₂ είναι μικρότερη από ότι σε αυτό της DEA γεγονός που αντισταθμίζει την πιο αργή κινητική της αντίδρασης δέσμευσης του CO₂. Το ίδιο διαπιστώνεται αν συγκριθεί η MDEA με την MEA. Σε αυτή την περίπτωση όμως, σε χαμηλές θερμοκρασίες (T_{regen}=70-75°C, Σχήμα 4.29c) η MDEA είναι πολύ πιο δραστική από τη MEA. Αυτό εξηγείται από την πολύ υψηλότερη θερμότητα αντίδρασης μεταξύ της MEA και του CO₂. Συμπερασματικά μεταξύ των τριών αμιμών που εξετάστηκαν, η MEA είναι αυτή που αναγεννάτε λιγότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα διαλύματα DEA και MEA (20%v/v), η DEA είναι πολύ πιο δραστική στη δέσμευση διοξειδίου όπως άλλωστε αναμενόταν λόγω της μεγαλύτερης απορροφητικής ικανότητάς της σε CO₂ και της μικρότερης θερμότητας αντίδρασης (πίνακας 4.5).

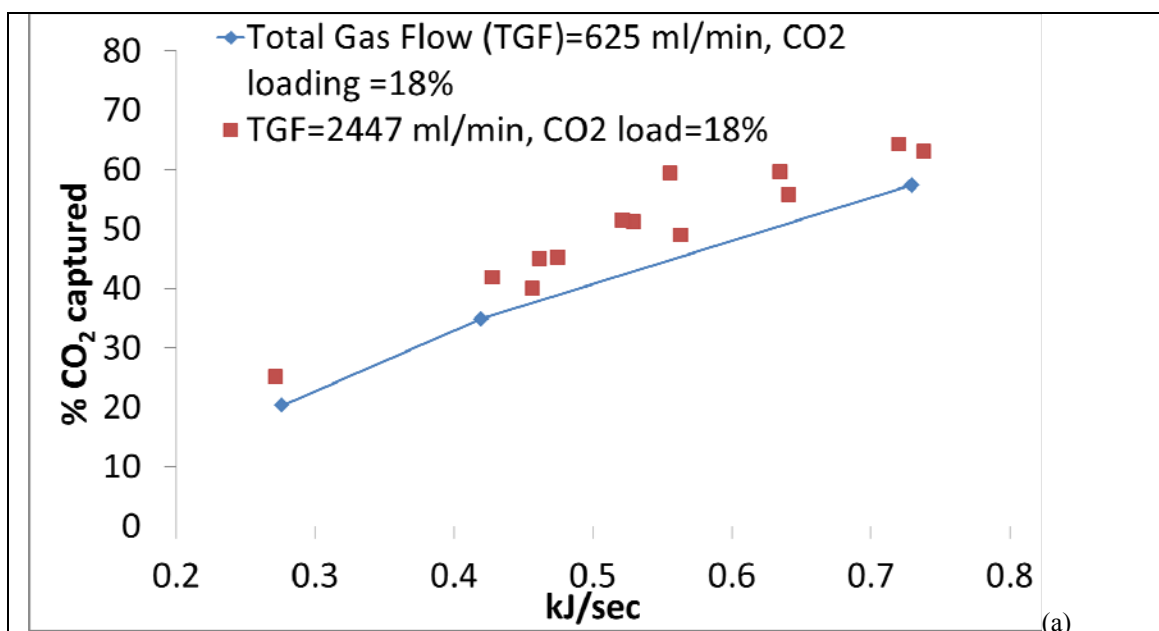
Ωστόσο δεν μπορούμε να παραμελήσουμε το γεγονός ότι στα πειράματα που έγιναν με την MEA, η θερμοκρασία του αναγεννημένου διαλύτη που εισερχόταν στην κορυφή του πύργου απορρόφησης (T_{top}, Σχήμα 4.29c) δεν είχε ελεγχθεί, με αποτέλεσμα να είναι 20-25 °C υψηλότερη από τη θερμοκρασία που εφαρμόστηκε για τις άλλες

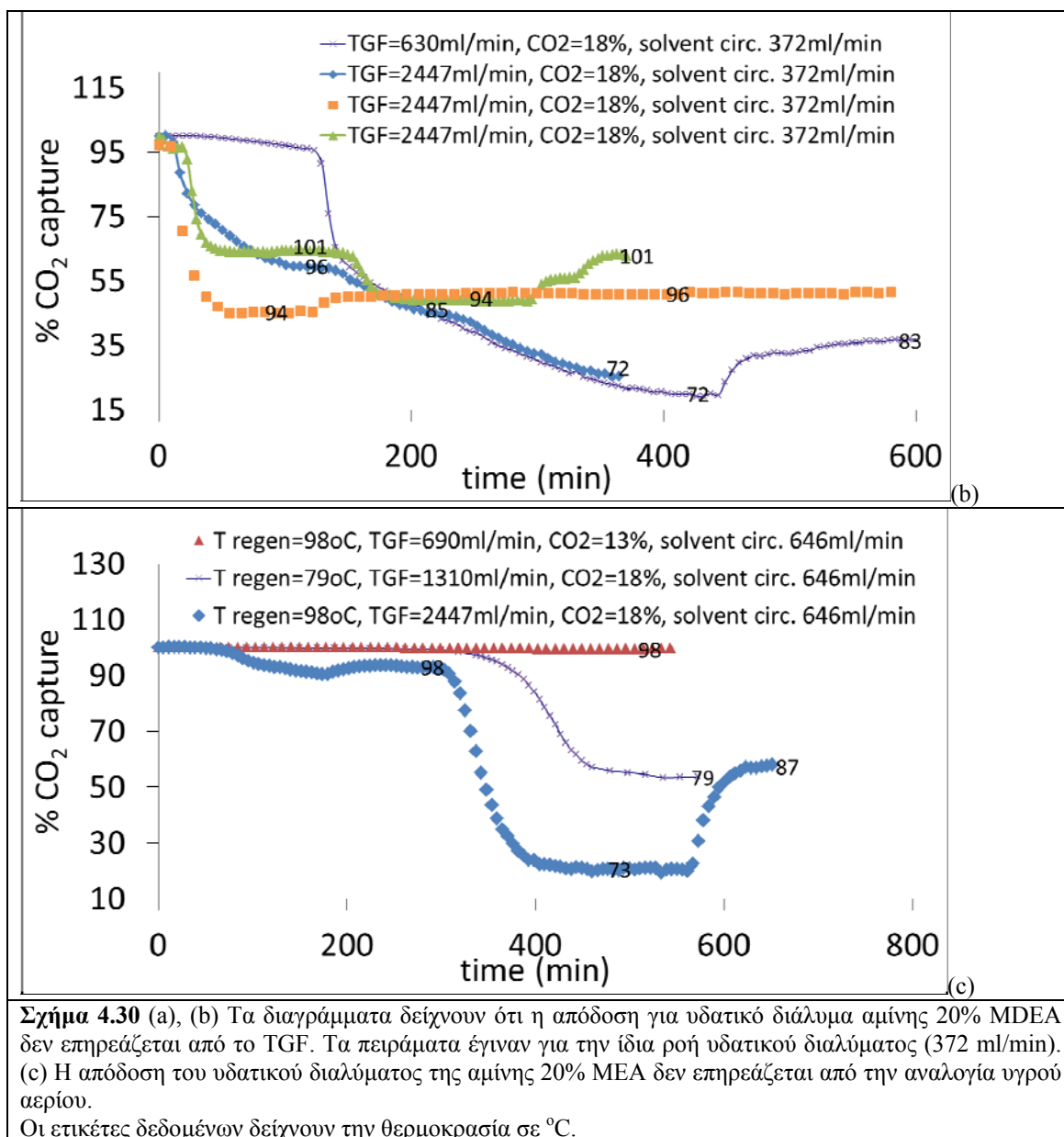
αμίνες. Η υψηλότερη θερμοκρασία του διαλύματος στον πύργο απορρόφησης μπορεί να βλάψει σημαντικά την χωρητικότητα απορρόφησης του CO₂.

4.8 Επίδραση της αναλογίας υγρού αερίου (L/G)

Η αναλογία του υγρού/αερίου ρεύματος (TGF) δε φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση του υδατικού διαλύματος 20 % (v/v) MDEA (Σχήμα 4.30 a, b). Το ίδιο ισχύει και για το υδατικό διάλυμα 20% (v/v) MEA (Σχήμα 4.30 c). Στην πραγματικότητα η απόδοση της MDEA είναι κάπως καλύτερη για υψηλά TGF, γεγονός που οφείλεται σε πιο δραστική επαφή μεταξύ του διαλύτη και του αερίου ρεύματος.

Ο λόγος που δεν παρατηρείται έντονη αύξηση είναι ότι σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τα διαλύματα αμινών, η αναλογία υγρού/αερίου (κλίση της γραμμής πραγματικής λειτουργίας) ήταν πολύ μεγαλύτερη από την κλίση της μικρότερης γραμμής λειτουργίας που θα εξασφάλιζε 96% απόδοση στην δέσμευση CO₂. Ακόμη η διάμετρος του πύργου απορρόφησης ήταν πολύ μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για να αποφευχθεί το φαινόμενο του πλημμυρίσματος (η ταχύτητα του αερίου ήταν πολύ μικρότερη από το 0,7 της ταχύτητας πλημμυρίσματος).





Σχήμα 4.30 (a), (b) Τα διαγράμματα δείχνουν ότι η απόδοση για υδατικό διάλυμα αμίνης 20% MDEA δεν επηρεάζεται από το TGF. Τα πειράματα έγιναν για την ίδια ροή υδατικού διαλύματος (372 ml/min). (c) Η απόδοση του υδατικού διαλύματος της αμίνης 20% MEA δεν επηρεάζεται από την αναλογία υγρού αερίου. Οι ετικέτες δεδομένων δείχνουν την θερμοκρασία σε °C.

4.9 Θερμική σταθερότητα των διαλυμάτων αμίνης και των μειγμάτων τους με ιοντικά υγρά

Οι κύριοι λόγοι υποβάθμισης των διαλυμάτων πρωτοταγούς ή δευτεροταγούς αμίνης κατά την εφαρμογή τους σε διεργασίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα είναι ο πολυμερισμός των καρβαμιδίων στον αναγεννητή, λόγω υψηλής θερμοκρασίας, και η οξείδωση προς δραστικές ρίζες μίνης με καταλύτη τρισθενή σίδηρο (εκλύεται στο διάλυμα από τα υλικά κατασκευής της διάταξης) που ακολουθείται από τον σχηματισμό αλδεϋδών και αμμωνίας παρουσία οξυγόνου. Όσον αφορά στις τριτοταγείς αμίνες, όπως η MDEA, η ανθεκτικότητα σε οξείδωση είναι μεγαλύτερη (13% υποβάθμιση σε σχέση με το 33% που ισχύει για την MEA) με κύρια παραπροϊόντα οξείδωσης θερμικώς σταθερά οξικά, φορμικά, οξαλικά και γλυκολικά άλατα καθώς και

πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες ενώ από μελέτες θερμικής σταθερότητας έχει βρεθεί ότι τα κύρια παραπροϊόντα είναι δευτεροταγείς αμίνες όπως DEA και MAE (N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl Formamide).

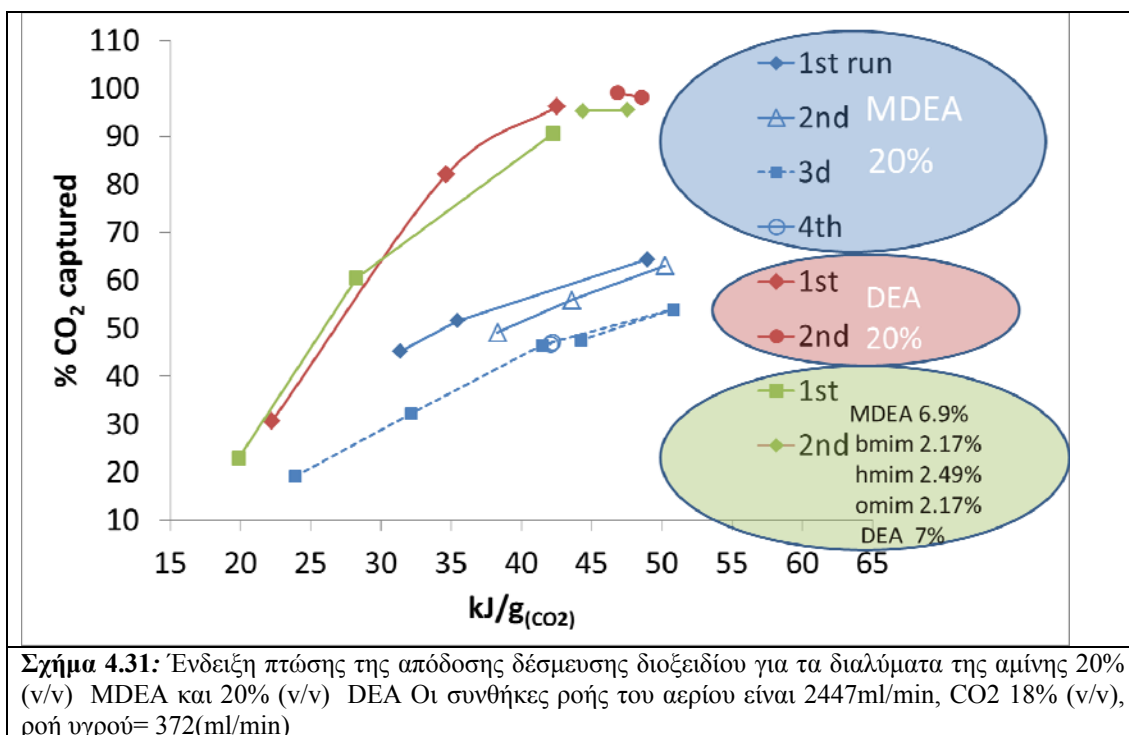
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε αέριο ρεύμα διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου απουσία οξυγόνου. Για το λόγω αυτό η συζήτηση των αποτελεσμάτων περιορίζεται σε θέματα που αφορούν την θερμική σταθερότητα των διαλυτών που ελέγχθηκαν.

Κάθε καμπύλη που παρουσιάζεται στο επόμενο διάγραμμα (Σχήμα 4.31) αντιστοιχεί σε 10 ώρες πειράματος ανά ημέρα. Το υδατικό διάλυμα της αμίνης MDEA 20% (v/v) ελέγχθηκε για 4 διαδοχικές ημέρες ενώ τα διαλύματα της DEA (20%v/v) και του μίγματος MDEA/DEA/[bmim]/[hmim]/[omim][TCM] ελέγχθηκαν για 2 διαδοχικές ημέρες. Στο διάστημα των 10 ωρών πραγματοποιούνταν αλλαγή της θερμοκρασίας αναγέννησης σε 3 ή 4 διαφορετικές τιμές στο εύρος από 72 έως 98°C.

Τα πειράματα έδειξαν σημαντική μείωση της απόδοσης του υδατικού διαλύματος της αμίνης MDEA από την πρώτη στην τρίτη μέρα και σταθεροποίηση της απόδοσης από την τρίτη στην τέταρτη μέρα ελέγχου.

Σε ότι αφορά το διάλυμα που περιείχε τις αμίνες MDEA 6.9%, DEA 7%, και το μίγμα ιοντικών υγρών bmim 2.17%, omim 2.5%, hmim 2.81% η απόδοση για τις δύο συνεχόμενες μέρες ελέγχου του παρέμεινε σταθερή. Αυτή η παρατήρηση είναι πολύ σημαντική και φανερώνει το οικονομικό όφελος που μπορεί να προκύψει από την μείωση του ποσοστού των αμινών μέσω της αντικατάστασής τους με ιοντικά υγρά που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη θερμική και χημική σταθερότητα.

Τέλος, το διάλυμα της DEA 20% v/v παρουσιάζει σημαντική μείωση στην απόδοση δέσμευσης διοξειδίου κατά τη διάρκεια του πειράματος της δεύτερης ημέρας κυρίως κατά τη μετάβαση σε υψηλότερη θερμοκρασία αναγέννησης, γεγονός που φανερώνει την έναρξη πολυμερισμού των σχηματιζόμενων καρβαμιδίων στον αναγεννητή.



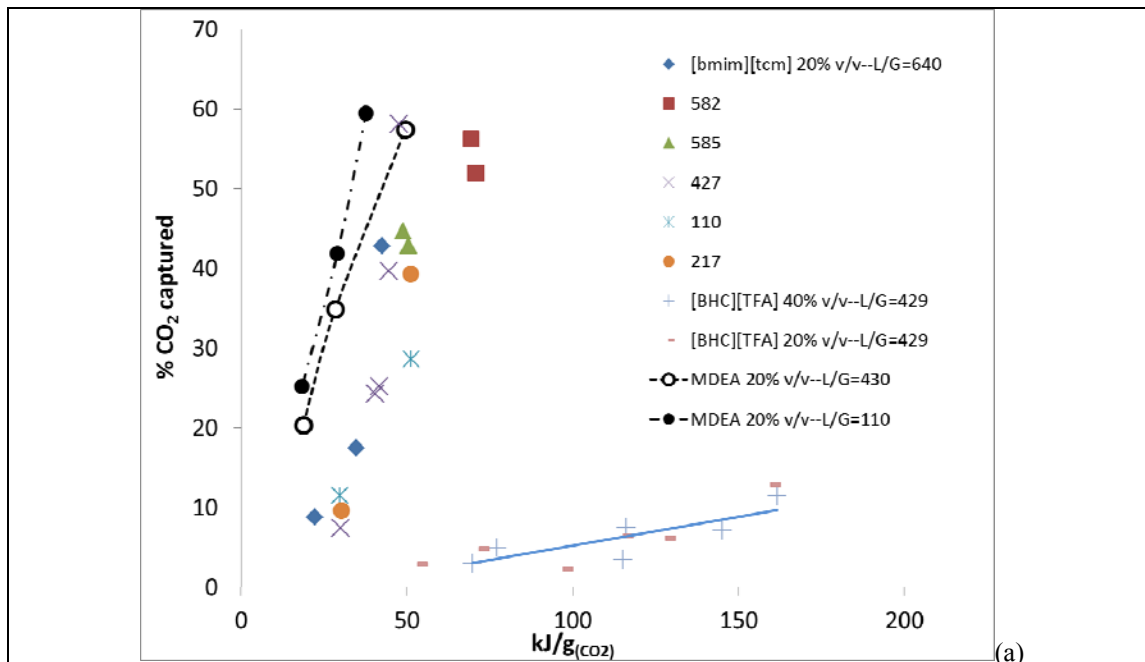
4.10 Απόδοση του υδατικού διαλύματος ιοντικού υγρού.

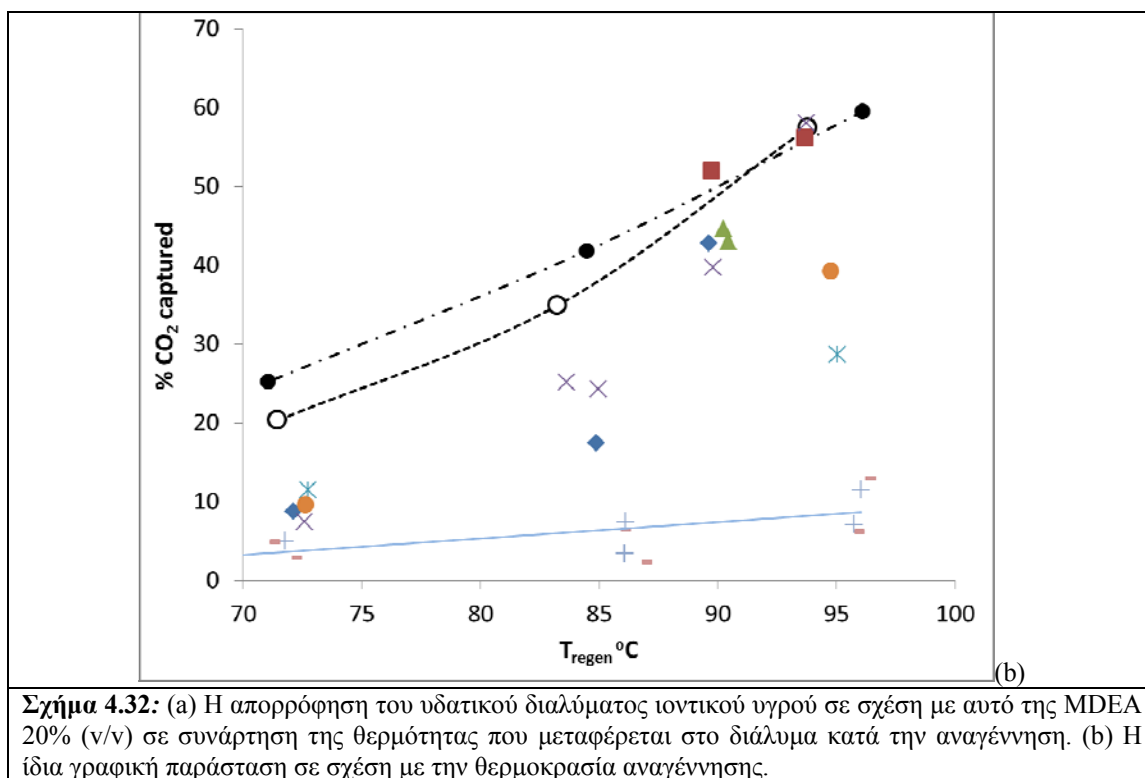
Τα πειράματα για το υδατικό διάλυμα ιοντικού υγρού [bmim][TCM] 20% (v/v) πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες υγρού αερίου (L/G) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναγέννησης ενώ τα αντίστοιχα για τα υδατικά διαλύματα [BHC][TFA] 20% και 40% (v/v) πραγματοποιήθηκαν σε πολύ υψηλές αναλογίες υγρού/αερίου.

Το πρώτο πράγμα που πρέπει να σημειώσουμε είναι ότι η απόδοση της απορρόφησης CO₂ ήταν πολύ χαμηλή για τα υδατικά διαλύματα [BHC][TFA]. Αν και δεν εκτελέστηκαν πειράματα απορρόφησης CO₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού όπως έγινε για τα ιοντικά υγρά [bmim][TCM] και [omim][TCM], πιστεύεται ότι η πολύ μικρή απόδοση οφείλεται στην παρουσία του νερού. Η αρνητική επίδραση του νερού στην ροφητική ικανότητα διοξειδίου από ιοντικά υγρά με φθοριομένα ανιόντα έχει πρόσφατα αποδειχθεί με φασματοσκοπικές μεθόδους operando-FTIR. Πιο συγκεκριμένα σε ιοντικά υγρά με φθοριομένο ανιόν έχει διαπιστωθεί ειδική αλληλεπίδραση μεταξύ διοξειδίου του άνθρακα και ανιόντος η οποία έχει χαρακτηριστεί ως αλληλεπίδραση οξέως βάσεως κατά Lewis. Έτσι τα μόρια CO₂ προτιμούν να βρίσκονται γύρω από το ανιόν. Τα φθοριομένα ανιόντα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό και για το λόγο αυτό τα ενεργά κέντρα για την απορρόφηση του CO₂ εξαλείφονται.

Αντίθετα η απόδοση συγκράτησης CO₂ από το υδατικό διάλυμα [bmim][TCM] ήταν σημαντική και όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.32 (a,b), για αναλογία υγρού αερίου ίση με 430 και θερμοκρασία αναγέννησης 94 °C πλησιάζει την απόδοση που επιτεύχθηκε με το υδατικό διάλυμα αμίνης MDEA 20% v/v. Παρόλα αυτά για τις περισσότερες από τις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν η απόδοση του [bmim][TCM] 20% v/v ήταν μικρότερη από αυτή του διαλύματος της MDEA όπως αναμενόταν λόγω της διαφορετικής φύσεως αλληλεπίδρασης με το CO₂ (φυσική στην πρώτη, χημική στη δεύτερη).

Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το υδατικό διαλύματα του ιοντικού υγρού [bmim][TCM] (20%v/v) συγκρατεί το 50-70% της ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα που συγκρατείται από το υδατικό διάλυμα της MDEA (20% v/v). Αντιθέτως, στην περίπτωση των καθαρών ενώσεων το ιοντικό υγρό [bmim][TCM] μπορεί να απορροφήσει 0.025 mol/mol ποσότητα που αντιστοιχεί μόνο στο 5% της ποσότητας CO₂ που δεσμεύει η MDEA (0,5 mol/mol). Αυτό φανερώνει την θετική επίδραση του νερού στην απορροφητικότητα του ιοντικού υγρού με ανιόν τρικυανομεθανίου όπως είχε αποδειχτεί από τα πειράματα ρόφησης σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπική ανάλυση Raman.

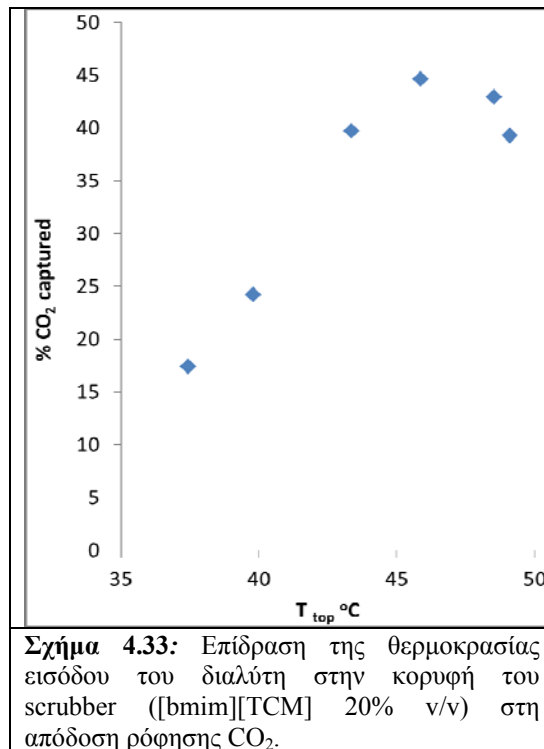




Σχήμα 4.32: (a) Η απορρόφηση του υδατικού διαλύματος ιοντικού υγρού σε σχέση με αυτό της MDEA 20% (v/v) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας που μεταφέρεται στο διάλυμα κατά την αναγέννηση. (b) Η ίδια γραφική παράσταση σε σχέση με την θερμοκρασία αναγέννησης.

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που εξετάστηκε για το υδατικό διάλυμα [bmim][TCM] 20% v/v, ήταν η εξάρτηση της ικανότητας δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα από την θερμοκρασία εισόδου στην κορυφή του πύργου απορρόφησης. Η απορρόφηση του CO₂ από το [bmim][TCM] είναι μία διαδικασία φυσικής ρόφησης και ως εκ τούτου αναμένεται μείωση της ροφημένης ποσότητας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία (Σχήμα 4.32 a). Ταυτόχρονα όμως η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην κινητική της ρόφησης αυξάνοντας σημαντικά το ρυθμό με τον οποίο δεσμεύεται το διοξείδιο του άνθρακα (ρυθμός μεταφοράς μάζας από την αέρια στην υγρή φάση K_{OG}). Το συνδυασμένο αποτέλεσμα από τα δύο αυτά φαινόμενα έδωσε ένα μέγιστο στη γραφική παράσταση της ικανότητας απορρόφησης CO₂ του διαλύτη συναρτήσει της θερμοκρασίας εισόδου του στην κορυφή του πύργου (T_{top}), το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 4.33.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα σημεία που περιλαμβάνονται στο διάγραμμα αναφέρονται σε πειράματα που έγιναν για την ίδια θερμοκρασία αναγέννησης και για ίδια αναλογία υγρού αερίου (L/G) με μεταβλητή παράμετρο τη θερμοκρασία εισόδου του διαλύτη στην κορυφή του πύργου. Από το διάγραμμα του Σχήματος 4.33 προκύπτει ότι η βέλτιστη θερμοκρασία εισόδου ώστε να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση δέσμευσης με το υδατικό διάλυμα του ιοντικού υγρού [bmim][TCM] 20% (v/v) είναι στο εύρος τιμών 45-46°C.



4.11 Απόδοση των μιγμάτων της αμίνης MDEA με τα ιοντικά υγρά [C_nC₁im][TCM] και [BHC][TFA]

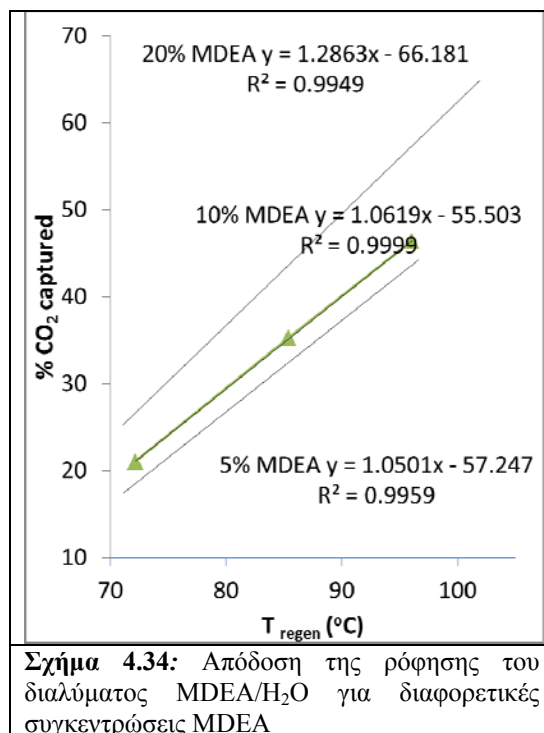
Τα πειράματα που έγιναν στη πειραματική διάταξη δέσμευσης/αναγέννησης με μίγματα MDEA με [bmim][TCM], μίγματα MDEA με [bmim],[hmim],[omim][TCM], μίγματα MDEA με [BHC][TFA] και μίγματα MDEA με [bmim][TCM],[BHC][TFA] έδειξαν σημαντική αύξηση της απόδοσης σε δέσμευση CO₂ μόνο για την περίπτωση των ιοντικών υγρών με τρικυανομεθανιδικό ανιόν [TCM].

Τα διαγράμματα τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 4.34 a,b δείχνουν ότι ένα υδατικό διάλυμα MDEA 20% (v/v) έχει την ίδια απόδοση με ένα διάλυμα MDEA 10% (v/v) που επιπρόσθετα περιέχει 10% [bmim][TCM] καθώς και με ένα διάλυμα που περιέχει 7.8% (v/v) MDEA και μίγμα ιοντικών υγρών τρικυανομεθανιδικού ανιόντος ήτοι, 2.8% (v/v) [bmim][TCM], 2.5%(v/v) [hmim][TCM] και 2.5% (v/v) [omim][TCM].

Αντίθετα η χρήση του Ιοντικού Υγρού [BHC][TFA] οδήγησε σε σημαντική μείωση της απόδοσης του διαλύματος.

Πριν συνεχίσουμε την συζήτηση των αποτελεσμάτων σχετικά με τη θετική επίδραση των ιοντικών υγρών τρικυανομεθανιδικού ανιόντος στην ικανότητα δέσμευσης CO₂ από τα διαλύματα που τα περιέχουν σε μίγματά τους με αμίνες, είναι σημαντικό να παρουσιαστεί η επίδραση της ογκομετρικής συγκέντρωσης των καθαρών

αμινών στην απόδοση δέσμευσης των υδατικών διαλυμάτων τους. Τα σχετικά αποτελέσματα για υδατικά διαλύματα τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων σε MDEA φαίνονται στο Σχήμα 4.34. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί μια βάση σύγκρισης με τα υδατικά διαλύματα ιοντικού υγρού/MDEA..



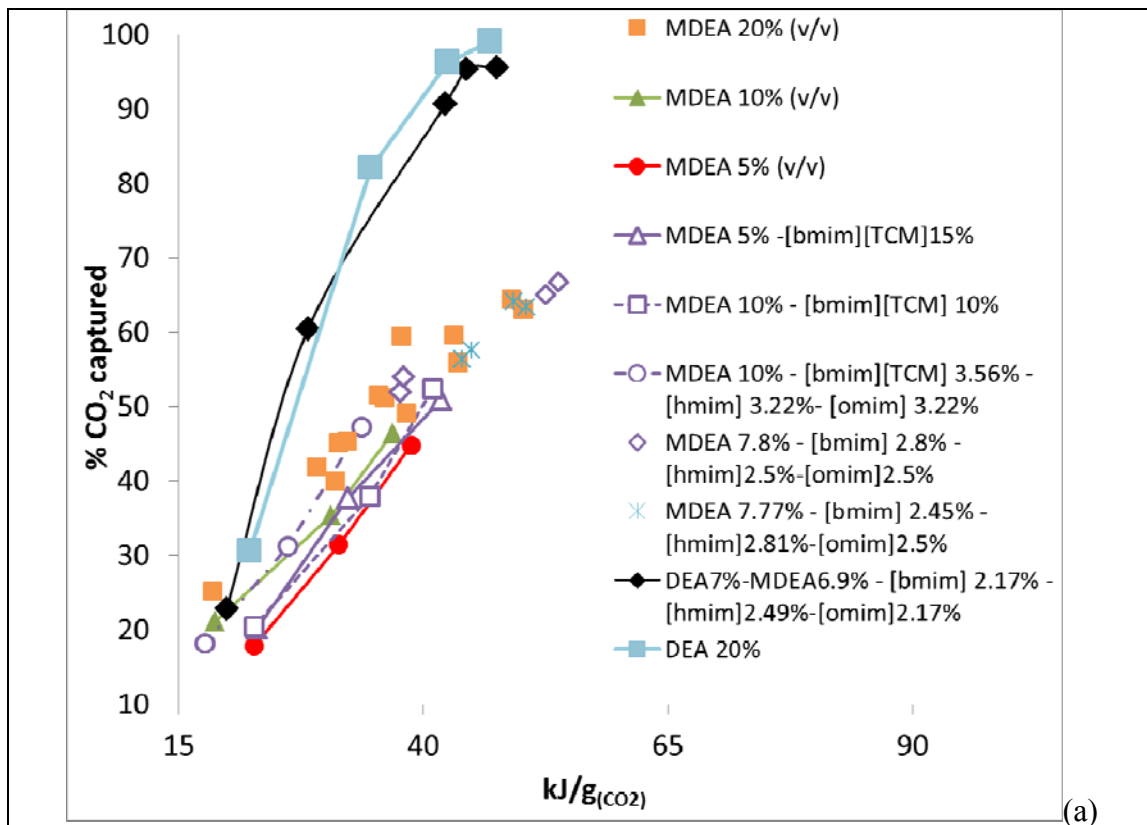
Συγκρίνοντας μεταξύ των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.34, 4.31 και 4.32 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

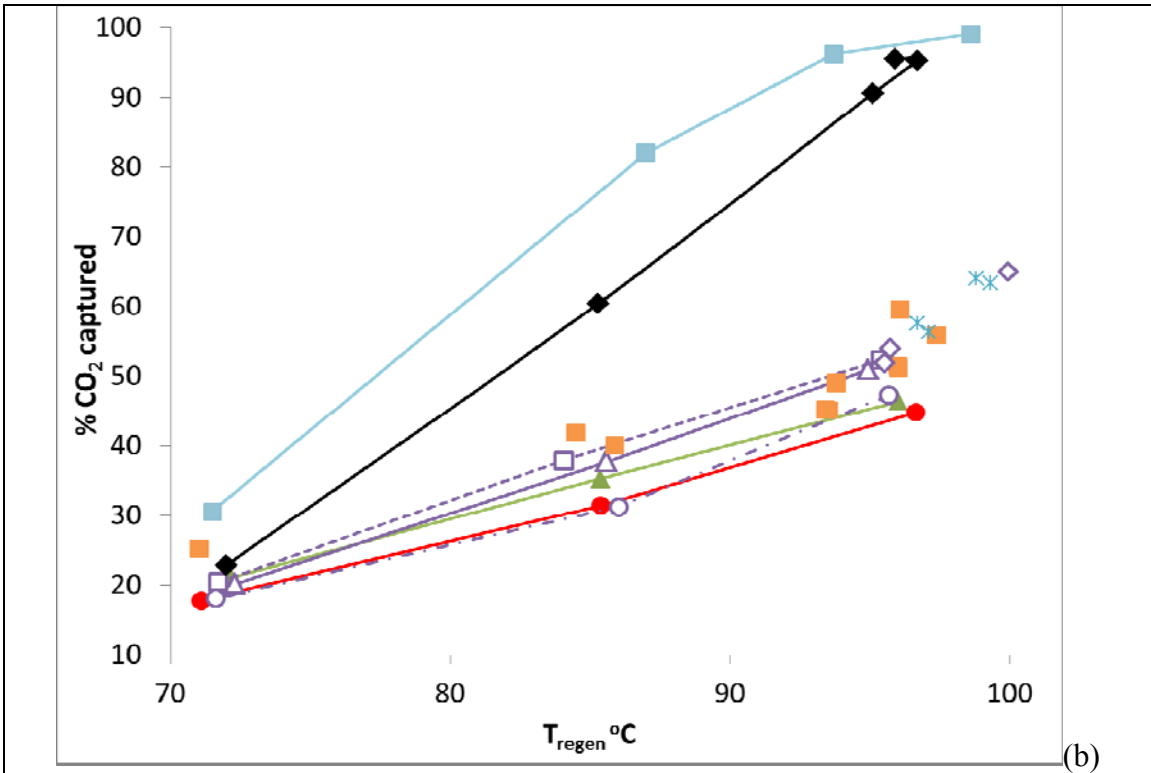
- 1) Το υδατικό διάλυμα της MDEA 20% v/v, παρουσιάζει 1,75 φορές μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης CO₂ σε σύγκριση με το υδατικό διάλυμα του [bmim][TCM] 20% v/v (Σχήμα 4.32 b).
- 2) Το υδατικό διάλυμα της MDEA 20% v/v είναι 1,25 και 1,37 φορές πιο αποδοτικό από το υδατικό διάλυμα της MDEA 10% v/v και MDEA 5 % v/v αντίστοιχα.

Αν εφαρμοστεί μια διαδικασία πρόβλεψης της δραστηκότητας των υβριδικών υδατικών διαλυμάτων αμίνης/ιοντικού υγρού βασισμένη στον υπολογισμό του σταθμικού μέσου όρου της απόδοσης δέσμευσης CO₂ (χημική ρόφηση και φυσική ρόφηση), υπολογίζεται ότι το διάλυμα που περιείχε MDEA 10% v/v και [bmim][TCM] 10% v/v θα έπρεπε να εμφανίζει περίπου το 55% της απόδοσης που επιτυγχάνεται με την MDEA 20% v/v. Κατ' αντιστοιχία τα διαλύματα που περιείχαν α) MDEA 7.8% v/v, [bmim][TCM] 2.8% v/v, [hmim][TCM] 2.5% v/v [omim][TCM] 2.5% v/v, β) MDEA 5% v/v, [bmim][TCM] 15% v/v, και γ) MDEA 10% v/v, [bmim][TCM] 3.56% v/v,

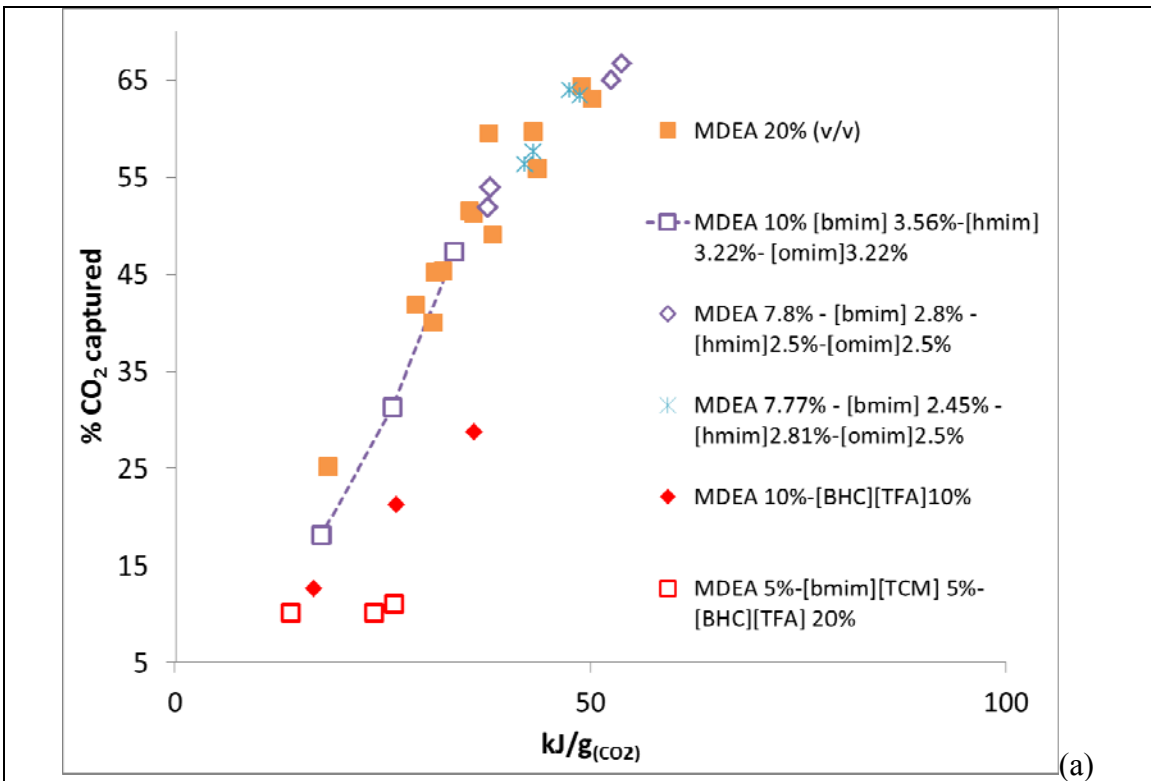
[hmim][TCM] 3.22% v/v, [omim][TCM] 3.22% v/v, θα έπρεπε να παρουσιάζουν το 49,6%, 50% και 55% της αποδοτικότητας ενός διαλύματος MDEA 20% v/v.

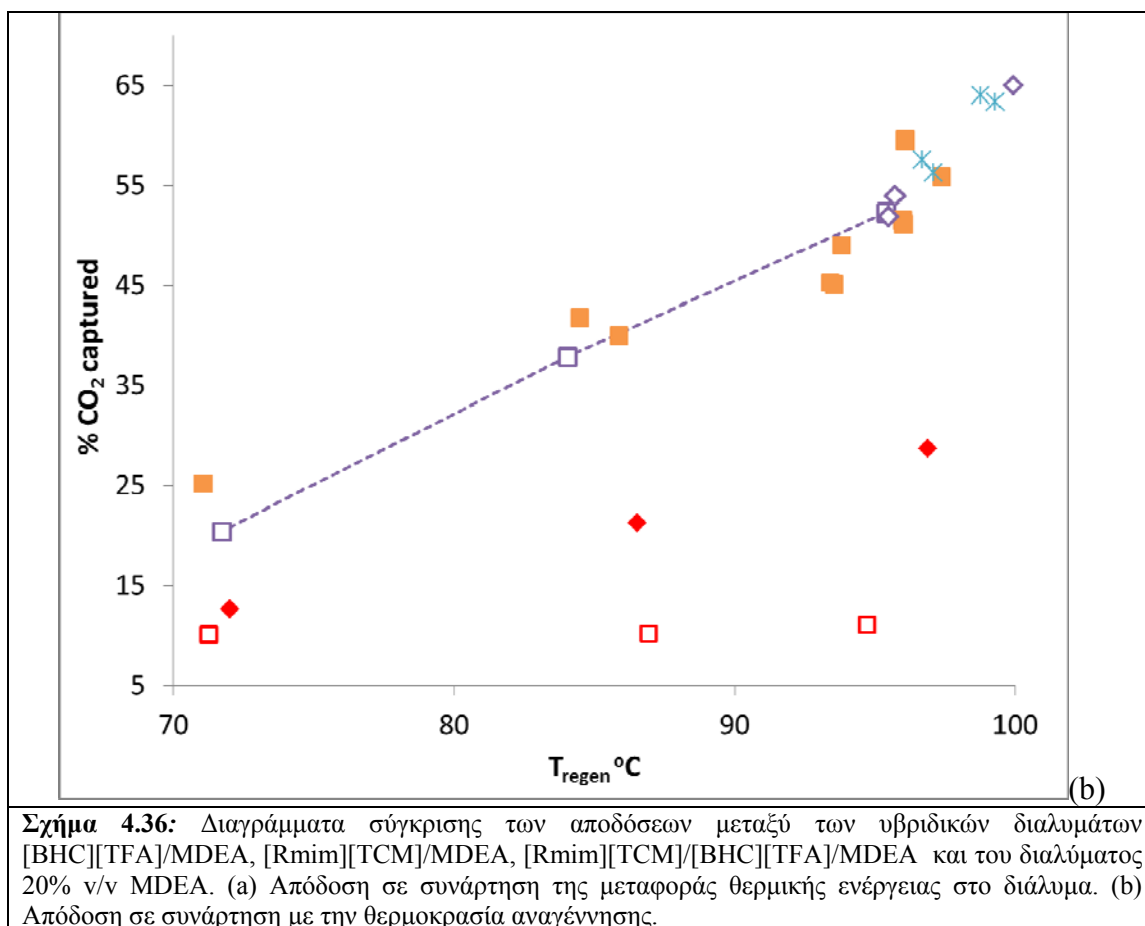
Εντούτοις, οι πειραματικές τιμές απόδοσης των υβριδικών διαλυτών (Σχήματα 4.35 a,b), προσεγγίζουν το 70-100% ή υπερτερούν της απόδοσης του διαλύματος MDEA 20% v/v





Σχήμα 4.35: Διαγράμματα σύγκρισης των αποδόσεων μεταξύ των υβριδικών διαλυμάτων [Rmim][TCM]/MDEA/DEA και [Rmim][TCM]/MDEA και τα βασικά διαλύματα 20% v/v MDEA και 20%v/v DEA. (a) Απόδοση σε συνάρτηση της μεταφοράς θερμικής ενέργειας στο διάλυμα. (b) Απόδοση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία αναγέννησης.





Το γεγονός ότι ένα διάλυμα αμίνης με εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση (<8% v/v), παρουσία ιοντικού υγρού εμφανίζει την ίδια η καλύτερη απόδοση δέσμευσης από το αντίστοιχο διάλυμα αμίνης 20%v/v οφείλεται στους παρακάτω λόγους. :

- 1) Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες η παρουσία του ιοντικού υγρού επιταχύνει το ρυθμό απορρόφησης του CO₂ από την MDEA. Αποδίδουμε την αύξηση του ρυθμού στη μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ που διαλυτοποιείται στο μίγμα ιοντικού υγρού/νερού σε σύγκριση με την αντίστοιχη ποσότητα που διαλυτοποιείται στο νερό. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ικανότητα απορρόφησης του ιοντικού υγρού [RMIM][TCM] για μερική πίεση CO₂ ίση με 180mbar (μερική πίεση που εφαρμόστηκε στα πειράματα δέσμευσης/αναγέννησης) είναι πολύ μικρή (0.005 mol/mol) σε σύγκριση με αυτή της MDEA (0,5 mol/mol). Ωστόσο όπως διαπιστώθηκε πειραματικά, η ροφητική ικανότητα μίγματος ιοντικού υγρού με νερό ανεβαίνει στο 0,1 mol/mol και επιπρόσθετα ο ρυθμός απορρόφησης γίνεται 10-100 φορές ταχύτερος.
- 2) Η MDEA πρωτονιώνεται δραστικότερα παρουσία του ιοντικού υγρού.

- 3) Το γεγονός ότι ο υβριδικός διαλύτης (MDEA 10% (v/v) / [bmim][TCM] 10% (v/v)) έχει μικρότερη απόδοση σε σχέση με τους (MDEA 10% v/v, [bmim][TCM] 3.56% v/v, [hmim][TCM] 3.22% v/v, [omim][TCM] 3.22% v/v) και (MDEA 7.8% v/v, [bmim][TCM] 2.8% v/v, [hmim][TCM] 2.5% v/v and [omim][TCM] 2.5% v/v) ενισχύει την πρώτη θεώρηση αφού τα ιοντικά υγρά [hmim][TCM] και [omim][TCM] απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου σε σύγκριση με το [bmim][TCM].
- 4) Το ιξώδες του υβριδικού διαλύματος καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το ιξώδες του ιοντικού υγρού. Κατά συνέπεια ο ρυθμός φυσικής ρόφησης CO₂ στο διάλυμα που περιέχει 7,8 % v/v ιοντικό υγρό ήταν ταχύτερος από το διάλυμα που περιείχε 10 % v/v. Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα, τα αποδοτικότερα διαλύματα μιγμάτων ιοντικών υγρών με αμίνες ήταν αυτά με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ιοντικά υγρά.
- 5) Με την παρουσία του ιοντικού υγρού η περιεκτικότητα σε αμίνη (MDEA) παύει να είναι σημαντική. Η μικρότερη περιεκτικότητα σε διαλύτη που εξασκεί χημική προσρόφηση αντισταθμίζεται από την μεγαλύτερη ποσότητα νερού που είναι διαθέσιμο για την υδρόλυση του διοξειδίου και την ταχύτερη αγωγή πρωτονίων λόγω της παρουσίας των ιοντικών υγρών.

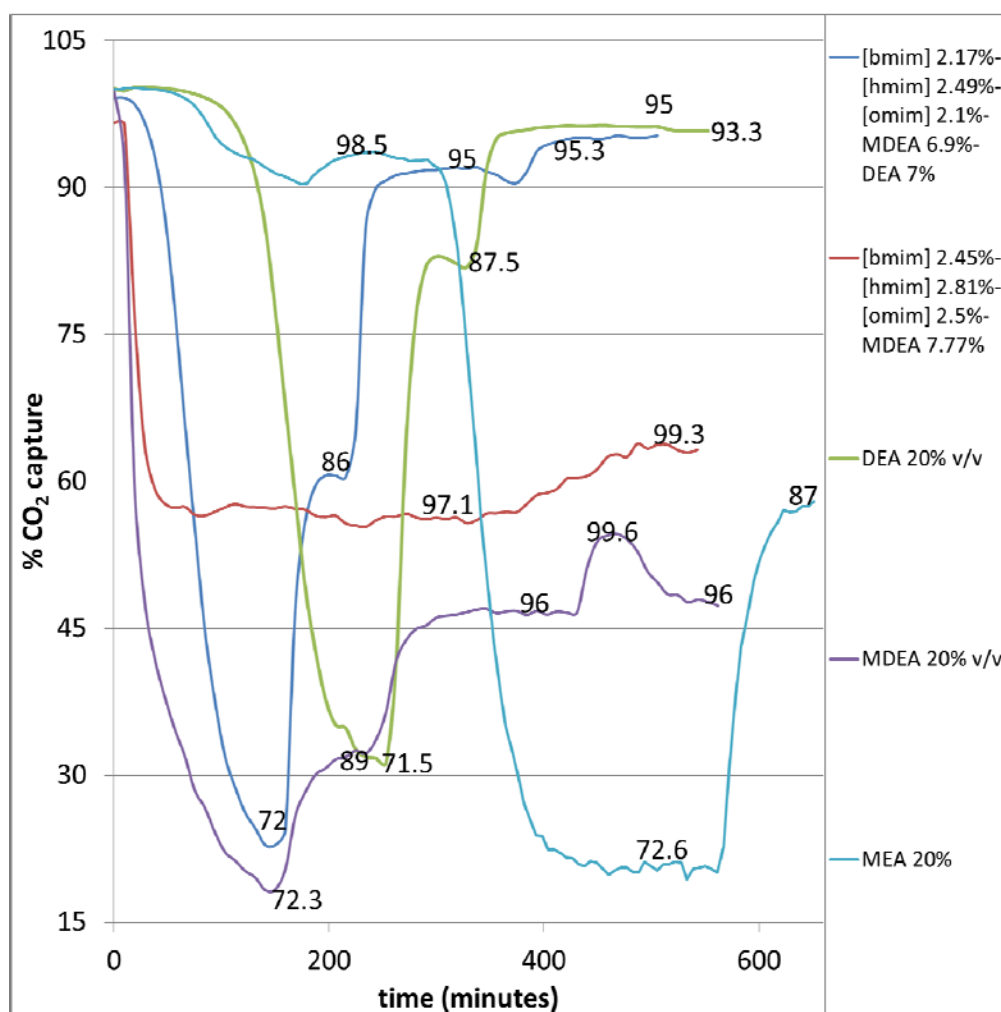
4.12 Απόδοση μιγμάτων της MDEA και DEA με ιοντικά υγρά [C_nC₁im][TCM]

Η καλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε με το υδατικό διάλυμα που περιείχε DEA 7%, MDEA 6.9% v/v, [bmim][TCM] 2.17% v/v, [hmim][TCM] 2.49% v/v και [omim][TCM] 2.17% v/v. (Σχήμα 4.32 a και b). Η σύγκριση μεταξύ των ευρέως χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων αμινών MDEA, MEA και DEA (όλα 20%v/v) και του προαναφερθέντος υβριδικού διαλύματος DEA/MDEA/[Rmim][TCM] σε διάφορες θερμοκρασίες αναγέννησης και ακριβώς τις ίδιες συνθήκες ροής υγρού, αερίου και θερμοκρασιών στην κορυφή και στον πυθμένα του πύργου απορρόφησης φαίνεται στο Σχήμα 4.36.

Η απόδοση σε δέσμευση CO₂ του υβριδικού διαλύματος για θερμοκρασία αναγέννησης 95°C προσεγγίζει το 94%, όση ακριβώς είναι η απόδοση που μετρήθηκε για διάλυμα DEA 20% v/v.

Λόγοι για αυτή την πολύ καλή απόδοση:

- 1) Η παρουσία του ιοντικού υγρού αυξάνει τον ρυθμό απορρόφησης διοξειδίου από τις αμίνες MDEA και DEA.
- 2) Η MDEA πρωτονιώνεται αποτελεσματικότερα με την παρουσία του ιοντικού υγρού που είναι καλός αγωγός πρωτονίων.
- 3) Τα διπολικά καρβαμιδικά ιόντα που σχηματίζει η DEA με το διοξείδιο αποπρωτονιώνονται αποτελεσματικότερα παρουσία της MDEA αλλά και του ιοντικού υγρού.



Σχήμα 4.36: Διαγράμματα σύγκρισης μεταξύ των αποδόσεων υδατικών διαλυμάτων αμινών, MDEA, DEA και MEA 20%, υδατικών διαλυμάτων της MDEA με τα ιοντικά υγρά TCM και υδατικών διαλυμάτων DEA και MDEA με τα ιοντικά υγρά TCM σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας αναγέννησης του διαλύματος αλλά και του χρόνου. Όλες οι πειραματικές συνθήκες ήταν: Συνολική ροή αερίου = 2.5 L/min με CO₂ 18.4% v/v. ----- ροή διαλύματος= 0.372/min.----- θερμοκρασία στην κορυφή του πύργου απορρόφησης = 35°C----- Θερμοκρασία στον πυθμένα του πύργου απορρόφησης = 36°C

	25°C	72°C	86°C	96°C	100°C	Πάνω από 85°C
MDEA 20%	1636	143	92	177	50	319
DEA 20%	2051	243	66	442	356	864
MDEA 7.77% v/v, [bmim][TCM] 2.45% v/v, [hmim][TCM] 2.81% v/v and [omim][TCM] 2.5% v/v.	1702			646	490	1136
DEA 7%, MDEA 6.9% v/v, [bmim][TCM] 2.17% v/v, [hmim][TCM] 2.49% v/v and [omim][TCM] 2.22% v/v.	1740	105	56	863		919

Πίνακας 4.6: Έκθεση του μεταλλικού δείγματος εύκαμπτου χάλυβα σε διαφορετικά διαλύματα (χρόνος παραμονής και θερμοκρασία).

4.13 Συμπεράσματα

Τα ιοντικά υγρά τρικυανομεθανιδικού ανιόντος παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα και ταχύτερους ρυθμούς διάχυσης παρουσία νερού. Παρόλα αυτά λόγω του μηχανισμού φυσικής προσρόφησης δεν μπορούν να ανταγωνιστούν σε απόδοση τους τυπικούς υδατικούς διαλύτες αμινών (20-30%v/v).

Για το λόγο αυτό τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν σε μίγματα με τις αμίνες DEA και MDEA. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι η χρήση των ιοντικών υγρών τρικυανομεθανιδικού ανιόντος σε μίγμα με αμίνες ενισχύει την ικανότητα συγκράτησης διοξειδίου από τις αμίνες. Πιο συγκεκριμένα ένα υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα σε αμίνες <10%v/v (η τυπική σύσταση είναι 20-30%) και συνολική περιεκτικότητα σε ιοντικά υγρά <10% παρουσιάζει την ίδια ή και καλύτερη ικανότητα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με ένα υδατικό διάλυμα αμίνης 20%. Τα οφέλη που μπορούν να προκύψουν από τη βιομηχανική εφαρμογή υβριδικών διαλυτών αμίνης/ιοντικού υγρού έχουν ήδη αναφερθεί στην περίληψη της εργασίας και συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- 1) Μικρότερο ενεργειακό κόστος για ψύξη διατάξεων που στοχεύουν στην διατήρηση της συγκέντρωσης της διαφεύγουσας προς την ατμόσφαιρα αμίνης κάτω του 1ppm.
- 2) Σημαντική ελάττωση του κόστους κατασκευής της διεργασίας λόγω της μη απαίτησης για χρήση υλικών που χαρακτηρίζονται από ανθεκτικότητα στην διάβρωση.
- 3) Μικρότερη παρασιτική απώλεια ενέργειας λόγω της μείωσης του μεγέθους των εγκαταστάσεων. Η μη απαίτηση για μεγάλη αραίωση των διαλυτών δέσμευσης CO₂, οδηγεί στην δημιουργία δραστικών μιγμάτων που δεν απαιτούν τεράστιο ύψος των

πύργων απορρόφησης και αποδέσμευσης ώστε να αυξηθεί ο χρόνος επαφής αερίου/υγρού ή ατμού/υγρού.

4) Λιγότερες απαιτήσεις σε αναπλήρωση υποβαθμισμένου διαλύτη μιας και τα ιοντικά υγρά είναι περισσότερο ανθεκτικά από τις αμίνες σε ατμόσφαιρα που περιέχει οξυγόνο ή όξινα αέρια που αποτελούν συνήθεις προσμίξεις του απαερίου καύσης.

4.14 Μελλοντικοί Στόχοι

Πιθανά αντικείμενα μελλοντικής έρευνας είναι η διαπίστωση της τοξικότητας και διαβρωτικής δράσης των υβριδικών διαλυμάτων αμινών/ιοντικών υγρών που εμφάνισαν την μεγαλύτερη απόδοση σε δέσμευση διοξειδίου, εστιάζοντας κυρίως στη σύγκριση με τα συχνά χρησιμοποιούμενα διαλύματα αμινών συγκέντρωσης από 20 έως 25%.

Σε ότι αφορά το θέμα της διάβρωσης, έχουν ήδη πραγματοποιηθεί πειράματα έκθεσης δοκιμίων εύκαμπτου χάλυβα (Mild Steel) στα περισσότερα από τα υβριδικά διαλύματα αμίνης ιοντικού υγρού. Η έκθεση πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας τα δοκίμια στον πυθμένα του δοχείου αναγέννησης της πειραματικής διάταξης δέσμευσης, όπου και παρέμειναν καθ' όλη τη διάρκεια ελέγχου κάθε υβριδικού διαλύτη.

Η μορφολογία και στοιχειακή σύσταση της επιφάνειας των δοκιμίων αυτών θα εξετάζεται από συνεργάτες στο Πανεπιστήμιο του Manchester και τα μέχρι τώρα αποτελέσματα είναι πολύ θετικά.

Σε ότι αφορά το θέμα της τοξικότητας, πραγματοποιούνται ήδη έλεγχοι από συνεργάτες στο ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” μέσω πρωτότυπης τεχνικής που έχουν αναπτύξει για τη διαπίστωση της επίδρασης μικρών συγκεντρώσεων των διαλυτών στην φωτοσυνθετική ικανότητα κυανοβακτηρίων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1].Martyn J. Earle, Kenneth R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future", Pure Appl. Chem, vol 72, No 7, 2002, 1391, 1392
- [2].K. R. Seddon, "Kinet. Katal", 37, 1996, 693–697, 743–748
- [3].M. Freemantle, Chem. Eng. News, 76, 1998, 32–37
- [4].K. R. Seddon, J. Chem. Technol. Biotechnol., 68, 1997, 351–356
- [5].H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, "Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications", Applied Catalysis A, General 373, 2010, 3-13
- [6].Ionic Liquids in Synthesis, Second, Completely Revised and Enlarged, WILEY-VCH, Verlags GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [7].Peter Wasserscheid, Thomas Welton, "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2002, 1-6,
- [8]. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem, B 110, 2006, 19593.
- [9].M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky, R.D. Rogers, Chem. Commun, 2006, 2554
- [10].S. Schneider, T. Hawkins, M. Rosander, G. Vaghjiani, S. Chambreau, G. Drake, Energy Fuels, 22, 2008, 2871.
- [11].A.I. Bhatt, A.M. Bond, D.R. MacFarlane, J. Zhang, J.L. Scott, C.R. Strauss, P.I. Iotov, S.V. Kalcheva, Green Chem., 8, 2006, 161
- [12].A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem, B 105, 2001, 4603
- [13].J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F.C. Gomes, P. Husson, V. Majer, A.A.H. Padua, C. Hardacre, J. Chem. Eng. Data, 53, 2008, 2133.
- [14]. A.P. Froba, H. Kremer, A. Leipertz, J. Phys. Chem, B 112, 2008, 12420
- [15].C. Reichardt, Green Chem, 7, 2005, 339.
- [16].F.V. Bright, G. Baker, J. Phys. Chem, B 110, 2006, 5822.
- [17].W. Martino, F. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, J. Wilkes, Green Chem, 8, 2006, 390
- [18].J.D. Holbrey, K.R. Seddon, "Ionic Liquids (review)", Springer-Verlag, Clean Products and Processes 1, 1999, 223-224
- [19].E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid, Green Chem, 9, 2007, 233.
- [20].D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, Chem. Commun, 2006, 1905.
- [21].D.M. Chisholm, J.S. McIndoe, Dalton Trans, 2008, 3933.
- [22].H. Ohno, K. Fukumoto, Acc. Chem. Res., 40, 2007, 1122.
- [23].K. Fukumoto, H. Ohno, Chem. Commun, 2006, 3081

- [24].Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, *Green Chem*, 9, 2007, 1155
- [25].L. Phan, J.R. Andreatta, L.K. Horvey, C.F. Edie, A.L. Luco, A. Mirchandani, D.J.Darensbourg, P.G. Jessop, *J. Org. Chem.* 73, 2008, 127
- [26].L. Phan, D. Chiu, D.J. Heldebrant, H. Huttenhower, E.A. John, X. Li, P. Pollet, R.Wang, C.A. Eckert, C.L. Liotta, P.G. Jessop, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47, 2008, 539
- [27].P.G. Jessop, B. Subramaniam, *Chem. Rev*, 107, 2007, 2666
- [28].I.J.B. Lin, C.S. Vasam, *J. Organomet. Chem*, 690, 2005, 3498
- [29].T.J. Geldbach, *Organomet. Chem*, 34, 2008, 58
- [30]. Nicholas Gathergood, M. Teresa Garcia, Peter J. Scammells, “*Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation*”, *Green Chem.*, 6, 2004, 166-169
- [31]. Nicholas Gathergood, M. Teresa Garcia, Peter J. Scammells, “*Biodegradable ionic liquids: Part I. Effect of the anion and toxicology*”, *Green Chem.*, 7, 2005, 9-14
- [32]. Hiroyuki Ohno, Kenta Fukumoto, “*Amino Acid Ionic Liquids*”, *Acc. Chem. Res.*, 40, 2007, 1122
- [33].SCHAUM'S OUTLINE SERIES, «ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ», Μτφ. Α. Βάρβογλη, 1999
- [34].«Ασκήσεις και προβλήματα Οργανικής Χημείας» Ν. Α. Πετάση 1982
- [35].Αναστάσιου Βάρβογλη, «Χημεία Οργανικών Ενώσεων», Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη 1991
- [36].Καραγκιοζίδη Σ. Πολυχρόνη, «Ονοματολογία Οργανικών Ενώσεων στα Ελληνικά & Αγγλικά» Β΄ Έκδοση Θεσσαλονίκη 1991
- [37].Νικολάου Ε. Αλεξάνδρου, «Γενική Οργανική Χημεία», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1985
- [38].Δημητρίου Ν. Νικολαΐδη, «Ειδικά Μαθήματα Οργανικής Χημείας», ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη 1983
- [39].Νικολάου Ε. Αλεξάνδρου, Αναστάσιου Βάρβογλη, Φαίδωνα Χατζημηχαλάκη, «Εργαστηριακός Οδηγός», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1986
- [40].Νικολάου Ε. Αλεξάνδρου, Αναστάσιου Βάρβογλη, Δημητρίου Ν. Νικολαΐδη: «Χημεία Ετεροκυκλικών Ενώσεων», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1985
- [40].Talaty, R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dölle, A.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13177.
- [41].Berg, R. W.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Shim, I.; Thompson, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19018.
- [42].Heimer, N. E.; Sesto, R. E. D.; Meng, Z.; Wilkes, J. S.; Carper, W. R. *J. Mol. Liq.* **2006**, 124, 84.
- [43].Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4756.
- [44].Holomb, R.; Martinelli, A.; Albinsson, I.; Lassègues, J. C.; Johansson, P.; Jacobsson, P. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 793

- [45].Kiefer, J.; Pye, C. C. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6713.
- [46].Long, D. A.; Carrington, R. A.; Gravenor, R. B. *Nature* **1962**, *196*, 371.
- [47].Mayer, E.; Gardiner, D. J.; Hater, R. E. *J. Mol. Struct.* **1974**, *20*, 127
- [48].Hippis, K. W.; Aplin, A. T. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5459.
- [49].Dixon, D. A.; Calabrese, J.C.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2582.
- [50].Weidinger, D.; Houchins, C.; Owrutsky, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *60*, 525.
- [51].Koddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1944; Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830.
- [52].Lassègues, J.-C.; Grondin, J.; Cavagnat, D.; Johansson, P. *J. Phys. Chem. A Lett.* **2009**, *113*, 6419; Wulf, A.; Fumino, K.; Ludwig, R. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 685; Lassègues, J. C.; Grondin, J.; Cavagnat, D.; Johansson, P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 687.
- [53].Cabaco, M. I.; Besnard, M.; Danten, Y.; Coutinho, J. A. P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3538.
- [54].Kazarian, S. G.; Briscoe, B. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2000**, 2047.
- [55].Andanson, J. M.; Jutz, F.; Baiker, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10249.
- [56].Anderson, G. A. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 273.
- [57].Aki, S. N. V. K.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20355.
- [58].Ramdin, M.; de Loos, T. W.; Vlugt, T. J. H. State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8149.
- [59].Makino, T. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *215*, 012068.
- [60].Camarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192.
- [61].Fazio, B.; Triolo, A.; Di Marco, G. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 233.
- [62].Jeon, Y.; Sung, J.; Kim, D.; Seo, C.; Cheong, H.; Ouchi, Y.; Wawa, R.; Hamaguchi, H. O. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 923.
- [63].Danten, Y.; Cabaco, M. I.; Besnard, M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2873.
- [64].Gao, Y.; Zhang, L. Q.; Wang, Y.; Li, H. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2828.
- [65].MacMillan, A. C.; McIntire, T. M.; Freitas, J. A.; Tobias, D. J.; Nizkorodov, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11255.
- [66].Schenk, J.; Panne, U.; Albrecht, M. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14171.
- [67].Danten, Y.; Cabaco, M. I.; Besnard, M. *J. Mol. Liq.* **2010**, *153*, 57.
- [68].Kuroda, D. G.; Singh, P. K.; Hochstrasser, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 4354.
- [69].Emel'yanenko, V. N.; Zaitsau, D. H.; Verevkin, S. P.; Heintz, A.; Voß, K.; Schulz, A. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11712.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΞΩΔΕΣ

[emim][TCM]

ΠΙΝΑΚΑΣ Π1: Experimental measurements of viscosity (dynamic η and kinematic μ) and density (ρ) [emim][TCM] as function of temperature.

T (K)	η (mPa.s)	μ (mm ² /s)	ρ (g/cm ³)
293.15	16.815	15.504	1.0845
298.15	14.353	13.279	1.0809
303.15	12.283	11.401	1.0773
308.15	10.631	9.9	1.0738
313.15	9.3031	8.6918	1.0703
318.15	8.212	7.6973	1.0669
323.14	7.3121	6.8762	1.0634
328.14	6.554	6.1833	1.0599
333.15	5.8987	5.5837	1.0564
338.14	5.363	5.0926	1.0531
343.14	4.8939	4.6622	1.0497
348.14	4.4883	4.2897	1.0463
353.14	4.1347	3.9645	1.0429
358.14	3.8243	3.6787	1.0396
363.14	3.5504	3.4261	1.0363

[BMIM][TCM]

ΠΙΝΑΚΑΣ Π2: Experimental measurements of viscosity (dynamic η and kinematic μ) and density (ρ) as function of temperature.

Anton Paar SVM 3000			
T (K)	η (mPa.s)	μ (mm ² /s)	ρ (g/cm ³)
293,15	32,866	31,281	1,0507
298,15	26,502	25,306	1,0472
303,15	21,724	20,811	1,0439
308,15	18,101	17,396	1,0405
313,15	15,299	14,75	1,0372
318,15	13,111	12,682	1,0338
323,14	11,33	10,994	1,0306
328,14	9,9053	9,6424	1,0273
333,14	8,7277	8,5233	1,024
338,14	7,7558	7,5982	1,0207
343,14	6,9389	7,5982	1,0175
348,14	6,2505	6,1625	1,0143
353,14	5,6631	5,6011	1,0111
358,14	5,1598	5,1195	1,0079

363,14	4,723	4,7008	1,0047
--------	-------	--------	--------

[hmim][TCM]

ΠΙΝΑΚΑΣ Π3: Experimental measurements of viscosity (dynamic η and kinematic μ) and density (ρ) of [hmim][TCM] as function of temperature.

T (K)	η (mPa.s)	μ (mm ² /s)	ρ (g/cm ³)
293.15	52.834	51.65	1.0229
298.15	41.245	40.445	1.0198
303.15	32.925	32.389	1.0165
308.15	26.772	26.421	1.0133
313.15	22.159	21.939	1.01
318.15	18.539	18.414	1.0068
323.14	15.729	15.672	1.0036
328.14	13.503	13.497	1.0004
333.14	11.703	11.731	0.9976
338.14	10.236	10.294	0.9944
343.14	9.0298	9.1095	0.9913
348.14	8.0266	8.1231	0.9881
353.14	7.1852	7.2946	0.985
358.14	6.4728	6.5922	0.9819
363.14	5.8636	5.9906	0.9788

[omim][TCM]

ΠΙΝΑΚΑΣ Π4: Experimental measurements of viscosity (dynamic η and kinematic μ) and density (ρ) of [omim][TCM] as function of temperature.

T (K)	η (mPa.s)	μ (mm ² /s)	ρ (g/cm ³)
293.15	75.44	75.185	1.0034
298.15	58.08	58.07	1.0002
303.15	45.583	45.707	0.9973
308.15	36.46	36.676	0.9941
313.15	29.676	29.948	0.9909
318.15	24.563	24.867	0.9877
323.14	20.551	20.873	0.9846
328.14	17.434	17.764	0.9815
333.15	14.959	15.29	0.9783
338.14	12.953	13.282	0.9752
343.14	11.317	11.642	0.9721
348.14	9.9715	10.291	0.969
353.14	8.8515	9.1638	0.9659
358.14	7.9104	8.2156	0.9629
363.14	7.1126	7.4104	0.9598

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ

ΠΙΝΑΚΑΣ Π15: Experimentally determined surface tension of [bmim][TCM] as function of temperature.

T(K)	γ (mN/m)	Std. dev.	H₂O content (wt%)
298.15	47.94	0.068	0.014
308.05	47.29	0.037	
318.05	44.67	0.071	
327.65	41.5	0.091	
339.55	39.53	0.068	0.088

Table 1: Experimentally determined surface tension of [hmim][TCM] as function of temperature.

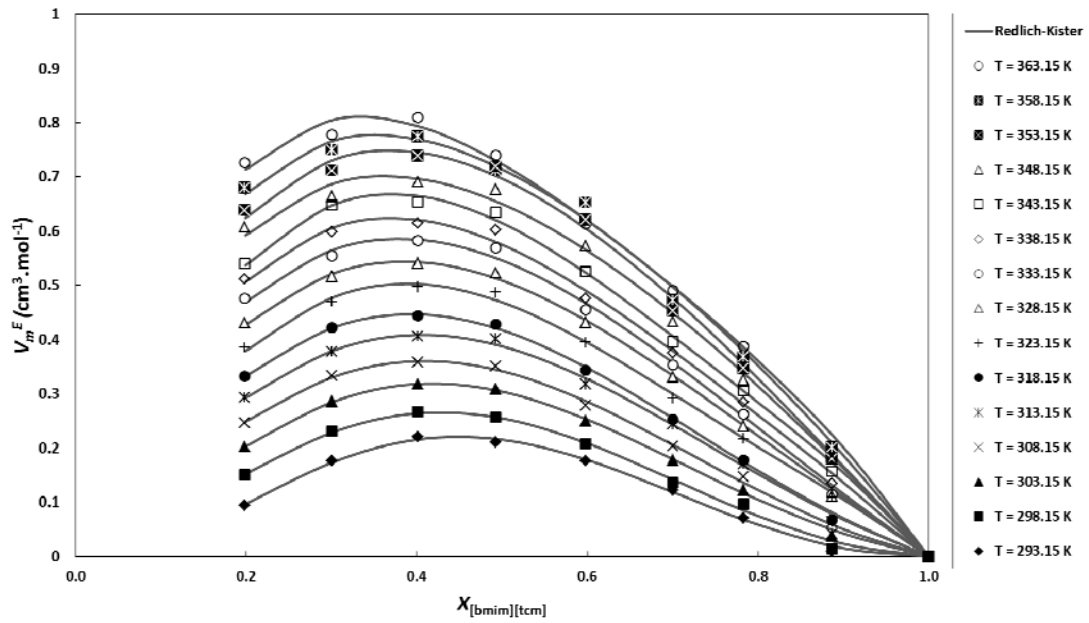
T(K)	γ (mN/m)	Std. dev.	H₂O content (wt%)
298.15	40.43	0.072	0.02
306.85	37.53	0.051	
316.95	35.27	0.066	
326.75	33.71	0.08	
338.55	31.18	0.039	0.08

Table 2: Experimentally determined surface tension of [omim][TCM] as function of temperature.

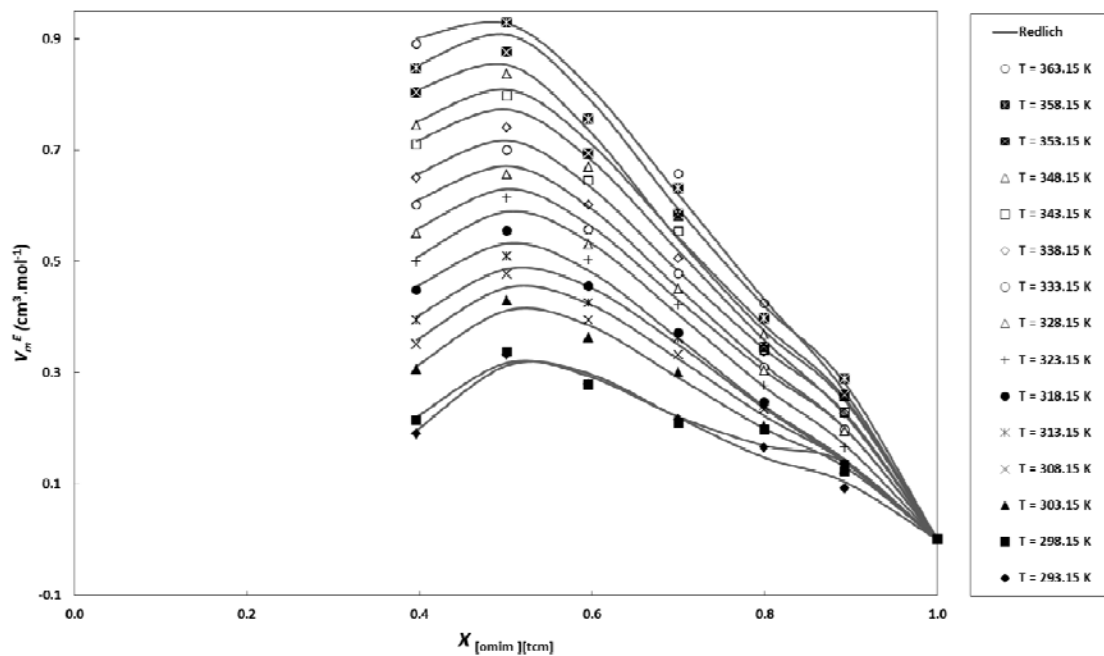
T(K)	γ (mN/m)	Std. dev.	H₂O content (wt%)
298.25	35.1	0.093	0.042
307.65	33.45	0.065	
327.45	30.39	0.06	0.058
317.25	31.59	0.062	0.052
338.55	29.35	0.053	0.053

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ (Ιδιότητες μγμάτων ιοντικού υγρού/νερού)

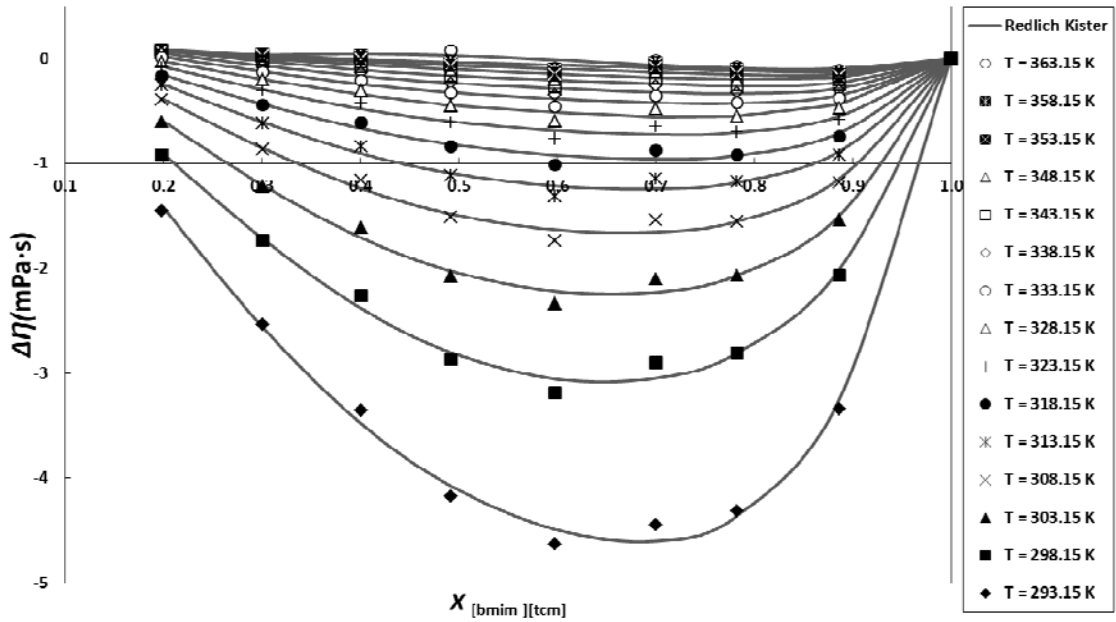
[BMIM][TCM]/H₂O Μεταβολή Γραμμομοριακού όγκου



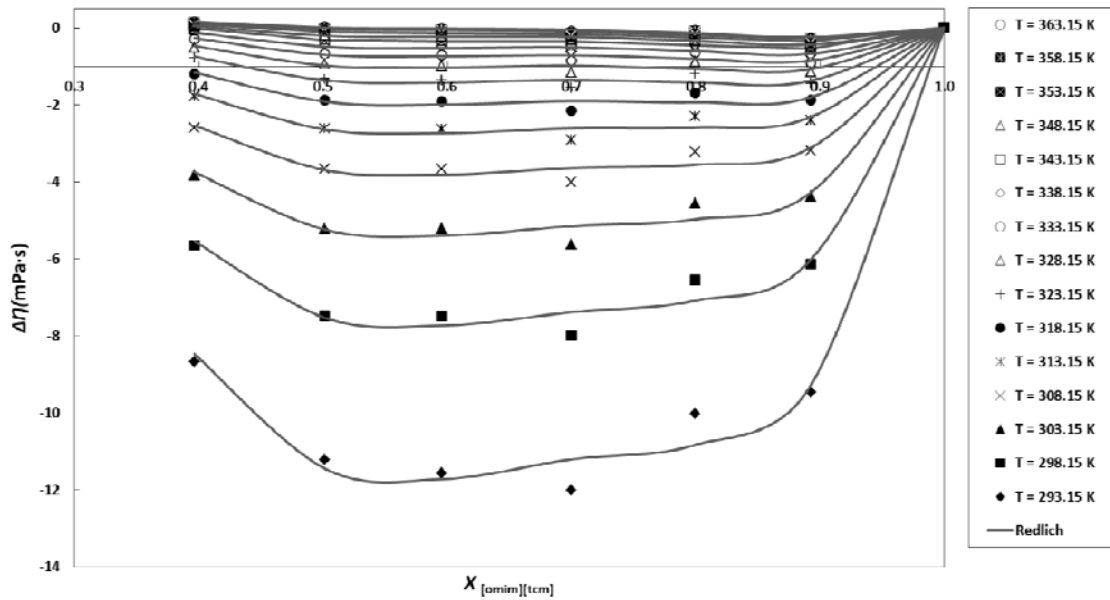
[OMIM][TCM]/H₂O Μεταβολή Γραμμομοριακού όγκου



[BMIM][TCM]/H₂O Μεταβολή Ιξώδους



[OMIM][TCM]/H₂O Μεταβολή Ιξώδους



ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ [BMIM][TCM]/H₂O

Table 3: Density (ρ) of pure [bmim][tcm] (1), H₂O (2) and of the binary mixture [bmim][tcm] + H₂O at temperature T and atmospheric pressure.

$T(K)$	$\rho(g/cm^3)$											
	$X1$	0	0.10008*	0.19868	0.30088	0.40132	0.49270	0.59820	0.70024	0.78287	0.88668	1
293.15	0.99821	na	1.0359	1.0399	1.0426	1.0447	1.0466	1.0481	1.0491	1.0501	1.0507	1.0507
298.15	0.99705	na	1.0320	1.0361	1.0389	1.0410	1.0430	1.0446	1.0455	1.0466	1.0472	1.0472
303.15	0.99565	na	1.0283	1.0324	1.0353	1.0374	1.0395	1.0411	1.0421	1.0432	1.0439	1.0439
308.15	0.99403	na	1.0246	1.0287	1.0317	1.0338	1.0360	1.0376	1.0386	1.0398	1.0405	1.0405
313.15	0.99222	na	1.0209	1.0251	1.0281	1.0302	1.0325	1.0341	1.0352	1.0364	1.0372	1.0372
318.15	0.99021	na	1.0172	1.0214	1.0245	1.0267	1.0290	1.0307	1.0318	1.0330	1.0338	1.0338
323.15	0.98804	na	1.0134	1.0178	1.0209	1.0231	1.0255	1.0273	1.0284	1.0296	1.0306	1.0306
328.15	0.98569	na	1.0096	1.0141	1.0173	1.0196	1.0220	1.0238	1.0250	1.0263	1.0273	1.0273
333.15	0.98320	na	1.0058	1.0105	1.0137	1.0160	1.0186	1.0204	1.0216	1.0230	1.0240	1.0240
338.15	0.98055	na	1.0021	1.0068	1.0102	1.0125	1.0152	1.0170	1.0182	1.0196	1.0207	1.0207
343.15	0.97776	na	0.9986	1.0031	1.0067	1.0091	1.0117	1.0137	1.0149	1.0163	1.0175	1.0175
348.15	0.97484	na	0.9944	0.9998	1.0032	1.0056	1.0082	1.0103	1.0116	1.0130	1.0143	1.0143
353.15	0.97179	na	0.9908	0.9961	0.9996	1.0021	1.0047	1.0070	1.0083	1.0098	1.0111	1.0111
358.15	0.96861	na	0.9870	0.9925	0.9961	0.9990	1.0013	1.0037	1.0050	1.0065	1.0079	1.0079
363.15	0.96531	na	0.9831	0.9890	0.9926	0.9956	0.9984	1.0004	1.0017	1.0033	1.0047	1.0047

* at $x_1=0.1$ the mixture was immiscible.

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ [OMIM][TCM]/H₂O

Table 4: Density (ρ) of pure [omim][tcm] (1), H₂O (2) and of the binary mixture [omim][tcm] + H₂O at temperature T and atmospheric pressure.

$T (K)$	$\rho(g/cm^3)$											
	X_1	0	0.1	0.19977	0.29968	0.39639	0.50124	0.59563	0.69958	0.79934	0.89235	1
293.15	0.99821	na	na	na	1.0014	1.0009	1.0016	1.0022	1.0026	1.003	1.0034	
298.15	0.99705	na	na	na	0.9982	0.9978	0.9985	0.9991	0.9993	0.9997	1.0002	
303.15	0.99565	na	na	na	0.9947	0.9944	0.9952	0.9958	0.9964	0.9968	0.9973	
308.15	0.99403	na	na	na	0.9913	0.991	0.9919	0.9925	0.9931	0.9936	0.9941	
313.15	0.99222	na	na	na	0.9879	0.9877	0.9886	0.9892	0.9899	0.9904	0.9909	
318.15	0.99021	na	na	na	0.9844	0.9843	0.9853	0.986	0.9867	0.9872	0.9877	
323.15	0.98804	na	na	na	0.981	0.9809	0.982	0.9827	0.9835	0.984	0.9846	
328.15	0.98569	na	na	na	0.9776	0.9776	0.9788	0.9795	0.9803	0.9808	0.9815	
333.15	0.9832	na	na	na	0.9741	0.9742	0.9755	0.9762	0.9771	0.9776	0.9783	
338.15	0.98055	na	na	na	0.9707	0.9709	0.9722	0.973	0.9739	0.9744	0.9752	
343.15	0.97776	na	na	na	0.9672	0.9675	0.9689	0.9697	0.9708	0.9713	0.9721	
348.15	0.97484	na	na	na	0.9639	0.9642	0.9657	0.9665	0.9676	0.9681	0.969	
353.15	0.97179	na	na	na	0.9604	0.9609	0.9625	0.9634	0.9646	0.965	0.9659	
358.15	0.96861	na	na	na	0.9571	0.9576	0.9592	0.9602	0.9614	0.9619	0.9629	
363.15	0.96531	na	na	na	0.9537	0.9543	0.9561	0.957	0.9582	0.9589	0.9598	