

University of Groningen

Computer-aided Ionic Liquids Design for Separation Processes

Peng, Daili

DOI:
[10.33612/diss.168550903](https://doi.org/10.33612/diss.168550903)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2021

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Peng, D. (2021). *Computer-aided Ionic Liquids Design for Separation Processes*. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.168550903>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Om de meest geschikte IL-oplosmiddelen voor scheidingsprocessen te selecteren uit het enorme aantal mogelijkheden (afhankelijk van de verschillende soorten kation- en anioncombinaties), gebruiken veel onderzoekers CAILD-methoden om IL-oplosmiddelen te ontwerpen of te screenen. In **Hoofdstuk 1** wordt de algemene structuur van CAILD-methoden samengevat en worden de gerelateerde onderzoeken besproken. Het is gebleken dat in veel gepubliceerde artikelen geen rekening wordt gehouden met het gevaarlijke potentieel van ILs voor het milieu. ILs kunnen namelijk via industrieel afvalwater in het milieu terechtkomen vanwege hun aanzienlijke oplosbaarheid in water. Om milieuvriendelijke ILs te ontwerpen moet daarom hun toxiciteit in CAILD-methoden worden overwogen en als een essentiële beperking in de ontwerpprocedure worden behandeld.

De QSPR-modellen in de literatuur voor de voorspelling van ILs-toxiciteit zijn altijd gebaseerd op complexe descriptors zoals GATEWAY-descriptors (GEometry, Topology en Atom-Weights Assembly), waarvoor specifieke software nodig is. Dit maakt het moeilijk om deze modellen efficiënt te gebruiken in CAILD-methoden. Voor de ontwikkeling van een efficiënt en betrouwbaar QSPR-model om de ILs-toxiciteit te voorspellen (die ook direct kan worden gebruikt door de CAILD-methoden), wordt in **Hoofdstuk 2** een QSPR-model gepresenteerd op basis van de GC-COSMO-methode. Een database met de toxiciteit van 127 ILs voor IPC-81 wordt gebouwd en gebruikt om de lineaire en niet-lineaire QSAR-modellen te ontwikkelen. De descriptor die in dit model wordt gebruikt, is afgeleid van het σ -profiel met behulp van twee segmentatiemethoden. De kruisvalidatie en de externe validatie bevestigden dat alle gepresenteerde modellen niet duidelijk geschikt en betrouwbaar zijn. Het niet-lineaire model MLR-2 laat de beste prestaties zien met $R^2 = 0.975$, $MSE = 0.019$ voor de

trainingsset en $R^2 = 0.938$, $MSE = 0.03$ voor de testset. Op basis van het voorgestelde toxiciteitsvoorspellingsmodel worden in de volgende hoofdstukken drie CAILD-scenario's bestudeerd.

In **Hoofdstuk 3** wordt een CAILD-methode gepresenteerd om ILs te ontwerpen voor de extractie van benzeen uit het mengsel met cyclohexaan. Het ontwerpprobleem is geformuleerd als een MINLP-probleem en opgelost door het BONMIN-algoritme. De top vijf IL-kandidaten met de hoogste PI^∞ en voldoen aan alle fysieke eigenschapsbeperkingen ($T_m < 298.15$ K, $\eta < 100$ cP en $\log EC50 > 2$). [COC₂MIM] [Tf₂N] is geselecteerd voor de experimentele validatie door LLE, en de corresponderende NRTL-parameters worden teruggebracht. Het blijkt dat [COC₂MIM] [Tf₂N] goede prestaties vertoont voor de extractieve scheiding van benzeen/cyclohexaan ($S^\infty = 23.39$ en $\beta^\infty = 2.22$) en het lage smeltpunt, de viscositeit en de toxiciteit duiden op het potentieel van deze IL als alternatief oplosmiddel. De resultaten bevestigden dat de voorgestelde CAILD een betrouwbare en efficiënte methode is om ILs te ontwerpen voor de extractieve scheiding van benzeen en cyclohexaan.

In **Hoofdstuk 4** wordt een CAILD-methode voorgesteld die is gebaseerd op het UNIFAC-IL-model en op GC gebaseerde fysische voorspellingsmodellen voor het upgraden van biogas. [MMPY] [Tf₂N] en [MMPY] [eFAP] zijn ontworpen om de beste IL-kandidaten te zijn door de genereren-en-test-methode uit de ontwerpruimte van 880 ILs. Deze twee ILs hebben beide een zeer hoge CO₂-oplosbaarheid (respectievelijk 0.37 en 0.44) en een lage CH₄-selectiviteit (respectievelijk 0.01 en 0.02), wat veelbelovende alternatieve oplosmiddelen zijn voor het opwaarderen van biogas. Bovendien wordt aan alle beperkingen van de fysieke eigenschappen voldaan, wat aangeeft dat de ontworpen ILs goede fysieke kenmerken hebben. Door de ontworpen ILs te gebruiken, wordt een processimulatie voor biogasopwerking gebouwd met Aspen Plus en worden de

bijbehorende parameters voor de ingebouwde vergelijkingen door Matlab aangepast. Om het verlies van $\text{CH}_4 < 1\%$ te garanderen en tegelijkertijd het energieverbruik te minimaliseren, wordt ook de druk van de flashers onderzocht. De optimale druk van de flashers voor [MMPY] [Tf₂N] en [MMPY] [eFAP] zijn respectievelijk 2.1/1.9 bar en 2.0/1.7 bar. In vergelijking met het waterwasproces zijn de voordelen van het op IL gebaseerde proces minder gebruik van oplosmiddelen en minder energieverbruik.

In **Hoofdstuk 5** wordt een praktische CAILD-methode voor het screenen van geschikte ILs als extractieoplosmiddelen gepresenteerd en geïllustreerd door het extractieve ontzwavelingsproces. Een database met 47424 experimentele γ^∞ datapunten wordt gebouwd en gebruikt om de extractieve prestatie van ILs ten opzichte van het gegeven extractieprobleem te evalueren. Om de afwijking veroorzaakt door de voorspellende modellen voor de fysische eigenschappen te vermijden, worden de experimentele gegevens gebruikt waar van toepassing. Op basis van dit concept worden het smeltpunt, de viscositeit en de toxiciteit van de ILs geëvalueerd. ILs met goede extractieprestaties en gunstige fysische eigenschappen worden geselecteerd. Daarna worden de LLE-experimenten uitgevoerd met behulp van de geselecteerde ILs en worden de overeenkomstige parameters voor het NRTL-model teruggebracht. Ten slotte wordt het continue extractieproces gesimuleerd in Aspen Plus, en het proces met ILs wordt vergeleken met het proces met conventionele oplosmiddelen. De voorgestelde methode is met succes geïllustreerd door het extractieve ontzwavelingsprobleem, waarbij [EMIM] [MESO₃] ($S^{max} = 420.87$ and $\beta^{max} = 1.27$ voor thiofeen/heptaansysteem) en [EIM] [NO₃] ($S^{max} = 281.90$ and $\beta^{max} = 0.82$ voor thiofeen/heptaansysteem) worden geselecteerd als de optimale IL-oplosmiddelen. De processen die deze ILs gebruiken, hebben een aanzienlijk lager oplosmiddelverbruik en minder warmtebelasting in vergelijking met die van het benchmarkproces met sulfolaan.

Het is vermeldenswaard dat alle gepresenteerde CAILD-methoden in dit proefschrift gemakkelijk kunnen worden gewijzigd door de thermofysische voorspellingsmodellen bij te werken of uit te breiden naar andere scheidingstaken, door de objectieve functie en beperkingen aan te passen. In de toekomst zou de CAILD-methode kunnen worden gecombineerd met procesontwerp, wat betekent dat de optimale IL-structuur en de bijbehorende optimale procesconfiguratie met behulp van de ontworpen IL gelijktijdig worden geïdentificeerd. Daarnaast moet ook de gedetailleerde techno-economische evaluatie voor het IL-betrokken proces worden onderzocht.