



Høgskolen i Telemark

Avdeling for teknologiske fag

Masterutdanningen

HOVEDOPPGAVE 2008

Student: Svein Erik Solheim

Oppgavens tittel: Supported ionic liquids as CO₂ adsorbants



Avdeling for teknologiske fag

Adresse: Kjølnes, 3914 Porsgrunn, telefon 35 57 50 00, telefax 35 55 75 47

Ingeniørutdanning - Sivilingeniørutdanning - Doktorgradsutdanning



Høgskolen i Telemark

Avdeling for teknologiske fag

Masterutdanningen

RAPPORT FRA HOVEDOPPGAVE, FAG FMH606

Student : Svein Erik Solheim

Oppgavens tittel : Supported ionic liquids as CO₂ adsorbants

Signatur :

Antall sider : 111

Emneord :
.
.
.

Faglærer : Klaus Joachim Jens sign.:

Biveileder : sign.:

Sensor : sign.:

Ekstern partner : Yara

Tilgjengelighet : Åpen

Godkjent for arkivering (sign. faglærer): **Dato:**

Sammendrag:

Denne rapporten er delt inn i to deler, en teori del, og en eksperimentell del. Den teoretiske delen beskriver teori om ioniske væsker og adsorpsjon. Dette er for å få et grunnleggende forståelse av den eksperimentelle delen.

I den teoretiske delen skal man få forståelse av CO₂ løselighet av ioniske væsker. CO₂ løselighet i ioniske væsker basert på litteraturstudie viser at løseligheten av alkyylimidazolim baserte ioniske væsker vil CO₂ binde seg til anionet, og at kationen spiller en mindre rolle for løseligheten. En annen grunn for at CO₂ er løselig i ioniske væsker er svakt kjemiske vekselvirkninger mellom anionet og CO₂ Lewis syre-base vekselvirkninger, hvor anionet oppfører seg som Lewis base. Fra litteraturen er det beste anionet [Tf₂N] for CO₂ adsorpsjon, men i denne rapporten er anelin-4-sulfonat det beste, og det kan være pga en delvis- eller full kjemisk adsorpsjon har skjedd.

Del to er delt inn i 2 deler, syntese av ioniske væsker, og fremstilling av faststoffadsorbenter for CO₂ adsorpsjon.

Det er utført seks syntese av ioniske væsker utført ved ionebytter reaksjon. Etter syntesene er fremstilt ble det utført en NMR-analyse av de seks syntesene og den viser at produktet i syntesene er riktig.

De 6 ioniske væsken ble ført inn i porene på silica gel slik at man hadde 6 faststoffadsorbenter, en referanse prøve [Bmim][Tf₂N] som er kjøpt av Sigma-Aldrich er også fremstilt som faststoffadsorbent. Referanseprøven ble sammenlignet med litteraturen.

Adsorpsjon av CO₂ inn i faststoffadsorbenter viser seg til å være lav i forhold til litteraturen, og en forklaring på det kan være at den ioniske væsken har tettet igjen porene på silica gel.

Det er også en sammenligning mellom ratio (gram ionisk væske/gram silica gel) for de forskjellige prøvene.

Areal av molekyler basert på bindingslengder til molekyler har blitt gjort, og sammenlignet med målt areal av prøvene (BET-måling). Dette kan tyde på at molekylene kan være spredd utover hele overflaten på silica gel, og dermed kan det ha oppstått ettlagsadsorpsjon og at dette kan være grunnen til den lave adsorpsjon av CO₂ i adsorbentene, men dette er svært usikkert.

Tilslutt er adsorpsjonsisotermene bestemt, som bekrefter at det er lav adsorpsjon av CO₂ for prøvene.

Sammenligning av faststoffadsorbentene med ren CO₂ adsorpsjon på ren SiO₂ viser dette at adsorpsjonsevnen er høyest for SiO₂. Adsorpsjonsisotermen ved mengde adsorbent øker ved å øke trykket, ihenhold til litteraturen.

Høgskolen tar ikke ansvar for denne studentrapportens resultater og konklusjoner.

Kapittel 1 Forord

Jeg vil først og fremst rette en stor takk til min veileder professor Klaus Joachim Jens for utmerket veiledning og råd gjennom hele forløpet av denne hovedoppgaven. Det har vært ett hyggelig og fint samarbeid og takker for muligheten jeg fikk ved å få jobbe med denne hovedoppgaven.

En stor takk går til Per Torbjørn Skaugset fra Yara for adsorpsjonsmålinger, du har gjort en god jobb for oss, som har krevd mye tid, og det setter vi stor pris på. Vil også rette en stor takk til Torkjell Berge fra Yara for denne samarbeidsmuligheten.

På kjemiavdelingen ved Høgskolen i Telemark vil jeg takke overingeniør Gro H. Nystad, overingeniør Hildegunn Hegna Haugen og avdelingsingeniør Arve Lorentzen for godt humør og ikke minst lån av diverse utstyr.

Videre vil jeg takke førsteamanuensis Dr. Britt Halvorsen for godt humør og ikke minst lån av laboratoriet i B-blokka.

Tilslutt vil jeg takke alle ansatte ved Høgskolen i Telemark for et inkluderende miljø og to flotte studieår hos dere.

Porsgrunn 2008

Svein Erik Solheim

Kapittel 2 Innholdsfortegnelse

Innhold

| | |
|----------------------------------------------------------|----|
| Kapittel 1 Forord | 1 |
| Kapittel 2 Innholdsfortegnelse | 2 |
| Kapittel 3 Introduksjon..... | 9 |
| Kapittel 4 Bakgrunn | 10 |
| Del 1 Teori | 11 |
| Kapittel 5 Ioniske væsker | 11 |
| 5.1 Introduksjon | 11 |
| 5.2 Ioniske væsker | 11 |
| 5.2.1 Fysiske og kjemiske egenskaper | 12 |
| 5.3 Løselighet av væske og gasser i ioniske væsker | 13 |
| 5.3.1 Struktur av ioniske væsker | 13 |
| 5.3.2 Molekylær vekselvirkning..... | 14 |
| 5.3.3 Løselighet i væsker..... | 15 |
| 5.3.4 Løselighet for gasser | 15 |
| 5.3.5 Løselighet for CO ₂ | 16 |
| 5.4 Syntese av ioniske væsker..... | 18 |
| 5.4.1 Metoder for ionebytting av anionet..... | 20 |
| 5.4.1.1 Ioniske væsker basert på Lewis syre | 20 |
| 5.4.1.2 Anionbytter reaksjon | 21 |
| 5.5 Kjernemagnetisk resonans (NMR) spektroskopi..... | 22 |
| 5.5.1 Generell teori om NMR-spektroskopi..... | 22 |
| Kapittel 6 Adsorpsjon..... | 25 |
| 6.1 Introduksjon | 25 |
| 6.2 Adsorpsjonsteori..... | 25 |

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 6.3 Adsorpsjonsisoterm | 27 |
| 6.3.1 Adsorpsjon isoterm for væsker | 27 |
| 6.3.2 Adsorpsjonsisoterm for gasser | 28 |
| 6.4 Fysikalsk adsorpsjon av gasser | 30 |
| 6.5 Adsorpsjonsmodeller | 31 |
| 6.5.1 BET-modell | 32 |
| 6.5.2 Langmuir teori | 32 |
| 6.5.3 Henrys lov konstant | 34 |
| 6.5.3.1 Henrys lov konstant for ioniske væsker | 36 |
| 6.5.3.2 Entalpi og entropi i adsorpsjon | 38 |
| 6.6 Silica gel | 39 |
| Del 2 | 41 |
| Eksperimentelt | 41 |
| Kapittel 7 Synteser | 41 |
| 7.1 Synteser | 41 |
| 7.2 Test av porevolum i silica gel med vann og metanol | 41 |
| 7.2.1 Vann | 41 |
| 7.2.2 Metanol | 42 |
| 7.3 Syntese 1 | 43 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat. | 43 |
| 7.3.1 Målsetting | 43 |
| 7.3.2 Reaksjonsligning | 43 |
| 7.3.3 Masseberegning | 43 |
| 7.3.4 Apparaturliste | 44 |
| 7.3.5 Kjemikalier | 45 |
| 7.3.6 Eksperimentelt | 45 |
| 7.3.7 Kommentarer fra gjennomføring | 47 |

| | |
|----------------------------------------------------|----|
| 7.3.8 Utbytte og analyse fra produktet | 47 |
| 7.3.8.1 Utbytte | 47 |
| 7.3.8.2 Analyse | 48 |
| 7.4 Syntese 2 | 49 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat | 49 |
| 7.4.1 Målsetting | 49 |
| 7.4.2 Reaksjonsligning | 49 |
| 7.4.3 Masseberegninger | 49 |
| 7.4.4 Apparaturliste | 50 |
| 7.4.5 Kjemikalier | 51 |
| 7.4.6 Eksperimentelt | 51 |
| 7.4.7 Kommentarer fra gjennomføring | 51 |
| 7.4.8 Utbytte og analyse fra produktet | 52 |
| 7.4.8.1 Utbytte | 52 |
| 7.4.8.2 Analyse | 52 |
| 7.5 Syntese 3 | 53 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat | 53 |
| 7.5.1 Målsetting | 53 |
| 7.5.2 Reaksjonsligning | 54 |
| 7.5.3 Masseberegninger | 54 |
| 7.5.4 Apparaturliste | 54 |
| 7.5.5 Kjemikalier | 55 |
| 7.5.6 Eksperimentelt | 55 |
| 7.5.7 Kommentarer fra gjennomføring | 56 |
| 7.5.8 Utbytte og analyse fra produktet | 56 |
| 7.5.8.1 Utbytte | 56 |
| 7.5.8.2 Analyse | 57 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 7.6 Syntese 4 | 58 |
| 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide. | 58 |
| 7.6.1 Målsetting..... | 58 |
| 7.6.2 Reaksjonsligning | 58 |
| 7.6.3 Masseberegning..... | 58 |
| 7.6.4 Apparaturliste | 59 |
| 7.6.5 Kjemikalier..... | 59 |
| 7.6.6 Eksperimentelt..... | 59 |
| 7.6.7 Kommentarer fra gjennomføring | 60 |
| 7.6.8 Utbytte og analyse fra produktet | 60 |
| 7.6.8.1 Utbytte..... | 60 |
| 7.6.8.2 Analyse..... | 61 |
| 7.7 Syntese 5 | 62 |
| 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat. | 62 |
| 7.7.1 Målsetting..... | 62 |
| 7.7.2 Reaksjonsligning | 62 |
| 7.7.3 Masseberegning..... | 63 |
| 7.7.4 Apparaturliste | 63 |
| 7.7.5 Kjemikalier..... | 64 |
| 7.7.6 Eksperimentelt..... | 64 |
| 7.7.7 Kommentarer fra gjennomføring | 64 |
| 7.7.8 Utbytte og analyse fra produktet | 65 |
| 7.7.8.1 Utbytte..... | 65 |
| 7.7.8.2 Analyse..... | 66 |
| 7.8 Syntese 6 | 67 |
| 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat..... | 67 |
| 7.8.1 Målsetting..... | 67 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.8.2 Reaksjonsligning | 67 |
| 7.8.3 Masseberegning | 67 |
| 7.8.4 Apparaturliste | 68 |
| 7.8.5 Kjemikalier | 68 |
| 7.8.6 Eksperimentelt | 68 |
| 7.8.7 Kommentarer fra gjennomføring | 69 |
| 7.8.8 Utbytte og analyse av produktet | 69 |
| 7.8.8.1 Utbytte | 69 |
| 7.8.8.2 Analyse | 70 |
| 7.9 Syntese 7 | 71 |
| 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide | 71 |
| 7.9.1 Målsetting | 71 |
| 7.9.2 Reaksjonsligning | 71 |
| 7.9.3 Masseberegning | 72 |
| 7.9.4 Apparaturliste | 72 |
| 7.9.5 Kjemikalier | 72 |
| 7.9.6 Eksperimentelt | 73 |
| 7.9.7 Kommentarer fra gjennomføring | 73 |
| Kapittel 8 Eksperimentelt, Adsorpsjon | 74 |
| 8.1 Formål | 74 |
| 8.2 Adsorpsjonsisotermer | 74 |
| 8.3 Prøve 1 | 75 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat | 75 |
| 8.3.1 Kjemikalier | 75 |
| 8.3.2 Apparaturliste | 75 |
| 8.3.3 Eksperimentelt | 75 |
| 8.3.4 Beregninger | 76 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 8.5 Prøve 2..... | 80 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat | 80 |
| 8.5.1 Kjemikalier | 80 |
| 8.5.2 Apparaturliste | 80 |
| 8.5.3 Eksperimentelt..... | 80 |
| 8.6 Prøve 3..... | 81 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat | 81 |
| 8.6.1 Kjemikalier..... | 81 |
| 8.6.2 Apparaturliste | 81 |
| 8.6.3 Eksperimentelt..... | 81 |
| 8.7 Prøve 4..... | 82 |
| 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide | 82 |
| 8.7.1 Kjemikalier..... | 82 |
| 8.7.2 Apparaturliste | 82 |
| 8.7.3 Eksperimentelt..... | 83 |
| 8.8 prøve 5..... | 83 |
| 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat | 83 |
| 8.8.1 Kjemikalier..... | 83 |
| 8.8.2 Apparaturliste | 84 |
| 8.8.3 Eksperimentelt..... | 84 |
| 8.9 Prøve 6..... | 85 |
| 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat..... | 85 |
| 8.9.1 Kjemikalier..... | 85 |
| 8.9.2 Apparaturliste | 85 |
| 8.9.3 Eksperimentelt..... | 85 |
| 8.10 prøve 7 (referanse) | 86 |
| 1-butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide | 86 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.10.1 Kjemikalier | 86 |
| 8.10.2 Apparaturliste | 86 |
| 8.10.3 Eksperimentelt | 86 |
| 8.10.4 Beregninger | 87 |
| 8.10.5 Adsorpsjonsisoterm | 88 |
| 8.11 0-prøve (SiO ₂) | 91 |
| 8.12 Oversikt og kommentarer til adsorbentprøvene | 94 |
| 8.12.1 Sammenligning av [Bmim][Tf ₂ N] med litteraturen | 96 |
| 8.13 Nitrogenmålinger for bestemmelse av porevolum, overflateareal og struktur | 97 |
| 8.13.1 Prøve 1 | 98 |
| 8.13.2 Prøve 7 | 100 |
| 8.13.2.1 Beregning av plass og areal ved hjelp av bindingslengde til molekyler | 101 |
| 8.13.3 0-prøve (ren SiO ₂) | 103 |
| 8.13.4 Kommentar til målingene | 104 |
| Kapittel 9 Diskusjon | 105 |
| Kapittel 10 Konklusjon | 109 |

Kapittel 3 Introduksjon

Hovedoppgaven i Master i prosesseteknologi ved Høgskolen i Telemark er et forskningsprosjekt som avslutter masterstudiet. Prosjektet er delt inn i en teoridel og to eksperimentelle deler. Den teoretiske delen av prosjektet skal omhandle teori, slik at det er lettere å forstå den eksperimentelle del av prosjektet. Den eksperimentelle delen er delt inn i to, syntese av ioniske væsker, utført ved Høgskolen i Telemark, og CO₂ adsorpsjon på faststoffadsorbenter, målt ved Yaras laboratoriet ved forskningssenteret på Herøya. Prosjektet teller for 30 studiepoeng, og har denne problemstillingen.

- Forståelse av CO₂ løselighet i ioniske væsker.
- Identifisering av ioniske væsker, og eksempler av de for adsorpsjon/desorpsjon studier.
- Ioniske væsker skal fremstilles og CO₂ skal adsorberes inn i faststoffadsorbentene bestående av ionisk væske og silica gel.
- CO₂ isoterm skal bestemmes analytisk i en ny faststoffadsorbent, og målt mengde CO₂ adsorbent blir utført av en tekniker ved Yaras laboratorier.

Oppgaven vil inneholde en teoretisk del og en eksperimentell del. Den teoretiske delen skal beskrive teori om ioniske væsker, fysiske og kjemiske egenskaper til de og hvordan separere CO₂ og ioniske væsker fra hverandre ved hjelp av adsorpsjon. Den eksperimentelle del skal utføres på et laboratoriet ved høgskolen i Telemark. På laboratoriet skal skal 6 synteser av ioniske væsker fremstilles. Når fremstillingen av de ioniske væskene er ferdig skal disse blandes inn i porene på silica gel. Etter dette skal disse prøvene sendes til YARAs forskningslaboratoriet, der adsorpsjon av CO₂ inn i faststoffadsorbentene skal skje, og en tekniker skal måle mengde CO₂ adsorbent. Ut fra dette vil CO₂ isoterm bestemmes og hvor mye CO₂ er adsorbent. Resultater vil bli sammenlignet med tidligere arbeid som er gjort i denne sammenhengen. En diskusjon om hvilken type adsorpsjon isoterm, og hvilken modell man må bruke i dette tilfelle. Følger adsorpsjonsisotermen henrys lov (lineær sammenheng) eller om den følger BET/Langmuir adsorpsjons isoterm (ikke lineær sammenheng) vil også bli diskutert. De viktigste vedleggene er tatt med i rapporten, mens alle vedleggene er lagt ved på en CD.

Kapittel 4 Bakgrunn

I disse dager er CO₂ rensing et av de mest aktuelle temaer i den teknologiens verden. For å ta vare på miljøet er det viktig å skille ut eller separere CO₂ fra forskjellige gasser, prosesser og lignende for videre behandling før CO₂ blir for eksempel deponert. Dette gjøres for å hindre at CO₂ slippes ut i atmosfæren, da dette kan skape global oppvarming. Tidligere har prosesser for absorpsjon brukt løsning av monoetanolamin (MEA) for CO₂ utskilling. Et problem med MEA er at løsningen dekomponeres over tid, og det kreves mye energi for å regenerere MEA løsningen ved hjelp av desorpsjon. Identifisering av en lav kostnad og energi effektiv CO₂ utskilling mekanisme og/eller alternative adsorbanter for dette er en av de viktigste forskningstemaer i dag. På grunn av dette er det viktig å finne alternativer for forbedret CO₂ utskiller systemer.

Når man skal se på alternative løsninger er det viktig å se på de kjemiske bånd mellom komponentene i løsningene, og disse kjemiske båndene kan klassifiseres i 3 kategorier.

1. Molekylær smelting (kovalente bindinger)
2. Ioniske væsker (ioniske bindinger)
3. Atomiske væsker (lav smeltede metaller som foreksempel kvikksølv)

Til nå er det gjort mest forskning på klasse 1. I senere tid har klasse 2 vist seg til å bli en interessant forskningstema pga mer miljøvennlige og et stort potensiell bruksområde som foreksempel løsningsmiddel. Et eksempel på en klasse 2 komponent er ioniske væsker, som består av et kation og anion. Det er mange muligheter på egenskaper for ioniske væsker fordi at det finnes så mange forskjellige kombinasjoner av kationer/anioner for å fremstille ioniske væsker, og da kan man skreddersy en ionisk væske for sitt formål. De er temperaturstabile i store temperatur intervaller, avhenger selvsagt etter hvilken type ioniske væsker som bli brukt. Siden det er så mange forskjellige ioniske væsker så viser det seg at de løser seg godt i CO₂ og at CO₂ adsorberes i høy grad i ioniske væsker.

Del 1 Teori

Kapittel 5 Ioniske væsker

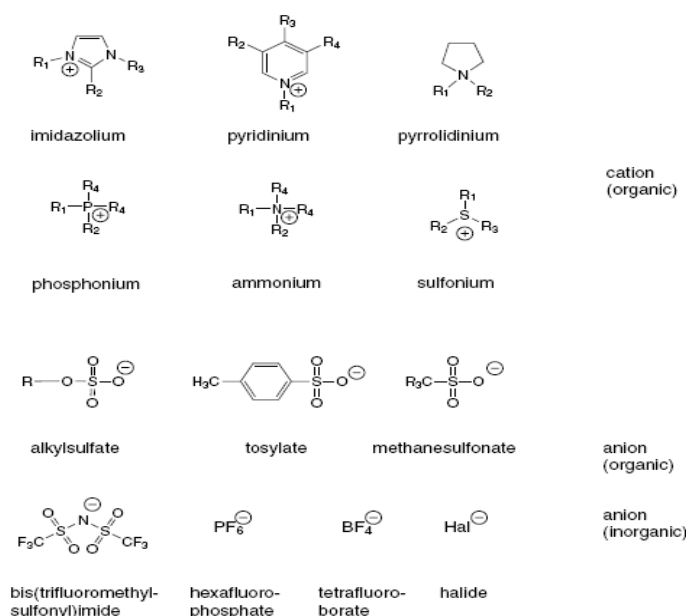
5.1 Introduksjon

Hensikten med dette kapitlet er å få en forståelse av egenskaper til ioniske væsker, løselighet av de og hvordan å fremstille disse. Dette er for å øke forståelsen av den teoretiske del, slik at det er lettere å forstå den eksperimentelle del av oppgaven. Analysemetoden i den eksperimentelle del er utført ved NMR-spektroskopi, og en generell beskrivelse er gitt tilslutt i dette kapitlet. Denne rapporten konsentrerer seg hovedsakelig om ioniske væsker basert på 1,3-dialkylimidazolium.

5.2 Ioniske væsker

Ioniske væsker skiller seg fra andre væsker ved fysiske og kjemiske egenskaper. Siden mangfoldet til ioniske væsker er stort, har de mange forskjellige bruksområder som foreksempel løsemidler. Ioniske væsker blir ofte definert som et salt med smeltepunkt under kokepunktet for vann (100°C). En ting som skiller de fra uorganiske saltesmelter er at de er som oftest på væskeform ved romtemperatur, og en annen ting kan være at de bruker 100°C som smeltepunkt for å skille de fra hverandre. De er fullt ionisert og dermed polare væsker, som er som oftest sammensatt av et organisk kation og et uorganisk eller organisk polyatom anion. Siden det finnes så mange forskjellige typer anioner/kationer kombinasjoner finnes det mange typer ioniske væsker, som gir et vidt bruksområde som løsemiddel. Ioniske væsker er ikke flyktige væsker, som ikke bare gjør de miljøvennlige for naturen, men også i forhold til mennesker. Ioniske væsker er væskeformig som allerede ved romtemperatur og noen helt opp til 300-400°C, men dette er avhengig av kationet, anionet eller substituentene på kationet, samt andre fysiske egenskaper. Ved å forandre strukturer på kationer eller anion kan dette

ha mye å si på egenskaper som tetthet, viskositet, smeltepunkt, gass og væske løselighet.¹ Eksempler på kationer og anioner som inngår i ioniske væsker er vist i figuren under.



Figur 5.1. Eksempel på kationer og anioner som kan inngå i ioniske væsker.²

5.2.1 Fysiske og kjemiske egenskaper

Fysiske egenskaper til ioniske væsker er et mer utvidet tema i litteraturen i disse dager. Egenskaper som tetthet, viskositet, smeltepunkt, termisk dekomponeringstemperaturer, varmekapasitet og glass formasjonstemperatur er det også forsket mye på i de siste årene. Selv om det er blitt forsket mye på fysiske og kjemiske egenskaper til disse "nye" ionisk væskene,³ er det fortsatt nødvendig å forske mer på dette.

Hvis man ser på en blanding av ioniske væsker med en annen komponent er det veldig viktig å forstå egenskaper til ioniske væsker, for å fremstille de til et spesifisert formål.

¹ Anthony, J. L. et. al. (2003). Physichemical properties of ionic liquids. **In:** Wasserscheid, P. & Welton, T. eds. Ionic liquid in synthesis, s. 41-126. Tyskland : WILEY-VCH.

² Sigma-Aldrich. ChemFiles 2004-2005. vol. 5 no. 6. (2005). [online]. Disponibel fra: http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Chemistry/Chemical_Synthesis/Key_Resources/ChemFiles/Che_mfiles_US/ChemFiles_2004_2005.html#2005 [tilgang den: 19 mai 2008].

³ Anthony, J. L. University of Notre Dame. Electronic thesis & dissertations (2004). [online]. Disponibel fra: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-01302004-103949/> [tilgang den: 19 mai 2008].

Spesielt er det viktig å forstå gassløselighet i ioniske væsker, men også er det viktig å forstå løseligheten av de i andre væsker og faststoff. Et eksempel er hvis en gass har lav løselig i den ionisk væsken, masse overføringen fra gassen til den ioniske væskefasen vil bli redusert til en rate redusert faktor.³ Denne reduksjonen i gass konsentrasjonen i den ioniske væsken må derfor økes ved hjelp av å øke arealet og /eller trykket i systemet.

Andre fysikalske egenskaper til ioniske væsker er.

- Har tilnærmet ingen damptrykk
- Ikke flyktige væsker
- Ikke brennbare
- Mer miljøvennlige enn organiske løsemidler
- Bedre teknologi for fremstilling
- Temperatur stabile
- Ingen sidereaksjoner med luft eller vannfuktighet

5.3 Løselighet av væske og gasser i ioniske væsker

For å beskrive løselighet av væsker og gass i ioniske væsker er det viktig å forklare om struktur og molekylær vekselvirkning av de ioniske væskene.

5.3.1 Struktur av ioniske væsker

Ladningen til ioniske de organiske kationene er som regel fordelt over flere atom, og former i hovedsak hydrogenbindinger, som i forskjell til klassiske salter som har ioniske bindinger mellom seg. For å se på ioniske væsker, som har lavt smeltepunkt, må man se på termodynamiske studier og karakteristikk mellom fasene i disse. Størrelsen på ionene som inngår i de ioniske væskene er viktig når man skal se på ladningen, jo større ionene er jo mindre er ladningen, og da trenger man mindre energi for å bryte bindinger mellom de ioniske væskene. Siden ioniske væsker har ladningen spredd ut over hele ionet, på grunn av delokaliserte elektron systemer på ionet, vil ionene (kationer og anioner) som inngår

tiltrekkes og danne en ionisk væske. Ioniske væsker har sterisk krevende kation og anion, det si at iongiterene er mindre stabile, og det trengs mindre energi for å bryte gitrene og dette gir et lavere smeltepunkt. Den potensielle giter-energien vil minke ved økende alkylengde på sidegruppen til kationer, og molekylvolumet og total fasetransaksjon entropi øker lineært med alkyl lengden for pyridinium kationer.⁴ For å gå videre på termodynamiske studier av ioniske væsker må eksperimenter gjøres, siden det ikke er så mye data tilgjengelig. Metoder for dette kan være forutsigbare metoder, som formular apparat volum (eller tetthet), eller volum baserte metoder. Hovedforskjellen på romtemperatur ioniske væsker og salter som inngår i disse, er molekylets asymmetriske oppbygning til minst ev av ionene. Denne asymmetriske oppbygning til molekylene bekjemper den sterke ladningen slik at den blir på væskeform, i motsetning til molekyler med ioniske bindinger som vanligvis hadde fått systemet til å krystallisere. Imidazolium salt eller ioniske væsker brukes utregningsmetoder for å finne smeltepunktet, og metoden er rimelig nøyaktig. Polaritet til ioniske væsker kan sammenlignes med kort kjedede alkoholer, for kationer basert på 1,3 dialkyl imidazolium.⁴

Strukturen til ioniske væsker har blitt utforsket teoretisk ved hjelp av molekylære simuleringer. Det meste av denne simuleringen dreier seg om lokale studier av strukturen til kationet eller anionet, men studier av ioniske væsker er mulig ved hjelp av "united-atom model" av ioniske væsker basert på imidazolium kationet.⁵

5.3.2 Molekylær vekselvirkning

Gassløselighet i væsker er hovedsaklig ved vekselvirkninger mellom gassmolekyler og molekylene i løsningen. Da er det informativt å se på gasser på basis av deres polariseringsmuligheter og dipol og quadrapol momenter. Positivt og negativt tegn i sammenheng med quadrapole momenter bestemmes ved to typer quadrapole strukturer som (+ - - +) og (- + + -).

Når det er snakk om ioniske væsker, og gassløseligheten i de, samsvarer dette rimelig godt med polariseringen mellom dem. Dette kan indikere at løseligheten av gasser er dominert av spredningskrefter.

⁴ Davis, J. H. et al. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. In: Wasserscheid, P. & Welton, T. eds. Ionic liquid in synthesis, s. 7-40. Tyskland : WILEY-VCH.

⁵ Dupont, J. & Suarez, P. A. Z. (2006). Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8. s. 2443.

ATR-IR⁶ studier viser for CO₂ i [bmim][PF₆] og [bmim][BF₄] av Kazarian og medarbeidere har konkludert at det er bevis på kjemiske vekselvirkninger mellom anionet og CO₂, selv om disse vekselvirkningene ikke er store, vil de være hovedgrunnen for høy løselighet av CO₂. Konklusjonen fra denne studien var at de hadde observert Lewis syre-base vekselvirkninger, hvor anionet oppfører seg som Lewis base. Molekylære simuleringer av CO₂ i [bmim][PF₆] og [bmmim][PF₆] viser også at CO₂ molekylene er lokalisert rundt anionet. CO₂ har quadrupole strukturer som (- + + -).⁶

Disse oppfører seg som hydrogen binding mottagere (anionet) og hydrogen bindings donorer (kationer). Disse ioniske væskene er hydrokroskopiske, og løseligheten i vann kommer i hovedsak an på anionet.

5.3.3 Løselighet i væsker

Termodynamiske egenskaper til forskjellige væsker i ioniske væsker er mer tilgjengelig i litteraturen i dag. Det er forsket på væsker i temperatur-komponerte kurver, bestående av ioniske væsker med alkoholer,³ alkaner, aromater, og vann,³ og en tertiære temperatur-kurver har blitt komponert, bestående av ioniske væsker, alkoholer og vann.³ Vann har en høy løselighet i ioniske væsker, men dette bestemmes i hovedsak av anionet til den ioniske væsken³. Ved å øke alkylengden på kationet vil vannløseligheten minke litt.³

5.3.4 Løselighet for gasser

For gasser er det enda mindre litteratur om løseligheten i ioniske væsker. Studier viser at gassløseligheten i ioniske væsker kommer sannsynligvis an på anionet, som for væsker. Vann innhold for noen ioniske væsker har lite å si for CO₂ løseligheten i de.³

⁶ Anthony, J. L. University of Notre Dame. Electronic thesis & dissertations (2004). [online]. Disponibel fra: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-01302004-103949/> [tilgang den: 19 mai 2008].

5.3.5 Løselighet for CO₂

Når det kommer an på løseligheten av alkyylimidazolium baserte ioniske væsker kan det tyde på at CO₂ vil binde seg til anionet, og at kationet spiller en mindre rolle for løseligheten.⁷ Dette er basert på en eksperimentell studie⁷ og en spektroskopisk studie.⁸ Simuleringer av [PF₆]-anionet vil CO₂ feste seg til de ”beste” plassene på dette anionet og når det gjelder alkyylimidazolium ringen er det mer usikkert hvordan samspillet mellom CO₂ og kationet vil utformes. Ved å øke alkylengden (sidegrupper) på imidazolium anionet vil CO₂ løseligheten øke litt. Ved å tilføre en substituent plassert mellom N-substituentene på imidazolium ringen vil CO₂ løseligheten minke litt.⁶ Studier viser altså at anionet er den klart største faktoren for CO₂ løselighet i ioniske væsker,^{7,8} og dette er for alkyylimidazolium baserte ioniske væsker, som også er studie i denne rapporten. Tabellen under viser løselighet av CO₂ i ioniske væsker fra litteraturen. Forklaringer på forkortelsene er i vedlegg D.

| Navn | H (bar) 10 ⁰ C | H (bar) 25 ⁰ C | H (bar) 50 ⁰ C | H (bar) 60 ⁰ C | Molfraksjon CO ₂ | Δh (KJ/mol) | Δs (KJ/mol*K) | Kommentar | Litteratur |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------|----------------------|---------------|
| [P ₃ mim] [bFAB] | | 20,2±0,1 | | 32,9±0,2 | | | | Høyest løselighet | ⁹ |
| [hmim] [pFAB] | | 21,6±0,1 | | 36,0±0,3 | | | | | 9 |
| [hmim] [eFAB] | | 25,2±0,1 | | 42,0±0,1 | | | | | 9 |
| [hmim] [Tf2N] | 24,2±0,1 | 31,6±0,2 | 45,6±0,3 | | 0,76 ved 110 bar, 333K | | | | 9, *=13 |
| [hmpy] [Tf2N] | 25,4±0,1 | 32,8±0,2 | 46,2±0,3 | | | | | | 9 |
| [C ₆ H ₄ F ₉ mim] [Tf2N] | | 28,4±0,1 | 48,5±0,4 | | | | | | 9 |
| [C ₈ H ₄ F ₁₃ mim] [Tf2N] | | 27,3±0,2 | 44,7±0,5 | | | | | | 9 |
| [hmim] [ACE] | | | 113,1±16,9 | | | | | | 9 |
| [hmim] [SAC] | | | 132,2±19,7 | | | | | | 9 |
| [Et ₃ NBH ₂ mim] [Tf2N] | | 33,1±1,2 | | | | | | | 9 |
| [bmim] [Tf2N] | 25,3±0,3 | 33,0±0,3 | 48,7±0,9 | | | - 12,5±0,4 | -41,3±1,4 | | ¹⁰ |
| [MeBupyr]r] | 30,2±2,6 | 38,6±1,4 | 56,1±1,0 | | | - | -38,7±3,5 | | 10 |

⁷ J. L. University of Notre Dame. Electronic thesis & dissertations (2004). [online]. Disponibel fra: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-01302004-103949/> [tilgang den: 19 mai 2008].

⁸ J. L. University of Notre Dame. Electronic thesis & dissertations (2004). [online]. Disponibel fra: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-01302004-103949/> [tilgang den: 19 mai 2008].

⁹ Muldoom, M. J. et al. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 111. s. 9005, tabell 1.

¹⁰ Anthony, J. L. et al. (2005). Anion effects on gas solubility in ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2005, 109. s. 6369, tabell 1.

Høgskolen i Telemark

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|--|-------------------------------|---------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| [Tf2N] | | | | | | 11,9±1,1 | | | |
| [bmim] [PF ₆] | 38,8±0,2 | 53,4±0,3 | 81,3±0,8 | | | - 14,3±0,2 | -47,6±0,7 | | 10 |
| [bmim] [BF ₄] | 41,8±2,3 | 59,0±2,6 | 88,6±1,9 | | | - 13,9±1,0 | -45,6±3,2 | | 10 |
| [MeBu ₃ N] [Tf2N] | | 43,5±0,8 | | | | | | | 10 |
| [⁺ Bu ₃ MeP] [TOS] | | | 90,5±1,4 | | | | | | 10 |
| [choline] [Tf2N] | | | | | 0,60 ved 85 bar, 333 K | | | | 11 |
| [N ₄₁₁₁] [Tf2N] | | | | | 0,65 ved 80 bar, 333 K | | | | 11 |
| [B ₆ -Nic] [Tf2N] | | | | | 0,72 ved 85 bar, 333 K | | | | 12 |
| Ecoeng 500 | | | | | 0,70 ved 90 bar, 333 K | | | | 12 |
| Ecoeng 41 M | | | | | 0,50 ved 90 bar, 333 K | | | | 12 |
| [hmim][PF ₆] | | | | | 0,50 ved 70 bar, 333K | | | | 12 |
| [N ₄₄₄₄] [doc] | | | | | 0,57 ved 55 bar, 333 K | | | Høy løselighet i CO ₂ og mer miljøvennlig pga ikke fluorisert. Men høy viskositet. | 12 |
| [omim] [Tf2N] | | | | | 0,79 ved 110 bar, 333 K | | | | 13 |
| [bmim] [methide] | | | | | 0,58 ved 55 bar, 333 K | | | | 14 |
| [bmim] [C ₇ F ₁₅ CO ₂] | | | | | 0,76 ved 85 bar, 333 K | | | | 14 |
| [bmim] [TFA] | | | | | 0,74 ved 110 bar, 333 K | | | | 14 |
| [hmim] [BF ₄] | | | | | 0,70 ved 75 Mpa, 330 K | | | | 15 |

¹¹ Muldoom, M. J. et al. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 111. s. 9005, figure 3.

¹² Muldoom, M. J. et al. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 111. s. 9007, figure 6.

¹³ Sudir N. V. K. et al. (2004). High pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 108. s. 20360, figur 6.

¹⁴ Muldoom, M. J. et al. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 111. s. 9006, figure 4.

| | | | | | | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----|
| [Am-im] [DCA] | | | | | 0,24 ved 10 bar, 303 K | | | | 16 |
| [Am-im] [BF ₄] | | | | | 0,28 ved 10 bar, 303 K | | | | 16 |
| [bmim] [DCA] | | | | | 0,13 ved 10 bar, 303 K | | | | 16 |
| [bmim] [NO ₃] | | | | | 0,4 ved 55 bar, 298 K | | | | 17 |
| [bmim] [TfO] | | | | | 0,63 ved 62 bar, 298 K | | | | 17 |
| [hmmim] [Tf ₂ N] | | | | | 0,70 ved 110 bar, 313 K | | | | 18 |
| [P _{6,6,6,14}] [MeSO ₃] | 20,4 ved 307,55K | 22 ved 312,45K | 24,6 ved 317,45K | 26,5 ved 322,15K | | -12,6 ($\Delta_{\text{sol}} h^0$) | -46,7 ($\Delta_{\text{sol}} s^0$) | 1,35 ($\Delta_{\text{sol}} G^0$) | 19 |
| [P _{6,6,6,14}] [C ₁₂ H ₂₅ PhSO ₃] | 23,8 ved 307,55K | 26,2 ved 312,45K | 29 ved 317,45K | 31,1 ved 322,15K | | -20,4 ($\Delta_{\text{sol}} h^0$) | -73,6 ($\Delta_{\text{sol}} s^0$) | 1,57 | 19 |

Tabell 5.1. CO₂ løselighet i noen ioniske væsker fra litteraturen.

5.4 Syntese av ioniske væsker

Ioniske væsker basert på 1,3 dialkyl imidazolium kationer er de mest brukte ioniske væskene i dag. Dette er mest sannsynlig på grunn av at de er lette å fremstille, og kan velge bruksområde bare ved å forandre N-alkylesubstituentene og/eller ved valg av anion. Disse ionene er termisk stabile, og noen er stabile helt opp til 400°C, før de dekomponeres.²⁰

Giftigheten av ioniske væsker er fortsatt usikkert, og trengs en videre utforskning, når det gjelder ”nye” ioniske væsker. Ioniske væsker basert på imidazolium, purrolidinium og pyridinium har blitt nominert for United States National Toxicology Program for testing av giftighet av de.²⁰

¹⁵ Heintz, A. (2005) Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixture containing ionic liquids. A review. J. Chem. Thermodynamics 37 (2005). Side 531, figur 5.

¹⁶ Sanchez, L. M. et al (2007). Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. Trans IChemE, part a, (January 2007). s. 37, figur 7 og figur 8.

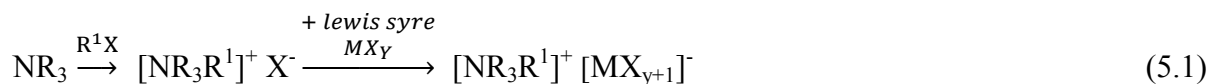
¹⁷ Sudir N. V. K. et al. (2004). High pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 108. s. 20359, figur 3.

¹⁸ Sudir N. V. K. et al. (2004). High pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 108. s. 20361, figur 8.

¹⁹ Zhang, S. et al. (2005). Solubility of CO₂ in sulfonate ionic liquids at high pressure. J. Chem. Eng. Data 2005, 50. s. 232-233, tabell 2 og tabell 3.

Fremstillingen av væske fase i ioniske væsker blir på samme prinsipp som man fremstiller vanlige salter, som for eksempel bordsalt (NaCl).

De fleste kationer er laget av materialer som ikke inneholder syreholdig protoner. Syntesen av ioniske væsker kan deles inn i 2 seksjoner,²⁰ formering av ønsket kation og anion utbytte for å formere ønsket ionisk væske, som vist i reaksjonsligning 5.1 og 5.2.



I noen tilfeller er bare det første steget (1) nødvendig for fremstilling av ioniske væsker.

De mest vanlige metodene for fremstilling av kationer kan utføres ved protonisering med en fri syre eller ved tilføring av en sidegruppe med et halogenalkan til et amin eller fosfin. Ved protonisering med en fri syre tilføres 3M salpetersyre under kjøling til en løsning av etylamin. Eventuell overskudd av amin kan fjernes ved hjelp av å varme løsningen til 60°C under vakuum. Alle typer av slike salter kan fremstilles slik som beskrevet her, men aminer med høyere molekylvekt kan det være fare for at aminer blir ødelagt. Andre salter (kationer) som har lang alkylkjede sammen med 1-alkyllimidazolium klorid, nitrat og tetrafluorborat kan fremstillingen gjøres på samme måte som beskrevet over. Disse saltene blir tilsatt litt syre, under kjøling pga eksoterm reaksjon, for produktet er vanligvis krystallisert ved romtemperatur. Prosessen ved å tilføre en alkylgruppe ved substitusjon reaksjon med halogenalkaner har to fordeler.

1. Mangfoldet av halogenalkaner er stort og de er relativt billige ved innkjøp.
2. Substitusjonsreaksjonen er en enkel prosess, og reaksjonen går som regel uten noen problemer.

Substitusjon av sidegruppe til aminer og fosfiner med halogenalkaner kan utføres ved bruk av kloralkaner, iodalkaner eller bromalkaner, og har en reaksjonsforhold der kloralkanet er minst reaktivt, bromalkanet deretter, og iodalkanet er det mest reaktive halogenalkanet.

²⁰ Davis, J. H. et. al. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. **In:** Wasserscheid, P. & Welton, T. eds. Ionic liquid in synthesis, s. 7-40. Tyskland : WILEY-VCH.

Prinsippet til substituering av en sidegruppe til aminer eller fosfiner er meget enkel prosess. Ønsket halogenalkan røres sammen med aminet eller fosfinet og varmes opp. Reaksjonstemperaturen er avhengig av hvilket halogenalkan som brukes, og kan generelt beskrives slik.

1. Med kloralkan varmes 1-metyllimidazole opp til ca. 80°C i 2- 3 dager, dette gjøres for å sikre at reaksjonen skjer.
2. Med bromalkan varmes 1-metyllimidazole opp til 50-60°C i et døgn for å sikre at reaksjonen skjer.
3. Ved reaksjon mellom iodalkan og 1-metyllimidazole kan reaksjonen skje ved romtemperatur, men denne reaksjonen er lyssensitiv og må derfor ikke utsettes for sterkt lys.

For [Emim]Cl,²¹ som har et kokepunkt på 12°C må slike reaksjoner generelt skje i en autoclave, ved kloretnet kjølt ned under kokepunktet før den videre reaksjonen skjer. Disse reaksjonene kan skje under nitrogen, for disse er veldig sensitiv til fuktighet, da de er svært hydroskopiske.

5.4.1 Metoder for ionebytting av anionet

Metoder for ionebytting av anionet kan deles inn i 2 kategorier.

1. Halogensalter tilføres Lewis syre
2. Ionebytting av anionet

5.4.1.1 Ioniske væsker basert på Lewis syre

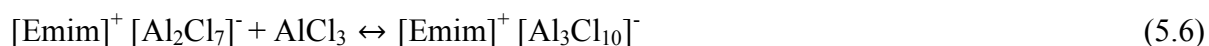
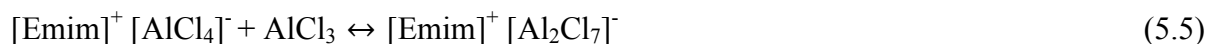
Ioniske væsker som blir fremstilt ved bruk av Lewis syrer skjer ved å blande et halogensalt med en Lewis syre. Lewis syrer som kan bli brukt for dette er foreksempel.

AlCl₃, BCl₃, CuCl og SnCl₂ og kan generelt fremstilles slik.



²¹ Davis, J. H. et. al. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. **In:** Wasserscheid, P. & Welton, T. eds. Ionic liquid in synthesis, s. 10. Tyskland : WILEY-VCH.

, der QX er halogensaltet og MX er Lewis syren. Resultat av fremstillingen av mer enn ett anion avhenger av den relative mengde av Q^+X^- og MX_n . Et eksempel på en syntese²² av $[Emim]^+ Cl^-$ med $AlCl_3$ ved likevektsbetingelser kan bli fremstilt slik.



Når $[Emim]^+ Cl^-$ er i molart overskudd i forhold til $AlCl_3$ vil bare likevekt bli overveid og den ioniske væsken er basisk. Hvis det er molart overskudd av Lewis syre vil den ioniske væsken bli syrlig. Ved steg nummer 5.5 og 5.6 i ligningen vil likevekt lettere oppnås.

Den vanligste metode for fremstilling av slike ioniske væsker, beskrevet over, er å blande Lewis syren med halogensaltet, og den ioniske væsken blir dannet ved kontakt mellom disse to materialene. Dette blir en eksoterm reaksjon og kjøling eller tilsette forsiktig det ene materialet er nødvendig for å hindre f. eks. missfarging eller dekomponering av den ioniske væsken.

5.4.1.2 Anionbytter reaksjon

Ved fremstilling av luft- eller vannstabile ioniske væsker basert på 1,3-dialkylmetyllimidazolium kan fremstilles slik som tabellen viser ved ionebytting. Siden disse saltene ikke er vannløselige kan disse fjernes fra løsningen ved filtrering.

²² Davis, J. H. et. al. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. **In:** Wasserscheid, P. & Welton, T. eds. Ionic liquid in synthesis, s. 13. Tyskland : WILEY-VCH.

| Salt | Anion kilde | Referanse |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| [Kation][PF ₆] | HPF ₆ | 23 |
| [Kation][BF ₄] | HBF ₄ , NH ₄ BF ₄ , NaBF ₄ | 23 |
| [Kation][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N | 23 |
| [Kation][CF ₃ SO ₃] | CF ₃ SO ₃ CH ₃ , NH ₄ (CF ₃ SO ₃) | 23 |
| [Kation][CH ₃ CO ₂] | Ag(CH ₃ CO ₂) | 23 |
| [Kation][CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂] | K[CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂] | 23 |
| [Kation][NO ₃] | AgNO ₃ , NaNO ₃ | 23 |
| [Kation][N(CN) ₂] | Ag[N(CN) ₂] | 23 |
| [Kation][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] | (CF ₃ SO ₂) ₂ N | 23 |
| [Kation][CB ₁₁ H ₁₂] | Ag(CB ₁₁ H ₁₂) | 23 |
| [Kation][AuCl ₄] | HAuCl ₄ | 23 |

Tabell 5.2. Ionebytter kilde for fremstilling av ioniske væsker.

5.5 Kjernemagnetisk resonans (NMR) spektroskopi^{24,25}

Kjernemagnetisk resonans (NMR) spektroskopi er brukt for å identifisere syntesene i den eksperimentelle del (kapittel 7). Dette er en generell beskrivelse, og for mer detaljert beskrivelse, se referanse 23 og 24. I denne analysen er H-NMR spektroskopi brukt for å analysere syntesene.

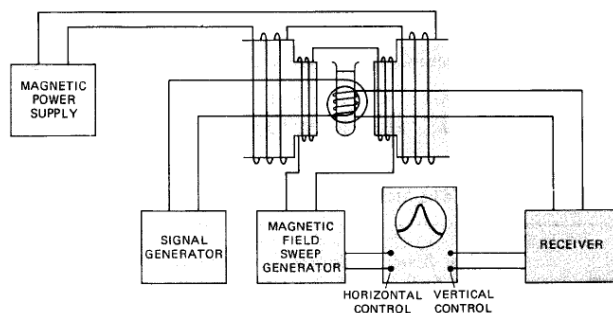
5.5.1 Generell teori om NMR-spektroskopi

NMR står for Nuclear magnetic resonance (NMR), og kan oversettes til kjernemagnetisk resonans. I kjemien benyttes NMR spektroskopi til å analysere strukturer til molekyler. I dag benyttes denne analyse metoden hovedsakelig i organisk kjemi, biokjemi og til medisinsk forskning.

²³ Davis, J. H. et. al. (2003). Synthesis and purification of ionic liquids. **In:** Wasserscheid, P. & Welton, T. eds. Ionic liquid in synthesis, s. 14. Tyskland : WILEY-VCH.

²⁴ Morrison, R. T. & Boyd, R. N. (1987). Spectroscopy and structure. **In:** Sharrock, C. ed. Organic chemistry, 5 utgave, s. 569-632. USA: New York university.

²⁵ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. **In:** Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 586-594. Singapore: McGraw-Hill inc.



Figur 5.2 Skjematisk oversikt over NMR-spektroskopi.²⁴

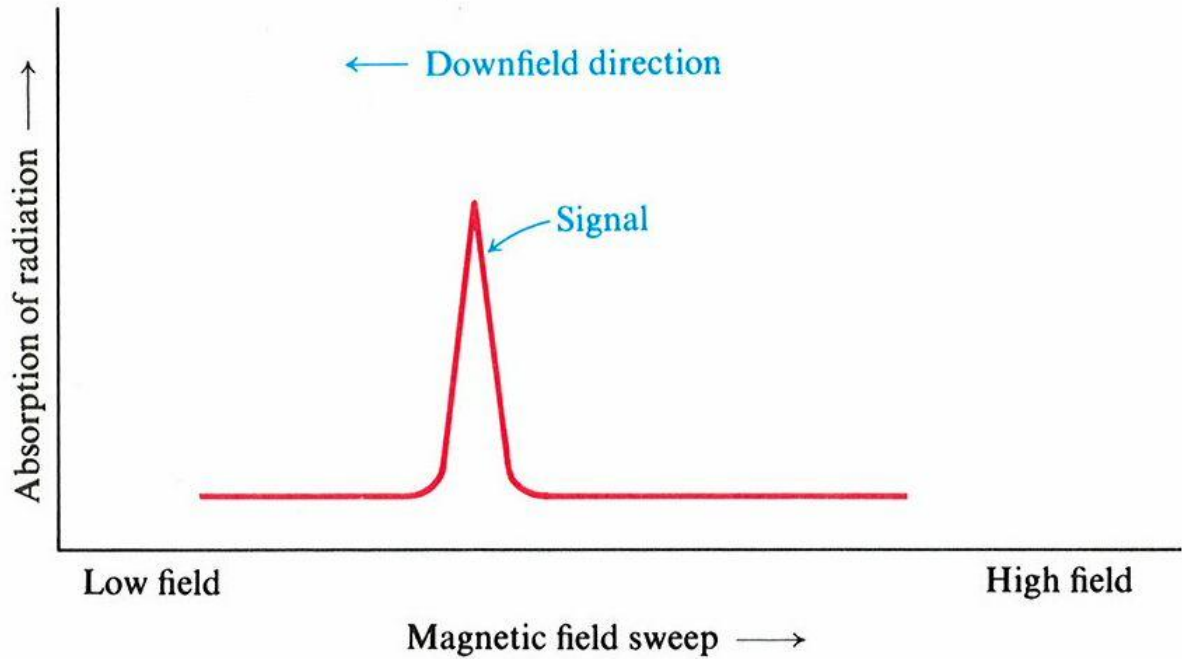
Figuren over viser en skjematisk oppbygging av et NMR-spektrometer. Overgangen mellom disse nivåene er simulert av stråling fra radiofrekvens transmitter, som sender ut elektromagnetisk stråling fra transmitter spiralen. Strålingen vil så bli absorbert og tatt opp av prøven hvis frekvensen av strålingen har den samme energi som kjerneenergi nivået i mellomrommet.

Kjernen fra atomer som roterer, og rotasjonen av disse ladede partiklene genererer et magnetisk moment langs rotasjonsaksen, og kjernen oppfører seg som små sperre magneter. Slike kjerner konsentrerer seg hovedsakelig om ^1H -atomer (vanlig hydrogen atom). Protoner plassert i et eksternt magnetisk felt kan stilles opp på to måter, med eller mot det eksterne felt. På linje med feltet er et mer stabilt nivå, og energien må bli absorbert for å ”skyve” de små proton magnetene over på et mindre stabilt nivå mot feltet. Energimengde for å ”skyve” disse protonene over er avhengig av styrken på det magnetiske felt. Det beste alternativet ser ut som å holde strålingsfrekvensen konstant, og variere styrken på det magnetiske felt. Frekvensen er gitt ved ligningen under.

$$v = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (5.7)$$

, der v er frekvensen, (Hz), γ er kjernekonstant og H_0 er styrken av det magnetiske felt.

Ved en verdi av feltstyrke, energien som kreves for å skyve protonet til en tilsvarende energi for stråling, da absorberes protonet, og et signal er observert, dette er en definisjon på kjernemagnetisk resonans (NMR) spektroskopi. Figuren under viser signalfeltet i en NMR-analyse.



Figur 5.3 Viser signalfelt av NMR-spektroskopi.²⁴

Frekvensen av et proton som absorberes er avhengig av det magnetiske felt som det protonet føler, og dette effektive feltstyrke er ikke akkurat det samme som den tilførte feltstyrken. Den effektive feltstyrken er avhengig av.

- Elektronets tetthet i protonet.
- Hvilke andre protoner som er tilstede.
- Naboprotoner

Det er den tilførte feltstyrken som er målt, dette plottes mot absorpsjon. Resultatet av dette blir et spekter som viser absorpsjonstopper som signaler (se figur 5.3).

En analysemåte for NMR spektre kan være.

1. Nummer av signaler → viser hvor mange protoner som inngår i molekylet.
2. Posisjon av signalet → forteller om elektronmiljøet til hvert proton.
3. Intensiteten til signalene → forteller hvor mang protoner av hvert slag det finnes.
4. Splitting av signaler → forteller om miljøet til protoner, med hensyn på nabo protoner.

Kapittel 6 Adsorpsjon

6.1 Introduksjon

Hensikten med dette kapittelet er å ta for seg adsorpsjonsteori, adsorpsjonsisotermer for både gasser og væsker, Langmuirs teori, BET-modell, Henrys lov, entalpi og entropi i adsorpsjon og tilslutt silica gel teori. Her skal man få forståelse av teori om adsorpsjon, hvordan adsorpsjon isotermer kan bestemmes ved hjelp av Henrys lov og BET/Langmuirs teori, og om bakgrunnen for dette. Teori og bakgrunn for entalpier og entropier og hva disse betyr for adsorpsjon. Kapittelet er også viktig når man ser på løselighet av gasser og væsker i ioniske væsker. Silica gel som adsorbent vil bli brukt i den eksperimentelle delen, og fremstilling og bakgrunn er forklart her. Teorien i dette kapittelet blir utgangspunkt i den eksperimentelle del av oppgaven, der adsorpsjonsisotermer for ioniske væsker blandet med silica gel bestemmes. BET/Langmuir teori er tatt med for å diskutere om adsorpsjonsisotermer følger Henrys lov eller BET/Langmuirs teori, dette vil bli diskutert i kapittel 9.

6.2 Adsorpsjonsteori

Fysiske og kjemiske egenskaper til stoffer eller materialer, samt tilstanden de er i, er en svært viktig del og ta hensyn til i adsorpsjon. I kjemiske systemer der egenskapene til overflaten av et stoff er fremtredende kan adsorpsjon brukes som en separasjonsmetode. En forklaring på adsorpsjon kan være at gass molekyler binder seg på en faststoffsoverflate, og denne prosessen er bestemt av gjennomtrengning av en komponent gjennom et legeme av en annen komponent. Målet med fysiske og kjemiske studier av overflaten på stoffer er å forstå disse egenskaper ved hjelp av molekylær modell. Adsorpsjon kan deles inn i to typer, kjemisk adsorpsjon og fysisk adsorpsjon. Tabellen nedenfor forklarer forskjeller på kjemisk adsorpsjon, som en kjemisk reaksjon og fysisk adsorpsjon, som kondensering.

| Fysikalsk adsorpsjon | Kjemikalsk adsorpsjon |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Entalpi av adsorpsjon, $\Delta H_{ads} < \text{Ca. } 40 \text{ KJ/mol.}$ Adsorpsjonen skjer ved van der waalske Krefter. Adsorpsjonen skjer lettere ved lave temperaturer. Ingen aktiveringsenergi oppstå ved adsorpsjon. Flerlagsadsorpsjon kan oppstå. | Entalpi av adsorpsjon, $\Delta H_{ads} > \text{Ca. } 80 \text{ KJ/mol.}$ Adsorpsjonen skjer ved kovalente bindinger. Adsorpsjon skjer ved høye temperaturer. Enkellagsadsorpsjon oppstår. Aktiveringsenergi kan oppstå ved adsorpsjon. |

Tabell 6.1. Forskjellen på kjemisk- og fysikalsk adsorpsjon.

Energien i alle typer adsorpsjoner, gass til adsorbent lag, vil entalpien være negativ på grunn av energien går til omgivelsene. Som oppgitt i tabell ser man at når adsorpsjonsentalpien er under 40 KJ/mol,²⁶ og dette kan være på grunn av at adsorpsjonen dannes i flere lag på overflaten av adsorbenten. Entalpi er mer avhengig av hvilken type gass som blir adsorbent enn type av faststoffadsorbent. For kjemisk adsorpsjon er entalpi helt opp til 630 KJ/mol²⁶ målt, dette kan forklares av de kjemiske reaksjonene i kjemisk adsorpsjon. Energien i adsorpsjon vil synke med økende dekningsgrad fra den faste overflaten. Entalpien av adsorpsjon er ofte blitt omtalt som en funksjon av mengde adsorbent, og en molekylær forklaring på dette kan være.

1. De mest aktive plassene på den faste overflaten opptas først.
2. Adsorpsjonsprosessen skjer ved at elektroner avgis fra gassen til fast overflate.
3. Frastøtning av gasmolekylene vil minke adsorpsjonen etter en tid.

Den analoge parameter for adsorpsjon er separasjonsfaktoren gitt ved.

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i/y_i}{x_j/y_j} \quad (6.1)$$

, der X_i og Y_i er likevekts molfraksjon av komponent, i , henholdsvis av adsorbent gass og gass fase. Kriteriene²⁷ for at adsorpsjon kan vurderes som separasjonsmetode kan være.

²⁶ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. **In:** Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 418. Singapore: McGraw-Hill inc.

²⁷ Yang, R. T. (1997). Introductory remarks. **In:** Yang, R. T. ed. Gas separation by adsorption processes, vol. 1, s. 2-3. USA: University of Michigan.

1. Relativ flyktigheten mellom komponentene som skal separeres er ca. 1,2 til 1,5 i forhold til hverandre.
2. Hovedmassen av føden må være relativt lav verdi, mer flyktige og produktet av interesse er relativt i små konsentrasjoner.
3. Komponentene som skal separeres har overlappende kokepunkt.
4. Lav temperatur og høyt trykk kreves for væske dannelse.
5. Faktorer som favoriserer adsorpsjons separasjon er at det er som regel noe billigere enn for eksempel destillasjon.

6.3 Adsorpsjonsisoterm²⁸

Adsorpsjonsisotemer er sammenhengen mellom mengde adsorbent og det relative trykket, og blir ofte fremvist i en grafisk kurve. Det første steg for fysikalsk adsorpsjon er å se hvilken form kurven har. Dette er ett startpunkt for identifisering av adsorpsjon og fylling av porer mekanisme og derfor for å bestemme hvilken utregningsmåte som er relevant for kvantitativ informasjon. Klassifiseringen av disse kurvene er vist i figur 6.4.

6.3.1 Adsorpsjon isoterm for væsker²⁹

Sammenhengen mellom mengde stoff fra en væskeløsning og konsentrasjonen er en annen type av adsorpsjons isoterm.

En prosess som er vanskelig å forstå er adsorpsjon av en komponent i en væske løsning til en faststoffadsorbent. Det ser ut som at denne adsorpsjon prosessen vil kun danne et monomolekylært lag på fast stoff adsorbenten, og er avhengig av løsningsstyrke av komponentene i løsningen. En ganske tilfredsstillende empirisk isoterm, for gasser, kan brukes for adsorpsjon fra løsninger, gitt av H. Freundlich. Den empiriske sammenhengen er.

²⁸ Neimark, A. V. et al. (2008). Characterization of solid catalysts . **In:** Erte, D. Knozinger, H. Schuk, F. Weitkamp, J. eds. Handbook of heterogeneous catalysis, vol. 2. s.721-738. USA: University of Michigan.

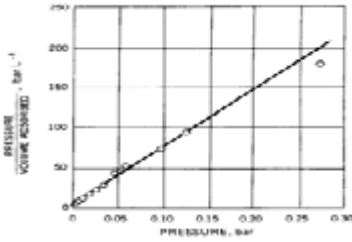
²⁹ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. **In:** Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 424-425. Singapore: McGraw-Hill inc.

$$y = kc^{1/n} \quad (6.2)$$

, der k og n er empiriske konstanter og c er konsentrasjonen av komponenten i løsningen.

På logaritmisk form vil ligningen bli.

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log c \text{ (gjelder på væske form)} \quad (6.3)$$



Figur 6.1 Freundlich plot av en isoterm for H_2 adsorbent på tungsten ved 400°C .

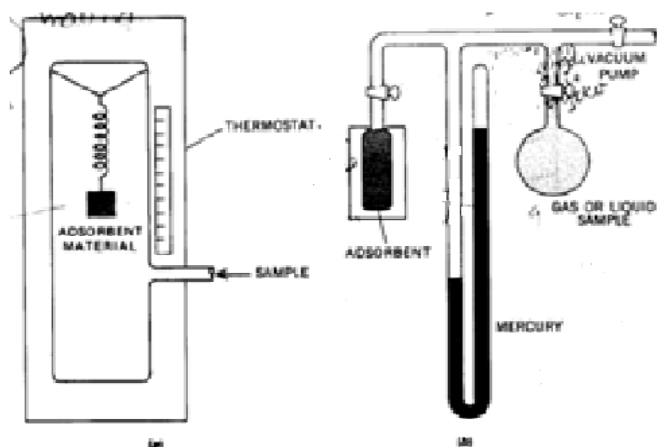
For gasser kan ligning skrives som.

$$\log y = \log k' + \frac{1}{n'} \log p \quad (6.4)$$

, der p er gasstrykket.

6.3.2 Adsorpsjonsisoterm for gasser

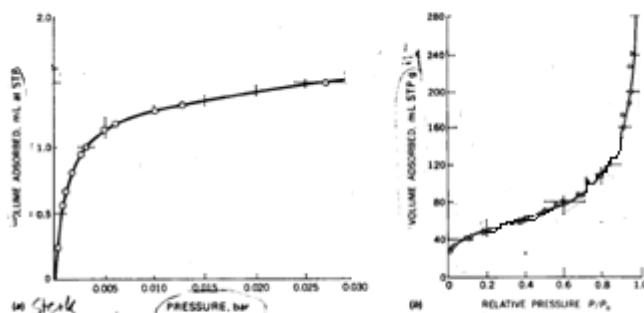
I adsorpsjonseksperiment er det mest vanlig å plotte mengde gass adsorbent mot trykket til gassen. Disse målingene er som oftest gjort med en konstant temperatur, og dette kan plottes i en graf som en adsorpsjonsisoterm. Eksperimentelt kan man måle enten volum av gass tatt opp av gitt mengde adsorbent eller forskjell i vekt av adsorbenten som blir tilført gassen som adsorberes ved et gitt trykk. Apparaturer for dette er vist på figuren under.



Figur 6.2. adsorpsjonsisoterm apparater (a): gavimetrisk; (b): volumetrisk.³⁰

Mange forskjellige variasjoner i adsorpsjons isotermer er funnet. Kjemisk adsorpsjon har en tendens til å øke raskt i starten for så å flate ut (se figur 6.3). Den raske økningen i starten av kjemiske adsorpsjonen kan være på grunn av sterk tendens av overflaten til å binde gass molekyler, og desorpsjonen kan skje ved metning av disse kreftene, dette kan forklare av de tre punktene på forrige side. Fysikalsk adsorpsjon har en adsorpsjons isoterm som har en positiv bane med økt trykk. For økning i gass trykk vil mengde adsorbert gass øke helt til trykket når damptrykket til komponenten som blir adsorbert (se figur 6.3). Noen adsorpsjons isotermer kan være en blanding av kjemisk og fysikalsk adsorpsjons isoterm kurver.

³⁰ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. In: Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 420. Singapore: McGraw-Hill inc.



Figur 6.3 Eksempel på en adsorpsjonsisoterm (a): For H_2 på Cu pulver ved $25^\circ C$, kjemisk adsorpsjon (b): For N_2 på silica, fysikalsk adsorpsjon.³¹

6.4 Fysikalsk adsorpsjon av gasser³²

Når gass fester seg til en faststoffoverflate kalles dette adsorpsjon, mengde adsorbent, n , av gass fra masse enhet av adsorbent er avhengig likevektstrykket, p , temperaturen, T , og faststoff/gass-systemet, og kan skrives som.

$$n = f(p, T, \text{system}) \quad (6.5)$$

Hvis den spesifikke gassen er under kritisk temperatur, kan adsorpsjonsisotermen skrives som.

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad (6.6)$$

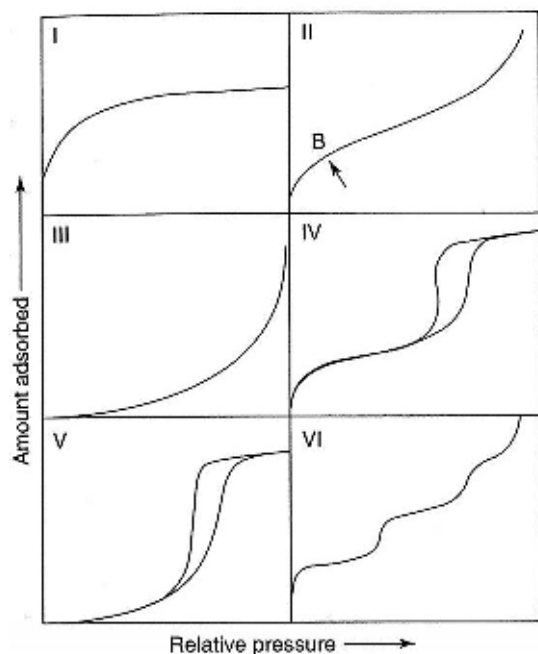
, der $p^0 = \text{metningstrykket}$.

Adsorpsjonsisotermen er en sammenheng mellom det relative trykk og mengde adsorbent ved en gitt temperatur, og fremvises som regel grafisk i en kurve. Det første steg er å finne ut

³¹ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. **In:** Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 420. Singapore: McGraw-Hill inc.

³² Neimark, A. V. et al. (2008). Characterization of solid catalysts. **In:** Erte, G. Knozinger, H. Schuk, F. Weitkamp, J. eds. Handbook of heterogeneous catalysis.. Tyskland: Wiley-Vic.

hvilken type fysikalsk adsorpsjonsisoterm grafen viser. Figuren under viser 6 forskjellige fysikalske adsorpsjonsisotemer.



Figur 6.4 Fysikalske adsorpsjonssisotemer.

I denne oppgaven følger adsorpsjonsisotermen type 2, og adsorpsjonsisoterm type 2 er formet som en s-kurve. Reversibel type 2 isoterm ved fysikalsk adsorpsjon av gasser på mest u-porøse eller makroporøs adsorbent. Formen av kurven er et resultat av ubestemt monolag-multilagadsorpsjon opp til en høy verdi av p/p_0 . Hvis formen er skarp i punkt B vil midt parten av kurven være tilnærmet lik lineær, og dette tyder ofte på at det er slutten av monolagsdekning av gass på faststoff overflaten. En mindre særegen form i punkt B er en indikasjon på multiadsorpsjons lag.

6.5 Adsorpsjonsmodeller

Dette avsnittet tar for seg de aktuelle modellene som er vurdert i denne oppgaven, og en beskrivelse av de.

6.5.1 BET-modell³³

BET-modellen er bare beskrevet generelt i denne oppgaven, for en mer utfyllende beskrivelse, se referanse 28.

Rate av kondensering av de ledige plassene på overflaten er lik rate av fordampning av ett adsorberte molekyl, for det første adsorpsjonslaget. Likevekt er oppnådd for alle adsorpsjonslag. Det er viktig og understreke at det må antas at adsorpsjonsvarme er den samme som varme av væskedannelse. Adsorpsjon/desorpsjon konstanter er antatt å være konstante, også for flerlagsadsorpsjon. For alle adsorpsjonslag, kan BET-ligningen skrives som.

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6.7)$$

,der

$$c = \frac{\alpha_1 \beta_1}{\alpha_2 \beta_1} \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \cong \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (6.8)$$

, der nedfelt tegn 1 og 2 er hvilket nummer av adsorpsjonslag, L for væske dannelse.

α og β er adsorpsjons/desorpsjon konstanter, c og v_m er eksperimentelle verdier.

Ved $\frac{p}{p_0} = 0,05$ til $0,30$ kan venstre side av ligning 1 plottes mot det relative trykket (p/p_0).

BET ligningen er sjelden brukt for adsorpsjons data, og grunner til dette er den matematiske form, og en annen grunn kan være at den ikke gjelder for adsorpsjon under superkritisk tilstand, for da er Langmuir teorien mye bedre å bruke.

6.5.2 Langmuir teori³⁴

Hele avsnittet (Langmuir teori) er tatt fra Gordon M. Barrow bok, physical chemistry. Denne teorien foreslår at rate av fordampning er proporsjonal med fraksjon av overflate dekning og kan skrives som.

$$k_1 \theta \quad (6.9)$$

³³ Yang, R. T. (1997). Adsorbents and adsorption isotherms. **In:** Yang, R. T. ed. Gas separation by adsorption processes, vol. 1, s. 35. USA: University of Michigan.

³⁴ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. **In:** Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 420-422. Singapore: McGraw-Hill inc.

, hvor k_1 = proporsjonal konstant, som bestemmes eksperimentelt, og θ = dekningsgrad, fraksjon av overflate som er dekket av gassmolekyler. Dette gjelder, hvis man antar at dekningsgraden av adsorbert gass ikke er avhengig av entalpien av adsorpsjonen. Raten av kondensasjon er proporsjonal med både gasstrykket, p , som ifølge av kinetisk-molekylær teori bestemmes av antall molekylære kollisjoner per enhet areal per tidsenhet, og fraksjonen av overflaten som ikke er dekket av gass molekyler, $(1 - \theta)$. En annen antagelse er at det er likevekt mellom gass adsorbert og adsorbert lag. Dette gir.

$$k_1\theta = k_2p(1 - \theta) \quad (6.10)$$

,der k_2 = en annen proporsjonal konstant, som bestemmes eksperimentelt.

Da blir formelen for dekningsgraden, θ .

$$\theta = \frac{k_2p}{k_1 + k_2p} \quad (6.11)$$

$$\text{Introduserer en konstant, } a = \frac{k_1}{k_2} \quad (6.12)$$

Da kan formelen for dekningsgraden, θ skrives som.

$$\theta = \frac{p}{a+p} = \frac{p}{\frac{k_1}{k_2} + p}, \text{ som beskriver adsorpsjonisotermen, for kjemisk adsorpsjon. (6.13)}$$

Eksperimentell isotherm data består av mengde gass adsorbert ved en gitt mengde av adsorbent som en funksjon av gass trykket. Ett lags adsorpsjon, ved ett eksakt trykk, p , kan man skrive dekningsgraden som.

$$\theta = \frac{y}{y_m} \quad (6.14)$$

, der y = mengde gass adsorbert og y_m = total mengde adsorbert for et monomolekylært lag. Ligning 6.6 og 6.7 blir da.

$$y = \frac{y_m p}{a+p} \quad (6.15)$$

Ved å ordne på ligning 6.8 kan Langmuir teorien lettere sammenlignes med eksperimentell data.

$$\frac{p}{y} = \frac{a}{y_m} + \frac{p}{y_m} \quad (6.16)$$

Hvis eksperimentelle data følger Langmuir teori vil et plott mellom $\frac{p}{y}$ mot p gi en rett linje. For fysisk adsorpsjon kan kurven være s-formet, og plott av Langmuir gir ikke en rett linje, og teorien er ikke anvendelig i slike omstendigheter.

6.5.3 Henrys lov konstant³⁵

Henrys lov konstant er en annen måte for å finne sammenhengen mellom gasskonsentrasjon og trykket til gassen, og er en lineær sammenheng. Kriteriene for denne metoden er at det er ideelle forhold, det vil si sterkt fortynnede løsninger. Hvis disse kriteriene er opprettholdt kan Henrys lov brukes for å kalkulere adsorpsjonsisotermen for gasser. Henrys lov er gitt ved.

$$p_B = kX_B \text{ eller på molal basis, } p_B = k' m \quad (6.17)$$

, der p_B er trykket til komponent B, X_B er molfraksjon av komponent B, k og k' er en proporsjonal konstant som måles eksperimentelt for hver komponent, og m er molal konsentrasjon av komponent B. Damptrykket til komponenten i løsningen er ikke bare relatert til egenskaper til den ene komponenten i løsningen. Dette er et resultat av at det ikke er snakk om ideelle forhold, som foreksempel i Raoults lov³¹.

Forskjellen i partiell molal fri energi, $G_2 - G_1$, av en komponent i en løsning av to forskjellige konsentrasjoner kan skrives som damptrykk av de to komponentene, som.

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6.18)$$

Hvis de to løsningene er tilstrekkelig fortynnet, slik at de følger Henrys lov kan dette skrives som.

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{x_2}{x_1}, \text{ eller } G_2 - G_1 = RT \ln \frac{m_2}{m_1} \quad (6.19)$$

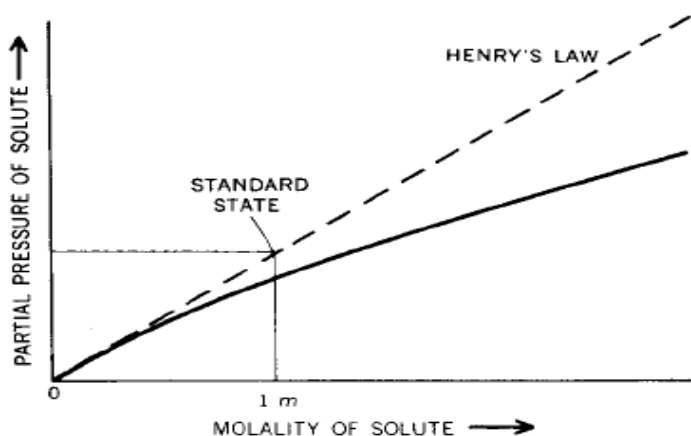
Løst stoff i løsningen som tilfredsstillter Henrys lov, og derfor ligning 6.19, som en 1 m konsentrasjon, er det ofte greit å velge standard tilstand av løsningen i komponent molal konsentrasjonen. Da blir den partielle molale energien for komponent B.

$$G_B = G_B^0 + RT \ln m \quad (6.20)$$

³⁵ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. In: Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 420-422. Singapore: McGraw-Hill inc.

der G_B^0 er det partielle molal fri energi av en komponent i løsningen ved 1 m konsentrasjon. m er forholdet mellom molalitet og molalitet på 1 m. Dette er viktig på basis av anvendelse av fri energi for å studere likevekt av komponenter i en løsning.

Hvis ikke komponenter i løsninger opprettholder kriterier for Henrys lov kan de behandles som reelle gasser³⁶, som ikke oppfører seg ideelle opptil 1 bar trykk (Se figur 6.5).



Figur 6.5 Standard tilstand av en komponent i en løsning som ikke følger Henrys lov.

Ved å velge lave konsentrasjoner for gasser, vil dette bety at man fortsatt har ideelle forhold, og dermed er Henrys lov fortsatt gyldig, og standard tilstand er opprettholdt. Så man må ha konsentrasjoner på opptil 1 m for å opprettholde Henrys lov, så det partial molal fri energi av en komponent i løsningen er opprettholdt, relativt til standard tilstand partial fri energi fra data av damptrykk av komponenten i løsningen.

$$\bar{G}_B = G_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p_B^0} \quad (6.21)$$

La damptrykket over komponent B i løsningen være P_B ved konsentrasjon 1 m, og damptrykket ved standard tilstand (P_B^0) er $k' m$, hvor $m = 1$. som gir.

$$G_B = G_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{k'} \quad (6.22)$$

Partial molal fri energi av komponenter i løsninger kan oppnås fra komponentens damptrykk og verdi fra Henrys lov konstant.

³⁶ Gordon, M. J. (1988). Phase equilibria. In: Misler, K. S & Damstra, D. A. eds. Physical chemistry, 5 utgave, s. 243-245. Singapore: McGraw-Hill inc.

Aktivitet for en komponent i en løsning kan generelt skrives som.

$$\bar{G}_B = G_B^0 + RT \ln \alpha_B \quad (6.23)$$

, hvis komponentens damptrykk i løsningen er brukt for å opprettholde fri energi. Denne generelle uttrykket kan bli sammenlignet med ligning 6.22, og da kan aktivitetskoeffesienten skrives som.

$$\alpha_B = \frac{p_B}{k'} \quad (6.24)$$

Hvis komponenten følger Henrys lov til molaliteten og likevektsdamptrykk som oppgitt, vil man kunne innføre en konstant, a, som er lik $a = K' m / k' = m$ (6.25) resultatet fra dette er at aktiviteten følger ligning 6.20, som forutsetter ideelle forhold.

Sammenligning av generelle termodynamiske uttrykk som inneholder aktivitet med uttrykk for ideelle forhold, som ligning 6.20, foreslår en introduksjon til en aktivitetskoeffesient definert slik.

$$\gamma = \frac{\alpha_B}{m} \quad (6.26)$$

, hvis damptrykk data er tilgjengelig kan, γ verdier bestemmes ved å kalkulere a fra hver verdi av m av komponentens damptrykk, og ligning 6.24.

Ved hjelp av aktivitetskoeffesienten kan det molal frie energi fra en komponent i en løsning skrives som.

$$\bar{G}_B = G_B^0 + RT \ln \gamma m \quad (6.27)$$

6.5.3.1 Henrys lov konstant for ioniske væsker³⁷

Denne metoden er generelt sett en måte å måle gassløselighet ved en konstant temperatur, og ved å øke trykket.

Ved å introdusere Henrys lov konstant for å regne ut disse verdiene for ioniske væsker, som kan skrives som.

³⁷ Anthony, J. L. (2004). Doctor of philosophy, university of Notre Dame.[online]. Fra adressen: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-01302004-103949/> [tilgang fra: 17 mars 2008].

$$H_B(p, T) \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{f_B^L}{x_B} \quad (6.28)$$

,der f_B^L er fugasitet av gassen løst i væskefasen. Henrys konstant er temperatur avhengig, men ikke så avhengig av trykk. Fugasitet av gass i væskefasen er den samme som fugasitet i gassfasen. Da kan man opprettholde Henrys lov, og da kan den skrives på denne formen.

$$p_B = H_B(T)X_B \quad (6.29)$$

Henrys lov er også direkte relatert til uendelig fortynningskoeffisient og damp trykket til gassen. Likevektsforhold for en binær blanding av gass og ionisk væske kan da skrives som.

$$\phi_B \gamma_B p = \gamma_B x_B f_B^0 \quad (6.30)$$

Ved å anta at gassfasen er ideell, blir $\phi_B = 1$, ioniske væsker er ikke flyktige, $\gamma_B = 1$, og $f_B^0 = p_B^{sat}$, hvor p_B^{sat} er damptrykket til ren gass ved temperatur, T, da kan ligning 6.30 skrives som.

$$p = \gamma_B x_B p_B^{sat} \quad (6.31)$$

Aktivitetskoeffesienten av gassen i væskefasen, γ_B kan derfor bestemmes ved å måle molfraksjonen av gass løst i den ioniske væsken som en funksjon av trykket til gassen over den ioniske væskeløsningen.

Ved antagelsene gjort i ligning 6.32 og ligning 6.28 kan Henrys lov konstant skrives som.

$$H_B(T) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_B p_B^{sat} \quad (6.32)$$

Eller som.

$$\gamma_B^\infty = \frac{H_B(T)}{p_B^{sat}} \quad (6.33)$$

, der γ_B^∞ er uendelig- fortynnings koeffisient av gassen i den ioniske væsken.

6.5.3.2 Entalpi og entropi i adsorpsjon³⁸

Entalpi og entropi av adsorpsjon kan finnes ved hjelp av se på temperatur effekter av gass løselighet. Entalpi forteller om hvor sterk adsorpsjonsvekselvirkningene mellom væske og gass, mens entropien forteler om hvilken orden væske/gass-systemet har. Disse egenskapene kan uttrykkes og bestemt ved følgende termodynamiske uttrykk.

$$\Delta h_B = \overline{\Delta h_B} - h_B^{ig} = RT \left(\frac{\partial \ln x_B}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln x_B} \right)_{p,T} \quad (6.34)$$

$$\Delta s_B = \overline{\Delta s_B} - s_B^{ig} = R \left(\frac{\partial \ln x_B}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln x_B} \right)_{p,T} \quad (6.35)$$

, hvor $\overline{\Delta s_B}$ og $\overline{\Delta h_B}$ er henholdsvis den partielle molare entropi og entalpi av den rene gassen i løsningen, s_B^{ig} og h_B^{ig} er henholdsvis entropi og entalpi av den rene gassen i ideell gassfase, a_B er aktivitetskoeffesienten av gassen i løsningen.

$$\alpha_B = \gamma_B x_B \quad (6.36)$$

$$\Delta h_B = R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln (1/T)} \right)_{x_B} \quad (6.37)$$

$$\Delta s_B = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_{x_B} \quad (6.38)$$

Dette gir Δh_B og Δs_B ved en spesifisert molfraksjon av gassen i væskefasen. I Henrys lov regime, det siste uttrykk i ligning 6.34 og 6.35, kan disse ligningene reduseres til van't Hoff form, som dette.

$$\Delta h_B = -R \left(\frac{\partial \ln x_B}{\partial \ln (1/T)} \right)_p = R \left(\frac{\partial \ln H_B}{\partial \ln (1/T)} \right)_p \quad (6.39)$$

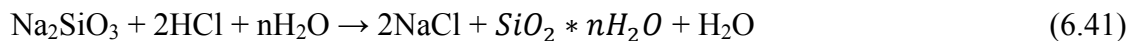
$$\Delta s_B = R \left(\frac{\partial \ln x_B}{\partial \ln T} \right)_p = -R \left(\frac{\partial \ln H_B}{\partial \ln T} \right)_p \quad (6.40)$$

Δh_B og Δs_B gjelder for en uendelig fortykning. Ligningene 6.39 og 6.40 vil gi samme verdi av Δs_B og Δh_B som ligningene 6.37 og 6.38, bare x_1 blir liten nok til en uendelig fortynnet område.

³⁸ Anthony, J. L. (2004). Doctor of philosophy, university of Notre Dame.[online]. Fra adressen: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-01302004-103949/> [tilgang fra: 17 mars 2008].

6.6 Silica gel³⁹

Silica er et seig nettverk av sfæriske partikler. Vanligvis er de fremstilt ved å blande sodium silicate løsning med en mineralsyre som foreksempel saltsyre. Reaksjonen produserer en konsentrert mengde partikler av SiO₂, kjent som silica hydrosol eller silica syre.

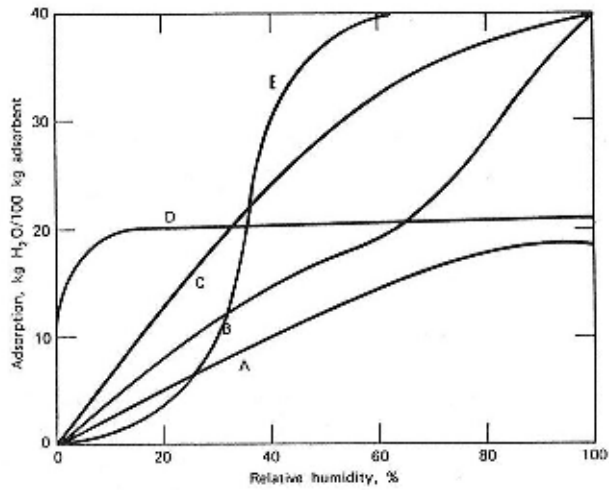


SiO₂ vil bli vasket, tørket og deretter aktivert. Det finnes forskjellige typer silica gel med egenskaper som overflateareal, porevolum og styrke kan lages ved å variere konsentrasjonen, temperaturen, pH verdien og aktiveringstemperaturen³⁶. Silica gel har stort overflateareal og unike overflatekvaliteter, som inneholder 4-6 % vann pr. vekt. Dette såkalte vannet er vesentlig et monomolekylært lag av en hydroksyl-gruppe bundet til silikon atomer på overflaten, som danner silanol, Si-O-H grupper. Infrarød stråling er brukt for forskning på vekselvirkningene av vann på silica³⁶. Ved lav dekningsgrad kan forskningen vise at vannmolekyler er bundet til silanol-gruppen, som vist under.



Ved høyere dekningsgrad, hydrogen binding med klynger av vann blir fremhevende, med en bindingsstyrke eller adsorpsjonsvarme tilnærmet lik væskedannelse energien til vann (10,8Kcal/mol). Varmekapasiteten av adsorpsjon av vanndamp på silica gel er på ca. 11kcal/mol³⁹. Regenerering av silica gel gjøres ved å varme silica gel opp til 150°C³⁹. Figuren under viser likevektsadsorpsjon³⁹ av vann på luft ved 25°C og 1 bar.

³⁹ Yang, R. T. (1997). Introductory remarks. **In:** Yang, R. T. ed. Gas separation by adsorption processes, vol. 1, s. 18-19. USA: University of Michigan.



Figur 6.6 Likevektsadsorpsjon³⁹ av vanndamp fra luft ved 1 bar, $T=25^{\circ}\text{C}$. (A): aluminium (granulat), (B): aluminium (sfærisk), (C): silica gel, (D): A zellulitt, (E): aktiv karbon.

Del 2

Eksperimentelt

Kapittel 7 Synteser

7.1 Synteser

Målsettingen for disse syntesene er å fremstille en rekke ioniske væsker, og dette ble utført på laboratoriet ved Høgskolen i Telemark. Anioner og kationer vil bli variert under syntesene av ioniske væsker. Totalt 6 synteser ble utført, pluss en referanse som er kjøpt hos Sigma-Aldrich, og har en renhet på over 98 %. Og i tillegg til dette er porevolum testet av silica gel med metanol og vann. Etter syntesen vil en NMR-analyse bli gjort for identifisering av produktet som er fremstilt. Disse blir fremstilt for å kunne adsorbere CO₂ på de lagde adsorbentene, som består av den fremstilte ioniske væsken og silica gel.

7.2 Test av porevolum i silica gel med vann og metanol

7.2.1 Vann

- Veide ut 1,0013 g silica gel type EP10X, og dette ble tilført en kolbe.
- Tilsatte vann dråpevis fra en pipette.
- Når silica gel begynte å klumpe seg, ble blandingen ristet til klumpene forsvant.
- Rundt oppgitt metningspunkt, ble en og en dråpe til metningspunkt ble nådd.

Porevolumet av silica gel med vann er 1,75 ml/g.

7.2.2 Metanol

- Veide ut 1,0044 g silica gel type EP10X, og dette ble tilført en kolbe.
- Tilsatt metanol dråpevis fra en pipette.
- Når silica gel begynte å klumpe seg, ble blandingen ristet til klumpene forsvant.
- Tilsetter dråpevis metanol til silica gel er mettet med metanol.

Porevolumet av silica gel med metanol er 2,20 ml/g.

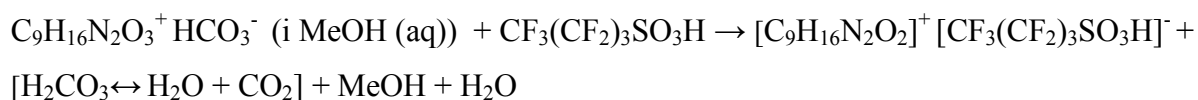
7.3 Syntese 1

1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.

7.3.1 Målsetting

1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat skal reagere med nonafluorbutan-1-sulfonylsyre ved ionebytter-reaksjon for å danne den ioniske væsken 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.

7.3.2 Reaksjonsligning



7.3.3 Masseberegning

1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$M_w = 200,23 \text{ g/mol}$$

Nonafluorbutan-1-sulfonyl syre.

$$M_w = 300,10 \text{ g/mol}$$

$$\rho = 1,811 \text{ g/ml (ved } 25^\circ\text{C)}$$

$$K_p = 112\text{-}114^\circ\text{C}$$

Veier ut 2,4990 g 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat i 50 wt % metanol løsning.

Antall gram 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$m = \frac{2,4990 \text{ g}}{2} = 1,2495 \text{ g} \quad (7.1)$$

Antall mol 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$\eta = \frac{m}{Mw} = \frac{1,2495 \text{ g}}{200,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} \quad (7.2)$$

(= antall mol Nonafluorbutan-1-sulfonyl syre)

Mengde nødvendig for nonafluorbutan-1-sulfonylsyre ved 1:1 reaksjon med 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$m = \eta Mw = 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} * 300,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,87 \text{ g.} \quad (7.3)$$

Volum nonafluorbutan-1-sulfonyl syre.

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1,87 \text{ g}}{1,811 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 1,033 \text{ ml} \quad (7.4)$$

7.3.4 Apparaturliste

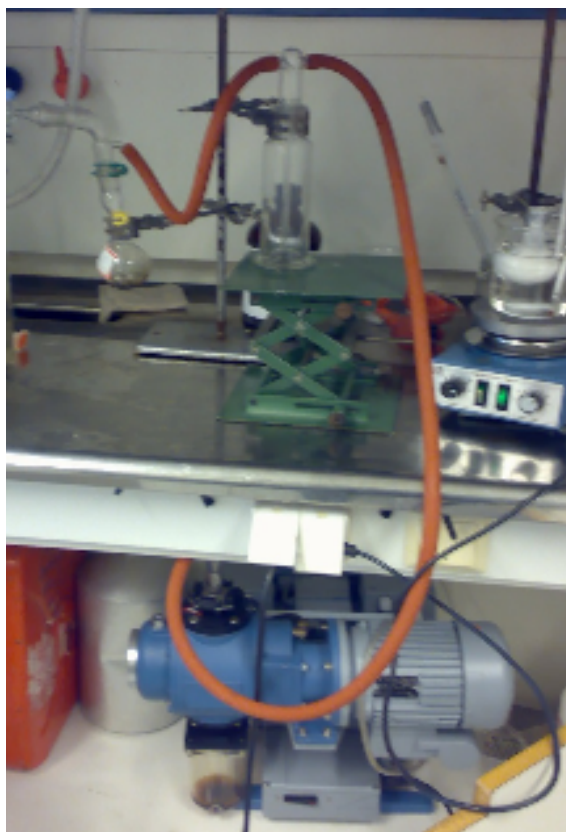
- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- Varmebad
- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller
- Rotavapor (Heiger R-3000)
- Vakuumpumpe
- Vannfelleflaske

7.3.5 Kjemikalier

- Nonafluorbutan-1-sulfonfyl syre (væske)
- 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat i metanol løsning (50:50) (væske)

7.3.6 Eksperimentelt

- Tørr rundkolbe ble veid til 51,0257 g.
- Veide ut 2,4990 g 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat (væske) og tilførte dette en rundkolbe.
- Tilsatte 1,03 ml nonafluorbutan-1-sulfonfyl syre (væske) dråpevis under omrøring til 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.
- Løsningen sto under omrøring i 2 timer, for så å varme opp løsningen til mellom 60°C og 70°C i en time.
- Løsningen sto på røring ved romtemperatur i 24 timer.
- Koblet løsningen til en roterende inndamper under vann vakuum (se figur 7.1) i en time for å avdampe karbonsyre, metanol og vann fra løsningen.
- Koblet rundkolben med den ioniske væsken til et system som inneholder vakkumpumpe, vannfelleflaske, magnetrører m/ magnet og en sikkerhetsventil (se figur 7.2) i to timer for å dra ut fuktigheten fra løsningen.
- Rundkolben ble veid nøyaktig med produktet til 53,5160 g.



Figur 7.1 Vannfellingsystem brukt i rapport.



Figur 7.2 Rotavopor brukt i rapport.

7.3.7 Kommentarer fra gjennomføring

Produktet ble en blank og viskøs væske. Den ioniske væsken er på væskeform ved romtemperatur.

7.3.8 Utbytte og analyse fra produktet

7.3.8.1 Utbytte

Rundkolbe med produkt 53,5160 g.

Rundkolbe uten produkt 51,0257 g.

Utbytte = 2,4903 g 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.

Beregning av % utbytte av 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.

Masse [Bmim].

$$m_{Bmim} = M_w * \eta_{Bmim} = 139,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,8687 \text{ g} \quad (7.5)$$

Masse nonafluorbutan sulfonat (anion).

$$m_{anion} = \rho_{anion} * V_{anion} = 1,811 \frac{\text{g}}{\text{ml}} * 1,03 \text{ ml} = 1,8653 \text{ g} \quad (7.6)$$

Masse ionisk væske blir da.

$$m_{iv \text{ tot}} = m_{\text{teoretisk verdi}} = m_{Bmim} + m_{anion} = 0,8687 \text{ g} + 1,8653 \text{ g} = 2,7340 \text{ g} \quad (7.7)$$

% utbytte av 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.

$$\% \text{ utbytte} = \frac{m_{iv}}{m_{\text{teoretisk verdi}}} = \frac{2,4903 \text{ g}}{2,7340 \text{ g}} * 100 \% = 91,09 \% \quad (7.8)$$

7.3.8.2 Analyse

Analyse ved NMR spektroskopi.

Tabellen under viser hvilke områder de forskjellige protonene i NMR analysen av 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat med metanol- d_3 som løsningsmiddel (se vedlegg A).

| Imidazolium ring | | | Metyl | Butyl | | | |
|------------------|--------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H(2) | H(4) | H(5) | CH ₃ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₃ |
| 8,8971 | 7,7007 | 4,8160 | 3,8700 | 1,8629 | 1,3848 | 1,3848 | 0,9773 |

Tabell 7.1 Adsorpsjonssignaler i NMR-analyse.

Imidazolium ring

I følge Bonhote⁴⁰ og medarbeidere er imidazoliumring avhengig av konsentrasjon og type anion, som er sterkere for H(2) protonet enn H(4) og H(5) protonene. Dette kan skyldes at hydrogenbinding påvirker de kjemiske shift. Bonhote et. al. bruker aceton- d_6 som løsningsmiddel, mens i denne oppgaven er metanol- d_3 brukt som løsningsmiddel, og effekten av dette er bare at man kan få en forskyvning av de kjemiske shift. Hydrogenbinding får protonets kjemiske shift til å gå til et lavere felt. så ifølge NMR-analysen er H-protonene i imidazolium ringen lokalisert som vist i figur 7.1 og i vedlegg A.

Metylsidegruppe

I følge Bonhote⁴⁰ et al. og Morrison og Boyd⁴¹ vil metylgruppen være lokalisert som i figur 7.1, og vedlegg A. Hvis man ser nærmere på metylgruppen blir signalet et enkelsignal for den gruppen ser ingen naboprotoner. Arealet under kurven viser at det inngår 3 protoner i denne gruppen, som stemmer med metylgruppen (CH₃).

Butylsidegruppen

De tre CH₂ gruppene viser splitting av signaler. N-CH₂ ser 2 nabo protoner og blir splittet til ett trippelsignal. De to CH₂ gruppene som ligger mellom CH₃ gruppen og N-CH₂ blir splittet

⁴⁰ Bonhote, P. et al. (1996). Hydrophobic, high conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* 1996, 35.

⁴¹ Morrison, R. T. & Boyd, R. N. (1987). Spectroscopy and structure. **In:** Sharrock, C. ed. *Organic chemistry*, 5 utgave, s. 569-632. USA: New York university.

i ett multisignal pga de ser begge 4 naboprotoner. CH₃ som inngår i butyl-sidegruppen er splittet til ett trippel signal for den ser 2 protoner. Videre kan det se ut at det er en 1:2:1 kopling⁴¹.

Signalet som er lokalisert på ca. 3.3 ppm på NMR-analysen er en forurensning som er gjennomgående for alle NMR-analyser av syntesene i denne rapporten. Dette kan være vannforurensning pga løsemiddelet brukt i analysen eller en vannforurensning i den ioniske væsken.

Antall protoner er gitt ved arealet under kurven. I denne analysen er det totalt 15 protoner, som er i samsvar med H-protoner i for denne ioniske væsken.

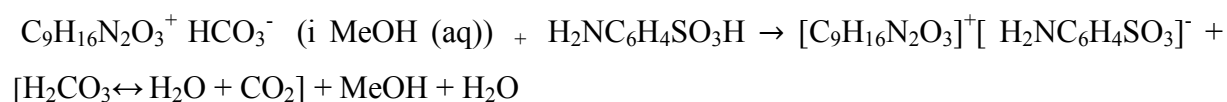
7.4 Syntese 2

1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat.

7.4.1 Målsetting

1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat skal reagere med Anelin-2-sulfonylsyre ved anionbytter-reaksjon for å danne den ioniske væsken 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat.

7.4.2 Reaksjonsligning



7.4.3 Masseberegninger

1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$M_w = 200,23 \text{ g/mol}$$

Anelin-2-sulfonylsyre.

$$M_w = 173,19 \text{ g/mol}$$

Veier ut 2,4975 g 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat i 50 wt % metanol.

Antall gram 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$m = \frac{2,4975 \text{ g}}{2} = 1,2488 \text{ g} \quad (7.9)$$

Antall mol 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{1,2488 \text{ g}}{200,23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} \quad (7.10)$$

Mengde nødvendig for anelin-2-sulfonylsyre ved 1:1 reaksjon med 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$m = \eta M_w = 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} * 173,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,08 \text{ g}. \quad (7.11)$$

7.4.4 Apparaturliste

- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- varmebad
- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller
- Rotavapor (Heiger R-3000)
- Vakuumpumpe
- Vannfelleflaske

7.4.5 Kjemikalier

- Anelin-2-sulfonylsyre (faststoff)
- 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat i metanol løsning (50:50) (væske)

7.4.6 Eksperimentelt

- Tørr rundkolbe ble veid til 58,7220 g.
- Veide ut 1,0807 g anelin-2-sulfonylsyre (faststoff), dette ble tilført en kolbe, og løst i vann.
- Tilsatte deretter 2,4975 g 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat (væske) dråpevis til anelin-2-sulfonylsyre under omrøring.
- Løsningen sto under omrøring i 2 timer, for så å varme opp løsningen til mellom 60°C og 70°C i en time.
- Løsningen sto under omrøring ved romtemperatur i 24 timer.
- Koblet løsningen til en roterende inndamper under vann vakuum (se figur7.1) i en time for å avdampe karbonsyre, metanol og vann fra løsningen.
- Koblet rundkolben med den ioniske væsken til et system som inneholder vakkumpumpe, vannfelleflaske, magnetrører m/ magnet og en sikkerhetsventil (se figur7.2) i to timer for å dra ut fuktigheten fra løsningen.
- Rundkolbe med produktet ble veid til 60,4811 g.

7.4.7 Kommentarer fra gjennomføring

Anelin-2-sulfonylsyre er dårlig løselig i vann, men løser seg ved tilstrekkelig tilsatt destillert vann. Produktet ble en viskøs mørk brun væske. Den ioniske væsken er på væskeform ved romtemperatur.

7.4.8 Utbytte og analyse fra produktet

7.4.8.1 Utbytte

Rundkolbe med produkt 60,4811 g.

Rundkolbe uten produkt 58,7220 g.

$utbytte = 1,7591 \text{ g}$ 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat.

Beregning av % utbytte av 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat.

Masse [Bmim].

$$m_{Bmim} = M_w * \eta_{Bmim} = 139,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,8687 \text{ g} \quad (7.12)$$

Masse anelin-2-sulfonat, (anion).

$$m_{anion} = M_w * \eta_{anion} = 172,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 6,24 * 10^{-3} \text{ mol} = 1,0745 \text{ g} \quad (7.13)$$

Masse ioniske væske blir da.

$$m_{iv \text{ tot}} = m_{\text{teoretisk verdi}} = m_{Bmim} + m_{anion} = 0,8687 \text{ g} + 1,0745 \text{ g} = 1,9432 \text{ g} \quad (7.14)$$

% utbytte av 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat.

$$\% \text{ utbytte} = \frac{m_{iv}}{m_{\text{teoretisk verdi}}} = \frac{1,7591 \text{ g}}{1,9432 \text{ g}} * 100 \% = 90,53 \% \quad (7.15)$$

7.4.8.2 Analyse

Analyse ved NMR spektroskopi.

| Imidazolium ring | | | Anelin-2-sulfonat anion | | | | Metyl | Butyl | | | |
|------------------|---------|---------|-------------------------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H(2) | H(4) | H(5) | H(3) | H(4) | H(5) | H(6) | CH ₃ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₃ |
| 8,85842 | 7,60320 | 4,82739 | 7,48090 | 7,11900 | 6,74285 | 6,59281 | 3,85413 | 4,11156 | 1,80144 | 1,33556 | 0,94659 |

Tabell 7.2 Adsorpsjonssignaler i NMR-analyse.

Kommentar.

H-protonene i imidazolium ringen og sidegruppene er plassert ca. på samme sted som i NMR-analysen, og splitting av signaler er på samme måte som syntese 1.

Anionet her er en aromat og NMR-analysen viser tydelig at det inngår en aromat i analysen (aromater 6-8,5 ppm)³⁵. H(4) og H(5)-protoner som inngår i aromatringsen ser begge to nabo protoner, og vil dermed bli splittet slik at signalet blir et trippel-signal. H(3) og H(6)-protoner blir et dobbelsignal, for den ser bare ett nabo proton.

Vedlegg B viser resonansverdier for det rene stoffet anelin-2-sulfonylsyre, og sammenlignet med den er signalene lokalisert ca. på sammen sted. Det kan ha vært en kjemisk shift med hensyn på forskjellig løsemiddel (vann for det rene stoffet og metanol-d₃ brukt i denne rapporten).

Det er også her en forurensning på ca. 3,3 ppm som syntese 1 (se syntese 1).

Arealet under kurven viser totalt 19 protoner, som er i henhold til den ioniske væsken fremstilt i denne syntesen.

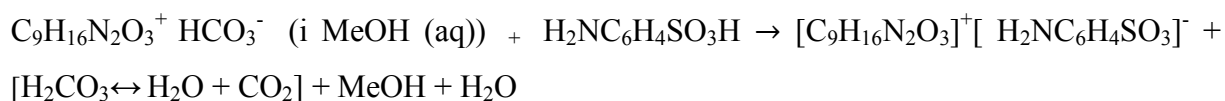
7.5 Syntese 3

1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat.

7.5.1 Målsetting

1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat skal reagere med anelin-4-sulfonylsyre ved ionebytter-reaksjon for å danne den ioniske væsken 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat.

7.5.2 Reaksjonsligning



7.5.3 Masseberegninger

1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$M_w = 200,23 \text{ g/mol}$$

Anelin-4-sulfonylsyre.

$$M_w = 173,19 \text{ g/mol}$$

Veier ut 2,4960 g 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat i 50 wt % metanol.

Antall gram 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$m = \frac{2,4960 \text{ g}}{2} = 1,2480 \text{ g} \quad (7.16)$$

Antall mol 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{1,2480 \text{ g}}{200,23 \text{ g/mol}} = 6,23 \text{ mmol} \quad (7.17)$$

Mengde nødvendig for anelin-4-sulfonylsyre ved 1:1 reaksjon med 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat.

$$m = \eta M_w = 6,23 \text{ mmol} * 173,19 \text{ g/mol} = 1,079 \text{ g}. \quad (7.18)$$

7.5.4 Apparurliste

- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- varmebad

- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller
- Rotavapor (Heiger R-3000)
- Vakuumpumpe
- Vannfelleflaske

7.5.5 Kjemikalier

- Anelin-4-sulfonylsyre (faststoff)
- 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat i metanolløsning (50:50) (væske)

7.5.6 Eksperimentelt

- Tørr rundkolbe ble veid til 33,2604 g.
- Veide ut 1,0766 g anelin-4-sulfonylsyre (faststoff), dette ble tilført en kolbe og løst i vann.
- Tilsatte 2,4960 g anelin-4-sulfonylsyre dråpevis til 1-butyl-3-metylimidazolium hydrogen karbonat (væske) under omrøring.
- Løsningen sto under omrøring i 2 timer, for så å varme opp løsningen til mellom 60°C og 70°C i en time.
- Løsningen sto under omrøring ved romtemperatur i 24 timer.
- Koblet løsningen til en roterende inndamper under vann vakuum (se figur7.1) i en time for å avdampe karbonsyre, metanol og vann fra løsningen.
- Koblet rundkolben med den ioniske væsken til et system som inneholder vakkumpumpe, vannfelleflaske, magnetrører m/ magnet og en sikkerhetsventil (se figur 7.2) i to timer for å dra ut fuktigheten fra løsningen.
- Rundbunn kolbe med produktet ble veid til 35,1478 g.

7.5.7 Kommentarer fra gjennomføring

Anelin-4-sulfonylsyre er dårlig løselig i vann, men løses ved tilstrekkelig tilsatt destillert vann. Produktet ble en blank væske. Den ioniske væsken er på væskeform ved romtemperatur.

7.5.8 Utbytte og analyse fra produktet

7.5.8.1 Utbytte

Rundkolbe uten produkt 33,2604 g.

Rundkolbe med produkt 35,1478 g.

utbytte = 1,8874 g 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat.

Beregning av % utbytte av 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat

Masse [Bmim].

$$m_{Bmim} = M_w * \eta_{Bmim} = 139,22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 6,23 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,8673 \text{ g} \quad (7.19)$$

Masse anelin-4-sulfonat, (anion).

$$m_{anion} = M_w * \eta_{anion} = 172,19 \text{ g/mol} * 6,23 * 10^{-3} \text{ mol} = 1,0727 \text{ g} \quad (7.20)$$

Masse ioniske væske blir da.

$$m_{iv \text{ tot}} = m_{\text{teoretisk verdi}} = m_{Bmim} + m_{anion} = 0,8673 \text{ g} + 1,0727 \text{ g} = 1,9400 \text{ g} \quad (7.21)$$

% utbytte av 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat.

$$\% \text{ utbytte} = \frac{m_{iv}}{m_{\text{teoretisk verdi}}} = \frac{1,8874 \text{ g}}{1,9400 \text{ g}} * 100 \% = 97,29 \% \quad (7.22)$$

7.5.8.2 Analyse

Analyse ved NMR-spektroskopi.

| Imidazolium ring | | | Anelin-4-sulfonat anion | | | | Metyl | Butyl | | | |
|------------------|---------|---------|-------------------------|--------|---------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H(2) | H(4) | H(5) | H(3) | H(4) | H(5) | H(6) | CH ₃ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₃ |
| 8,86815 | 7,56858 | 4,82739 | 7,59792 | 7,1221 | 6,71856 | 6,59281 | 3,86926 | 4,15138 | 1,80144 | 1,34981 | 0,95753 |

Tabell 7.3 Adsorpsjonssignaler i NMR-analyse.

Kommentar til NMR-analysen.

H-protonene i imidazolium ringen og sidegruppene er plassert ca. på samme sted som i NMR-analysen for syntese 1 og syntese 2. Anionet her er også en aromat og NMR-analysen viser omtrent de samme resultatene som forrige syntese (syntese 2). Forskjellen på anionet her er at dette er et symmetrisk anion i forskjell til det i syntese 2. tydelig at det inngår en aromat i analysen (aromater 6-8,5 ppm)³⁵. H(4) og H(5)-protonet som inngår i aromatringsen ser alle to nabo protoner, og vil dermed bli splittet slik at signalet blir et trippel-signal. H(2) og H(6)-protonet gir et dobbelt, for den ser bare ett nabo proton.

Sammenligningen mellom anelin-4-sulfonat i NMR-analysen og resonansverdien på det rene stoffet anelin-4-sulfonat, vedlegg B, viser at verdiene er ca. like, noe kjemisk shift kan være grunnet forskjellig løsemiddel. Antall protoner som inngår er det samme antall som areal under kurven. Forurensning signal på 3,3 ppm (se syntese 1).

Arealet under kurven viser totalt 19 protoner, som er i henhold til den ioniske væsken fremstilt i denne syntesen.

7.6 Syntese 4

1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide.

7.6.1 Målsetting

1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluorborat skal reagere med Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt ved ionebytter-reaksjon for å danne den ioniske væsken 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide.

7.6.2 Reaksjonsligning



7.6.3 Masseberegning

1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluorborat.

$$M_w = 270,12 \text{ g/mol}$$

Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt.

$$M_w = 287,09 \text{ g/mol}$$

Antall gram 1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluorborat veies ut til 0,4470g.

Antall mol 1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluorborat.

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{0,4470\text{g}}{270,12\text{g/mol}} = 1,65\text{mmol} \quad (7.23)$$

Mengde nødvendig for Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt ved 1:1 reaksjon med,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluorborat.

$$m = nM_w = 1,65 \text{ mmol} * 287,09 \text{ g/mol} = 0,474\text{g} \quad (7.24)$$

7.6.4 Apparaturliste

- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- varmebad
- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller
- Rotavapor (Heiger R-3000)
- Vakuumpumpe
- Vannfelleflaske

7.6.5 Kjemikalier

- 1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluor borat (faststoff)
- Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt (faststoff)
- Metanol (væske)

7.6.6 Eksperimentelt

- Tørr rundkolbe ble veid til 33,1579 g.
- Veide ut 0,4470g 1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluor borat (faststoff), dette ble tilført en kolbe og løst i vann.

- Veide så ut 0,4911g Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt, dette ble tilført en kolbe og løst i metanol.
- Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium saltet ble tilsatt dråpevis til 1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluor borat under omrøring.
- Løsningen sto under omrøring i 2 timer, for så å varme opp løsningen til mellom 60°C og 70°C i en time.
- Løsningen sto under omrøring ved romtemperatur til i 24 timer.
- Koblet løsningen til en roterende inndamper under vann vakuum (se figur 7.1) i en time for å avdampe litium tetrafluorborat, metanol og vann fra løsningen.
- Koblet rundkolben med den ioniske væsken til et system som inneholder vakkumpumpe, vannfelleflaske, magnetrører m/ magnet og en sikkerhetsventil (se figur 7.2) i to timer for å dra ut fuktigheten fra løsningen.
- Rundkolbe med produktet ble veid til 33,8769 g.

7.6.7 Kommentarer fra gjennomføring

Væsken er blank med et lite skjær av gul/brun (oransje). Denne ioniske væsken er ikke på væskeform ved romtemperatur. Ved å varme opp den ioniske væsken til ca. 70°C smeltet den og ble på væskeform. Da kan man si at 1,3-di-tert-butylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide har et smeltepunkt under 70°C.

7.6.8 Utbytte og analyse fra produktet

7.6.8.1 Utbytte

Rundkolbe uten produkt 33,1579 g.

Rundkolbe med produkt 33,8769 g.

$utbytte = 0,7190 \text{ g}$ 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide.

Beregning av % utbytte av 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide.

Masse 1,3-di-tert-butylimidazolium (kation).

$$m_{kation} = M_w * \eta_{kation} = 181,30 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1,65 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,2991 \text{ g} \quad (7.25)$$

Masse [Tf₂N].

$$m_{Tf_2N} = M_w * \eta_{Tf_2N} = 280,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1,65 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,4622 \text{ g} \quad (7.26)$$

Masse ioniske væske blir da.

$$m_{iv\ tot} = m_{teoretisk\ verdi} = m_{kation} + m_{Tf_2N} = 0,2991 \text{ g} + 0,3564 \text{ g} = 0,6555 \text{ g} \quad (7.27)$$

% utbytte av 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide.

$$\% \text{ utbytte} = \frac{m_{iv}}{m_{teoretisk\ verdi}} = \frac{0,7191 \text{ g}}{0,6555 \text{ g}} * 100 \% = 109,70 \% \quad (7.28)$$

Her er utbytte høyere enn 100 %, som kan tyde på forurensninger. En mulig forurensning kan være tetrafluorborat.

7.6.8.2 Analyse

Analyse ved NMR-spektroskopi.

| Imidazolium ring | | | Sidegruppe |
|------------------|---------|---------|------------|
| H(2) | H(4) | H(5) | Di-butyl |
| 7,94748 | 4,80610 | 4,80610 | 1,41403 |

Tabell 7.4 Adsorpsjonssignaler i NMR-analyse.

Kommentar til NMR-analysen.

H-protonene i imidazolium ringen er shiftet til et lavere felt i denne syntesen i forhold til de tre første syntesene, dette kan være pga symmetrien i kationet, som inngår i denne syntesen. Di-butyl gruppen viser ett signal som er i samsvar med litteraturen³⁵, for det viser ett signal for en symmetrisk ring. Siden dette er ett symmetrisk kation vil H(4) og H(5)- protonene gi samme signal, som vist i figuren over. Dette er også grunnet symmetrien i kationet.

Ved et signal på 3,99739 ppm vise det ett signal som indikerer 4 protoner. Dette er en forurensning, og kan være fluorisering fra BF₄ anionet i syntesen, men dette er usikkert.

Forurensning ved signal 3,3 ppm (se syntese 1).

Analyse basert på masseberegninger.

Som nevnt over er det over 100 % utbytte i denne syntesen. Hvis man tar utgangspunkt i at dette kan være tertafluorborat, kan man finne teoretisk masse av BF_4 .

$$m_{\text{BF}_4} = M_w * \eta_{\text{BF}_4} = 86,80 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1,65 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,1432 \text{ g} \quad (7.29)$$

Masseoverskudd av produkt i syntesen.

$$m_{\text{overskudd}} = m_{\text{teoretisk verdi}} - m_{\text{eksperimentell verdi}} = 0,7191 \text{ g} - 0,6555 \text{ g} = 0,0636 \text{ g} \quad (7.30)$$

En mulig forklaring på dette er at noe av tetrafluorborat er fjernet fra produktet ved avdampning.

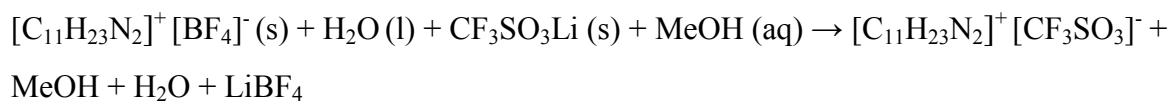
7.7 Syntese 5

1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat.

7.7.1 Målsetting

1,3-di-tert-butylimidazolium tetrafluorborat skal reagere med Bis Litium trifluormetan sulfonat ved ionebytter-reaksjon for å danne den ioniske væsken 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat.

7.7.2 Reaksjonsligning



7.7.3 Masseberegning

1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat.

$$M_w = 270,12 \text{ g/mol}$$

Litium trifluormetan sulfonat.

$$M_w = 156,01 \text{ g/mol}$$

Antall gram 1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat veies ut til 0,4521 g.

Antall mol 1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat.

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{0,4521 \text{ g}}{270,12 \text{ g/mol}} = 1,67 \text{ mmol} \quad (7.31)$$

Mengde nødvendig for litium trifluormetan sulfonat ved 1:1 reaksjon med 1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat.

$$m = \eta M_w = 1,67 \text{ mmol} * 156,01 \text{ g/mol} = 0,261 \text{ g} \quad (7.32)$$

7.7.4 Apparaturliste

- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- varmebad
- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller
- Rotavapor (Heiger R-3000)
- Vakuumpumpe

- Vannfelleflaske

7.7.5 Kjemikalier

- 1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat (faststoff)
- litium trifluormetan sulfonat (faststoff)
- Metanol (væske)

7.7.6 Eksperimentelt

- Tørr rundkolbe ble veid til 30,1453 g.
- Veide ut 0,4521g 1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat (faststoff), dette ble tilført en kolbe og løst i vann.
- Veide så ut 0,2629 g litium trifluormetan sulfonat (faststoff), dette ble tilført en kolbe og løst i metanol.
- Litium trifluormetan sulfonat ble tilført dråpevis til 1,3-di-tert-butyylimidazolium tetrafluorborat under omrøring.
- Løsningen sto under omrøring i 2 timer, for så å varme opp løsningen til mellom 60°C og 70°C i en time.
- Løsningen sto under omrøring ved romtemperatur i 24 timer.
- Koblet løsningen til en roterende inndamper under vann vakuum (se figur7.1) i en time for å avdampe litium tetrafluorborat, metanol og vann fra løsningen.
- Koblet rundkolben med den ioniske væsken til et system som inneholder vakkumpumpe, vannfelleflaske, magnetrører m/ magnet og en sikkerhetsventil (se figur7.2) i to timer for å dra ut fuktigheten fra løsningen.
- Rundkolbe med produktet ble veid til 30,7465 g.

7.7.7 Kommentarer fra gjennomføring

Den ioniske væsken er krystallisert, og er blank med et skjær av gul/brun. Den ioniske væsken er ikke på væskeform ved romtemperatur. Ved å varme opp den ioniske væsken til ca. 70°C smeltet den og ble på væskeform. Da kan man si at 1,3-di-tert-butyylimidazolium trifluormetan sulfonat har et smeltepunkt under 70°C.

7.7.8 Utbytte og analyse fra produktet

7.7.8.1 Utbytte

Rundkolbe uten produkt 30,1453 g.

Rundkolbe med produkt 30,7465 g.

$utbytte = 0,6012 \text{ g}$ 1,3-di-tert-butyylimidazolium trifluormetan sulfonat.

Beregning av % utbytte av 1,3-di-tert-butyylimidazolium trifluormetan sulfonat

Masse 1,3-di-tert-butyylimidazolium (kation).

$$m_{\text{kation}} = M_w * \eta_{\text{kation}} = 181,30 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1,67 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,3028 \text{ g} \quad (7.33)$$

Masse trifluormetan sulfonat (anion).

$$m_{\text{anion}} = M_w * \eta_{\text{anion}} = 149,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1,67 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,2489 \text{ g} \quad (7.34)$$

Masse ioniske væske blir da.

$$m_{\text{iv tot}} = m_{\text{teoretisk verdi}} = m_{\text{kation}} + m_{\text{anion}} = 0,3028 \text{ g} + 0,2489 = 0,5517 \text{ g} \quad (7.35)$$

% utbytte av 1,3-di-tert-butyylimidazolium trifluormetan sulfonat.

$$\% \text{ utbytte} = \frac{m_{\text{iv}}}{m_{\text{teoretisk verdi}}} = \frac{0,6012 \text{ g}}{0,5517 \text{ g}} * 100 \% = 108,97 \% \quad (7.36)$$

Her er utbytte høyere enn 100 %, som kan tyde på forurensninger. En mulig forurensning kan være tetrafluorborat.

7.7.8.2 Analyse

Analyse ved NMR-spektroskopi.

| Imidazolium ring | | | Sidegruppe |
|------------------|---------|---------|------------|
| H(2) | H(4) | H(5) | di-butyl |
| 7,99963 | 4,82297 | 4,82297 | 1,42141 |

Tabell 7.5 Adsorpsjonssignaler i NMR-analyse.

Kommentar til NMR-analysen.

H-protonene i imidazolium ringen og sidegruppen har ca. det samme signalet som syntese 4 (se syntese 4).

En forurensning ved et signal på 3,99113 ppm, som er ca. det samme signal som i syntese 4 (se syntese 4).

Forurensning ved signal 3,3 ppm (se syntese 1).

Analyse basert på masseberegninger.

Som nevnt over er det over 100 % utbytte i denne syntesen. Hvis man tar utgangspunkt i at dette kan være tertafluorborat, kan man finne teoretisk masse av BF_4 .

$$m_{\text{BF}_4} = M_w * \eta_{\text{BF}_4} = 86,80 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1,67 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,1450 \text{ g} \quad (7.37)$$

Masseoverskudd av produkt i syntesen.

$$m_{\text{overskudd}} = m_{\text{teoretisk verdi}} - m_{\text{eksperimentell verdi}} = 0,6012 \text{ g} - 0,5517 \text{ g} = 0,0495 \text{ g} \quad (7.38)$$

En mulig forklaring på dette er at noe av tetrafluorborat er fjernet fra produktet ved avdampning.

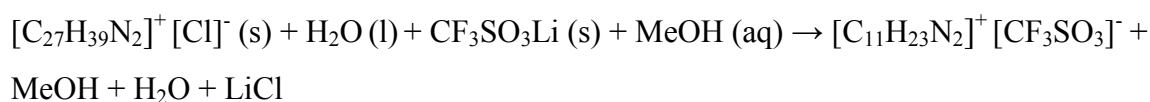
7.8 Syntese 6

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat.

7.8.1 Målsetting

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid skal reagere med Litium trifluormetan sulfonat ved ionebytter-reaksjon for å danne den ioniske væsken 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat.

7.8.2 Reaksjonsligning



7.8.3 Masseberegning

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid.

$$M_w = 427,06 \text{ g/mol}$$

Litium trifluormetan sulfonat.

$$M_w = 156,01 \text{ g/mol}$$

Antall gram 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid veies ut til 1,050g.

Antall mol 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid.

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{1,050 \text{ g}}{427,06 \text{ g/mol}} = 2,46 \text{ mmol} \quad (7.39)$$

Mengde nødvendig for litium trifluormetan sulfonat ved 1:1 reaksjon med 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid.

$$m = \eta M_w = 2,46 \text{ mmol} * 156,01 \text{ g/mol} = 0,384 \text{ g} \quad (7.40)$$

7.8.4 Apparaturliste

- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- varmebad
- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller
- Rotavapor (Heiger R-3000)
- Vakuumpumpe
- Vannfelleflaske

7.8.5 Kjemikalier

- litium trifluormetan sulfonat (faststoff)
- 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid (faststoff)
- Metanol (væske)

7.8.6 Eksperimentelt

- Tørr rundkolbe ble veid til 31,7512 g.
- Veide ut 1,0050 g 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium (faststoff), dette ble tilført en kolbe og løst i vann.
- Veide så ut 0,3812g litium trifluormetan sulfonat (faststoff), dette ble tilført en kolbe og løst i metanol.
- Litium trifluormetan sulfonat ble tilsatt dråpevis til 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium under omrøring.

- Løsningen sto under omrøring i 2 timer, for så å varme opp løsningen til mellom 60°C og 70°C i en time.
- Løsningen sto under omrøring ved romtemperatur i 24 timer.
- Koblet løsningen til en roterende inndamper under vann vakuum (se figur 7.1) i en time for å avdampe litiumklorid, metanol og vann fra løsningen.
- Koblet rundkolben med den ioniske væsken til et system som inneholder vakkumpumpe, vannfelleflaske, magnetrører m/ magnet og en sikkerhetsventil (se figur 7.2) i to timer for å dra ut fuktigheten fra løsningen.
- Rundkolbe med produktet ble veid til 32,9854 g.

7.8.7 Kommentarer fra gjennomføring

Den ioniske væsken er blitt krystallisert og har en blank med et skjær av gul/brun farge. Den ioniske væsken er ikke på væskeform ved romtemperatur. Ved å varme opp den ioniske væsken til ca. 70°C smeltet den og ble på væskeform. Da kan man si at 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat har et smeltepunkt under 70°C.

7.8.8 Utbytte og analyse av produktet

7.8.8.1 Utbytte

Rundkolbe uten produkt 31,7512 g

Rundkolbe med produkt 32,9854 g

$utbytte = 1,2342 \text{ g}$ 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat.

Beregning av % utbytte av 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat.

Masse 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium (kation).

$$m_{\text{kation}} = Mw * \eta_{\text{kation}} = 391,60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 2,46 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,9633 \text{ g} \quad (7.41)$$

Masse trifluormetan sulfonat (anion).

$$m_{anion} = M_w * \eta_{anion} = 149,07 \frac{g}{mol} * 2,46 * 10^{-3} \text{ mol} = 0,3667 \text{ g} \quad (7.42)$$

Masse ioniske væske blir da.

$$m_{iv \text{ tot}} = m_{teoretisk \text{ verdi}} = m_{kation} + m_{anion} = 0,9633 \text{ g} + 0,3667 \text{ g} = 1,3300 \text{ g} \quad (7.43)$$

% utbytte av 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat

$$\% \text{ utbytte} = \frac{m_{iv}}{m_{teoretisk \text{ verdi}}} = \frac{1,2342 \text{ g}}{1,3300 \text{ g}} * 100 \% = 92,80 \% \quad (7.44)$$

7.8.8.2 Analyse

Analyse ved NMR-spektroskopi.

| Limidazolium ring | | | Sidegruppe | | | | |
|-------------------|---------|---------|-----------------|-----------------|---------|-------------------------------|------------------------|
| H(2) | H(4) | H(5) | di-isopropyl | | | di-fenyl | |
| | | | CH ₃ | CH ₃ | Septet | H(4) (Para) | H(3) H(5) (meta) |
| 4,84047 | 4,56664 | 4,56664 | 1,42822 | 1,29625 | 3,11946 | 7,51523 7,42041 7,39341 | 7,42041 7,39576 |

Tabell 7.6 Adsorpsjonssignaler i NMR-analyse.

Kommentar til NMR-analysen.

H(2)-protonet i imidazolium ringen er shiftet til et høyere felt, i forhold til de andre H(2)-protoner i syntesene i denne rapporten. Grunnen til dette er noe usikkert pga har ingen referanse på dette protonet. H(4) og H(5)-protonene er lokalisert på samme sted pga symmetrien i denne ioniske væsken. Di-isopropyl gruppen danner to doble signaler (se figur

7.8, vedlegg A) og en multipllett (septett), som er i samsvar med litteraturen.⁴² Di-isopropyl gruppen ble shiftet litt pga forskjellig løsemiddel. Amanda L. Mackinnon og Michael C. Baird bruker toluen-d₆ som løsningsmiddel, litteraturen⁴² bruker benzen, mens i denne rapporten er metanol-d₃ brukt.

Di-fenyl gruppen er lokalisert i området for aromater.⁴¹ Meta og para H-protonene (henholdsvis H(3), H(5) og H(4)) er shiftet litt, men lokalisert på ca. det samme stedet som litteraturen.

Arealet under kurven som viser antall protoner stemmer med antall protoner i NMR-analysen.

Forurensning ved ca. 3,3 ppm som de andre syntesene (se syntese 1).

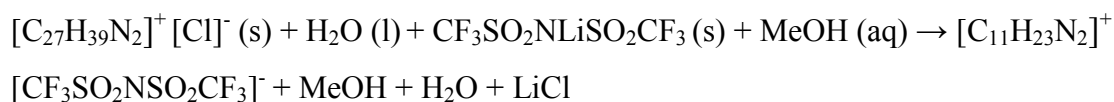
7.9 Syntese 7

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide

7.9.1 Målsetting

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid skal reagere med bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt og danne den ioniske væsken 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide.

7.9.2 Reaksjonsligning



⁴² Mackinnon, A. L. & Baird, M. C. (2003). The synthesis and X-ray structure of trans-NiCl₂(1,3-bis(2,6diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)₂; attempts to polymerize olefins utilizing a nickel(II) complex of a sterically demanding N-heterocyclic carbene. Journal of organometallic chemistry 683 (2003).

7.9.3 Masseberegning

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid.

$$M_w = 427,06 \text{ g/mol}$$

Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt.

$$M_w = 287,09 \text{ g/mol}$$

Antall gram 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid veies ut til 1,0407g.

Antall mol 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid.

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{1,0407g}{427,06g/mol} = 2,44 \text{ mmol} \quad (7.45)$$

Mengde nødvendig for Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt ved 1:1 reaksjon med 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid.

$$m = \eta M_w = 2,44 \text{ mmol} * 287,09 \text{ g/mol} = 0,700g \quad (7.46)$$

7.9.4 Apparaturliste

- Pipette
- Rundkolbe
- Varmeplate med magnetrører og magnet
- varmebad
- Begerglass
- Stativ m/ klemmer
- Reflux-system
- Trakt
- Dråpeteller

7.9.5 Kjemikalier

- Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt

- 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid
- Metanol

7.9.6 Eksperimentelt

- Tørr rundbunn kolbe veies nøyaktig til 33,1744 g.
- Veide ut 1,0407 g 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid og tilsett vann under omrøring til 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium klorid løses i vannet.
- Veide ut 0,6735 g Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt og tilsett metanol under omrøring til Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt er løst i metanol.
- Bis(trifluormetylsylfonyl)amin litium salt ble tilsatt dråpevis til 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium under omrøring. Da ble et faststoff utfelt (LiCl), dette skulle ha blitt filtrert. Denne syntesen ble ikke fullført.

7.9.7 Kommentarer fra gjennomføring

Syntesen ble ikke fullført, men skulle ha blitt filtrert etter blanding av kation og anion. etter filtrering kunne syntesen gjøres på samme måte som de andre syntesene i denne rapporten.

Kapittel 8 Eksperimentelt, Adsorpsjon

8.1 Formål

Ved $p/p_0 = 0,05-0,30$ kan adsorpsjonsisotermen følge BET-modellen, for høyere verdier vil det anbefales å bruke Langmuir teori. Det er bestemt adsorpsjonsisoterm for alle prøvene, men bare 3 er tatt med i selve rapporten. Prøvene som inngår i rapporten er for prøve 1, prøve 7 og 0-prøven (ren SiO₂), for de andre prøvene se vedlegg H. I tillegg er det tatt med adsorpsjon av nitrogen for de samme tre prøvene som beskrevet over.

Hensikten med dette kapittelet er å fremstille faststoffadsorbenter for måling av CO₂ adsorpsjon, slik at adsorpsjons isotermer kan bestemmes. [Bmim][Tf₂N] skal sammenlignes med litteraturen, en oversikt over adsorpsjonsevne og ratio-sammenligning for de forskjellige prøvene vil også bli diskutert. Alle adsorpsjonsmålinger av CO₂ og N₂ er utført av Yara på laboratoriet ved forskningssenteret på Herøya. Denne adsorpsjonsisoterm er målt for å kunne si noe om porestruktur, overflateareal og porevolum av prøvene. Sammenligning av ratio for de forskjellige prøvene. Tilslutt er arealberegninger basert på bindingslengder på molekyler sammenlignet med målt BET-overflateareal.

8.2 Adsorpsjonsisotermer

Eksperimentelle data er vist i tabellene, og isotermen er vist i figurene under. Målingene er tatt ved 30, 50 og 80°C for alle prøvene. Det er tatt to parallelle målinger på hver temperatur og snittet av de to målingene (p/p_0 mot Vads) er plottet i adsorpsjonsisotermen. Prøve 2-6 er ikke tatt med i selve rapporten, men er tatt med i vedlegg C. Det er også tatt med en oversiktstabell, og adsorpsjonsevne til de forskjellige prøvene er plottet mot det relative trykket (p/p_0), og alle målingene her også er det tatt to parallelle målinger, og tatt gjennomsnitt av disse verdiene er plottet mot hverandre. Tilslutt er nitrogenmålinger tatt med for å prøve å si noe om strukturen til porene for prøvene i denne laboppgaven.

8.3 Prøve 1

1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat

8.3.1 Kjemikalier

- 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat (væske)
- Metanol

8.3.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.3.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.
2. 1 ml metanol ble tilsatt 2,1903 g 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat (væske).
3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med ca. 0,1000 g silica gel. Observasjon fra dette var at silica gel klumpet seg, og ble dermed ikke blandet inn i porene på silica gel.
4. Punkt 2 og 3 ble gjentatt. Observasjonen da ble at silica gel med den ioniske væsken ble en jevn blanding, og dette tyder på at den ioniske væsken løst i metanol ble blandet inn i porene.

5. Totalt 2 ml metanol ble tilsatt 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.
6. Veide ut 1,0008 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.
7. Veide så inn 1,0114 g 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
8. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.3.4 Beregninger

Når prøvene blir satt inn i apparatet vil man evakuere metanolen før man adsorberer CO₂ på de faste adsorbentene. Vekttapet ble målt med ASAP 2000 chemi system til 19,5 %. Masse av 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat + silica gel blir da.

$$m_{iv+SiO_2} = m_{iv+SiO_2} \frac{(100-19,5)\%}{100\%} = (1,0008 + 1,0114)g \frac{(100-19,5)\%}{100\%} = 1,6198 \text{ g} \quad (8.1)$$

Antar at vekttapet av prøven bare skyldes evakuering av metanol. Masse av 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat blir da.

$$m_{iv} = m_{tot} - m_{SiO_2} = 1,6198 \text{ g} - 1,0008 \text{ g} = 0,6190 \text{ g} \quad (8.2)$$

Da blir ratio 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat og silica gel.

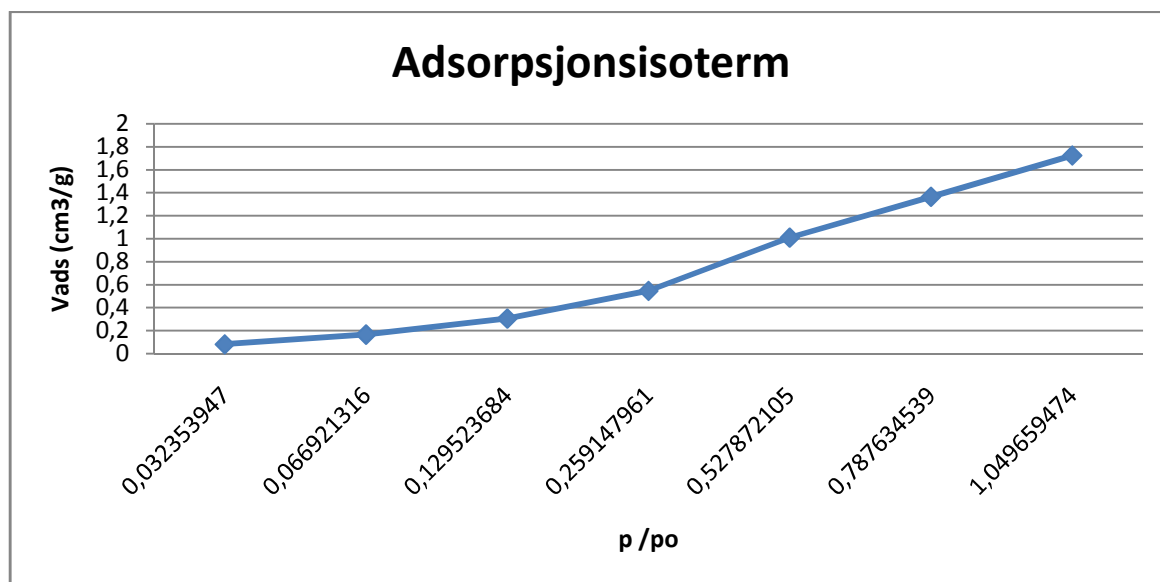
$$\frac{m_{iv}}{m_{SiO_2}} = \frac{0,6190 \text{ g}}{1,0008 \text{ g}} = 0,6185 \text{ g iv/gSiO}_2 \quad (8.3)$$

Adsorpsjonsisotermen for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 30^{\circ}\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Navn/Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|-------------------------------------|-----------|---------------------------|------------|--------------------------------|------------------|
| 1 | [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat | 24,589 | 0,08215 | 0,03235395 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 50,8602 | 0,16635 | 0,06692132 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 98,438 | 0,30575 | 0,12952368 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 196,95245 | 0,5463 | 0,25914796 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 401,1828 | 1,00945 | 0,52787211 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 598,60225 | 1,36535 | 0,78763454 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 797,7412 | 1,72375 | 1,04965947 | 0,6185 | Væske |

Tabell 8.1 Adsorpsjonsverdier for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved 30°C .

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbert plottet mot p/po.



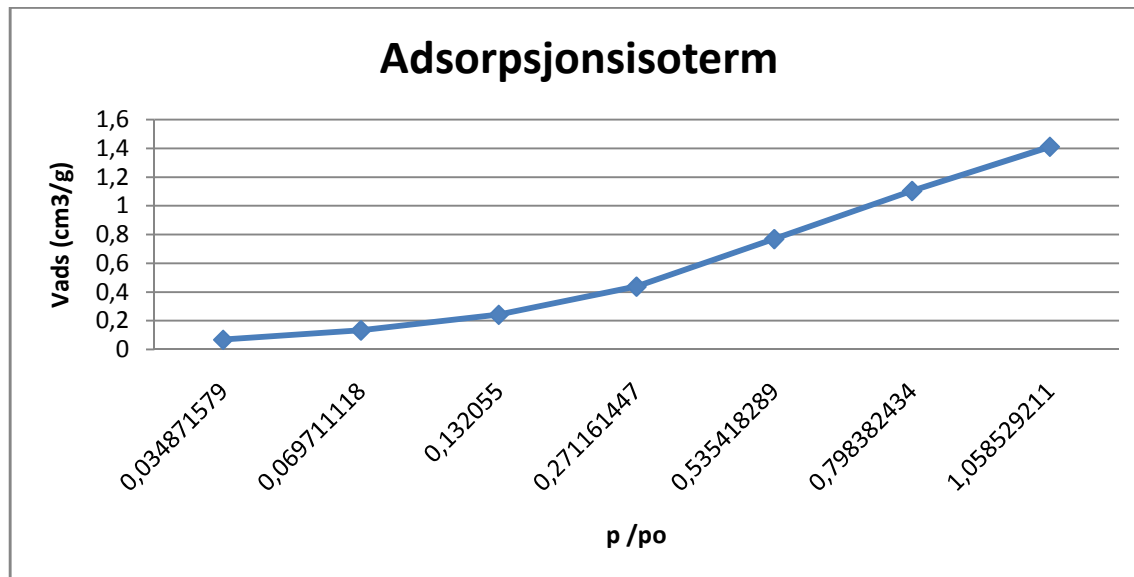
Figur 8.1 Adsorpsjonsisoterm for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved 30°C .

Adsorpsjonsverdier for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 50^{\circ}\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|-----------------------------------------|-----------|---------------------------|------------|--------------------------------|------------------|
| 1 | [Bmim] nonafluorbutan-1- sulfonat | 26,5024 | 0,0679 | 0,03487158 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 52,98045 | 0,133 | 0,06971112 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 100,3618 | 0,2416 | 0,132055 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 206,0827 | 0,437 | 0,27116145 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 406,9179 | 0,7686 | 0,53541829 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 606,77065 | 1,1035 | 0,79838243 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 804,4822 | 1,4103 | 1,05852921 | 0,6185 | Væske |

Tabell 8.2 Adsorpsjonsverdier for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/po ved $T = 50^{\circ}\text{C}$.



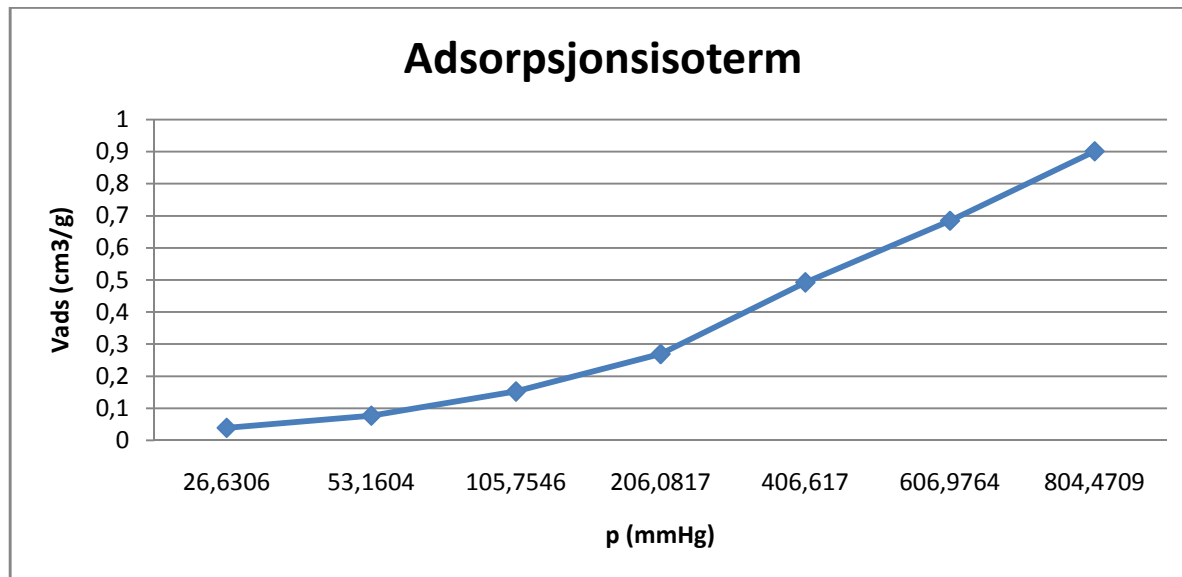
Figur 8.2 Adsorpsjonsisoterm for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Adsorpsjonsverdier for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 80^{\circ}\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Navn/Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|-------------------------------------|-----------|---------------------------|------------|--------------------------------|------------------|
| 1 | [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat | 26,6309 | 0,03955 | 0,03504066 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 53,16585 | 0,07975 | 0,06995507 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 103,17685 | 0,1525 | 0,13575901 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 206,17765 | 0,2715 | 0,27128638 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 406,6509 | 0,4932 | 0,53506697 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 606,91205 | 0,69445 | 0,79856849 | 0,6185 | Væske |
| 1 | | 804,52545 | 0,91115 | 1,05858612 | 0,6185 | Væske |

Figur 8.3 Adsorpsjonsverdier for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/po ved $T = 80^{\circ}\text{C}$.



Figur 8.3 Adsorpsjonsisoterm for [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat ved $T = 80^{\circ}\text{C}$.

8.5 Prøve 2

1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat

8.5.1 Kjemikalier

- 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat (væske)
- Metanol

8.5.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.5.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.
2. 1 ml metanol ble tilsatt 1,7091 g 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat (væske).
3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med ca. 0,1000 g silica gel under omrøring. Observasjon fra dette var at silica gel klumpet seg, og ble dermed ikke blandet inn i porene på silica gel.
4. Punkt 2 og 3 ble gjentatt to ganger. Observasjonen da ble at silica gel med den ioniske væsken ble en jevn blanding, og dette tyder på at den ioniske væsken løst i metanol ble blandet inn i porene.
5. Totalt 3 ml metanol ble tilsatt 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat
6. Veide ut 1,0007 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.

7. Veide så inn 1,0005 g 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-2-sulfonat løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
8. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.6 Prøve 3

1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat

8.6.1 Kjemikalier

- 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat
- Metanol

8.6.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.6.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.
2. 1 ml metanol ble tilsatt 1,8874 g 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat (væske).

3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med 0,1000 g silica gel under omrøring. Observasjon fra dette var at silica gel klumpet seg, og ble dermed ikke blandet inn i porene på silica gel.
4. Punkt 2 og 3 ble gjentatt. Observasjonen ble da at silica gel med den ioniske væsken ble en jevn blanding, og dette tyder på at den ioniske væsken løst i metanol ble blandet inn i porene.
5. Totalt 2 ml metanol ble tilsatt 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat (væske).
6. Veide ut 0,9987 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.
7. Veide så inn 1,0037 g 1-butyl-3-metylimidazolium anelin-4-sulfonat løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
8. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.7 Prøve 4

1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide

8.7.1 Kjemikalier

- 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide
- Metanol

8.7.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.7.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.
2. 1 ml metanol ble tilsatt 0,7190 g 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide (væske).
3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med 0,1000 g silica gel under omrøring. Observasjon fra dette var at silica gel klumpet seg, og ble dermed ikke blandet inn i porene på silica gel.
4. Punkt 2 og 3 ble gjentatt. Observasjonen her ble at silica gel med den ioniske væsken ble en jevn blanding, og dette tyder på at den ioniske væsken løst i metanol ble blandet inn i porene.
5. Totalt 2 ml metanol ble tilsatt 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide sulfonat.
6. Veide ut 1,0008 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.
7. Veide så inn 1,0011 g 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
8. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.8 prøve 5

1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat

8.8.1 Kjemikalier

- 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat
- Metanol

8.8.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.8.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.
2. 1 ml metanol ble tilsatt 0,6412 g 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat (væske).
3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med 0,1000 g silica gel under omrøring. Observasjon fra dette var at silica gel klumpet seg, og ble dermed ikke blandet inn i porene på silica gel.
4. Punkt 2 og 3 ble gjentatt. Observasjonen ble da at silica gel med den ioniske væsken ble en jevn blanding, og dette tyder på at den ioniske væsken løst i metanol ble blandet inn i porene.
5. Totalt 2 ml metanol ble tilsatt 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat.
6. Veide ut 1,0000 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.
7. Veide så inn 1,0135 g 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
8. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.9 Prøve 6

1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat

8.9.1 Kjemikalier

- 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat
- Metanol

8.9.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.9.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.
2. 1 ml metanol ble tilsatt 1,9342 g 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan (væske).
3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med 0,1000 g silica gel under omrøring. Observasjon fra dette var at silica gel klumpet seg, og ble dermed ikke blandet inn i porene på silica gel.
4. Punkt 2 og 3 ble gjentatt. Observasjonen ble da at silica gel med den ioniske væsken ble en jevn blanding, og dette tyder på at den ioniske væsken løst i metanol ble blandet inn i porene.
5. Totalt 5 ml metanol ble tilsatt 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan.

6. Veide ut 1,0007 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.
7. Veide så inn 1,0106 g 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
8. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.10 prøve 7 (referanse)

1-butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide

Denne ioniske væsken er kjøpt hos Sigma-Aldrich og skal ha en renhet på 98 % målt ved NMR.

8.10.1 Kjemikalier

- 1-butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide
- Metanol

8.10.2 Apparaturliste

- Glass beholder
- Dråpeteller
- Kolbe
- Vekt
- Pipette
- Rundkolbe

8.10.3 Eksperimentelt

1. Den ioniske væsken er veldig viskøs, og må løses i metanol. Dette ble gjort for at den ioniske væsken skulle blandes inn i porene på silica gel.

2. 1 ml metanol ble tilsatt 1,0000 g 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat (væske).
3. Når den ioniske væsken løste seg fullstendig i metanol, ble noen dråper tilført en erlendmeyer kolbe med 0,1000 g silica gel under omrøring. Observasjon fra dette var at silica gel blandet seg med silica gel.
4. Totalt 1 ml metanol ble tilsatt 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat.
5. Veide ut 0,9985 g silica gel og tilførte dette til en prøvebeholder av glass.
6. Veide så inn 1,0092 g 1-butyl-3-metylimidazolium nonafluorbutan-1-sulfonat løst i metanol til prøvebeholderen med silica gel.
7. Ristet blandingen i 10 minutter til det ble en jevn blanding.

8.10.4 Beregninger

Når prøvene blir satt inn i apparatet vil man evakuere metanolen før man adsorberer CO₂ på de faste adsorbentene. Vekttapet av prøven er målt på apparat ASAP 2000 chemi system til 24 %. Masse av silica gel + 1-butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide blir da.

$$m_{iv+SiO_2} = m_{iv+SiO_2} \frac{(100-24)\%}{100\%} = (0,9985 + 1,0092)g \frac{(100-24)\%}{100\%} = 1,5259 g \quad (8.4)$$

Antar at vekttapet av prøven skyldes bare evakuering av metanol. Masse av 1-butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide blir da.

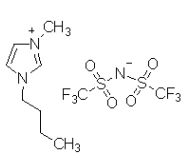
$$m_{iv} = m_{tot} - m_{SiO_2} = 1,5259 g - 0,9985 g = 0,5274 g \quad (8.5)$$

Da blir ratio 1-butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide og silica gel.

$$\frac{m_{iv}}{m_{SiO_2}} = \frac{0,5274g}{0,9985 g} = 0,5282 g iv/gSiO_2 \quad (8.6)$$

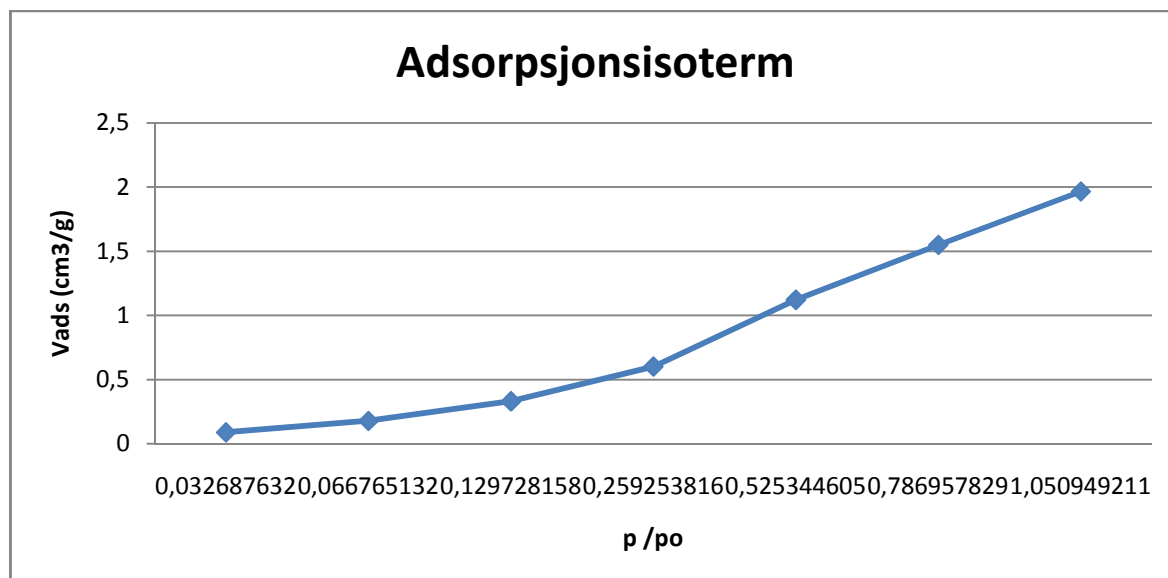
8.10.5 Adsorpsjonsisoterm.

Adsorpsjonsisoterm for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 30^{\circ}\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Navn /Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/p ₀ | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| | [Bmim][Tf ₂ N] | 24,8426 | 0,08955 | 0,032687632 | 0,5282 | Væske |
| 7 |  | 50,7415 | 0,18295 | 0,066765132 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 98,5934 | 0,33805 | 0,129728158 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 197,0329 | 0,61325 | 0,259253816 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 399,2619 | 1,1343 | 0,525344605 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 598,08795 | 1,5696 | 0,786957829 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 798,7214 | 1,99075 | 1,050949211 | 0,5282 | Væske |

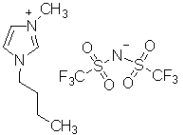
Tabell 8.4 Adsorpsjonsverdier for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 30^{\circ}\text{C}$

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/p₀ ved $T = 30^{\circ}\text{C}$.



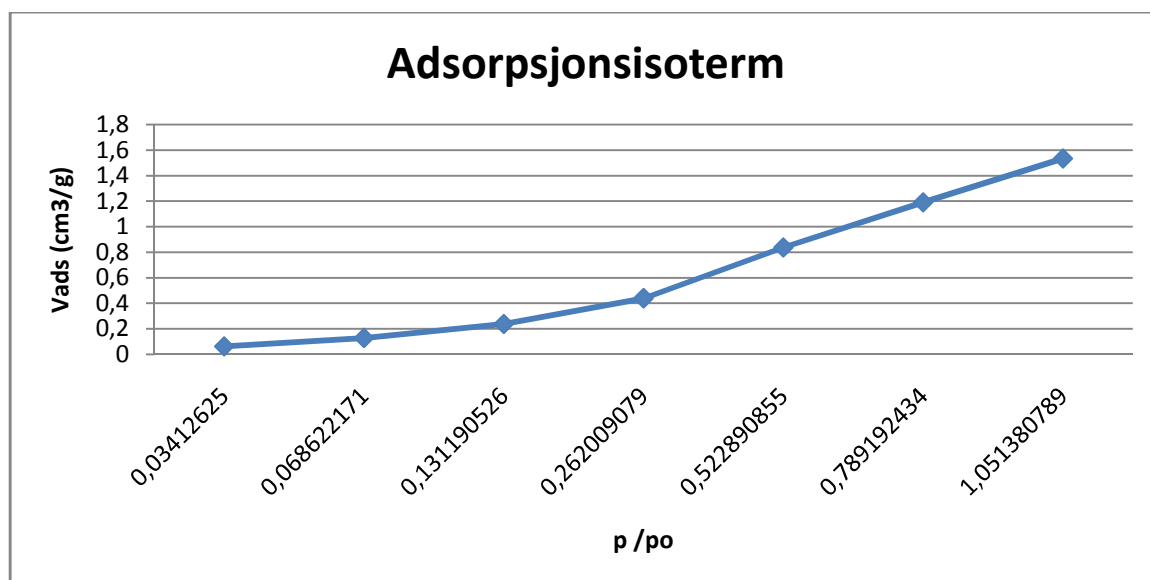
Figur 8.4 Adsorpsjonsisoterm for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 30^{\circ}\text{C}$

Adsorpsjonsisoterm for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 49^{\circ}\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| |  | 25,93595 | 0,06215 | 0,03412625 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 52,15285 | 0,1275 | 0,068622171 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 99,7048 | 0,23765 | 0,131190526 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 199,1269 | 0,43905 | 0,262009079 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 397,39705 | 0,83575 | 0,522890855 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 599,78625 | 1,1898 | 0,789192434 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 799,0494 | 1,5325 | 1,051380789 | 0,5282 | Væske |

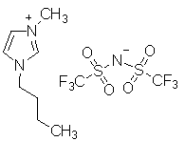
Tabell 8.5 Adsorpsjonsverdier for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 49^{\circ}\text{C}$.

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/po ved $T = 49^{\circ}\text{C}$.



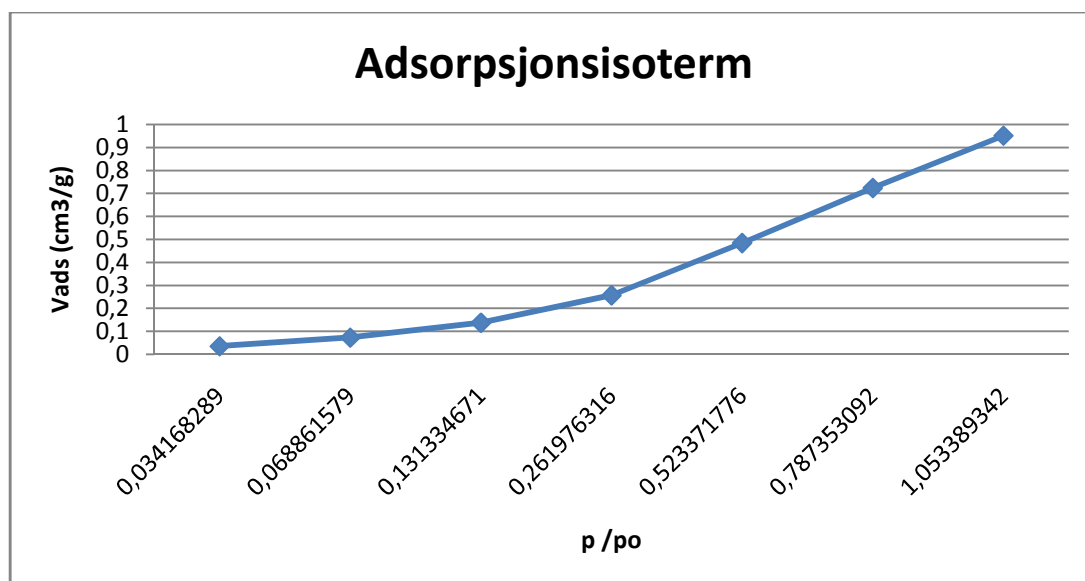
Figur 8.5 Adsorpsjonsisoterm for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 49^{\circ}\text{C}$

Adsorpsjonsisoterm for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 79^{\circ}\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| |  | 25,9679 | 0,03545 | 0,034168289 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 52,3348 | 0,07265 | 0,068861579 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 99,81435 | 0,1375 | 0,131334671 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 199,102 | 0,2569 | 0,261976316 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 397,76255 | 0,4842 | 0,523371776 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 598,38835 | 0,72315 | 0,787353092 | 0,5282 | Væske |
| 7 | | 800,5759 | 0,9506 | 1,053389342 | 0,5282 | Væske |

Tabell 8.6 Adsorpsjonsverdier for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 79^{\circ}\text{C}$

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/po ved $T = 79^{\circ}\text{C}$.



Figur 8.6 Adsorpsjonsisoterm for -butyl-3-metylimidazolium bis(trifluormetylsylfonyl)imide ved $T = 79^{\circ}\text{C}$

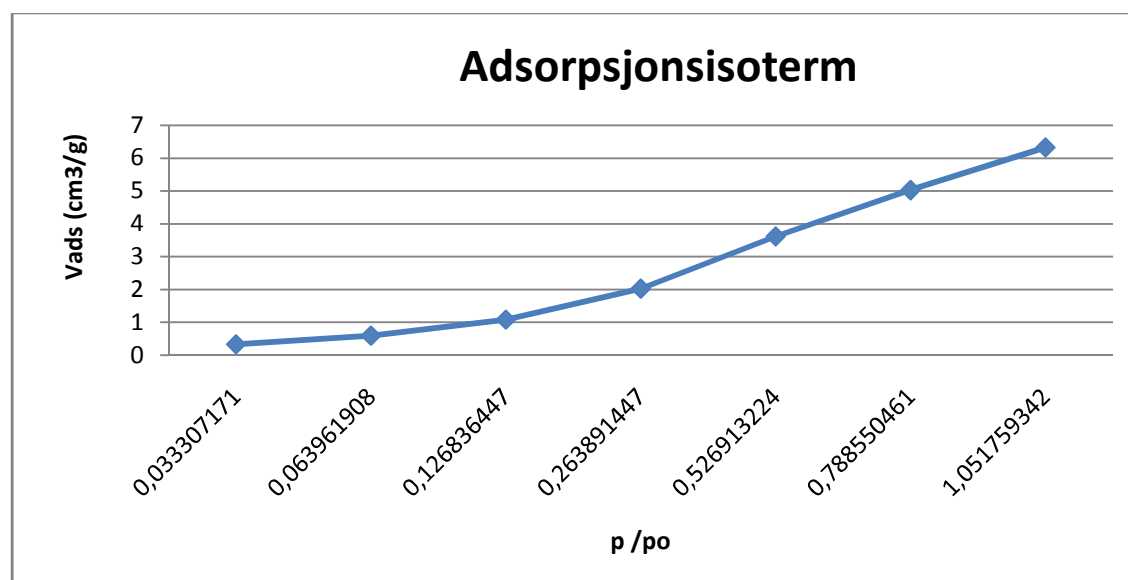
8.11 0-prøve (SiO₂)

Adsorpsjonsisoterm for SiO₂ ved T=30°C. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|----------|-----------|---------------------------|-----------|--------------------------------|------------------|
| 0 | | 25,31345 | 0,33115 | 0,0333072 | 0 | Væske |
| 0 | | 48,61105 | 0,5923 | 0,0639619 | 0 | Væske |
| 0 | | 96,3957 | 1,0801 | 0,1268364 | 0 | Væske |
| 0 | | 200,5575 | 2,02735 | 0,2638914 | 0 | Væske |
| 0 | | 400,45405 | 3,6152 | 0,5269132 | 0 | Væske |
| 0 | | 599,29835 | 5,02435 | 0,7885505 | 0 | Væske |
| 0 | | 799,3371 | 6,3226 | 1,0517593 | 0 | Væske |

Tabell 8.7 Adsorpsjonsverdier for SiO₂ ved T=30°C.

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/po ved T = 30°C.



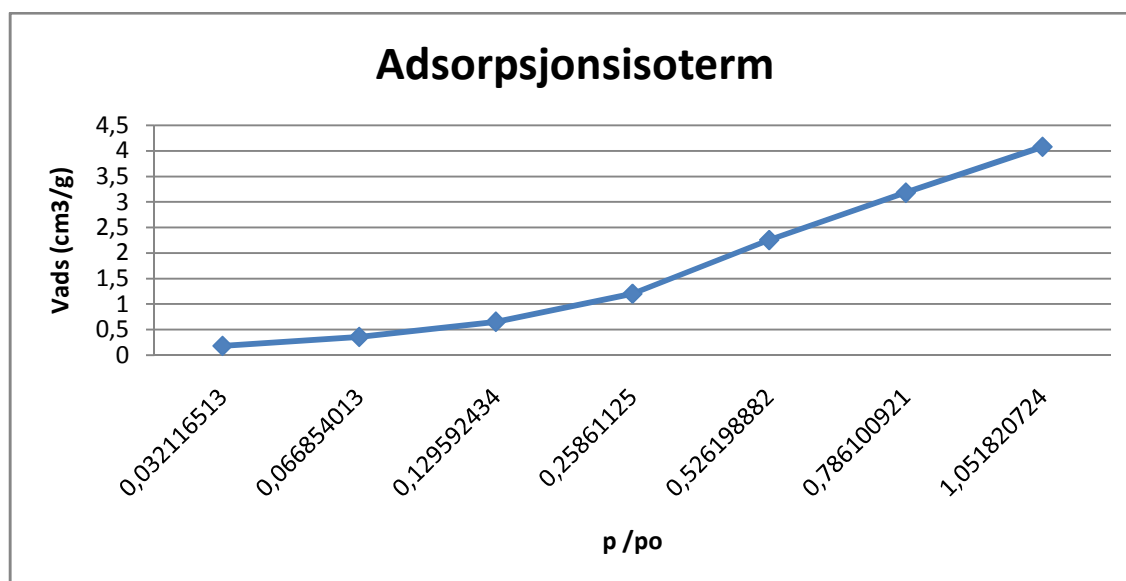
Figur 8.7 Adsorpsjonsisoterm for SiO₂ ved T=30°C.

Adsorpsjonsisoterm for SiO_2 ved $T=51^\circ\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|----------|-----------|---------------------------|-----------|--------------------------------|------------------|
| 0 | | 24,40855 | 0,1812 | 0,0321165 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 50,80905 | 0,3567 | 0,066854 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 98,49025 | 0,6521 | 0,1295924 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 196,54455 | 1,20145 | 0,2586113 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 399,91115 | 2,25275 | 0,5261989 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 597,4367 | 3,1796 | 0,7861009 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 799,38375 | 4,07705 | 1,0518207 | 0 | Faststoff |

Tabell 8.8 Adsorpsjonsverdier for SiO_2 ved $T=51^\circ\text{C}$.

Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/po ved $T = 51^\circ\text{C}$.



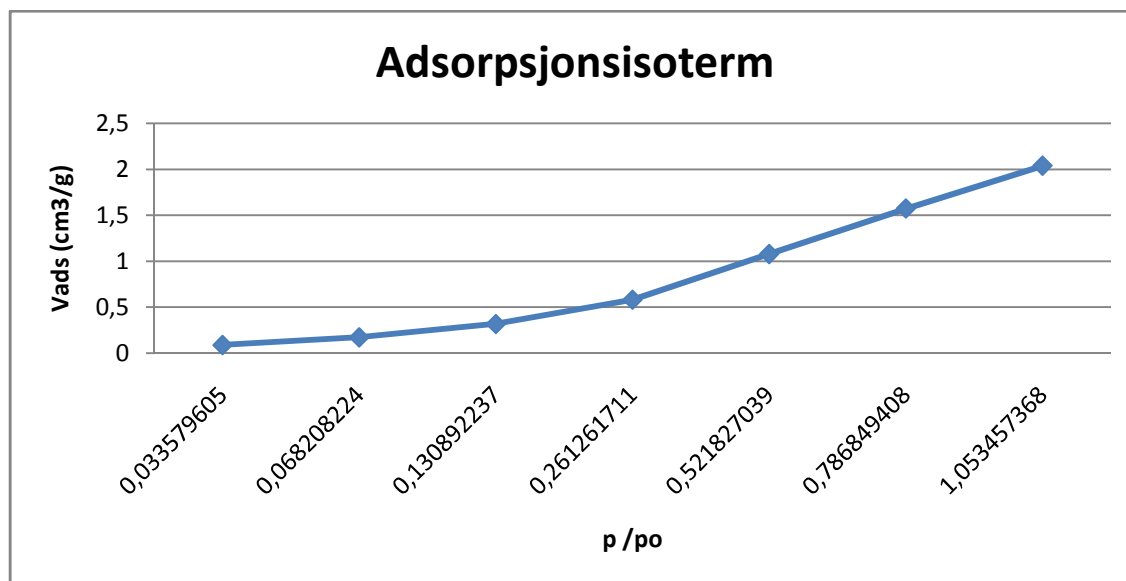
Figur 8.8 Adsorpsjonsisoterm for SiO_2 ved $T=51^\circ\text{C}$.

Adsorpsjonsisoterm for SiO_2 ved $T=80^\circ\text{C}$. Tabellen under viser de målte dataene fra adsorpsjonsmålingene ved forskjellig trykk og konstant temperatur.

| prøve nr. | Struktur | P(mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/p ₀ | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand |
|-----------|----------|-----------|---------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| 0 | | 25,5205 | 0,089 | 0,0335796 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 51,83825 | 0,1727 | 0,0682082 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 99,4781 | 0,31745 | 0,1308922 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 198,5589 | 0,5814 | 0,2612617 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 396,58855 | 1,07815 | 0,521827 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 598,00555 | 1,57215 | 0,7868494 | 0 | Faststoff |
| 0 | | 800,6276 | 2,0375 | 1,0534574 | 0 | Faststoff |

Tabell 8.9 Adsorpsjonsverdier for SiO_2 ved $T=80^\circ\text{C}$.

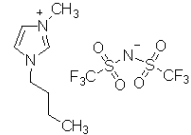
Figuren under viser adsorpsjonsisotermen i en kurve ved mengde adsorbent plottet mot p/p₀ ved $T = 81^\circ\text{C}$.



Tabell 8.9 Adsorpsjonsisoterm for SiO_2 ved $T=81^\circ\text{C}$.

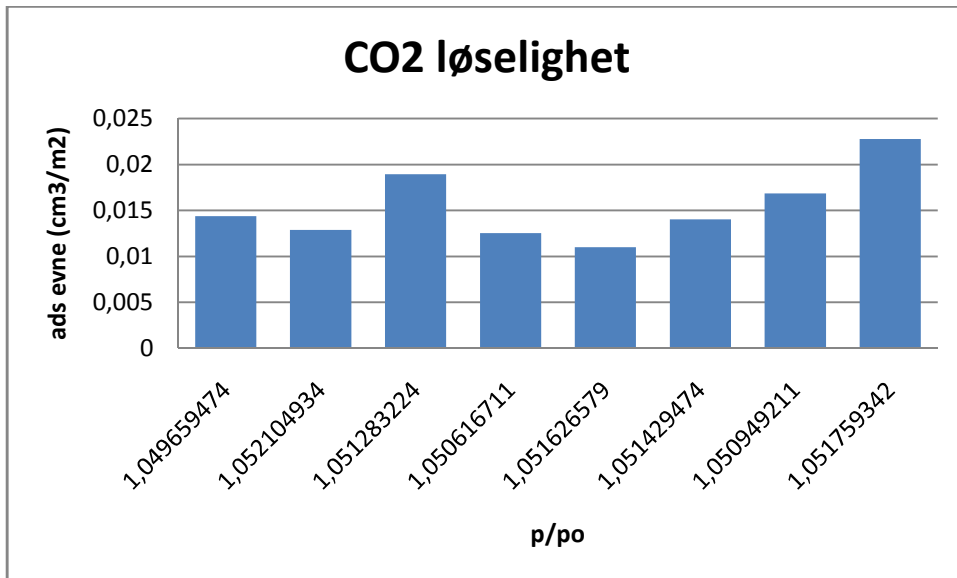
8.12 Oversikt og kommentarer til adsorbentprøvene

Tabellen viser oversiktsverdier for alle prøvene. Dette er gjort for å få en oversikt av adsorpsjonsevne til de forskjellige prøvene. Som man ser utifra tabellen har ren SiO₂ den beste adsorpsjonsevne. Anelin-4-sulfonat har den beste adsorpsjonsevnen blandt prøvene. Forskjellige ratio (gram ionisk væske/gram silica gel) er tatt blandt prøvene, samt målt BET-overflatearealet. Adsorpsjonsmålingene i denne oversiktstabellen er gjort ved $p = \text{ca. } 800 \text{ mmHg}$ og $T = 30^\circ\text{C}$.

| prøve nr. | Struktur/navn | temperatur (K) | p (mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | Ratio (giv/gSiO ₂) | Aggregattilstand | BET-overflateareal (cm ³ /g) | Ads. evne (cm ³ /m ²) |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|---------------------------|---------|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat | 304 | 797,7412 | 1,72375 | 1,04967 | 0,6185 | Væske | 119,81 | 0,01439 |
| 2 | [Bmim] anelin-2-sulfonat | 303 | 799,5997 | 2,17355 | 1,0521 | 0,3801 | Væske | 168,7 | 0,01288 |
| 3 | [Bmim] anelin-4-sulfonat | 303 | 798,9752 | 2,604 | 1,0513 | 0,4831 | Væske | 137,43 | 0,01895 |
| 4 | 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide | 303 | 798,4687 | 2,2987 | 1,05061 | 0,2604 | Faststoff | 183,29 | 0,01254 |
| 5 | 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat | 303 | 799,2362 | 2,35415 | 1,05163 | 0,1477 | Faststoff | 214,18 | 0,01099 |
| 6 | 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan | 303 | 799,0864 | 2,8265 | 1,05143 | 0,2262 | Faststoff | 201,49 | 0,01403 |
| 7 |  | 303 | 798,7214 | 1,99075 | 1,05095 | 0,5282 | Væske | 118,15 | 0,01685 |
| 0 | Silica gel (SiO ₂) | 304 | 799,3371 | 6,3226 | 1,05176 | 0 | Faststoff | 277,62 | 0,02277 |

Tabell 8.10 Oversiktsverdier for de 7 prøvene.

Figur 8.10 viser adsorpsjonsevne målt mot det relative trykk under samme forhold som oversiktstabellen. De forskjellige søylene i figuren er fra venstre prøve 1, prøve 2, osv og adsorpsjonsevne til ren SiO₂ er søylen helt til høyre.

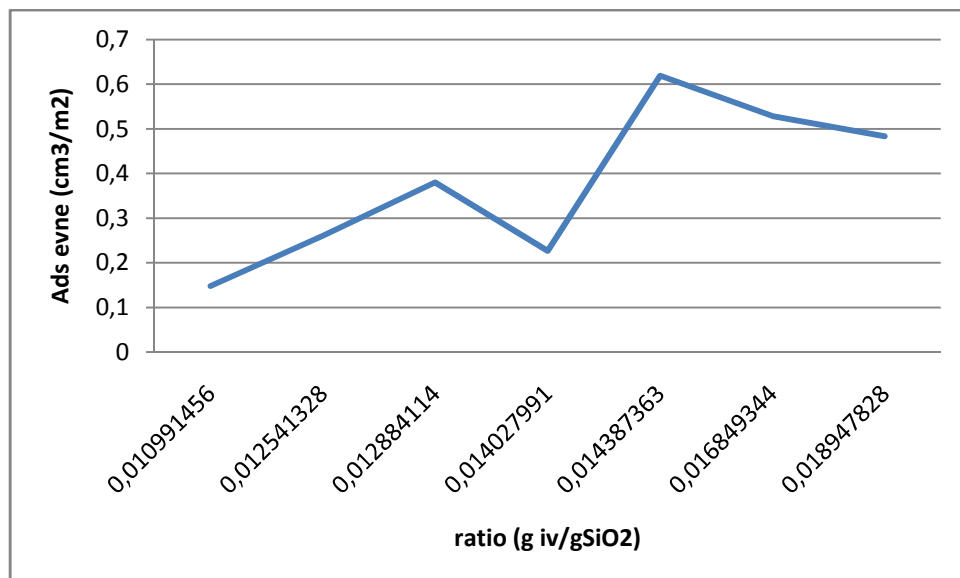


Figur 8.10 sammenligning av CO₂ løselighet i prøvene.

Adsorpsjons data for figur 8.10 er ved $T = 30^{\circ}\text{C}$ og $\frac{p}{p_o} = ca. 1,05$ for alle prøvene. Prøve 1 er fra venstre og så kommer prøve 2, osv, ren SiO₂ er helt til høyre.

Som litteraturen sier er vil adsorpsjonsevnen øke ved økende trykk og ved redusere temperaturen, som er også tilfelle for disse prøvene.

For å få en sammenheng mellom ratio og adsorpsjonsevne kan disse to plottes mot hverandre. Det man kan lese ut fra dette er at det ikke er en lesbar sammenheng mellom ratio og adsorpsjonsevne. En forklaring på dette kan være at det er forskjellige ioniske væsker i prøvene, og dermed ulik adsorpsjonsevne.



Figur 8.11 Sammenhengen mellom adsorpsjons evne og ratio for de 7 prøvene.

8.12.1 Sammenligning av [Bmim][Tf₂N] med litteraturen

For å kunne sammenligne [Bmim][Tf₂N] med litteraturen må molfraksjonen regnes ut. Antagelser ved denne sammenligningen er at alt CO₂ adsorberes i den ioniske væsken, ideelle forhold.

Ant. Mol CO₂ fra adsorpsjonen kan da beregnes fra ideell gasslov

$$pV = \eta RT \quad (8.7)$$

$$T = 324 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$V = 1,465534 \text{ ml}$$

$$R = 8314 \text{ J/molK}$$

Molfraksjon av CO₂ ved 50°C.

Antall mol CO₂ blir da (for T = 50°C).

$$\eta = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1,465534 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{\frac{8314 \text{ J}}{\text{molK}} \cdot 324 \text{ K}} = 5,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (8.8)$$

Antall mol [Bmim][Tf2N].

$$\eta = \frac{m}{M_w} = \frac{0,5274 \text{ g}}{419,36 \text{ g/mol}} = 0,001258 \text{ mol} \quad (8.9)$$

Molfraksjon CO₂ blir da.

$$x_{CO_2} = \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_{tot}} = \frac{5,44 \cdot 10^{-5}}{0,0012585} = 0,04 \quad (8.10)$$

For å finne mengde adsorbent ved 1 bar er det tatt en lineær interpolering mellom to punkter. Molfraksjonen er 0,04 i denne rapporten mot 0,02 ved litteratur for p = 1 bar og T = 323 K. Siden dette er et trefase system er det svært usikkert at det er riktige antagelser her, og usikkerhet ved beregningene gjort her for et trefase-system.

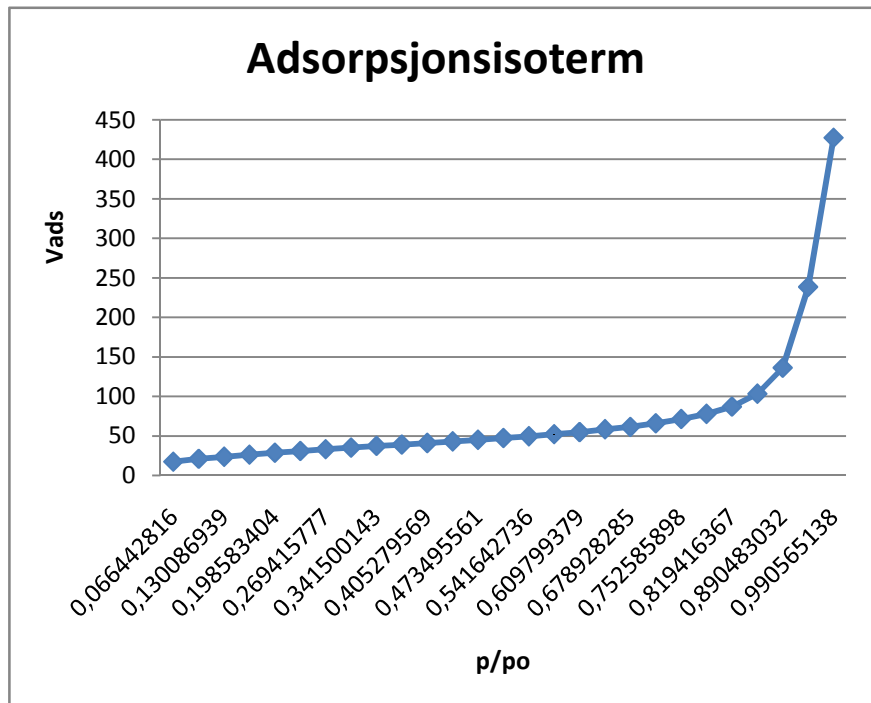
8.13 Nitrogenmålinger for bestemmelse av porevolum, overflateareal og struktur.

Disse målingene er gjort ved $T = 77,3K$ og hensikten med dette er for å kunne si noe om porevolum, overflateareal og struktur.

8.13.1 Prøve 1

Nitrogenadsorpsjonsmålingene er målt ved $T = 77,3K$.

| p/po | Vads (cm ³ /g) |
|-------------|---------------------------|
| 0,066442816 | 17,3818 |
| 0,100679759 | 20,969 |
| 0,130086939 | 23,5562 |
| 0,163812672 | 26,1632 |
| 0,198583404 | 28,5863 |
| 0,233848101 | 30,8614 |
| 0,269415777 | 33,0347 |
| 0,305320922 | 35,1507 |
| 0,341500143 | 37,2456 |
| 0,371469919 | 38,9767 |
| 0,405279569 | 40,9455 |
| 0,439417387 | 42,9713 |
| 0,473495561 | 45,0608 |
| 0,507585131 | 47,2477 |
| 0,541642736 | 49,5639 |
| 0,575531379 | 52,0515 |
| 0,609799379 | 54,771 |
| 0,649146378 | 58,3257 |
| 0,678928285 | 61,3406 |
| 0,716778328 | 65,9218 |
| 0,752585898 | 71,2649 |
| 0,786018662 | 77,7994 |
| 0,819416367 | 86,9355 |
| 0,85568944 | 103,2815 |
| 0,890483032 | 136,1348 |
| 0,920327802 | 238,4445 |
| 0,990565138 | 426,9753 |



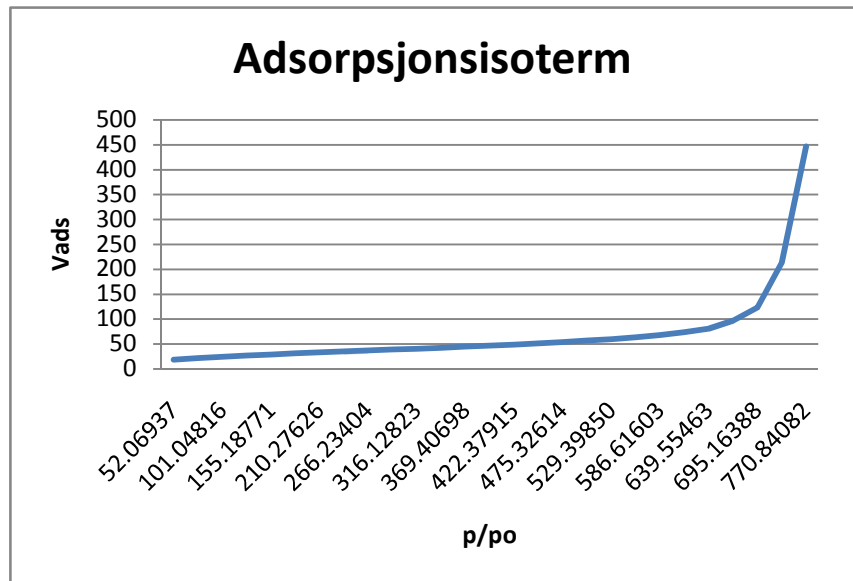
Tabell 8.11 og Figur 8.12 Viser adsorpsjons- verdier og isoterm for nitrogen i prøve 1.

For prøve 1 viser isotermeren at dette er en type 3 isoterm, og dermed ikke mulig å si noe om porestrukturen. Gjennomsnittlig porebredde er målt til 27,65 nm. BET-overflatearealet er målt til 119,8 m²/g. Porevolumet er målt til 0,83 cm³/g, som er mye mindre enn for ren silica gel. (Se vedlegg E).

8.13.2 Prøve 7

Nitrogenadsorpsjonsmålingene er målt ved $T = 77,3K$.

| p/po | Vads (cm ³ /g) |
|-------------|---------------------------|
| 0,066835008 | 18,5579 |
| 0,095902188 | 21,4919 |
| 0,129657517 | 24,3179 |
| 0,164139039 | 26,8192 |
| 0,199061339 | 29,091 |
| 0,234178082 | 31,2129 |
| 0,269645316 | 33,2432 |
| 0,305344488 | 35,227 |
| 0,341312344 | 37,1934 |
| 0,371248514 | 38,8366 |
| 0,405158376 | 40,7043 |
| 0,438882855 | 42,6147 |
| 0,473317407 | 44,6122 |
| 0,506999467 | 46,653 |
| 0,541032109 | 48,8256 |
| 0,574958003 | 51,131 |
| 0,608675045 | 53,6128 |
| 0,648669601 | 56,8768 |
| 0,677659849 | 59,4883 |
| 0,715167241 | 63,4526 |
| 0,750578732 | 67,9176 |
| 0,784911039 | 73,5016 |
| 0,818372982 | 81,1091 |
| 0,859270195 | 97,1054 |
| 0,859270195 | 123,2741 |
| 0,920431803 | 213,1392 |
| 0,986763448 | 446,3921 |

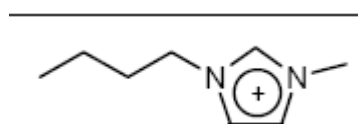


Tabell 8.12 og Figur 8.13 Viser adsorpsjons- verdier og isoterm for nitrogen i prøve 7.

Her er også adsorpsjonsisotermen en type 3 isoterm. Det vil si at det er ikke mulig å fastslå noe om porestrukturen her heller. Gjennomsnittlig porebredde er målt til 29,85 nm (vedlegg E). BET-overflateareal er målt til 118,2 m²/g. Porevolumet her er målt til 0,88 cm³/g (vedlegg E).

8.13.2.1 Beregning av plass og areal ved hjelp av bindingslengde til molekyler⁴³

For å beregne areal ved hjelp av molekyl lengder (bindingslengder) og sammenligne dette med arealet målt (BET). Deretter kan man finne ledig plass i prøven. Molekylet ([Bmim]) som er beregnet her er beregnet ut fra denne strukturen vist under.



Figur 8.14 Struktur av [Bmim]-kationen.

Binding C-C L=154 pm

Dobbelbinding C-C L=134 pm

Binding C-N L=147 pm

Lengde av imidazolium ring.

$$L_{ring} = 134 \text{ pm} + (\sin 19^\circ * 147 \text{ pm}) * 2 = 230 \text{ pm} = 230 * 10^{-12} \text{ m} \quad (8.11)$$

Lengde av metylsubstituent.

$$L_m = \sin 45^\circ * 147 \text{ pm} = 104 \text{ pm} = 104 * 10^{-12} \text{ m} \quad (8.12)$$

Lengde av butylsubstituent

⁴³CAct HomePage. Bond Lengths and Energies. [online]. Disponibel fra: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html> [tilgang den: 03 juni 2008].

$$L_b = ((\sin 30 * 154) * 3) + \sin 30 * 147 \text{ pm} = 381,5 \text{ pm} = 304,5 * 10^{-12} \text{ m} \quad (8.13)$$

Total lengde av Bmim-kationet blir da.

$$L = L_{ring} + L_m + L_b = 230 \text{ pm} + 104 \text{ pm} + 304 \text{ pm} = 638 \text{ pm} = 638 * 10^{-12} \text{ m} \quad (8.14)$$

Antar at bredde av Bmim-molekylet er diameter av imidazolium ringen.

$$B = 230 \text{ pm}$$

Areal av Bmim-molekylet.

$$A = L * B = 638 * 10^{-12} \text{ m} * 230 * 10^{-12} \text{ m} = 1,5 * 10^{-19} \text{ m}^2 \quad (8.15)$$

Antall molekyler Bmim.

$$\begin{aligned} \text{ant. Molekyler} &= L * \eta_{bmim} = 6,022 * \frac{10^{23} \text{ molekyler}}{\text{mol}} * 0,001258 \text{ mol} = \\ &7,6 * 10^{20} \text{ molekyler} \end{aligned} \quad (8.16)$$

Areal for alle molekylerne (Bmim) i prøven.

$$A = A * L = 7,6 * 10^{20} \text{ molekyler} * 1,5 * 10^{-19} \text{ m}^2 / \text{molekyl} = 114 \text{ m}^2 \quad (8.17)$$

Ledig plass i prøven blir da.

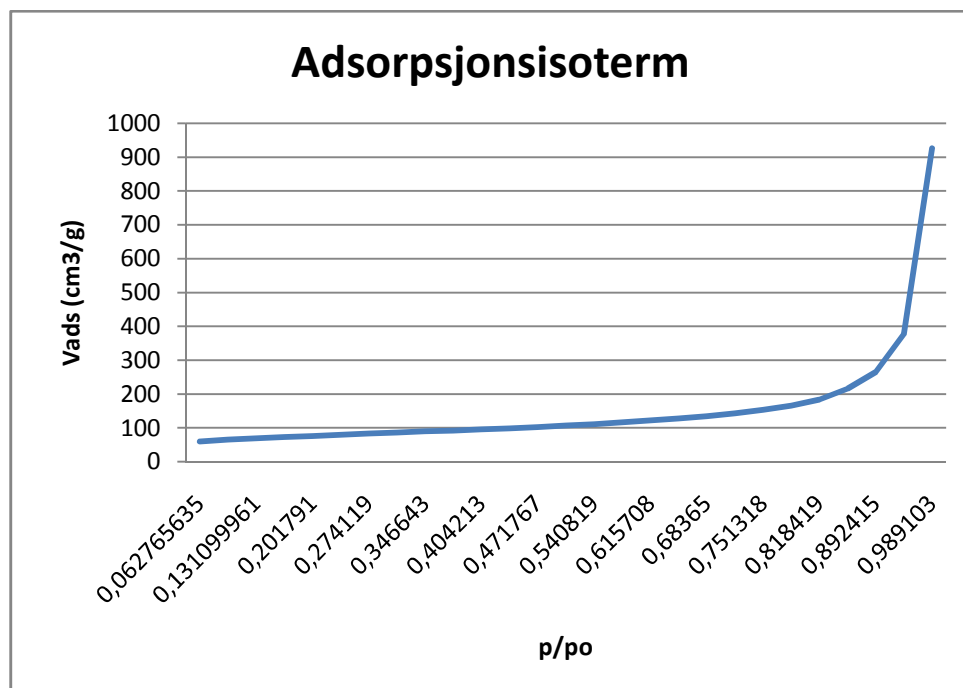
$$\text{Ledig plass} = A_{SiO_2} - A_{Bmim} = (272,6 - 114) \text{ m}^2 = 158,6 \text{ m}^2 \quad (8.18)$$

Sammenligningen mellom denne metoden og overflateareal basert på BET viser at det er nesten ikke noen forskjell i arealberegningene. Det må legges vekt på at ved arealberegninger ved hjelp av bindingslengder eller molekyl er det bare tatt hensyn til kationet [Bmim]. Ved estimering av ledig plass tar man forskjellen mellom overflatearealet for SiO₂ og prøve 7. Disse opplysningene kan tyde på at molekylerne i den ioniske væsken er fordelt over hele overflaten på silica gel, grunnet lavere areal for molekyler den overflatearealet for prøven. Gjennomsnittlig porebredde av silica gel var målt til 29,5 nm, og da skal det være grunnlag for at den ioniske væsken skulle gå inn i porene. En annen mulighet her er at den ioniske væsken har tettet igjen porene og det er derfor at overflatearealet er mye mindre for prøvene i forhold til SiO₂, og at den ioniske væsken ligger på overflaten av silica gel.

8.13.3 0-prøve (ren SiO₂)

Nitrogenadsorpsjonsmålingene er målt ved $T = 77,3K$.

| p/po | Vads (cm ³ /g) |
|----------|---------------------------|
| 0,062766 | 59,3531 |
| 0,101196 | 65,0952 |
| 0,1311 | 68,6712 |
| 0,165942 | 72,3602 |
| 0,201791 | 75,8463 |
| 0,237841 | 79,2053 |
| 0,274119 | 82,5271 |
| 0,310723 | 85,8703 |
| 0,346643 | 89,2283 |
| 0,371392 | 91,605 |
| 0,404213 | 94,8383 |
| 0,437677 | 98,2947 |
| 0,471767 | 102,0152 |
| 0,511687 | 106,702 |
| 0,540819 | 110,382 |
| 0,579187 | 115,7183 |
| 0,615708 | 121,3879 |
| 0,649943 | 127,4484 |
| 0,68365 | 134,3978 |
| 0,71749 | 142,6561 |
| 0,751318 | 152,7342 |
| 0,784679 | 165,5643 |
| 0,818419 | 183,2412 |
| 0,859011 | 215,1578 |
| 0,892415 | 264,5912 |
| 0,921937 | 377,4126 |
| 0,989103 | 925,6117 |



Tabell 8.13 og Figur 8.15 Viser adsorpsjonsverdier og isoterm for nitrogen i ren SiO₂.

For 0-prøven (SiO_2) viser isotermeren at dette er en type 3 isoterm, og dermed ikke mulig å si noe om porestrukturen. Gjennomsnittlig porebredde er målt til 24,93 nm. BET-overflatearealet er målt til 272,6 m^2/g . Porevolumet er målt til 1,70 cm^3/g , som er mye mindre enn for ren silica gel. (Se vedlegg E).

8.13.4 Kommentar til målingene

Det er tatt målinger av alle prøvene (1-7) + 0-prøven (SiO_2), men bare tre av de er vist i selve rapporten, for de andre se vedlegg E.

Det som kommer frem av disse nitrogenmålingene er at adsorpsjonsisotermeren blir en type 3 isoterm⁴⁴. Type 3 isoterm har ikke noe punkt B, og derfor ingen identifisert monolagsadsorpsjon. Adsorbenten og adsorbat vekselvirkningene er relativt svake og det adsorberte molekylene fester seg til de mest favoriserte steder. Det betyr at det er vanskelig å si noe om porestrukturen til prøvene. Det er målt overflatearealet, porevolum. For alle prøver er overflatearealet og gjennomsnittlig porestørrelse betydelig mindre enn for 0-prøven. Gjennomsnittlig porebredde er mye det samme for alle prøver, men det differerer litt.

Tar man og sammenligner målt porevolum ved nitrogenmålingene og målt eksperimentelt på laboratoriet for 0-prøven er det 0,05 cm^3/g i forskjell mellom dem.

⁴⁴ Neimark, A. V. et al. (2008). Characterization of solid catalysts. **In:** Erte, G. Knozinger, H. Schuk, F. Weitkamp, J. eds. Handbook of heterogeneous catalysis.. Tyskland: Wiley-Vic.

Kapittel 9 Diskusjon

Løselighet av CO₂ i ioniske væsker

Litteraturstudier sier at løseligheten av CO₂ i ioniske væsker kommer hovedsakelig an på anionet, og kationet spiller en mindre rolle. I denne oppgaven kan ikke det konkluderes i dette pga adsorpsjon av CO₂ på faststoffadsorbentene viser tvetydige resultater. Videre viser studier at å øke alkylengden (sidegrupper) på imidazolium anionet vil CO₂ løseligheten øke litt, og å tilføre en substituent plassert mellom N-substituentene på imidazolium ringen vil CO₂ løseligheten minke litt. kjemiske vekselvirkninger mellom anionet og CO₂, selv om disse vekselvirkningene ikke er store, vil de være hovedgrunnen for høy løselighet av CO₂. Konklusjonen fra denne studien var at de hadde observert Lewis syre-base vekselvirkninger, hvor anionet oppfører seg som Lewis base. Disse oppfører seg som hydrogen binding mottagere (anionet) og hydrogen bindings donorer (kationer). Disse ioniske væskene er hydrokopoliske, og løseligheten i vann kommer i hovedsak an på anionet. Det må forskes mer på dette området for å finne fysiske og kjemiske egenskaper for å finne ut mer om CO₂ løselighet i ioniske væsker. et mål for finne løselighet av CO₂ i ioniske væsker, er fra litteraturen regnet ut fra Henrys lov konstant.

Syntese av ionisk væsker

Noen urenheter viser NMR-analysen, og en urenheter som går igjen for alle synteser (ca. 3,3 ppm på NMR-skalaen), og dette kan være vann fra løsningsmiddelet for NMR-analysen, eller så kan det være vannrester i fra den ioniske væsken, men det er ikke sikkert. Syntese nr. 2, som er 1-butyl-3-metyllimidazolium anelin-2-sulfonat, ble farget (mørk brun) dette kan tyde på forurensing, men det kan også være pga det ikke ble brukt nitrogen som inert gass ved syntesen, for denne ioniske væsken kan være sensitiv til luft eller fuktighet. Av alle ioniske væskene som ble fremstilt var syntese 1, syntese 2 og syntese 3 på væskeform ved rom temperatur, mens de andre var faststoff ved romtemperatur (syntese 4, syntese 5 og syntese 6). Syntese 4, 5 og 6 ble varmet opp til 70°C og smeltet ved den temperaturen, da kan man fastslå at disse har smeltepunkt under eller lik 70°C. Syntese 4 og 5 (1,3-di-tertbutylimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)imide og 1,3-di-tertbutylimidazolium trikfluormetan sulfonat) er det noen protoner for mye. Dette kan skyldes rester av tetrafluorborat, eller andre forurensninger.

Syntese 6 som er 1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetyl sulfonat har et meget sterisk krevende kation, men syntesen ifølge NMR-analysen ser ut som rett produkt er fremstilt. En ting med syntese 6 er at H(2) protonet er skiftet til et høyere felt i NMR-analysen i forhold til de andre syntesene. Grunnen til dette er ikke lett å fastslå siden det ikke er noe litteratur om akkurat dette protonet. Når man ser alle syntesene i NMR-spekteret, danner dette grunnlag for at syntesene som er gjennomført i denne rapporten er det ønsket produkt som er fremstilt. Test av porevolum av SiO₂ og vann er målt ved nitrogenadsorpsjon på SiO₂ til 1,70 cm³/g, og 1,75 cm³ på laboratoriet ved Høgskolen i Telemark.

CO₂ adsorpsjon i faste adsorbenter

Det er viktig å legge vekt på at sammenligningen av prøvene fremstilt i denne rapporten som er faststoffadsorbenter bestående av SiO₂ og ioniske væsker og litteratur, som er løselighet av CO₂ bare i ioniske væsker (adsorpsjon).

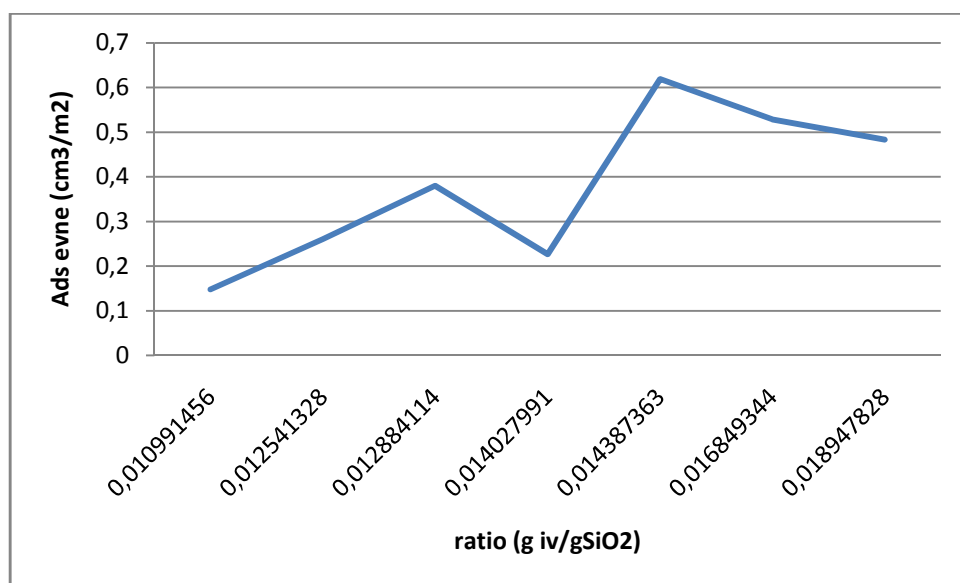
Ved at adsorpsjon av CO₂ i de faste adsorbentene blir adsorpsjonsisotermen formet som en s-kurve. Det tyder på at man kan bruke BET-modell for lav p/po (p/po = 0,05-0,30). For høyere verdier vil dette ikke gjelde, og da bør Langmuir-teorien brukes. Å bruke Henrys lov for en bestemmelse av adsorpsjonsisoterm på en faststoffoverflate kan mest sannsynlig ikke brukes, men understreker at dette gjelder kun for målte trykk i denne oppgaven. Fordi Henrys lov er en lineær sammenheng mellom mengde adsorbent og trykk. Det kommer tydelig ut at det ikke er en lineær sammenheng ved adsorpsjon på en overflate. Sammenligning av alle prøvene i den eksperimentelle del med 0-prøven (ren SiO₂) ser man at 0-prøven har best adsorpsjonsevne, og siden det ikke er mulig å si noe om porestrukturen er det vanskelig å finne ut hva som har skjedd. Det som er en mulig grunn kan være at den ioniske væsken har tettet porene på silica gel.

Prøve 1-3 har det samme kationet ([Bmim]) og som man ser fra oversiktstabellen er anelin-4-sulfonat det beste anionet. Det kan være en mulig delvis- eller full kjemisk adsorpsjon som har skjedd her ved at CO₂ reagerer med det ledige elektronparet på N-substituenten på anionet. Når det gjelder anelin-2-sulfonat anionet er det betydelig lavere adsorpsjonsevne. Hvis man ser nærmere på disse to anionene så kan det observeres at substituentene på anelin-2-sulfonat ligger ved siden av hverandre, og dermed blir de påvirket av hverandre, og det kan være grunnen for at ingen kjemisk adsorpsjon har skjedd dette tilfellet. Referanseprøven, [Bmim][Tf₂N], som er det beste anionet ifølge litteraturen, denne prøven har en

adsorpsjonsevne lavere enn anelin-4-sulfonat, som kanskje kan skyldes, som nevnt tidligere, kan delvis eller full kjemisk adsorpsjon av det sistnevnte anion.

Prøve 4 og 5 har også det samme kation, 1,3-di-tert-butylimidazolium, og $[\text{Tf}_2\text{N}]$ anionet bedre enn trifluormetan sulfonat anionet. Ifølge litteraturen er det antydnet at fluor kan være en grunn for at CO_2 løseligheten i ioniske væsker øker, og det vil jo være bekreftet ved sammenligning ved disse to anionene hvis forskningen innen dette viser seg å være riktig. Den siste ioniske væsken som ble fremstilt er 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan dette kationet skulle vært sammenlignet med en syntese til, som ikke ble fullført. Det man kan si om dette kationet er å sammenligne dette med 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat, som har det samme anion. 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan bedre adsorpsjonsevne enn 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat. Ifølge litteraturen skal løselighet av CO_2 være mest avhengig av anionet, som ikke er tilfellet her. Selv om det kan tyde på at kationet her har stor betydning, kan det ikke konkluderes i at dette stemmer pga målingene gir ikke forventet adsorpsjonsverdi. Alle adsorpsjonsisotermene får en økning av mengde adsorbent ved økt trykk, som er i samsvar med litteraturen.

Alle prøvene fremstilt her har forskjellige ratio (gram ionisk væske/gram SiO_2), og hvis man ser figur 9.1 er det tydelig ingen sammenheng mellom ratio og adsorpsjonsevne. En annen faktor er at de ioniske væskene har forskjellig kation/ og eller anion og kan heller ikke sammenligne de direkte.



Figur 9.1. Sammenhengen mellom adsorpsjons evne og ratio for de 7 prøvene.

Porevolum, overflateareal og ledig plass mellom molekyler

Ved å måle adsorpsjon av nitrogen for prøvene, og sammenligner man overflatearealet av de 7 prøvene, er det mye lavere adsorpsjonsevne for de 7 prøvene enn for ren silica gel. Overflatearealet (BET) er mye høyere for ren silica gel enn for de 7 andre adsorpsjonsprøvene, grunnen til dette kan være at den ioniske væsken har blokkert porene på silica gel. Hvis man sammenligner overflatearealet basert på BET-målinger og areal basert på bindingslengde for [Bmim] molekylet er det ca. det samme arealet bestemt for de to (114 m^2 basert på molekyl beregninger og $118,2 \text{ m}^2$ for BET-målingene). Dette kan tyde på at molekylene i den ioniske væsken er spredd jevnt utover prøven, pga arealet av molekylene er mindre enn total overflateareal. Det kan også tyde på at det har skjedd en monolagsadsorpsjon i dette tilfellet siden lav adsorpsjonsverdi har skjedd, men begge påstandene er høyst usikkert. Når det gjelder om den ioniske væsken er plassert inn i poren eller om de ligger på overflaten på utsiden av silica gel er det vanskelig å konkludere med. Porevolumet for 0-prøven er mye større enn de andre prøvene, det kan tyde på at den ioniske væsken har plasert seg inn i porene på silica gel, men dette er også usikkert. Gjennomsnittsbredden av porene på SiO_2 er ca. den samme for prøvene, men differerer litt. Ledig plass mellom molekylene i den ioniske væsken er også regnet, og funnet ut at det er $158,6 \text{ m}^2$ ledig plass (for prøve 7), men dette er basert på lengde av bindinger til molekyler og bare tatt hensyn til kationet ([Bmim]), så dette er beregninger som er unøyaktige.

Sammenligning av løselighet i [Bmim][Tf₂N] med litteraturen

Det er en tydelig dårligere løselighet av CO_2 i prøve 7 ([Bmim][Tf₂N] + silica gel) enn det som er skrevet i litteraturen. Ved å sammenligne molfraksjon av [Bmim][Tf₂N] i litteraturen og denne gjort i denne rapporten som er molfraksjon av CO_2 ca. 0,02 ved $p=1\text{bar}$ og 50°C fra litteraturen, mens 0,04 regnet ut i denne rapporten. Dette er ikke sansynlig siden CO_2 adsorpsjonsevnen i denne oppgaven er lav, og grunnen til dette kan være at antagelser eller at utregninger ikke stemmer. En annen grunn kan være pga av at SiO_2 porene har tettet seg igjen ved tilføring av ionisk væske for de 7 prøvene.

Kapittel 10 Konklusjon

Viktige faktorer til økt CO₂ løselighet i ioniske væsker er.

- Mest avhengig av anionet
- Økende alkylengde på substituentene på kationet

Det er studert og bevis på kjemiske vekselvirkninger mellom anionet og CO₂, selv om disse vekselvirkningene ikke er store, vil de være hovedgrunnen for høy løselighet av CO₂. En konklusjon fra litteraturen sier at det er observert Lewis syre-base vekselvirkninger, hvor anionet oppfører seg som Lewis base. CO₂ har quandrapole strukturer som (- + + -), og disse oppfører seg som hydrogen binding mottagere (anionet) og hydrogen bindings donorer (kationer). Disse ioniske væskene er hydrokroskopiske, og løseligheten i vann kommer i hovedsak an på anionet

NMR-analysen viser at de 6 syntesene av ioniske væsker er fremstilt, og at produktet er riktig. Selv om det er noen urenheter i de ioniske væskene..

Adsorbentene som er fremstilt i denne rapporten viser en type 2 isotherm. For lave verdier av p/p₀ (p/p₀=0,05-0,30) følger denne adsorpsjonsisothermen BET-modellen, men for høyere verdier bør Langmuir-teorien brukes. Som litteraturen sier er vil adsorpsjonsevnen øke ved økende trykk og ved redusere temperaturen, som er også tilfelle for disse prøvene. Adsorbentene viser en lav adsorpsjonsevne i forhold til adsorpsjon på ren SiO₂, grunnen til dette kan være at porene ble tettet ved tilføring av ionisk væske på silica gel. Løseligheten til de 7 ioniske væskene i silica gel er rangert fra høyest løselighet til lavest løselighet som dette.

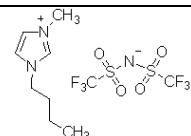
1. [Bmim] anelin-4-sulfonat
2. [Bmim][Tf₂N]
3. [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat
4. 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan sulfonat
5. [Bmim] anelin-2-sulfonat
6. 1,3-di-tert-butyllimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide
7. 1,3-di-tert-butyllimidazolium trifluormetan sulfonat

I følge litteraturen er det beste anionet, $[\text{Tf}_2\text{N}]$, men i denne oppgaven er anelin-4-sulfonat anionet bedre. Det ledige elektronpar på N-substituenten på anelin-4-sulfonat-anionet kan ha reagert med CO_2 og dermed oppstått en delvis eller full kjemisk adsorpsjon. Dette kan være en forklaring på at anelin-4-sulfonat anionet er bedre i denne oppgaven enn $[\text{Tf}_2\text{N}]$ -anionet.

Hvis man sammenligner CO_2 løselighet av $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ regnet ut i denne rapporten med den samme ioniske væsken i litteraturen er det høyere løselighet i denne rapporten enn i litteraturen. Dette mest sannsynlig ikke riktig pga det har ikke oppstått høy CO_2 adsorpsjon på faststoffadsorbentene. I tillegg til det er antagelser og beregninger kanskje ikke riktige i et slikt 3-fasesystem, ihvertfall for dette systemet.

Ved tilføring av de ioniske væskene inn i porene på silica gel, kan porene ha blitt tettet igjen av de ioniske væskene, for de er viskøse og dermed er det en mulighet for at det er grunnen til at resultatet fra adsorpsjonsmålingene er dårligere enn for 0-prøven (SiO_2).

Figuren under viser forskjellig data fra alle prøvene ved ca. 800 mmHg og 30°C .

| prøve nr. | Struktur/navn | temperatur (K) | p (mmHg) | Vads (cm ³ /g) | p/po | ratio | Aggregattilstand | BET-overflateareal (cm ³ /g) | Ads. evne (cm ³ /m ²) |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------|---------------------------|---------|--------|------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | [Bmim] nonafluorbutan-1-sulfonat | 304 | 797,7412 | 1,72375 | 1,04967 | 0,6185 | Væske | 119,81 | 0,01439 |
| 2 | [Bmim] anelin-2-sulfonat | 303 | 799,59975 | 2,17355 | 1,0521 | 0,3801 | Væske | 168,7 | 0,01288 |
| 3 | [Bmim] anelin-4-sulfonat | 303 | 798,97525 | 2,604 | 1,0513 | 0,4831 | Væske | 137,43 | 0,01895 |
| 4 | 1,3-di-tert-butylimidazolium Bis(trifluormetylsylfonyl)imide | 303 | 798,4687 | 2,2987 | 1,05061 | 0,2604 | Faststoff | 183,29 | 0,01254 |
| 5 | 1,3-di-tert-butylimidazolium trifluormetan sulfonat | 303 | 799,2362 | 2,35415 | 1,05163 | 0,1477 | Faststoff | 214,18 | 0,01099 |
| 6 | 1,3-Bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazolium trifluormetan | 303 | 799,0864 | 2,8265 | 1,05143 | 0,2262 | Faststoff | 201,49 | 0,01403 |
| 7 |  | 303 | 798,7214 | 1,99075 | 1,05095 | 0,5282 | Væske | 118,15 | 0,01685 |
| 0 | Silica gel (SiO_2) | 304 | 799,3371 | 6,3226 | 1,05176 | 0 | Faststoff | 277,62 | 0,02277 |

Tabell 10.1 Oversiktsverdier for de 7 prøvene.

Som det går ut fra tabellen er 0-prøven (ren SiO_2) er adsorpsjonsevnen $0,022774296 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ mot den beste prøven [Bmim] anelin-2-sulfonat (prøve 3) som har en adsorpsjonsevne på $0,018947828 \text{ cm}^3/\text{m}^2$. Som nevnt tidligere kan dette være pga at den ioniske væsken har blokkert porene på SiO_2 og dermed ha fått dårligere adsorpsjonsevne.

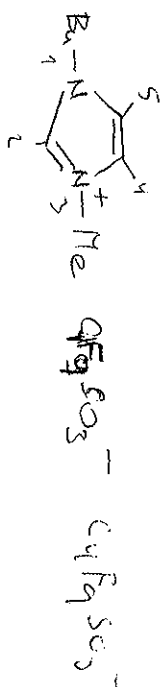
Porestrukturen i prøvene er målt ved nitrogenadsorpsjon på prøvene, og det ble funnet at adsorpsjonsisotermen er en type 3 isoterm. For en type 3 isoterm er det ikke mulig å finne ut noe om porestrukturen. Overflatearealet målt for prøvene er mye lavere enn overflatearealet for SiO_2 , og dette kan være pga den ioniske væsken har tettet igjen porene på silica gel.

Areal beregninger av molekyler basert på molekyl lengder viser at arealet av molekylene er 114 m^2 , og det kan tyde på at molekylene er spredd utover prøven, for total areal basert på BET målinger viser et overflateareal på $118,2 \text{ m}^2$. Hvis man konkluderer med at molekylene er spredd utover hele overflatearealet av SiO_2 , og siden det er lav adsorpsjonsevne kan et monolagsadsorpsjon ha oppstått, men dette er svært usikkert.

Ratio (gram ionisk væske/gram SiO_2) mellom de forskjellige prøvene kan man ikke konkludere med noe der det ikke er noen sammenheng mellom de, men her må det legges vekt på at det er forskjellig ioniske væsker for hver prøve.

Vedlegg A

Prévue 1



KJU_1
PROTON MeOH

Current Data Parameters
NAME: KJU_1
EXPNO: 10
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20080404
Time: 0.58

INSTRUM: DPX300
PROBHD: 5 mm QNP 1H/1
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: MeOH
NS: 32

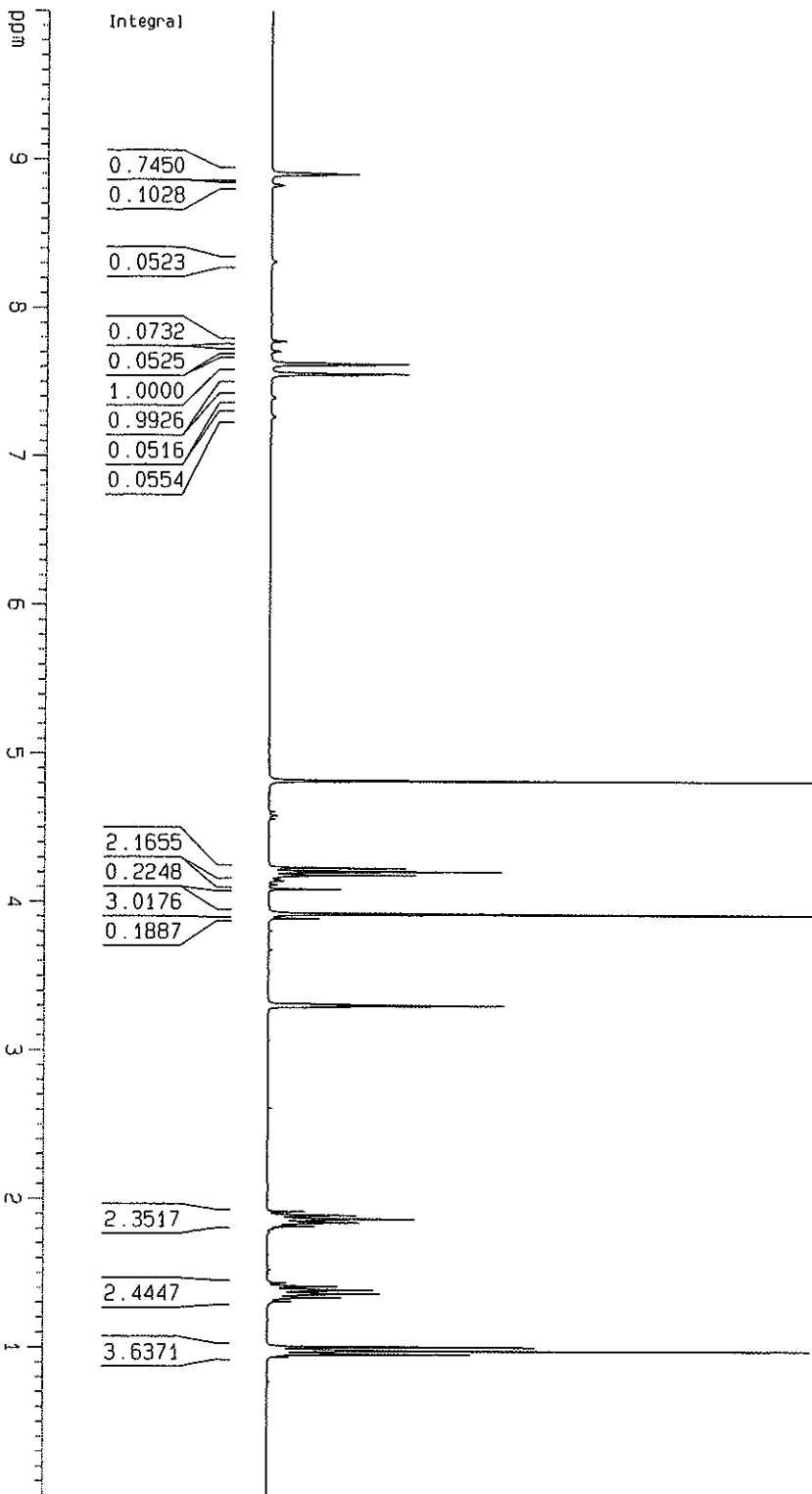
DS: 2
SWH: 6172.839 Hz
FIDRES: 0.094190 Hz
AQ: 5.3084650 sec

RG: 322.5
DW: 81.000 usec
DE: 6.00 usec
TE: 298.2 K
D1: 5.00000000 sec
MCREST: 0.00000000 sec
MCMRK: 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 10.00 usec
PL1: -6.00 dB
SF01: 300.1318534 MHz

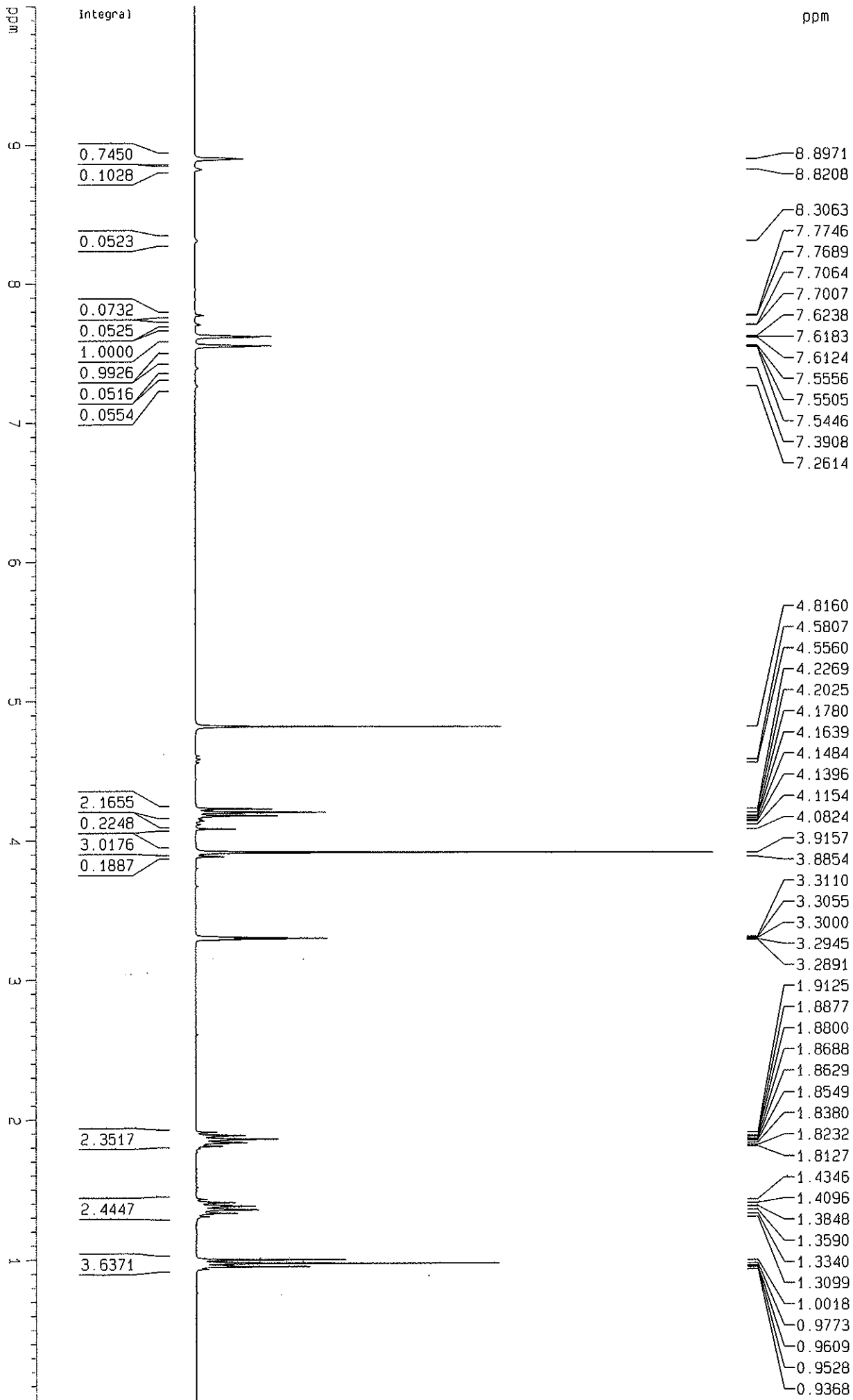
F2 - Processing parameters
SI: 262144
SF: 300.1300078 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

1D NMR plot parameters
CX: 20.00 cm
CY: 12.50 cm
F1P: 10.000 ppm
F1: 3001.30 Hz
F2P: 0.000 ppm
F2: 0.00 Hz
PPMCM: 0.50000 ppm/cm
HZCM: 150.06500 Hz/cm



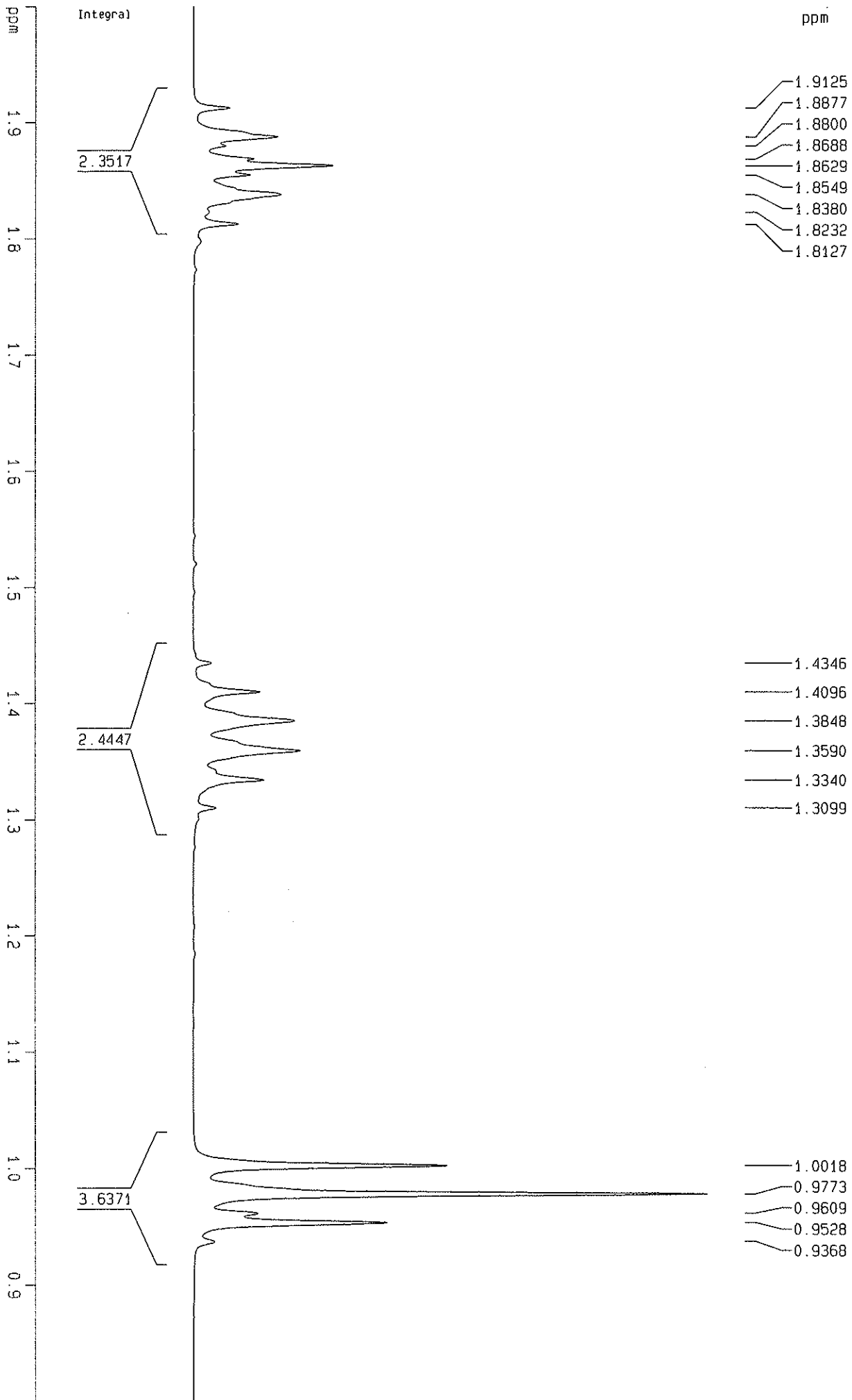
DU=D:; USER=UIO-tmr; NAME=KJ1; EXPNO=1; PROCNO=1
 F1=10.000ppm; F2=0.000ppm; M1=0.04cm; MAX1=10.15cm; PC=1.000

| # | ADDRESS | FREQUENCY | [PPM] | INTENSITY |
|----|----------|-----------|--------|-----------|
| 1 | 96053.2 | 2670.280 | 8.8971 | 0.93 |
| 2 | 97024.8 | 2647.400 | 8.8208 | 0.13 |
| 3 | 103582.9 | 2492.974 | 8.3063 | 0.05 |
| 4 | 110359.5 | 2333.400 | 7.7746 | 0.12 |
| 5 | 110433.1 | 2331.667 | 7.7689 | 0.16 |
| 6 | 111229.8 | 2312.909 | 7.7064 | 0.08 |
| 7 | 111302.3 | 2311.202 | 7.7007 | 0.11 |
| 8 | 112282.1 | 2288.128 | 7.6238 | 0.70 |
| 9 | 112352.2 | 2286.479 | 7.6183 | 1.46 |
| 10 | 112427.2 | 2284.712 | 7.6124 | 1.12 |
| 11 | 113151.9 | 2267.647 | 7.5556 | 0.80 |
| 12 | 113216.8 | 2266.119 | 7.5505 | 1.47 |
| 13 | 113291.9 | 2264.350 | 7.5446 | 0.94 |
| 14 | 115251.4 | 2218.208 | 7.3908 | 0.05 |
| 15 | 116900.5 | 2179.378 | 7.2614 | 0.05 |
| 16 | 148069.8 | 1445.418 | 4.8160 | 5.83 |
| 17 | 150753.9 | 1382.214 | 4.6054 | 0.07 |
| 18 | 151068.1 | 1374.814 | 4.5807 | 0.10 |
| 19 | 151383.2 | 1367.394 | 4.5560 | 0.07 |
| 20 | 155578.3 | 1268.611 | 4.2269 | 1.47 |
| 21 | 155889.1 | 1261.292 | 4.2025 | 2.48 |
| 22 | 156201.7 | 1253.932 | 4.1780 | 1.57 |
| 23 | 156381.0 | 1249.710 | 4.1639 | 0.13 |
| 24 | 156578.5 | 1245.059 | 4.1484 | 0.13 |
| 25 | 156690.4 | 1242.423 | 4.1396 | 0.17 |
| 26 | 156998.5 | 1235.169 | 4.1154 | 0.10 |
| 27 | 157419.6 | 1225.252 | 4.0824 | 0.77 |
| 28 | 159544.9 | 1175.208 | 3.9157 | 9.87 |
| 29 | 159931.1 | 1166.113 | 3.8854 | 0.55 |
| 30 | 160982.9 | 1141.345 | 3.8028 | 0.05 |
| 31 | 162628.3 | 1102.601 | 3.6737 | 0.05 |
| 32 | 167252.3 | 993.717 | 3.3110 | 0.88 |
| 33 | 167322.0 | 992.076 | 3.3055 | 1.75 |
| 34 | 167391.8 | 990.434 | 3.3000 | 2.51 |
| 35 | 167461.5 | 988.791 | 3.2945 | 1.74 |
| 36 | 167531.2 | 987.150 | 3.2891 | 0.88 |
| 37 | 176193.9 | 783.164 | 2.6094 | 0.05 |
| 38 | 185076.0 | 574.013 | 1.9125 | 0.41 |
| 39 | 185393.0 | 566.550 | 1.8877 | 0.95 |
| 40 | 185491.4 | 564.232 | 1.8800 | 0.36 |
| 41 | 185634.2 | 560.870 | 1.8688 | 0.68 |
| 42 | 185708.7 | 559.114 | 1.8629 | 1.57 |
| 43 | 185810.3 | 556.723 | 1.8549 | 0.64 |
| 44 | 186025.8 | 551.649 | 1.8380 | 0.99 |
| 45 | 186215.0 | 547.192 | 1.8232 | 0.18 |
| 46 | 186348.1 | 544.059 | 1.8127 | 0.51 |
| 47 | 186541.9 | 539.496 | 1.7975 | 0.08 |
| 48 | 190076.5 | 456.265 | 1.5202 | 0.04 |
| 49 | 191167.6 | 430.571 | 1.4346 | 0.21 |
| 50 | 191486.4 | 423.064 | 1.4096 | 0.75 |
| 51 | 191802.9 | 415.611 | 1.3848 | 1.14 |
| 52 | 192131.5 | 407.875 | 1.3590 | 1.21 |
| 53 | 192450.5 | 400.363 | 1.3340 | 0.80 |
| 54 | 192756.6 | 393.154 | 1.3099 | 0.26 |
| 55 | 192880.0 | 390.249 | 1.3003 | 0.07 |
| 56 | 196684.5 | 300.663 | 1.0018 | 2.84 |
| 57 | 196996.0 | 293.328 | 0.9773 | 5.77 |
| 58 | 197205.0 | 288.406 | 0.9609 | 0.73 |
| 59 | 197308.7 | 285.964 | 0.9528 | 2.17 |
| 60 | 197513.3 | 281.147 | 0.9368 | 0.24 |

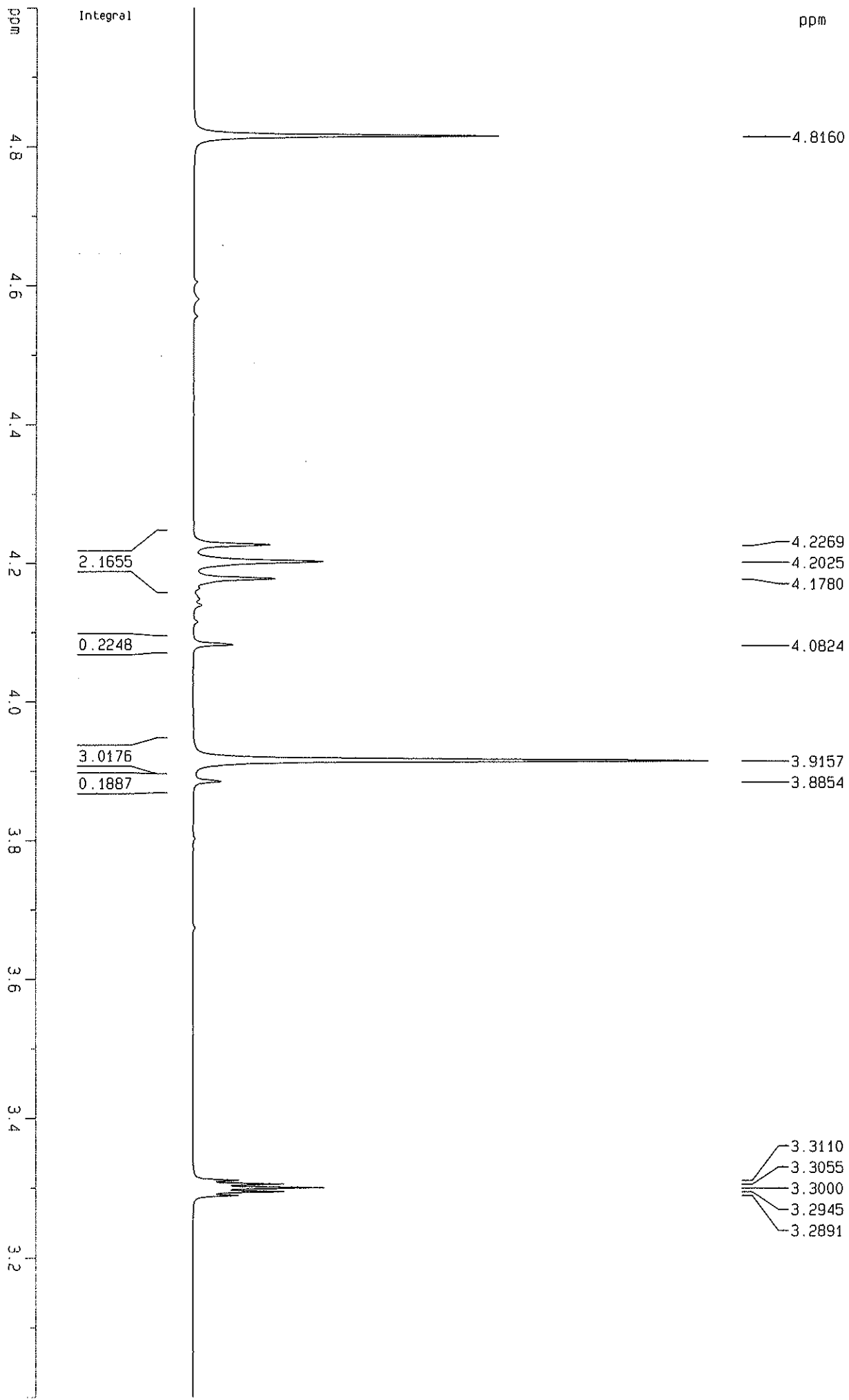


KUJ_1
 PROTON MeOH

KJJ_1
PROTON MeOH



KJL_1
PROTON MeOH



ppm

7.8

7.7

7.6

7.5

7.4

7.3

7.2

Integral

ppm

0.0732

0.0525

1.0000

0.9926

0.0516

0.0554

7.7746
7.7689

7.7064
7.7007

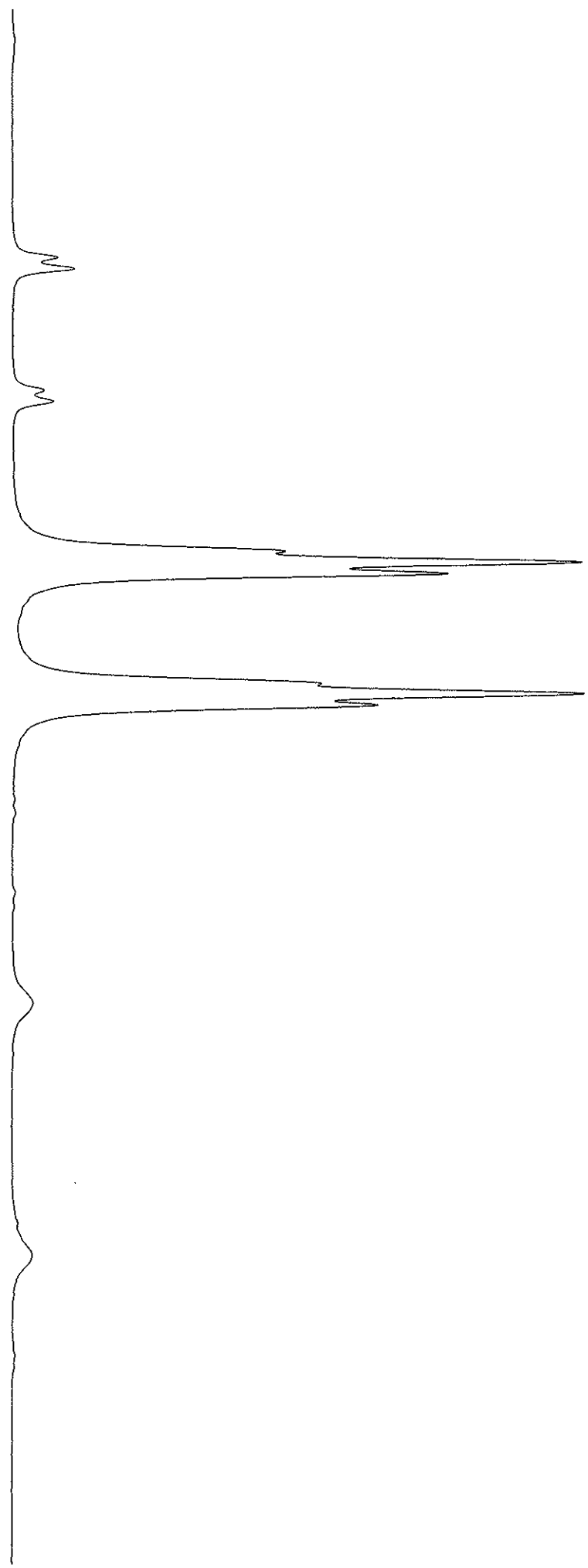
7.6238
7.6183
7.6124

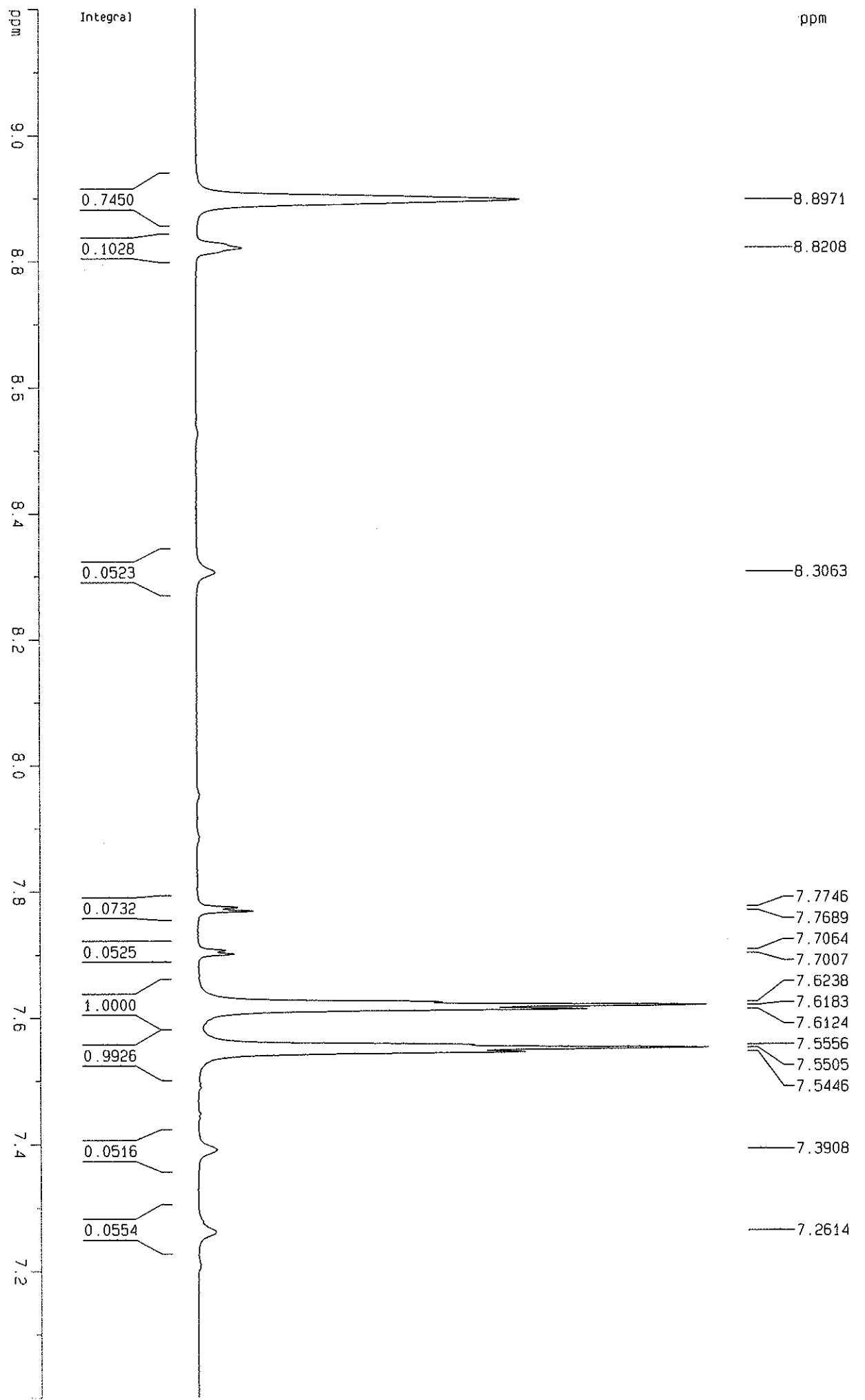
7.5556
7.5505
7.5446

7.3908

7.2614

KUJ_1
PROTON MeOH

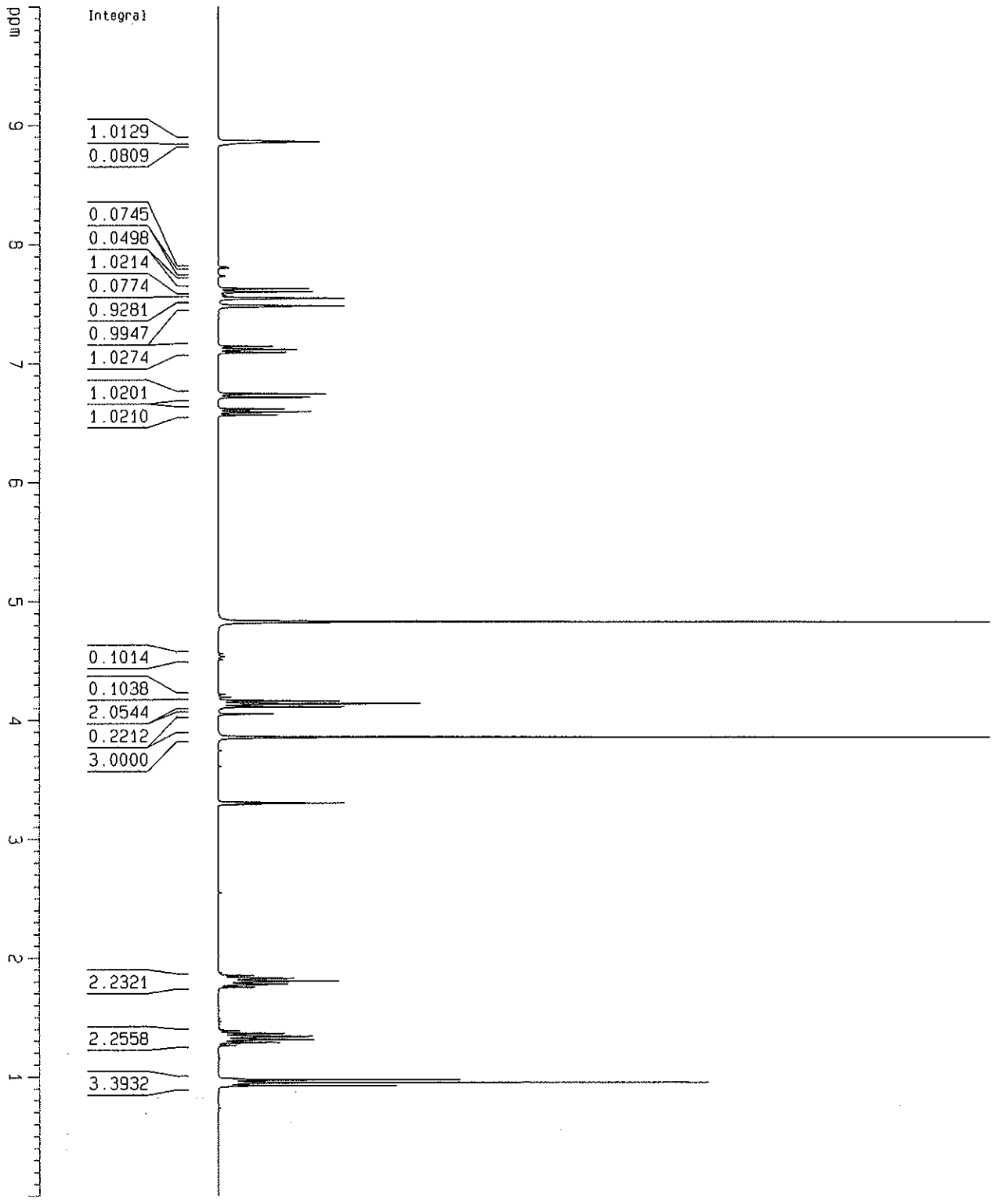
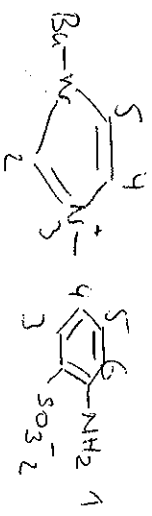




KJJ_1
PROTON MeOH

DRIVE 2

KJU_4
PROTON MeOH



Current Data Parameters
 NAME: KJU_4
 EXPNO: 10
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20080404
 Time: 1.39
 INSTRUM: DPX300
 PROBDW: 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG: zg30
 TD: 65536
 SOLVENT: MeOH
 NS: 32
 DS: 2
 SMH: 6172.839 HZ
 FIDRES: 0.094190 HZ
 AQ: 5.3084650 sec
 RG: 181
 DW: 81.000 usec
 DE: 5.00 usec
 TE: 298.2 K
 O1: 5.00000000 sec
 MCREST: 0.00000000 sec
 MCWPK: 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1: 1H
 P1: 10.00 usec
 PL1: -6.00 dB
 SFO1: 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
 SI: 262144
 SF: 300.1300078 MHz
 WDM: EM
 SSB: 0
 LB: 0.15 HZ
 GB: 0
 PC: 1.00

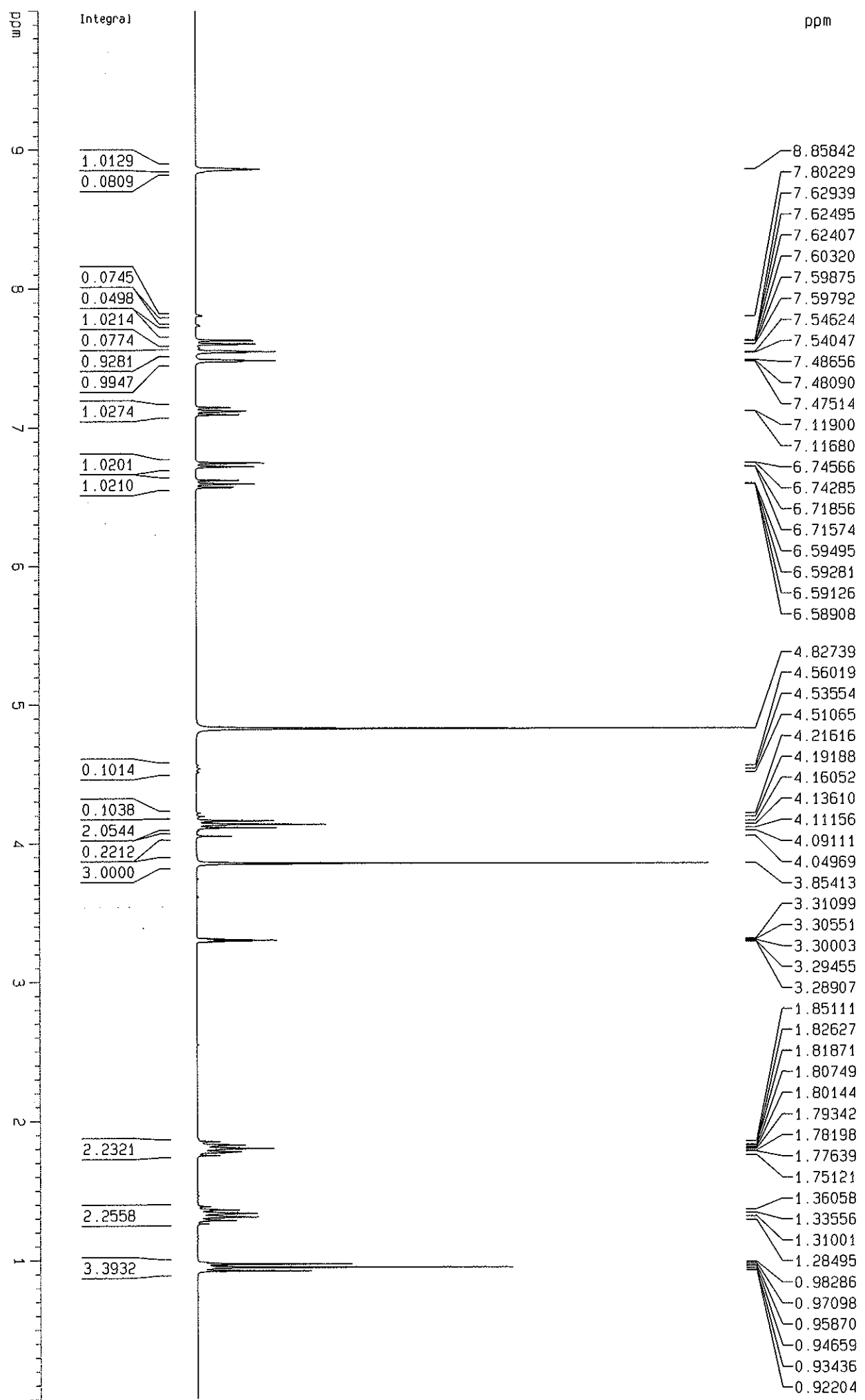
1D NMR plot parameters
 CX: 20.00 cm
 CY: 15.29 cm
 F1P: 10.000 ppm
 F1: 3001.30 HZ
 F2P: 0.000 ppm
 F2: 0.00 HZ
 PPMCM: 0.50000 ppm/cm
 HZCM: 150.06500 HZ/cm

DU=D:, USER=UIO-tnmr, NAME=KJJ_4, EXPNO=10, PROCNO=1

F1=10.000ppm, F2=0.000ppm, MI=0.06cm, MAXI=1000000.00cm, PC=1.000

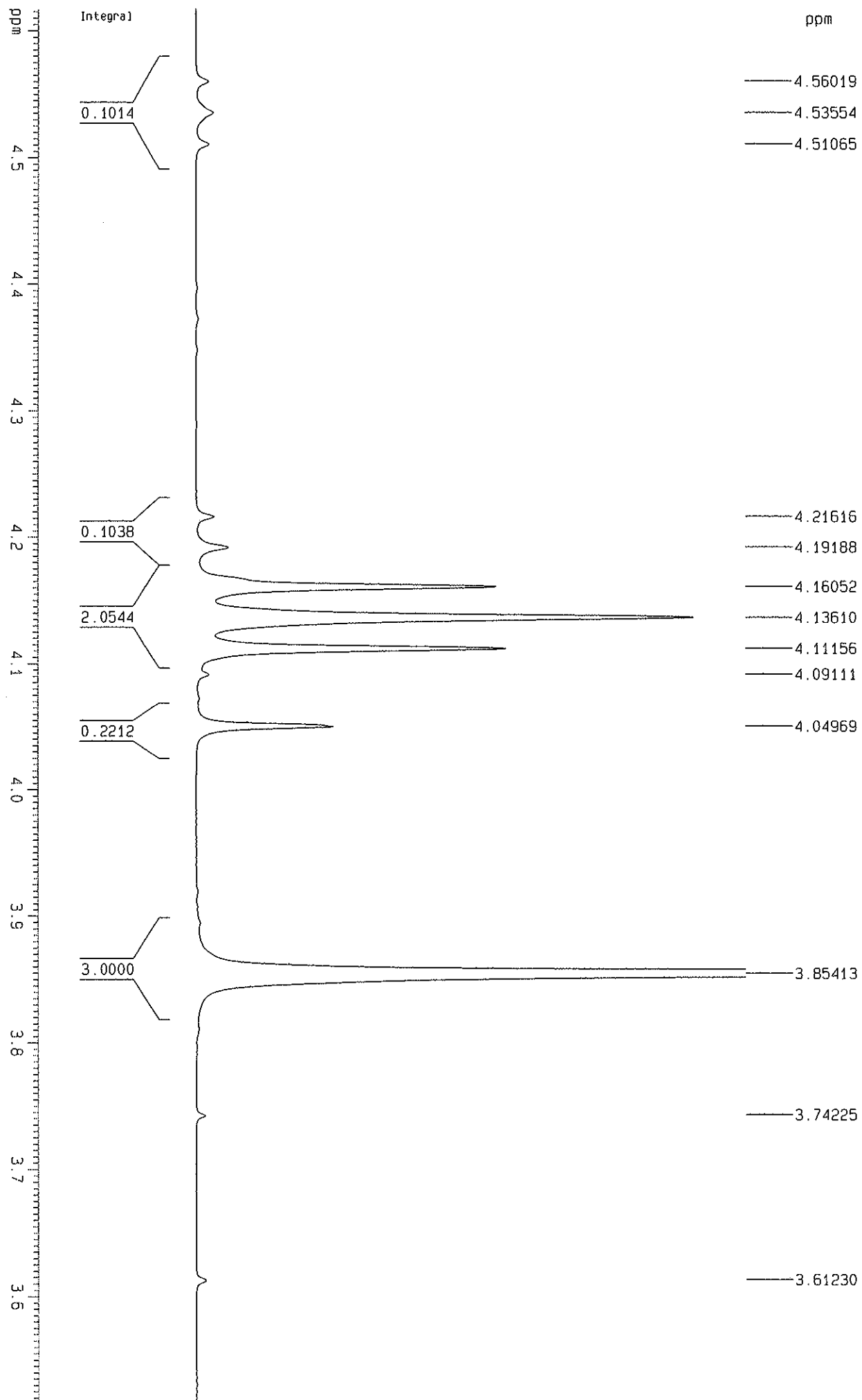
| # | ADDRESS | FREQUENCY | | INTENSITY |
|----|----------|-----------|--------|-----------|
| | | [Hz] | [PPM] | |
| 1 | 96545.8 | 2658.679 | 8.8584 | 1.70 |
| 2 | 109931.7 | 2343.475 | 7.8082 | 0.18 |
| 3 | 110007.1 | 2341.701 | 7.8023 | 0.19 |
| 4 | 110851.8 | 2321.810 | 7.7360 | 0.12 |
| 5 | 110924.1 | 2320.107 | 7.7303 | 0.13 |
| 6 | 112210.8 | 2289.809 | 7.6294 | 1.48 |
| 7 | 112267.3 | 2288.477 | 7.6250 | 1.52 |
| 8 | 112278.6 | 2288.211 | 7.6241 | 1.50 |
| 9 | 112544.6 | 2281.948 | 7.6032 | 1.58 |
| 10 | 112601.3 | 2280.612 | 7.5987 | 1.59 |
| 11 | 112611.9 | 2280.363 | 7.5979 | 1.57 |
| 12 | 112839.7 | 2274.999 | 7.5800 | 0.09 |
| 13 | 112909.4 | 2273.357 | 7.5746 | 0.14 |
| 14 | 112973.9 | 2271.838 | 7.5695 | 0.11 |
| 15 | 113195.2 | 2266.629 | 7.5522 | 1.14 |
| 16 | 113270.5 | 2264.854 | 7.5462 | 2.12 |
| 17 | 113344.1 | 2263.121 | 7.5405 | 1.37 |
| 18 | 114031.2 | 2246.941 | 7.4866 | 1.30 |
| 19 | 114103.3 | 2245.244 | 7.4809 | 2.11 |
| 20 | 114176.8 | 2243.515 | 7.4751 | 1.25 |
| 21 | 118370.3 | 2144.767 | 7.1461 | 0.91 |
| 22 | 118438.9 | 2143.151 | 7.1407 | 0.93 |
| 23 | 118676.5 | 2137.556 | 7.1221 | 1.13 |
| 24 | 118716.0 | 2136.626 | 7.1190 | 1.33 |
| 25 | 118744.1 | 2135.965 | 7.1168 | 1.31 |
| 26 | 118783.8 | 2135.031 | 7.1137 | 1.19 |
| 27 | 119021.4 | 2129.435 | 7.0950 | 1.15 |
| 28 | 119090.1 | 2127.818 | 7.0897 | 1.12 |
| 29 | 123474.6 | 2024.574 | 6.7457 | 1.71 |
| 30 | 123510.4 | 2023.730 | 6.7428 | 1.81 |
| 31 | 123683.7 | 2019.650 | 6.7293 | 0.07 |
| 32 | 123819.9 | 2016.442 | 6.7186 | 1.53 |
| 33 | 123855.8 | 2015.597 | 6.7157 | 1.55 |
| 34 | 125088.5 | 1986.571 | 6.6190 | 1.14 |
| 35 | 125137.9 | 1985.407 | 6.6152 | 1.10 |
| 36 | 125395.4 | 1979.344 | 6.5950 | 1.29 |
| 37 | 125422.7 | 1978.700 | 6.5928 | 1.57 |
| 38 | 125442.5 | 1978.234 | 6.5913 | 1.53 |
| 39 | 125470.2 | 1977.581 | 6.5891 | 1.31 |
| 40 | 125728.0 | 1971.513 | 6.5689 | 1.01 |
| 41 | 125777.4 | 1970.348 | 6.5650 | 0.96 |
| 42 | 147924.3 | 1448.843 | 4.8274 | 15.29 |
| 43 | 151330.0 | 1368.649 | 4.5602 | 0.09 |
| 44 | 151644.1 | 1361.251 | 4.5355 | 0.12 |
| 45 | 151961.3 | 1353.781 | 4.5106 | 0.09 |
| 46 | 155714.9 | 1265.395 | 4.2162 | 0.13 |
| 47 | 156024.3 | 1258.109 | 4.1919 | 0.23 |
| 48 | 156424.1 | 1248.695 | 4.1605 | 2.05 |
| 49 | 156735.3 | 1241.367 | 4.1361 | 3.40 |
| 50 | 157048.1 | 1234.001 | 4.1116 | 2.12 |
| 51 | 157308.7 | 1227.865 | 4.0911 | 0.09 |
| 52 | 157836.6 | 1215.434 | 4.0497 | 0.94 |
| 53 | 160329.2 | 1156.740 | 3.8541 | 13.46 |
| 54 | 161755.1 | 1123.162 | 3.7423 | 0.06 |
| 55 | 163411.5 | 1084.159 | 3.6123 | 0.07 |
| 56 | 167251.9 | 993.726 | 3.3110 | 0.72 |
| 57 | 167321.7 | 992.083 | 3.3055 | 1.46 |
| 58 | 167391.6 | 990.438 | 3.3000 | 2.12 |
| 59 | 167461.4 | 988.793 | 3.2946 | 1.47 |
| 60 | 167531.3 | 987.148 | 3.2891 | 0.74 |
| 61 | 176990.2 | 764.414 | 2.5469 | 0.07 |
| 62 | 185593.7 | 561.824 | 1.8719 | 0.07 |

| | | | | |
|----|----------|---------|--------|------|
| 63 | 185859.1 | 555.573 | 1.8511 | 0.61 |
| 64 | 186019.8 | 551.791 | 1.8385 | 0.17 |
| 65 | 186175.8 | 548.117 | 1.8263 | 1.28 |
| 66 | 186272.0 | 545.850 | 1.8187 | 0.59 |
| 67 | 186415.1 | 542.481 | 1.8075 | 0.86 |
| 68 | 186492.2 | 540.666 | 1.8014 | 2.03 |
| 69 | 186594.4 | 538.259 | 1.7934 | 0.90 |
| 70 | 186740.2 | 534.826 | 1.7820 | 0.55 |
| 71 | 186811.5 | 533.148 | 1.7764 | 1.18 |
| 72 | 187132.3 | 525.592 | 1.7512 | 0.62 |
| 73 | 190818.8 | 438.784 | 1.4620 | 0.07 |
| 74 | 191792.2 | 415.863 | 1.3856 | 0.36 |
| 75 | 192111.2 | 408.351 | 1.3606 | 1.13 |
| 76 | 192430.1 | 400.843 | 1.3356 | 1.59 |
| 77 | 192755.8 | 393.175 | 1.3100 | 1.62 |
| 78 | 193075.2 | 385.653 | 1.2850 | 1.04 |
| 79 | 193379.1 | 378.495 | 1.2611 | 0.32 |
| 80 | 196925.6 | 294.985 | 0.9829 | 0.37 |
| 81 | 197077.0 | 291.421 | 0.9710 | 4.06 |
| 82 | 197233.5 | 287.735 | 0.9587 | 0.79 |
| 83 | 197387.9 | 284.100 | 0.9466 | 8.28 |
| 84 | 197543.8 | 280.428 | 0.9344 | 0.40 |
| 85 | 197700.8 | 276.731 | 0.9220 | 3.00 |

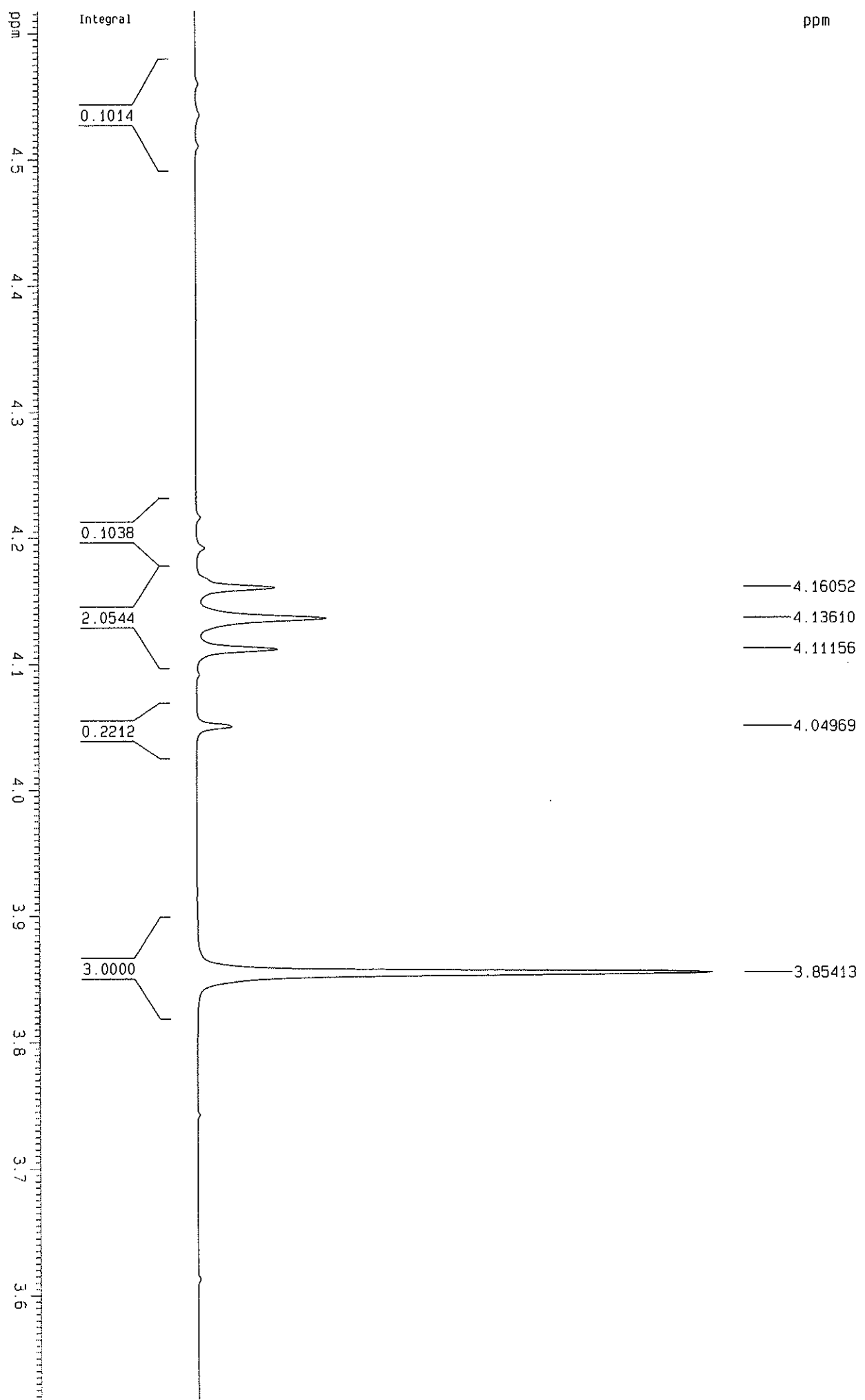


KJU_4
 PROTON MeOH

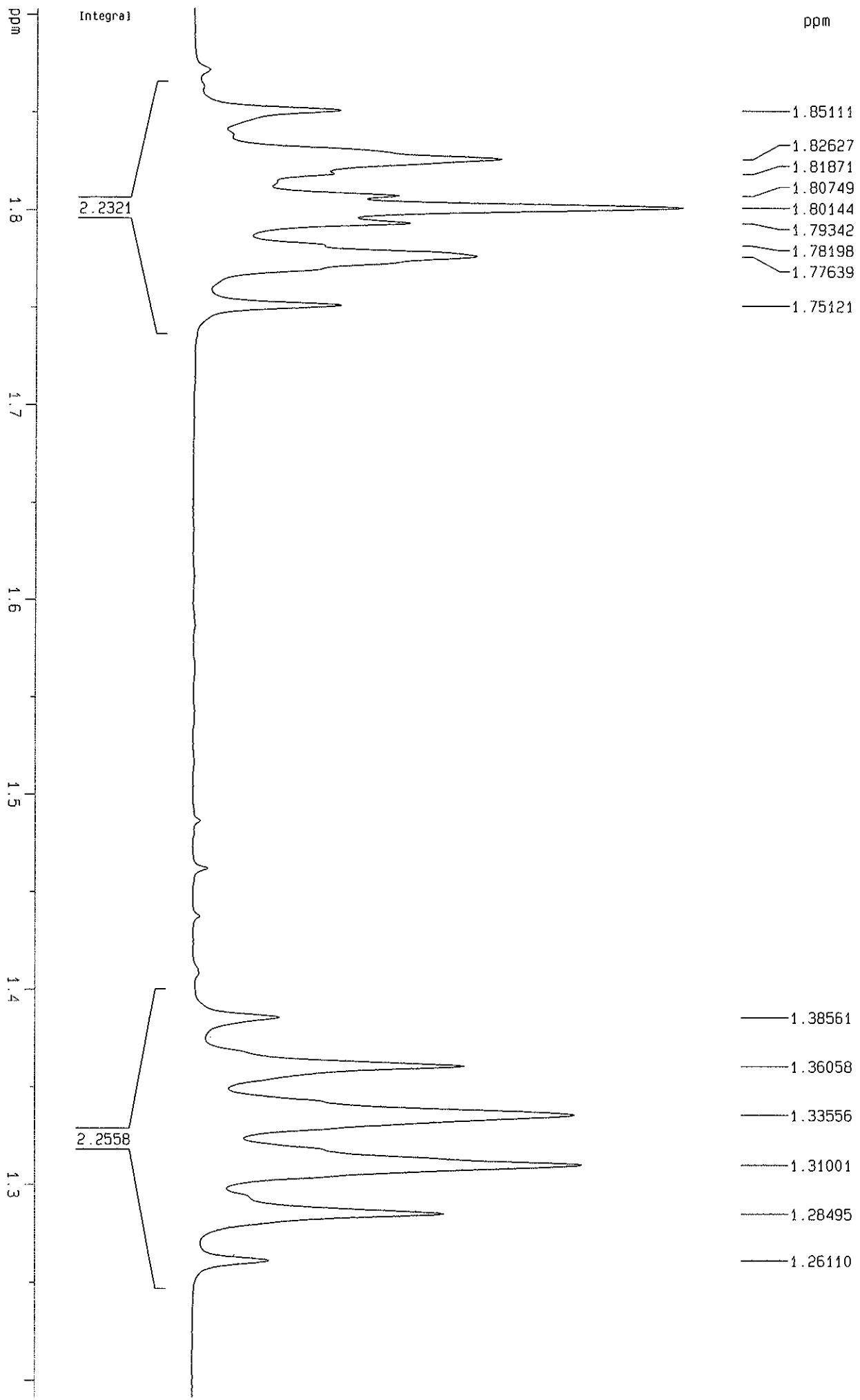
KJJ_4
PROTON MeOH



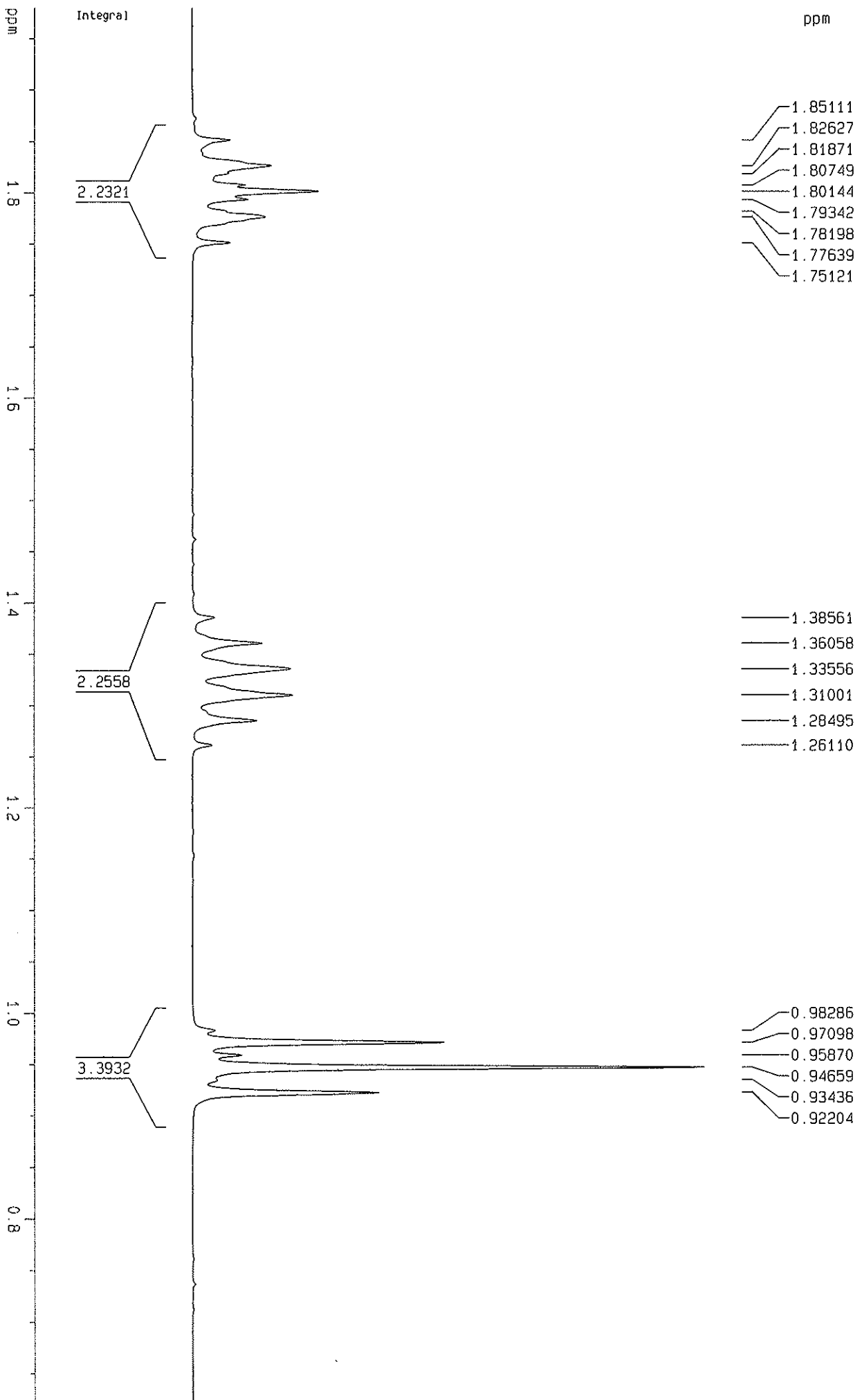
KJU_4
PROTON MEDH



KUJ_4
PROTON MeOH



KJL_4
PROTON MeOH



ppm

Integral

ppm

KJJ_4
PROTON MeOH

1.0129
0.0809

8.85842

0.0745
0.0498

1.0214
0.0774
0.9281
0.9947

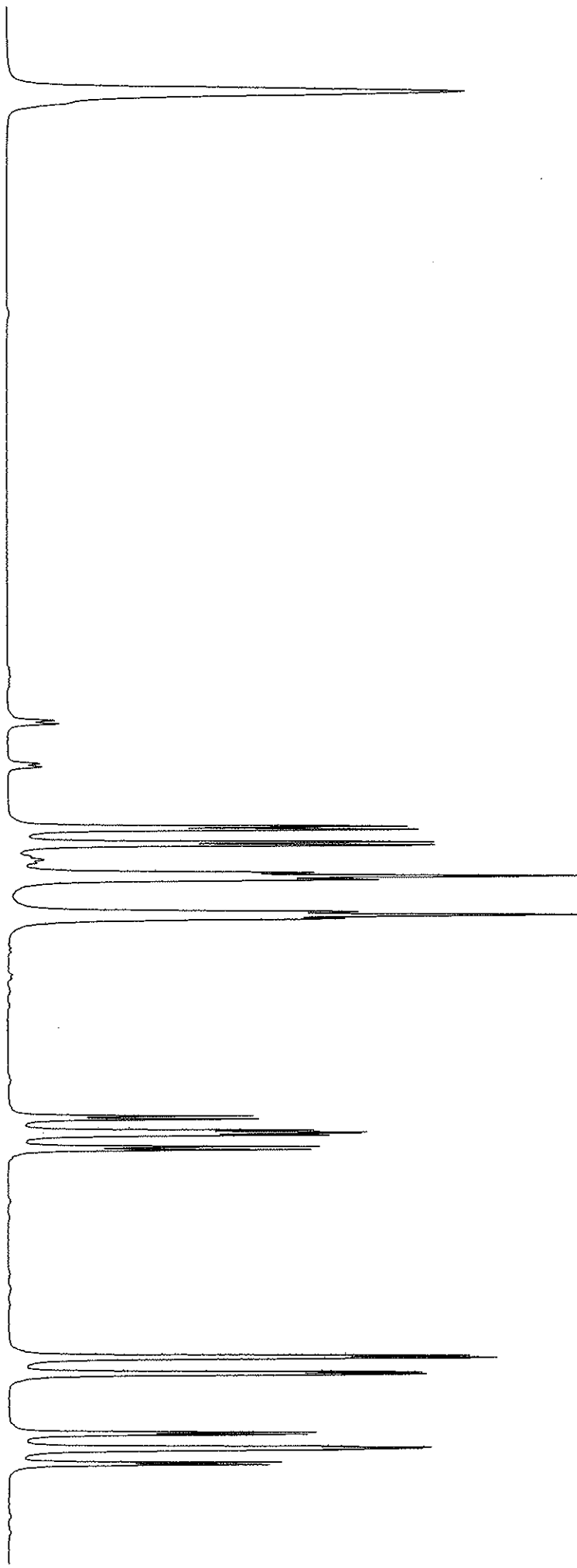
1.0274

1.0201

1.0210

7.80820
7.80229
7.73601
7.73034
7.62939
7.62495
7.62407
7.60320
7.59875
7.59792
7.58005
7.57458
7.56951
7.55216
7.54624
7.54047
7.48656
7.48090
7.47514
7.14613
7.14074
7.12210
7.11900
7.11680
7.11369
7.09504
7.08965

6.74566
6.74285
6.71856
6.71574
6.61903
6.61516
6.59495
6.59281
6.59126
6.58908
6.56886
6.56498



ppm

Integral

ppm

0.0745

0.0498

1.0214

0.0774

0.9281

0.9947

1.0274

1.0201

1.0210

7.80820
7.80229

7.73601
7.73034

7.62939
7.62495

7.62407
7.60320

7.59875
7.59792

7.58005
7.57458

7.56951
7.55216

7.54624
7.54047

7.48656
7.48090

7.47514

7.14613
7.14074

7.12210
7.11900

7.11680
7.11369

7.09504
7.08965

6.74566
6.74285

6.71856
6.71574

6.61903
6.61516

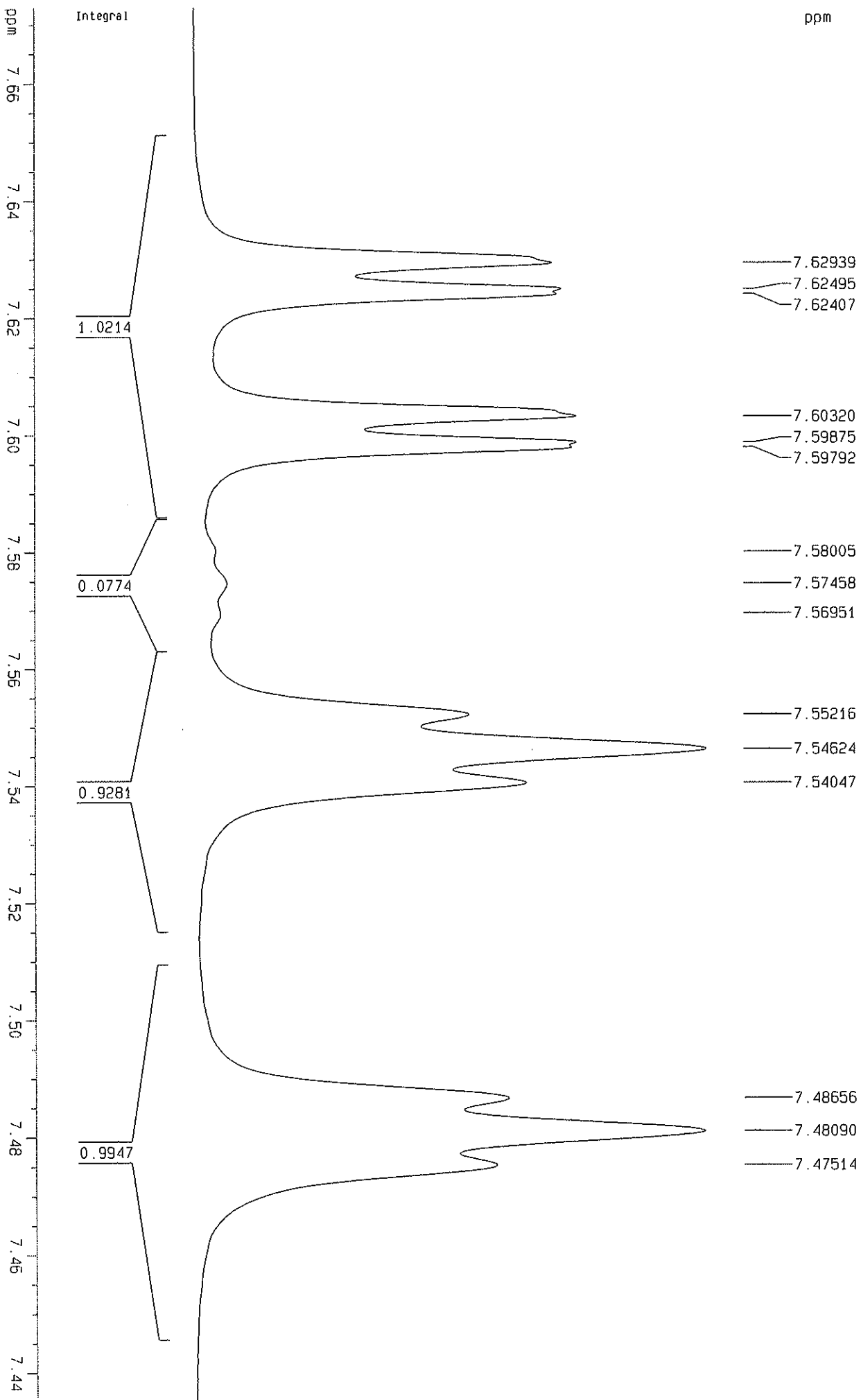
6.59495
6.59281

6.59126
6.58908

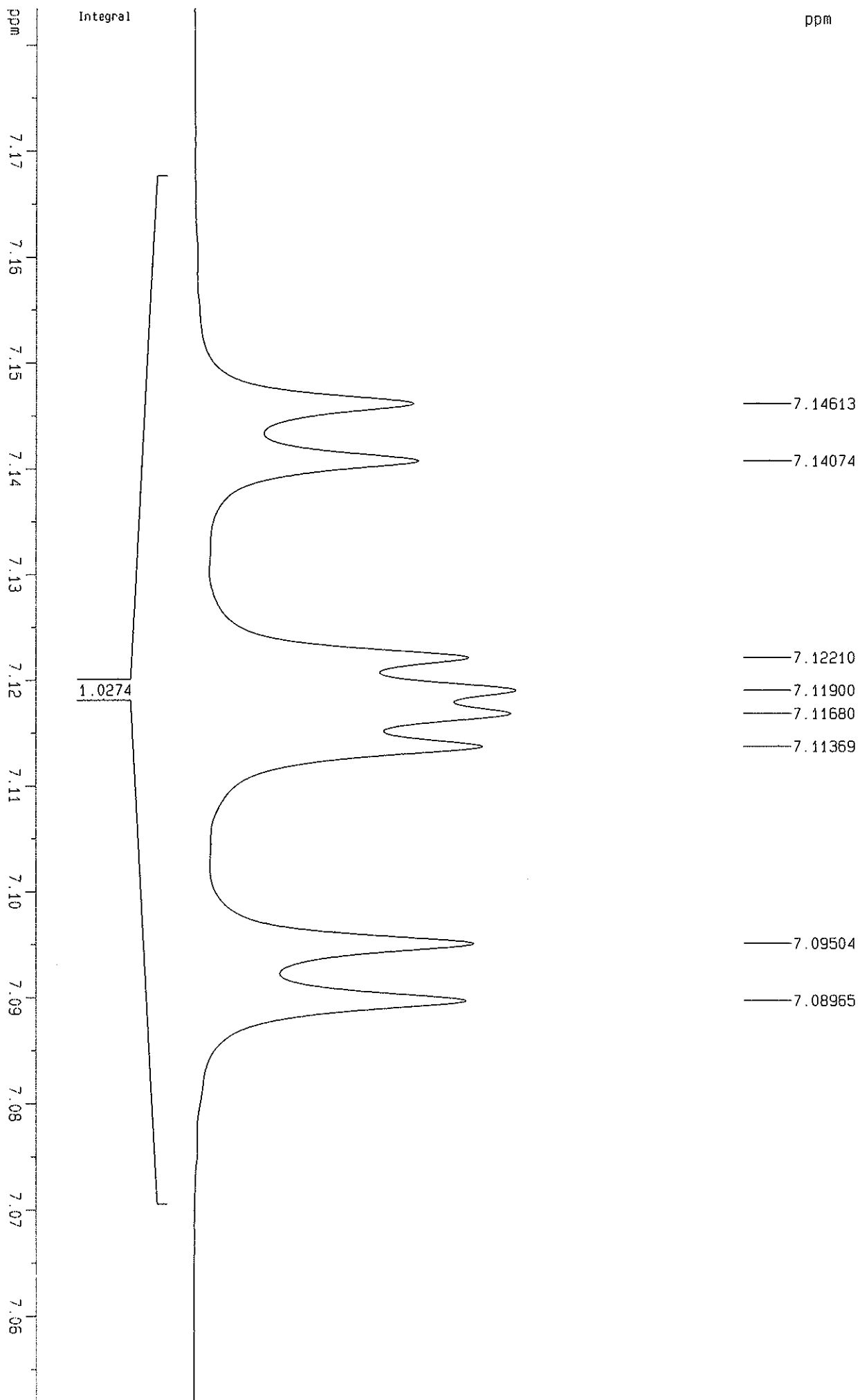
6.56886
6.56498

KJJ_4
PROTON MeOH

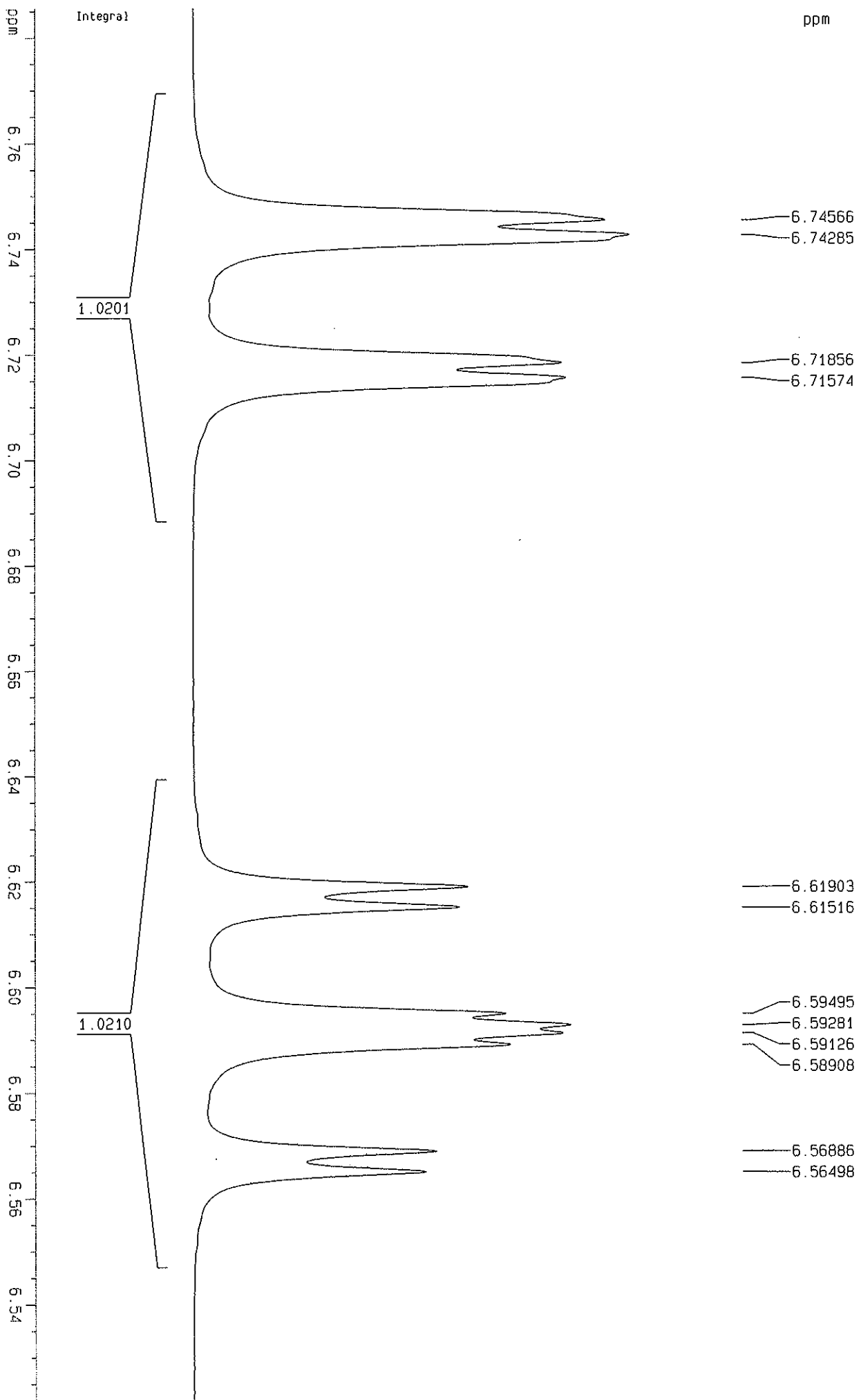
KJJ_4
PROTON MeOH



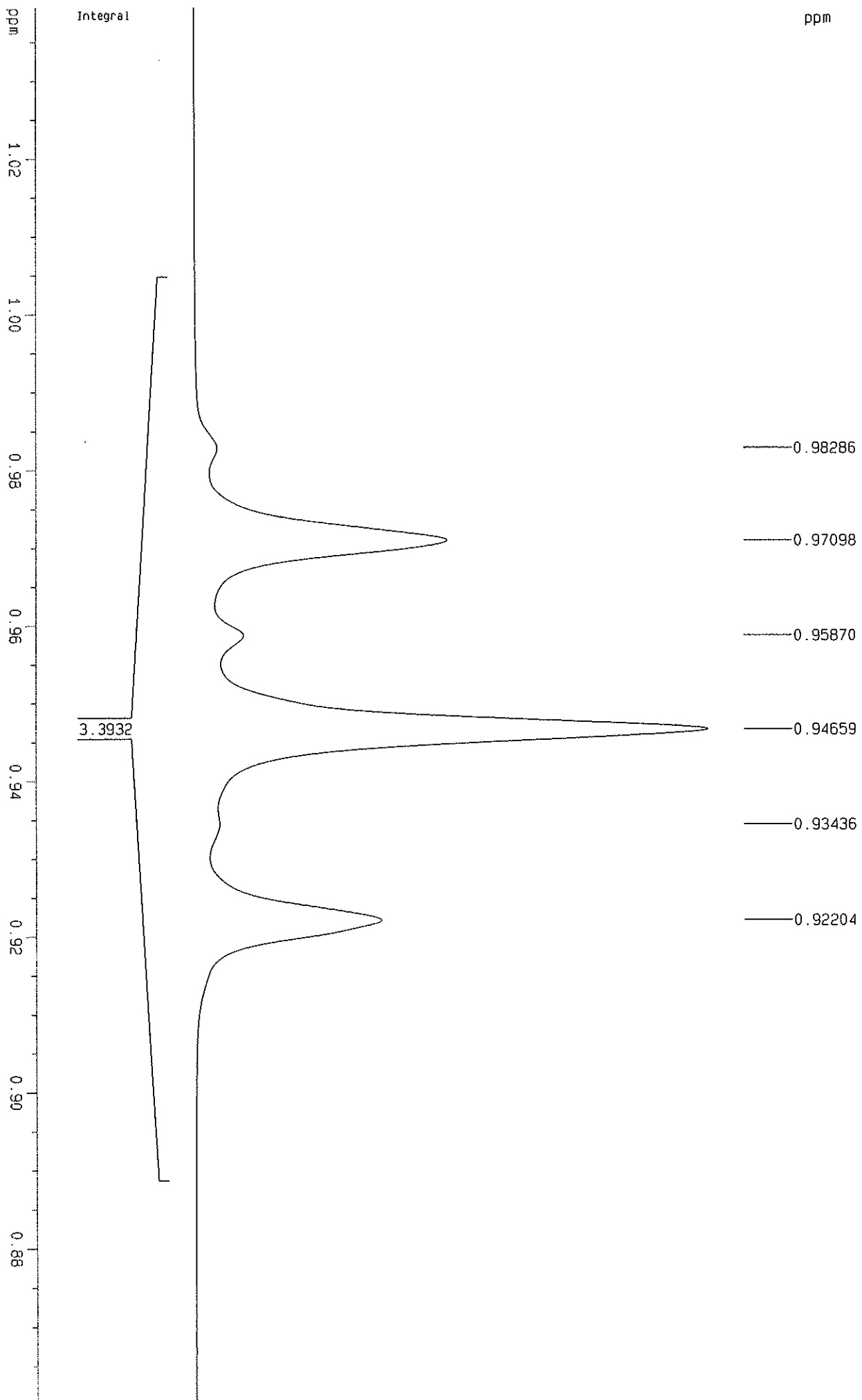
KJL_4
PROTON MeOH



KUJ_4
PROTON MeOH

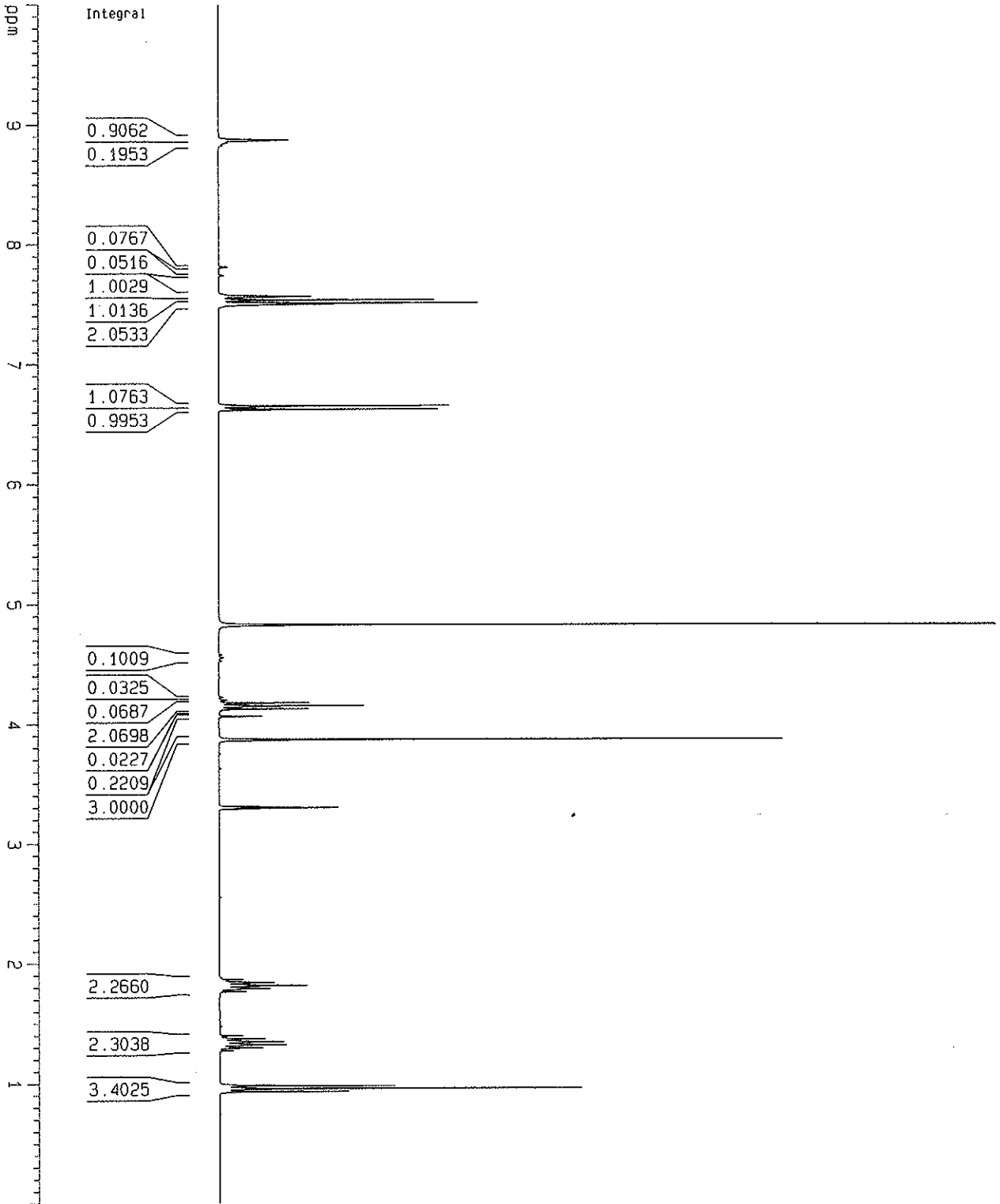
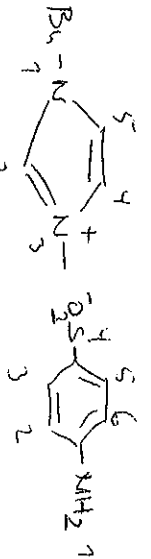


KJJ_4
PROTON MeOH



PRUEVE 3

KJU_5
PROTON MeOH



Current Data Parameters
NAME: KJU_5
EXPNO: 10
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20080404
Time: 1.51

INSTRUM: DPX300
PROBHD: 5 mm QNP 1H/1
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: MeOH
NS: 32

DS: 2
SWH: 6172.839 Hz
FIDRES: 0.094190 Hz
AQ: 5.3084660 sec
RG: 203.2
DE: 81.000 usec
TE: 298.2 K

D1: 5.00000000 sec
MCREST: 0.00000000 sec
MCPRK: 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 10.00 usec
PL1: -6.00 dB
SFO1: 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI: 262144
SF: 300.1300078 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.15 Hz
GB: 0
PC: 1.00

10 NMR plot parameters
CX: 20.00 cm
CY: 15.30 cm
F1P: 10.000 ppm
F1: 3001.30 Hz
F2P: 0.000 ppm
F2: 0.00 Hz
PPMCM: 0.50000 ppm/cm
HZCM: 150.06500 Hz/cm

DU=D:, USER=UIO-tnmr, NAME=KJJ_5, EXPNO=10, PROCNO=1

F1=10.000ppm, F2=0.000ppm, MI=0.05cm, MAXI=1000000.00cm, PC=1.000

| # | ADDRESS | FREQUENCY | | INTENSITY |
|----|----------|-----------|--------|-----------|
| | | [Hz] | [PPM] | |
| 1 | 96420.9 | 2661.599 | 8.8682 | 0.76 |
| 2 | 96623.9 | 2656.819 | 8.8522 | 0.09 |
| 3 | 96718.7 | 2654.587 | 8.8448 | 0.11 |
| 4 | 96968.5 | 2648.706 | 8.8252 | 0.05 |
| 5 | 109880.9 | 2344.650 | 7.8121 | 0.09 |
| 6 | 109958.2 | 2342.831 | 7.8061 | 0.10 |
| 7 | 110783.5 | 2323.397 | 7.7413 | 0.06 |
| 8 | 110857.7 | 2321.649 | 7.7355 | 0.06 |
| 9 | 112865.3 | 2274.376 | 7.5780 | 0.09 |
| 10 | 112985.0 | 2271.558 | 7.5686 | 0.54 |
| 11 | 113061.4 | 2269.759 | 7.5626 | 1.01 |
| 12 | 113136.0 | 2268.001 | 7.5567 | 0.65 |
| 13 | 113233.2 | 2265.713 | 7.5491 | 0.08 |
| 14 | 113309.1 | 2263.925 | 7.5431 | 0.28 |
| 15 | 113416.6 | 2261.394 | 7.5347 | 2.32 |
| 16 | 113504.9 | 2259.315 | 7.5278 | 0.75 |
| 17 | 113608.8 | 2256.868 | 7.5196 | 0.10 |
| 18 | 113702.1 | 2254.670 | 7.5123 | 0.78 |
| 19 | 113791.1 | 2252.575 | 7.5053 | 2.78 |
| 20 | 113897.8 | 2250.062 | 7.4970 | 1.25 |
| 21 | 113972.7 | 2248.299 | 7.4911 | 0.56 |
| 22 | 114107.6 | 2245.123 | 7.4805 | 0.08 |
| 23 | 124551.2 | 1999.202 | 6.6611 | 0.29 |
| 24 | 124658.2 | 1996.681 | 6.6527 | 2.47 |
| 25 | 124747.0 | 1994.591 | 6.6458 | 0.76 |
| 26 | 124862.8 | 1991.864 | 6.6367 | 0.08 |
| 27 | 124944.2 | 1989.947 | 6.6303 | 0.72 |
| 28 | 125032.4 | 1987.871 | 6.6234 | 2.36 |
| 29 | 125139.9 | 1985.340 | 6.6149 | 0.27 |
| 30 | 147926.1 | 1448.780 | 4.8272 | 9.83 |
| 31 | 151422.5 | 1366.449 | 4.5529 | 0.06 |
| 32 | 155621.1 | 1267.582 | 4.2234 | 0.06 |
| 33 | 155931.7 | 1260.270 | 4.1991 | 0.10 |
| 34 | 156229.4 | 1253.259 | 4.1757 | 0.99 |
| 35 | 156539.6 | 1245.955 | 4.1514 | 1.57 |
| 36 | 156852.0 | 1238.599 | 4.1269 | 0.97 |
| 37 | 157631.9 | 1220.234 | 4.0657 | 0.43 |
| 38 | 157652.3 | 1219.753 | 4.0641 | 0.47 |
| 39 | 160135.5 | 1161.280 | 3.8693 | 6.06 |
| 40 | 167251.5 | 993.716 | 3.3110 | 0.44 |
| 41 | 167321.3 | 992.071 | 3.3055 | 0.89 |
| 42 | 167391.2 | 990.426 | 3.3000 | 1.30 |
| 43 | 167461.1 | 988.780 | 3.2945 | 0.89 |
| 44 | 167531.0 | 987.135 | 3.2890 | 0.44 |
| 45 | 185648.0 | 560.524 | 1.8676 | 0.27 |
| 46 | 185745.0 | 558.239 | 1.8600 | 0.10 |
| 47 | 185965.2 | 553.053 | 1.8427 | 0.60 |
| 48 | 186063.6 | 550.736 | 1.8350 | 0.33 |
| 49 | 186203.3 | 547.447 | 1.8240 | 0.42 |
| 50 | 186280.8 | 545.623 | 1.8180 | 0.96 |
| 51 | 186383.2 | 543.211 | 1.8099 | 0.44 |
| 52 | 186526.9 | 539.828 | 1.7986 | 0.25 |
| 53 | 186599.6 | 538.115 | 1.7929 | 0.56 |
| 54 | 186687.3 | 536.050 | 1.7861 | 0.25 |
| 55 | 186920.7 | 530.554 | 1.7677 | 0.30 |
| 56 | 191613.0 | 420.063 | 1.3996 | 0.26 |
| 57 | 191929.5 | 412.610 | 1.3748 | 0.49 |
| 58 | 192247.6 | 405.119 | 1.3498 | 0.70 |
| 59 | 192573.8 | 397.438 | 1.3242 | 0.73 |
| 60 | 192893.3 | 389.914 | 1.2992 | 0.48 |
| 61 | 193197.6 | 382.750 | 1.2753 | 0.15 |
| 62 | 196809.9 | 297.688 | 0.9919 | 0.18 |

| | | | | |
|----|----------|---------|--------|------|
| 63 | 196936.1 | 294.716 | 0.9820 | 1.89 |
| 64 | 197118.2 | 290.429 | 0.9677 | 0.38 |
| 65 | 197247.5 | 287.384 | 0.9575 | 3.89 |
| 66 | 197431.8 | 283.046 | 0.9431 | 0.17 |
| 67 | 197560.3 | 280.018 | 0.9330 | 1.40 |

ppm
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4

Integral

0.1009

0.0325

0.0687

2.0698

0.0227

0.2209

3.0000

ppm

4.57741

4.55286

4.52782

4.22344

4.19908

4.17572

4.15138

4.12687

4.10617

4.06568

4.06408

3.86926

3.75056

3.62750

3.31095

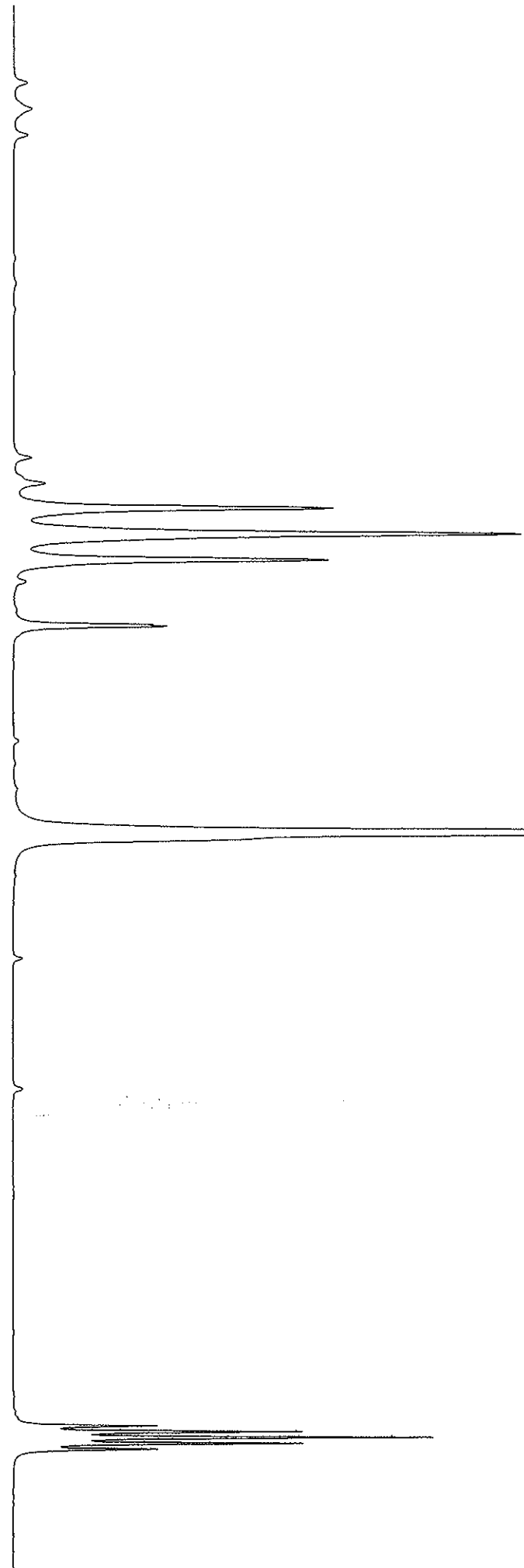
3.30547

3.29999

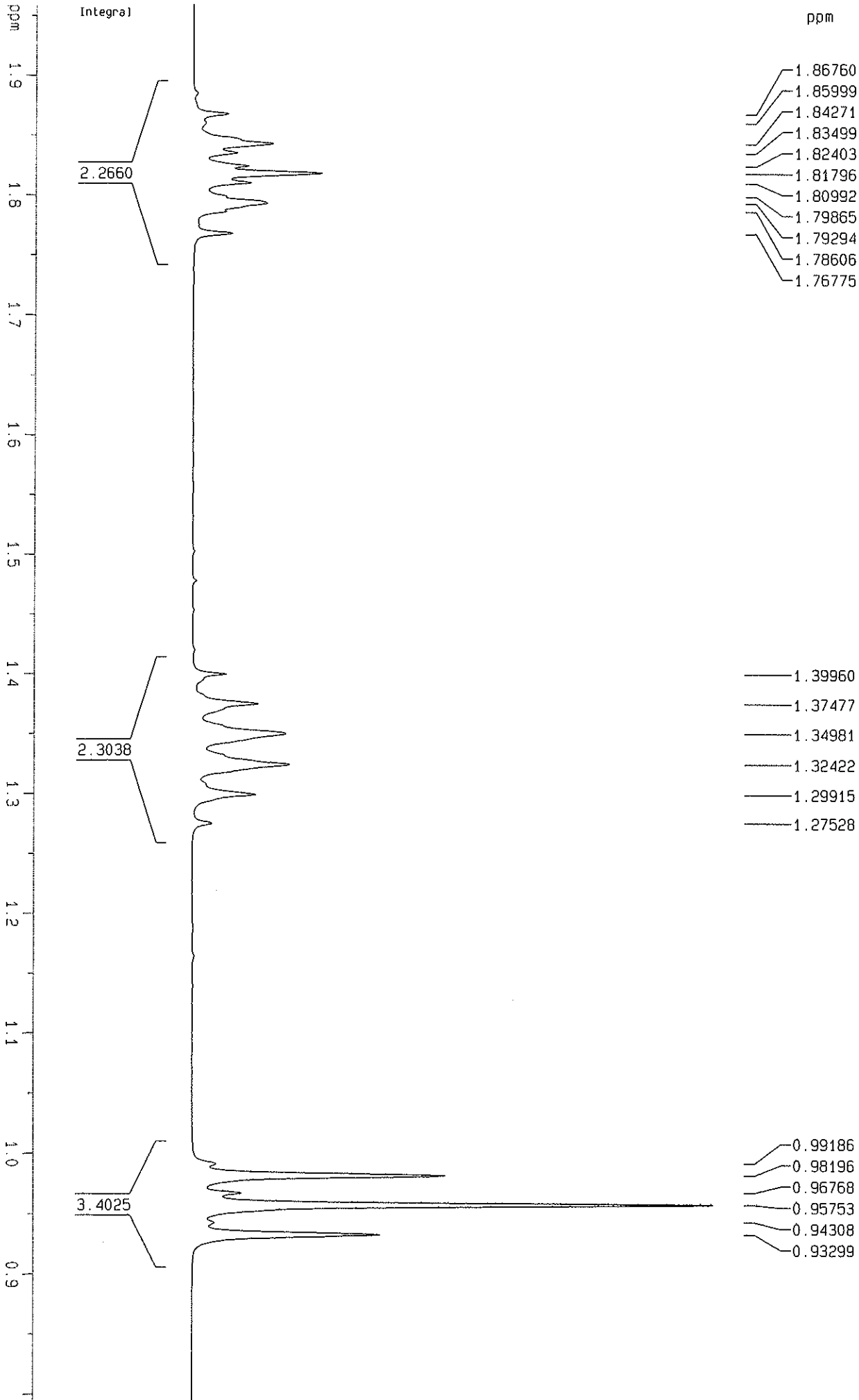
3.29451

3.28902

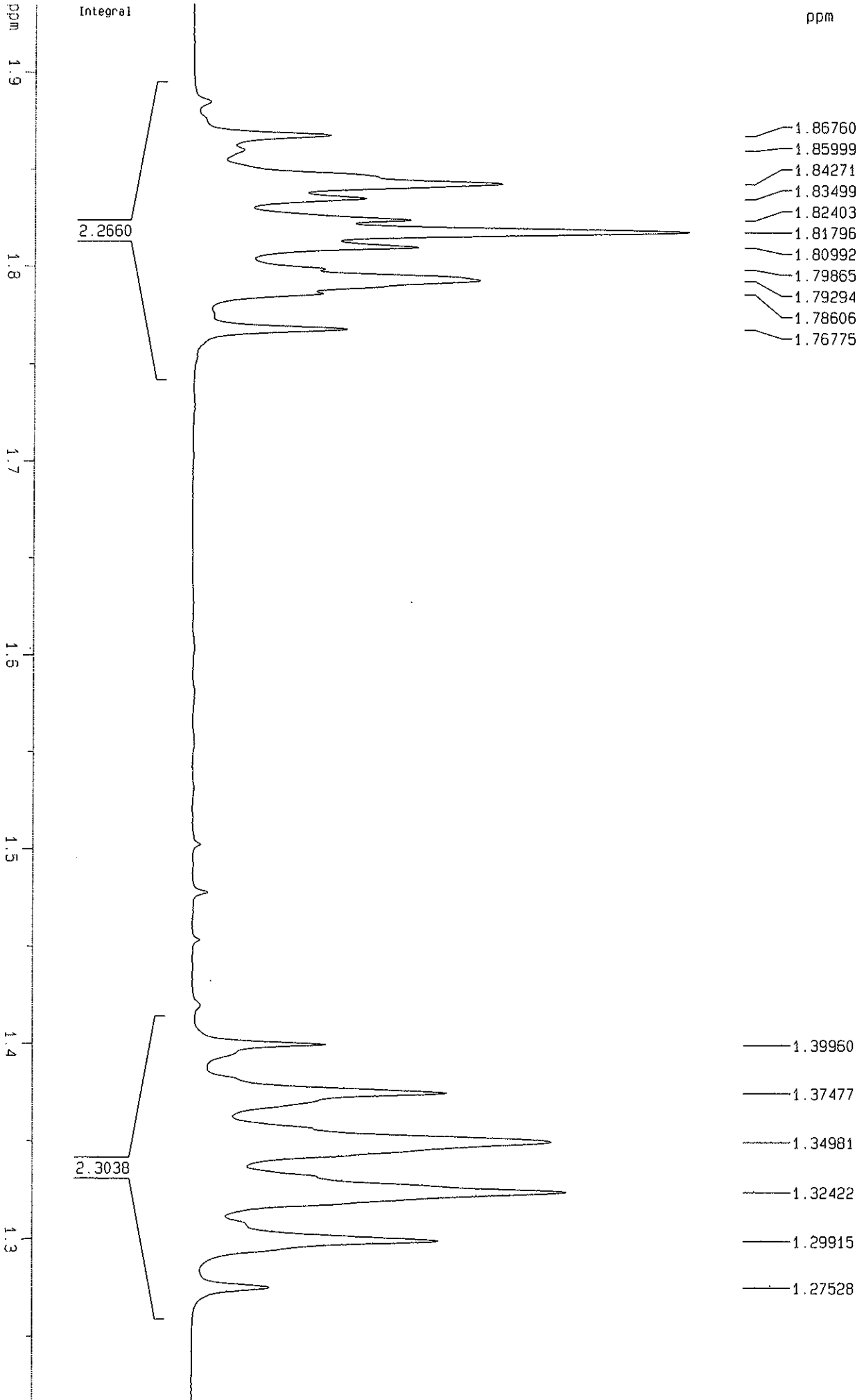
KJL_5
PROTON MeOH



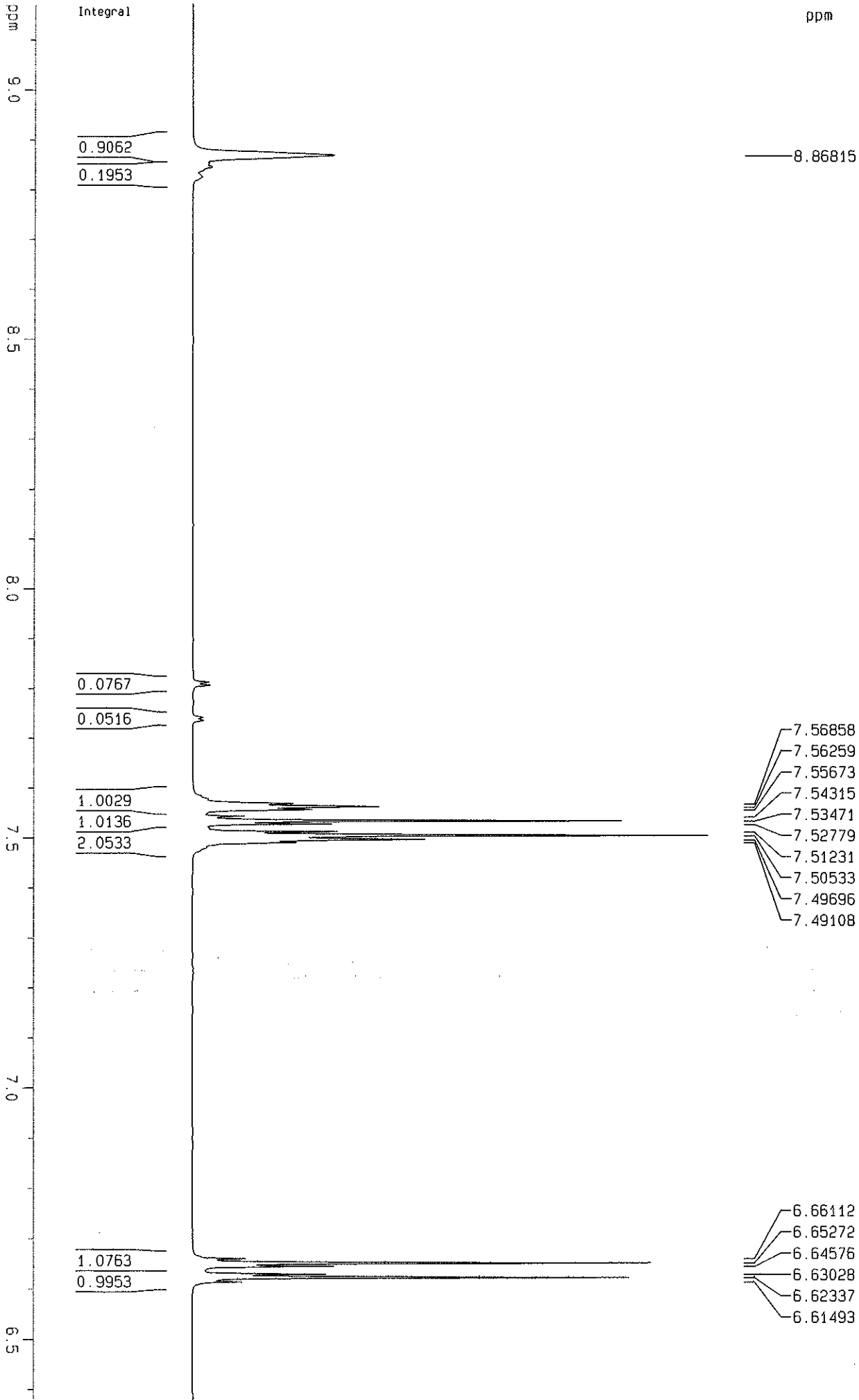
KJL_5
PROTON MeOH



KJJ_5
PROTON MeOH



KJU_5
PROTON MeOH



ppm

7.8

7.7

7.6

7.5

Integral

0.0767

0.0516

1.0029

1.0136

2.0533

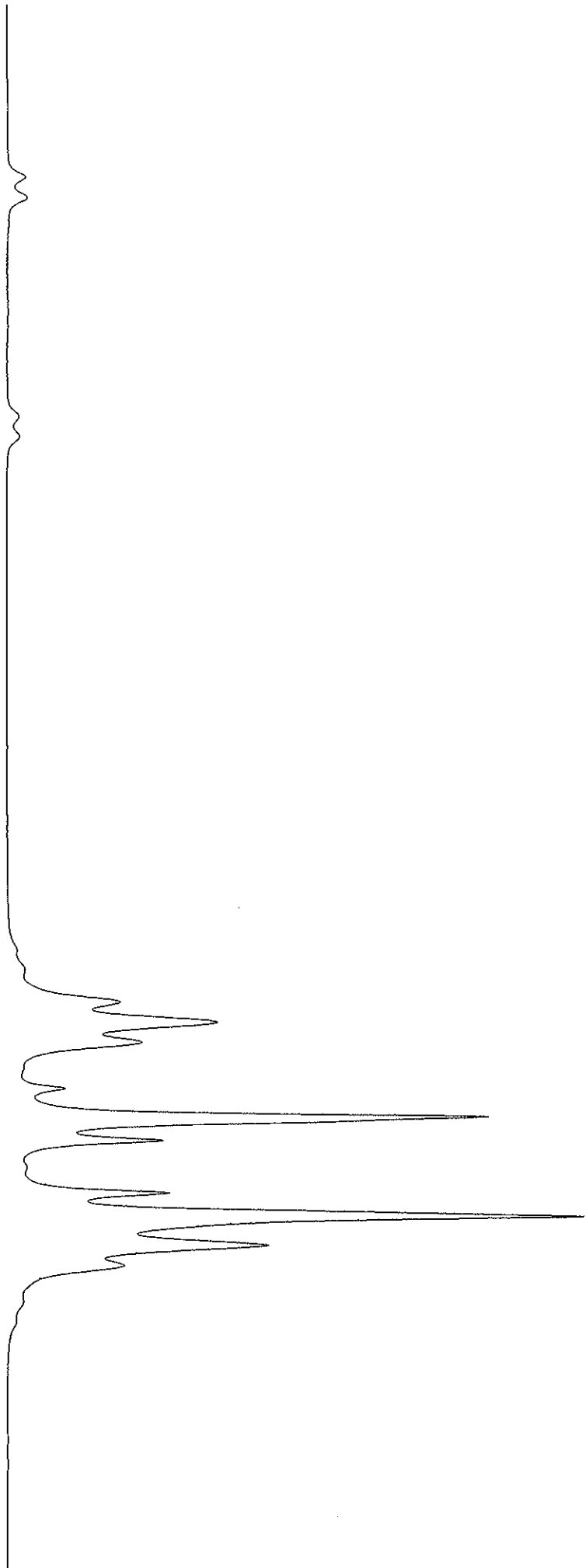
ppm

7.81211
7.80605

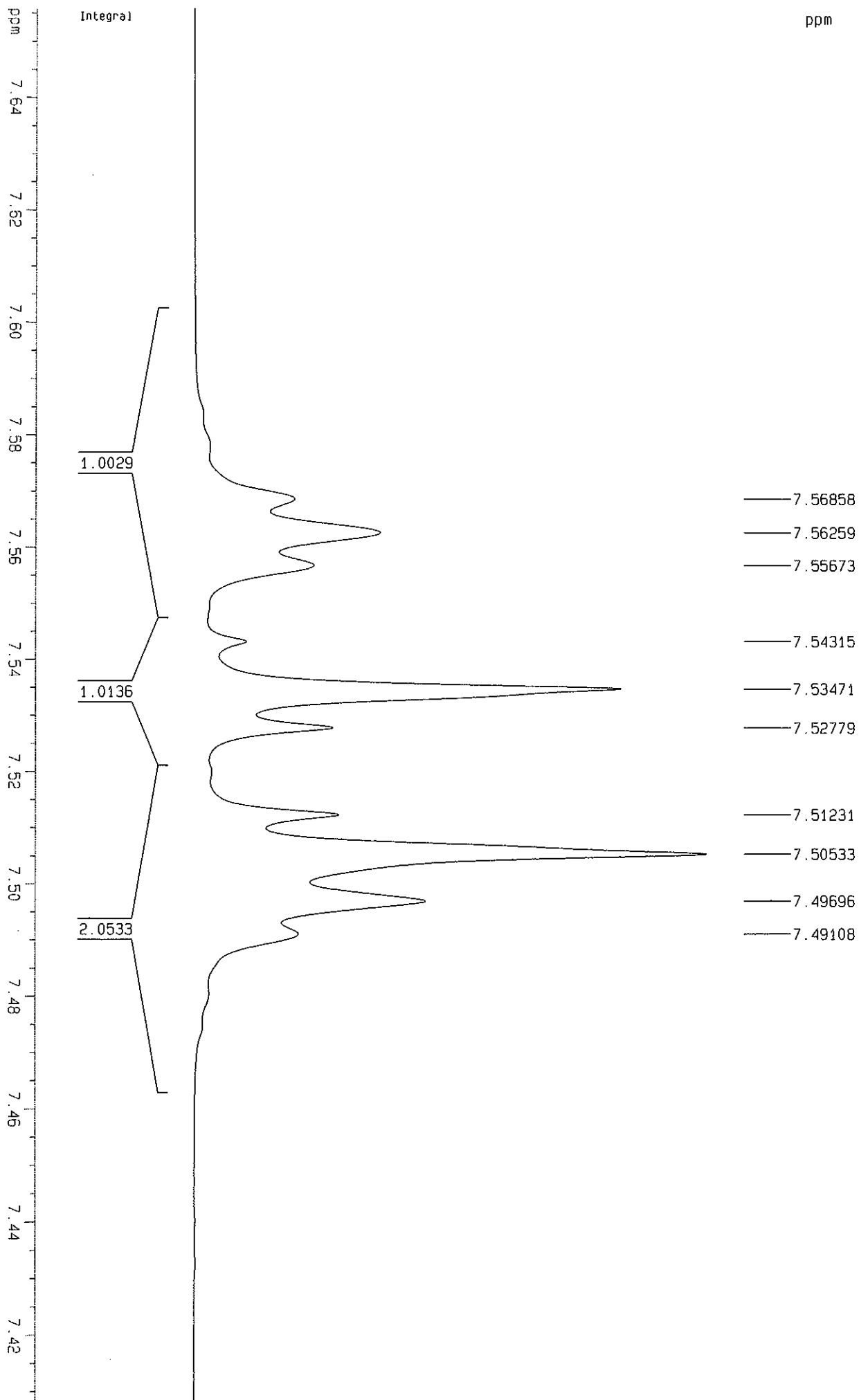
7.74130
7.73548

7.58375
7.57797
7.56858
7.56259
7.55673
7.54910
7.54315
7.53471
7.52779
7.51963
7.51231
7.50533
7.49696
7.49108
7.48050
7.47478

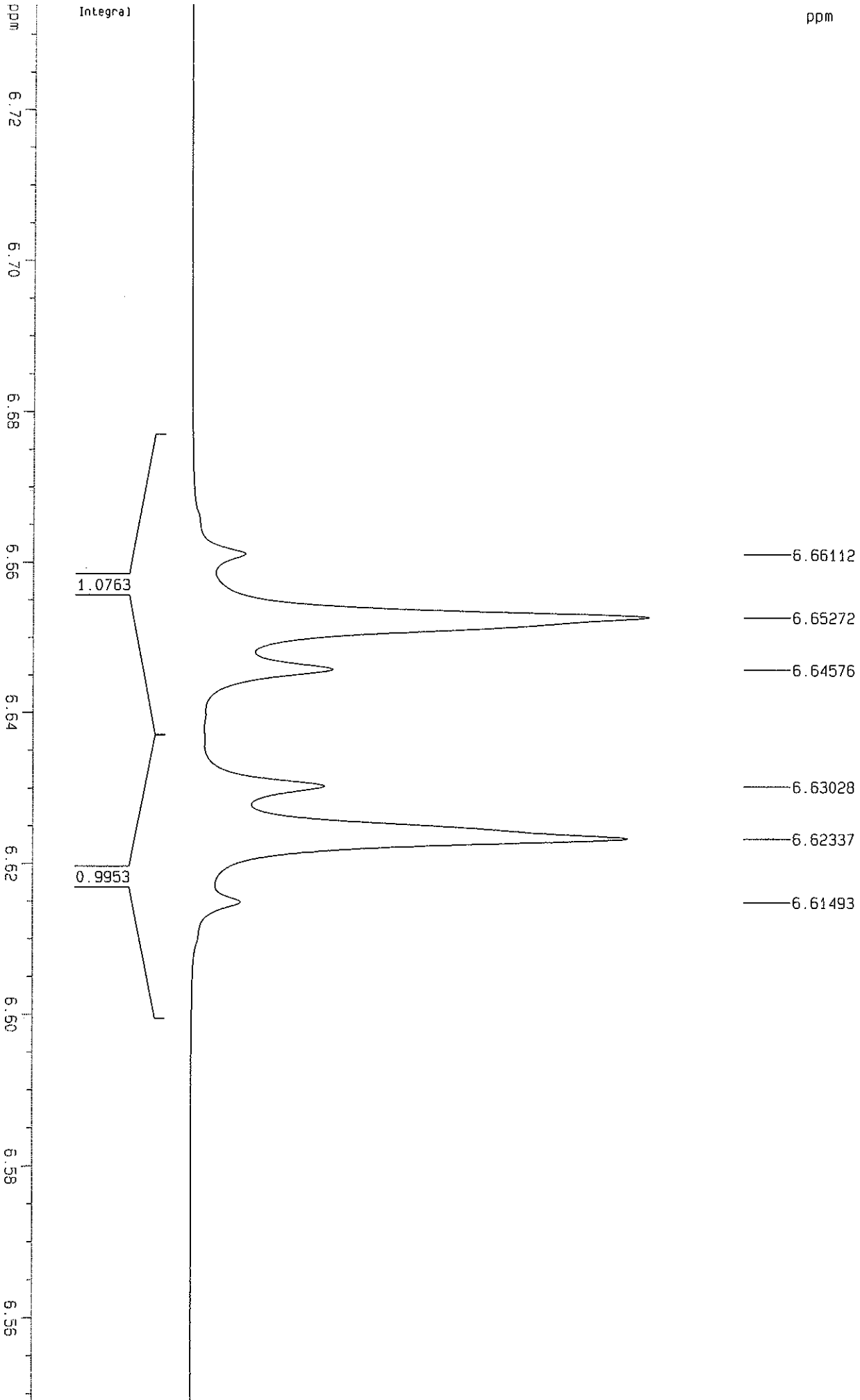
KUJ_5
PROTON MeOH



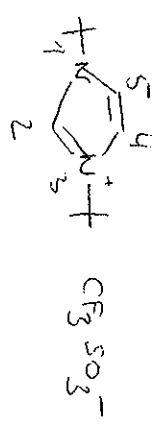
KUJ_5
PROTON MeOH



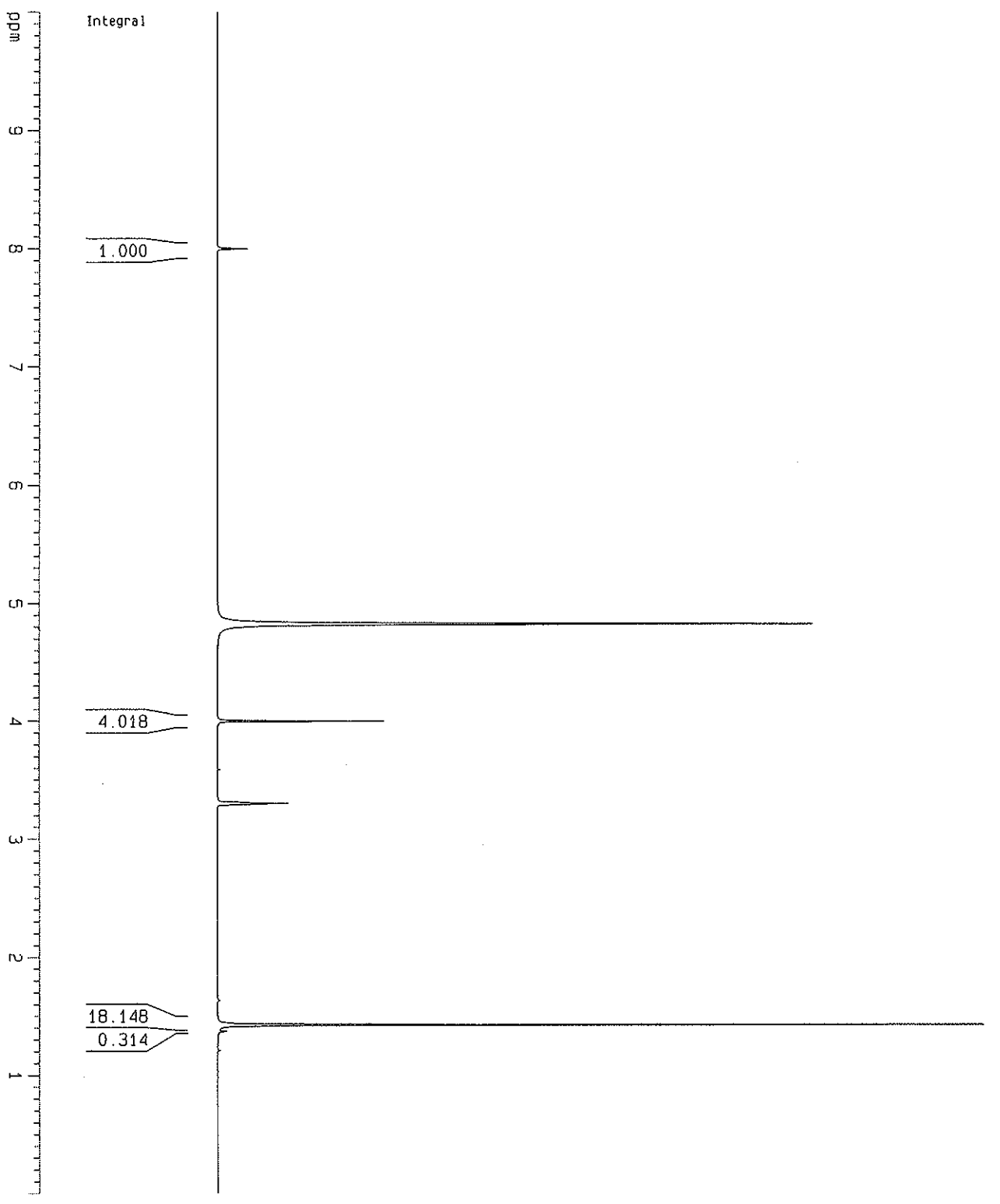
KJJ_5
PROTON MeOH



Prüfung 4



KUJ_2
PROTON MeOH



Current Data Parameters
NAME KUJ_2
EXPNO 10
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20080404
Time 1.09
INSTRUM DPX300
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT MeOH
NS 32
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.094190 Hz
AQ 5.3084660 sec
RG 256
DE 81.000 usec
TE 298.2 K
D1 5.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCRRK 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -6.00 dB
SF01 300.1318534 MHz

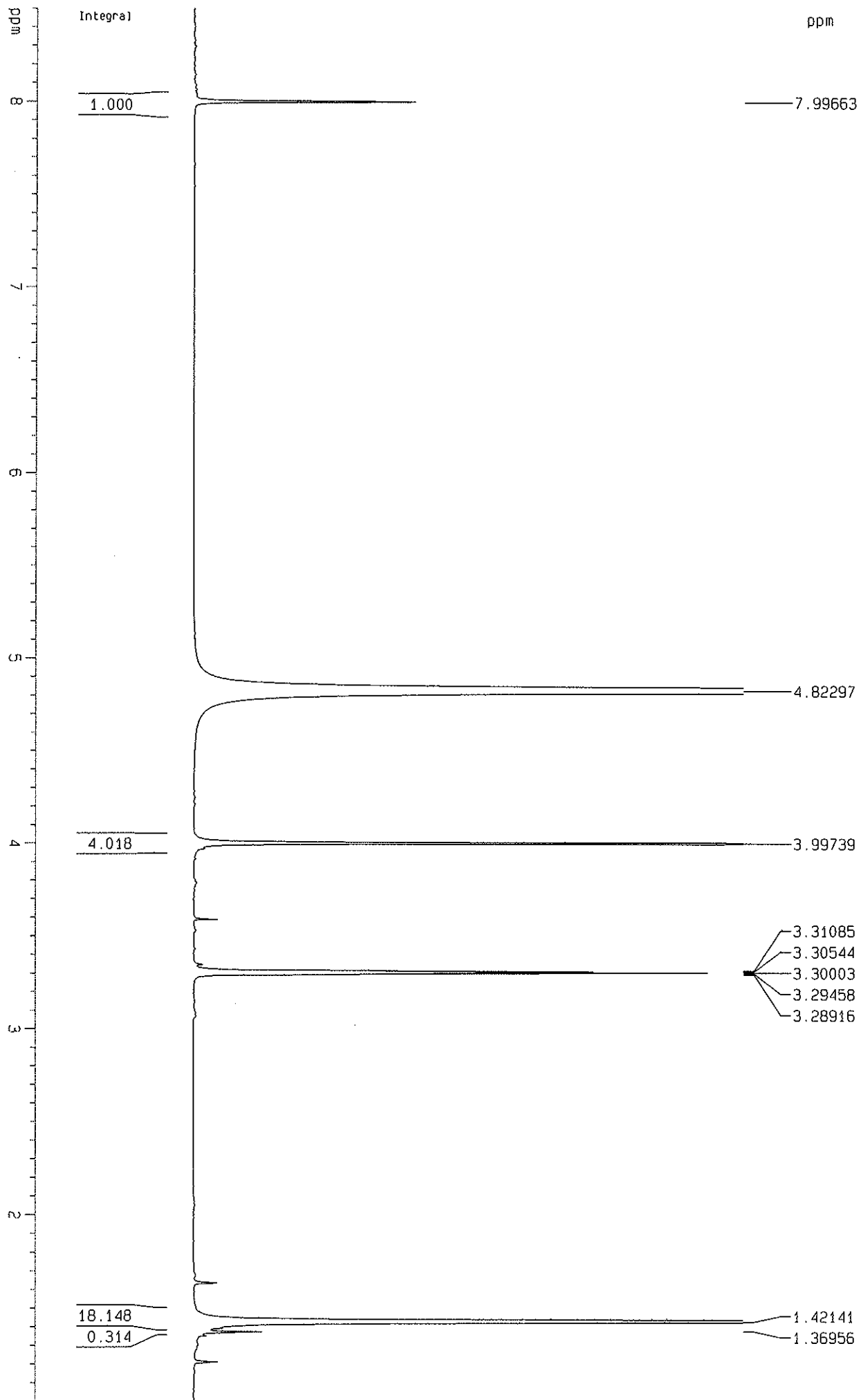
F2 - Processing parameters
SI 262144
SF 300.1300076 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 15.35 cm
F1P 10.000 ppm
F1 3001.30 Hz
F2P 0.000 ppm
F2 0.00 Hz
PPMCM 0.50000 ppm/cm
HZCM 150.06500 Hz/cm

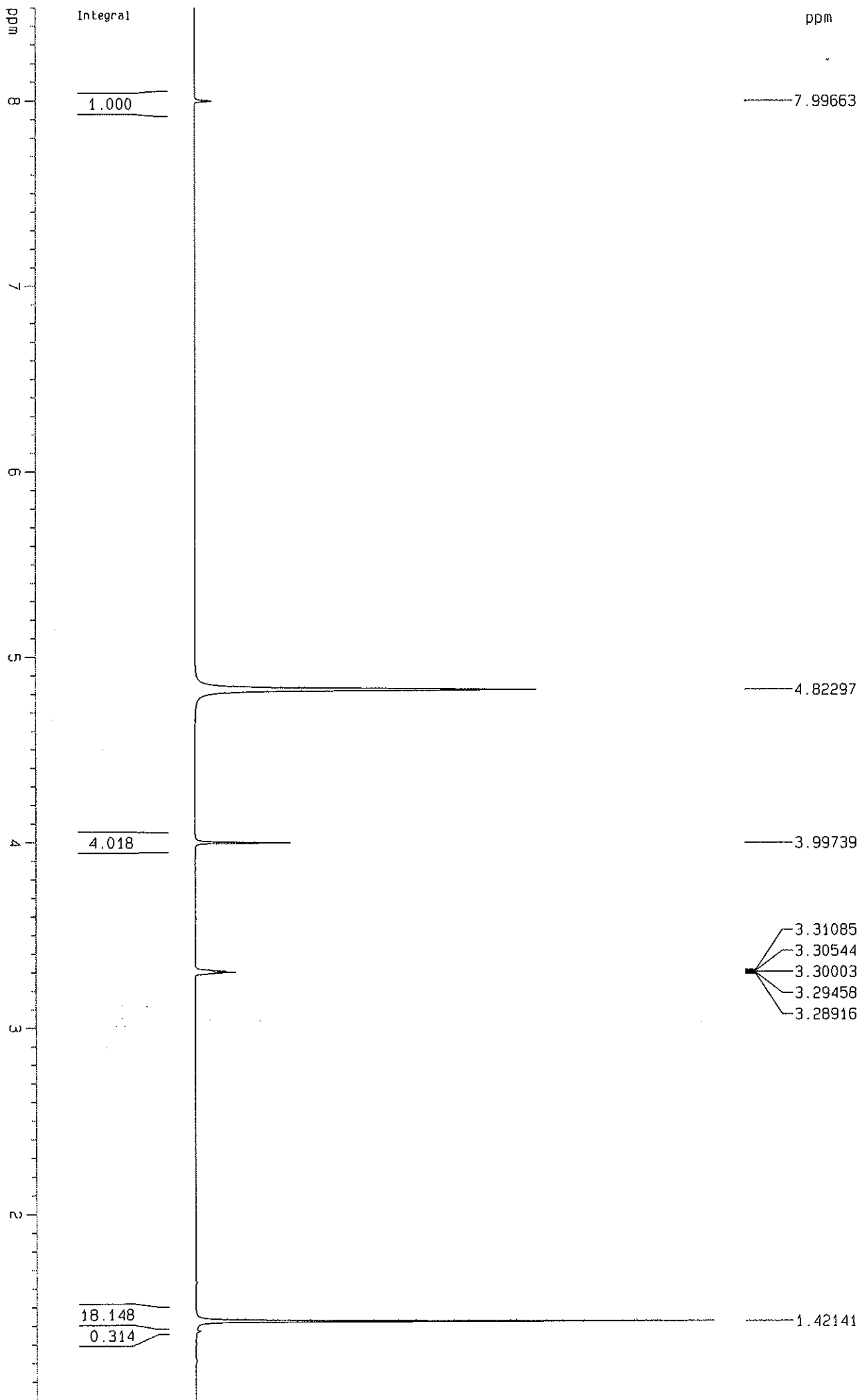
DU=D:, USER=UIO-tnmr, NAME=KJJ_2, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=8.500ppm, F2=1.000ppm, MI=0.14cm, MAXI=1000000.00cm, PC=1.000

| # | ADDRESS | FREQUENCY | | INTENSITY |
|---|----------|-----------|--------|-----------|
| | | [Hz] | [PPM] | |
| 1 | 107536.0 | 2400.028 | 7.9966 | 0.33 |
| 2 | 147986.6 | 1447.519 | 4.8230 | 6.52 |
| 3 | 158509.3 | 1199.735 | 3.9974 | 1.83 |
| 4 | 167259.7 | 993.685 | 3.3108 | 0.34 |
| 5 | 167328.6 | 992.061 | 3.3054 | 0.60 |
| 6 | 167397.6 | 990.437 | 3.3000 | 0.78 |
| 7 | 167467.1 | 988.802 | 3.2946 | 0.52 |
| 8 | 167536.2 | 987.174 | 3.2892 | 0.25 |
| 9 | 191341.9 | 426.608 | 1.4214 | 9.90 |

KJJ_2
PROTON MeOH

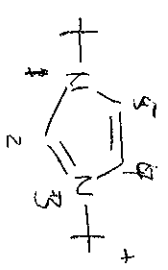


KJJ_2
PROTON MeOH

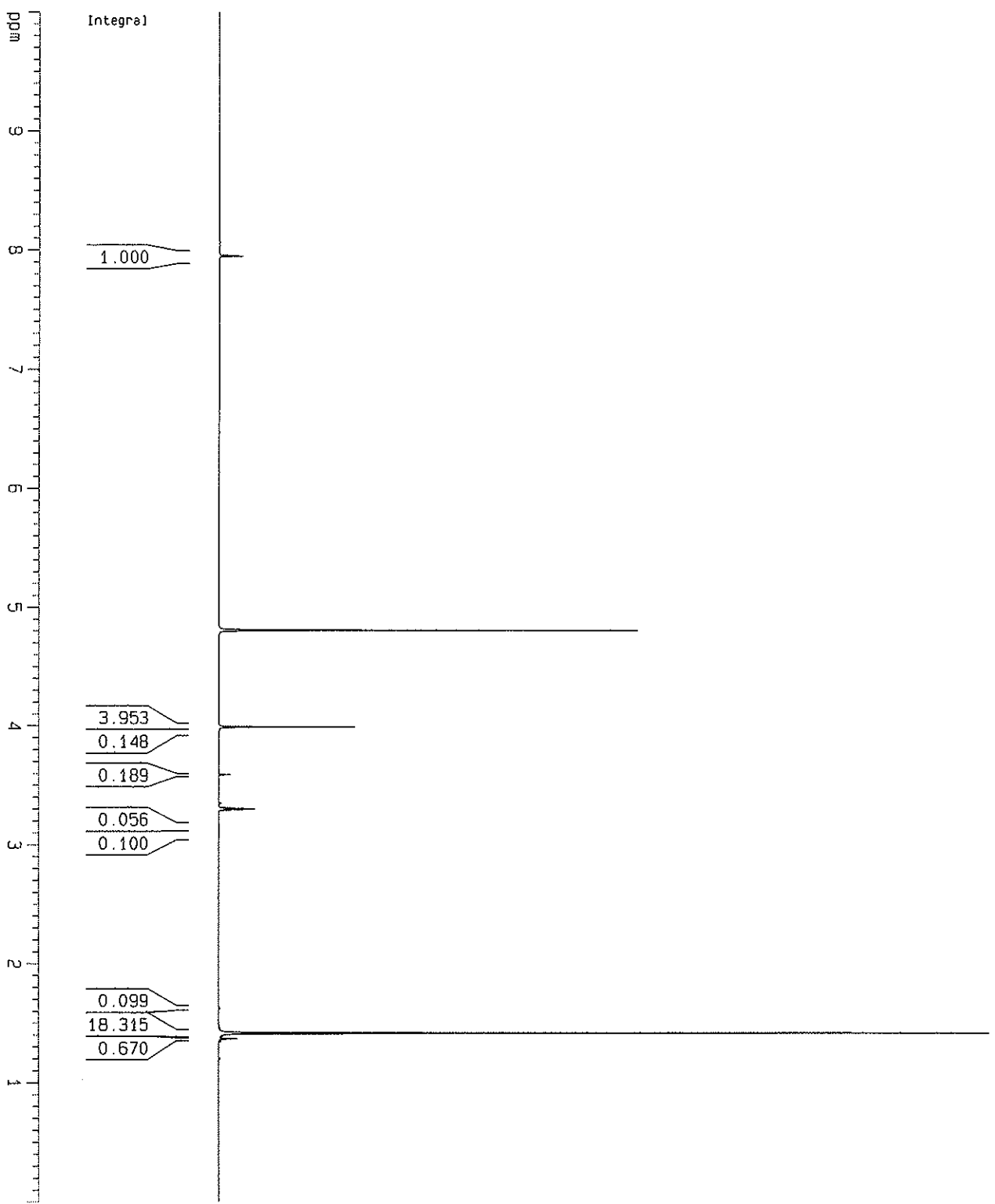


Prove S

KJU_7
PROTON MeOH



$F_3C-SO_2-N-SO_2-CF_3$



Current Data Parameters
NAME: KJU_7
EXPNO: 10
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20080404
Time: 2.14
INSTRUM: DPX300
PROBHD: 5 mm QNP 1H/1
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: MeOH
NS: 32
DS: 2

SWH: 6172.839 Hz
FIDRES: 0.094190 Hz
AQ: 5.3084660 sec
RG: 228.1
DE: 81.000 usec
TE: 298.2 K
D1: 5.00000000 sec
MCREST: 0.00000000 sec
MCRRK: 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 10.00 usec
PL1: -6.00 dB
SF01: 300.1318534 MHz

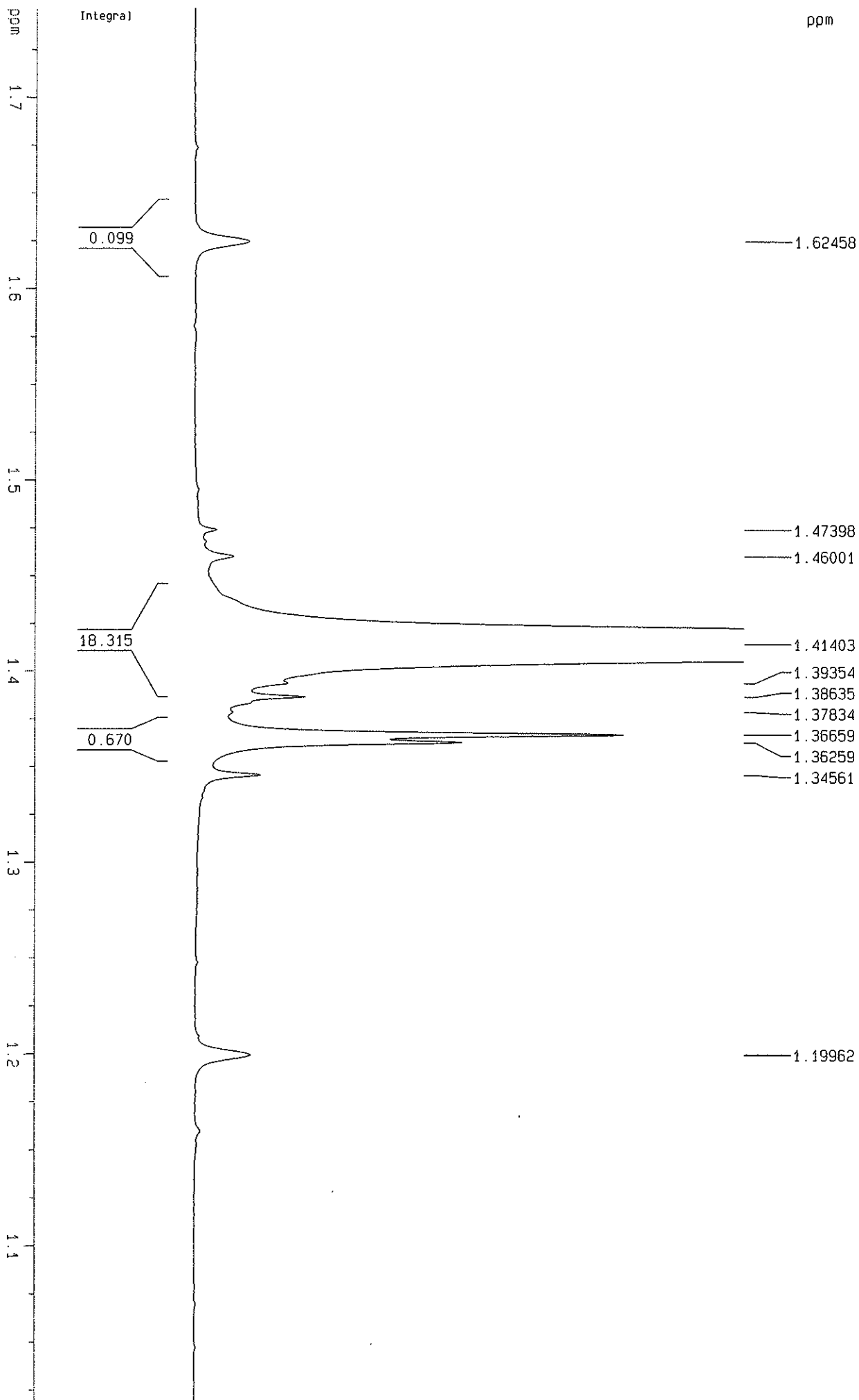
F2 - Processing parameters
SI: 262144
SF: 300.1300077 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.15 Hz
GB: 0
PC: 1.00

ID NMR plot parameters
CX: 20.00 cm
CY: 15.33 cm
F1P: 10.000 ppm
F1: 3001.30 Hz
F2P: 0.000 ppm
F2: 0.00 Hz
PRMCM: 0.50000 ppm/cm
HZCM: 150.06500 Hz/cm

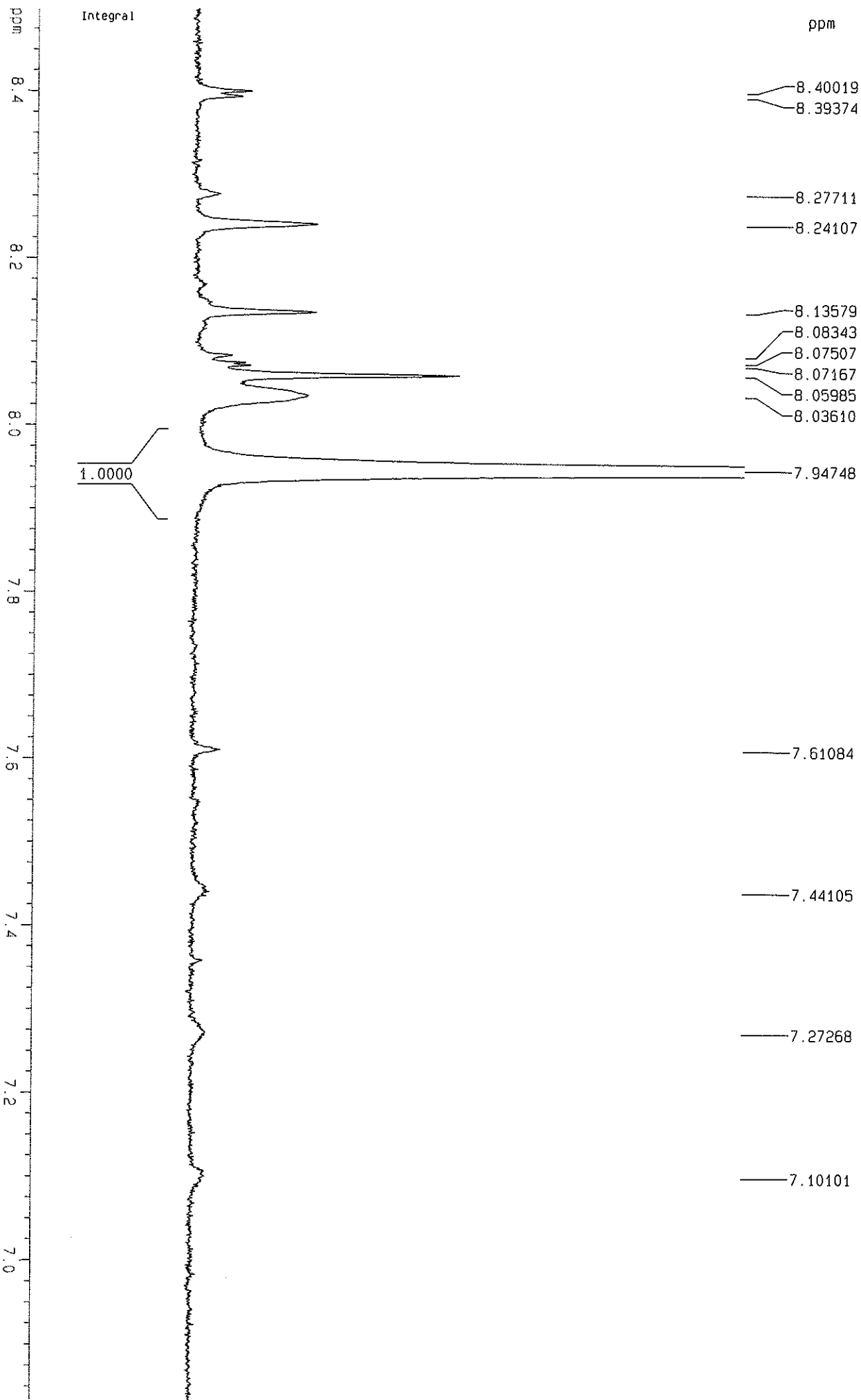
DU=D:, USER=UIO-tnmr, NAME=KJJ_7, EXPNO=10, PROCNO=1
F1=10.000ppm, F2=0.000ppm, MI=0.03cm, MAXI=1000000.00cm, PC=1.000

| # | ADDRESS | FREQUENCY | | INTENSITY |
|----|----------|-----------|--------|-----------|
| | | [Hz] | [PPM] | |
| 1 | 108157.5 | 2385.277 | 7.9475 | 0.26 |
| 2 | 148196.6 | 1442.455 | 4.8061 | 4.57 |
| 3 | 158584.0 | 1197.859 | 3.9911 | 1.45 |
| 4 | 158609.7 | 1197.253 | 3.9891 | 1.49 |
| 5 | 163711.5 | 1077.118 | 3.5888 | 0.13 |
| 6 | 166807.2 | 1004.221 | 3.3460 | 0.03 |
| 7 | 167252.9 | 993.727 | 3.3110 | 0.14 |
| 8 | 167322.8 | 992.081 | 3.3055 | 0.28 |
| 9 | 167392.7 | 990.435 | 3.3000 | 0.40 |
| 10 | 167462.7 | 988.788 | 3.2945 | 0.28 |
| 11 | 167532.6 | 987.142 | 3.2890 | 0.14 |
| 12 | 191431.1 | 424.392 | 1.4140 | 9.90 |
| 13 | 191692.2 | 418.242 | 1.3935 | 0.05 |
| 14 | 191783.8 | 416.085 | 1.3864 | 0.06 |
| 15 | 192035.7 | 410.154 | 1.3666 | 0.21 |
| 16 | 192086.6 | 408.955 | 1.3626 | 0.13 |
| 17 | 192303.1 | 403.858 | 1.3456 | 0.03 |

KUJ_7
PROTON MeOH



KJ7
PROTON MeOH



ppm

Integral

ppm

KJL7
PROTON MEQH

1.000

7.94748

3.953

3.99113

0.148

3.98912

0.189

3.58884

0.056

3.34595

0.100

3.31099

3.30550

3.30002

3.29453

3.28905

0.099

1.41403

18.315

1.39354

0.670

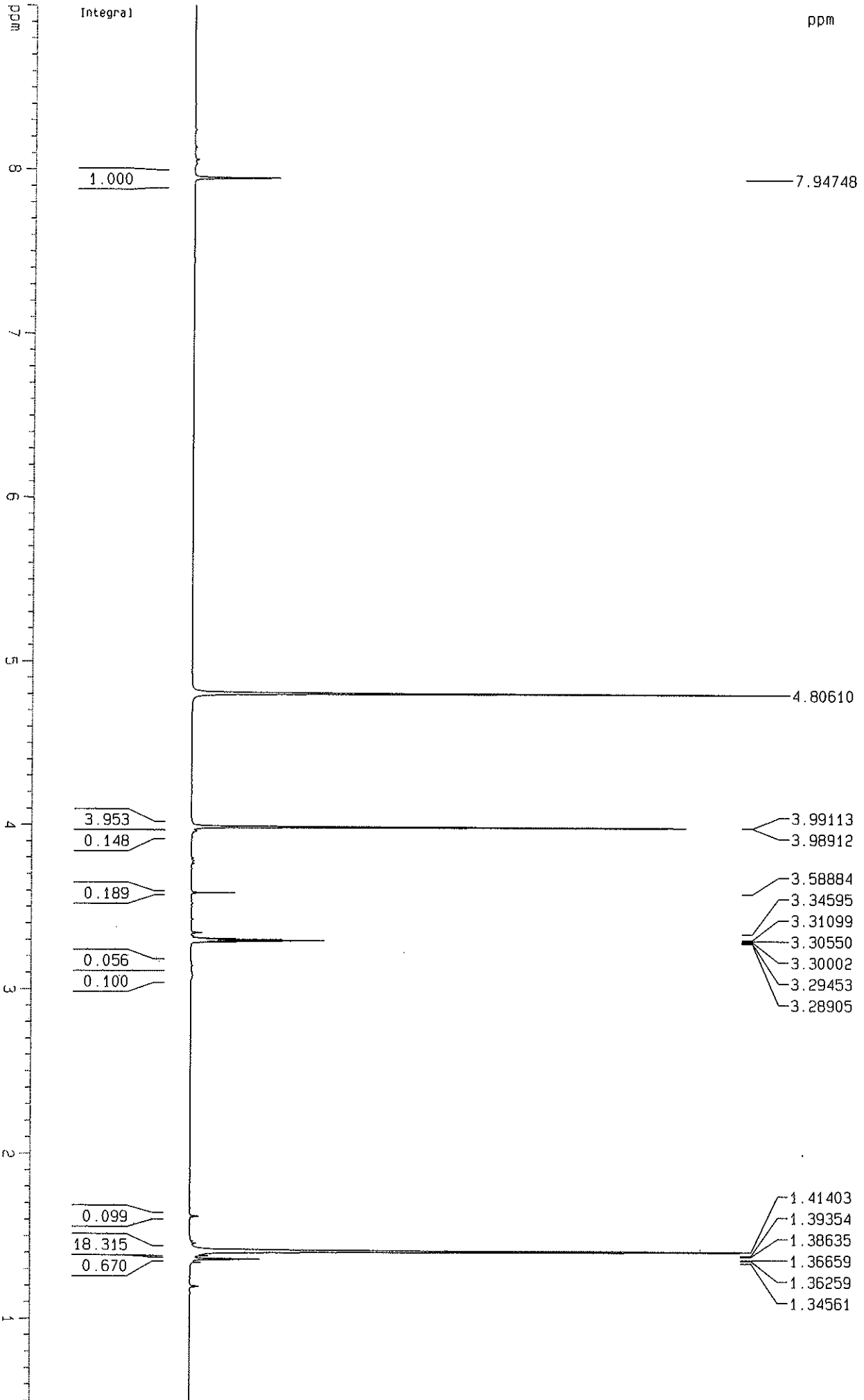
1.38635

1.36659

1.36259

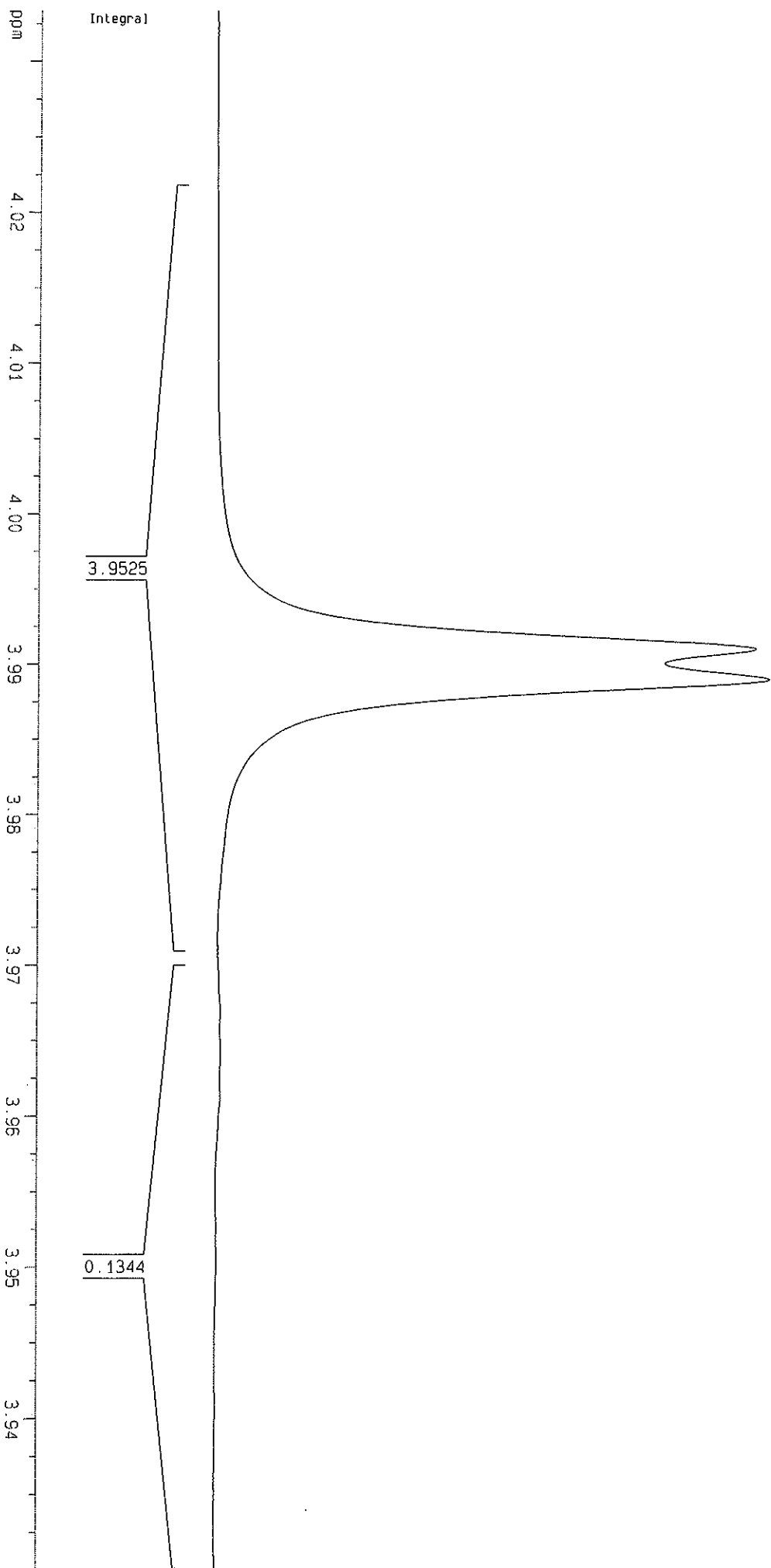
1.34561

KJL_7
PROTON MeOH



KUJ_7
PROTON MeOH

ppm



ppm
4.0
3.9
3.8
3.7
3.6
3.5
3.4
3.3
3.2
3.1
3.0

Integral

ppm

3.9525

0.1481

0.1893

0.0562

0.1005

3.99113
3.98912
3.96701
3.96419
3.96136
3.95267
3.95026
3.94085
3.93821
3.92892
3.92628

3.79980
3.78276
3.77829
3.76527
3.73476

3.60073
3.58884

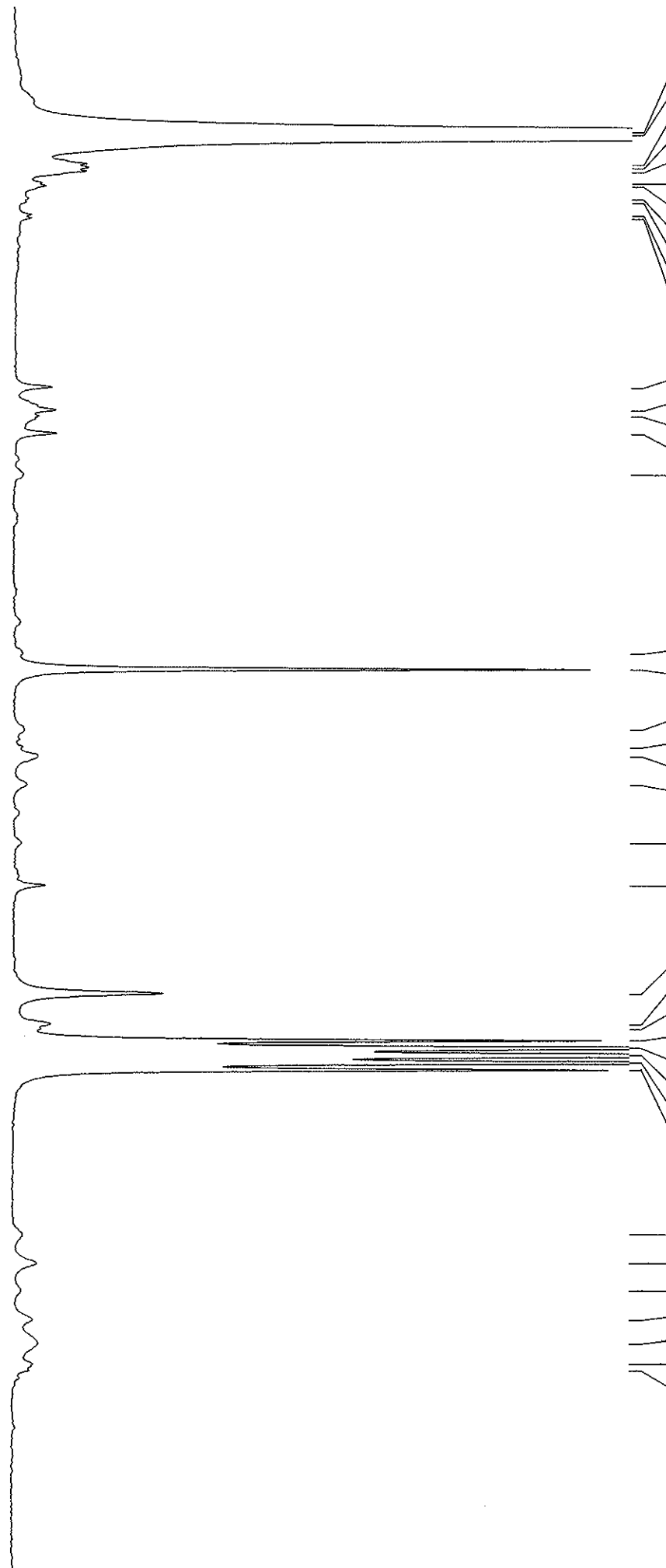
3.54361
3.53043
3.52371
3.50214

3.45886
3.42688

3.34595
3.32304
3.31941
3.31099
3.30550
3.30002
3.29453
3.28905

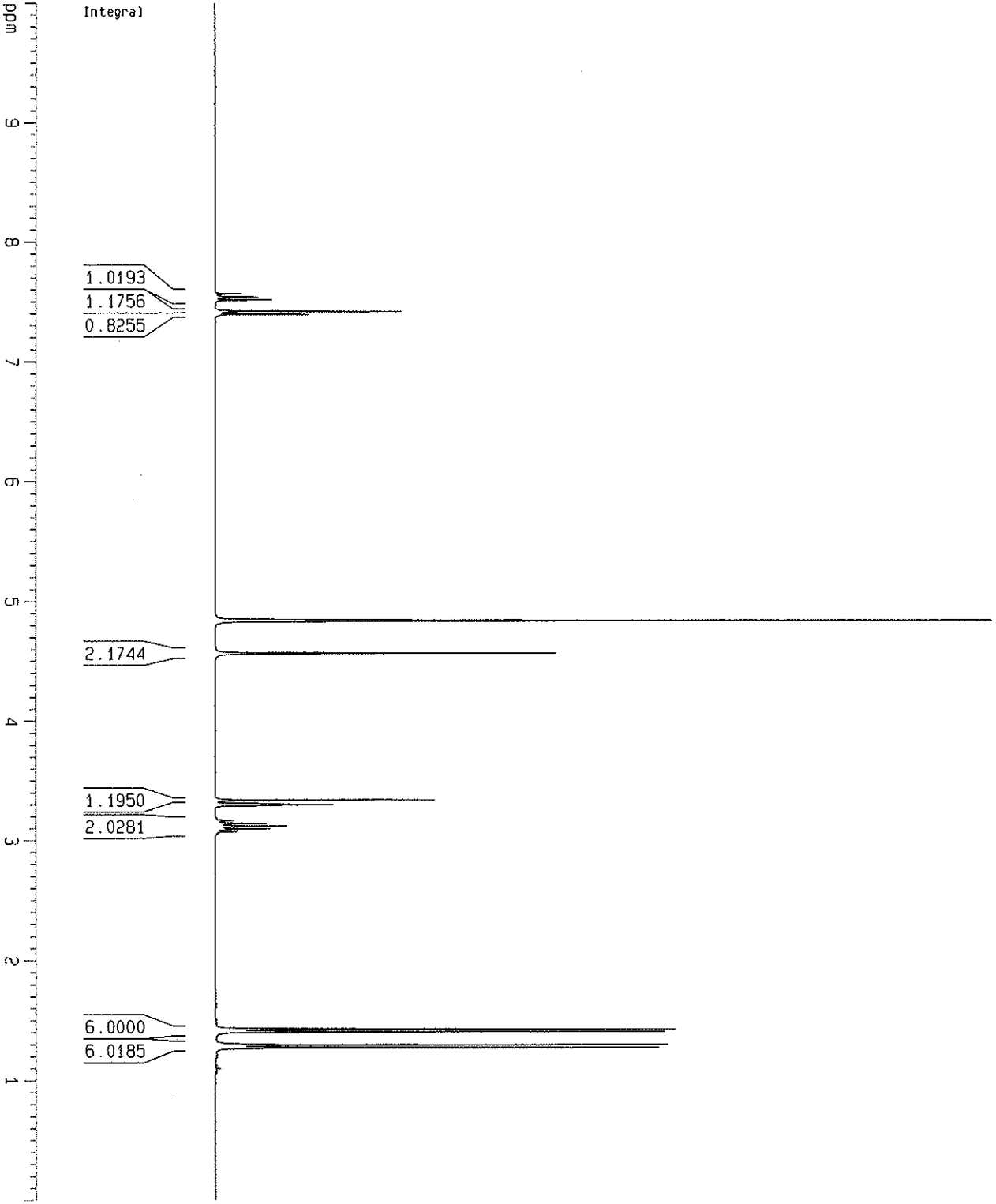
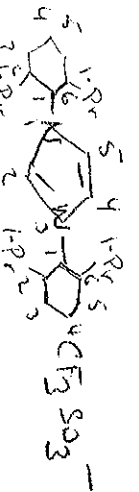
3.16641
3.14467
3.12417
3.10236
3.08467
3.06983
3.06485

KJJ_7
PROTON MeOH



Page 6

KUJ_3
PROTON MEQH



Current Data Parameters
NAME KUJ_3
EXPNO 10
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20080404
Time 1.27
INSTRUM DPX300
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT MEQH
NS 32
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.094190 Hz
AQ 5.3084660 sec
RG 287.4
DW 81.000 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 5.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCMRK 0.01500000 sec

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -6.00 dB
SF01 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI 262144
SF 300.1295518 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.15 Hz
GB 0
PC 1.00

ID NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 15.22 cm
F1P 10.000 ppm
F1 3001.30 Hz
F2P 0.000 ppm
F2 0.00 Hz
PPKM 0.50000 ppm/cm
HZCM 150.06477 Hz/cm

DU=D:, USER=UIO-tnmr, NAME=KJJ_3, EXPNO=10, PROCNO=1

F1=8.000ppm, F2=0.600ppm, MI=0.10cm, MAXI=1000000.00cm, PC=1.000

| # | ADDRESS | FREQUENCY | | INTENSITY |
|----|----------|-----------|--------|-----------|
| | | [Hz] | [PPM] | |
| 1 | 132367.3 | 2271.099 | 7.5671 | 0.28 |
| 2 | 132669.7 | 2263.977 | 7.5433 | 0.41 |
| 3 | 132726.4 | 2262.642 | 7.5389 | 0.47 |
| 4 | 133027.9 | 2255.543 | 7.5152 | 0.61 |
| 5 | 134236.4 | 2227.085 | 7.4204 | 2.01 |
| 6 | 134550.6 | 2219.687 | 7.3958 | 1.01 |
| 7 | 134580.6 | 2218.981 | 7.3934 | 1.01 |
| 8 | 167119.5 | 1452.769 | 4.8405 | 9.82 |
| 9 | 170609.7 | 1370.584 | 4.5666 | 3.67 |
| 10 | 186258.4 | 1002.097 | 3.3389 | 2.37 |
| 11 | 186614.8 | 993.704 | 3.3109 | 0.46 |
| 12 | 186683.6 | 992.085 | 3.3055 | 0.90 |
| 13 | 186752.5 | 990.462 | 3.3001 | 1.27 |
| 14 | 186821.0 | 988.849 | 3.2947 | 0.92 |
| 15 | 186889.4 | 987.238 | 3.2894 | 0.48 |
| 16 | 188473.8 | 949.929 | 3.1651 | 0.21 |
| 17 | 188765.0 | 943.072 | 3.1422 | 0.56 |
| 18 | 189055.1 | 936.241 | 3.1195 | 0.78 |
| 19 | 189345.3 | 929.408 | 3.0967 | 0.60 |
| 20 | 189635.5 | 922.574 | 3.0739 | 0.24 |
| 21 | 210611.1 | 428.651 | 1.4282 | 4.97 |
| 22 | 210900.2 | 421.845 | 1.4055 | 4.84 |
| 23 | 212293.2 | 389.042 | 1.2962 | 4.89 |
| 24 | 212584.6 | 382.180 | 1.2734 | 4.78 |

ppm

Integral

1.0193
1.1756
0.8255

2.1744

1.1950
2.0281

6.0000
6.0185

ppm

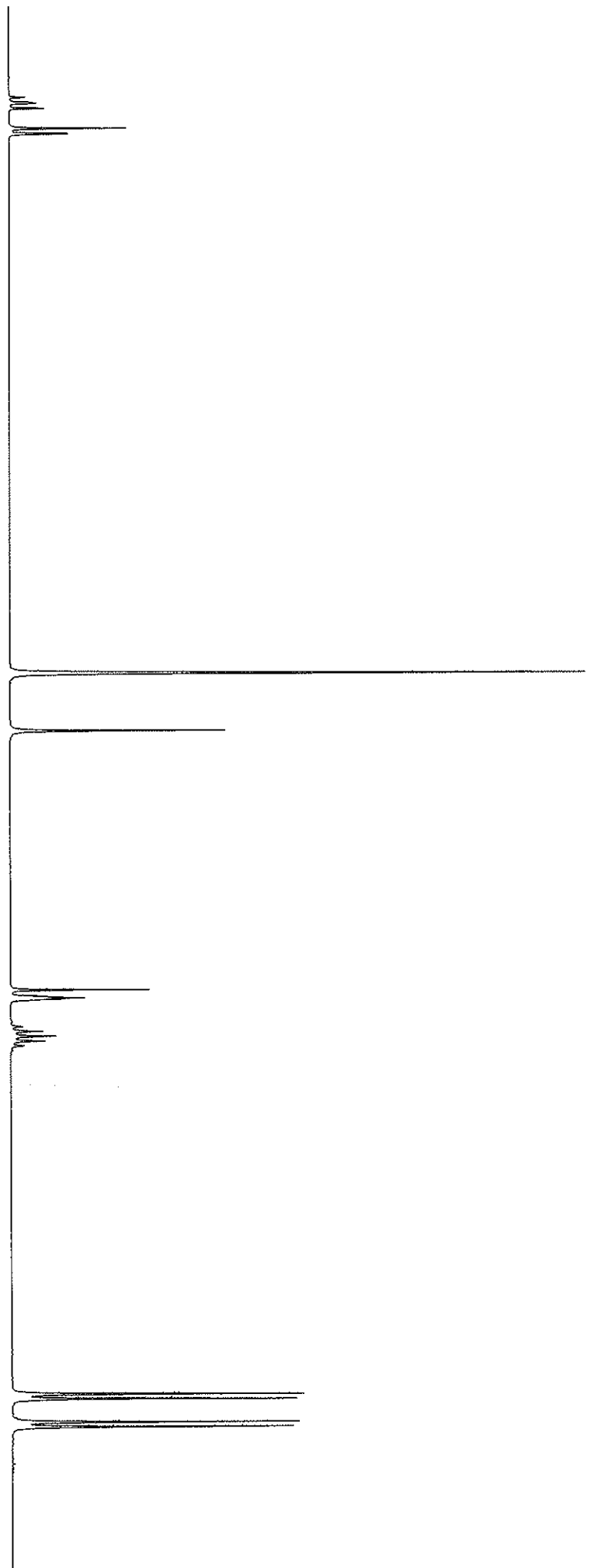
7.56706
7.54333
7.53888
7.51523
7.42041
7.39576
7.39341

4.84047
4.56664

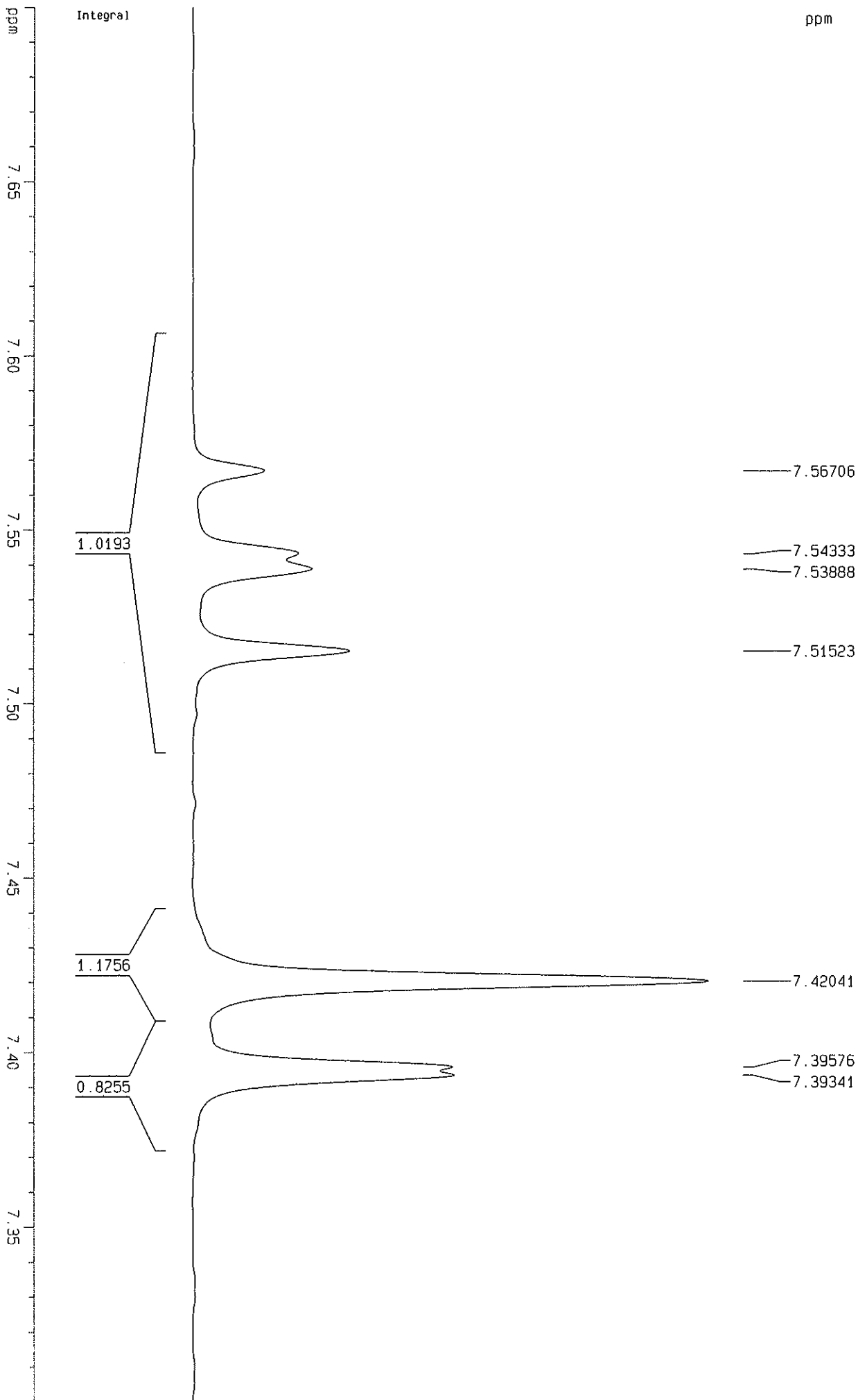
3.33888
3.31092
3.30552
3.30012
3.29474
3.28937
3.16506
3.14222
3.11946
3.09669
3.07392

1.42822
1.40554
1.29625
1.27338

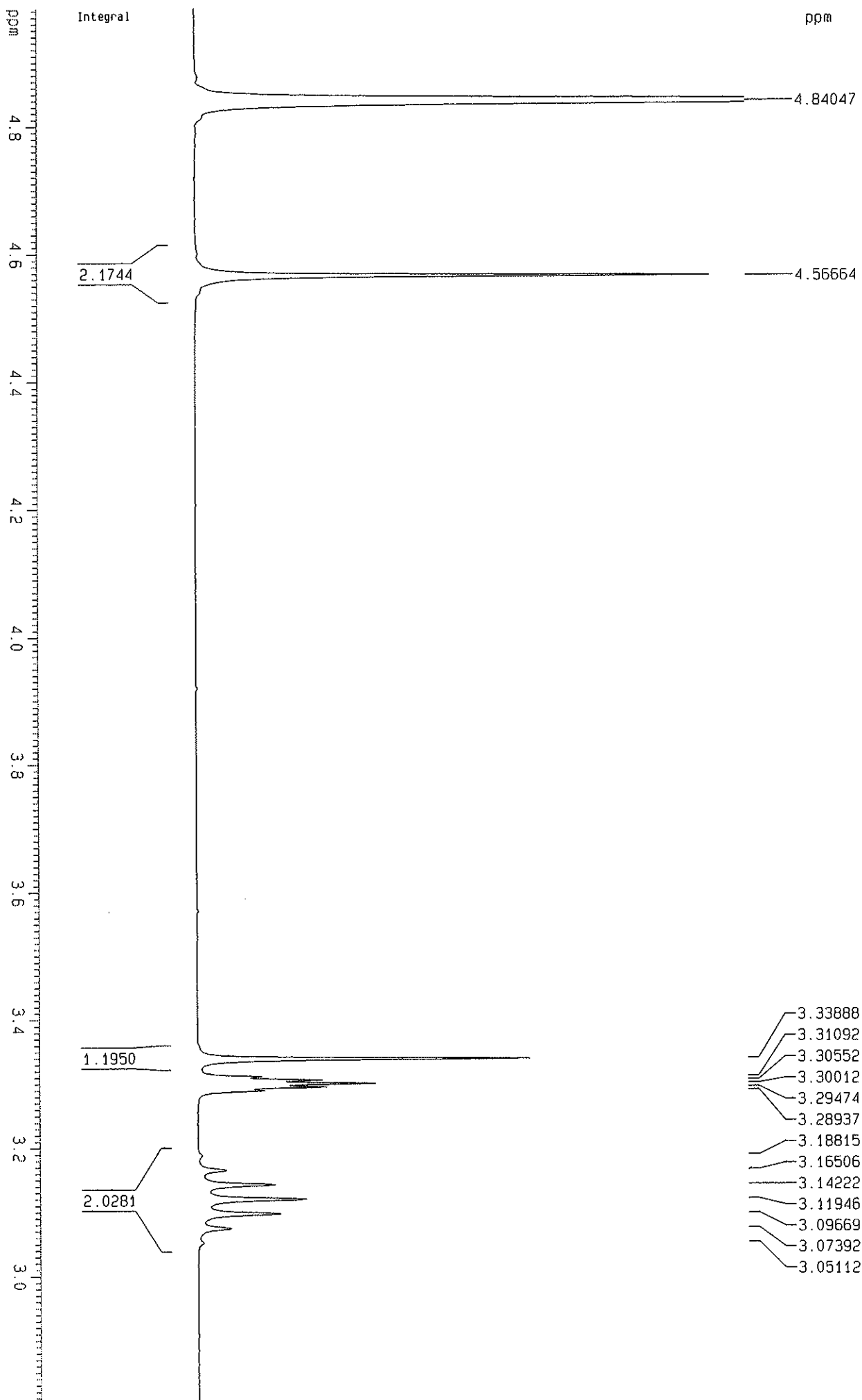
KJJ_3
PROTON MeOH



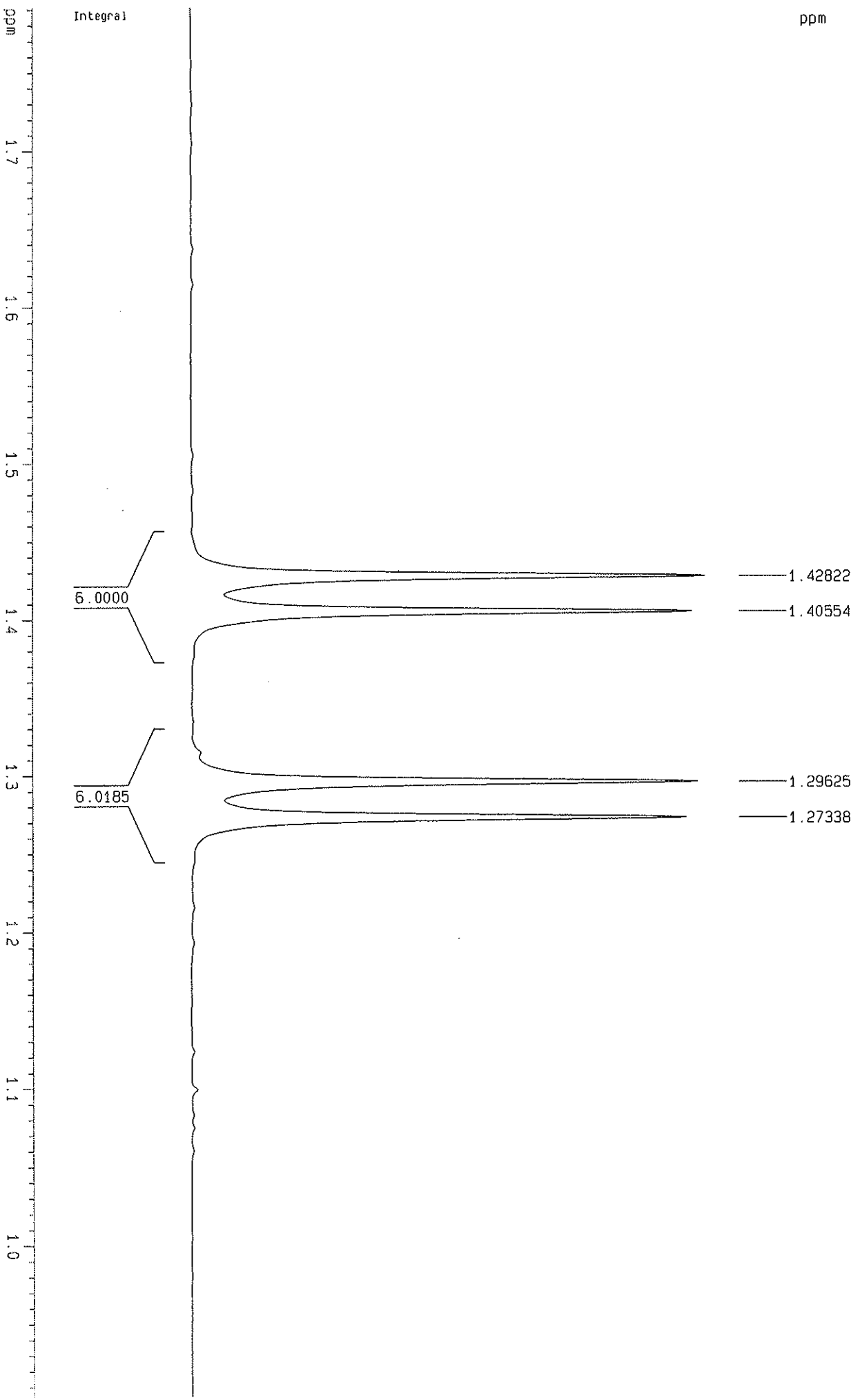
KJL_3
PROTON MeOH



KUJ_3
PROTON MeOH



KJU_3
PROTON MeOH



Vedlegg B

Resonans verdier for de rene stoffene anelin-2-sulfonat og anelin-4-sulfonat.

1595
SIDE 02/82

1595
SIDE 02/82

1595
SIDE 02/82

1595

Aromatic Sulfur- and Selenium-Oxygen Compounds

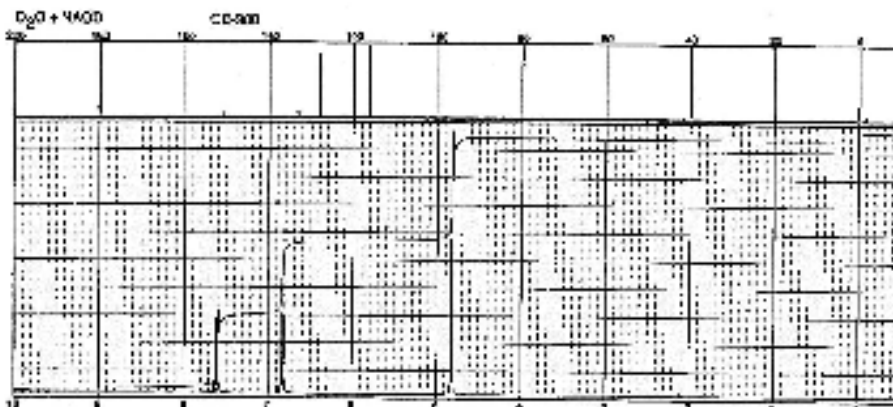
Aldrich 25,181-7
Sulfonic acid, 40%

CAS [27-57-8]

$C_6H_5SO_3H$
FW 173.10
FTIR 2-4930

1600
1800
1900
1950

A



B

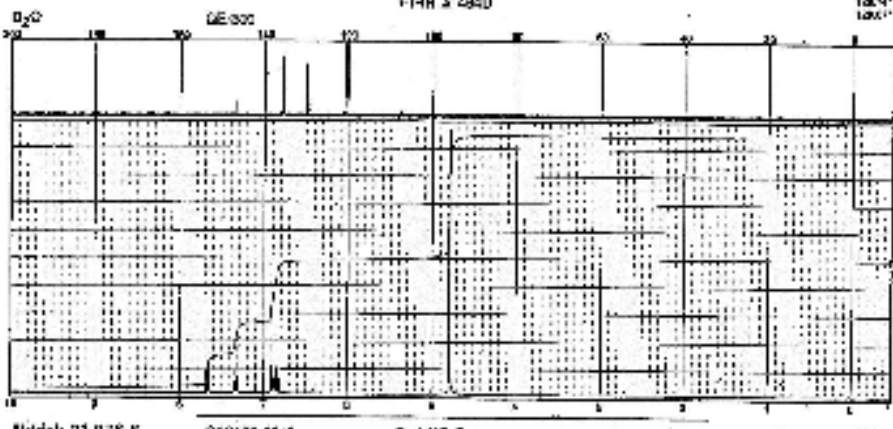


Aldrich 18,680-6
Aniline-2-sulfonic acid, 85%

CAS [528-4-7]

$C_6H_5NO_2S$
FW 173.10
EINEK 2,8190
FTIR 2-4940

1600
1800
1900
1950



Prøve nr. 1 (vekttap 19,5 %)
 første måling unøyaktig på grunn av bare estimert tomvolum korreksjon (free space): (See attached file: 000-017.RPT)
 (See attached file: 000-018.RPT) (See attached file: 000-019.RPT)
 (See attached file: 000-020.RPT) Repetert med ny innvekt, litt lenger ventetid ved hvert målepunkt: (See attached file: 000-042.RPT)

ASAP 2010C V3.01B Unit 1 Serial # 500 Page 1

Sample: 000-017 HIT nr. 1 CO2 v romt.
 Operator: Per
 Submitter: HIT
 File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-017.SMP

Started: 04/21/08 13:25:19 Analysis Gas: CO2
 Completed: 04/21/08 17:34:10 Analysis Temp: 0.0 °C
 Report Time: 05/05/08 08:16:37 Equil. Interval: 20 secs
 Sample Weight: 0.8551 g Low Pressure Dose: None
 Est. Free space: 22.0000 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Pressure (mmHg) | Estimated Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|-----------------|----------------------------------------------------|-------|
| 25.7556 | 0.0630 | 00:31 |
| 51.9751 | 0.1297 | 00:36 |
| 99.6047 | 0.2360 | 00:41 |
| 296.8974 | 0.5412 | 00:46 |
| 498.4307 | 0.8308 | 00:52 |
| 699.2402 | 1.0767 | 00:57 |
| 904.2900 | 1.3961 | 01:07 |

ASAP 2010C V3.01B Unit 1 Serial # 500 Page 1

Sample: 000-018 HiT nr. 1 ved 50 C
 Operator: Per
 Submitter: HiT
 File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-018.SMP

Started: 04/22/08 08:14:45 Analysis Gas: CO2
 Completed: 04/22/08 15:08:46 Analysis Temp: 50.0 °C
 Report Time: 05/05/08 08:17:26 Equil. Interval: 20 secs
 Sample Weight: 0.8551 g Low Pressure Dose: None
 Free space: 20.5701 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|-----------------|------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 26.4243 | 0.0694 | 00:31 | 26.5805 | 0.0664 | 02:21 |
| 53.0058 | 0.1347 | 00:36 | 52.9551 | 0.1313 | 02:26 |

| | | | | | |
|----------|--------|-------|----------|--------|-------|
| 100.3768 | 0.2427 | 00:40 | 100.3468 | 0.2405 | 02:30 |
| 206.1339 | 0.4356 | 00:46 | 206.0315 | 0.4384 | 02:36 |
| 407.0467 | 0.7610 | 00:51 | 406.7891 | 0.7762 | 02:41 |
| 606.4081 | 1.1234 | 00:58 | 607.1332 | 1.0836 | 02:46 |
| 804.4352 | 1.4326 | 01:04 | 804.5292 | 1.3880 | 02:53 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-019 HiT nr. 1 CO2 v 35 C
 Operator: Per
 Submitter: HiT
 File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-019.SMP

Started: 04/22/08 16:18:15 Analysis Gas: CO2
 Completed: 04/22/08 22:43:26 Analysis Temp: 35.0 °C
 Report Time: 05/05/08 08:18:15 Equil. Interval: 20 secs
 Sample Weight: 0.8551 g Low Pressure Dose: None
 Free space: 21.1659 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 25.8564 | 0.0893 | 00:31 | 25.8566 | 0.0844 | 02:21 |
| 52.3344 | 0.1727 | 00:36 | 52.3347 | 0.1672 | 02:26 |
| 100.0053 | 0.3064 | 00:41 | 99.8090 | 0.3032 | 02:30 |
| 199.7222 | 0.5324 | 00:46 | 199.7224 | 0.5314 | 02:36 |
| 399.0318 | 0.9364 | 00:52 | 399.1510 | 0.9243 | 02:41 |
| 599.4895 | 1.3242 | 00:58 | 599.7897 | 1.2913 | 02:46 |
| 799.9781 | 1.6951 | 01:04 | 799.9319 | 1.6505 | 02:52 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-020 HIT nr. 1 CO2 c 80 C
 Operator: Per
 Submitter: HiT
 File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-020.SMP

Started: 04/23/08 07:27:01 Analysis Gas: CO2
 Completed: 04/23/08 13:14:15 Analysis Temp: 80.0 °C
 Report Time: 05/05/08 08:19:10 Equil. Interval: 20 secs
 Sample Weight: 0.8551 g Low Pressure Dose: None
 Free space: 19.5000 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 26.6312 | 0.0401 | 00:31 | 26.6306 | 0.0390 | 02:17 |
| 53.1713 | 0.0826 | 00:35 | 53.1604 | 0.0769 | 02:22 |
| 100.5991 | 0.1527 | 00:40 | 105.7546 | 0.1523 | 02:27 |

| | | | | | |
|----------|--------|-------|----------|--------|-------|
| 206.2736 | 0.2739 | 00:45 | 206.0817 | 0.2691 | 02:32 |
| 406.6848 | 0.4941 | 00:50 | 406.6170 | 0.4923 | 02:37 |
| 606.8477 | 0.7044 | 00:54 | 606.9764 | 0.6845 | 02:42 |
| 804.5800 | 0.9214 | 01:01 | 804.4709 | 0.9009 | 02:48 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-042 HiT nr. 1 CO2 v 30 C, lang eq t
 Operator: Per
 Submitter: HiT
 File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-042.SMP

Started: 05/02/08 07:44:22 Analysis Gas: CO2
 Completed: 05/02/08 15:01:47 Analysis Temp: 30.0 °C
 Report Time: 05/05/08 08:31:31 Equil. Interval: 45 secs
 Sample Weight: 1.5599 g Low Pressure Dose: None
 Free space: 20.9944 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 24.5636 | 0.0870 | 00:36 | 24.6144 | 0.0773 | 03:04 |
| 50.7314 | 0.1755 | 00:45 | 50.9890 | 0.1572 | 03:13 |
| 98.3609 | 0.3188 | 00:54 | 98.5151 | 0.2927 | 03:22 |
| 196.9762 | 0.5630 | 01:04 | 196.9287 | 0.5296 | 03:32 |
| 403.3139 | 1.0379 | 01:22 | 399.0517 | 0.9810 | 03:50 |
| 598.7036 | 1.3949 | 01:31 | 598.5009 | 1.3358 | 03:59 |
| 797.6771 | 1.7578 | 01:42 | 797.8053 | 1.6897 | 04:10 |

Prøve nr. 2 (vekttap 31 %)

(See attached file: 000-021.RPT) (See attached file: 000-022.RPT)

(See attached file: 000-023.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-021 HiT nr. 2 CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-021.SMP

Started: 04/24/08 07:45:34 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/24/08 12:10:12 Analysis Temp: 30.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:19:39 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 0.6100 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.9044 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 25.5968 | 0.1049 | 00:31 | 25.8554 | 0.1007 | 02:18 |
| 51.9715 | 0.2124 | 00:36 | 51.8784 | 0.2031 | 02:23 |
| 99.4407 | 0.3904 | 00:41 | 99.6010 | 0.3757 | 02:28 |
| 198.8783 | 0.6977 | 00:46 | 198.8576 | 0.6741 | 02:33 |
| 397.5052 | 1.2219 | 00:51 | 397.4795 | 1.1930 | 02:39 |
| 598.5008 | 1.7158 | 00:56 | 598.5474 | 1.6784 | 02:44 |
| 799.6256 | 2.1979 | 01:01 | 799.5739 | 2.1492 | 02:49 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-022 HiT nr. 2 CO2 v 50 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-022.SMP

Started: 04/24/08 12:10:46 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/24/08 18:08:48 Analysis Temp: 50.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:20:14 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 0.6100 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.1024 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 26.4253 | 0.0698 | 00:31 | 26.6317 | 0.0704 | 02:18 |
| 52.8517 | 0.1455 | 00:36 | 52.7478 | 0.1397 | 02:23 |
| 100.4295 | 0.2737 | 00:41 | 100.4290 | 0.2668 | 02:27 |
| 200.3429 | 0.4973 | 00:45 | 200.3941 | 0.4852 | 02:32 |

| | | | | | |
|----------|--------|-------|----------|--------|-------|
| 405.3153 | 0.9026 | 00:50 | 405.1338 | 0.8912 | 02:37 |
| 605.2818 | 1.2891 | 00:55 | 605.3744 | 1.2642 | 02:42 |
| 799.2543 | 1.6701 | 01:01 | 799.3315 | 1.6431 | 02:48 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-023 HiT nr. 2 CO2 v 80 C
 Operator: Per
 Submitter: HiT
 File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-023.SMP

Started: 04/24/08 18:09:16 Analysis Gas: CO2
 Completed: 04/25/08 00:04:14 Analysis Temp: 79.0 °C
 Report Time: 05/05/08 08:20:45 Equil. Interval: 20 secs
 Sample Weight: 0.6100 g Low Pressure Dose: None
 Free space: 19.9527 cm³ Smoothed Pressures: No

 Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 26.5293 | 0.0382 | 00:31 | 26.5287 | 0.0383 | 02:18 |
| 52.5936 | 0.0768 | 00:36 | 52.5569 | 0.0775 | 02:22 |
| 100.0680 | 0.1503 | 00:41 | 100.0157 | 0.1538 | 02:27 |
| 199.6194 | 0.2776 | 00:46 | 199.7740 | 0.2841 | 02:32 |
| 398.9083 | 0.5152 | 00:50 | 398.8767 | 0.5258 | 02:37 |
| 599.3816 | 0.7570 | 00:55 | 599.3603 | 0.7675 | 02:42 |
| 800.1857 | 1.0076 | 01:01 | 799.9474 | 1.0277 | 02:48 |

Prøve nr. 3 (vekttap 26 %)

(See attached file: 000-027.RPT) (See attached file: 000-028.RPT)

(See attached file: 000-029.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-027 HiT nr. 3 CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-027.SMP

Started: 04/26/08 10:05:34 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/26/08 16:36:13 Analysis Temp: 30.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:22:38 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.4669 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.4574 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 24.5636 | 0.2187 | 00:32 | 24.8227 | 0.2086 | 02:38 |
| 49.5419 | 0.3678 | 00:38 | 49.7493 | 0.3445 | 02:43 |
| 98.3609 | 0.5948 | 00:43 | 98.2063 | 0.5608 | 02:48 |
| 196.0505 | 0.9621 | 00:50 | 196.0717 | 0.9185 | 02:55 |
| 399.2905 | 1.5935 | 00:59 | 399.4979 | 1.5381 | 03:03 |
| 596.8935 | 2.1295 | 01:08 | 597.1010 | 2.0593 | 03:11 |
| 799.0060 | 2.6483 | 01:17 | 798.9445 | 2.5597 | 03:20 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-028 HiT nr. 3 CO2 v 50
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-028.SMP

Started: 04/26/08 16:36:40 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/26/08 22:53:50 Analysis Temp: 50.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:23:14 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.4669 g Low Pressure Dose: None
Free space: 20.6063 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 24.3574 | 0.1315 | 00:31 | 24.4090 | 0.1286 | 02:27 |
| 51.0992 | 0.2414 | 00:36 | 51.3008 | 0.2297 | 02:32 |
| 99.4476 | 0.3964 | 00:40 | 99.3957 | 0.3804 | 02:37 |
| 198.6990 | 0.6579 | 00:46 | 198.7920 | 0.6341 | 02:43 |
| 397.5329 | 1.1106 | 00:55 | 397.6362 | 1.0728 | 02:50 |
| 599.0198 | 1.5252 | 01:03 | 599.1488 | 1.4722 | 02:57 |
| 800.4186 | 1.8876 | 01:10 | 800.0099 | 1.8354 | 03:04 |

Sample: 000-029 HiT nr. 3 CO2 v 80
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-029.SMP

Started: 04/26/08 22:54:17 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/27/08 04:55:37 Analysis Temp: 80.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:23:46 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.4669 g Low Pressure Dose: None
Free space: 19.4841 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 25.4945 | 0.0552 | 00:31 | 25.4945 | 0.0592 | 02:21 |
| 52.0243 | 0.1108 | 00:35 | 52.0243 | 0.1136 | 02:26 |
| 99.7572 | 0.1970 | 00:40 | 99.8400 | 0.2016 | 02:31 |
| 199.5155 | 0.3317 | 00:45 | 199.0862 | 0.3529 | 02:36 |
| 397.7649 | 0.5786 | 00:52 | 397.6305 | 0.6227 | 02:41 |
| 598.9672 | 0.8134 | 00:57 | 598.8018 | 0.8775 | 02:47 |
| 799.8284 | 1.0496 | 01:04 | 799.6732 | 1.1344 | 02:55 |

Prøve nr. 4 (vekttap 37 %)

(See attached file: 000-030.RPT) (See attached file: 000-031.RPT)

(See attached file: 000-032.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-030 HiT nr. 4 CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-030.SMP

Started: 04/28/08 08:27:24 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/28/08 14:43:39 Analysis Temp: 30.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:24:22 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.3186 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.1613 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 24.9730 | 0.0923 | 00:31 | 25.1325 | 0.0887 | 02:28 |
| 51.0943 | 0.1913 | 00:35 | 51.1968 | 0.1840 | 02:32 |
| 98.8634 | 0.3599 | 00:40 | 98.9815 | 0.3486 | 02:37 |
| 197.3443 | 0.6684 | 00:45 | 197.3951 | 0.6533 | 02:42 |
| 403.9458 | 1.3066 | 00:56 | 404.1259 | 1.2772 | 02:53 |
| 598.9682 | 1.8124 | 01:03 | 598.8381 | 1.7782 | 03:00 |
| 798.2726 | 2.3204 | 01:11 | 798.6648 | 2.2770 | 03:07 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-031 HiT nr. 4 CO2 v 50 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-031.SMP

Started: 04/28/08 14:44:07 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/28/08 20:48:35 Analysis Temp: 50.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:24:51 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.3186 g Low Pressure Dose: None
Free space: 20.4092 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 26.4259 | 0.0611 | 00:31 | 26.3741 | 0.0591 | 02:23 |
| 52.3713 | 0.1222 | 00:36 | 52.3867 | 0.1211 | 02:28 |
| 100.2232 | 0.2327 | 00:41 | 99.8611 | 0.2328 | 02:33 |
| 199.4746 | 0.4550 | 00:46 | 199.7383 | 0.4440 | 02:37 |
| 399.3427 | 0.8641 | 00:52 | 399.0893 | 0.8487 | 02:43 |
| 599.8418 | 1.2514 | 00:59 | 599.7177 | 1.2404 | 02:50 |
| 799.1979 | 1.6449 | 01:06 | 799.4462 | 1.6242 | 02:57 |

Sample: 000-032 HiT nr. 4 CO2 v 80 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-032.SMP

Started: 04/28/08 20:49:01 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/29/08 02:39:38 Analysis Temp: 79.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:25:37 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.3186 g Low Pressure Dose: None
Free space: 19.3568 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 26.2710 | 0.0338 | 00:31 | 26.3219 | 0.0330 | 02:20 |
| 52.5940 | 0.0685 | 00:36 | 52.5414 | 0.0675 | 02:24 |
| 100.0890 | 0.1327 | 00:41 | 100.0882 | 0.1318 | 02:29 |
| 199.8162 | 0.2530 | 00:46 | 199.5827 | 0.2511 | 02:34 |
| 398.8414 | 0.4879 | 00:52 | 398.8199 | 0.4846 | 02:39 |
| 599.3818 | 0.7214 | 00:57 | 599.1638 | 0.7229 | 02:44 |
| 800.1705 | 0.9546 | 01:03 | 800.1179 | 0.9642 | 02:50 |

Prøve nr. 5 (vekttap 43 %)

(See attached file: 000-033.RPT) (See attached file: 000-034.RPT)

(See attached file: 000-035.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-033 HiT nr.5 CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-033.SMP

Started: 04/29/08 08:10:18 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/29/08 14:20:38 Analysis Temp: 30.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:26:08 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.1320 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.7115 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 25.0287 | 0.0965 | 00:31 | 25.0292 | 0.0938 | 02:26 |
| 51.2689 | 0.1988 | 00:36 | 51.2642 | 0.1933 | 02:31 |
| 98.6192 | 0.3734 | 00:40 | 98.8265 | 0.3657 | 02:36 |
| 197.1156 | 0.6946 | 00:46 | 197.1367 | 0.6785 | 02:40 |
| 399.5488 | 1.3100 | 00:55 | 399.2441 | 1.2905 | 02:49 |
| 597.5500 | 1.8489 | 01:02 | 597.7729 | 1.8163 | 02:55 |
| 799.5230 | 2.3730 | 01:09 | 798.9494 | 2.3353 | 03:02 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-034 HiT nr. 5 CO2 v 50 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-034.SMP

Started: 04/29/08 14:21:05 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/29/08 20:20:08 Analysis Temp: 51.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:26:36 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.1320 g Low Pressure Dose: None
Free space: 20.9192 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 26.1679 | 0.0632 | 00:31 | 26.0635 | 0.0605 | 02:21 |
| 52.2840 | 0.1290 | 00:36 | 52.2313 | 0.1252 | 02:26 |
| 99.9652 | 0.2450 | 00:41 | 99.8504 | 0.2383 | 02:31 |
| 199.3614 | 0.4624 | 00:46 | 199.5518 | 0.4514 | 02:36 |
| 398.5314 | 0.8726 | 00:52 | 398.5149 | 0.8578 | 02:42 |
| 599.1650 | 1.2763 | 00:58 | 599.1691 | 1.2574 | 02:48 |
| 800.0312 | 1.6658 | 01:05 | 800.0302 | 1.6425 | 02:54 |

Sample: 000-035 HiT nr. 5 CO2 v 80 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-035.SMP

Started: 04/29/08 20:20:42 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/30/08 02:09:11 Analysis Temp: 80.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:27:10 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.1320 g Low Pressure Dose: None
Free space: 19.8329 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 26.1157 | 0.0304 | 00:31 | 26.1671 | 0.0319 | 02:18 |
| 52.5731 | 0.0641 | 00:36 | 52.4384 | 0.0655 | 02:23 |
| 99.9336 | 0.1273 | 00:40 | 99.8093 | 0.1294 | 02:28 |
| 199.1023 | 0.2487 | 00:46 | 199.1538 | 0.2468 | 02:32 |
| 397.9983 | 0.4755 | 00:50 | 397.9463 | 0.4737 | 02:36 |
| 598.6214 | 0.7099 | 00:55 | 598.7092 | 0.7062 | 02:41 |
| 800.1755 | 0.9505 | 01:02 | 799.2548 | 0.9869 | 02:50 |

Prøve nr. 6 (vekttap 39 %)

(See attached file: 000-036.RPT) (See attached file: 000-037.RPT)

(See attached file: 000-038.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-036 HiT nr. 6 CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-036.SMP

Started: 04/30/08 08:03:21 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/30/08 15:14:31 Analysis Temp: 30.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:27:41 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.2188 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.1763 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 24.4602 | 0.1273 | 00:31 | 24.5636 | 0.1230 | 02:31 |
| 50.5400 | 0.2611 | 00:36 | 50.8865 | 0.2515 | 02:36 |
| 98.2575 | 0.4831 | 00:40 | 98.6712 | 0.4677 | 02:41 |
| 196.6349 | 0.8831 | 00:47 | 196.7228 | 0.8560 | 02:47 |
| 399.7559 | 1.6203 | 00:55 | 399.6526 | 1.5807 | 02:55 |
| 597.5141 | 2.2583 | 01:04 | 597.9278 | 2.1937 | 03:03 |
| 799.3010 | 2.8693 | 01:14 | 798.8718 | 2.7837 | 03:12 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-037 HiT nr. 6 CO2 v 50 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-037.SMP

Started: 04/30/08 15:14:59 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/30/08 21:33:47 Analysis Temp: 50.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:28:22 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.2188 g Low Pressure Dose: None
Free space: 20.4065 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 25.7525 | 0.0834 | 00:31 | 25.8048 | 0.0796 | 02:28 |
| 52.0237 | 0.1700 | 00:36 | 52.0760 | 0.1647 | 02:33 |
| 99.6533 | 0.3161 | 00:40 | 99.8089 | 0.3129 | 02:38 |
| 199.2667 | 0.5864 | 00:46 | 199.3603 | 0.5868 | 02:43 |
| 397.3248 | 1.1363 | 00:55 | 398.3596 | 1.0939 | 02:50 |
| 599.9908 | 1.6310 | 01:03 | 599.2570 | 1.5824 | 02:58 |
| 799.3625 | 2.0889 | 01:11 | 799.6784 | 2.0443 | 03:07 |

Sample: 000-038 HiT nr. 6 CO2 v 80 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-038.SMP

Started: 04/30/08 21:34:14 Analysis Gas: CO2
Completed: 05/01/08 03:35:38 Analysis Temp: 80.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:29:13 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.2188 g Low Pressure Dose: None
Free space: 19.3298 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 26.2757 | 0.0468 | 00:31 | 26.1828 | 0.0437 | 02:20 |
| 52.3349 | 0.0946 | 00:36 | 52.4385 | 0.0901 | 02:25 |
| 99.9644 | 0.1791 | 00:41 | 100.0681 | 0.1712 | 02:30 |
| 199.4641 | 0.3360 | 00:46 | 199.4643 | 0.3233 | 02:35 |
| 398.2307 | 0.6357 | 00:52 | 397.7397 | 0.6471 | 02:42 |
| 599.1694 | 0.9275 | 00:57 | 599.4644 | 0.9488 | 02:49 |
| 800.0097 | 1.2203 | 01:04 | 799.7255 | 1.2424 | 02:55 |

Prøve nr. 7 (vekttap 24 %)

(See attached file: 000-039.RPT) (See attached file: 000-040.RPT)

(See attached file: 000-041.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-039 HiT nr. 7 CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-039.SMP

Started: 05/01/08 10:03:28 Analysis Gas: CO2
Completed: 05/01/08 16:30:29 Analysis Temp: 30.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:29:46 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.5167 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.4593 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 24.7597 | 0.0911 | 00:31 | 24.9255 | 0.0880 | 02:30 |
| 50.6793 | 0.1882 | 00:36 | 50.8037 | 0.1777 | 02:34 |
| 98.5674 | 0.3461 | 00:41 | 98.6194 | 0.3300 | 02:39 |
| 197.0327 | 0.6258 | 00:47 | 197.0331 | 0.6007 | 02:45 |
| 399.3419 | 1.1476 | 00:57 | 399.1819 | 1.1210 | 02:57 |
| 597.8241 | 1.5913 | 01:05 | 598.3518 | 1.5479 | 03:04 |
| 799.0781 | 2.0173 | 01:13 | 798.3647 | 1.9642 | 03:11 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-040 HiT nr. 7 CO2 v 50 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-040.SMP

Started: 05/01/08 16:30:57 Analysis Gas: CO2
Completed: 05/01/08 22:42:29 Analysis Temp: 49.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:30:22 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.5167 g Low Pressure Dose: None
Free space: 20.7071 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 25.8560 | 0.0617 | 00:31 | 26.0159 | 0.0626 | 02:27 |
| 52.1272 | 0.1289 | 00:36 | 52.1785 | 0.1261 | 02:32 |
| 99.7050 | 0.2389 | 00:41 | 99.7046 | 0.2364 | 02:37 |
| 199.2046 | 0.4380 | 00:46 | 199.0492 | 0.4401 | 02:43 |
| 396.8491 | 0.8553 | 00:56 | 397.9450 | 0.8162 | 02:49 |
| 600.4096 | 1.2064 | 01:03 | 599.1629 | 1.1732 | 02:56 |
| 798.2299 | 1.5462 | 01:11 | 799.8689 | 1.5188 | 03:04 |

Sample: 000-041 HiT nr. 7 CO2 v 80 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-041.SMP

Started: 05/01/08 22:42:56 Analysis Gas: CO2
Completed: 05/02/08 04:39:46 Analysis Temp: 79.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:30:55 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.5167 g Low Pressure Dose: None
Free space: 19.5841 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 25.9087 | 0.0361 | 00:31 | 26.0271 | 0.0348 | 02:18 |
| 52.1282 | 0.0749 | 00:36 | 52.5414 | 0.0704 | 02:23 |
| 99.8094 | 0.1400 | 00:40 | 99.8193 | 0.1350 | 02:28 |
| 199.1023 | 0.2592 | 00:45 | 199.1017 | 0.2546 | 02:33 |
| 397.7809 | 0.4853 | 00:50 | 397.7442 | 0.4831 | 02:39 |
| 598.7040 | 0.7124 | 00:55 | 598.0727 | 0.7339 | 02:46 |
| 800.2891 | 0.9340 | 01:02 | 800.8627 | 0.9672 | 02:52 |

SiO2 (vekttap 2 %)

(See attached file: 000-024.RPT) (See attached file: 000-025.RPT)

(See attached file: 000-026.RPT)

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-024 SiO2 fra HiT CO2 v 30 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-024.SMP

Started: 04/25/08 08:15:33 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/25/08 14:54:58 Analysis Temp: 31.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:21:13 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.0800 g Low Pressure Dose: None
Free space: 21.2586 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 25.2359 | 0.3394 | 00:33 | 25.3910 | 0.3229 | 02:40 |
| 48.4559 | 0.6057 | 00:38 | 48.7662 | 0.5789 | 02:44 |
| 96.3957 | 1.1018 | 00:43 | 96.3957 | 1.0584 | 02:49 |
| 200.3946 | 2.0561 | 00:50 | 200.7204 | 1.9986 | 02:57 |
| 400.4282 | 3.6547 | 01:00 | 400.4799 | 3.5757 | 03:06 |
| 599.2363 | 5.0679 | 01:10 | 599.3604 | 4.9808 | 03:16 |
| 799.1096 | 6.3783 | 01:20 | 799.5646 | 6.2669 | 03:26 |

ASAP 2010C V3.01B

Unit 1

Serial # 500

Page 1

Sample: 000-025 SiO2 fra HiT CO2 v 50 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-025.SMP

Started: 04/25/08 14:55:11 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/25/08 21:18:38 Analysis Temp: 51.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:21:40 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.0800 g Low Pressure Dose: None
Free space: 20.4207 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

| Analysis Data | | | Repeat Analysis Data | | |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|----------------------|------------------------------------------------|-------|
| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
| 24.3569 | 0.1857 | 00:31 | 24.4602 | 0.1767 | 02:30 |
| 50.6799 | 0.3639 | 00:36 | 50.9382 | 0.3495 | 02:35 |
| 98.4645 | 0.6627 | 00:41 | 98.5160 | 0.6415 | 02:40 |
| 196.4128 | 1.2162 | 00:47 | 196.6763 | 1.1867 | 02:46 |
| 400.0664 | 2.2722 | 00:56 | 399.7559 | 2.2333 | 02:55 |
| 597.3593 | 3.2068 | 01:04 | 597.5141 | 3.1524 | 03:03 |
| 799.4407 | 4.1177 | 01:13 | 799.3268 | 4.0364 | 03:11 |

Sample: 000-026 SiO2 fra HiT CO2 v 80 C
Operator: Per
Submitter: HiT
File Name: C:\ASAP201C\DATA\000-026.SMP

Started: 04/25/08 21:18:52 Analysis Gas: CO2
Completed: 04/26/08 03:22:48 Analysis Temp: 80.0 °C
Report Time: 05/05/08 08:22:11 Equil. Interval: 20 secs
Sample Weight: 1.0800 g Low Pressure Dose: None
Free space: 19.2728 cm³ Smoothed Pressures: No

Isotherm Tabular Report

Analysis Data

Repeat Analysis Data

| Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time | Pressure (mmHg) | Volume Adsorbed (cm ³ /g STP) | Time |
|--------------------|------------------------------------------------|-------|--------------------|------------------------------------------------|-------|
| 25.5977 | 0.0914 | 00:31 | 25.4433 | 0.0866 | 02:21 |
| 51.7655 | 0.1765 | 00:36 | 51.9110 | 0.1689 | 02:26 |
| 99.4571 | 0.3227 | 00:41 | 99.4991 | 0.3122 | 02:31 |
| 198.4293 | 0.5912 | 00:46 | 198.6885 | 0.5716 | 02:36 |
| 396.3943 | 1.0996 | 00:52 | 396.7828 | 1.0567 | 02:42 |
| 597.9794 | 1.6036 | 00:58 | 598.0317 | 1.5407 | 02:48 |
| 801.0178 | 2.0598 | 01:05 | 800.2374 | 2.0152 | 02:54 |

Vedlegg D Ordforkortelser til de ioniske væskene.

- [P₅min] [bFAB] - 1-pentyl-3-metyllimidazolium tris(nonafluorbutyl)trifluorfosfat
- [hmin] [pFAB] - 1-heksyl-3-metyllimidazolium tris(heptafluorpropyl)trifluorfosfat
- [hmin] [eFAB] - 1-heksyl-3-metyllimidazolium tris(pentafluoretyl)trifluorfosfat
- [hmmmin] [Tf₂N] - 1-heksyl-2,3-dimetyllimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [hmin] [Tf₂N] - 1-heksyl-3-metyllimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [b₂-nic] [Tf₂N] - 1-butyl-nicotinic acid butyl ester bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [hmpy] [Tf₂N] - 1-heksyl-3-metylpyridinium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [C₆H₄F₉min] [Tf₂N] - 1-metyl-1-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorheksyl)imidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [C₈H₄F₁₃min] [Tf₂N] - 1-metyl-1-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroktyl)imidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [Et₃NBH₂min] [Tf₂N] – (1-metyllimidazole)(trietylenamin) boronium (trifluormetylsulfonyl)limide
- [choline] [Tf₂N] - choline bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [bmin] [Tf₂N] - 1-butyl-3-metyllimidazolium tris(trifluormetylsulfonyl)limide
- [bmin] [methide] - 1-butyl-3-metyllimidazolium tris(trifluormetylsulfonyl)methide
- [N₄₁₁₁] [Tf₂N] – N,N,N,N-trimetylbutylammonium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [emin] [Tf₂N] - 1-n-etyl-3-metyllimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [emmin] [Tf₂N] – 2-3-dietyl-1-etyllimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [pmmmin] [Tf₂N] - 1-3-metyl-1-propyllimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [omin] [Tf₂N] - 1-n-oktyl-3-metyllimidazolium bis(trifluormetylsulfonyl)limide
- [bmin] [TFA] - 1-butyl-3-metyllimidazolium trifluoracetate
- [bmin] [C₇F₁₅ CO₂] - 1-butyl-3-metyllimidazolium pentadecafluorooctanoate
- [N₄₄₄₄] [doc] – tetrabutylammonium doculate
- Ecoeng 500 – PEG-5 cocomonium metylsulfat

Ecoeng 41 M - 1-butyl-3-metyllimidazolium 2-(2-metoxyetoxy)etylsulfat

[hmin] [SAC] - 1-heksyl-3-metyllimidazolium saccharinate

[hmin] [SAC] - 1-heksyl-3-metyllimidazolium acesulfamate

[bmin] [PF₆] - 1-heksyl-3-metyllimidazolium heksafluorfosfat

[bmin] [BF₄] - 1-butyl-3-metyllimidazolium tetrafluorborat

[bmin] [TfO] - 1-butyl-3-metyllimidazolium triflate

[bmin] [DCA] - 1-butyl-3-metyllimidazolium dicyanamide

[bmin] [NO₃] - 1-butyl-3-metyllimidazolium nitrat

[bmin] [triflate] - 1-n-butyl-3-metyllimidazolium trifluormetansulfonat

[4-nBPyrr] [BF₄] - 4-n-pyridiniumtetrafluorborat

[bmin] [Cl] - 1-n-butyl-3-metyllimidazolium klorid

[bmin] [Br] - 1-n-butyl-3-metyllimidazolium bromid

[bmmin] [PF₆] - 1-n-2,3dimetyllimidazolium heksafluorfosfat

[bmmin] [BF₄] - 1-n-butyl-3,3dimetyllimidazolium tetrafluorborat

[MeBupyr] [Tf₂N] - butyl-metyl-pyrrolidinium bis(trifluormetylsulfonyl)imide

[MeBu₃N] [Tf₂N] - metyl-tri-butylammonium bis(trifluorbutylsulfonyl)imide

[iBu₃MeP] [TOS] – tri-isobutyl-metyl fosfonium p- toluensulfonat

[hmin] [ACE] – 1-heksyl-3-metyllimidazolium saccharinate

[P_{6,6,6,14}] [C₁₂H₂₅PhSO₃] – triheksyl(tetradecyl)fosfonium dodecylbenzensulfonat

[P_{6,6,6,14}] [MeSO₃] - triheksyl(tetradecyl)fosfonium mesylate

Vedlegg E

HMS-data for utgangsstoffer i de ioniske væskene

European Union Commission Directive 2001/59/EC defines hazard codes and phrases for classification, packaging and labeling of dangerous substances.
For complete hazard and safety information always refer to the MSDS.

RISK AND SAFETY STATEMENTS

For your convenience Sigma's labels include Risk and Safety numbers.
Please refer to the following table for the respective Risk and Safety Statements for these numbers and combinations of numbers. In addition, Fluka Brand products contain F codes to assist with Risk and Safety information. Fluka F codes are also outlined below.

Risk Phrases

Indication of Particular Risks
Combination of Particular Risks

Safety Precautions

Indication of Safety Precautions
Combination of Safety Precautions

Fluka Brand F Codes

Pictograms and Hazard Codes

Risk Phrases

Indication of Particular Risks

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| R1: Explosive when dry | 35: Causes severe burns |
| 2: Risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition | 36: Irritating to the eyes |
| 3: Extreme risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition | 37: Irritating to the respiratory system |
| 4: Forms very sensitive explosive metallic compounds | 38: Irritating to the skin |
| 5: Heating may cause an explosion | 39: Danger of very serious irreversible effects |
| 6: Explosive with or without contact with air | 40: Limited evidence of a carcinogenic effect |
| 7: May cause fire | 41: Risk of serious damage to eyes |
| 8: Contact with combustible material may cause fire | 42: May cause sensitization by inhalation |
| 9: Explosive when mixed with combustible material | 43: May cause sensitization by skin contact |
| 10: Flammable | 44: Risk of explosion if heated under confinement |
| 11: Highly Flammable | 45: May cause cancer |
| 12: Extremely Flammable | 46: May cause heritable genetic damage |
| 14: Reacts violently with water | 48: Danger of serious damage to health by prolonged exposure |
| 15: Contact with water liberates extremely flammable gases | 49: May cause cancer by inhalation |
| 16: Explosive when mixed with oxidizing substances | 50: Very Toxic to aquatic organisms |
| 17: Spontaneously flammable in air | 51: Toxic to aquatic organisms |
| 18: In use may form flammable/explosive vapor-air mixture | 52: Harmful to aquatic organisms |
| 19: May form explosive peroxides | 53: May cause long-term adverse effects in the aquatic environment |
| 20: Harmful by inhalation | 54: Toxic to flora |
| 21: Harmful in contact with skin | 55: Toxic to fauna |
| 22: Harmful if swallowed | 56: Toxic to soil organisms |
| 23: Toxic by inhalation | 57: Toxic to bees |
| 24: Toxic in contact with skin | 58: May cause long-term adverse effects in the environment |
| 25: Toxic if swallowed | 59: Dangerous for the ozone layer |
| | 60: May impair fertility |

26: Very Toxic by inhalation
 27: Very Toxic in contact with skin
 28: Very Toxic if swallowed
 29: Contact with water liberates toxic gas
 30: Can become highly flammable in use
 31: Contact with acids liberates toxic gas
 32: Contact with acids liberates very toxic gas
 33: Danger of cumulative effects
 34: Causes burns

61: May cause harm to the unborn child
 62: Possible risk of impaired fertility
 63: Possible risk of harm to the unborn child
 64: May cause harm to breast-fed babies
 65: Harmful: May cause lung damage if swallowed
 66: Repeated exposure may cause skin dryness or cracking
 67: Vapors may cause drowsiness and dizziness
 68: Possible risk of irreversible effects

Risk Phrases

Combination of Particular Risks

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>14/15: Reacts violently with water, liberating extremely flammable gases</p> <p>15/29: Contact with water liberates toxic, extremely flammable gas</p> <p>20/21: Harmful by inhalation and in contact with skin</p> <p>20/21/22: Harmful by inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>20/22: Harmful by inhalation and if swallowed</p> <p>21/22: Harmful in contact with skin and if swallowed</p> <p>23/24: Toxic by inhalation and in contact with skin</p> <p>23/24/25: Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>23/25: Toxic by inhalation and if swallowed</p> <p>24/25: Toxic in contact with skin and if swallowed</p> <p>26/27: Very Toxic by inhalation and in contact with skin</p> <p>26/27/28: Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>26/28: Very Toxic by inhalation and if swallowed</p> <p>27/28: Very Toxic in contact with skin and if swallowed</p> <p>36/37: Irritating to eyes and respiratory system</p> <p>36/37/38: Irritating to eyes, respiratory system and skin</p> <p>36/38: Irritating to eyes and skin</p> <p>37/38: Irritating to respiratory system and skin</p> <p>39/23: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation</p> <p>39/23/24: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation in contact with skin</p> <p>39/23/24/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>39/23/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and if swallowed</p> <p>39/24: Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin</p> <p>39/24/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed</p> <p>39/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects if swallowed</p> <p>39/26: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation</p> <p>39/26/27: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and in contact with skin</p> <p>39/26/27/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>39/26/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and if swallowed</p> <p>39/27: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin</p> <p style="padding-left: 20px;">Very Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed</p> <p>39/27/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed</p> <p>39/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects if swallowed</p> <p>42/43: May cause sensitization by inhalation and skin contact</p> | <p>48/20: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation</p> <p>48/20/21: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and in contact with skin</p> <p>48/20/21/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation, and in contact with skin and if swallowed</p> <p>48/20/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed</p> <p>48/21: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin</p> <p>48/21/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin and if swallowed</p> <p>48/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure if swallowed</p> <p>48/23: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation</p> <p>48/23/24: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and in contact with skin</p> <p>48/23/24/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>48/23/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed</p> <p>48/24: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin</p> <p>48/24/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin and if swallowed</p> <p>48/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure if swallowed</p> <p>50/53: Very Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment</p> <p>51/53: Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment</p> <p>52/53: Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment</p> <p>68/20: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation</p> <p>68/20/21: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation and in contact with skin</p> <p>68/20/21/22: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed</p> <p>68/20/22: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation and if swallowed</p> <p>68/22: Harmful: possible risk of irreversible effects if swallowed</p> <p>68/21: Harmful: possible risk of irreversible effects in contact with skin</p> <p>68/21/22: Harmful: possible risk of irreversible effects in contact with skin and if swallowed</p> <p>68/22: Harmful: possible risk of irreversible effects if swallowed</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

[Back to Top](#)

Safety Phrases

Indication of Safety Precautions

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S1: Keep locked up | 37: Wear suitable gloves |
| 2: Keep out of the reach of children | 38: In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment |
| 3: Keep in a cool place | 39: Wear eye/face protection |
| 4: Keep away from living quarters | 40: To clean the floor and all objects contaminated by this material use ... (to be specified by the manufacturer) |
| 5: Keep contents under ... (appropriate liquid to be specified by the manufacturer) | 41: In case of fire and/or explosion do not breathe fumes |
| 6: Keep under ... (inert gas to be specified by the manufacturer) | 42: During fumigation/spraying wear suitable respiratory equipment (appropriate wording to be specified) |
| 7: Keep container tightly closed | 43: In case of fire, use ... (indicate in the space the precise type of fire-fighting equipment. If water increases the risk add - Never use water) |
| 8: Keep container dry | 45: In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible) |
| 9: Keep container in a well-ventilated place | 46: If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label |
| 12: Do not keep the container sealed | 47: Keep at temperature not exceeding ... E C (to be specified by the manufacturer) |
| 13: Keep away from food, drink and animal feeding stuffs | 48: Keep wetted with ... (appropriate material to be specified by the manufacturer) |
| 14: Keep away from ... (incompatible materials to be indicated by the manufacturer) | 49: Keep only in the original container |
| 15: Keep away from heat | 50: Do not mix with ... (to be specified by the manufacturer) |
| 16: Keep away from sources of ignition - No smoking | 51: Use only in well-ventilated areas |
| 17: Keep away from combustible material | 52: Not recommended for interior use on large surface areas |
| 18: Handle and open container with care | 53: Avoid exposure - obtain special instruction before use |
| 20: When using, do not eat or drink | 56: Dispose of this material and its container to hazardous or special waste collection point |
| 21: When using, do not smoke | 57: Use appropriate container to avoid environmental contamination |
| 22: Do not breathe dust | 59: Refer to manufacturer/supplier for information on recovery/recycling |
| 23: Do not breathe gas/fumes/vapor/spray (appropriate wording to be specified by the manufacturer) | 60: This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste |
| 24: Avoid contact with skin | 61: Avoid release to the environment. Refer to special instructions safety data sheet |
| 25: Avoid contact with eyes | 62: If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show this container or label |
| 26: In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice | 63: In case of accident by inhalation, remove casualty to fresh air and keep at rest |
| 27: Take off immediately all contaminated clothing | 64: If swallowed, rinse mouth with water (only if the person is conscious) |
| 28: After contact with skin, wash immediately with plenty of ... (to be specified by the manufacturer) | |
| 29: Do not empty into drains | |
| 30: Never add water to this product | |
| 33: Take precautionary measures against static discharges | |
| 35: This material and its container must be disposed of in a safe way | |
| 36: Wear suitable protective clothing | |

[Back to Top](#)

Safety Phrases

Combination of Safety Precautions

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1/2: Keep locked up and out of the reach of children | 24/25: Avoid contact with skin and eyes |
| 3/7: Keep container tightly closed in a cool place | |
| 3/9/14: Keep in a cool well-ventilated place away from ... (incompatible materials to be indicated by manufacturer) | 27/28: After contact with skin, take off immediately all contaminated clothing and wash immediately with plenty of... (to be specified by the manufacturer) |
| 3/9/14/49: Keep only in the original container in a cool well-ventilated place away from ... (incompatible materials) | 29/35: Do not empty into drains, dispose of this container and it's material in a safe way |

to be indicated by manufacturer)
 3/9/49: Keep only in the original container in a cool well-ventilated place
 3/14: Keep in a cool place away from ... (incompatible materials to be indicated by the manufacturer)
 7/8: Keep container tightly closed and dry
 7/9: Keep container tightly closed and in a well-ventilated place
 7/47: Keep container tightly closed and at a temperature not exceeding ... °C (to be specified by manufacturer)
 20/21: When using, do not eat, drink or smoke

29/56: Do not empty into drains, dispose of this material and its container to hazardous or special waste-collection point
 36/37: Wear suitable protective clothing and gloves
 36/37/39: Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
 36/39: Wear suitable protective clothing and eye/face protection
 37/39: Wear suitable gloves and eye/face protection
 47/49: Keep only in the original container at temperature not exceeding ... °C (to be specified by manufacturer)

[Back to Top](#)

FLUKA BRAND F CODES

| | | |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| F 1 Sensitive to air and humidity. | F 5 Dry material may explode. | F 24 Spontaneously flammable with alcohol. |
| F 2 Sensitive to air and CO ₂ . | F 6 Reacts with acids. | F 25 Keep under CO. |
| F 3 Hygroscopic. | F 7 Keep under CO ₂ . | F 26 Before distillation test for absence of peroxides. |
| F 4 Do not heat over ... °C. | F 8 Photosensitive. | F 27 Cool before opening. |
| 1 = 10 °C | F 9 Keep under nitrogen. | F 28 May become cloudy (Polyformaldehyde). |
| 2 = 20 °C | F 10 Keep under argon. | F 29 Spontaneously flammable when dry. |
| 3 = 30 °C | F 11 Keep under inert gas. | F 30 Sediment unavoidable. |
| 4 = 40 °C | F 12 Shake before use. | F 31 Do not puncture. |
| 5 = 50 °C | F 13 Malodorous. | F 32 Avoid contact with heavy metal salts especially iron salts. |
| 6 = 60 °C | F 14 Carefully observe warning label. | F 33 Causes fall in blood pressure. |
| 7 = 70 °C | F 15 Limited shelf life. | F 34 Sensitive to CO ₂ . |
| 8 = 80 °C | F 16 Decomposes easily. | F 35 Narcotic effects. |
| 9 = 90 °C | F 17 May decompose by explosion. | F 36 Extremely sensitive to air. |
| 10 = 100 °C | F 18 Must be handled by instructed people only. | |
| 11 = 110 °C | F 19 Lachrymator. | |
| 12 = 120 °C | F 20 Not to be swallowed. | |
| 13 = 130 °C | F 21 Sensitive to humidity. | |
| 14 = 140 °C | F 22 Keep dust-free in the dark. | |
| 15 = 150 °C | F 23 Sensitive to air. | |

[Back to Top](#)

PICTOGRAMS AND HAZARD CODES



B Biohazard



C Corrosive



E Explosive



F Highly Flammable
F+ Extremely Flammable



Xn Harmful
Xi Irritant



N Dangerous for the environment



O Oxidizing



R Radioactive



T Toxic
T+ Very Toxic

[Back to Top](#)



*Copyright © 2008 Sigma-Aldrich Co. Reproduction forbidden without permission.
Sigma-Aldrich brand products are sold exclusively through Sigma-Aldrich, Inc. Best viewed in [IE6 or higher](#).*



Telemark University College
Faculty of Technology

FMH606 Thesis

Title: Supported ionic liquids as CO₂ adsorbants

TUC supervisors: Professor Klaus Joachim Jens

External partner: General interest and laboratory support by Yara

Student: Svein Erik Solheim

Task background:

Identification of low cost and energy efficient CO₂ capture mechanisms and/or adsorbants is one of today's important research topics. A current commercial process for CO₂ capture utilizes absorption of CO₂ in MEA (mono-ethanolamin) solution. MEA solutions slowly decompose during service and significant energy is required for the CO₂ desorption step. Thus there is a need to identify improved CO₂ capture systems.

According to their chemical bonds, solvents can be classified into three groups:

1. molecular melts (covalent bonds only)
2. ionic liquids (molten salts, ionic bonds only)
3. atomic liquids (low melting metals like mercury or liquid sodium)

Up to now the vast majority of solvents are of class 1. Recently class 2 solvents (ionic liquids) have been attracting great interest due to their potential of being more environmentally friendly and the possibility of solvent property tailoring by cation/anion modification.

Ionic liquids may be liquids at -96°C¹ and some types can be temperature stable up to 773 °C². Typical ionic liquids examples are shown in Figure 1.

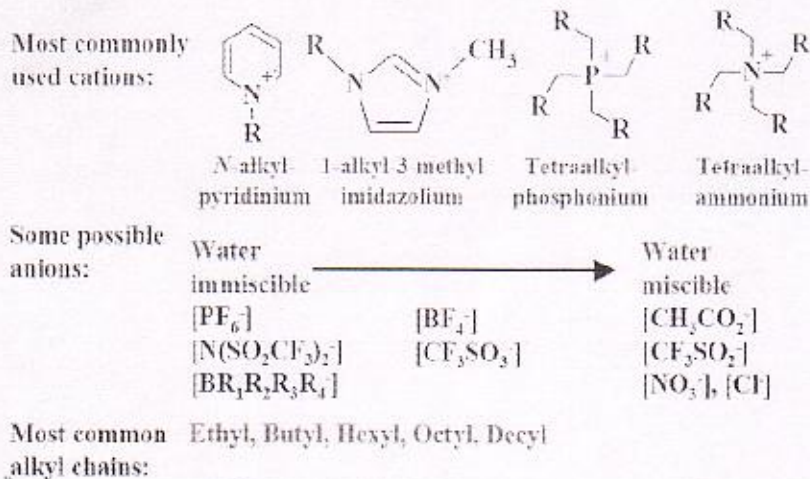
Due to the many different structures possible, ionic liquids have also been demonstrated to adsorb CO₂³.

Figure 1: Examples of ionic liquids

¹ K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Pure Appl. Chem., **72**, 2275 (2000).

² A. Heinz, J. Chem. Thermodyn., **37**, 525 (2005).

³ S.N.V.K. Aki, B.R. Mellein, E.M. Saurer, J.F. Brennecke, J. Phys. Chem. B, **108**, 20355 (2004).



Task description:

The project shall review the state-of-the-art understanding of CO₂ solubility in ionic liquids and identify ionic liquids examples for CO₂ adsorption/desorption studies. Such compounds shall be synthesised and adsorbed into porous solids. The CO₂ isotherms shall be determined of such new solid CO₂ adsorbants in co-operation with Yara's laboratories.

The work is to be well documented in a report.

Practical arrangements:

Measurement of adsorption isotherms will be performed at Yara's research laboratories.

Filename: KJJ3-2008.rtf

Date of task proposal: 22 November 2007

akseptet 15.01.08

Svein Erik Solheim
Alvace J. Jøen.