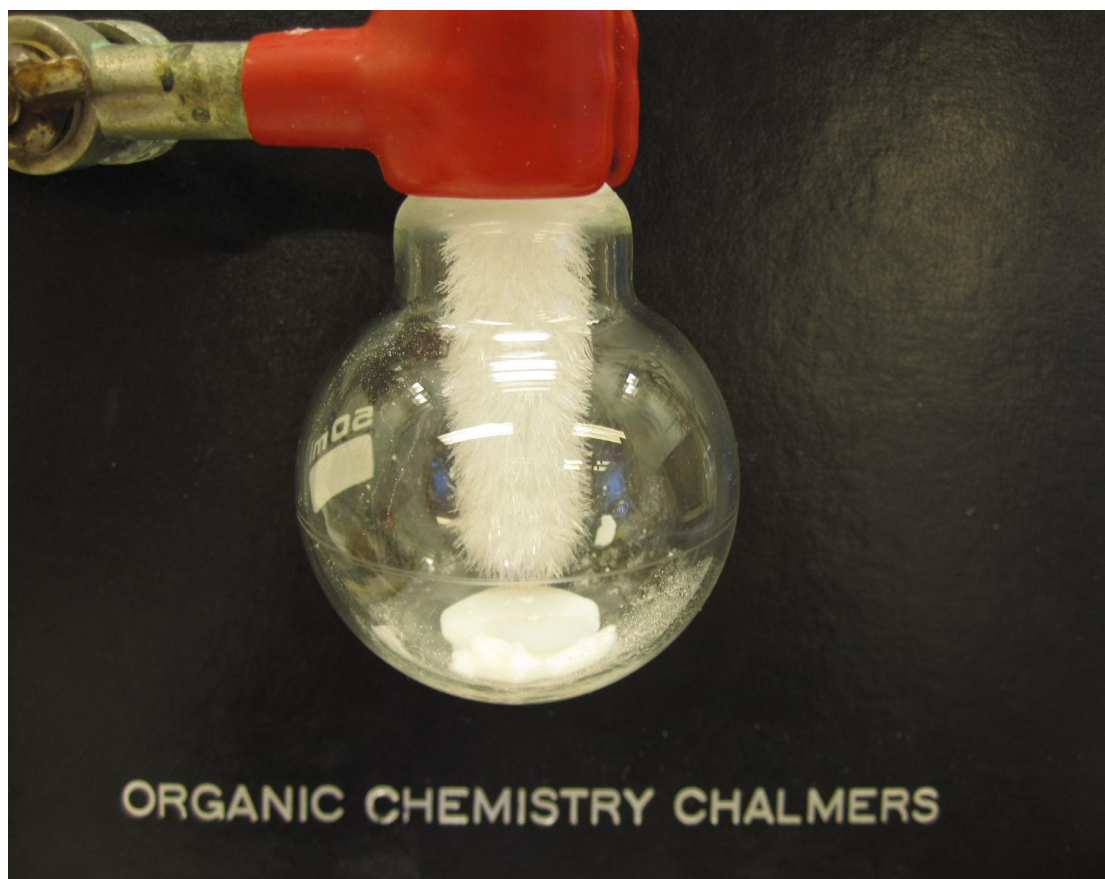




Tillverkning, karaktärisering och utvärdering av en ny klass av joniska
lösningsmedel

Manufacturing, characterization and evaluation of a new class of ionic liquids

Bachelor of Science Thesis

Glen Lekström

Department of Chemical and Biological Engineering
Organic Chemistry
CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Gothenburg, Sweden, 2012
Report No. 2012:03

Förord

Detta är ett examensarbete som avslutar utbildningen till Kemiingenjör på 180 högskolepoäng vid Chalmers Tekniska Högskola.

Jag vill rikta ett stort tack till min handledare Johannes Thunberg för din vägledning och ditt mentorskap. Jag vill även tacka min examinerare, Docent Gunnar Westman, för dina kommentarer och tips.

Ett varmt tack också till min familj och mina studiekamrater för allt stöd.

Slutligen vill jag tacka min fantastiska flickvän Jessica Kaminski för att du motiverade mig att kämpa.

Abstract

Cellulose has a great number of uses, but a huge disadvantage is the fact that cellulose is insoluble by the most known solvents and must be derivatized to be dissolved. But a discovery made in 1934 shows that ionic liquids can dissolve cellulose directly without advanced interstages.

Ionic liquids are mixtures of salt that have a melting point below 100 °C. They lack or have extremely low vapor pressure, which means that the ionic liquids do not evaporate. The disadvantage with the lack of evaporation is the difficulties in separating them from other components which have been dissolved by the ionic liquid.

The aim of this project was to study reversible ionic liquids that are produced by reacting the amines Morpholine, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine, 1,1,3,3-Tetramethylguanidine and 2-Pyrrolidinone with carbon dioxide. These new solvents can then be reacted back to amines by heating or bubbling nitrogen gas through the solution. The second aim was to control how effective these new solvents were at dissolving cellulose.

The ability to dissolve cellulose cannot be answered from the completed experiments because the analytical methods could not verify that the correct product was produced. Moreover, the salts sublimed by relatively low temperatures and could not be used as solvents.

Sammanfattning

Cellulosa har många användningsområden men en stor nackdel är att cellulosa är olösligt i de flesta kända lösningsmedlen och därför måste derivatiseras för att kunna lösas upp. En upptäckt år 1934 visade att joniska lösningsmedel kunde lösa upp cellulosan direkt utan avancerade mellansteg.

Joniska lösningsmedel är saltblandningar vars smältpunkt i många fall understiger 100 °C. De saknar eller har extremt lågt ångtryck vilket innebär att de inte avdunstar. Nackdelen med detta är att det är svårt att separera dem från komponenter som lösts upp av det joniska lösningsmedlet.

Syftet med detta projekt var att studera destillerbara joniska lösningsmedel som tillverkas genom att reagera var och en av aminerna Morfolin, 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin, 1,1,3,3-Tetrametylguanidin och 2-Pyrrolidinon med koldioxid. Dessa nya lösningsmedel kan sedan reageras tillbaka till aminer genom att värma dem eller bubbla kvävgas genom lösningen. Därefter skulle lösningsmedlens förmåga att lösa upp cellulosa kontrolleras.

Förmågan att lösa cellulosa kan inte besvaras utifrån de genomförda experimenten då analysmetoderna inte kunde verifiera att rätt produkt tillverkats. Dessutom sublimerade salterna vid relativt låga temperaturer, vilket leder till att de inte lämpar sig som lösningsmedel.

Innehållsförteckning

1. Inledning	2
2. Teori	3
2.1 Cellulosa	3
2.2 Cellulosa – Ett historiskt perspektiv	4
2.3 Joniska lösningsmedel	5
2.4 Destillerbara joniska lösningsmedel	6
3. Analystekniker	7
3.1 Kärnmagnetisk resonans (NMR)	7
3.2 Fourier transform infraröd spektroskopi (FTIR)	7
3.3 Termogravimetrisk analys (TGA)	8
4. Metod	9
4.1 Högtrycksreaktion	10
4.2 Omkristallisation av karboxylsyror	10
5. Resultat	12
5.1 ^1H -NMR	13
5.2 FTIR	17
5.3 TGA	19
6. Slutsats och diskussion	21
7. Källförteckning	22

1. Inledning

Joniska lösningsmedel upptäcktes år 1914 och är saltblandningar varav många har en smältpunkt under 100 °C. Dessa lösningsmedel har använts under en lång tid men fick sitt stora erkännande under tidigt 2000-tal. De joniska lösningsmedlen introducerades då i några industriprocesser, som exempelvis elektrolyter i batterier, samt klassificerades som gröna kemikalier. Anledningen till att de joniska lösningsmedlen klassas som gröna är främst beroende på att de saknar eller har ett extremt lågt ångtryck, vilket innebär att de inte avdunstar och därmed inte skapar luftföroreningar. Om man istället lägger fokus på att studera lösningsmedlen med avseende på framställning och toxicitet är det osäkert om de kan betraktas som gröna kemikalier.

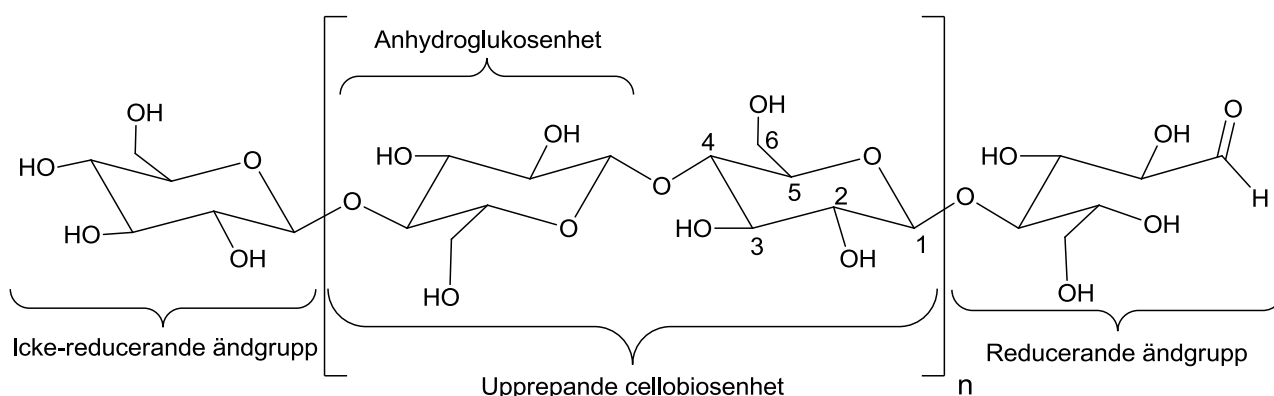
En klass av joniska lösningsmedel är de imidazoliumbaserade derivaten. Dessa lösningsmedel har mycket god förmåga att lösa upp cellulosa, och de skulle därför möjligtvis kunna ersätta de kemikalier som nu används för att tillverka viskos. Fördelarna med de imidazoliumbaserade derivaten jämfört med de traditionella metoderna är att de imidazoliumbaserade derivaten löser upp cellulosan i ett enda steg och tack vare det låga ångtrycket inte ställer lika stora krav på inkapsling av processen. Den stora nackdelen med imidazoliumbaserade lösningsmedel är att det är relativt svårt att återvinna lösningsmedlet.

Detta projekt går ut på att tillverka nya sorters joniska lösningsmedel genom att reagera aminer med koldioxid. Dessa lösningsmedel har den fina egenskapen att den joniska bildningen är reversibel vilket gör återvinning till en enkel process.

2. Teori

2.1 Cellulosa

Cellulosa är den vanligaste organiska substansen i naturen då den är en dominerande beståndsdel i växternas cellväggar. Cellulosa är en polymer som består av anhydroglukosenheter och längden på polymerkedjan kan variera mellan 300 till 10 000 glukosenheter beroende på var cellulosan kommer ifrån. Cellulosa från ved har en längd mellan 300 till 1700 glukosenheter och från bomull mellan 800 till 10 000 glukosenheter. Dess kemiska struktur beskrivs i figur 1 och har likheter med stärkelse. Cellulosa har använts av människan i alla tider i olika former som textil, byggmaterial, papper och energikälla. Cellulosa är den vanligaste organiska polymeren och ses som en oändlig råmaterialkälla för den ökade efterfrågan på miljövänliga produkter [1].



Figur 1: Strukturen på en cellulosamolekyl. Cellulosa i naturlig form innehåller en startgrupp och en ändgrupp. Däremellan kan ett varierande antal anhydroglukosenheter finnas, beroende på varifrån cellulosan kommer. Skillnaden mot stärkelse, som är vattenlösligt, är att cellulosa har en β -(1-4) glykosidbindning och stärkelse har en α -(1-4) glykosidbindning mellan androhydroglukosenheterna.

Cellulosamolekylerna har starka inter- och intramolekylära bindningar i form av växelverkan mellan väteatomerna och på grund av dessa bildar cellulosamolekylerna en tätt ordnad struktur i cellulosa-fibern. Det finns så kallade kristallina områden i cellulosa-fibern, och dessa är svåra för syror och organiska lösningsmedel att ta sig igenom. Det medför att cellulosa är svårlösligt och därmed också svårreagerat. Att använda starkare syror är också lönlöst, då cellulosan bryts upp i sina beståndsdelar och tappar sina egenskaper. Till skillnad från andra polymerer kan cellulosa inte smältas. Smältpunkten överstiger flampunkten vilket innebär att cellulosan brinner upp innan den smälter. Detta betyder att cellulosa inte kan bearbetas såsom andra polymerer, exempelvis plaster som efter smältning kan blandas ut med mjukgörare som ändrar plastens egenskaper eller polyester som smälts och sedan spinns till en fiber [1].

2.2 Cellulosa – Ett historiskt perspektiv

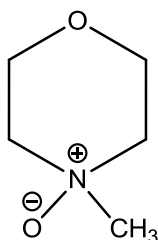
Första försöket att lösa upp cellulosa skedde mer eller mindre av misstag. Den tysk-schweiziske kemisten Christian Friedrich Schönbein försökte år 1845 syntetisera sprängämnen med hjälp av en blandning av HNO_3 och H_2SO_4 . Enligt myten spillde Schönbein lite av blandningen och använde sin frus bomullsförkläde för att torka upp efter sig. När förklädet hade torkat började det spontant att brinna upp mycket fort. Dessutom lämnade förbränningen väldigt lite aska och rök efter sig. Schönbein hade upptäckt bomullskrut som bestod av nitrerad cellulosa. För första gången hade någon lyckats förändra cellulosastrukturen. Bomullskrutet skulle komma att ha stor effekt på den framtida krigsföringen då det lämnade mindre slaggrester i vapnen och genererade mindre rök än dåtidens svartkrut som skymde befälhavarnas överblick över slagfältet [2].

År 1865 upptäckte den amerikanske uppfinnaren John Wesley Hyatt att bomullskrut kunde behandlas med kamfer, en bearbetad olja från en asiatisk träart, vilket resulterade i den första människotillverkade plasten - celluloid. Celluloid användes till exempel i tidiga filmer i kameror och till biljardbollar. Då celluloiden bestod av nitrerad cellulosa var den mycket brandfarlig och ett antal biografbränder inträffade på grund av att filmen trasslade sig inuti projektorn och antändes av den kraftiga värmen från projektorbelysningen [2].

De brittiska kemisterna Charles Cross, Edward Bevan och Clayton Beadle lyckade år 1891 att tillverka en textilfiber som de döpte till viskos. Denna process byggde på att först blanda cellulosa med kaustiksoda för att göra lösningen basisk och därefter tillsätta koldisulfid, CS_2 . Genom denna process bildades cellosaxantat, ett cellosaderivat, som var en gulaktig vattenlöslig vätska. Cellosaxantatet kunde reageras tillbaka till ren cellulosa genom att tillsätta utspädd svavelsyra. Med denna process kunde fibrer spinnas genom att pressa cellosaxantatet genom ett munstycke och därefter tvätta fibern med syran för att på så sätt ge fibern cellosans egenskaper. Med viskosprocessen kunde man tillverka konstfibrer till kläder och cellofanplast som används till bland annat matförpackningar [2].

Den svenske uppfinnaren Curt Lindquist använde cellosaxantat för att tillverka en ny sorts disktrasa, som han döpte till Wettex. När man återvinner cellosan ur viskos bildas mängder med natriumsulfat, även kallat glaubersalt. Lindquist upptäckte år 1949 att man kunde blanda viskos, glaubersalt och bomull. När sedan cellosan regenererar smälter saltet och bildar en por. Man får alltså en porig bomullsarmerad 2-3 mm tjock viskosduk, som är perfekt som disktrasa då den har en uppsugningsförmåga upp till 15 gånger sin egen vikt. Den är dessutom komposterbar eftersom den är tillverkad helt i naturmaterial.

År 1969 upptäckte Dee Lynn Johson att N-metylmorfolin-N-oxid (NMMO), se figur 2, också kunde användas till att lösa upp cellulosa på liknande sätt som i viskosprocessen. Skillnaden är att istället för att skapa ett cellosaderivat bryter NMMO den inter-och intramolekylära växelverkan i cellosafibern. [3]



Figur 2: Strukturen på NMMO

Fortfarande var omformning av cellulosa en tämligen omständlig och dyr process. Enklarest vore om cellulosan kunde lösas upp i ett enda steg. År 1934 hade schweizaren Charles Graenacher upptäckt att ett smält salt, N-etylpyridiumklorid, dvs. ett joniskt lösningsmedel, tillsammans med en kväveinnehållande bas kunde användas för att lösa upp cellulosa. Denna upptäckt fick dock inget genomslag, dels på grund av att teorin bakom joniska lösningsmedel var svår att förstå och dels på grund av att saltet hade en relativt hög smältpunkt på 118 °C vilket skulle öka produktionskostnaderna i en storskalig process [4].

Det dröjde ända till år 2002 innan forskarna Richard Swatloski, Scott Spear, John Holbrey och Robin Rogers använde Graenachers forskning för att upptäcka nya metoder för att bearbeta cellulosa. De kunde visa att ett annat upphettat joniskt imidazoliumbaserat lösningsmedel, di-alkylimidazoliumklorid, också kunde lösa upp cellulosa. Detta lösningsmedel har en smältpunkt på 70 °C [4].

En vidareutveckling av Swatloskis med fleras upptäckt går ut på att använda en blandning med det joniska lösningsmedlet 1-etyl-3-metylimidazoliumacetat (EmimAc) tillsammans med ett annat, mer traditionellt lösningsmedel, till exempel Dimetylsulfoxid (DMSO), för att på ett effektivt sätt lösa upp cellulosa [5].

2.3 Joniska lösningsmedel

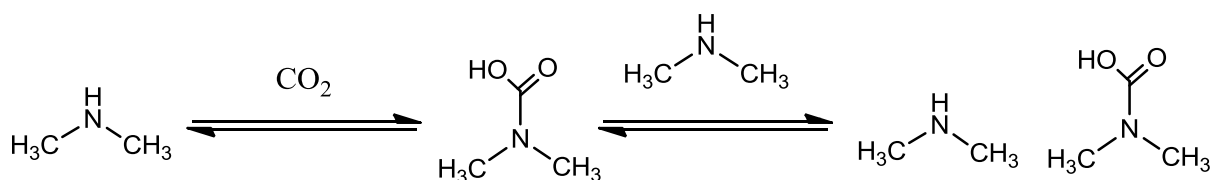
Joniska lösningsmedel är alltså salter varav många har en smältpunkt under 100 °C. Dessa lösningsmedel upptäcktes 1914 av den tysk-lettiske kemisten Paul Walden när han studerade egenskaperna hos etylammoniumnitrat, ett salt som hade en smältpunkt på 13-14 °C. Tyvärr var omvärldens intresse för denna upptäckt svalt och Waldens upptäckt låg orörd i 20 år tills dess Charles Graenacher använde Waldens forskning till sitt försök att lösa upp cellulosa år 1934 [6].

Joniska lösningsmedel har stora fördelar i jämförelse med de traditionella organiska lösningsmedlen som finns inom industrin. I takt med att miljökraven har ökat på processteknikerna och produkterna har de joniska lösningsmedlen fått ett uppsving. Anledningen till att de joniska lösningsmedlen är intressanta ur miljösynpunkt är att de antingen saknar eller har extremt lågt ångtryck. Detta innebär att de är nästintill omöjliga att förånga och därmed inte läcker ut i naturen lika lätt som flyktiga organiska lösningsmedel. Avsaknaden av förångning innebär även att de joniska lösningsmedlen är lämpliga vid vakuumsystem. Dessutom har de joniska lösningsmedlen andra egenskaper som till exempel hög löslighet med många organiska komponenter, de blandar sig inte med de flesta organiska lösningsmedel och de är brandsäkra [7].

Den största fördelen med de imidazoliumbaserade joniska lösningsmedlen är också dess nackdel; det låga ångtrycket leder till svårigheter med att separera det joniska lösningsmedlet från lösningar med hög kokpunkt. Dessutom är de svåra att rena för att återvinnas.

2.4 Destillerbara joniska lösningsmedel

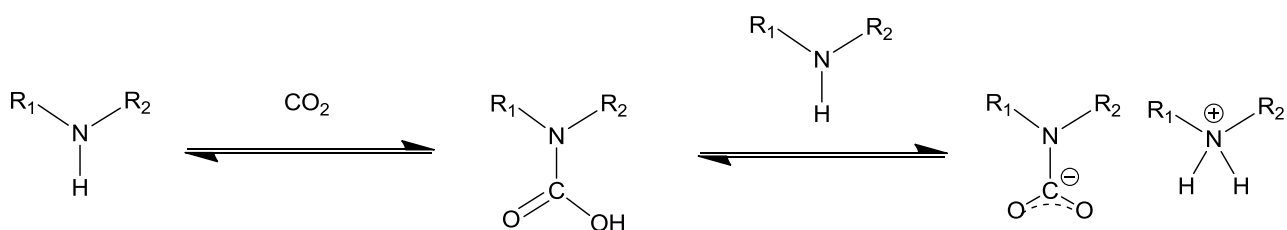
År 1950 upptäckte Donald Loder vid DuPont att ett joniskt lösningsmedel, Dimetylamindimetylkarbamat (DimCarb), kunde användas till att extrahera svavel från råolja [8]. Harold Lindahl vid Pure Oil Company uppfann 10 år senare en ny sorts process för att mer effektivt tillverka DimCarb. Processen är reversibel och beskrivs i figur 3 [9]. Reaktionen sker i två steg och innefattar först en reaktion mellan dimetylamin och koldioxid, detta bildar en karboxylsyra. Denna karboxylsyra reageras därefter med dimetylamin igen och bildar då ett jonkomplex som smälter vid 29 °C.



Figur 3: Tillverkning av DimCarb som består av den sekundära aminen dimetylamin som reageras med koldioxid och sedan med dimetylamin igen för att bilda en jonisk vätska.

En undersökning i Östtyskland i slutet av 80-talet visade att karbamater bestående av sekundära aminer, som till exempel DimCarb, kunde användas som lösningsmedel inom mat- och läkemedelsindustrin [10]. DimCarb löser inte cellulosa, men om en jonisk vätska tillverkas på liknande sätt, fast med andra sekundära aminer och därmed ändrar de fysiska egenskaperna, skulle detta nya joniska lösningsmedel möjligtvis kunna lösa cellulosa.

Destillerbara joniska lösningsmedel tillverkas av aminer, guanidiner eller alkoholer som reageras med koldioxid, CO_2 och bildar en karboxylsyra. Denna karboxylsyra reageras återigen med samma korresponderande startmolekyl och bildar på så sätt ett joniskt salt som kan smältas till ett reversibelt joniskt lösningsmedel, se figur 4 [11]. Bäst resultat erhålls om reaktionen mellan amin och koldioxid sker i ett övertryck på minst 40 bar för att på så sätt förskjuta jämvikten så att alla aminmolekyler reagerar. För att reagera tillbaka lösningsmedlet till dess ursprungliga form räcker det att värma lösningen eller bubbla en inert gas genom den joniska vätskan som till exempel kväve [12].



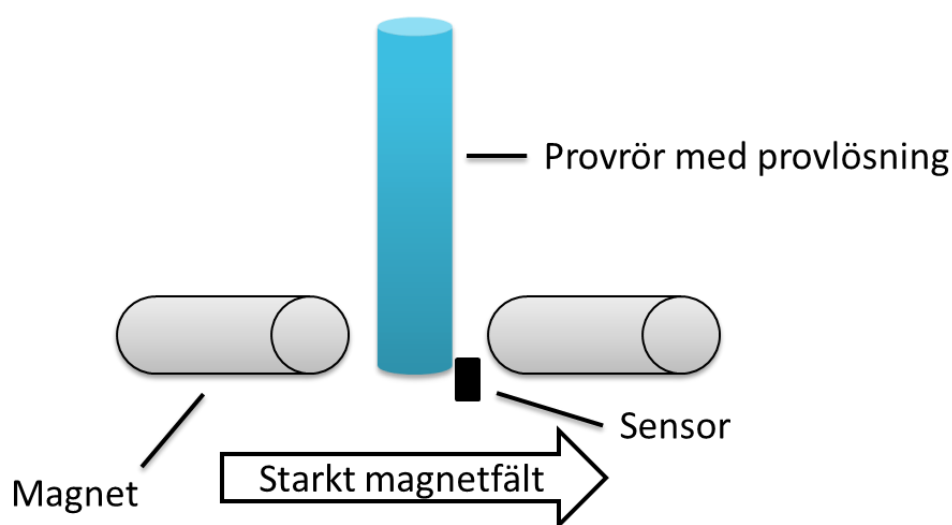
Figur 4: En amin reageras med koldioxid och bildar en karboxylsyra. Denna reageras sedan med samma amin igen och bildar då ett salt. Detta är en reversibel process.

3. Analystekniker

Nedan beskrivs tre olika metoder för att analysera saltet som vid smältning bildar det joniska lösningsmedlet. Dessa metoder används för att bestämma strukturen på det salt man erhållit. Dessa tre metoder är Kärnmagnetisk resonans (Nuclear Magnetic Resonance), Fourier Transform Infraröd Spektroskopi och Termogravimetrisk Analys.

3.1 Kärnmagnetisk resonans (NMR)

NMR-spektroskopi utnyttjar fenomenet att vissa atomkärnor beter sig som små magneter och därmed påverkas av ett yttre magnetfält. Om dessa atomer placeras i ett starkt magnetfält ställer de in sig och roterar med en viss frekvens. Då kan atomerna interagera med elektromagnetisk strålning. Detta fungerar bara på atomer med ojämnt atomnummer för magnetismen beror på att protonerna och neutronerna som finns i atomkärnan har olika magnetism. Naturliga isotoper med jämnt atomnummer har lika många protoner som neutroner och då tar magnetismen ut varandra [13].



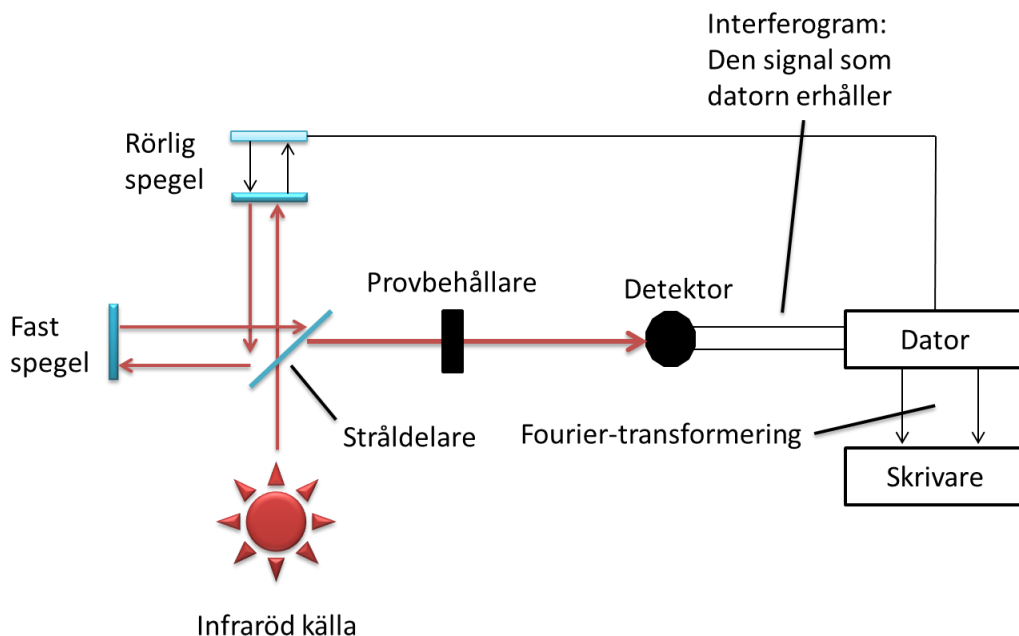
Figur 5: Principen för NMR-spektrometern.

En NMR-spektrometer består av en stark magnet, se figur 5. I mitten av denna magnet sitter mät huvudet som skickar och tar emot signaler till och från provet. Vanligtvis är magneten uppbyggd av material som är supraledande vid extremt låga temperaturer och för att åstadkomma dessa låga temperaturer används flytande helium med temperaturen $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$. Många olika sorters atomkärnor kan studeras med NMR, men isotoperna ^1H och ^{13}C hör till de vanligaste. ^1H -NMR är lämplig att mäta på eftersom nästan alla organiska molekyler innehåller väte. [13]

3.2 Fourier Transform Infraröd Spektroskopi (FTIR)

Infraröd spektroskopi utnyttjar vibrationerna i en molekyl för att analysera den. En molekyl vibrerar på en rad olika sätt och dessa vibrationer kan ske i olika energinivåer. Skillnaden mellan dessa energinivåer stämmer bra överens med energin i infrarött ljus. Energierna är olika för olika bindningar, vilket innebär att ett IR-spektrum ger information om vilka kemiska funktioner som finns i en molekyl. Det spektrum som erhålls ger kunskap om funktionella grupper och kan användas som ett slags fingeravtryck för att identifiera en substans. Normalt används inte våglängden (λ) som mått på IR-strålningen utan vågtalet ($1/\lambda$) med enheten cm^{-1} . IR-spektroskopi arbetar inom vågtaletsområde $5000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ [13]. Som exempel har bindningen C=O en absorption vid vågtalet $1850\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, O-H bindningen vid $950\text{--}910\text{ cm}^{-1}$ och N-H bindningen vid $910\text{--}665\text{ cm}^{-1}$ [14].

FTIR är den modernaste infraröda spektrometern och producerar ett mönster som kallas för interferogram. Detta mönster är en komplex signal som innehåller alla frekvenser som utgör det infraröda spektrumet. Ett interferogram är i stort sett en plot av intensiteten mot tid, men vid kemiska analyser är ett spektrum som plottar intensiteten mot frekvensen mer intressant. För att separera de individuella absorptionsspektrumen från interferogramet används en matematisk metod som kallas Fourier transformation. [14]



Figur 6: Schematisk bild över FTIR-utrustningen.

Fördelen med FTIR är att det kan erhålla ett interferogram på mindre än en sekund, detta gör det möjligt att samla in flertalet interferogram av samma prov och spara dem i datorns minne. När sedan Fourier transformationen utförs på den samlade informationen, kan ett spektrum med mycket bra upplösning erhållas. Ett FTIR instrument är därför snabbare och känsligare än andra IR-spektrometrar [14]. I figur 6 visas en schematisk bild över de komponenter som ingår i utrustningen.

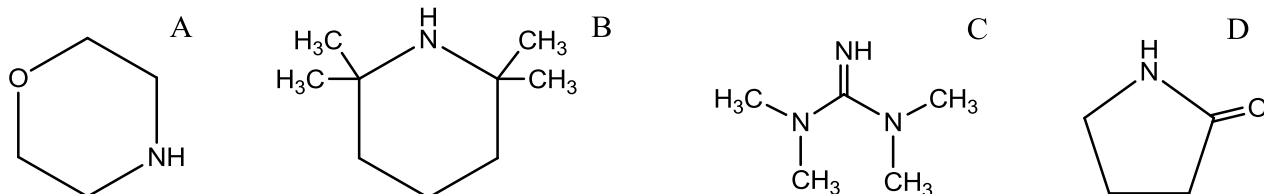
5.3 Termogravimetrisk analys (TGA)

TGA är en analysmetod som mäter förändringen i vikt i relation till förändringen i temperatur. Analysen är beroende av hög precision i tre områden: vikt, temperatur och temperaturändring. Analyser går ut på att temperaturen på en gas, vanligtvis kväve, höjs successivt och samtidigt vägs provet hela tiden. Allteftersom förångas delar av provet och viktbråket, i procent, plottas mot temperaturen. TGA är används inom forskning och kvalitetskontroll vid en mängd olika områden, så som att bestämma egenskaper på polymerer, nedbrytning av sprängämnen och även för att förutse korrosion vid hög-temperatur oxidation [15].

Apparaturen består av hög-precisions våg, med en vågskål tillverkad av platina för att motstå de höga temperaturerna. Provet placeras i en liten elektriskt uppvärmd ugn och en inert gas, som till exempel kväve strömmar genom ugnen för att undvika oxidation eller andra oönskade reaktioner [15].

4. Metod

Fyra aminer reagerades med koldioxid för att tillverka salter. Dessa fyra aminer var Morfolin, 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin, 1,1,3,3-Tetrametylguanidin och 2-Pyrrolidinon. Deras strukturer kan ses i figur 7.



Figur 7: Strukturen på de fyra aminerna som användes vid försöken. Morfolin (A), 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin (B), 1,1,3,3-Tetrametylguanidin (C) och 2-Pyrrolidinon (D)

Dessa aminer valdes för att DimCarb, som är en jonisk vätska, består av en sekundär amin som reagerats med koldioxid. Nackdelen med DimCarb är att det inte löser cellulosa, därför tänktes att om de funktionella grupperna på den joniska vätskan skulle ändras så kanske de nya salterna kunde lösa cellulosa. Morfolin valdes speciellt för att NMMO kan lösa upp cellulosa.

Amin	Renhet	Substansmängd	Massa koldioxid	Karboxylsyrans egenskaper
Morfolin	$\geq 99 \%$	0,1140 mol	Ca 80 g	Vitt salt
2,2,6,6-Tetrametylpiperidin	$\geq 99 \%$	0,0592 mol	Ca 80 g	Gul trögflytande vätska
1,1,3,3-Tetrametylguanidin	99 %	0,0797 mol	Ca 100 g	Vitt salt
2-Pyrrolidinon	$\geq 99 \%$	0,1320 mol	Ca 100 g	Gult salt som snabbt smälte till en gul klar vätska

Tabell 1: De olika startmaterialen (aminerna) som användes vid försöken vid autoklaven

4.1 Högtrycksreaktion

För tillverkning av karboxylsyror användes en autoklav med volymen 400 ml, tillverkad av rostfritt stål, med möjlighet till både värmning och kylning samt omrörning, se figur 8. 10 ml av respektive amin blandades med ca 80 respektive 100 g kolsyreis för att erhålla ett övertryck på mer än 40 bar, se tabell 1. Övertrycket var viktigt för att alla molekyler skulle reagera med varandra. Reaktionen fick stå i ca 24 timmar tills jämvikt hade inställt sig och tryck samt temperatur var konstanta. När reaktionen var färdig, släpptes övertrycksgasen ut, autoklaven öppnades och produkten samlades ihop med en spatel. Alla aminer behandlades på samma sätt, förutom vad gäller mängden koldioxid som ökades för 1,1,3,3-Tetrametylguanidin och 2-Pyrrolidinon, då det efter de andra två aminernas resultat antogs att det krävdes mer koldioxid för att alla aminmolekyler skulle reagera.

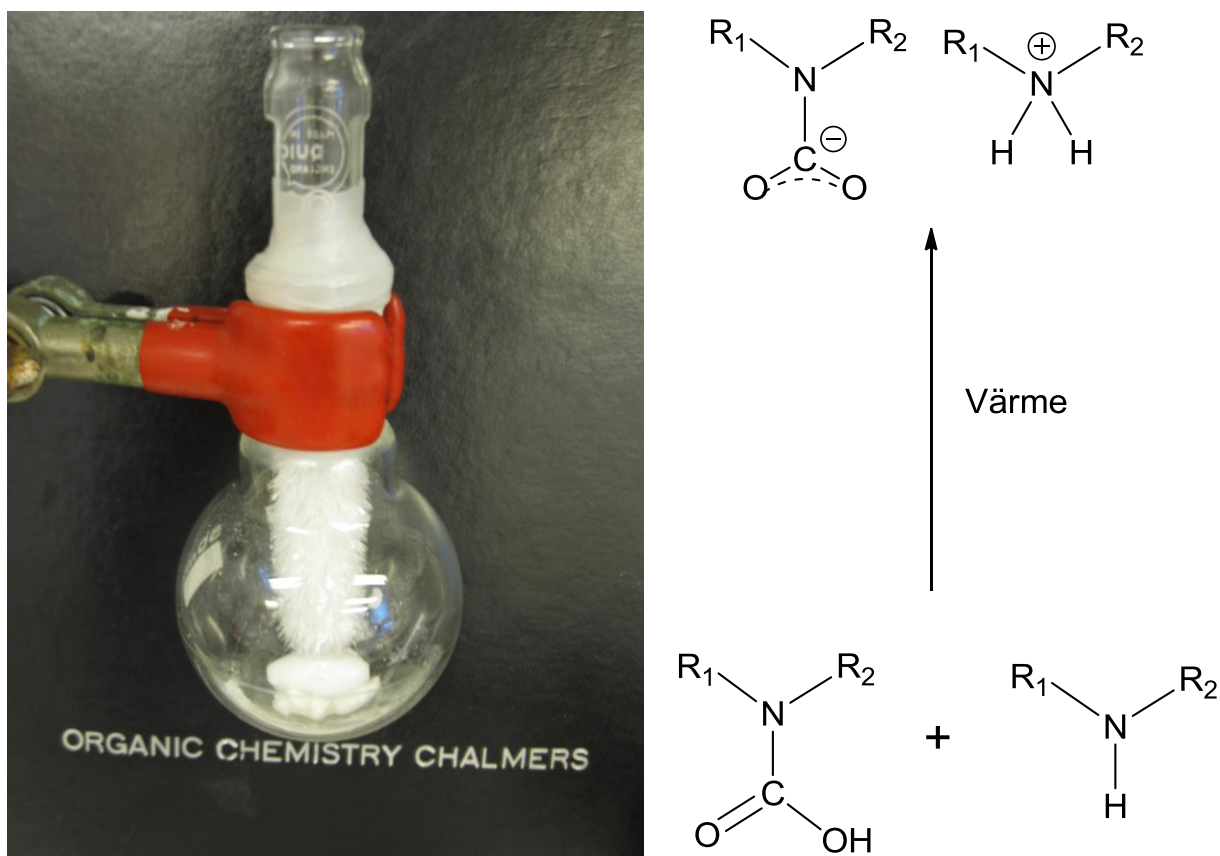


Figur 8: Autoklaven som användes vid tillverkningen av karboxylsyror.

4.2 Omkristallisation av karboxylsyror

Karboxylsyror från autoklaven användes därefter för att tillverka jonsalt genom att blanda varje amin och dess korresponderande karboxylsyra med ett 1:1 förhållande. För att framställa det rena saltet användes kylfingermetoden. Denna metod innebär att blandningen kyls lokalt samtidigt som den i detta fall värmdes, vilket medför att blandningen förångas och sedan kristalliseras på den kalla ytan, så kallad sublimering. Sublimering används för att skapa en renare produkt.

Kylfingermetoden genomfördes på följande sätt: Aminen och karboxylsyran placerades i en rundkolv med en magnetomrörare och som kollektor till rundkolven användes ett provrör. För att förhindra att kollektorn trycktes upp ur rundkolven av den stigande temperaturen virades parafilm runt kopplingen. Därefter hälldes krossad kolsyreis ner i kollektorn för att fungera som kylning. Utrustningen fördes ner i ett oljebad på 30 °C som stod på en värmeplatta. Temperaturen på oljebadet höjdes successivt och saltet som bildats förångades och kristalliserades på den kalla kollektorn. Processen skedde på några sekunder och resulterade i fina kristaller som visas i figur 9.



Figur 9: Karboxylsyra blandas med amin. Under värmning kristalliserar ett salt på kylfingret i rundkolven.

De fyra salterna analyserades därefter med metoderna 1H -NMR, FTIR och TGA för att verifiera att rätt produkt hade bildats vid reaktionerna. Inför 1H -NMR-analyserna löstes saltet upp i $CDCl_3$. FTIR-analyserna förbereddes genom att först mortla saltet till ett fint pulver och därefter blanda pulvret och en droppe Nujol-olja mellan två NaCl-kristaller och gnugga ihop kristallerna tills saltet löst upp sig i oljan. TGA-analyserna krävde inga förberedelsesteg.

5. Resultat

De fyra salterna som framställdes kan inte användas för att lösa cellulosa eller något annat ämne. För att salterna ska kunna användas som lösningsmedel måste de vara i flytande form och de framställda salterna sublimerar istället för att smälta.

Morfolin

Morfolin fungerade bra att reagera med koldioxid. Det bildades mycket fast material som verkade vara stabilt, trots att det förekom gasutveckling i behållaren som saltet förvarades i. Figur 10 och 11 visar NMR-spektrum för startmaterialet respektive omkristallerat salt av morfolin. Det finns skillnad mellan de två NMR-spektrumen, för startmaterialet, figur 10, är aminprotonen vid 1.6 ppm medan i det morfolinbaserade saltet, figur 11, saknas denna topp och nya toppar syns. Detta är en kraftig indikation på att reaktionen har fungerat. Dessutom har FTIR-spektrumet i figur 18 en liten topp vid 1633 cm^{-1} vilket är samma vågtal som en C=O-bindning borde befinna sig i. FTIR-analyserna visar också att det morfolinbaserade saltet har en topp vid vågtalet 995 cm^{-1} , samma vågtal som en O-H bindning borde ha. Och saltet saknar en topp runt 800 cm^{-1} , där N-H bindningen finns. Även FTIR-analyserna är en indikation på att reaktionen fungerat. TGA-analysen i figur 22 visar att det är en skillnad på de två olika ämnena, vilket också kunde fastställas eftersom startmaterialet var flytande och produkten var ett salt.

2,2,6,6-Tetrametylpiperidin

Anledningen till att saltblandningen med 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin var en trögflytande vätska och inte ett salt var att karboxyleringen troligtvis inte gått hela vägen. Detta märktes tydligt när kylfingermetoden användes. När saltet hade kristalliserat på provröret fanns det mycket vätska kvar i botten på rundkolven och analys med FTIR visade att denna vätska var ren 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin. NMR-spektrumen i figur 12 och 13 visar ingen skillnad mellan aminen och saltet, däremot visar FTIR-spektrumet i figur 19 indikationer på en karbonylgrupp vid 1645 cm^{-1} . Precis som med Morfolin visar alltså TGA-analysen i figur 23 att det är en skillnad mellan startmaterial och produkt.

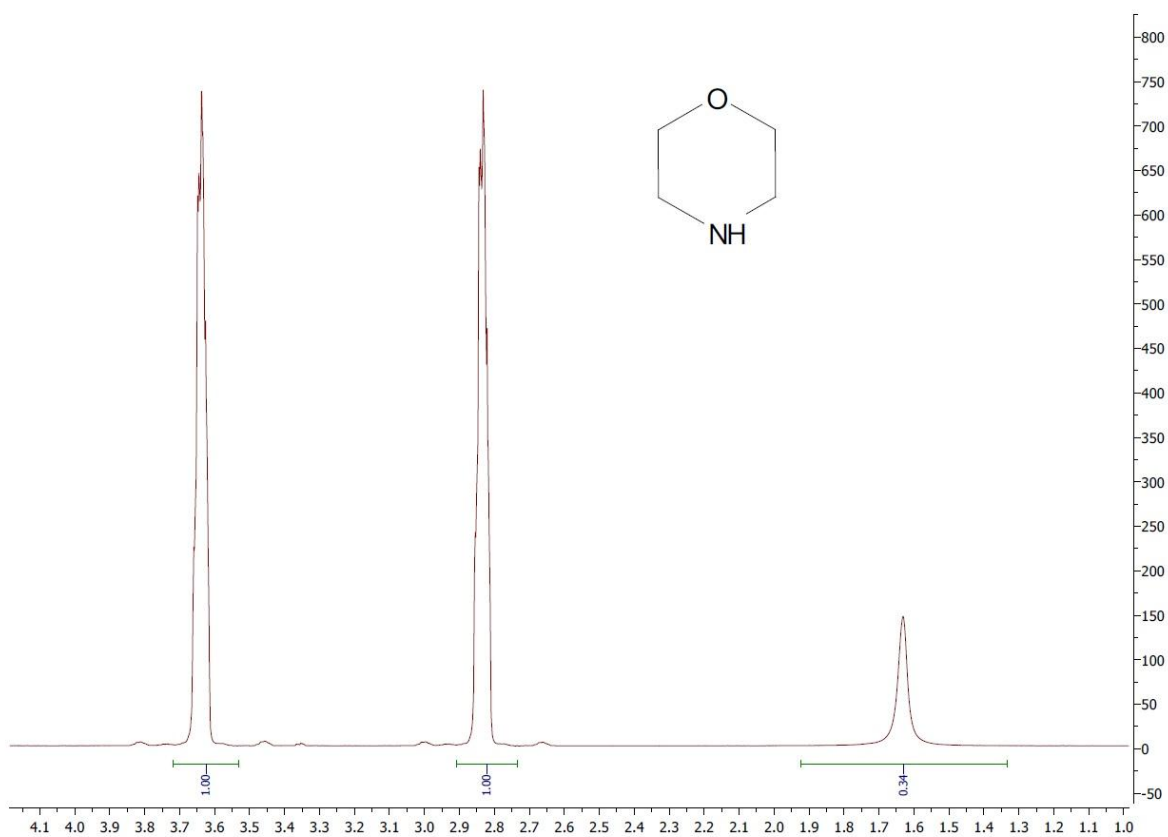
1,1,3,3-Tetramethylguanidine

NMR-spektrumet i figur 14 och 15 visar ingen skillnad mellan 1,1,3,3-Tetramethylguanidin och saltet. Dessutom ger FTIR-spektrumet i figur 20 ingen information om eventuell karbonylgrupp vid vågtalet $1690\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$. Men saltet saknar en stor topp vid 892 cm^{-1} , som finns i startmaterialet, detta ger indikationer på att N-H bindningen på molekylen har ändrats. Dessutom är TGA-analysen i figur 24 intressant då temperaturkurvan på saltet har en betydligt flackare bana än ren 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, vilket skiljer sig från de andra salternas TGA-analyser.

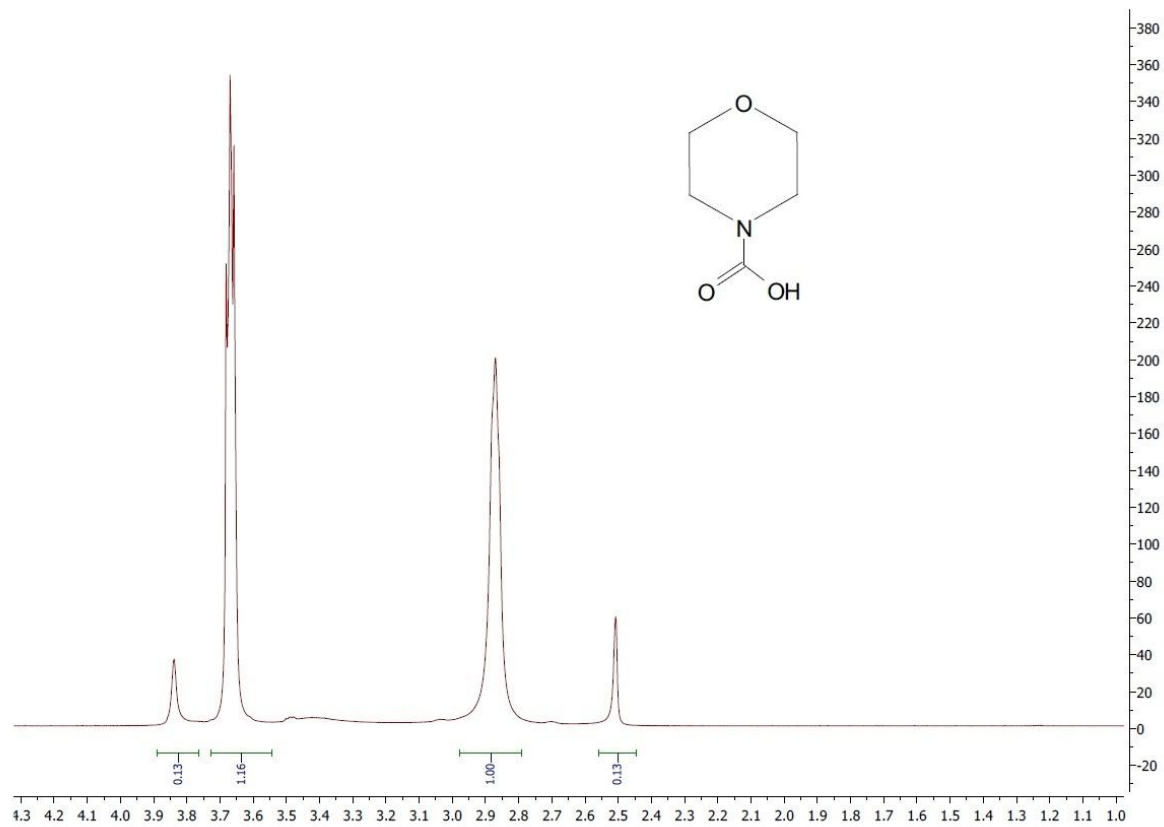
2-Pyrrolidinon

När 2-Pyrrolidinon studerades lite närmare stod det klart att anledningen till att saltet smälte direkt efter att autoklaven öppnats var att det inte hade blivit någon reaktion. Det bildades inget salt vid kylfingermetoden, därför analyserades produkten från autoklaven istället. NMR-spektrumet i figur 16 och 17 samt FTIR-spektrumet i figur 21 visar tydligt att det inte har skett någon reaktion då samtliga spektrum är identiska. 2-Pyrrolidinon analyserades därför aldrig med TGA, då det var uppenbart att det inte var någon skillnad mellan startmaterial och produkt. Den stora toppen i FTIR-spektrumet vid 1700 cm^{-1} beror på att 2-Pyrrolidinon har en C=O-bindning redan innan reaktionen med koldioxid.

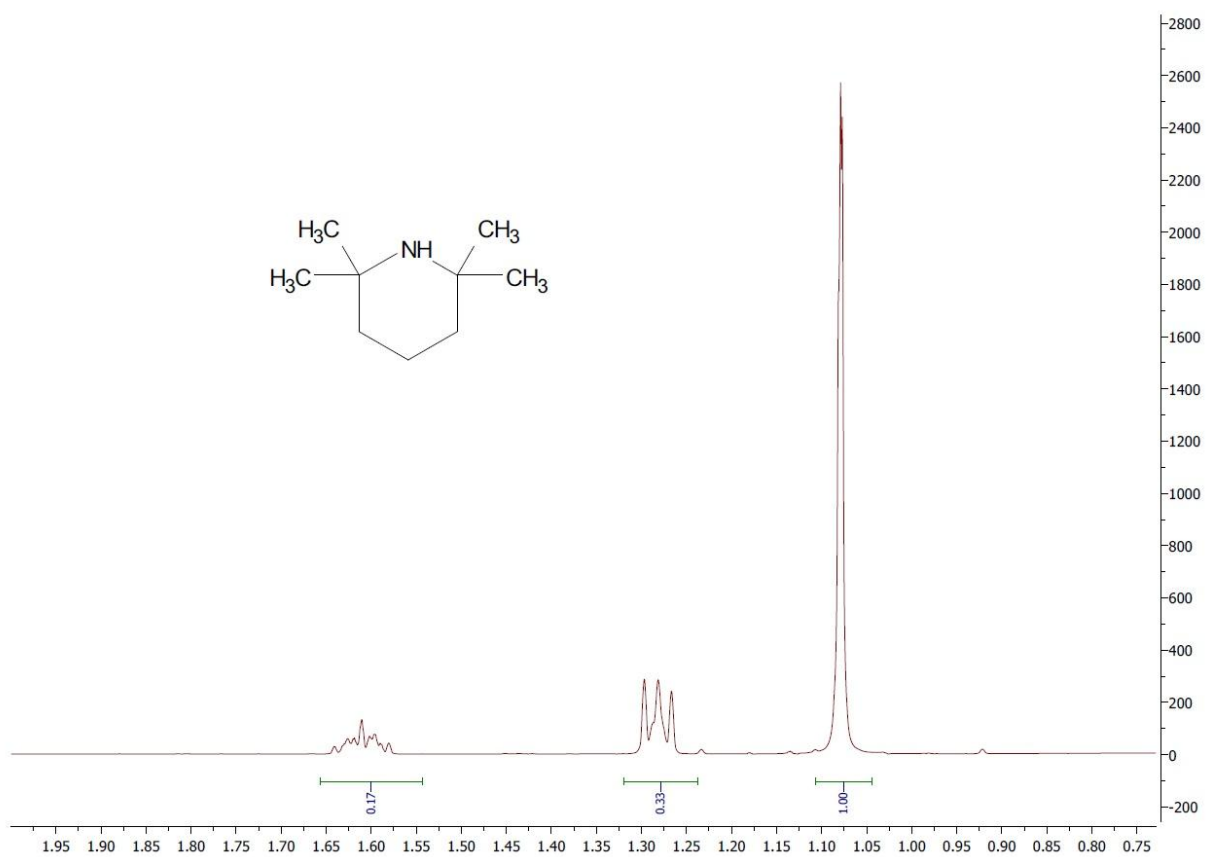
5.1 ^1H -NMR



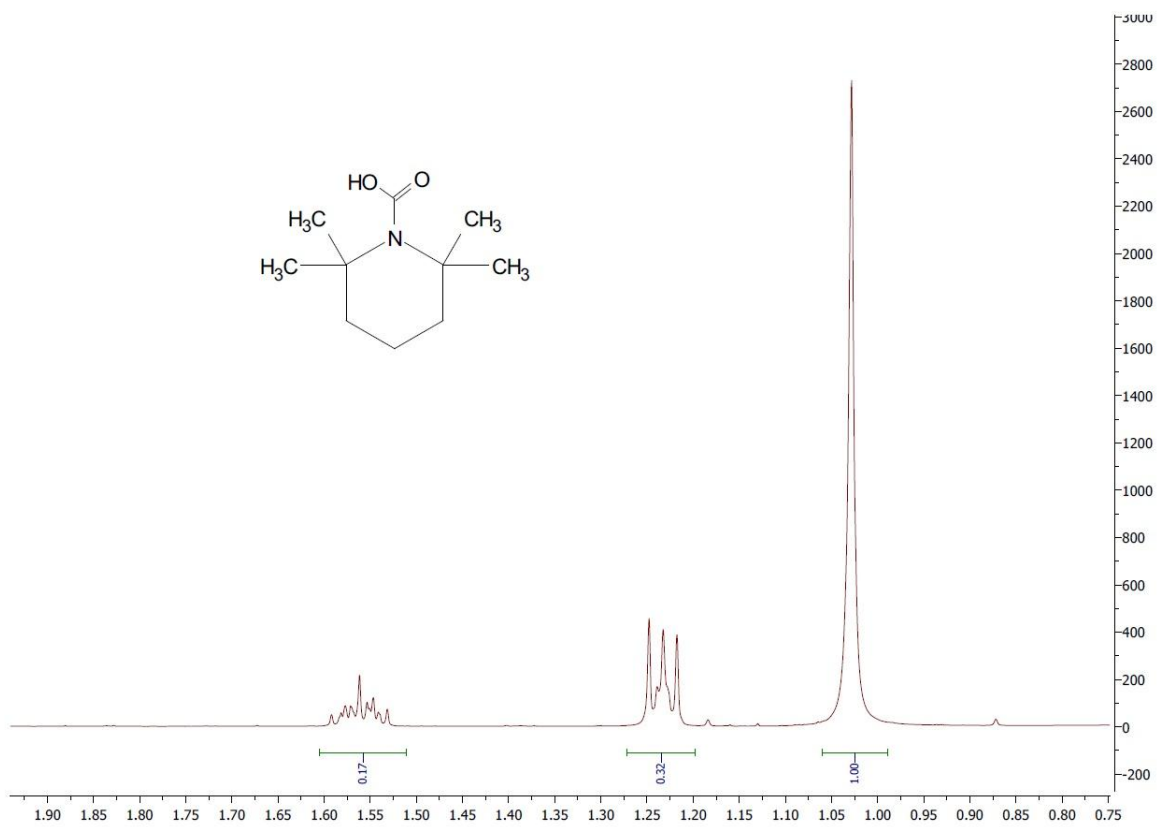
Figur 10: Ren Morfolin i CDCl_3



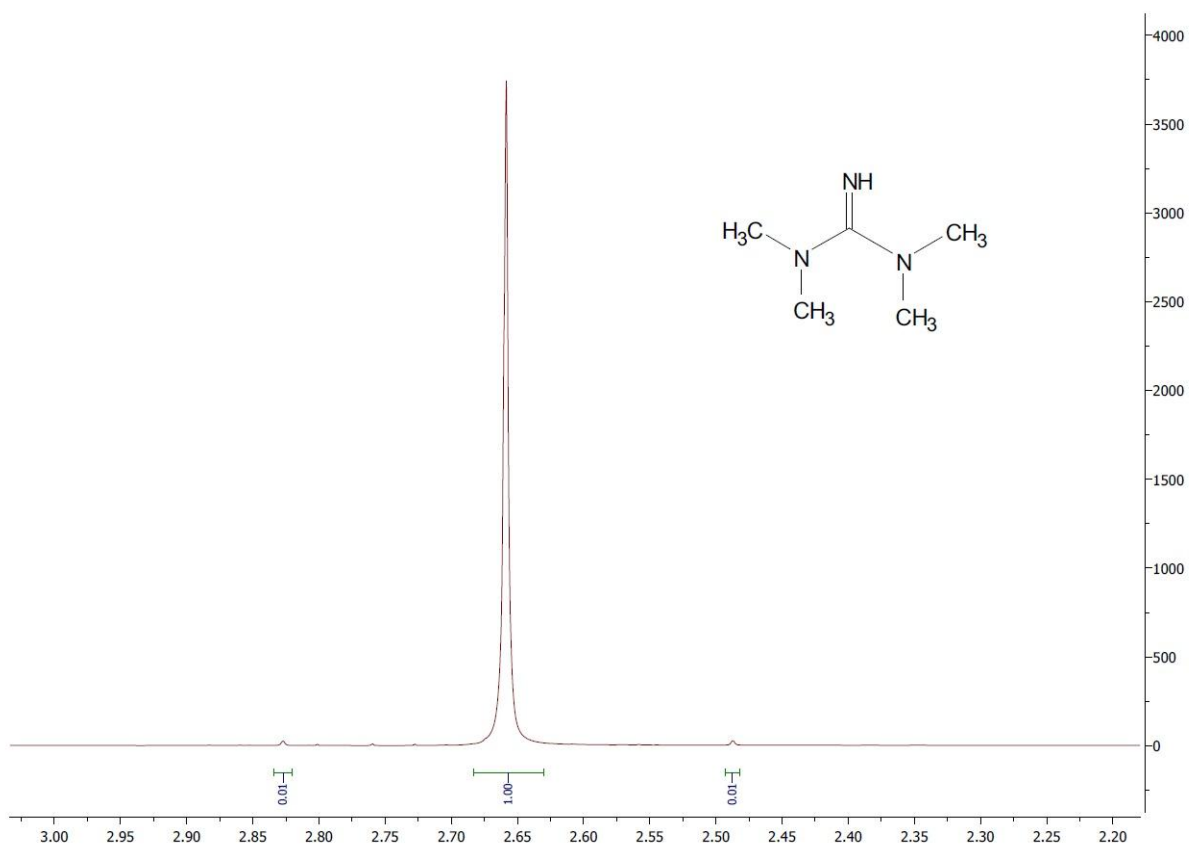
Figur 11: Morfolinbaserat salt i CDCl_3



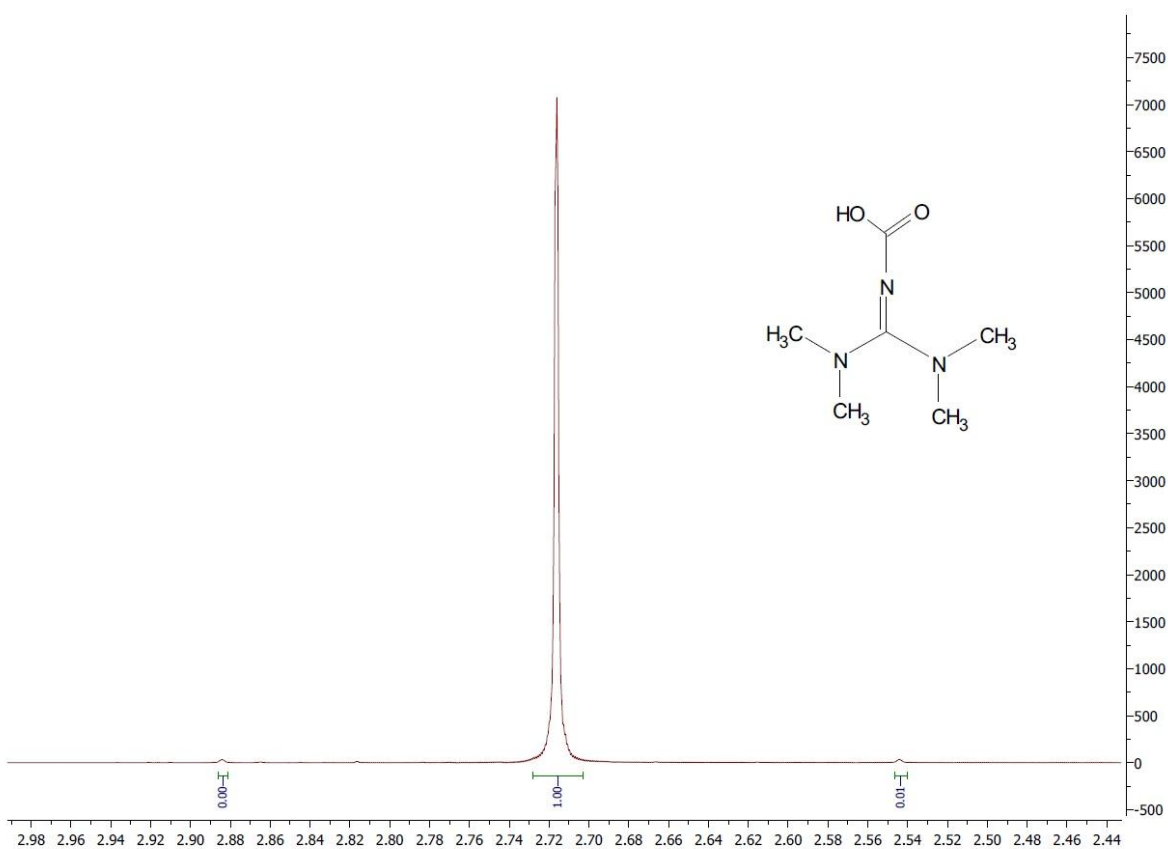
Figur 12: Ren 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin i CDCl₃



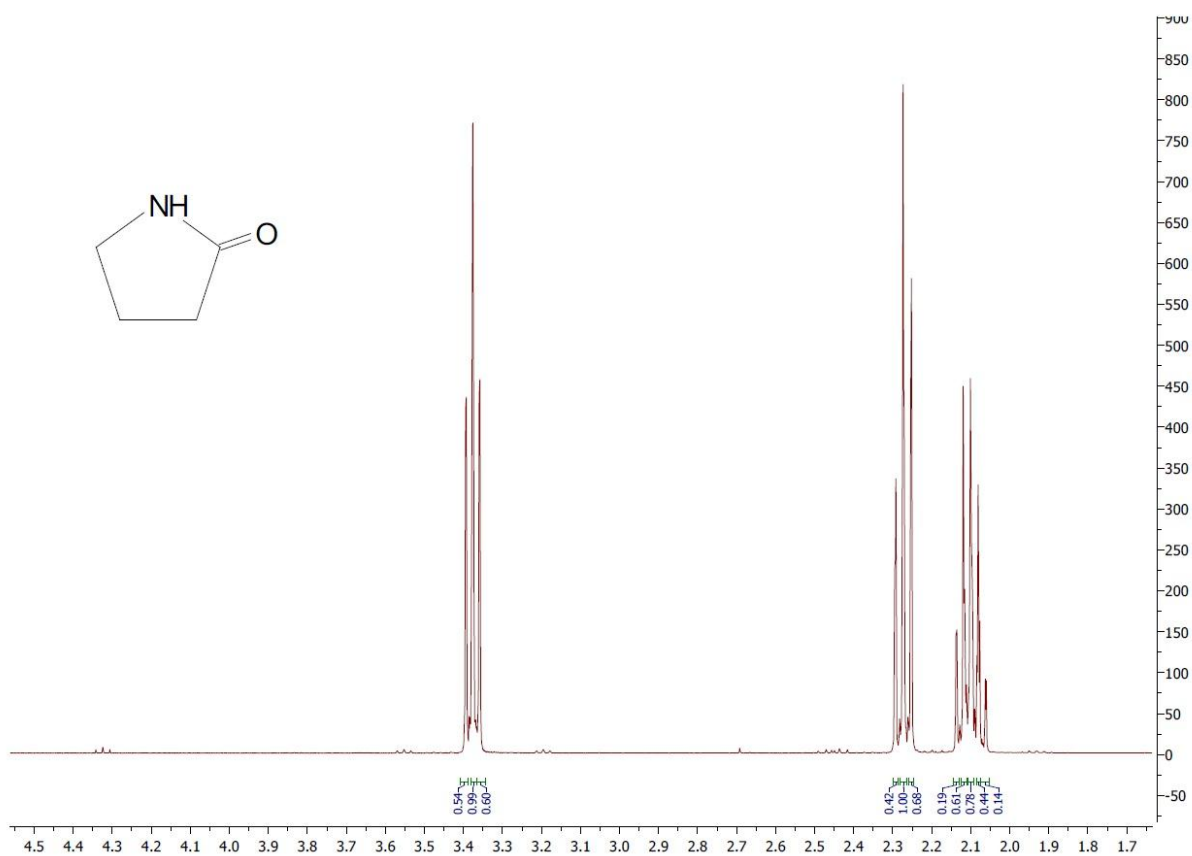
Figur 13: 2,2,6,6-Tetrametylpiperidinbaserat salt i CDCl₃



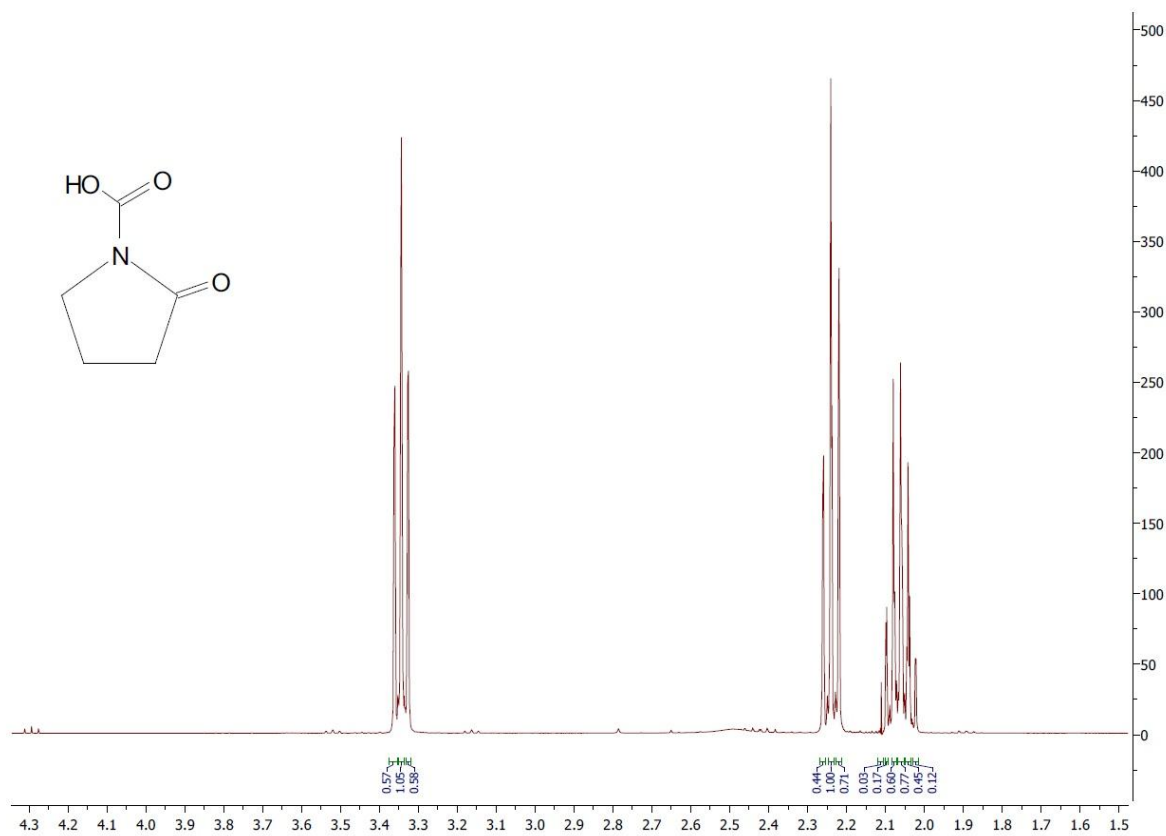
Figur 14: Ren 1,1,3,3-Tetrametylguanidin i CDCl_3



Figur 15: 1,1,3,3-Tetrametylguanidinbaserat salt i CDCl_3

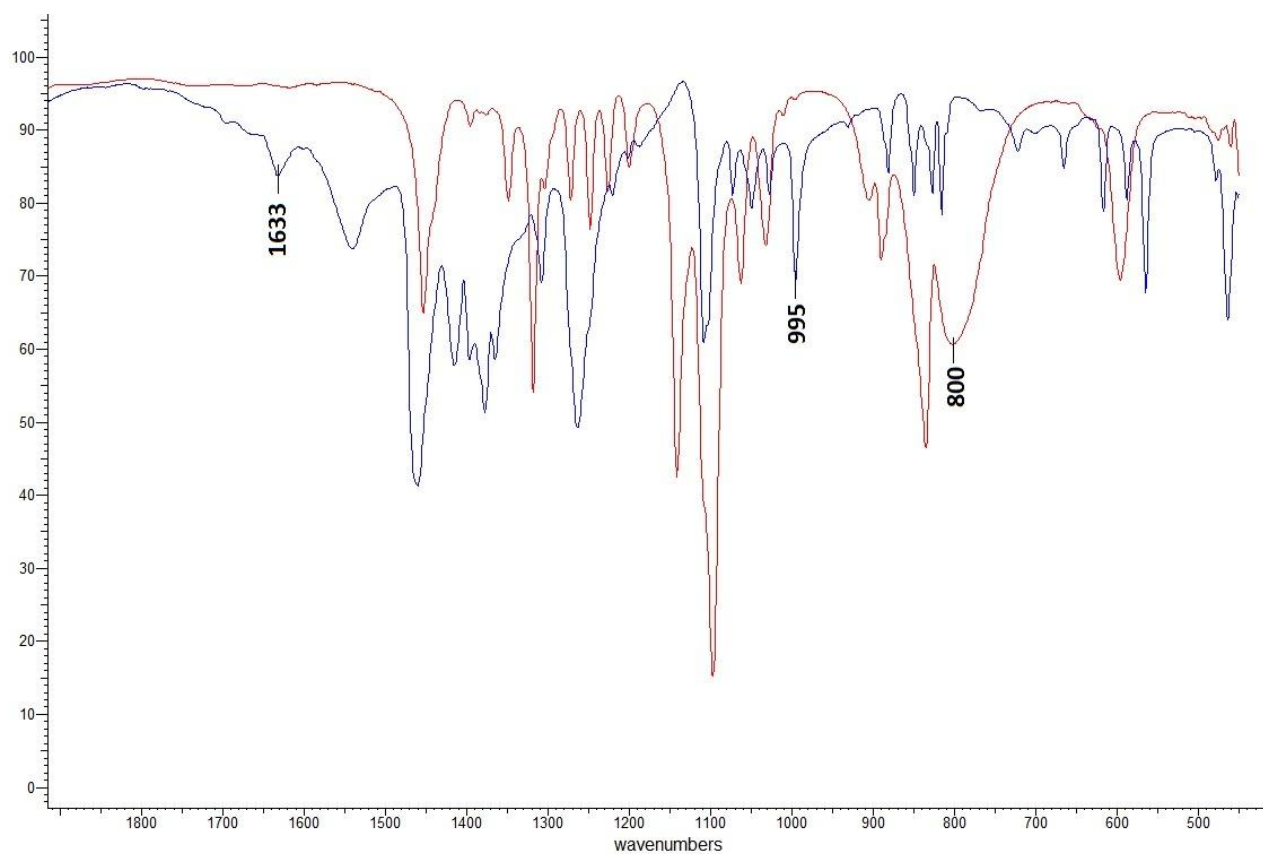


Figur 16: Ren 2-Pyrrolidinon i CDCl_3

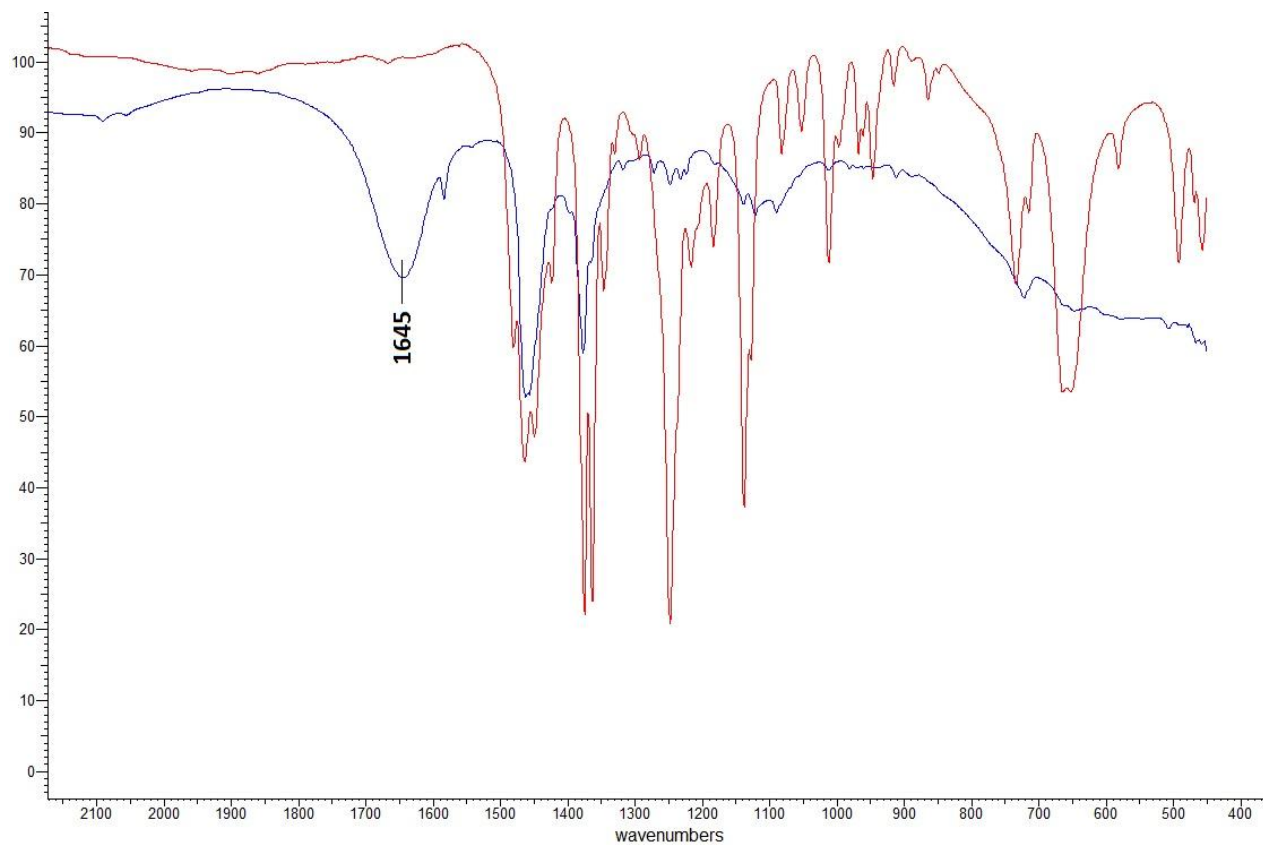


Figur 17: 2-Pyrrolidinonbaserat salt i CDCl_3

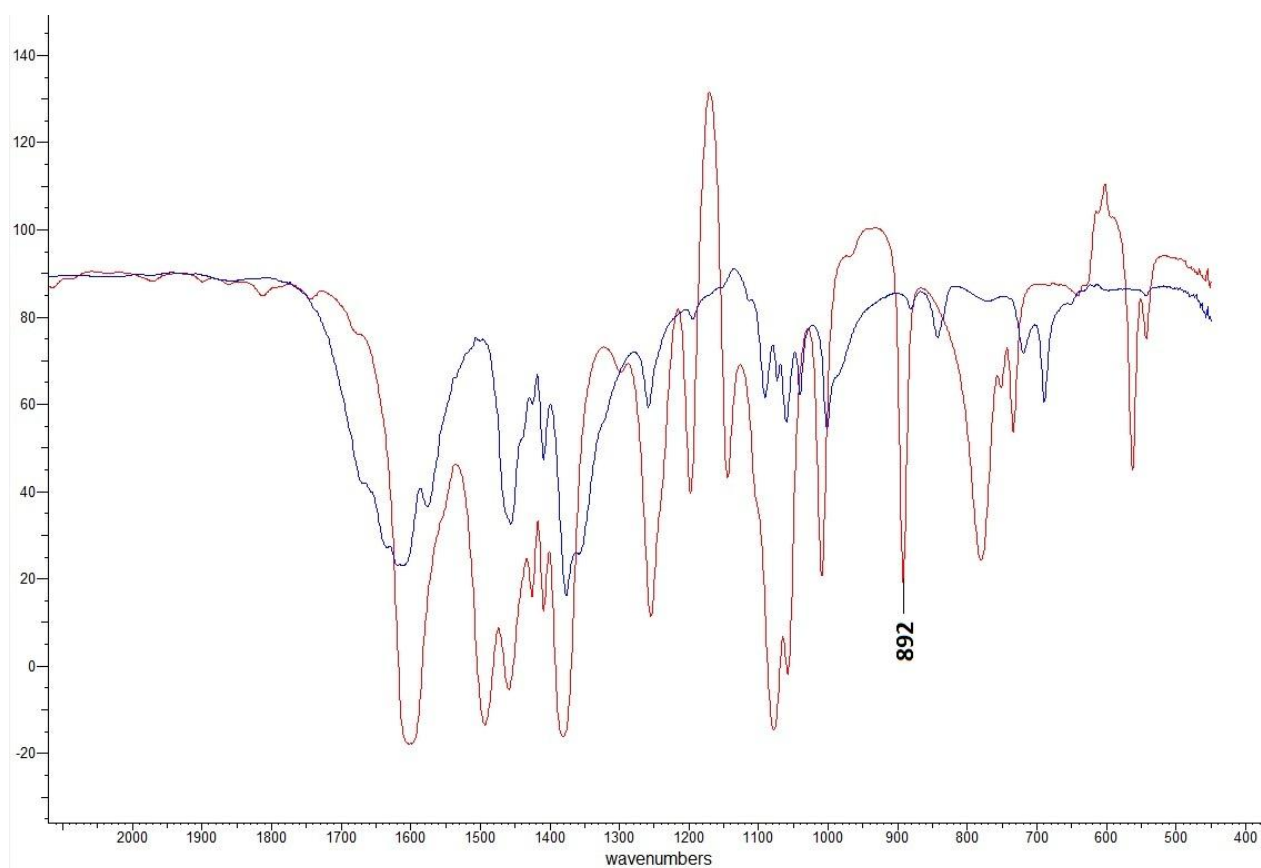
5.2 FTIR



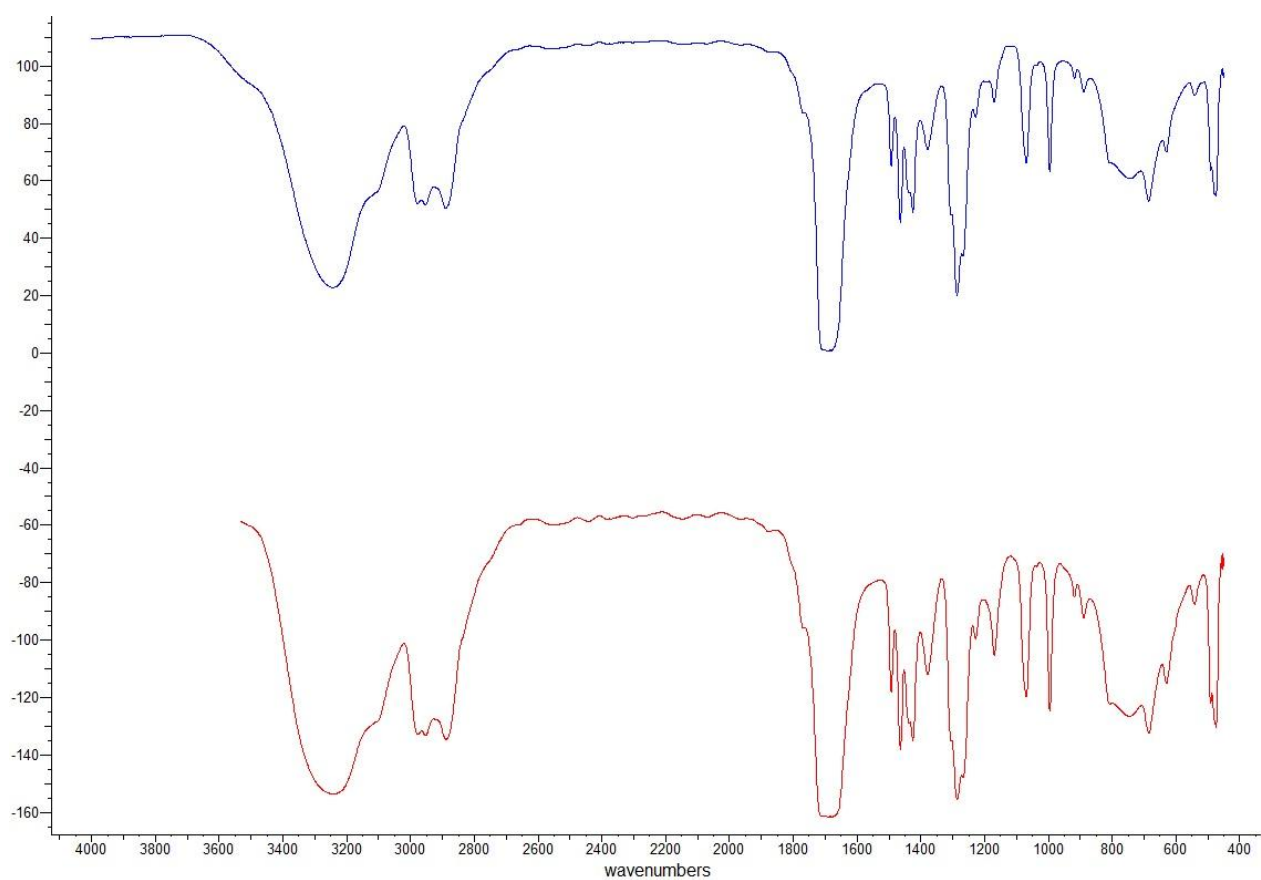
Figur 18: Ren Morfolin (Röd) och Morfolinbaserat salt (Blå)



Figur 19: Ren 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin (Röd) och 2,2,6,6-Tetrametylpiperidinbaserat salt (Blå)

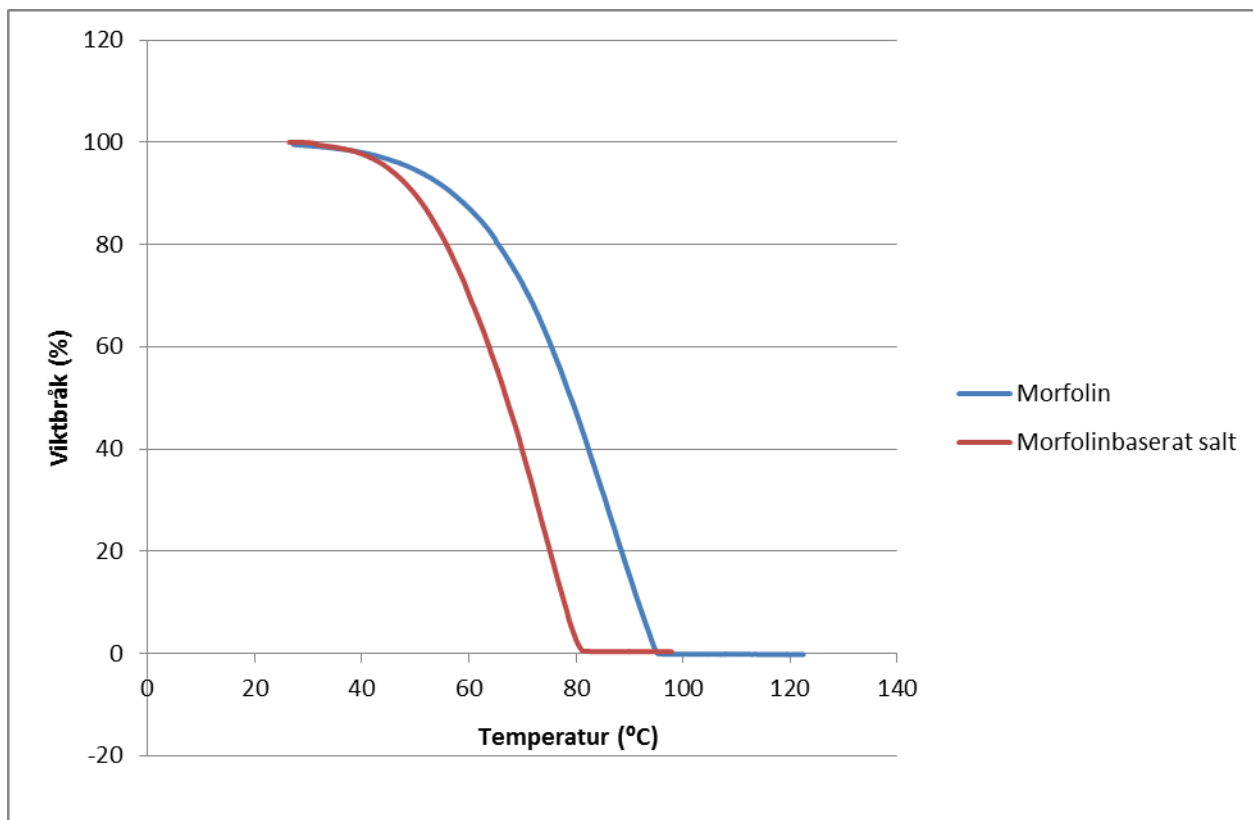


Figur 20: Ren 1,1,3,3-Tetrametylguanidin (Röd) och 1,1,3,3-Tetrametylguanidinbaserat salt (Blå)

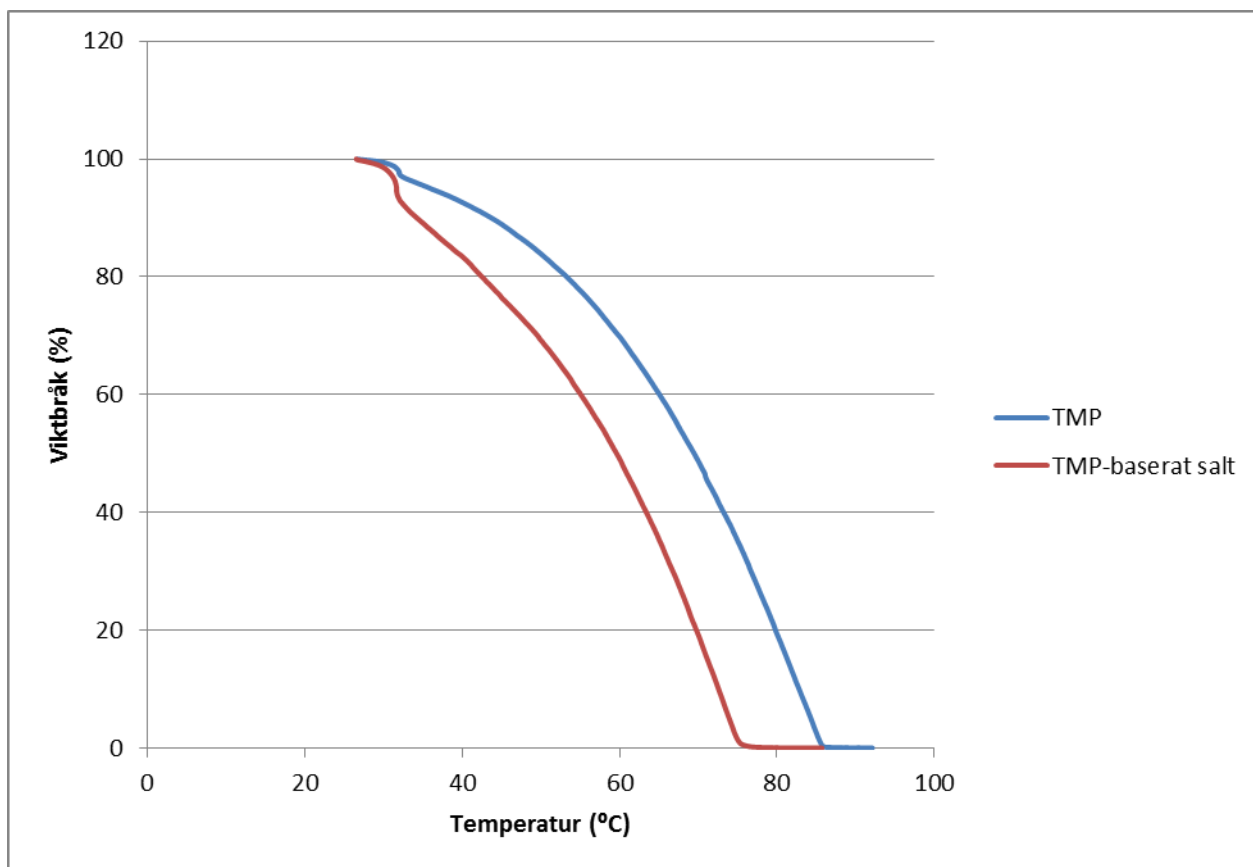


Figur 21: Ren 2-Pyrrolidinon (Röd) och 2-Pyrrolidinonbaserad produkt (Blå)

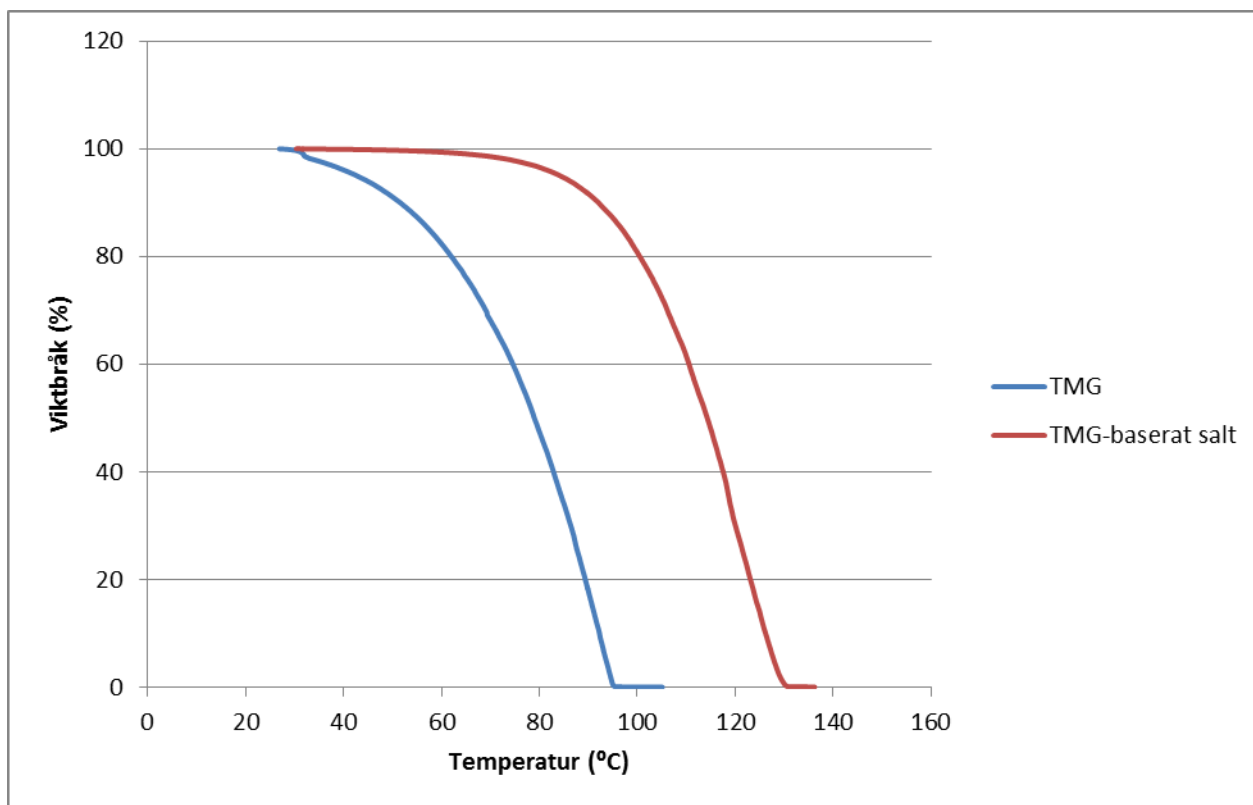
5.3 TGA



Figur 22: TGA-analys på Morfolin och Morfolinbaserat salt



Figur 23: TGA-analys på 2,2,6,6-Tetrametylpiperidin och 2,2,6,6-Tetrametylpiperidinbaserat salt



Figur 24: TGA-analys på 1,1,3,3-Tetrametylguanidin och 1,1,3,3-Tetrametylguanidinbaserat salt

6. Slutsats och diskussion

Syftet med denna rapport var att undersöka huruvida fyra olika joniska lösningsmedel kan användas för att lösa upp cellulosa. Denna fråga kan inte besvaras utifrån de genomförda experimenten, då vi hindrades från att undersöka hur väl salterna kunde användas som lösningsmedel. Salterna sublimerade så fort de värmdes och det smälte inte vid rumstemperatur.

De analysmetoder som valdes räcker inte för att verifiera att rätt salter har bildats. Det innebär att de aminer som valdes kan ha bildat andra jonkomplex än de tilltänkta. Men tillräcklig information kan utläsas från analyserna för att säga att en reaktion, i tre av fyra fall, hade skett och att dessa försök borde utforskas mer ingående i framtiden. Med mer avancerade metoder, som till exempel fast fas NMR, hade vi troligtvis kunnat undersöka exakt vilka salter som bildades och huruvida dessa kan användas för att lösa upp cellulosa.

En anledning till att NMR-analyserna inte visar någon skillnad kan vara att karboxylsyran sitter extremt löst på aminen, vilket kan påvisas då burkarna saltet förvarades i svälld och pyste när de öppnades. Dessutom uppkom det kraftig gasutveckling när saltet löstes upp i olika lösningsmedel som till exempel CDCl_3 och DMSO. Tyvärr saknades bra metoder för att analysera gasen och verifiera att det var koldioxid. Detta kan förklara varför NMR-spektrumen inte visar någon skillnad mellan amin och salt. Om koldioxiden sitter löst på aminen kan även mekaniskt arbete leda till att koldioxiden avgår, och detta kan förklara varför FTIR-spektrumen inte visar några distinkta toppar vid vågtalet 1700 cm^{-1} .

Föreningen DimCarb som användes som mall för våra destillerbara joniska lösningsmedel analyserades aldrig med dessa metoder. Analys av DimCarb borde ha gjorts i detta projekt för att kontrollera om våra analysmetoder kunde användas på dessa typer av joniska lösningsmedel.

Däremot visa TGA-analyserna att det är en skillnad mellan amin och salt, men det kan bero på instrumentella fel då TGA-analyserna aldrig upprepades till skillnad från NMR- och FTIR-analyserna. Skillnaden kan bero på att det rena ämnet är en vätska och saltet är partiklar har större yta vilket kan innebära att saltet förångas snabbare. TGA-analysen i figur 24 visar alldeles för stor skillnad för att det ska vara mätfel och ren 1,1,3,3-Tetrametylguanidin har en kokpunkt på $52\text{--}54\text{ }^\circ\text{C}$ och saltet sublimerade vid ca $110\text{ }^\circ\text{C}$, detta innebär att saltets egenskaper har ändrats.

Försöket att skapa reversibla salter lyckades, problemet är att de saknar smältpunkt och ej är joniska vätskor. Framtida forskning hade kunnat undersöka om andra sekundära aminer är bättre lämpade att bilda joniska lösningsmedel. Även andra metoder på samma fyra aminer som testades i detta projekt kan möjligtvis vara gynnsamma. För det första kan trycket ändras. Att låta reaktionen mellan amin och koldioxid ske i atmosfärstryck eller att öka mängden koldioxid så att trycket i autoklaven når upp till 100 bar kan visa sig vara lyckat. Andra parametrar som kan ändras är att öka temperaturen under reaktionen mellan amin och koldioxid. Dessutom kan reaktionstiden förlängas även en bit efter att tryck och temperatur ställt in sig på jämvikt. Även en ny utrustning där en koldioxidtub är svetsad direkt på autoklaven skulle kunna påverka resultatet då kolsyreisen kunde ha dragit åt sig kondensvatten.

7. Källförteckning

- [1] Dieter Klemm, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, Andreas Bohn. (2005) Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie - International Edition*, vol 44. ss 3358-3393.
- [2] Tim Liebert. (2010) Cellulose solvents – Remarkable History, Bright Future. I *Cellulose solvents: For analysis, shaping and modification*. Tim Liebert, Thomas Heinze, Kevin Edgar (red.). Oxford: American Chemical Society.
- [3] Calvin Woodings (2001) A Breif History of Regenerated Cellulosic Fibres. I *Regenerated Cellulose Fibres*. Calvin Woodings (red.) Cambridge: Woodhead Publishing Limited
- [4] Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holbrey, Robin D. Rogers. (2002) Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *Journal of American Chemical Society*, vol 124. ss 4974-4975.
- [5] Linda Härdelin, Johannes Thunberg, Erik Perzon, Gunnar Westman, Pernilla Walkenström, Paul Gatenholm. (2011) Electrospinning of Cellulose Nanofibres from Ionic Liquids: The Effect of Different Cosolvents. *Journal of applied Polymer Science*, vol 125. ss 1901-1909.
- [6] Natalia Plechkova, Kenneth Seddon. (2007) Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chemical Society Reviews 2008*, vol 37. ss 123-150.
- [7] Thomas Welton. (1999) Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Review*, vol 99. ss 2071-2083.
- [8] Donald Loder. (1952) *Solvent Extraction of Oils with Dimethylamine Dimethylcarbamate*. US2594044
- [9] Harold Lindahl. (1960) *Production of Dimethylammonium Dimethyl Carbamate*. US2927128
- [10] Jörg Andersch, Hans-Dieter Schädler, Werner Schroth. (1990) *Verwendung der Carbamate Nieder Sekundärer Aliphatischer Amine als Lösungs- und Exreaktionsmittel*. DD27691
- [11] Vittoria M. Blasucci, Ryan Hart, Pamela Pollet, Charles L. Liotta, Charles A. Eckert. (2010) Reverseble Ionic Liquids Designed for Facile Separations. *Fluid Phase Equilibria*, vol 294. ss 1-6.
- [12] Ikenna Anugwom, Päivi Mäki-Arvela, Pasi Virtanen, Pia Damlin, Rainer Sjöholm, Jyri-Pekka Mikkola. (2011) Switchable Ionic Liquids (SILs) Based on Glycerol and Acid Gases. *RSC Advances 2011*, vol 1. ss 452-457.
- [13] Ulf Ellervik, Olov Sterner. (2004) *Organisk Kemi*. Sverige: Rahms i Lund Tryckeri AB
- [14] Gary M. Lampman, Donald L. Pavia, George S. Kriz, James R. Vyvyan. (2010) *Spectroscopy*. Belmont: Brooks/Cole.
- [15] Elizabeth Mansfield, Aparna Kar, Timothy Quinn, Stephanie Hooker. (2010) Quartz crystal microbalances for microscale thermogravimetric analysis. *Analytical Chemistry*, vol 82. ss 9977-9982.