



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΕΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ  
ΥΓΡΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ ΝΑ  
ΔΕΣΜΕΥΟΥΝ CO<sub>2</sub>**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Αβραάμ Ελπίδα**

**Επιβλέπουσα:**

Δρ. Αναστασία Δέτση

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2019



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οι μετρήσεις ιξώδους, υγρασίας και προσρόφησης αέριου CO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, ενώ η μελέτη θερμικής συμπεριφοράς έγινε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Θερμικής Συμπεριφοράς στη σχολή ΣΕΜΦΕ ΕΠΜ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κα Α. Δέτση η οποία με υποδέχτηκε στο εργαστήριο της με μεγάλη χαρά και ενθουσιασμό για τη συνεργασία μας. Πρόθυμη πάντα να επιλύσει οποιαδήποτε δυσκολία ή απορία προέκυπτε. Επίσης, πάνω από όλα θα ήθελα να τονίσω ότι εκτιμώ την ανθρώπινη πλευρά που έδειξε σε εμένα και γενικά σε όλους της τους συνεργάτες, επειδή τέτοιες συμπεριφορές σπανίζουν τη σημερινή εποχή. Μεγάλη στήριξη και βοήθεια έλαβα επίσης από το διδακτορικό φοιτητή Σκαρπαλέζο Δημήτρη, τον οποίο οφείλω να ευχαριστήσω για την υπομονή και αντοχή που ανέδειξε προς το πρόσωπο μου.

Θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω τα μέλη όλου του εργαστηρίου, τα οποία ήταν πολύ φιλικά, όπως επίσης τον κο Ε. Βουτσά ο οποίος με συμβούλεψε και καθοδήγησε για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην προσρόφηση CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Χ. Πολιτίδη ο οποίος ασχολήθηκε με τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς ΙΥ και έδειξε όλη την καλή διάθεση να επιλύσει οποιαδήποτε απορία μου περί του συγκεκριμένου θέματος.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και φίλους μου, οι οποίοι στάθηκαν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, ζώντας μαζί μου κάθε χαρά ή λύπη μου. Χωρίς τη δικιά τους στήριξη και ενθάρρυνση είναι βέβαιο ότι δεν θα βρισκόμουν σήμερα στην ευχάριστη αυτή θέση ολοκλήρωσης των σπουδών μου.

Αβραάμ Ελπίδα

Αθήνα 2019



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα και είναι υγρά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από  $-85^{\circ}\text{C}$  έως  $223^{\circ}\text{C}$ .

Έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, όπως για παράδειγμα χημική και θερμική σταθερότητα, χαμηλή πτητικότητα, μη ευφλεκτότητα και σημαντική διαλυτική ικανότητα. Τα ιοντικά υγρά βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλες διεργασίες και αξιοποιούνται κυρίως ως ηλεκτρολύτες, διαλύτες, λιπαντικά ή σε διαχωρισμούς αερίων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση πρωτικών ιοντικών υγρών (ΠΙΥ), τα οποία συντίθενται μέσω μίας αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίου μεταξύ ενός οξέος και μίας βάσης κατά Brønsted σε στοιχειομετρική αναλογία. Η σύνθεση τους πραγματοποιήθηκε είτε με άμεση αντίδραση οξέος και αμίνης, είτε με διαλυτοποίηση σε αιθανόλη και έπειτα ανάμειξη. Παρασκευάστηκαν συνολικά 11 ΠΙΥ, από τα οποία εννιά ήταν ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήρια τέσσερις διαφορετικές αμίνες και έξι καρβοξυλικά οξέα. Η επιλογή τους έγινε με σκοπό τη μελέτη επίδρασης των υποκατάστατων, του μεγέθους αλκυλικής αλυσίδας και της ύπαρξης αρωματικού χαρακτήρα στην επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Η αποτίμηση όλων των ΙΥ έγινε με φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού ( $^1\text{H}$  NMR) και υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR). Επίσης, προσδιορίστηκε το ποσοστό υγρασίας με τη μέθοδο Karl Fischer, το ιξώδες και η θερμική συμπεριφορά με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη δομή και ιδιότητες τους.

Επιπλέον, μελετήθηκε το ποσοστό βιοαποικοδόμησης ΙΥ με την πρότυπη μέθοδο  $\text{BOD}_5$  για την εκτίμηση του 'πράσινου' χαρακτήρα τους.

Τέλος, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των ΙΥ θερμοκρασίας περιβάλλοντος ως προς αέριο  $\text{CO}_2$ , υπό δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνο παραμονής.

**Λέξεις κλειδιά:** Πρωτικά Ιοντικά Υγρά, Φυσικοχημικές ιδιότητες,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, Υγρασία, Ιξώδες, Θερμική συμπεριφορά, Βιοαποικοδομησιμότητα, Προσρόφηση αερίου  $\text{CO}_2$

## ABSTRACT

Ionic Liquids consist of ions and are liquids in a wide temperature range, from -85°C to 223°C.

The scientific community is interested in Ionic Liquids because of their special properties, such as their chemical and thermal stability, low volatility, non-flammability and great solubility potential. Ionic Liquids are useful in a variety of processes and find application as electrolytes, solvents, lubricants and in gas separations.

As part of this diploma thesis, Protic Ionic Liquids (PILs) were synthesized via a proton transfer reaction between a Brønsted acid and base in molar ratio. Synthesis was achieved either directly via the reaction between acid and base or via dissolution in ethanol followed by mixing. 11 PILs were totally synthesized, nine of which were liquids in room temperature, using four different amines and six carboxylic acids as reagents. The selection of the reagents was made with the intention to study the effect of substitution, size of alkyl chain and presence of aromatic rings in their physicochemical properties.

Their structural characterization was achieved via Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR) and Infrared Spectroscopy (FT-IR). Moreover, water content via Karl Fischer Titration, viscosity and thermal behaviour via Differential Scanning Calorimeter (DSC) were calculated in order to relate the Ionic Liquids' molecular structure with their properties.

Moreover, the green character and biodegradability of ILs was evaluated via the BOD<sub>5</sub> method.

Finally, selected Room Temperature Ionic Liquids were tested for their CO<sub>2</sub> absorption ability, applying specified conditions of temperature, pressure and time.

**Key-words:** Protic Ionic Liquids, Physicochemical Properties,  $^1\text{H}$ NMR, FT-IR, Water content, Viscosity, Thermal behaviour, Biodegradability, CO<sub>2</sub> absorption ability

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
Κατάλογος Πινάκων.....	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	10
Κατάλογος Σχημάτων.....	12
Κατάλογος Εικόνων.....	14
ΕΝΟΤΗΤΑ 1-ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Ιοντικά Υγρά.....	17
1.1 Εισαγωγή στα Ι.Υ.....	17
1.2 'Γενιές' Ιοντικών Υγρών.....	19
1.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	20
1.4 Κατηγορίες Ιοντικών Υγρών.....	21
1.5 Πλεονεκτήματα Ιοντικών Υγρών.....	25
1.6 Μειονεκτήματα Ιοντικών Υγρών.....	25
1.7 Βιομηχανικές Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών.....	26
1.8 Σύνθεση Πρωτικών Ιοντικών Υγρών.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών.....	33
2.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών.....	33
2.1.1 Μέτρηση Υγρασίας.....	33
2.1.2 Μέτρηση ιξώδους.....	37
2.1.2.1 Εξάρτηση Ιοντικών Υγρών από τη Θερμοκρασία.....	40
2.2 Θερμική Συμπεριφορά Ιοντικών Υγρών.....	41
2.2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	41
2.3 Βιολογική Συμπεριφορά των Ιοντικών Υγρών.....	43
2.3.1 Βιοαποικοδομησιμότητα.....	43
2.3.2 Τοξικότητα.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-Πειραματικό Μέρος.....	51
3.1 Σκοπός.....	51
3.1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός ΙΥ.....	53
3.2 Πειραματική Διαδικασία.....	53

3.2.1 Υλικά – Συσκευές .....	53
3.2.2 Σύνθεση Ιοντικών Υγρών .....	54
3.3 Ιοντικά Υγρά.....	59
3.4 Μέτρηση Υγρασίας.....	67
3.4.1 Εκτέλεση .....	67
3.5 Μέτρηση Ιξώδους .....	68
3.5.1 Εκτέλεση.....	68
3.6 Προσδιορισμός Σημείου Τήξης στα Ιοντικά Υγρά .....	70
3.6.1 Εκτέλεση.....	70
3.7 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	72
3.8 Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας ΙΥ με την πρότυπη μέθοδο BOD <sub>5</sub> .....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	78
4.1 Αποτίμηση σύνθεσης ιοντικών υγρών.....	78
4.2 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας <sup>1</sup> H NMR .....	78
4.3 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας FT-IR.....	82
4.4 Προσδιορισμός Υγρασίας.....	86
4.5 Μέτρηση ιξώδους .....	88
4.6 Προσδιορισμός σημείου τήξης .....	93
4.7 Προσδιορισμός θερμικής συμπεριφοράς ΙΥ.....	95
4.8 Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας σε ΙΥ με την πρότυπη μέθοδο BOD <sub>5</sub> .....	101
ΕΝΟΤΗΤΑ 2- ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΑΕΡΙΟΥ CO <sub>2</sub> ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ .....	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- Εισαγωγή.....	108
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-Πειραματικό Μέρος .....	114
6.1 Σκοπός.....	114
6.2 Πειραματική Διάταξη .....	114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	116
7.1 Αποτελέσματα προσροφητικής ικανότητας αμινών και ιοντικών υγρών.....	116
7.2 Αποτίμηση φασμάτων <sup>1</sup> H NMR σε αμίνες και ιοντικά που έχουν προσροφήσει CO <sub>2</sub> .....	124
Συμπεράσματα .....	126
Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα .....	130
Βιβλιογραφία .....	131
Παράρτημα.....	135



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Τιμές $pK_a^{(aa)}$ σε οξέα .....	31
Πίνακας 2 Τιμές $pK_a^{(aa)}$ σε αμίνες .....	32
Πίνακας 3 Καρβοξυλικά οξέα και αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια για τη σύνθεση ΠΙΥ .....	52
Πίνακας 4 Αραιώσεις δειγμάτων βάσει της αναμενόμενης τιμής BOD .....	76
Πίνακας 5 Συνοπτικά αποτελέσματα δονήσεων τάσεως ΙΥ από FT-IR .....	84
Πίνακας 6 Προσδιορισμός υγρασίας στα ΙΥ .....	86
Πίνακας 7 Ιξώδες ιοντικών υγρών σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C .....	88
Πίνακας 8 Σημεία τήξης ΙΥ .....	93
Πίνακας 9 Αποτελέσματα θερμικής συμπεριφοράς ΙΥ .....	95
Πίνακας 10 Συσχέτιση ιξώδους με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης .....	100
Πίνακας 11 Ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας (%) σε 5 ημέρες .....	102
Πίνακας 12 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού κατιόντος MDEA .....	103
Πίνακας 13 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού κατιόντος ανιλίνη .....	104
Πίνακας 14 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού ανιόντος σαλικυλικού οξέος .....	105
Πίνακας 15 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού ανιόντος οξικού οξέος .....	105
Πίνακας 16 Αποτελέσματα αμινών και ΙΥ μετά την προσρόφηση CO <sub>2</sub> .....	116
Πίνακας 17 Συνοπτικός πίνακας συντιθέμενων ΙΥ .....	126

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 Ιξώδες ΙΥ-5(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-7(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C.....	89
Διάγραμμα 2 Ιξώδες ΙΥ-11(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-13(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C.....	89
Διάγραμμα 3 Ιξώδες ΙΥ-3(κόκκινη καμπύλη)και ΙΥ-4(μπλε καμπύλη)σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C.....	90
Διάγραμμα 4 Ιξώδες ΙΥ-4(μπλε καμπύλη) και ΙΥ-5(κόκκινη καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασιών 25-90°C.....	91
Διάγραμμα 5 Ιξώδες ΙΥ-9(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-11(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C.....	91
Διάγραμμα 6 Ιξώδες ΙΥ-3(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-12(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C.....	92
Διάγραμμα 7 ln(ιξώδους) συναρτήσει 1/T για το ΙΥ-11.....	93
Διάγραμμα 8 DSC σε ψύξη για ΙΥ με ανιονικό μέρος το σαλικυλικό οξύ.....	97
Διάγραμμα 9 DSC σε θέρμανση για ΙΥ με ανιονικό μέρος το σαλικυλικό οξύ.....	98
Διάγραμμα 10 DSC σε ψύξη σε ΙΥ με κατιονικό μέρος Ν-μεθυλο-δισαιθανολαμίνη (MDEA). 98	
Διάγραμμα 11 DSC σε θέρμανση σε ΙΥ με κατιονικό μέρος Ν-μεθυλο-δισαιθανολαμίνη (MDEA).....	99
Διάγραμμα 12 DSC σε ψύξη σε ΙΥ με κατιονικό μέρος ανιλίνη.....	100
Διάγραμμα 13 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας CO <sub>2</sub> σε αμίνες.....	119
Διάγραμμα 14 Σύγκριση αμινών και ΙΥ ως προς την προσροφητική τους ικανότητα.....	120
Διάγραμμα 15 Σύγκριση ΙΥ με κατιονικό μέρος MDEA και διαφορετικό ανιονικό μέρος....	120
Διάγραμμα 16 Σύγκριση ΙΥ με κατιονικό μέρος ανιλίνη και διαφορετικό ανιονικό μέρος.	121
Διάγραμμα 17 Σύγκριση ανιλίνης με τα ΙΥ της.....	121
Διάγραμμα 18 Προσροφητική ικανότητα ΙΥ-12 σε CO <sub>2</sub> για διαφορετικούς χρόνους.....	122
Διάγραμμα 19 Προσροφητική ικανότητα ΙΥ-7 σε CO <sub>2</sub> για διαφορετικούς χρόνους.....	123
Διάγραμμα 20 Ιξώδες συναρτήσει θερμοκρασίας για ΙΥ-7.....	127
Διάγραμμα 21 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-3.....	136
Διάγραμμα 22 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-4.....	136
Διάγραμμα 23 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-5.....	136
Διάγραμμα 24 (Ιξώδες συναρτήσει T για ΙΥ-6.....	136
Διάγραμμα 25 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-6.....	136
Διάγραμμα 26 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-7.....	136
Διάγραμμα 27 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-9.....	136
Διάγραμμα 28 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-11.....	136
Διάγραμμα 29 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-12.....	136
Διάγραμμα 30 ln(Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για ΙΥ-13.....	136
Διάγραμμα 31 DSC ΙΥ-1 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C.....	136
Διάγραμμα 32 DSC ΙΥ-2 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C.....	136
Διάγραμμα 33 DSC ΙΥ-3 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C.....	136

Διάγραμμα 34 DSC ΙΥ-4 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 35 DSC ΙΥ-5 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 36 DSC ΙΥ-6 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 37 DSC ΙΥ-7 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 38 DSC ΙΥ-8 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 39 DSC ΙΥ-10 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 40 DSC ΙΥ-11 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 41 DSC ΙΥ-12 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136
Διάγραμμα 42 DSC ΙΥ-13 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C .....	136

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 Σύνθεση ΠΙΥ (11 ΙΥ).....	55
Σχήμα 2 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ οξικού ανιλίνιου (βιβλιογραφία) .....	65
Σχήμα 3 Δομές ΙΥ-5, ΙΥ-7, ΙΥ-11, ΙΥ-13.....	89
Σχήμα 4 Δομές ΙΥ-3 και ΙΥ-4 .....	90
Σχήμα 5 Δομές ΙΥ-4, ΙΥ-5, ΙΥ-9, ΙΥ-11 .....	91
Σχήμα 6 Δομές ΙΥ-3 και ΙΥ-12 .....	92
Σχήμα 7 Αποτελέσματα προσρόφησης $\text{CO}_2$ από αμίνες (32) .....	118
Σχήμα 8 Αντίδραση ΙΥ και $\text{CO}_2$ προς σχηματισμό καρβαμικού άλατος .....	124
Σχήμα 9 Σύγκριση φασμάτων $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) ΙΥ-11 πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση $\text{CO}_2$ .....	129
Σχήμα 10 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-1 .....	135
Σχήμα 11 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-2.....	135
Σχήμα 12 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) του ΙΥ-3 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 13 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) του ΙΥ-3 .....	136
Σχήμα 14 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-4.....	136
Σχήμα 15 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-4 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 16 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-5.....	136
Σχήμα 17 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-5 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 18 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) του ΙΥ-6 .....	136
Σχήμα 19 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-6 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 20 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) του ΙΥ-7 .....	136
Σχήμα 21 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) του ΙΥ-7 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 22 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-8.....	136
Σχήμα 23 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-10.....	136
Σχήμα 24 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-12.....	136
Σχήμα 25 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-12 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 26 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-13.....	136
Σχήμα 27 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-13 & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 28 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) του ΙΥ-14.....	136
Σχήμα 29 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ) της $\text{DEA} \& \text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 30 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) της 2-methoxy-ethylamine & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 31 Φάσμα $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) της aniline & $\text{CO}_2$ .....	136
Σχήμα 32 Φάσμα FT-IR (KBr tablet) του ΙΥ-1 .....	136
Σχήμα 33 Φάσμα FT-IR (KBr tablet) του ΙΥ-2 .....	136
Σχήμα 34 Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ-3.....	136
Σχήμα 35 Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ-4.....	136
Σχήμα 36 Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ-5.....	136
Σχήμα 37 Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ-6.....	136
Σχήμα 38 Φάσμα FT-IR (ATR) του ΙΥ-7.....	136

Σχήμα 39 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του ΙΥ-8 .....	136
Σχήμα 40 Φάσμα FT-IR(ATR) του ΙΥ-9.....	136
Σχήμα 41 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του ΙΥ-10 .....	136
Σχήμα 42 Φάσμα FT-IR(ATR) του ΙΥ-11.....	136
Σχήμα 43 Φάσμα FT-IR(ATR) του ΙΥ-12.....	136
Σχήμα 44 Φάσμα FT-IR(ATR) του ΙΥ-13.....	136
Σχήμα 45 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του ΙΥ-14 .....	136

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1	Τυπικά κατιόντα και ανιόντα για την σύνθεση Ι.Υ. που αναφέρονται κυρίως στην βιβλιογραφία .....	18
Εικόνα 2	Γενιές Ι.Υ. ....	20
Εικόνα 3	Κυριότερες κατηγορίες Ι.Υ. ....	22
Εικόνα 4	Χαρακτηριστικό παράδειγμα βαθέως ευτηκτικού διαλύτη του χλωριδίου της χολίνης με την ουρία .....	23
Εικόνα 5	Εναλλασσόμενης πολικότητας ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής προς πολικά ιοντικά υγρά ύστερα από την έκθεση τους σε CO <sub>2</sub> .....	24
Εικόνα 6	Διεργασία BASIL .....	26
Εικόνα 7	Διεργασία Dimersol .....	27
Εικόνα 8	Διεργασία υδροπυριτιλίωσης .....	28
Εικόνα 9	Ιδιότητες και Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών .....	29
Εικόνα 10	Οργανολογία Ογκομετρικής Τίτλοδοτησης .....	36
Εικόνα 11	Οργανολογία Κουλομετρικής Τίτλοδοτησης .....	37
Εικόνα 12	Παράλληλα στρώματα υγρού ίσης διατομής A, σε απόσταση dx .....	38
Εικόνα 13	Συμπεριφορά Νευτωνικών Ρευστών .....	39
Εικόνα 14	Συμπεριφορά μη νευτωνικών ρευστών και σύγκριση με νευτωνικά .....	40
Εικόνα 15	Τυπική διάταξη DSC .....	42
Εικόνα 16	Θερμοδιάγραμμα DSC .....	43
Εικόνα 17	Παράδειγμα βιοαποικοδομησιμότητας σε ένα πλαστικό μπουκάλι .....	44
Εικόνα 18	Καμπύλες βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου στα στάδια άνθρακα και αζώτου .....	47
Εικόνα 19	Artemia Salina .....	50
Εικόνα 20	Διάταξη σύνθεσης ΙΥ .....	56
Εικόνα 21	Περιστροφική εξάτμιση για απομάκρυνση διαλύτη αιθανόλη .....	57
Εικόνα 22	Αντλία υπό κενό και προσθήκη ανάδευσης με θέρμανση .....	58
Εικόνα 23	Οργανολογία μέτρησης υγρασίας Titroline KF .....	67
Εικόνα 24	Οργανολογία μέτρησης ιξώδους .....	70
Εικόνα 25	Δειγματοληψία και πάκτωση σε τριχοειδή σωλήνα .....	71
Εικόνα 26	Στάδια Τήξης .....	71
Εικόνα 27	Melting Point Apparatus και γυάλινος κύλινδρος .....	71
Εικόνα 28	Συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης Q200 .....	72
Εικόνα 29	Διαλύματα προς χρήση για μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας .....	74
Εικόνα 30	Αραιωμένο ανάμικτο υγρό υπό ανάδευση .....	74
Εικόνα 31	Μπουκάλια σε ψυγείο θερμοκρασίας 20±1°C .....	77
Εικόνα 32	Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του ΙΥ-4 .....	79
Εικόνα 33	Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του ΙΥ-11 .....	80
Εικόνα 34	Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του κατιονικού μέρους του ΙΥ-11 .....	81

Εικόνα 35 Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του ανιονικού μέρους του ΙΥ-11 .....	82
Εικόνα 36 Φάσμα FT-IT (ATR) του ΙΥ-4 .....	83
Εικόνα 37 Φάσμα FT-IT (KBr tablet) του ΙΥ-8.....	83
Εικόνα 38 Στερεά ιοντικά υγρά πριν την προσθήκη διαλύτη μεθανόλης.....	88
Εικόνα 39 Λειοτριβημένα στερεά ιοντικά υγρά για μέτρηση σημείου τήξης .....	94
Εικόνα 40 Τυπική διάταξη δέσμησης CO <sub>2</sub> από υδατικά διαλύματα αμινών .....	111
Εικόνα 41 Διάταξη απορρόφησης CO <sub>2</sub> .....	114
Εικόνα 42 Κελί εισαγωγής δείγματος και διοχέτευσης CO <sub>2</sub> .....	115
Εικόνα 43 Τιμόνι αύξησης πίεσης.....	116
Εικόνα 44 ΙΥ που έχουν προσροφήσει CO <sub>2</sub> .....	122
Εικόνα 45 Σύγκριση φασμάτων <sup>1</sup> H NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) ΙΥ-11 πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση CO <sub>2</sub> .....	125

**ΕΝΟΤΗΤΑ 1-ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ  
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Ιοντικά Υγρά

## 1.1 Εισαγωγή στα Ι.Υ.

Τα Ιοντικά Υγρά (ΙΥ) ορίζονται ως ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα με σημείο τήξης κάτω των 100 °C. Η ονομασία τους προκύπτει από το γεγονός ότι στο σύνολο τους τα υγρά αυτά αποτελούνται από ιόντα, τα οποία λόγω της χημικής δομής τους αδυνατούν να διατηρήσουν σταθερή δομή πλέγματος, όπως τα συνήθη άλατα και έτσι παραμένουν υγρά ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) ή και χαμηλότερα. Ανάλογα με το σημείο τήξης τους διακρίνονται σε ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (Room Temperature Ionic Liquids- RTILs), ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου τήξης (Low Melting Point Ionic Liquids) και τα λοιπά άλατα των οποίων τα τήγματα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μπορεί να σχηματίσουν ιοντικά υγρά. (1)

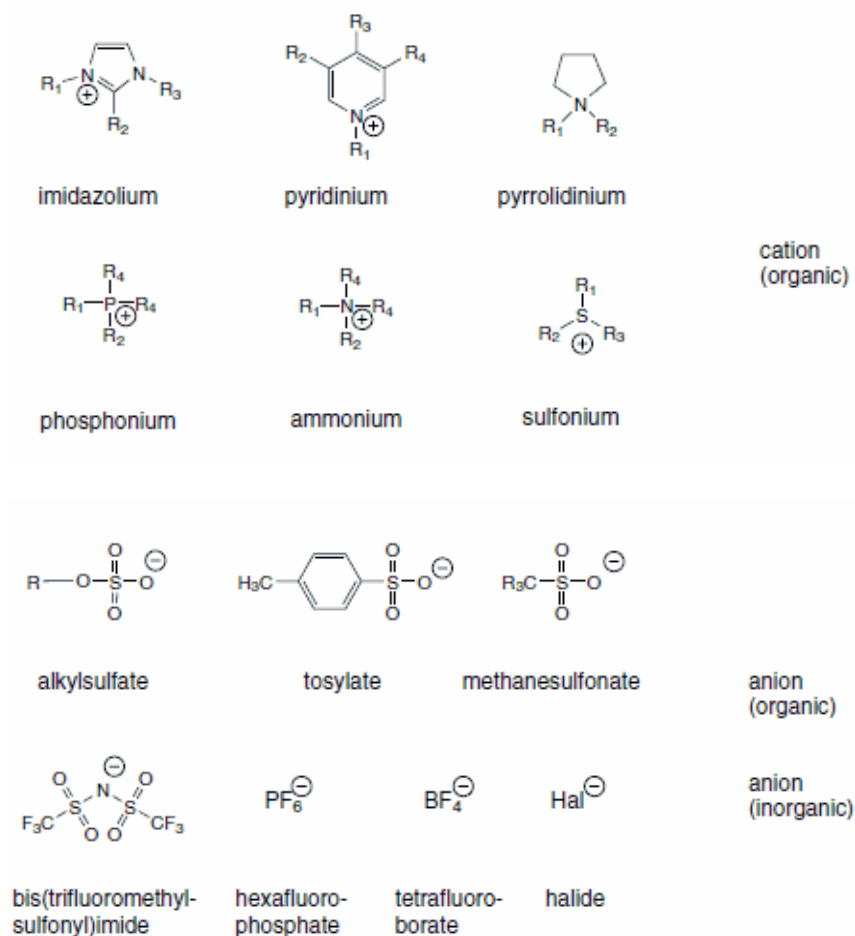
Το πρώτο ιοντικό υγρό (νιτρικό αιθανολαμμώνιο με σημείο τήξης 52-55°C) αναφέρθηκε το 1988 από τους Gabriel και Weiner, ενώ το 1994 αναφέρθηκε από τον Paul Welger το νιτρικό αιθυλαμμώνιο με σημείο τήξης 12°C, ως το πρώτο ιοντικό υγρό θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Έτσι από εκείνη τη στιγμή μέχρι και ένα αιώνα μετά τα ΙΥ έχουν απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές ερευνητικές εργασίες έχοντας ως αντικείμενο αυτά. (1)

Η δομή των ιοντικών υγρών εμφανίζει την ιδιαιτερότητα να περιλαμβάνει ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν, το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις ίσως είναι επίσης οργανικό. Συνεπώς, η τελική δομή που προκύπτει είναι συνήθως μη-κρυσταλλική, αφού σε αρκετές περιπτώσεις δεν υπάρχει η δυνατότητα συμμετρικής διάταξης και το φορτίο των ιόντων διανέμεται σε μεγάλο όγκο, γι αυτό και είναι πιθανόν να είναι υγρά ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αναμένεται έτσι, η στερεοποίηση τους να γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για όλα τα ιοντικά υγρά, καθώς αρκετά από αυτά είναι στερεά (ίσως και κρυσταλλικά) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (2)

Η επιλογή κατιόντος έχει μεγάλο αντίκτυπο στις ιδιότητες του ιοντικού υγρού και κυρίως καθορίζει την σταθερότητα του. Η χημεία και λειτουργικότητα του ιοντικού υγρού εξαρτάται κυρίως από το ανιόν.

Τα κατιόντα που αναφέρονται κυρίως στη βιβλιογραφία είναι παράγωγα ιμιδαζολίου (imidazolium), πυριδινίου (pyridinium), πυρρολιδινίου (pyrrolidinium), αμμωνίου (ammonium), θείου (sulfonium) και φωσφονίου (phosphonium). Αντίστοιχα, τα πιο κοινά ανόργανα ανιόντα είναι είτε πολυπυρηνικά ιόντα, όπως  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  είτε μονοπυρηνικά ιόντα, όπως  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ , τα οποία οδηγούν σε ουδέτερα σε φορτίο και στοιχειομετρικά ιοντικά υγρά.

Παρατίθενται ορισμένα κατιόντα και ανιόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως μέχρι σήμερα για την σύνθεση ιοντικών υγρών.(3)



Εικόνα 1 Τυπικά κατιόντα και ανιόντα για την σύνθεση Ι.Υ. που αναφέρονται κυρίως στην βιβλιογραφία

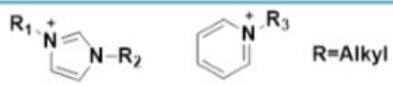
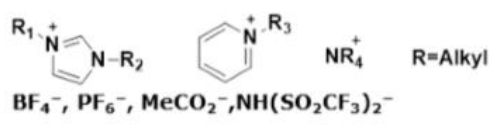
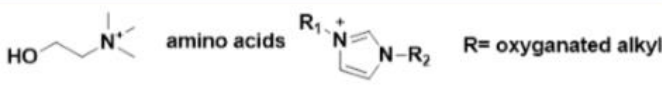
## 1.2 'Γενιές' Ιοντικών Υγρών

Τα Ιοντικά Υγρά κατηγοριοποιούνται σε τρεις 'γενιές'. Η πρώτη γενιά αποτελείται από Ι.Υ. με κατιόντα, όπως παράγωγα διαλκυλιμιδαζολίου και αλκυλοπυριδινίου και ανιόντα όπως αργιλικών αλάτων χλωρίου ή και άλλα αλογονίδια μετάλλων που χαρακτηρίζονται από τοξικότητα και μη βιοαποικοδομησιμότητα. Τα αλογοαργιλικά Ι.Υ. έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες και καταλύτες σε αντιδράσεις Friedel-Crafts όπως επίσης και σε άλλες οργανικές αντιδράσεις. Όμως, αυτά τα ιοντικά υγρά αντιδρούν με το νερό γι αυτό το λόγο ο χειρισμός τους πρέπει να γίνεται σε ξηρή ατμόσφαιρα και επίσης όντας ευαίσθητα στην παρουσία οξυγόνου, είναι απαραίτητη η ύπαρξη αδρανούς ατμόσφαιρας, που επιτυγχάνεται παρουσία αδρανών αερίων όπως το άζωτο. Έτσι, η προσοχή στράφηκε προς τα ιοντικά υγρά που παραμένουν σταθερά παρουσία νερού και αέρα.

Έπειτα από περίπου μία δεκαετία, προέκυψαν τα Ι.Υ. δεύτερης γενιάς με την πρώτη αναφορά να γίνεται το 1992 από τους Wilkes και Zaworotko, οι οποίοι συνέθεσαν Ι.Υ του 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου. Αυτό που έγινε ουσιαστικά ήταν η αντικατάσταση των ευαίσθητων παρουσίας νερού και αέρα ανιόντων από σταθερότερα σε αυτές τις συνθήκες ανιόντα αλογονιδίων (όπως  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ή ανιόντα όπως  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ . Όσο για τα κατιόντα, χρησιμοποιήθηκαν αυτά του διαλκυλιμιδαζολίου ή του αλκυλοπυριδινίου και στη συνέχεια προστέθηκαν κατιόντα αμμωνίου και φωσφονίου. Τα Ι.Υ αυτής της γενιάς έχουν σημαντικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα χαμηλό σημείο τήξης, ιξώδες και διαλυτική ικανότητα. Ωστόσο, έχουν αυξημένο κόστος παραγωγής λόγω των αντιδραστηρίων και διεργασιών καθαρισμού και είναι τοξικά.

Τελικά στις αρχές του 2000 εμφανίζονται τα Ι.Υ τρίτης γενιάς, τα οποία διαθέτουν κάποιες από τις ιδιότητες αυτών της δεύτερης γενιάς, όμως προέρχονται από βιοαποικοδομήσιμες, ευκόλως διαθέσιμες και χαμηλής τοξικότητας πρώτες ύλες. Στην συγκεκριμένη γενιά τα κατιόντα μπορούν να προέρχονται από βάσεις που απαντώνται στη φύση, όπως χολίνη, ενώ τα ανιόντα από σάκχαρα ή ανάλογα σακχάρων, αμινοξέα ή οργανικά οξέα. (1)

Στην παρακάτω εικόνα συνοψίζονται οι γενιές των ιοντικών υγρών.

<b>1<sup>η</sup>ς Γενιάς ΙΥ</b>	<b>Ευαίσθητα σε νερό και αέρα</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Τυπικά Κατιόντα</b></li> <li>• <b>Τυπικά Ανιόντα</b></li> </ul>	 $R_1^+ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} R_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{---} R_3$ $R = \text{Alkyl}$ $\text{AlCl}_4^-$ , $\text{AlCl}_7^-$
<b>2<sup>η</sup>ς Γενιάς ΙΥ</b>	<b>Σταθερά σε νερό και αέρα</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Τυπικά Κατιόντα</b></li> <li>• <b>Τυπικά Ανιόντα</b></li> </ul>	 $R_1^+ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} R_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{---} R_3$ $\text{NR}_4^+$ $R = \text{Alkyl}$ $\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{MeCO}_2^-$ , $\text{NH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$
<b>3<sup>η</sup>ς Γενιάς ΙΥ</b>	<b>Βιοαποικοδομήσιμα, χαμηλής τοξικότητας και χαμηλού κόστους</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Τυπικά Κατιόντα</b></li> <li>• <b>Τυπικά Ανιόντα</b></li> </ul>	 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ amino acids $R_1^+ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} R_2$ $R = \text{oxygenated alkyl}$ $\text{ROSO}_3^-$ , saccharin, amino acids, $\text{R}_2\text{PO}_4$

Εικόνα 2 Γενιές Ι.Υ

### 1.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Οι περιοχές θερμοκρασιών υγρής κατάστασης που συναντώνται στα Ι.Υ είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές στους κοινούς διαλύτες. Το χαμηλότερο όριο θερμοκρασίας, στο οποίο τα ιοντικά υγρά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση καθορίζεται από το **σημείο τήξης ή το σημείο υαλώδους μετάπτωσης** (σε περίπτωση ύπαρξης μεγάλων αλειφατικών αλυσίδων), ενώ η θερμοκρασία της θερμικής αποσύνθεσης τους διαμορφώνει το ανώτατο όριο θερμοκρασίας. Το φορτίο, το μέγεθος και η κατανομή φορτίου στα ιόντα που αποτελούν το Ι.Υ., είναι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης τους. Επίσης, η έλξη ιόντων λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb είναι μία κυρίαρχη δύναμη στον καθορισμό σημείου τήξης, καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των ιόντων τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης. Η αύξηση της συμμετρίας στα ιόντα αυξάνει επιπρόσθετα το σημείο τήξης, καθώς επιτρέπει ένα αποδοτικότερο δεσμό ιόντος-ιόντος.

Επιπλέον, τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλότερο **ιξώδες** σε σχέση με τους συνηθισμένους διαλύτες. Το ιξώδες τους σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται από 10cP μέχρι 500cP. Ο τύπος και το μέγεθος κατιόντος φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση στο ιξώδες σε σχέση με το ανιόν.

Η **πυκνότητα** των ιοντικών υγρών ποικίλλει μεταξύ  $1.1 \text{ g/cm}^3$ –  $2.4 \text{ g/cm}^3$ . Όσο υψηλότερη είναι η μοριακή μάζα του ανιόντος τόσο υψηλότερη θα είναι και η πυκνότητα του. Ωστόσο, η προσθήκη ομάδων  $-\text{CH}_2$  στην αλκυλική αλυσίδα του κατιόντος οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας.

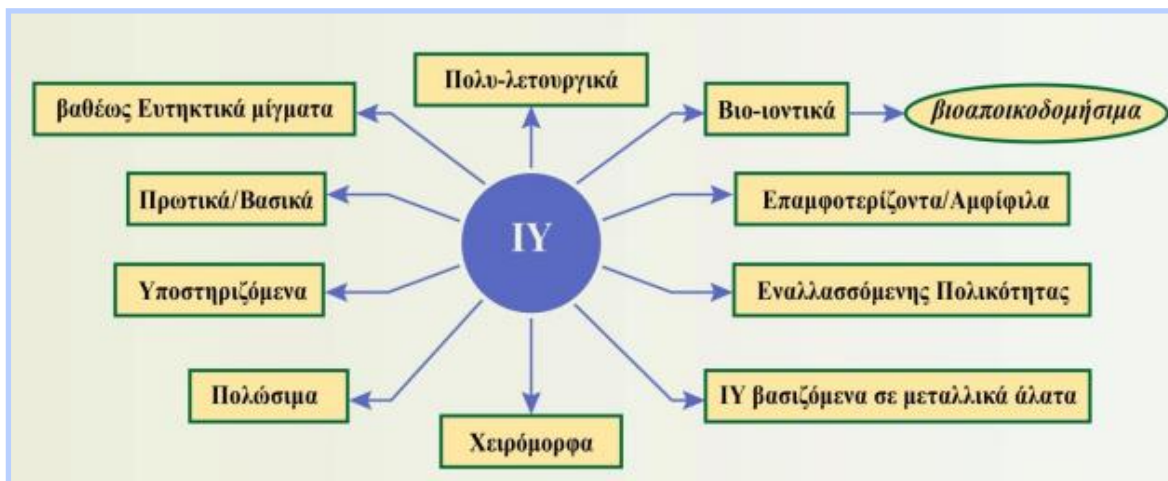
Οι τιμές της **επιφανειακής τάσης** υγρού/αέρα των ιοντικών υγρών είναι κάπως υψηλότερες σε σχέση με τους κοινούς διαλύτες (π.χ. για το εξάνιο είναι  $18 \text{ dyn/cm}$ ) αλλά όχι τόσο υψηλές όσο το νερό ( $73 \text{ dyn/cm}$ ). Μάλιστα το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος έχει μεγαλύτερη επίδραση στην επιφανειακή τάση, αφού η αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές.

Τα ιοντικά υγρά θεωρούνται πολικοί διαλύτες και ο βαθμός της **πολικότητας** τους μπορεί να τροποποιηθεί σε μεγάλο βαθμό με την κατάλληλη επιλογή ιόντων. Είναι δυνατόν να είναι πλήρως ανάμιξα με το νερό ή εντελώς αδιάλυτα ανάλογα με την επιλογή του ανιόντος. Η διαλυτότητα τους στο νερό εξαρτάται από την ικανότητα τους να σχηματίζουν δεσμούς-Η ή άλλες πιθανές αλληλεπιδράσεις.

Τα ιοντικά υγρά έχουν επιπρόσθετα καλή **ηλεκτρική αγωγιμότητα** και ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικού δυναμικού, που είναι ουσιαστικά οριακές τιμές δυναμικού, πέρα από τις οποίες ο διαλύτης είναι ηλεκτροχημικά αδρανής και η πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων γίνεται εντός των ορίων του παραθύρου αυτού. Το πλάτος των ηλεκτροχημικών ‘παραθύρων’ καθορίζεται από τους τύπους και δομή των ανιόντων και κατιόντων. Η τιμή τους μπορεί να είναι πάνω από  $4.5\text{V}$  σε σχέση με το  $1.2\text{V}$  που ισχύει για τους υδατικούς διαλύτες. Η αγωγιμότητα ποικίλλει από  $0.5$  και  $25\text{mS/cm}$  και εξαρτάται λιγότερο από το μέγεθος και τον τύπο του συμμετέχοντος κατιόντος. Μία αύξηση στο μέγεθος του οδηγεί σε μικρότερη αγωγιμότητα, λόγω χαμηλότερης κινητικότητας του μεγάλου μεγέθους κατιόντος. (2)

## 1.4 Κατηγορίες Ιοντικών Υγρών

Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε αρκετές επιμέρους κατηγορίες σύμφωνα με τις εφαρμογές τους, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 3Κυριότερες κατηγορίες Ι.Υ.

#### 1.4.1 Πολυ-λειτουργικά

Αποκαλούνται και ειδικής αποστολής ιοντικά υγρά (task-specific) και έχουν ως στόχο να αξιοποιούν συνεργιστικές χημικές ιδιότητες. Στηρίζονται στα διαφορετικά κατιόντα και ανιόντα που φέρουν λειτουργικές ομάδες. Τα ιοντικά υγρά που φέρουν μια λειτουργική ομάδα (π.χ. φώσφορο, νιτρίλιο, ιμίνη, αμίνη, αλκύλιο) χρησιμοποιούνται ως συνδετικά μέσα και μέσα στήριξης για σταθερές και ανακυκλούμενες ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για σταθεροποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

#### 1.4.2 Πρωτικά

Τα πρωτικά ιοντικά υγρά ή αλλιώς ιοντικά υγρά κατά Brønsted, χρησιμοποιούνται ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες. Έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν πρωτόνια και βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στις τεχνολογίες των κυψελών καυσίμων. Κάποια από αυτά έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αγωγιμότητα. Σχηματίζονται με την απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Brønsted προς μια βάση. Το πλεονέκτημα τους είναι το χαμηλό κόστος και ο εύκολος τρόπος παρασκευής τους ενώ δεν προκύπτουν ανεπιθύμητα ή τοξικά παραπροϊόντα κατά τη σύνθεσή τους.

#### 1.4.3 Χειρόμορφα

Χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και χειρόμορφοι παράγοντες επαγωγής για την παρασκευή σχετικών χημικών ενώσεων. Η χειρομορφία τους οφείλεται στο κατιονικό ή ανιονικό τμήμα του ιοντικού τμήματος τους ή και στα δύο. Η ασύμμετρη κατάλυση, όπως επίσης αρκετές

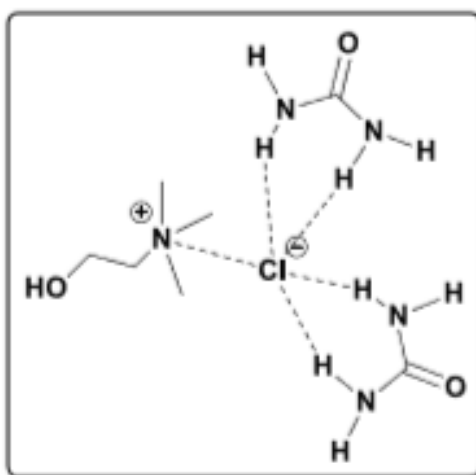
φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές εφαρμογές συγκαταλλέγονται σε αυτή την κατηγορία ιοντικών υγρών.

#### 1.4.4 Βιο-ιοντικά

Οι τελευταίες εφαρμογές των ιοντικών υγρών στρέφονται προς ιοντικά υγρά με βιολογικές ιδιότητες. Ένα παράδειγμα είναι η αντικατάσταση της υδραζίνης από βιο-ιοντικά υγρά που περιέχουν δικυανι-αμιδικά ανιόντα με απώτερο σκοπό την επίτευξη υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου και βελτιωμένων φυσικών ιδιοτήτων. Επιπλέον, σε αυτή την κατηγορία υπάγονται και αυτά που παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή χαμηλού κόστους χημικά αντιδραστήρια και γενικότερα από βιο-υλικά. (2)

#### 1.4.5 Βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (DES)

Είναι συστήματα που σχηματίζονται από ένα ευτηκτικό μίγμα οξέων κατά Lewis ή Brønsted και βάσεις που μπορούν να περιέχουν μια ποικιλία ανιονικών ή/και κατιονικών ειδών. Αντιθέτως, τα ΙΥ σχηματίζονται από συστήματα που αποτελούνται πρωτίστως από έναν τύπο διακριτού ανιόντος και κατιόντος. Μια μεγάλη διαφορά των DES από τα ΙΥ είναι ότι κατά τη σύνθεση τους δε λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση αλλά οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι αυτές που οδηγούν στον σχηματισμό του υγρού. Η πιο σημαντική διαφορά των DES από τα ΙΥ είναι ότι τα πρώτα αποτελούν μίγματα και όχι ιοντικές ενώσεις. Η σύνθεση των DES περιλαμβάνει μηχανική ανάμιξη υπό θέρμανση ενώσεων δεκτών δεσμών υδρογόνου όπως τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων (π.χ. χλωριούχος χολίνη, κ.α.) και μεταλλικών αλάτων ή ενώσεων δοτών δεσμών υδρογόνου, όπως αμίνες, αμίδια, αλκοόλες ή καρβοξυλικά οξέα. (1)



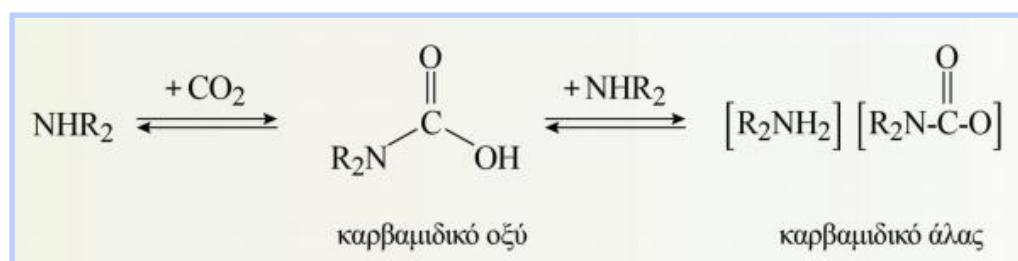
Εικόνα 4 Χαρακτηριστικό παράδειγμα βαθέως ευτηκτικού διαλύτη του χλωριδίου της χολίνης με την ουρία

#### 1.4.6 Υποστηριζόμενα

Τα υποστηριζόμενα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούν ιμιδαζόλιο ως μέσο στήριξης, ώστε να έχουν πρόσβαση σε λειτουργικές γέλες (gel) σίλικας ή νανοσωλήνες άνθρακα με ευέλικτες ιδιότητες. Το ιοντικό υγρό σταθεροποιείται στο στερεό μέσο στήριξης με δεσμούς μεταξύ της λειτουργικής ομάδας της σίλικας και του ιμιδαζολικού κατιόντος.

#### 1.4.7 Εναλλασσόμενης πολικότητας

Συμπεριφέρονται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής σε πολικά ιοντικά υγρά όταν εκτεθούν σε CO<sub>2</sub>.



Εικόνα 5 Εναλλασσόμενης πολικότητας ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής προς πολικά ιοντικά υγρά ύστερα από την έκθεση τους σε CO<sub>2</sub>

#### 1.4.8 Βασισμένα σε μεταλλικά άλατα

Συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξέα και δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία. Η εισαγωγή των μεταλλικών ιόντων ακινητοποιεί τους καταλύτες και ενώ δεν έχουν μελετηθεί ακόμα διεξοδικά θεωρούνται ιδιαίτερα υποσχόμενα αντιδραστήρια για την παρασκευή νανο-υλικών και για ορισμένες εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία. Ανάλογα με τις εφαρμογές γίνεται και η αντίστοιχη επιλογή των ιόντων τα οποία συνδυασμένα θα προσδώσουν τις κατάλληλες ιδιότητες.

Αναφέρεται ότι κάποια ιοντικά υγρά υπάγονται σε μια ευρύτερη ομάδα, τα **βιοαποικοδομήσιμα** ιοντικά υγρά. Το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας εξαρτάται κυρίως από το συμμετέχον κατιόν και σε μικρότερο βαθμό από το ανιόν. Μία ομάδα ιοντικών υγρών που συγκαταλέγεται στα βιοαποικοδομήσιμα ιοντικά υγρά και κεντρίζει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι τα ιοντικά υγρά αμινοξέων. Το πλεονέκτημα τους έγκειται στο γεγονός ότι τα αμινοξέα διαθέτουν τόσο μια ομάδα καρβοξυλικού οξέος όσο και μια αμινομάδα στο ίδιο μόριο, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως κατιόντα είτε ως ανιόντα. Συνήθως ωστόσο



χρησιμοποιούνται σε ρόλο ανιόντος και οι ιδιότητες του τελικού υγρού εξαρτώνται από τις πλευρικές ομάδες του εμπλεκόμενου αμινοξέος. (2)

## 1.5 Πλεονεκτήματα Ιοντικών Υγρών

Η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί προς τα Ι.Υ λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν έναντι των κοινών διαλυτών. Οι πολύ ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων προσδίδουν αφενός στο ιοντικό υγρό αμελητέα τάση ατμών, εκτός από την περίπτωση αποσύνθεσης του. Αφετέρου, χαρακτηρίζονται για τη μη αναφλεξιμότητα τους και την υψηλή θερμικά, μηχανικά όπως επίσης ηλεκτροχημικά σταθερότητα τους. Εκτός αυτών, πρόκειται για πολύ καλούς διαλύτες με ενδιαφέρουσες διαλυτικές ικανότητες ανάλογα με την επιλογή κατιόντος-ανιόντος. Η επιλογή αυτή είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς υπάρχει η δυνατότητα μη διαλυτοποίησης σε οργανικούς διαλύτες ή ακόμη και στο νερό (λόγω των παρόντων ιόντων), οπότε σχηματίζεται διφασικό σύστημα. (3)

Επιπρόσθετα, δεν απαιτούνται ειδικές συσκευές και μεθοδολογίες για την σύνθεση τους και παρασκευάζονται γρηγορότερα από ότι οι συμβατικοί διαλύτες. Διαλύουν οργανο-μεταλλικές ενώσεις και αναμιγνύονται με διαλύτες τόσο χαμηλής (π.χ. εξάνιο, τολουόλιο) όσο και υψηλής (π.χ. νερό, μεθανόλη) πολικότητας. Σημειώνεται ότι οι καταλυτικές αντιδράσεις παρουσία ιοντικών υγρών έχουν υψηλότερες αποδόσεις. Έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αυτό κυρίως εξαρτάται από τα συμμετέχοντα ιόντα. (2)

## 1.6 Μειονεκτήματα Ιοντικών Υγρών

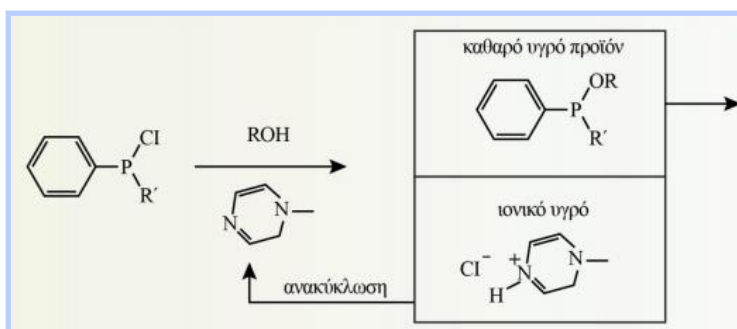
Ωστόσο, παρά των πολύ σημαντικών πλεονεκτημάτων τους, οι ιοντικοί διαλύτες παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα.

1. Έχουν αρκετά υψηλό κόστος. Οι τιμές των ιοντικών υγρών κυμαίνονται περίπου στα 1000-10.000€/kg, έναντι π.χ. 0.30€/kg για την ακετόνη και 0.20€/kg για το τολουόλιο, που αποτελούν συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες.
2. Δεν υπάρχουν ακόμη αρκετά δεδομένα υγιεινής και ασφάλειας για τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια, ώστε να προστατευτεί η υγεία των εργαζομένων και του περιβάλλοντος.

3. Δεν υπάρχει ακόμη καλή πρόβλεψη για τη σταθερότητα τους λόγω του μικρού χρονικού διαστήματος χρήσης των ιοντικών υγρών.
4. Δεν είναι κατάλληλα για κάθε τύπο χημικής αντίδρασης.
5. Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται δυσκολίες ανάκτησης του προϊόντος από το ιοντικό υγρό. (2)

## 1.7 Βιομηχανικές Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών

Τα ιοντικά υγρά έχουν αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές. Αρχικά, αξιοποιούνται στην εταιρεία *BASF*, η οποία θεωρείται μία από τις ισχυρότερες βιομηχανικά εταιρείες, η οποία έχει συμβάλλει σημαντικά στην τεχνολογία των Ι.Υ. Συγκεκριμένα έχει εφαρμόσει δύο τεχνολογίες: (α) *Διεργασία BASIL (Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids)*. Είναι το πιο επιτυχημένο παράδειγμα χρήσης ιοντικών υγρών και αφορά την παραγωγή των προδρόμων φωτο-εκκινήτων των αλκοξυ-φαινυλο-φωσφονών. Πριν την αξιοποίηση ιοντικού υγρού χρησιμοποιείτο η τριαιθυλαμίνη για την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου οξέος από αυτή την αντίδραση. Ωστόσο, καθιστούσε δύσκολο διαχειρίσιμο το μίγμα της αντίδρασης και το παραπροϊόν ήταν απόβλητο επειδή σχηματιζόταν μια πυκνή αδιάλυτη πάστα. Σήμερα, η τριαιθυλαμίνη έχει αντικατασταθεί από το 1-μεθυλο-ιμιδαζόλιο το οποίο αντιδρά με το χλωρίδιο του σχηματιζόμενου παραπροϊόντος και σχηματίζεται ένα ιοντικό υγρό που διαχωρίζει το μίγμα της αντίδρασης. Επίσης, απαιτείται μικρότερος αντιδραστήρας, αυξάνεται η απόδοση και ανακυκλώνεται το ιοντικό υγρό ως καταλύτης χωρίς την αποσύνθεσή του.



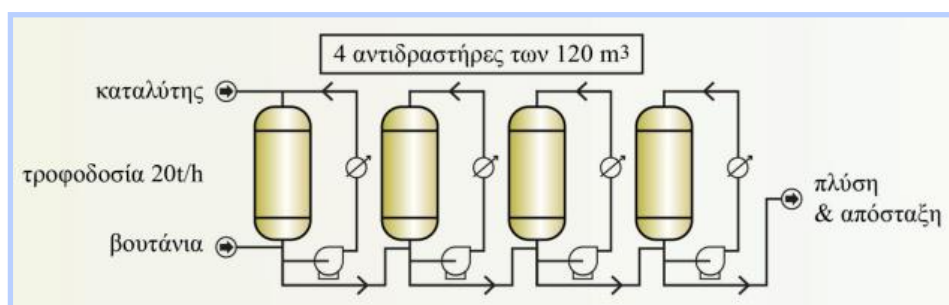
Εικόνα 6 Διεργασία BASIL

(β) *Διαλυτοποίηση της κυτταρίνης*. Θεωρείται από τις παλαιότερες εφαρμογές των ιοντικών υγρών, καθώς οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνταν ως τότε στον τομέα της επεξεργασίας της κυτταρίνης χαρακτηρίζονταν χωρίς αμφιβολία ως 'μη-πράσινες'. Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο ανανεώσιμο υλικό της φύσης η οποία αξιοποιείται σε πληθώρα τεχνολογικών

εφαρμογών. Επομένως, η επεξεργασία και διαλυτοποίηση της πρέπει να γίνεται με τη χρήση περισσότερο περιβαλλοντικά αποδεκτών διαλυτών. Αρχικά, χρησιμοποιούνταν τηγμένα άλατα, ενώ στην συνέχεια ιοντικά υγρά. Το μεγάλο εύρος ιοντικών υγρών καθώς επίσης οι ιδιότητες τους απέδωσαν ευελιξία και καλύτερο έλεγχο της μεθόδου. Η διαδικασία διάλυσης της κυτταρίνης στα ιοντικά υγρά δεν απαιτεί προετοιμασία και ανάδευση, παρά μόνο θέρμανση σε θερμαινόμενη πλάκα ή σε φούρνο μικροκυμάτων. Για την καλύτερη απόδοση της μεθόδου, εξασφαλίζεται θερμοκρασία 100-110°C, ελεγχόμενη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων για την αποφυγή αποσύνθεσης, σωστή επιλογή ιοντικού υγρού με μικρή αλυσίδα και κατιόν/ανιόν που είναι ισχυρός αποδέκτης δεσμού-υδρογόνου, υψηλή συγκέντρωση κυτταρίνης διαλυμένη στο διαλύτη και απουσία νερού/υγρασίας.

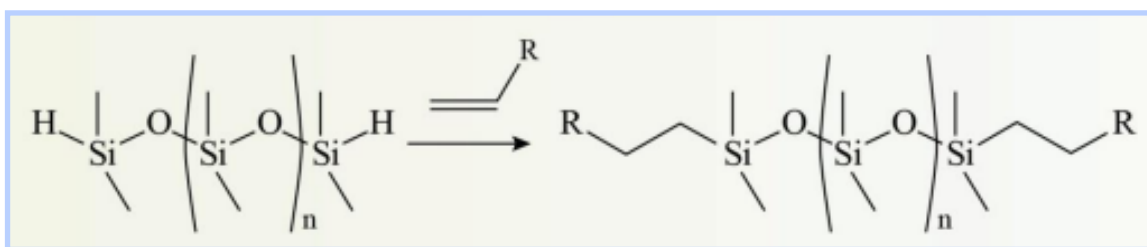
Επίσης, η εταιρεία *Eastman Chemical* ασχολείται με την εφαρμογή διεργασιών για τον ισομερισμό του 3,4-εποξυ-βουτ-1-ενίου και του 2,5-διυδροφουρανίου με χρήση του φωσφωνικού ιοντικού υγρού αντί του αμμωνιακού αναλόγου του λόγω της καλύτερης θερμικής σταθερότητας του.

Το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου *IFP* ήταν το πρώτο που έθεσε σε λειτουργία ένα πιλοτικό εργοστάσιο στηριζόμενο στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών. Η διεργασία 'Dimersol' αφορά το διμερισμό αλκενίων, κυρίως προπενίου και βουτενίου, σε διακλαδισμένα εξάνια και οκτάνια και καταλύεται απουσία διαλύτη από ένα κατιονικό σύμπλοκο νικελίου. Όμως, παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα όταν είναι διαλυμένος σε αρωματικούς ή αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ωστόσο είναι ανεπιθύμητοι και προβληματικοί. Έτσι, αναζητήθηκε μία φιλικότερη λύση η οποία οδήγησε τελικά στη χρήση ιοντικών υγρών με διαλύτη το τριχλωριούχο αργίλιο. Με αυτή την τροποποίηση ο καταλύτης παραμένει εκλεκτικά στη φάση του ιοντικού υγρού, η δραστηριότητα του είναι υψηλότερη και η εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά διμερή προϊόντα αυξάνεται.



Εικόνα 7 ΔιεργασίαDimersol

Επιπρόσθετα, η εταιρεία Degussa εφάρμοσε τη χρήση των ΙΥ σε αρκετές διεργασίες: (α) *Διεργασία υδροπυριλιώσης*. Η διεργασία της υδροπυριλιώσης του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα με ενεργοποιημένα πολυδιμεθυλοσιλοξάνια είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη αντίδραση στην παραγωγή των οργανοπυριτικών ενώσεων. Χρησιμοποιεί τα ιοντικά υγρά ως μέσο διαχωρισμού του καταλύτη, γιατί ο καταλύτης διαλύεται στο ιοντικό υγρό ενώ το προϊόν παραμένει αδιάλυτο.



Εικόνα 8 Διεργασία υδροπυριλιώσης

(β) *Πρόσθετα βαφών*. Η χρήση ιοντικών υγρών στις βαφές βελτιώνει το φινίρισμα και την εμφάνισή τους, σταθεροποιεί το χρώμα και η βαφή στεγνώνει γρηγορότερα. Χρησιμοποιούνται επίσης ως παράγοντες διασποράς/διάχυσης ώστε οι βαφές που έχουν ως βάση το νερό και οι σχηματιζόμενες πάστες αυτών να μπορούν να εφαρμοστούν σε όλους τους τύπους χρωμάτων και επικαλύψεων. (γ) *Μπαταρίες με ιόν λιθίου*. Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες λιθίου ως υποκατάστατα των περισσότερο πτητικών και εύφλεκτων μιγμάτων οργανικών διαλυτών.

Η εταιρεία SaSOL, επιπλέον, έχει μελετήσει τη μετάθεση και τον τριμερισμό των ολεφινών με τη χρήση τόσο των συμβατικών διαλυτών όσο και των ιοντικών υγρών. Για τη μελέτη τους έχουν χρησιμοποιήσει το συμβατικό καταλύτη Grubbs, έναν 2<sup>ης</sup> γενιάς ίδιου τύπου, καθώς και ένα καταλύτη Grubbs-Hoveyda 3<sup>ης</sup> γενιάς. Ο συμβατικός καταλύτης με το συνδυασμό των ιοντικών υγρών δεν αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματικός, όμως ο καταλύτης 2<sup>ης</sup> γενιάς έδωσε μεγάλη και σταθερή εκλεκτικότητα με το χρόνο.

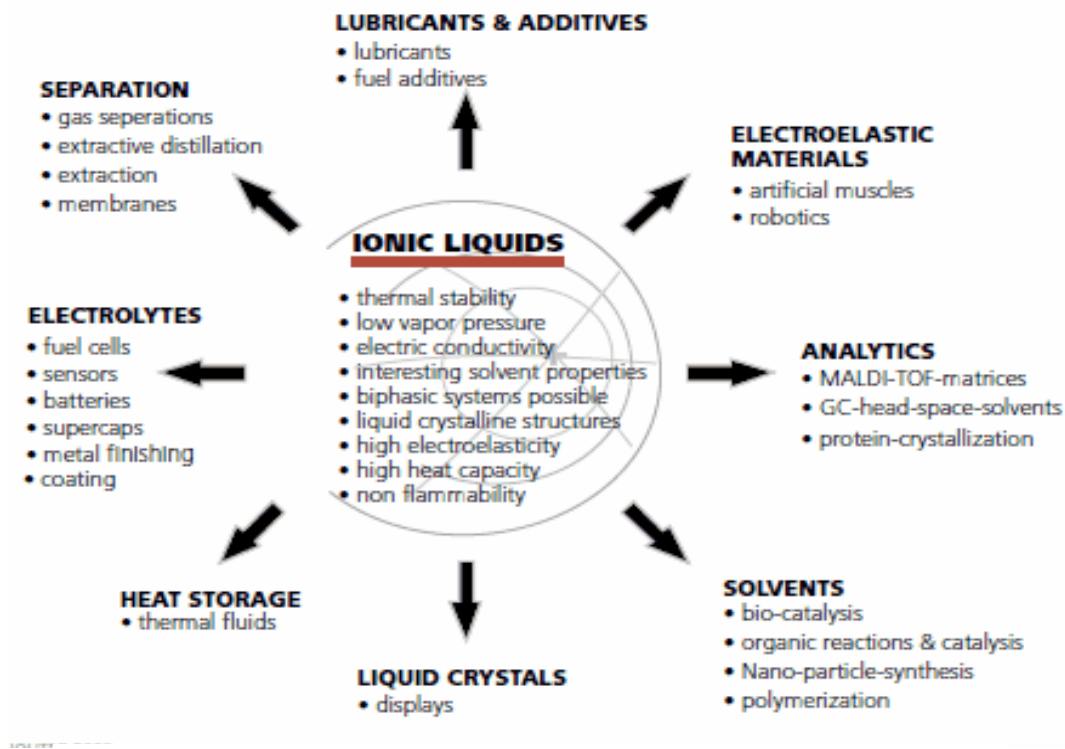
Στην εταιρεία BP τα ιοντικά υγρά αξιοποιούνται σε διάφορες διεργασίες όπως για παράδειγμα την δύλιση, την παραγωγή πετροχημικών και γενικότερα σε δραστηριότητες που αφορούν την έρευνα, την εξόρυξη και την παραγωγή πετρελαίου στην πετρελαιοπηγή, καθώς και τη μετέπειτα επεξεργασία του (διαχωρισμοί, μετατροπές, αναμίξεις).

Ακόμη, η εταιρεία Exxon Mobil επικεντρώνει το ενδιαφέρον της στη διφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση, στην ηλεκτροχημική οξειδωση θεικών ενώσεων που υπάρχουν στη νάφθα, στη

χρήση ενισχυμένων ιοντικών υγρών, στην καταλυόμενη υδροφορμυλίωση, σε αλδολικές συμπυκνώσεις και στη σύνθεση ιοντικών υγρών.

Η εταιρεία *Chevron* και *Chevron Philips* εκτελεί διυλιστηριακές αλκυλιώσεις, ολιγομερισμούς, γαλακτοματοποιήσεις, υδρο-επεξεργασία αλκενίων και απομάκρυνση CO<sub>2</sub> από ρεύματα αερίων με ιοντικά υγρά, ενώ η εταιρεία *PetroChina* εξειδικεύεται στην ιοντοαλκυλίωση του ισοβουτανίου δίνοντας μεγάλες αποδόσεις των προϊόντων με τη χρήση ιοντικών υγρών. Τέλος, η εταιρεία *Eli Lilly* ασχολείται με την απομεθυλίωση αρυλο-αιθέρα για την παραγωγή φαινόλης σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιώντας το υδροχλωρικό πυριδίνιο ως καταλύτη και διαλύτη. (2)

Στην παρακάτω εικόνα συνοψίζονται οι ιδιότητες (πλεονεκτήματα) των ιοντικών υγρών και αναφέρονται κάποιες επιπλέον εφαρμογές τους, μερικές από τις οποίες θα αναλυθούν.



Εικόνα 9Ιδιότητες και Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών

- ✓ Τα ιοντικά υγρά προβλέπονται για χρήση σε ηλεκτροχημικές συσκευές ως **ηλεκτρολύτες**. Έχουν τεράστιες δυνατότητες για επίλυση διαφόρων προβλημάτων που σχετίζονται με τους υπάρχοντες ηλεκτρολύτες. Αυτό περιλαμβάνει βελτιώσεις ασφαλείας εκμεταλλευόμενοι τη μη πτητικότητα και την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, παρατηρείται βελτιωμένη απόδοση της μπαταρίας λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και υψηλών ορίων δυναμικού.

- ✓ Τα τελευταία χρόνια η προσοχή έχει στραφεί προς τα ιοντικά υγρά ως φιλικό **διαλύτες** που είναι ως προς το περιβάλλον. Δεν διασκορπίζονται στο περιβάλλον, μπορούν εύκολα να απομονωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν με θέρμανση και διαχωρισμό. Χαρακτηρίζονται επίσης για την εξαιρετική διαλυτική τους ικανότητα σε αντιδράσεις όσον αφορά την ασφάλεια καθώς έχουν αμελητέα τάση ατμών, είναι πτητικά και αντέχουν στην υψηλή θερμοκρασία.
- ✓ Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως **αντιστατικά μέσα** στις ρητίνες, αφού είναι ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες και εύκαμπτα.
- ✓ Αξιοποιούνται σε **διαχωρισμούς αερίων** για παράδειγμα για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το οποίο αποτελεί ένα από τους κύριους παράγοντες που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τα ιοντικά υγρά δεν εκλύονται σε αέρια φάση και χάρη της μικρής τους τάσης ατμών θεωρούνται καλοί διαλύτες για δέσμευση τέτοιων αερίων. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εύρος θερμοκρασίας λόγω της αντοχής τους.
- ✓ Τα **λιπαντικά** χρησιμοποιούνται σε διάφορα μηχανικά συστήματα και χρησιμεύουν για την μείωση τριβής μεταξύ των σωμάτων και τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης. Εφόσον τα ιοντικά έχουν χαμηλές τάσεις ατμών διερευνάται η χρήση τους ως λιπαντικά υπό κενό.(4)

## 1.8 Σύνθεση Πρωτικών Ιοντικών Υγρών


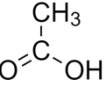


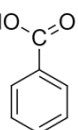
Σημειώνεται ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση πρωτικών ιοντικών υγρών, η οποία στηρίζεται στην μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα οξύ κατά Brønsted προς μια βάση, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

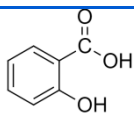


Υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της αποτελεσματικότητας μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ σε μία βάση και της διαφοράς των τιμών  $pK_a$  ( $\Delta pK_a = pK_a(BH^+) - pK_a(AH)$ ). Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του  $\Delta pK_a$  για ένα πρωτικό ιοντικό υγρό (ΠΠΥ) τόσο μεγαλύτερη είναι η κινητήριος δύναμη για τη μεταφορά πρωτονίου. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι οι γνωστές τιμές  $pK_a$  οξέων και βάσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία αφορούν υδατικά διαλύματα, επομένως δεν αποτελούν σωστή ένδειξη της επιτυχούς μεταφοράς πρωτονίου στην περίπτωση ΠΠΥ. Γι' αυτό είναι απαραίτητη η επαλήθευση πλήρους μεταφοράς πρωτονίου από το οξύ στη βάση μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων όπως  $^1H$  NMR ή FT-IR (ATR).

Οι Yoshizawa et al., έχουν αναφέρει πως η πλήρης μεταφορά πρωτονίου επιτυγχάνεται σε τιμές  $\Delta pK_a > 10$ . Όμως, σε άλλες μελέτες όπου χρησιμοποιήθηκε ο δείκτης ερυθρό της φαινόλης παρατηρήθηκε ότι παρόλο που σε τριτοταγείς αμίνες ήταν απαραίτητες οι τιμές  $\Delta pK_a > 10$ , σε πρωτοταγείς αμίνες οι τιμές  $\Delta pK_a > 5$  ήταν ικανοποιητικές για τη μεταφορά πρωτονίου. Αυτό εξηγείται λόγω της ικανότητας του κατιόντος να δρα ως δότης δεσμού υδρογόνου, δηλαδή στην περίπτωση τριτοταγών αμινών υπάρχει μόνο ένα διαθέσιμο πρωτόνιο ικανό να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου, ενώ στις πρωτοταγείς αμίνες υπάρχουν περισσότερες θέσεις για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. (2)

Πίνακας 1 Τιμές  $pK_a^{(aq)}$  σε οξέα

ΟΞΕΑ	T (°C)	$pK_a^{(aq)}$
	20	3.75
	25	4.76
	-	4.80
	25	4.90
	25	4.19



Σαλικυλικό Οξύ

25

2.97

Πίνακας 2 Τιμές  $pK_a^{(aq)}$  σε αμίνες

ΒΑΣΕΙΣ		T (°C)	$pK_a^{(aq)}$
	Αιθανολαμίνη (MEA)	25	9.50
	N—μεθυλο- δαιθανολαμίνη (MDEA)	-	8.52
	2-μεθοξυ-αιθυλαμίνη	10	9.89
	Ανιλίνη	25	4.60



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών

### 2.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών

#### 2.1.1 Μέτρηση Υγρασίας

Η υγρασία οφείλεται στην παρουσία νερού σε ίχνη το οποίο είτε προσκολλάται φυσικά σε ορισμένες χημικές ενώσεις αναπτύσσοντας δεσμούς υδρογόνου και ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (κρυσταλλικό νερό) είτε αναπτύσσει χημικούς δεσμούς με αυτές δημιουργώντας νέες χημικές ενώσεις (χημικό νερό). Στην πρώτη περίπτωση, το κρυσταλλικό νερό είναι δυνατό να απομακρυνθεί με μία απλή θέρμανση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η απομάκρυνση χημικού νερού απαιτεί πιο πολύπλοκες διαδικασίες.

Ο προσδιορισμός υγρασίας στα ιοντικά υγρά είναι σημαντικός καθώς πρόκειται για υγροσκοπικές ενώσεις. Η ύπαρξη της υγρασίας έχει σημαντικές επιπτώσεις στις ιδιότητες των ιοντικών υγρών, τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές. Η παρουσία υγρασίας σε ένα ιοντικό υγρό οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές ιξώδους και πυκνότητας, καθώς επίσης υπάρχει η πιθανότητα αντίδρασης με το ιοντικό υγρό με συνέπεια την ελάττωση της χημικής δραστηριότητας του. Συνεπώς, είναι καθοριστικής σημασίας να προσδιοριστεί το ποσοστό υγρασίας και αν είναι δυνατόν να απομακρυνθεί με θέρμανση υπό κενό. (4)

Για τον προσδιορισμό υγρασίας στα ρευστά υπάρχουν αρκετές μέθοδοι, όπως για παράδειγμα οι ξηραντικές μέθοδοι, η δοκιμή ρωγμών (crackle test) ή η τεχνική Dean-Stark. Ωστόσο, η μέθοδος **Karl Fischer** είναι αυτή που ενδείκνυται προς χρήση λόγω αρκετών πλεονεκτημάτων που έχει:

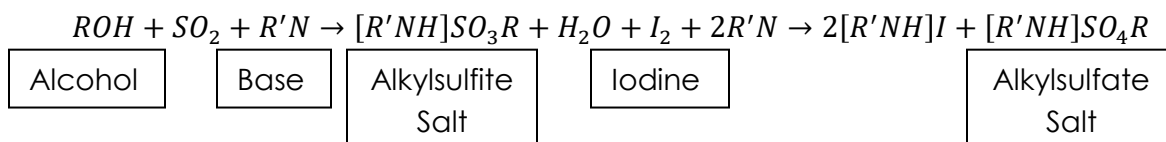
1. Μπορεί να εντοπίσει πολύ χαμηλά επίπεδα διαλυμένου νερού στα δείγματα.
2. Είναι μία στοχευμένη μέθοδος η οποία καθορίζει αποκλειστικά την περιεκτικότητα σε νερό.
3. Είναι μία γρήγορη μέθοδος η οποία απαιτεί μερικά λεπτά για ολοκλήρωση, είναι πλήρως αξιόπιστη και αρκετά επαναλήψιμη.
4. Δεν απαιτούνται εύφλεκτοι διαλύτες ή πηγή θερμότητας. (5)

### 2.1.1.1 Μέθοδος Karl Fischer

Η μέθοδος Karl Fischer χρησιμοποιείται ευρέως και πρόκειται για μία αξιόπιστη αναλυτική μέθοδο που προσδιορίζει το περιεχόμενο σε νερό σε διάφορα προϊόντα. Προτάθηκε από ένα Γερμανό Χημικό, τον Karl Fischer, ο οποίος συνειδητοποίησε ότι το ποσοστό νερού σε ένα μη υδατικό σύστημα μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της περισσειας διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>).

Αρχικά, χρησιμοποίησε ως αντιδραστήρια μία πρωτοταγή αλκοόλη, όπως για παράδειγμα μεθανόλη, και μία βάση, την πυριδίνη, ως ρυθμιστικό παράγοντα.(7)

Αντίδραση Karl Fischer:

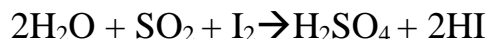


Η αλκοόλη αντιδρά με το διοξείδιο του θείου και τη βάση προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου αλκυλο-θειώδους άλατος (Alkylsulfite Salt), το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται από το ιώδιο σε ένα αλκυλο-θειικό άλας (Alkylsulfate Salt). Για την πραγματοποίηση της οξείδωσης καταναλώνεται νερό.

Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι η μεθανόλη και η diethyleneglycolmonoethylether (DEGEE) ή οποιαδήποτε άλλη κατάλληλη αλκοόλη. Στην πορεία η μεθανόλη έχει αντικατασταθεί από την αιθανόλη, λόγω της χαμηλότερης τοξικότητας. Η κινητική της οξείδωσης είναι γρηγορότερη και το τέλος τιτλοδότησης είναι πιο ξεκάθαρο. Επίσης, ως βάση χρησιμοποιείται η πυριδίνη που έχει πλέον αντικατασταθεί από ιμιδαζόλη ή πρωτοταγείς αμίνες όπως η διαιθανολαμίνη (DEA).(7)

Το αντιδραστήριο KF, έτσι, αποτελείται από τη βάση, τη μεθανόλη, το ιώδιο και το διοξείδιο του θείου και αποτελεί τον τιτλοδότη στη μέθοδο Karl Fischer.

Η αρχή στην οποία στηρίζεται η μέθοδος Karl Fischer είναι η αντίδραση Bunsen η οποία πραγματοποιείται μεταξύ ιωδίου (I<sub>2</sub>) και διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) σε υδατικό περιβάλλον όπως φαίνεται παρακάτω:



Το νερό και το ιώδιο καταναλώνονται σε αναλογία 1:1 στην παραπάνω αντίδραση. Όταν εξαλειφτεί το παρών νερό τότε η περίσσεια ιωδίου ανιχνεύεται από το ηλεκτρόδιο ένδειξης τιτλοδότη και αυτό σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης αντιδραστηρίου Karl Fischer. Το ποσοστό νερού στο δείγμα υπολογίζεται από τη συγκέντρωση του ιωδίου και το ποσό του αντιδραστηρίου Karl Fischer που έχει καταναλωθεί.(8)

Η αντίδραση Karl Fischer επηρεάζεται από το pH του δείγματος. Για την ομαλή διεξαγωγή της τιτλοδότησης πρέπει να κυμαίνεται από 5 έως 8. Στις περιπτώσεις που το pH είναι μικρότερο από 5 τότε η ταχύτητα τιτλοδότησης είναι πολύ χαμηλή, ενώ εάν  $pH > 8$  τότε η ταχύτητα τιτλοδότησης είναι πολύ υψηλή. Συνεπώς, τα υψηλά όξινα ή βασικά δείγματα είναι προτιμητέο να ρυθμίζονται στο επιθυμητό pH πριν την εφαρμογή μεθόδου Karl Fischer.(7)

Υπάρχουν δύο μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί η τιτλοδότηση, την ογκομετρική και την κουλομετρική.

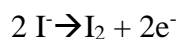
Ογκομετρική τιτλοδότηση: Χρησιμοποιείται ένα διάλυμα τιτλοδότη που αποτελείται από μεθανόλη ή αιθανόλη, τη βάση (συνήθως ιμιδαζόλη),  $SO_2$  και  $I_2$ . Η αντίδραση με το νερό του δείγματος γίνεται άμεσα μέσω του τιτλοδότη. Το δείγμα μπορεί είτε να προστεθεί απευθείας στο κελί KF ή να προηγηθεί διάλυση σε κάποιο διαλύτη πριν την εισδοχή του στο κελί. Το νερό που περιέχεται στο δείγμα απελευθερώνεται στο διαλύτη και στη συνέχεια αντιδρά πλήρως με τον τιτλοδότη ο οποίος προστίθεται στάγδην. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης γίνεται αντιληπτή με την περίσσεια ιωδίου λόγω εξάλειψης νερού. Αυτό ανιχνεύεται οπτικά, φωτομετρικά ή ποτενσιομετρικά. Ο πιο σύνηθες τρόπος είναι ποτενσιομετρικά. Μετράται η ποσότητα τιτλοδότη που καταναλώνεται και με υπολογισμούς προκύπτει η υγρασία του δείγματος.

Η ογκομετρική τιτλοδότηση εφαρμόζεται για συγκεντρώσεις νερού από 0.1-100%. Στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση νερού είναι μικρότερη από 1 mg/L τότε η κουλομετρική τιτλοδότηση θα δώσει πιο ακριβή αποτελέσματα.(9)

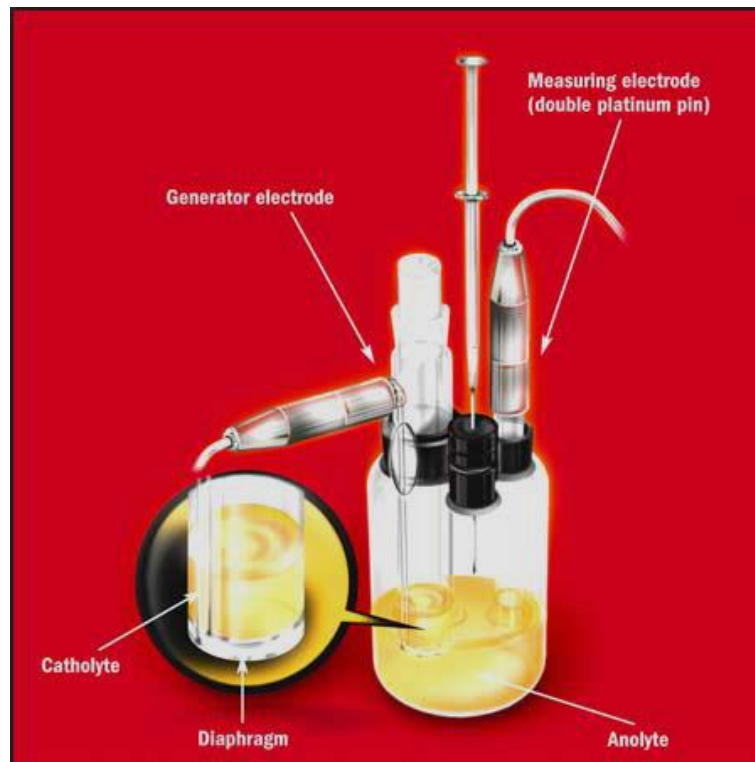


Εικόνα 10 Οργανολογία Ογκομετρικής Τιτλοδότησης

Κουλομετρική τιτλοδότηση: Στην κουλομετρική τιτλοδότηση, το κελί KF αποτελείται από δύο μέρη, το ανοδικό και το καθοδικό τα οποία διαχωρίζονται από ένα κεραμικό διάφραγμα. Το ανοδικό μέρος περιέχει το ανοδικό διάλυμα το οποίο περιέχει  $\text{SO}_2$ ,  $\text{I}^-$  και μιδαζόλη η οποία είναι απαραίτητη για τη χημική αντίδραση. Η μεθανόλη ή αιθανόλη χρησιμοποιείται συνήθως ως διαλύτης. Το  $\text{I}_2$  αναγεννάται ηλεκτροχημικά από το  $\text{I}^-$ . Το  $\text{I}_2$  έρχεται σε επαφή με το νερό του δείγματος και αφού καταναλωθεί πλήρως τότε η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί. Το ποσοστό υγρασίας υπολογίζεται μέσω της ηλεκτροχημικής αναγέννησης του  $\text{I}_2$  από  $\text{I}^-$  σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η κύρια διαφορά της κουλομετρικής τιτλοδότησης από την ογκομετρική είναι ότι ο τιτλοδότης δεν προστίθεται αλλά αναγεννάται ηλεκτροχημικά στο κελί τιτλοδότησης. Επιπρόσθετα, είναι ικανή να μετρήσει συγκεντρώσεις νερού σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε αντίθεση με την ογκομετρική (<1%).(10)



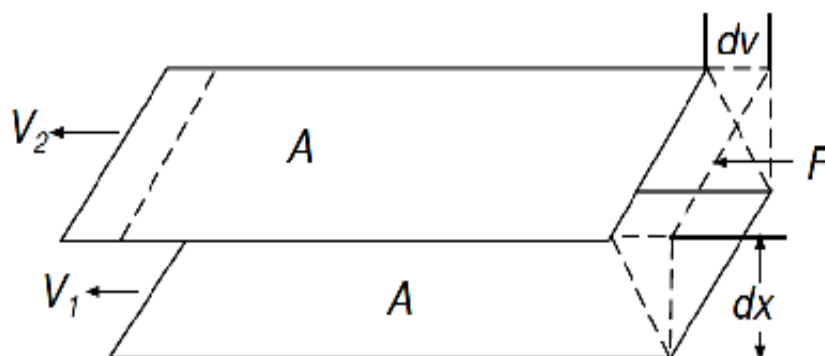
Εικόνα 11 Οργανολογία Κουλομετρικής Τιτλοδότησης

### 2.1.2 Μέτρηση ιξώδους

Ο υπολογισμός ιξώδους αποτελεί μία κύρια παράμετρο στις μετρήσεις ροής υγρών, αερίων ή ακόμη και στερεών, η οποία θεωρείται σημαντική για τη συμπεριφορά ενώσεων στις διάφορες εφαρμογές.

Το δυναμικό ιξώδες είναι ένα μέτρο της εσωτερικής τριβής ενός ρευστού και χρησιμοποιείται για να χαρακτηριστεί η ευκολία με την οποία παραμορφώνονται τα ρευστά. Αυτή η τριβή γίνεται αντιληπτή όταν ένα στρώμα υγρού κινηθεί σε σχέση με τα υπόλοιπα στρώματα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τριβή που προκαλείται, τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη (τάση) που απαιτείται για επίτευξη της συγκεκριμένης κίνησης, η οποία αποκαλείται διατμητική τάση. Η διατμητική τάση παρατηρείται σε οποιοδήποτε ρευστό το οποίο τείνει να κινηθεί φυσικά, όπως για παράδειγμα σε χύσιμο, ψεκασμό ή ανάμιξη. Έτσι εξηγείται η αιτία που τα περισσότερα ιξώδη υλικά χρειάζονται μεγαλύτερη δύναμη για τη ροή σε αντίθεση με τα λιγότερο ιξώδη ρευστά.

Ο Ισαάκ Νεύτωνας ερμήνευσε την έννοια του ιξώδους θεωρώντας ότι ισχύει το παρακάτω μοντέλο.



Εικόνα 12 Παράλληλα στρώματα υγρού ίσης διατομής A, σε απόσταση dx

Σύμφωνα με το απεικονιζόμενο μοντέλο, δύο παράλληλα στρώματα υγρού ίσης διατομής, A, βρίσκονται σε απόσταση dx μεταξύ τους και κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση με διαφορετικές ταχύτητες  $V_1$  και  $V_2$  αντίστοιχα. Ο Νεύτωνας θεώρησε ότι η απαιτούμενη δύναμη ώστε να διατηρηθεί αυτή η διαφορά στην ταχύτητα είναι ανάλογη στην κλίση της ταχύτητας, δηλαδή ισχύει ότι:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx}$$

Όπου  $\eta$  = μία δεδομένη σταθερά για κάθε υλικό που ονομάζεται ιξώδες.

Η κλίση ταχύτητας,  $\frac{dv}{dx}$ , είναι ένα μέτρο της μεταβολής ταχύτητας με την οποία τα ενδιάμεσα στρώματα υγρού κινούνται ανά μεταξύ τους. Περιγράφει τη διάτμηση που δέχεται το υγρό, γι αυτό και αποκαλείται shear rate και έχει μονάδες  $\text{sec}^{-1}$ .

Αντίστοιχα, ο όρος  $\frac{F}{A}$  επιδεικνύει τη δύναμη που χρειάζεται ανά επιφάνεια για την πραγματοποίηση της διάτμησης και καλείται ρυθμός διατμητικής τάσης (shear stress). Οι μονάδες μέτρησης του είναι  $\text{dyn/cm}^2$ .

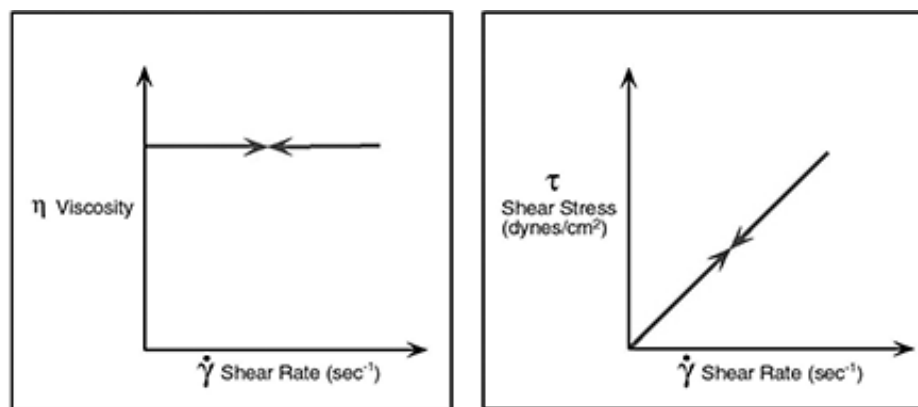
Επομένως, βάσει των παραπάνω το ιξώδες (viscosity) εκφράζεται μαθηματικά μέσω της παρακάτω σχέσης και έχει ως μονάδες Pa·s:

$$\eta = \text{viscosity} = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\text{shear stress}}{\text{shear rate}}$$

Βάσει της σχέσης μεταξύ ιξώδους και διάτμησης τα ρευστά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα Νευτωνικά και τα Μη-Νευτωνικά.

- Νευτωνικά Ρευστά

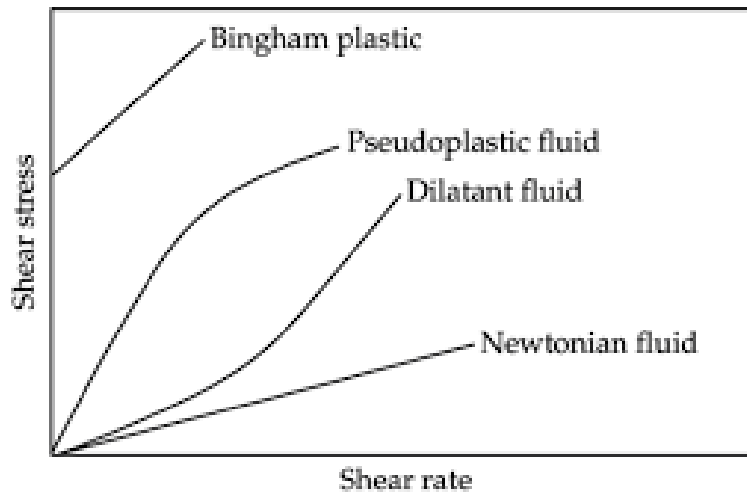
Όπως απεικονίζεται στα παρακάτω διαγράμματα το ιξώδες ρευστού παραμένει σταθερό σε μεταβαλλόμενη διάτμηση (shear rate), ενώ η σχέση μεταξύ shear stress και shear rate είναι μία ευθεία γραμμή. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το ιξώδες παραμένει σταθερό ανεξαρτήτως μοντέλου ιξώδους, ταχύτητας και ατράκτου που χρησιμοποιούνται.



Εικόνα 13 Συμπεριφορά Νευτωνικών Ρευστών

- Μη-Νευτωνικά Ρευστά

Το ιξώδες των συγκεκριμένων ρευστών μεταβάλλεται καθώς η τιμή της διάτμησης ποικίλει. Συνεπώς, το μοντέλο ιξώδους, η ταχύτητα και η άτρακτος που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν τη μέτρηση ιξώδους ενός μη νευτωνικού ρευστού. Η ροή τους μπορεί να προσεγγιστεί με μία ποσότητα μορίων διαφορετικών μεγεθών και σχήματος. Καθώς αυτά κινούνται, το μέγεθος, σχήμα και συνεκτικότητα τους καθορίζουν τη δύναμη που απαιτούν για την κίνηση τους. Για κάθε διαφορετική τιμή διάτμησης η δύναμη που χρειάζεται για διατήρηση κίνησης διαφέρει. Υπάρχουν διάφορα είδη μη νευτωνικών ρευστών, όπως για παράδειγμα τα πλαστικά, διασταλτικά και ψευδοπλαστικά. (6)



Εικόνα 14 Συμπεριφορά μη νευτωνικών ρευστών και σύγκριση με νευτωνικά

Η μελέτη του ιξώδους στα Ιοντικά Υγρά θεωρείται από τους πιο σημαντικούς φυσικούς χαρακτηρισμούς, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης σε χημικές αντιδράσεις ή άλλες εφαρμογές όπου αυτή η ιδιότητα είναι υψίστης σημασίας. (7)

### 2.1.2.1 Εξάρτηση Ιοντικών Υγρών από τη Θερμοκρασία

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζει τη ρεολογική συμπεριφορά ρευστών είναι η θερμοκρασία. Από μία σειρά μετρήσεων σε διάφορες θερμοκρασίες έχει βρεθεί ότι η εξάρτηση ιξώδους από τη θερμοκρασία σε αρκετά ιοντικά υγρά ακολουθεί τη μορφή της εξίσωσης Arrhenius, όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\eta = Ae^{\frac{E}{RT}} \text{ [1]}$$

Όπου: A και E (ενέργεια ενεργοποίησης ροής υγρού) παράμετροι που εξαρτώνται από το μετρούμενο υγρό, ενώ το R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων.

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό το ιξώδες υγρών μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, με μετατροπή της εξίσωσης [1] στην παρακάτω μορφή:

$$\ln(\eta) = \ln A + \frac{E}{RT} \text{ [2]}$$

Φαίνεται ότι η μορφή της γραφικής παράστασης  $\ln(\eta)=f(1/T)$  που προκύπτει από την εξίσωση [2] είναι ευθεία με κλίση E/R. Επιπρόσθετα, με την επαλήθευση αυτής της μορφής συνεπάγεται ότι τα ιοντικά ρευστά είναι νευτωνικά. (8)



Ωστόσο, η συγκεκριμένη εξίσωση εφαρμόζεται κυρίως σε ιοντικά υγρά όπου το κατιόν παρουσιάζει μία περιορισμένη συμμετρία. Στην περίπτωση μικρών και συμμετρικών κατιόντων με μικρά μοριακά βάρη προτιμάται η εφαρμογή της σχέσης Vogel FulcherTamman (VFT), η οποία περιέχει επιπλέον μία παράμετρο θερμοκρασίας ( $T_0$ ).

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}}$$

Όπου A και B προσαρμοσμένες παράμετροι. (9)

Τα κατιόντα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν έχουν κάποια συμμετρία με εξαίρεση το κατιόν της N-μεθυλο-δισαιθανολαμίνης (MDEA). Παρόλο τούτου, έχει αρκετά μεγάλο μοριακό βάρος. Συνεπώς αναμένεται η εξίσωση Arrhenius να εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε όλα τα ιοντικά υγρά.

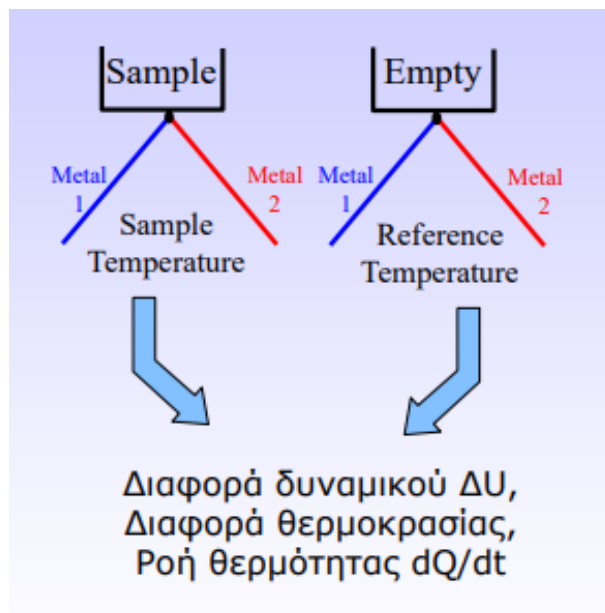
## 2.2 Θερμική Συμπεριφορά Ιοντικών Υγρών

### 2.2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αποτελεί μία κοινή πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Οι μετρήσεις αυτές προσφέρουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα και που εκφράζονται με ενδόθερμες ή εξώθερμες διεργασίες. Η αρχή της λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μια ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. (10) Αναφέρεται ότι σε μία ενδόθερμη διεργασία η θερμότητα ρέει προς το δείγμα, ενώ σε μία εξώθερμη η θερμότητα ρέει από το δείγμα. (11)

Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων, οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του δείγματος που μελετάται παραμένει συνεχώς η ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς. Επιπλέον, η θερμοκρασία και των δύο κυψελίδων αυξάνεται (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή

ακόμη ψύξης). Στη συγκεκριμένη μέθοδο μετράται όπως έχει ήδη αναφερθεί, η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο δείγμα που εξετάζεται για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) στο δείγμα αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης, τότε απαιτείται περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα ώστε η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με το δείγμα αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και την κυψελίδα αναφοράς, καταγράφονται τα ποσά ενέργειας που απορροφούνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διάφορων φάσεων. Έπειτα, καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας) για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. (10)

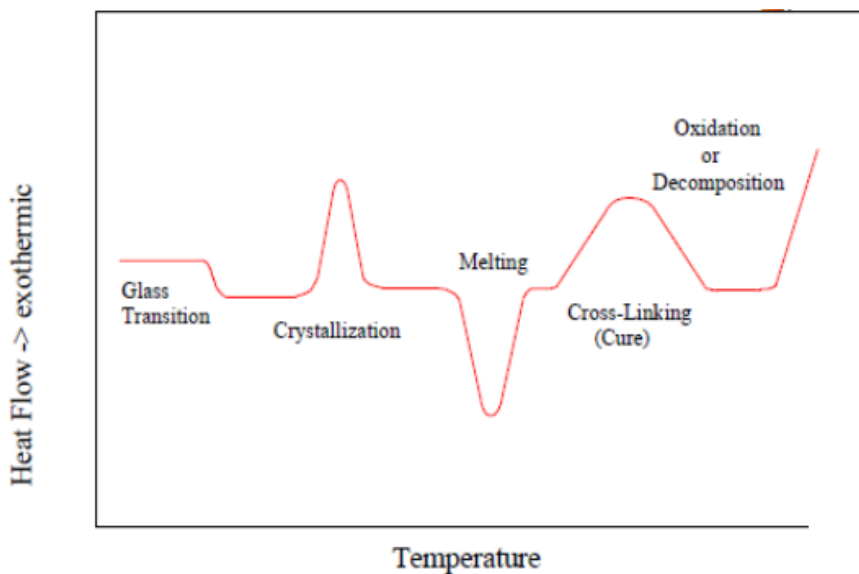


Εικόνα 15 Τυπική διάταξη DSC

Όσον αφορά τις μεταβάσεις φάσεων, αυτές παρατηρούνται λόγω μεταβολών στη θερμοκρασία ή στην πίεση. Μία μετάβαση αποκαλείται πρώτης τάξεως όταν η πρώτη μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς μία θερμοδυναμική μεταβλητή, π.χ. θερμοκρασία ή πίεση παρουσιάζει ασυνέχεια. Οι πρώτες παράγωγοι είναι ο όγκος, η εντροπία και η ενθαλπία. Έτσι, η τήξη, η εξάτμιση, η συμπύκνωση θεωρούνται μεταβάσεις πρώτης τάξεως.

Στις μεταβάσεις δεύτερης τάξεως, η πρώτη παράγωγος είναι συνεχής αλλά η δεύτερη μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας επιδεικνύει ασυνέχεια. Μερικά παραδείγματα είναι ορισμένες μεταβάσεις φάσεων κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass

transition) άμορφων ή κρυσταλλικών πολυμερών και η μαγνητική μετάπτωση στο σημείο Curie.  
(11)



Εικόνα 16 Θερμοδιάγραμμα DSC

## 2.3 Βιολογική Συμπεριφορά των Ιοντικών Υγρών

### 2.3.1 Βιοαποικοδομησιμότητα

#### 2.3.1.1 Ορισμός

Βιοαποικοδομησιμότητα είναι η ικανότητα των οργανικών ουσιών και υλικών να διασπώνται σε απλούστερες ενώσεις μέσω της βοήθειας της δράσης ενζύμων από μικροοργανισμούς. Οι συγκεκριμένοι μικροοργανισμοί τρέφονται από την οργανική ύλη και πολλαπλασιάζονται. Με την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας, η αρχική οργανική ένωση μετατρέπεται σε απλά ανόργανα μόρια όπως για παράδειγμα νερό ( $H_2O$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και μεθάνιο ( $CH_4$ ).

Η διαδικασία της βιοαποικοδομησιμότητας εξαρτάται από τη φύση της ουσίας που διασπάται και το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνει χώρα.

Συνεπώς, μία φυσική μέθοδος σαν κι αυτή εξασφαλίζει ότι οργανικά απόβλητα που προκύπτουν από ανθρώπινες δραστηριότητες μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή ανόργανα μόρια τα οποία δεν αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον. (12)



Εικόνα 17 Παράδειγμα βιοαποικοδομησιμότητας σε ένα πλαστικό μπουκάλι

Παρακάτω παρατίθενται κάποιοι ορισμοί για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας της βιολογικής συμπεριφοράς των ιοντικών υγρών.

### Διεργασία Ενεργού Ιλύος

Η διεργασία της ενεργούς ιλύος τυπικά περιλαμβάνει μία δεξαμενή αερισμού όπου γίνεται η βιολογική οξείδωση των οργανισμών και μία δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης όπου καθιζάνουν οι μικροοργανισμοί. (13)

### Δεξαμενή Αερισμού

Τα οργανικά λύματα εισέρχονται στη δεξαμενή αερισμού όπου οξειδώνονται από μικροοργανισμούς οι οποίοι καταναλώνουν το οργανικό φορτίο, εκφρασμένο σαν BOD. Το οξυγόνο παρέχεται είτε με διαχυτήρες είτε με επιφανειακούς αεριστήρες. Η παροχή αερισμού εξασφαλίζει την διαβίωση των μικροοργανισμών αλλά και την καλή ανάμιξη υγρού που ονομάζεται ανάμικτο υγρό. Η βιολογική οξείδωση οδηγεί σε ανάπτυξη μικροοργανισμών που συνοδεύεται από παραγωγή μεταβολικών προϊόντων,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ . Τα κυριότερα είδη μικροοργανισμών είναι βακτήρια όπως για παράδειγμα *Pseudomonas*, *Zoogloea* και *Nitrosomanas* καθώς επίσης μύκητες νηματώδους μορφής όπως *Sphaerotilus* και *Beggiatoa*. (13)

### Δευτεροβάθμια Καθίζηση

Μετά τη δεξαμενή αερισμού το ανάμικτο υγρό εισέρχεται στη δεξαμενή καθίζησης. Επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός υγρής και στερεάς φάσης παρέχοντας τις απαραίτητες συνθήκες ηρεμίας. Το επεξεργασμένο απόβλητο υπερχειλίζει ενώ η λάσπη που αποτελείται από ζωντανούς και νεκρούς μικροοργανισμούς και μη επεξεργασμένη οργανική και ανόργανη ύλη καθιζάνει. Από αυτή τη λάσπη ένα ποσοστό απομακρύνεται και πάει προς την πάχυνση ενώ το άλλο επιστρέφει στη δεξαμενή αερισμού για να την ανατροφοδοτήσει με ζωντανά κύτταρα. (14)

### **Ενεργός Ιλύς**

Οι μικροοργανισμοί παράγουν λιποπολυσακχαρίτες και άλλες ουσίες που προκαλούν τη συσσωμάτωση τους σε κροκίδες, οι οποίες αποτελούν την ενεργό ιλύ. Η παρουσία μυκήτων και νηματοειδών βακτηρίων εμποδίζουν το σχηματισμό κροκίδων με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά καθίζησης. Η ιλύς αυτή απορροφά τα διαλυμένα και αιωρούμενα οργανικά και ανόργανα στερεά τα οποία οξειδώνει βιολογικά. Τα συσσωματώματα μικροοργανισμών συγκρατούνται μεταξύ τους με τη βοήθεια μιας διακυτταρικής πηκτής (gel). Το διαλυμένο οξυγόνο και οι οργανικές ενώσεις διαχέονται μέσα στην πηκτή αυτή, φθάνουν στους μεμονωμένους μικροοργανισμούς, μεταβολίζονται και τα προϊόντα μεταβολισμού διαχέονται από την πηκτή προς το περιβάλλον. Ταυτόχρονα οι νέοι μικροοργανισμοί που παράγονται προστίθενται στην κυτταρική μάζα. (13)

### **TOC (Total Organic Carbon-Ολικός Οργανικός Άνθρακας)**

Εκφράζει το συνολικό ποσοστό των οργανικού άνθρακα που εμπεριέχεται διαλυμένος στο νερό. (20)

### **COD (Chemical Oxygen Demand-Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο)**

Η απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την οξείδωση οργανικής ένωσης με τη χρήση ισχυρού οξειδωτικού όπως για παράδειγμα  $K_2Cr_2O_7$  ή  $KMnO_4$ . Έχει ως πλεονέκτημα ότι δεν υπάρχει ο κίνδυνος παρέμβασης τοξικών υλικών, όπως επίσης απαιτεί 2-3 ώρες για ολοκλήρωση σε αντίθεση με το BOD που χρειάζεται τουλάχιστον 5 ημέρες. Είναι μία μέθοδος που γίνεται σε αντιπαράθεση με το BOD, ώστε να ευρεθεί το ποσοστό του μη βιοαποικοδομήσιμου μέρους στα απόβλητα. Στην περίπτωση βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων το COD είναι συνήθως 1.3-1.5 φορές μεγαλύτερο από το BOD. Όταν η μέτρηση του COD είναι διπλάσια του BOD, τότε πολύ πιθανόν ένα σημαντικό ποσοστό της οργανικής ένωσης να μην μπορεί να διασπαστεί από μικροοργανισμούς. (21)

### **DOC (Dissolved Organic Carbon-Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας)**

Είναι το οργανικό φορτίο το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στο νερό.

### **BOD (Biochemical Oxygen Demand-Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο)**

Επιδεικνύει το ποσοστό διαλυμένου οξυγόνου στο νερό που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς (βακτήρια και μύκητες) οι οποίοι τρέφονται με οργανική ύλη υπό την παρουσία οξυγόνου. Είναι μία διαδικασία που πραγματοποιείται σε σκοτεινό μέρος θερμοκρασίας 20°C για διάστημα πέντε ημερών. Όσο πιο υψηλό είναι το φορτίο του BOD τόσο πιο υψηλό το ποσοστό μόλυνσης στο εξεταζόμενο δείγμα. (22)

### **CBOD (Carbonaceous Biochemical Oxygen Demand-Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο για τον Άνθρακα)**

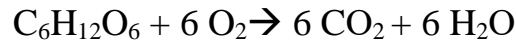
Εκφράζει τη βιοχημικά απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για τη διάσπαση μόνο των ανθρακούχων ενώσεων εάν παρεμποδιστούν τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για τη διάσπαση των αζωτούχων ενώσεων.

#### **2.3.1.2 Μέθοδος BOD<sub>5</sub>**

Το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο 5 ημερών προσδιορίζει την ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς κατά την οξείδωση οργανικού φορτίου σε διάστημα πέντε ημερών. Εκφράζει δηλαδή την απαίτηση σε mg/L του οξυγόνου που χρειάζεται για την αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων στα λύματα. Δε χαρακτηρίζει το σύνολο των οργανικών ενώσεων που περιέχονται αλλά μόνο το ποσοστό εκείνο που είναι δυνατόν να βιοαποικοδομηθεί κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Οι συνθήκες που πρέπει να επικρατούν είναι συγκεκριμένες, καθώς η θερμοκρασία πρέπει (για τη συγκεκριμένη μέθοδο) να διατηρείται στους 20°C και το δείγμα να διατηρείται σε pH= 6.5-7.5. Η παραμονή τους μόνο για 5 ημέρες θεωρείται ότι οδηγεί σε μερική οξείδωση και δείχνει ένα ποσοστό του συνολικά βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου. Το κατάλληλο χρονικό διάστημα θεωρείται αυτό των 20 ημερών. Ωστόσο λόγω μη πρακτικότητας αναμονής 20 ημερών, 5 ημέρες θεωρούνται αρκετές για την ανάπτυξη μικροβίων (lag phase).

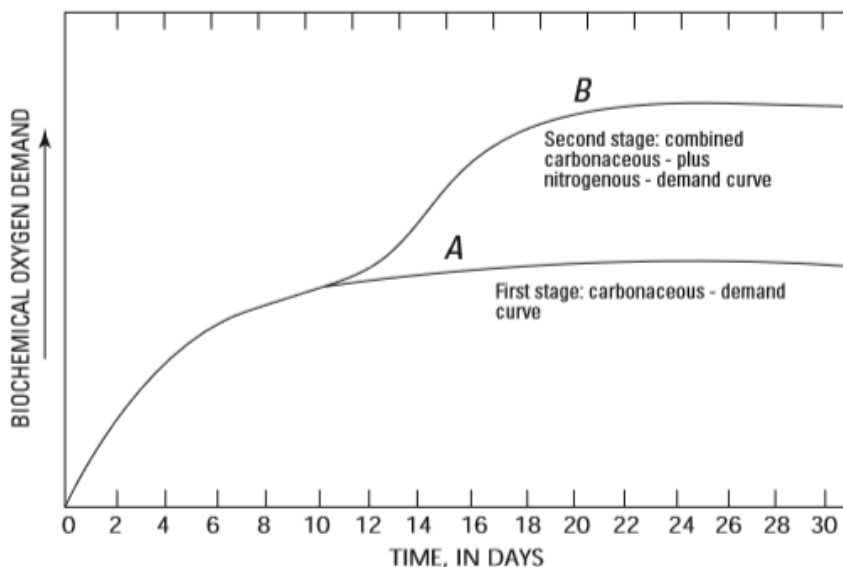
Τυπικές πηγές του BOD είναι ο βιοαποικοδομήσιμος οργανικός άνθρακας (carbonaceous, CBOD) και η αμμωνία (nitrogenous, NBOD). Αυτά τα συστατικά είναι κοινά προϊόντα

μεταβολισμού φυτών ή ζώων ή απόβλητα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Μεγάλα ποσοστά BOD μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα όπως για παράδειγμα μη επαρκή ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου και κατά συνέπεια εξαφάνιση της θαλάσσιας ύπαρξης. Οι εξισώσεις που περιγράφουν την οξείδωση είναι οι παρακάτω:(23)



Κάθε οργανική ένωση που υποβάλλεται σε οξείδωση συμμετέχει σε δύο στάδια αποσύνθεσης, το στάδιο του άνθρακα (carbonaceous) και το στάδιο του αζώτου (nitrogenous).

- Στάδιο του άνθρακα: Είναι το πρώτο στάδιο το οποίο φανερώνει ότι μέρος του απαιτούμενου οξυγόνου αξιοποιείται στη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα.
- Στάδιο του αζώτου: Είναι το δεύτερο στάδιο το οποίο παρουσιάζει ένα συνδυασμό απαίτησης οξυγόνου τόσο για τον οργανικό άνθρακα όσο και για το άζωτο. Οργανικό άζωτο αμμωνία, νιτρώδη μετατρέπονται σε νιτρικά άλατα. Το απαιτούμενο οξυγόνο για το άζωτο συνήθως χρειάζεται μετά από τις 6 ημέρες. Σε μερικές περιπτώσεις, η νιτροποίηση μπορεί να συμβεί σε διάστημα μικρότερο των 5 ημερών εάν τα νιτροποιητικά βακτήρια είναι παρών. Επομένως, είναι σημαντική η χρήση ενός χημικού συστατικού (αλλυθειουρία) που πρόκειται να εμποδίσει τη νιτροποίηση, ώστε να μετρηθεί η απαίτηση οξυγόνου μόνο για τον άνθρακα. (CBOD) (15)



Εικόνα 18 Καμπύλες βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου στα στάδια άνθρακα και αζώτου

Βάσει της παραπάνω διαπίστωσης μπορούν να αναφερθούν και οι παρακάτω ορισμοί:

**CBOD<sub>5</sub>**: Το απαιτούμενο οξυγόνο από τους μικροοργανισμούς για αποσύνθεση του οργανικού φορτίου σε διάστημα 5 ημερών (only carbonaceous stage)

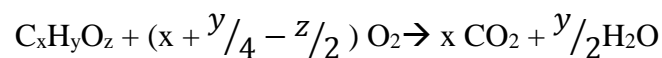
**BOD<sub>5</sub>**: Το απαιτούμενο οξυγόνο από τους μικροοργανισμούς για αποσύνθεση του οργανικού φορτίου σε διάστημα 5 ημερών, συμπεριλαμβανομένου

**UCBOD**: Το απαιτούμενο οξυγόνο από τους μικροοργανισμούς για την ολική αποσύνθεση του οργανικού φορτίου που αναφέρεται μόνο στη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και νέα μικροβιακά κυτταρικά συστατικά. (ultimate carbonaceous demand)

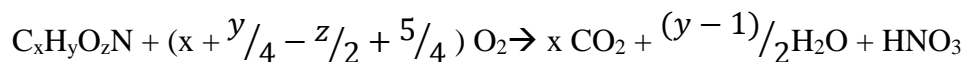
**UBOD**: Το απαιτούμενο οξυγόνο από τους μικροοργανισμούς για την ολική αποσύνθεση του οργανικού φορτίου επιδεικνύοντας το ποσοστό αποικοδομησιμότητας που έχει επιτευχθεί όταν η οργανική ένωση έχει μετατραπεί πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και νέα μικροβιακά κυτταρικά συστατικά. (ultimate carbonaceous and nitrogenous demand)

Το UCBOD συμπίπτει με το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο (ThOD) για πλήρη μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ το UBOD αντικατοπτρίζει το ThOD για πλήρη μετατροπή οργανικού άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα καθώς επίσης την πλήρη νιτροποίηση των οργανικού αζώτου, αμμωνίας και νιτρώδη σε νιτρικά άλατα. (7)

Οι αντιδράσεις που διέπουν τη διαδικασία της βιοαποικοδομησιμότητας για απλές οργανικές ενώσεις είναι:



Ενώ για αζωτούχες οργανικές ενώσεις είναι:



Επιπλέον, ισχύει ότι:

$$UBOD = (x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} + \frac{5}{4}) O_2$$

$$UCBOD = UBOD - 2 O_2$$

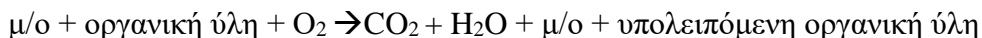


### 2.3.1.3 Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος αυτή αποτελείται από την πλήρωση με αραιωμένο και εμβολιασμένο με μικροοργανισμούς δείγμα έως υπερχείλισης αεροστεγούς δοχείου συγκεκριμένου μεγέθους (~300 mL) και επώασης του σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) για 5 μέρες. Το  $\text{BOD}_5$  εκφράζεται σε mg/L και προκύπτει από τη διαφορά του αρχικά διαλυμένου οξυγόνου  $[\text{DO}]_{\text{initial}}$  με το τελικά διαλυμένο οξυγόνο μετά τις 5 ημέρες  $[\text{DO}]_{\text{final}}$ .

$$\text{BOD}_5 = [\text{DO}]_{\text{initial}} - [\text{DO}]_{\text{final}}$$

Η προσθήκη μικροοργανισμών είναι απαραίτητη ώστε να είναι δυνατή η βιοαποικοδομησιμότητα της οργανικής ύλης σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



### 2.3.2 Τοξικότητα

Το περιβάλλον καθίσταται συχνά αποδέκτης ξενοβιοτικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν κίνδυνο τόσο για το οικοσύστημα, όσο και για το ανθρώπινο είδος. Η μελέτη της τοξικότητας και των επιπτώσεων επομένως αυτών των ουσιών θεωρείται αναγκαία.

Διάφορες παράμετροι όπως για παράδειγμα ο τύπος της ξενοβιοτικής ένωσης, η σταθερότητα της, η ευκολία προσδιορισμού της σε περιβαλλοντικά δείγματα μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου, οπότε η διεξαγωγή μόνο χημικών αναλύσεων δε θεωρείται αρκετή. Συνεπώς, η εφαρμογή οικο-τοξικολογικών μελετών θεωρείται πλέον ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία στην εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου. Η χρησιμότητα αυτών των μελετών έγκειται στην εξαγωγή συμπερασμάτων περί των επιπτώσεων τους, καθώς επίσης στον εντοπισμό και ανάλυση του μηχανισμού επαγωγής τους.

Η εκτίμηση των τοξικών επιπτώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε *in vitro* είτε *in vivo* μελέτες, όπως επίσης με μελέτες βιο-παρακολούθησης με τη χρήση απομονωμένων κυττάρων ή ολόκληρων οργανισμών. Τέτοιου είδους οργανισμοί ονομάζονται 'βιοενδείκτες'.

Στην περίπτωση των ιοντικών υγρών ως οργανισμός βιο-ενδείκτης χρησιμοποιείται το είδος *Artemia Salina*. Το γένος *Artemia* εμφανίζει παγκόσμια εξάπλωση και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στις μεταβολές αλατότητας, οπότε απαντώνται συχνά σε περιβάλλοντα με ιδιαίτερα υψηλές αλατότητες, όπως οι αλυκές. Παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην τροφική αλυσίδα, χρησιμοποιείται εντατικά στις υδατοκαλλιέργειες και από το 1931 αποτελεί βασικό βιολογικό μοντέλο σε οικο-τοξικολογικές μελέτες. (16)



Εικόνα 19 *Artemia Salina*

Οι τοξικές επιδράσεις των ιοντικών υγρών οφείλονται βάσει βιβλιογραφίας στην ικανότητα τους για διάσπαση της κυτταρικής μεμβράνης. Συνήθως περιέχουν μακριές αλκυλικές αλυσίδες στο κατιονικό μέρος τους με αποτέλεσμα αυτό να αυξάνει το λιπόφιλο χαρακτήρα τους. Ως εκ τούτου έχουν την ιδιότητα να αλληλεπιδρούν τόσο με την κυτταρική διπλοστοιβάδα φωσφολιπιδίων όσο και με τα υδρόφοβα πρωτεϊνικά μέρη στην κυτταρική μεμβράνη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε διαταραχή των φυσιολογικών λειτουργιών του κυττάρου και οδηγούν τελικά στο θάνατο του. Έτσι, αυτή η αυξημένη μεταφορά μίας ουσίας διαμέσου της μεμβράνης αυξάνει την συγκέντρωση του μέσα στο κύτταρο και προκαλεί τοξικά αποτελέσματα. (17)

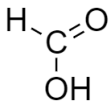
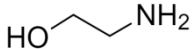
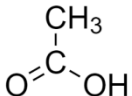
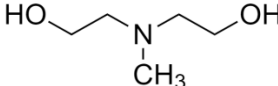
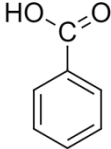
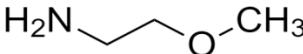
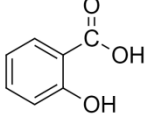
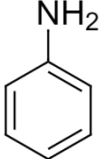
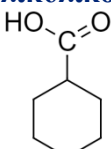
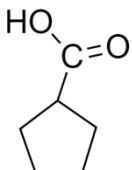
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-Πειραματικό Μέρος

### 3.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση νέων πρωτικών ιοντικών υγρών (ΠΙΥ) από επιλεγμένες αμίνες και οξέα, καθώς επίσης ο προσδιορισμός φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους όπως για παράδειγμα ιξώδες, υγρασία, η μελέτη της θερμικής τους συμπεριφοράς και η διαπίστωση του πράσινου χαρακτήρα τους μέσω της βιοαποικοδομησιμότητας τους.

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους είναι καθοριστικής σημασίας για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις εφαρμογές που μπορεί να αξιοποιηθούν. Μελετάται κυρίως η επίδραση της αλκυλικής τους αλυσίδας, η υποκατάσταση καθώς επίσης ο αρωματικός τους χαρακτήρας. Επίσης, εξετάζεται η επίδραση των ιόντων (ανιόν και κατιόν) από τα οποία απαρτίζεται το ιοντικό υγρό στις ιδιότητες του. Στη συνέχεια ορισμένα από τα προκύπτοντα ΠΙΥ θερμοκρασίας περιβάλλοντος εξετάζονται ως προς την ικανότητα ρόφησης αερίου CO<sub>2</sub>.

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση 11ΠΙΥ, με τη χρήση τεσσάρων διαφορετικών αμινών και έξι διαφορετικών οξέων, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3). Η επιλογή των αμινών έγινε με το σκεπτικό εμπλουτισμού της υπάρχουσας «χημικής βιβλιοθήκης» ΠΙΥ του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας, και βάσει της ικανότητας τους να προσροφούν το CO<sub>2</sub> (όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία). Αντίστοιχα, τα οξέα επιλέχθηκαν με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους της αλκυλικής αλυσίδας, της ύπαρξης αρωματικού δακτυλίου ή λοιπών υποκαταστατών. Σημειώνεται ότι δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη της φυσικής κατάστασης του τελικού προϊόντος, καθώς η μορφή του (στερεό ή υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων. Για το λόγο αυτό, τρεις από τους συνδυασμούς αμίνης-καρβοξυλικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν, δεν οδήγησαν σε προϊόν που μπορεί να χαρακτηριστεί ως ΠΙΥ.

Καρβοξυλικό Οξύ	Αμίνη
	
<b>Φορμικό Οξύ</b>	<b>Αιθανολαμίνη</b>
	
<b>Οξικό Οξύ</b>	<b>N-μεθυλο-διαιθανολαμίνη</b>
	
<b>Βενζοϊκό Οξύ</b>	<b>2-μεθοξυ-αιθυλαμίνη</b>
	
<b>Σαλικυλικό Οξύ</b>	<b>Ανιλίνη</b>
	
<b>Κυκλοεξανικό Οξύ</b>	
	
<b>Κυκλοπεντανικό Οξύ</b>	

### 3.1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός ΙΥ

- ✓ Για τη σύνθεση των ΙΥ εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι. Για τα υγρά αντιδραστήρια έγινε μία απλή εξουδετέρωση οξέος με αμίνη χωρίς τη διαλυτοποίηση σε κάποιο διαλύτη. Αντιθέτως, στην περίπτωση στερεών αντιδραστηρίων (μορφή σκόνης) προηγήθηκε η διαλυτοποίηση σε διαλύτη αιθανόλη πριν την αντίδραση εξουδετέρωσης τους.
- ✓ Ο χαρακτηρισμός της δομής των ΙΥ έγινε με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H}$  NMR).
- ✓ Το ιξώδες των ΙΥ θερμοκρασίας περιβάλλοντος μετρήθηκε στο όργανο Brookfield DV1 σε εύρος θερμοκρασιών 25-90°C.
- ✓ Ο προσδιορισμός της υγρασίας στα ΙΥ έγινε με τη μέθοδο ογκομετρικής τιτλοδότησης Karl Fischer.
- ✓ Ο προσδιορισμός των σημείων τήξης στερεών ΙΥ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έγινε με τη χρήση οργάνου Gallenkamp Melting Point Apparatus χωρίς διόρθωση.
- ✓ Η διαπίστωση πράσινου χαρακτήρα μέσω της βιοαποικοδομησιμότητας των ΙΥ έγινε εφαρμόζοντας την πρότυπη μέθοδο προσδιορισμού BOD<sub>5</sub>.
- ✓ Η μελέτη θερμικής συμπεριφοράς έγινε με τη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

## 3.2 Πειραματική Διαδικασία

### 3.2.1 Υλικά – Συσκευές

- Διαχωριστική χοάνη εκχύλισης
- Γυάλινο ταυ προσαρτημένο σε μπαλόνι με άζωτο
- Σφαιρικές φιάλες
- Κωνικές φιάλες
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ογκομετρικές φιάλες
- Ποτήρια ζέσεως

- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Φούρνος θερμοκρασίας 105°C
- Αντλία κενού Edwards
- Τα φάσματα υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) έχουν προκύψει από φασματόμετρο 4200 Jasco.
- Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H NMR) έχουν καταγραφεί με το όργανο Varian 600MHz του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων δίνονται σε ppm. Η πολλαπλότητα των σημάτων στα φάσματα <sup>1</sup>H NMR αναφέρονται ως :

- ✓ s (singlet, απλό)
- ✓ d (doublet, διπλό)
- ✓ t (triplet, τριπλό)
- ✓ pt (pseudo triplet, ψευδοτριπλό)
- ✓ m (multiplet, πολλαπλό) br (broad, ευρύ)

Οι σταθερές συζεύξεως J δίνονται σε Hz.

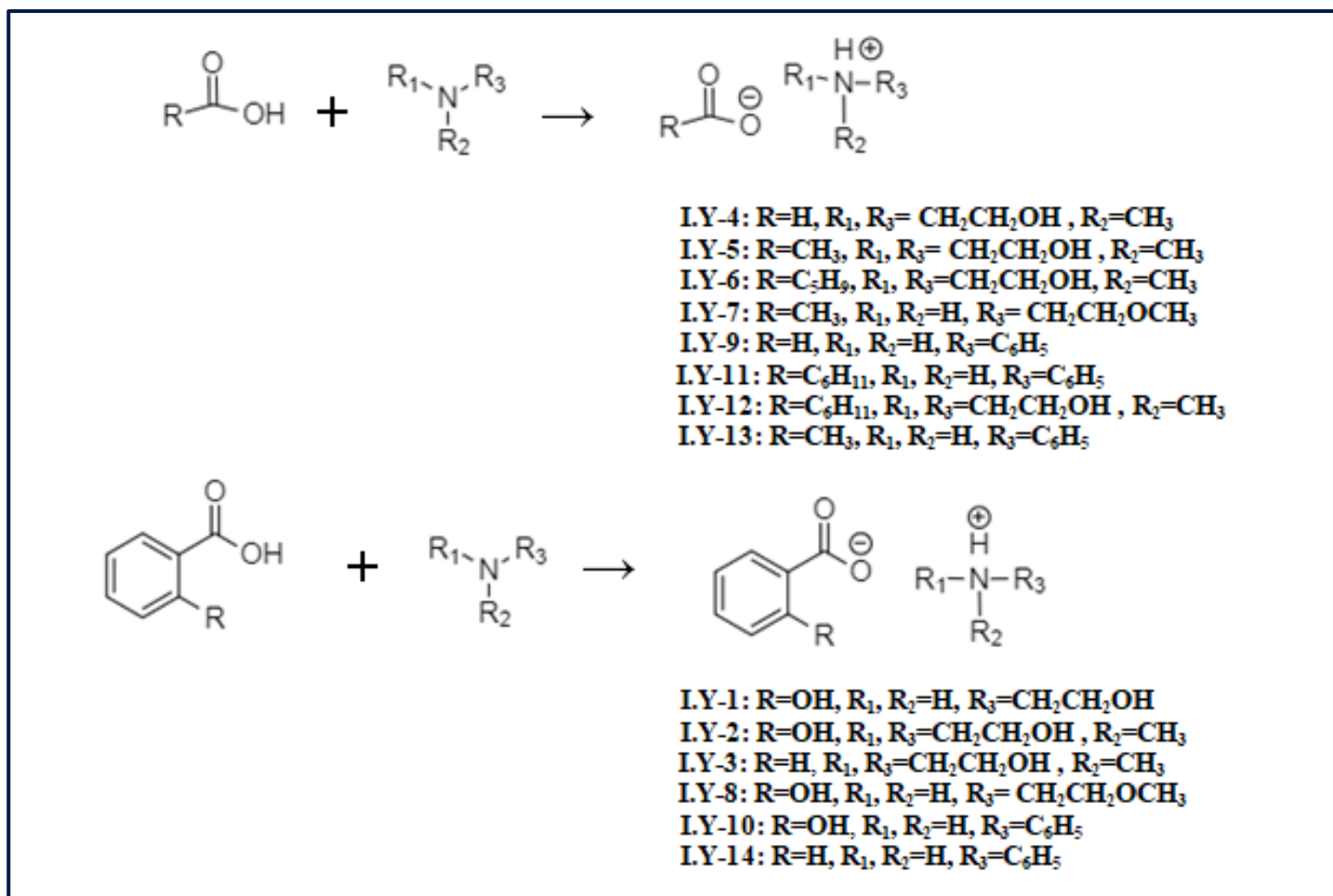
- Η μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας έγινε με το οξυγονόμετρο Pro ODO.
- Ο προσδιορισμός ιξώδους έγινε με το όργανο Brookfield DV1 και κυκλοφορητή θερμότητας Julabo.
- Ο προσδιορισμός υγρασίας έγινε με το όργανο Titroline KF της Schott.
- Η μέτρηση του σημείου τήξης έγινε με το όργανο Gallenkamp Melting Point Apparatus.

### 3.2.2 Σύνθεση Ιοντικών Υγρών

Η αντίδραση σύνθεσης των πρωτικών ιοντικών υγρών (Σχήμα 1) είναι μία αντίδραση εξουδετέρωσης οξέος-βάσεως. Επί της ουσίας η διεργασία αφορά μία μεταφορά πρωτονίου από το όξινο καρβοξυλικό οξύ στη βασική αμίνη κατά Brønsted. Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μεταξύ μονο-καρβοξυλικών οξέων και μονο-αμινών και προκύπτουν πρωτικά ιοντικά υγρά, κατά συνέπεια οι στοιχειομετρικές αναλογίες αμίνης:οξύ είναι 1:1.

### Γενική Μέθοδος Σύνθεσης

Η μέθοδος σύνθεσης ιοντικών υγρών που εφαρμόζεται είναι απλή και περιλαμβάνει την στάγδην προσθήκη οξέος στην αμίνη σε ατμόσφαιρα ξηρού αερίου αζώτου υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Βάσει της κατάστασης των αντιδρώντων επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος που θα εφαρμοστεί. Η διάκριση αυτή γίνεται στην περίπτωση στερεών αντιδραστηρίων στα οποία προηγείται η διαλυτοποίηση σε διαλύτη αιθανόλη πριν την αντίδραση εξουδετέρωσης. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι δύο μέθοδοι που πραγματοποιούνται. Η ταυτοποίηση δομής όλων των ΙΥ για την επιβεβαίωση ολοκλήρωσης της αντίδρασης γίνεται με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), όπως επίσης φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H}$  NMR).



Σχήμα 1 Σύνθεση ΠΙΥ (11 ΙΥ)

- Μέθοδος Α: Σύνθεση ΙΥ-Άμεση εξουδετέρωση οξέος-βάσεως

Αρχικά προστίθεται κατάλληλη ποσότητα οξέος με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου στη διαχωριστική χοάνη, στην οποία προσαρμόζεται το γυάλινο ταυ με ένα μπαλόνι ξηρού αζώτου. Στη συνέχεια ισομοριακή ποσότητα αμίνης μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη με τη βοήθεια σταγονομετρικού χωνιού. Αφού έχει ολοκληρωθεί η σύνθεση της διάταξης προστίθεται μαγνητάκι στη σφαιρική φιάλη, εφαρμόζονται αδρανείς συνθήκες μέσω της παροχής αερίου N<sub>2</sub> και τίθεται σε λειτουργία ο μαγνητικός αναδευτήρας. Η επίτευξη αδρανών συνθηκών είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση χημικής αδράνειας από τον ατμοσφαιρικό αέρα και ελαχιστοποίηση της υγρασίας. Επίσης, η σφαιρική φιάλη τοποθετείται μέσα σε παγόλουτρο, ώστε να διατηρηθεί χαμηλή θερμοκρασία, καθώς η αντίδραση είναι εντόνως εξώθερμη και ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό παραπροϊόντων, όπως αμίδια. Η προσθήκη οξέος γίνεται στάγδην, με σταθερή ανάδευση, ώστε να εξασφαλιστεί η άμεση και ομοιογενής διασπορά του οξέος στη βάση. Το αντιδρών σύστημα αφήνεται τουλάχιστον για 24 ώρες για μεγιστοποίηση της απόδοσης της αντίδρασης.



Εικόνα 20 Διάταξη σύνθεσης ΙΥ



- Μέθοδος Β: Σύνθεση ΙΥ- Διαλυτοποίηση σε διαλύτη αιθανόλη και εξουδετέρωση οξέος-βάσεως

Ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα στερεού οξέος σε μία κωνική φιάλη και διαλυτοποιείται σε αιθανόλη. Προτιμάται η χρήση κωνικής φιάλης λόγω μικρού στομίου που συνεισφέρει στην ελαχιστοποίηση της εξάτμισης της αιθανόλης καθώς και της πρόσληψης υγρασίας. Έπειτα, το διάλυμα που προκύπτει προστίθεται με τη βοήθεια σταγονομετρικού χωνιού στη διαχωριστική χοάνη, καθώς και η ισομοριακή ποσότητα αμίνης στη σφαιρική φιάλη. Σε αυτή τη περίπτωση είναι αναγκαία η επίτευξη αδρανών συνθηκών μέσω παροχής αερίου  $N_2$  και η συνεχής ανάδευση, όμως δεν βύθιση σε παγόλουτρο, καθώς η περίσσεια αιθανόλης περιορίζει την αύξηση θερμοκρασίας. Το οξύ προστίθεται στάγδην στην αμίνη και το αντιδρών σύστημα αφήνεται όπως στη Μέθοδο Α για 24 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης η σφαιρική φιάλη υπόκειται σε περιστροφική εξάτμιση υπό κενό για απομάκρυνση του διαλύτη σε θερμοκρασία  $50^{\circ}C$ . Στη συνέχεια τοποθετείται σε αντλία υπό κενό για περαιτέρω απομάκρυνση ιχνών αιθανόλης ή ακόμη τυχόν υγρασίας που έχει προσχωρήσει στο τελικό προϊόν.



Εικόνα 21 Περιστροφική εξάτμιση για απομάκρυνση διαλύτη αιθανόλη



Εικόνα 22 Αντλία υπό κενό και προσθήκη ανάδευσης με θέρμανση

### Παρατηρήσεις

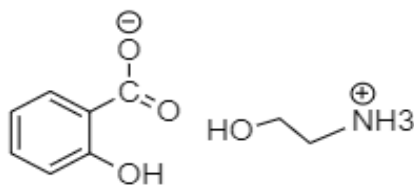
- ✓ Η παροχή αερίου  $N_2$  στη διαχωριστική χοάνη γίνεται κρατώντας το γυάλινο ται όπου προσαρτάται το μπαλόνι γιατί υπάρχει η περίπτωση εκτίναξης του.
- ✓ Η επίτευξη ξηρών συνθηκών είναι σημαντική καθώς τα ιοντικά υγρά είναι υγροσκοπικές ουσίες.
- ✓ Σε περίπτωση που το ιξώδες του προκύπτοντος ιοντικού υγρού είναι τόσο υψηλό ώστε να εμποδίζει την περιστροφή του μαγνήτη, η σφαιρική φιάλη θερμαίνεται ήπια σε ελαιόλουτρο ώστε να διευκολυνθεί η ανάδευση.

Ειδικότερα για κάποια από τα αντιδρώντα:

- ✓ Η ανιλίνη είναι μία φωτοευαίσθητη χημική ένωση, οπότε κατά τη χρήση της είναι προτιμότερο να προστατεύεται από το φως.
- ✓ Η 2-μεθοξυ-αιθυλαμίνη είναι αρκετά πτητική, οπότε κατά την προσθήκη της στη σφαιρική φιάλη, βυθίζεται στο παγόλουτρο ώστε να ψύχεται και να μην εξατμίζεται.
- ✓ Το κυκλοεξανικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι στερεό (σημείο τήξης:  $31.5^{\circ}C$  (18)), έτσι, πριν τη χρήση του θερμαίνεται σε θερμοκρασία  $50-60^{\circ}C$  και τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη αντί για τη διαχωριστική χοάνη, ώστε να αποφευχθεί η στάγδην ροή του γιατί υπάρχει κίνδυνος πήξης του. Η αμίνη που επιλέγεται τοποθετείται στη φιάλη εκχύλισης και προστίθεται στάγδην για το δεδομένο οξύ λόγω αυτής της ιδιαιτερότητας του.

### 3.3 Ιοντικά Υγρά

#### Σαλικυλικό αιθανολαμμώνιο [IY-1]



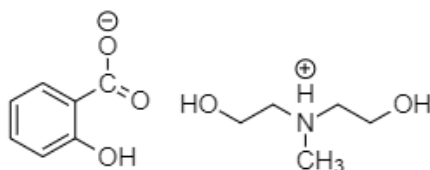
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο B, χρησιμοποιήθηκαν 0.0167 mol (2.3g) σαλικυλικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (1mL) αιθανολαμίνης.

Το προκύπτον ΙΥ μετά την απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας είναι στερεό χρώματος πορτοκαλί.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ(ppm) 7.96 (br s, 4H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, OH), 7.64-7.62 (m, 1H, αρωματικό H), 7.11 (td, 1H, αρωματικό H), 6.62-6.56 (m, 2H, αρωματικό H), 3.57 (t, J=6Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.86 (t, J=6Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

**FT-IR (KBr tablet):** (cm<sup>-1</sup>) 3260 ν(OH), 2859 ν(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1641 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1557 ν(C=C), 1383 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1334 ν(C-N)

#### Σαλικυλικό N-μεθυλο-διαιθανολαμμώνιο [IY-2]



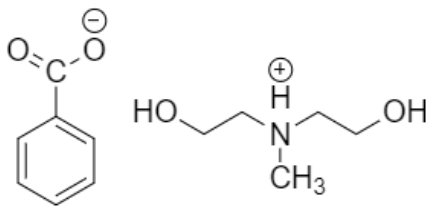
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο B, χρησιμοποιήθηκαν 0.017 mol (2.4g) σαλικυλικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (2mL) N-μεθυλο-διαιθανολαμίνης.

Το προκύπτον ΙΥ μετά την απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας είναι ιώδες, άσπρο και κρυσταλλικό στερεό.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ(ppm) 7.66-7.64 (m, 1H, αρωματικό H), 7.15 (td, 1H, αρωματικό H), 6.63-6.59 (m, 2H, αρωματικό H), 3.70 (t, J=6Hz, 4H, 2(CH<sub>2</sub>OH)), 3.14-3.12 (m, 4H, OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.75 (br, 3H, NCH<sub>3</sub>)

**FT-IR (KBr tablet):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3305  $\nu(\text{OH})$ , 2697  $\nu(\text{NH}^+)$ , 1626  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1573  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1341  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1253  $\nu(\text{C}-\text{N})$

**Βενζοϊκό N-μεθυλο-δισαιθανολαμμώνιο [IY-3]**



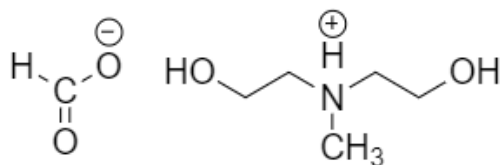
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο B, χρησιμοποιήθηκαν 0.017mol(2.08g) βενζοϊκού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (2mL) N-μεθυλο-δισαιθανολαμίνης.

Το IY που προκύπτει μετά την απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας είναι ένα ελαφρώς κίτρινο υγρό.

**$^1\text{H NMR}$  (600MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) 8.06-8.05 (m, 2H, H-2&H-6), 7.51-7.49 (m, 2H, H-3&H-5), 7.42-7.26 (m, 1H, H-4), 6.22 (br s, 3H,  $\text{NH}^+$ , 2(OH)), 4.01 (t,  $J=6\text{Hz}$ , 4H, 2( $\text{CH}_2\text{OH}$ )), 3.21-3.20 (m, 4H,  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.89 (br, 3H,  $\text{NCH}_3$ )

**FT-IR (ATR):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3301  $\nu(\text{OH})$ , 2367  $\nu(\text{NH}^+)$ , 1600  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1558  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1380  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1070  $\nu(\text{C}-\text{N})$

**Φορμικό N-μεθυλο-δισαιθανολαμμώνιο [IY-4]**



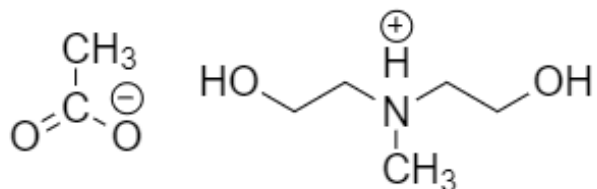
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο A, χρησιμοποιήθηκαν 0.044mol (1.6mL) φορμικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) N-μεθυλο-δισαιθανολαμίνης.

Το προκύπτον IY μετά την απομάκρυνση υγρασίας είναι άχρωμο υγρό με σχετικά υψηλό ιξώδες.

**$^1\text{H NMR}$  (600MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):**  $\delta$ (ppm) 8.30 (s, 1H,  $\text{HCOO}^-$ ), 4.56 (brs, 3H,  $\text{NH}^+$ , 2(OH)), 3.56 (t,  $J=5.4\text{Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.74-2.72 (m, 4H,  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.43 (br, 3H,  $\text{NCH}_3$ )

**FT-IR (ATR):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3249  $\nu(\text{OH})$ , 2359  $\nu(\text{NH}^+)$ , 1606  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1344  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1227  $\nu(\text{C-N})$

**Οξικό N-μεθυλο-διαιθανολαμμώνιο [IY-5]**



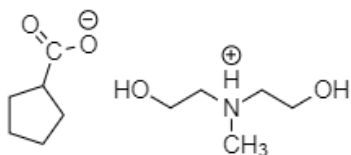
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο A, χρησιμοποιήθηκαν 0.044mol (2.5mL) οξικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) N-μεθυλο-διαιθανολαμίνης.

Μετά την απομάκρυνση υγρασίας προκύπτει ένα άχρωμο υγρό το οποίο είναι σχετικά παχύρευστο.

**$^1\text{H}$  NMR (600MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$ (ppm) 3.45 (brs,3H,NH $^+$ , 2(OH)), 2.74-2.72 (m, 4H, OHCH $_2$ CH $_2$ NH $^+$ (CH $_3$ )CH $_2$ CH $_2$ OH), 2.42 (t, J=5.4Hz, 4H, CH $_2$ OH), 2.19 (br,3H, NCH $_3$ ), 1.90 (s,3H, CH $_3$ COO $^-$ )

**FT-IR (ATR):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3172  $\nu(\text{OH})$ , 2926  $\nu(\text{NH}^+)$ , 1680  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1407  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1229  $\nu(\text{C-N})$

**Κυκλοπεντανικό N-μεθυλο-διαιθανολαμμώνιο [IY-6]**



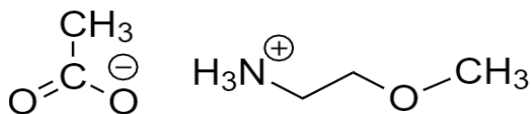
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο A, χρησιμοποιήθηκαν 0.018 mol (2mL) κυκλοπεντανικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (2.1mL) N-μεθυλο-διαιθανολαμίνης.

Το προκύπτον IY μετά την απομάκρυνση υγρασίας είναι ένα υποκίτρινο υγρό με μία έντονα άσχημη μυρωδιά.

**$^1\text{H}$  NMR (600MHz, CDCl $_3$ ):**  $\delta$ (ppm) 4.48 (brs,3H, NH $^+$ , 2(OH)), 3.85 (t, J=4.8Hz, 4H, CH $_2$ OH), 2.99-2.97 (m, 4H, OHCH $_2$ CH $_2$ NH $^+$ (CH $_3$ )CH $_2$ CH $_2$ OH), 2.71 (quintet, 1H, J=7.8Hz,CHCOO $^-$ ), 2.43 (br,3H, NCH $_3$ ), 1.90-1.55 (m,8H, 2(CH $_2$ ))

**FT-IR (ATR):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3346  $\nu(\text{OH})$ , 2954  $\nu(\text{NH}^+)$ , 1568  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1404  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1077  $\nu(\text{C-N})$

### Οξικό 2-μεθοξυ-αιθυλαμμώνιο [IY-7]



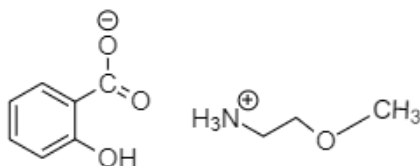
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο A, χρησιμοποιήθηκαν 0.058 mol (3.3mL) οξικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) 2-μεθοξυ-αιθυλαμίνης.

Το IY που έχει προκύψει μετά την απομάκρυνση υγρασίας είναι ένα πορτοκαλί υγρό.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ(ppm) 6.34 (br s, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 3.55 (t, 2H, J=5.4Hz, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 3.35 (br s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.02 (t, 2H, J=5.4Hz, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)

**FT-IR (ATR):** (cm<sup>-1</sup>) 2921 ν(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1572 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1399 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1216 ν(C-N)

### Σαλικυλικό 2-μεθοξυ-αιθυλαμμώνιο [IY-8]



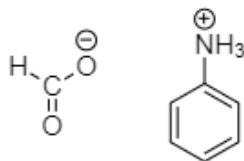
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο B, χρησιμοποιήθηκαν 0.035 mol (4.82g) σαλικυλικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (3mL) 2-μεθοξυ-αιθυλαμίνης.

Το προκύπτον IY μετά την απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας είναι ένα κίτρινο υγρό.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ(ppm) 7.64-7.62 (m, 1H, αρωματικό H), 7.13 (td, 1H, αρωματικό H), 6.62-6.59 (m, 2H, αρωματικό H), 3.50 (t, J=6Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O-), 2.97 (t, J=6Hz, 2H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)

**FT-IR (KBr tablet):** (cm<sup>-1</sup>) 3443 ν(OH), 2923 ν(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1648 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1559 ν(C=C), 1356 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1253 ν(C-N)

### Φορμικό ανιλίνιο [IY-9]



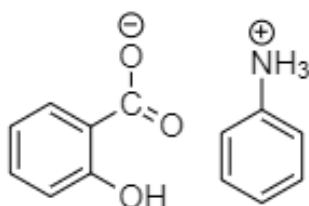
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο A, χρησιμοποιήθηκαν 0.055 mol (2.1mL) φορμικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) ανιλίνης.

Έχει προκύψει ένα κόκκινο υγρό με πολύ χαμηλό ιξώδες μετά την απομάκρυνση υγρασίας.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ(ppm) 8.68 (s, 1H, HCOO<sup>-</sup>) 7.13 (pt, 2H, J=1.8Hz, H-2&H-6), 6.76 (pt, J=7.8Hz, 1H, H-4), 6.70 (d, 2H, J=7.8Hz, H-3&H-5)

**FT-IR (ATR):** (cm<sup>-1</sup>) 3310 ν (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1601 ν<sub>as</sub> (COO<sup>-</sup>), 1546 ν(C=C), 1402 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1315 ν(C-N)

### Σαλικυλικό ανιλίνιο [IY-10]



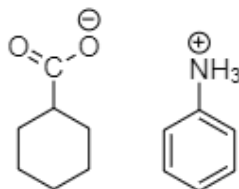
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο B, χρησιμοποιήθηκαν 0.055 mol (7.6g) σαλικυλικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) ανιλίνης.

Το προκύπτον IY μετά την απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας είναι ένα γκρι στερεό.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ(ppm) 7.77-7.76 (m, 1H, αρωματικό H), 7.47 (td, 1H, αρωματικό H), 6.98 (pt, J=6Hz, 2H, H-2 &H-6), 6.92-6.87 (m, 2H, αρωματικό H), 6.54 (d, J=12Hz, H-3&H-5), 6.49 (pt, J=6Hz, 1H, H-4)

**FT-IR (KBr tablet):** (cm<sup>-1</sup>) 2886 ν(OH), 2615 ν(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1600 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1524 ν(C=C), 1386 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1308 ν(C-N)

### Κυκλοεξανικό ανιλίνιο [IY-11]



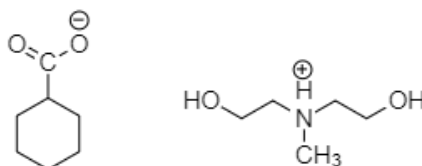
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο Α, χρησιμοποιήθηκαν 0.055 mol (6.7mL) κυκλοεξανικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) ανιλίνης.

Το προκύπτον ΙΥ μετά την απομάκρυνση υγρασίας είναι κόκκινο υγρό με πολύ χαμηλό ιξώδες.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ(ppm) 7.16 (pt,2H, J=7.8Hz, H-2&H-6), 6.77 (pt, J=7.2Hz, 1H, H-4), 6.70(d, 2H,J=7.8Hz,H-3&H-5),2.33 (t, 1H, J=2.4Hz,CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), 1.95-1.21 (br d,10H, 5(CH<sub>2</sub>))

**FT-IR (ATR):** (cm<sup>-1</sup>) 2854 ν (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1604 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1499 ν(C=C), 1417 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1252 ν(C-N)

### Κυκλοεξανικό N-μεθυλο-δισιθανολαμμώνιο [IY-12]



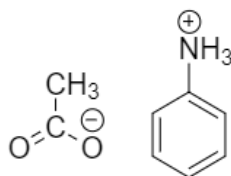
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο Α, χρησιμοποιήθηκαν 0.026 mol (3.2mL) κυκλοεξανικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (3mL) N-μεθυλο-δισιθανολαμίνης.

Το προκύπτον ΙΥ μετά την απομάκρυνση υγρασίας είναι ένα παχύρρευστο κίτρινο υγρό.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ(ppm) 3.44 (br s,3H, NH<sup>+</sup>, 2(OH)), 2.42 (t, J=6Hz, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 2.20-2.16 (m, 4H, OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.19 (br,3H, NCH<sub>3</sub>), 2.18 (t,1H, J=3.6Hz,CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), 1.80-1.34 (br d,10H, 5(CH<sub>2</sub>))

**FT-IR (ATR):** (cm<sup>-1</sup>) 2926 ν(OH), 2853 ν(NH<sup>+</sup>), 1573 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1407 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1213 ν(C-N)

### Οξικό ανιλίνιο [IY-13]





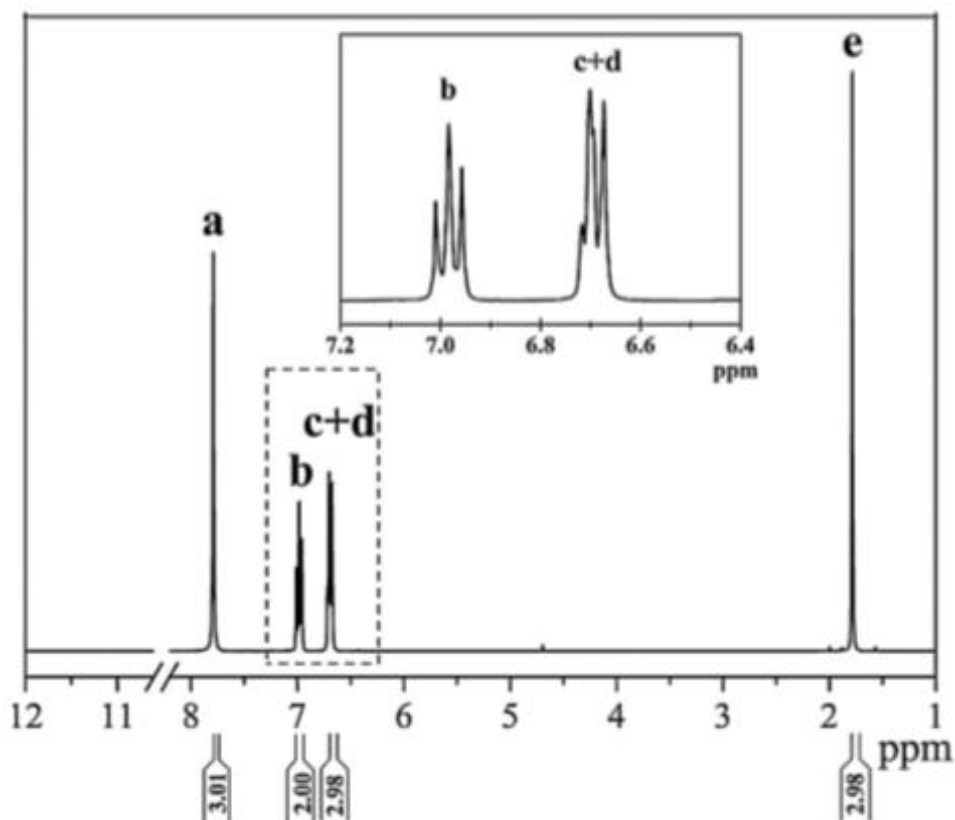
Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο Α, χρησιμοποιήθηκαν 0.055 mol (3.2mL) οξικού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) ανιλίνης.

Το προκύπτον ΙΥ μετά την απομάκρυνση υγρασίας είναι ένα λεπτόρρευστο κόκκινο υγρό.

**$^1\text{H NMR}$  (600MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$ (ppm) 7.54 (s,3H, $\text{NH}_3^+$ ), 7.25 (pt, J=6Hz, 2H, H-2 &H-6), 6.52 (d, J=6Hz, H-3&H-5), 6.44 (pt, J=12Hz, 1H, H-4), 1.88 (s,3H, $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

**FT-IR (ATR):** ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3032  $\nu$  ( $\text{NH}_3^+$ ), 1604  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{COO}^-$ ), 1499  $\nu$ (C=C), 1364  $\nu_{\text{s}}$ ( $\text{COO}^-$ ), 1264  $\nu$ (C-N)

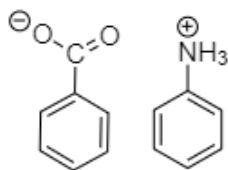
Για το δεδομένο ΙΥ έχει βρεθεί βιβλιογραφία και παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H NMR}$ . (19)



Σχήμα 2 Φάσμα  $^1\text{H NMR}$  οξικού ανιλίνιου (βιβλιογραφία)

Αναφέρεται ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στα 6.97ppm (b) και 6.69ppm (c+d) αντιστοιχούν σε πρωτόνια του αρωματικού δακτυλίου της ανιλίνης, ενώ η κορυφή στα 1.78ppm (e) αντιστοιχεί στα πρωτόνια του μεθυλίου του οξικού οξέος. Το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται κορυφές στα 3.55ppm ( $-\text{NH}_2$ ) και 11.42ppm ( $-\text{COO}^-$ ), αλλά στα 7.79ppm ( $\text{NH}_3^+$ )(a) θεωρείται σημαντικό καθώς αποδεικνύει ότι έχει επιτευχθεί ο σχηματισμός ΙΥ.

### Βενζοϊκό ανιλίνιο [IY-14]



Σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο B, χρησιμοποιήθηκαν 0.055 mol (6.7g) βενζοϊκού οξέος και ισομοριακή ποσότητα (5mL) ανιλίνης.

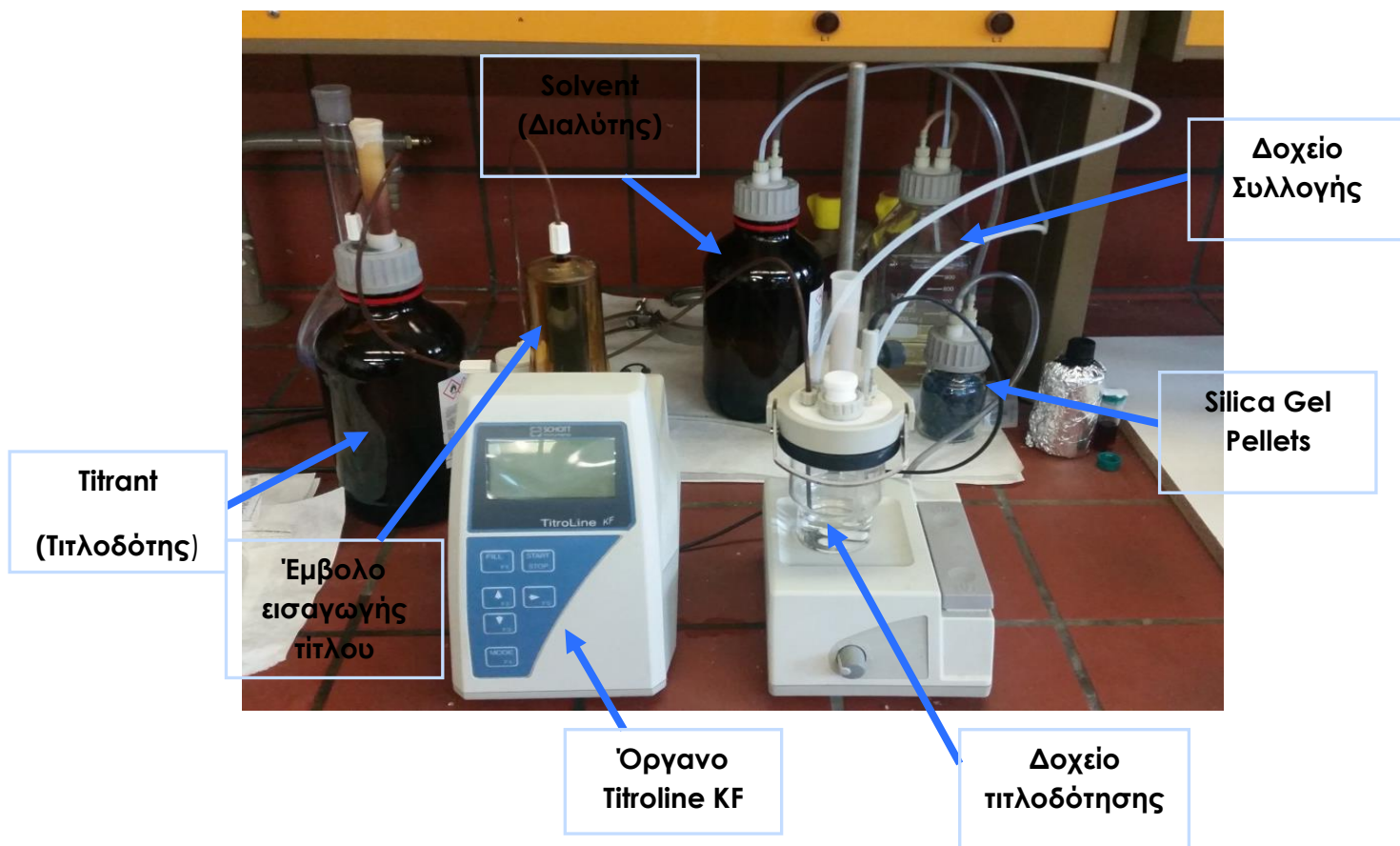
Προκύπτει ένα κηρώδες πορτοκαλί στερεό μετά την απομάκρυνση αιθανόλης και υγρασίας.

**<sup>1</sup>H NMR (600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ(ppm) 7.94-7.92 (m, 2H, H-2 &H-6), 7.60-7.58 (m, 2H, H-3&H-5), 7.48-7.46 (m, 1H, H-4), 6.96 (pt, J=12Hz, 2H, H-2 &H-6), 6.52 (d, J=6Hz, H-3&H-5), 6.44 (pt, J=12Hz, 1H, H-4)

**FT-IR (KBr tablet):** (cm<sup>-1</sup>) 2925 ν (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1602 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), 1550 ν(C=C), 1387 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), 1312 ν(C-N)

### 3.4 Μέτρηση Υγρασίας

Η μέτρηση υγρασίας στα δείγματα γίνεται με το όργανο της Schott, Titroline KF.



Εικόνα 23 Οργανολογία μέτρησης υγρασίας Titroline KF

#### 3.4.1 Εκτέλεση

1. Το μηχάνημα ενεργοποιείται, ρυθμίζεται η ανάδευση του διαλύματος στην προρυθμισμένη ταχύτητα 3 και εκκινείται η δέσμευση της υγρασίας που έχει εισβάλει στο διάλυμα του τιτλοδοτικού κελιού (conditioning). Έτσι επιτυγχάνονται ξηρές συνθήκες στο διάλυμα και διασφαλίζεται ότι η μόνη υγρασία που θα ανιχνευθεί από τον τιτλοδότη προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από το δείγμα. Σε ένα γυάλινο φιαλίδιο προστίθεται το δείγμα διαλυμένο σε ξηρή μεθανόλη. Διαλύονται 1.5g δείγματος σε 5g ξηρή μεθανόλη, ώστε η αραίωση μαζών που επιτυγχάνεται να είναι 3:10.

2. Το διάλυμα αντλείται με τη βοήθεια σύριγγας η οποία στη συνέχεια ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών. Ο ζυγός μηδενίζεται και προστίθεται μία ποσότητα διαλύματος στο κελί τιτλοδότησης.
3. Η σύριγγα με το υπόλοιπο διάλυμα ξαναζυγίζεται και η διαφορά μάζας που εμφανίζεται στο ζυγό (ως αρνητική μάζα) είναι η ποσότητα που έχει προστεθεί στο κελί. Αυτή η μάζα καταχωρείται στο σύστημα και εκκινείται η τιτλοδότηση.
4. Με το πέρας της τιτλοδότησης όλες οι απαραίτητες μετρήσεις (ποσοστό υγρασίας, όγκος τιτλοδότη που καταναλώνεται) αναγράφονται στο μηχάνημα και καταγράφονται.
5. Πριν και μετά από κάθε μέτρηση πραγματοποιείται αυτόματα εξάλειψη της υγρασίας (conditioning).
6. Για κάθε διάλυμα γίνονται τρεις μετρήσεις και οι υγρασίες τους δεν πρέπει να απέχουν περισσότερο από 0.1% μεταξύ τους. Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση οι μετρήσεις επαναλαμβάνονται. Επίσης, εάν η κατανάλωση διαλύτη είναι λιγότερο από 0.25 mL τότε η μέτρηση επαναλαμβάνεται με μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος ώστε να θεωρηθεί αξιόπιστη.

### 3.5 Μέτρηση ιξώδους

Για τη μέτρηση ιξώδους στα ιοντικά υγρά χρησιμοποιείται η συσκευή Brookfield DV1 και μηχάνημα κυκλοφορίας θέρμανσης Julabo (Julabo heating circulator).

#### 3.5.1 Εκτέλεση

1. Τίθεται σε λειτουργία το μηχάνημα ρύθμισης θερμοκρασίας και ρυθμίζεται στους 25°C. Επίσης, ενεργοποιείται το laptop το οποίο συνδέεται με τη συσκευή μέτρησης ιξώδους για καταγραφή των αποτελεσμάτων.
2. Εξασφαλίζεται πως η συσκευή μέτρησης είναι ευθυγραμμισμένη με τον πάγκο εργασίας.
3. Γίνεται μηδενισμός της ροπής της οβίδας.
4. Μεταφέρεται μία ποσότητα περίπου 5.5 mL σε ειδική γυάλινη σύριγγα για αρκετά ιξώδη υγρά.
5. Εισαγάγεται το δείγμα στον κυλινδρικό δειγματοφορέα ο οποίος προσαρτάται στη συσκευή μέτρησης ιξώδους.

6. Συνδέεται ο γάντζος της οβίδας στο ιξωδόμετρο και η οβίδα βυθίζεται με προσοχή η στο δείγμα. Η ποσότητα δείγματος που έχει προστεθεί θεωρείται ικανοποιητική εάν καλύπτει πλήρως την οβίδα. Εάν αυτό δεν είναι εφικτό τότε είναι αναγκαία η προσθήκη επιπλέον ποσότητας ιοντικού υγρού.
7. Η ταχύτητα περιστροφής της οβίδας ρυθμίζεται ανάλογα με το αντίστοιχο προσδοκώμενο ιξώδες σε κάθε θερμοκρασία. Η ταχύτητα πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ροπή περιστροφής να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στο 100%.
8. Ο κυλινδρικός δειγματοφορέας είναι συνδεδεμένος με το μηχάνημα ρύθμισης θερμοκρασίας. Το εύρος θερμοκρασιών είναι 25-90°C και αυξάνεται ανά 10°C μετά τους 30°C. Μετά την επίτευξη επιθυμητής θερμοκρασίας ακολουθεί περαιτέρω αναμονή 3-5 λεπτών ώστε να διασφαλιστεί πως η αναγραφόμενη θερμοκρασία του κυκλοφορητή είναι και η θερμοκρασία του δειγματοφορέα, καθώς η θερμοκρασία μετράται στον κυκλοφορητή και όχι στο δειγματοφορέα.
9. Για κάθε θερμοκρασία λαμβάνονται 3 μετρήσεις οι οποίες αναμένεται να είναι παραπλήσιες αν όχι ίδιες. Για την λήψη τους απαιτείται αναμονή 1.30 λεπτού ώστε να σταθεροποιηθεί η μέτρηση. Εάν δεν σταθεροποιηθεί μετά την πάροδο τριών λεπτών η μέτρηση επαναλαμβάνεται ξανά.
10. Μετά από κάθε μέτρηση περιστρέφεται το γαντζάκι της οβίδας χειροκίνητα ώστε η ροπή περιστροφής να μηδενιστεί προτού γίνει η νέα μέτρηση.
11. Γίνεται η καταγραφή αποτελεσμάτων.





Εικόνα 24 Οργανολογία μέτρησης ιξώδους

### 3.6 Προσδιορισμός Σημείου Τήξης στα Ιοντικά Υγρά

Τα ιοντικά υγρά τα οποία τήκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποτελούνται συνήθως από μεγάλα και μη σφαιρικά κατιόντα και διάφορα ανιόντα που δεν επιτρέπουν το πυκνό ‘πακετάρισμα’ τους. Οι μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των ιόντων έχουν ως αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ασθενείς αλληλεπιδράσεις με αποτέλεσμα το σημείο τήξης τους να είναι αρκετά χαμηλότερο από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις που αυτό δεν υφίσταται. (20)

Το σημείο τήξης των στερεών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ιοντικά υγρά προσδιορίζεται μέσω της συσκευής Gallenkamp Melting Point Apparatus χωρίς διόρθωση.

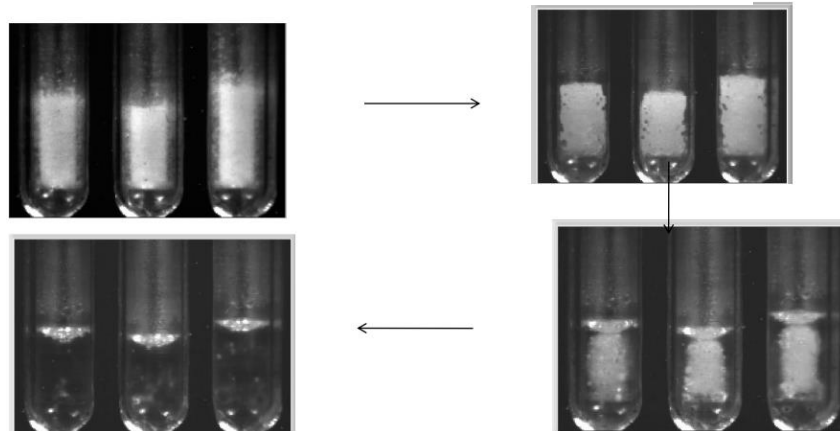
#### 3.6.1 Εκτέλεση

1. Το δείγμα λειοτριβείται, ομοιογενοποιείται, τοποθετείται σε ένα ύαλο και ξηραίνεται στο φούρνο στους 105 °C.
2. Πακτώνεται μία μικρή ποσότητα σωστά στον τριχοειδή σωλήνα και αφήνεται σε ελεύθερη πτώση σε ένα γυάλινο κύλινδρο ώστε με τη βοήθεια της βαρύτητας να εισχωρήσει η ποσότητα δείγματος στο κάτω μέρος του τριχοειδούς σωλήνα.

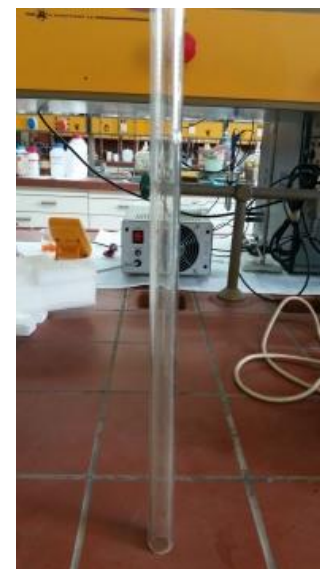
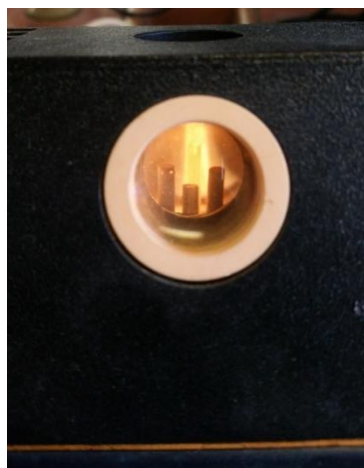
3. Τοποθετείται ο τριχοειδής σωλήνας σε ειδική θέση στη συσκευή μέτρησης σημείου τήξης (Melting Point Apparatus) και ο ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας τοποθετείται στη θέση 3.
4. Σημειώνεται το εύρος θερμοκρασιών από την έναρξη μέχρι τη λήξη της τήξης. (21)



Εικόνα 25 Δειγματοληψία και πάκτωση σε τριχοειδή σωλήνα



Εικόνα 26 Στάδια Τήξης



Εικόνα 27 Melting Point Apparatus και γυάλινος κύλινδρος

### 3.7 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Για τη μελέτη θερμικής συμπεριφοράς των ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) Q200.

Αρχικά, ζυγίζεται μία μικρή ποσότητα δείγματος, περίπου 10-20mg, τοποθετείται σε ειδική κάψουλα αλουμινίου (pan) , σφραγίζεται με αντίστοιχο καπάκι (lid) και έπειτα πρεσάρονται. Η συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης καλιμπράρεται με χημικό στοιχείο ίνδιο, το οποίο λιώνει στους 156.6°C. Τοποθετείται μετά η κυψελίδα στο θερμαντικό σώμα της συσκευής μαζί με το δείγμα αναφοράς. Η σάρωση δείγματος γίνεται από τους -150°C έως 120°C με ρυθμό 10°C και ως ψυκτικό χρησιμοποιείται αέριο άζωτο. Αφού καθοριστεί το πρόγραμμα θέρμανσης και ψύξης μέσω H/Y, λαμβάνονται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, καθορίζονται οι θερμοκρασίες μετατροπής φάσεων και οι ενθαλπίες μετατροπής.



Εικόνα 28 Συσκευή διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης Q200



### 3.8 Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας ΙΥ με την πρότυπη μέθοδο BOD<sub>5</sub>

#### Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια παρασκευάζονται εκ των προτέρων, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα παρακολούθησης μικροβιακής ανάπτυξης στις φιάλες φύλαξης τους. Εάν παρατηρηθούν σημάδια κατακρήμνισης ή μικροβιακές επιμολύνσεις, τότε τα αντιδραστήρια απορρίπτονται. Για την παρασκευή των αντιδραστηρίων χρησιμοποιούνται χημικά καθαρότητας reagentgrade και νερό υπερκάθαρο ή ισοδύναμο, κατά προτίμηση αποστειρωμένο. Τα αντιδραστήρια διατηρούνται στην ψύξη για περίπου τρεις μήνες.

- **Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών**

Διαλύονται 8.5gKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 21.75gK<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 33.4gNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>· 7H<sub>2</sub>O και 1.7gNHCl<sub>4</sub> σε 500mLH<sub>2</sub>O και αραιώνεται έως 1L. Το pH θε πρέπει να είναι 7.2 χωρίς περαιτέρω ρύθμιση.

- **Διάλυμα θειϊκού μαγνησίου**

Διαλύονται 22.5gMgSO<sub>4</sub>· 7H<sub>2</sub>O σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται έως 1L.

- **Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου**

Διαλύονται 27.5gCaCl<sub>2</sub> σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται έως 1L.

- **Διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου**

Διαλύονται 0.25gFeCl<sub>3</sub>· 6H<sub>2</sub>O σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται έως 1L.

- **Παράγοντας αναχαίτισης νιτροποίησης**

Διαλύονται 2g αλλυθειουρίας (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S) σε περίπου 500mL νερού και αραιώνεται έως 1L.

- **Νερό για την παρασκευή του αραιωτικού υγρού**

Χρησιμοποιείται υπερκάθαρο νερό για την παρασκευή των αραιώσεων των δειγμάτων.

- **Εναιώρημα μικροοργανισμών**

Ο μικροβιακός πληθυσμός προέρχεται από ανάμικτο υγρό από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης από το βιολογικό καθαρισμό της Ψυτάλλειας.



Εικόνα 29 Διαλύματα προς χρήση για μελέτη βιοαποικοδομησιμότητας

### Εξοπλισμός

- **Οξυγονόμετρο:** Pro ODO
- **Γυάλινοι περιέκτες BOD**

Ογκομετρημένοι, χωρητικότητας 250-300mL με εσμίρισμα στο στόμιο. Οι περιέκτες καθαρίζονται με απορρυπαντικό, ξεπλένονται διεξοδικά με νερό βρύσης και κατόπιν με απιονισμένο και αφήνονται να στραγγίσουν. (Τακτικά καθαρίζονται με αραιό διάλυμα οξέος και κατόπιν διεξοδικό ξέπλυμα).

- **Επωαστήρας BOD:**VELP/FOC 225E.

Θερμοστατούμενος στους  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ , με αδιαφανή πόρτα ώστε να μη διέρχεται φως για να αποφεύγεται η πιθανότητα παραγωγής DO λόγω φωτοσύνθεσης.

- **pH-meter:** HQd portable pHmeter (A/A 123)
- **Αυτόματη πιπέττα:** RAININSL-5000μL (A/A 104) και πλαστικά ρύγχη μιας χρήσης
- **Μαγνητική πλάκα ανάδευσης**



Εικόνα 30 Αραιωμένο ανάμικτο υγρό υπό ανάδευση

- **Γυάλινοι ογκομετρικοί κύλινδροι:** 500 και 1000mL

## **Εκτέλεση**

- **Παρασκευή του νερού αραίωσης**

Μεταφέρεται ο επιθυμητός όγκος νερού σε κατάλληλο δοχείο, το οποίο προτιμάται κατά προτίμηση να είναι γυάλινο και κατόπιν αποστειρώνεται. Το αραιωτικό διάλυμα οξυγονώνεται για περίπου 30min. Πριν τη χρήση του νερού για τη δοκιμή του BOD εξασφαλίζεται ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (DO) είναι μεταξύ 7.5 και 9.0 mg/L. Εάν δεν είναι τότε προσθέτουμε DO είτε μέσω ανακίνησης του δοχείου είτε μέσω αερισμού με ελεύθερο οργανικού φορτίου φιλτραρισμένο αέρα.

Στη συνέχεια παρασκευάζεται το νερό αραίωσης με το οποίο πραγματοποιούνται οι επιθυμητές αραιώσεις των δειγμάτων στα οποία θα προσδιοριστεί το BOD<sub>5</sub>. Έτσι, σε αυτό προστίθενται 1 mL/L ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, 1 mL/L διαλύματος θειϊκού μαγνησίου, 1 mL/L διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου και 1 mL/L διαλύματος χλωριούχου τρισθενούς σιδήρου. Γίνεται ανάδευση μέχρι ομοιογενοποίησης και φέρεται σε θερμοκρασία 20±3°C. Το νερό αραίωσης παρασκευάζεται αμέσως πριν τη χρήση εκτός αν τα τυφλά του νερού αραίωσης δείχνουν ότι είναι αποδεκτοί μεγαλύτεροι χρόνοι αποθήκευσης. Σε περίπτωση που τα τυφλά του νερού αραίωσης παρουσιάζουν μείωση μεγαλύτερη από 0.2 mg/L πρέπει να επιτευχθεί καλύτερο νερό αραίωσης είτε μέσω καθαρισμού είτε με νερό διαφορετικής προέλευσης.

- **Αναχίτιση νιτροποίησης με χρήση αλλυθειουρίας (ATU)**

Προστίθεται 1 mL διαλύματος αλλυθειουρίας σε 1 L αραιωμένου δείγματος. Η προσθήκη ATU γίνεται αφού τα μπουκάλια έχουν γεμίσει κατά τα δύο τρίτα.

- **Εναιώρημα μικροοργανισμών**

Για την παρασκευή του εναιωρήματος μικροοργανισμών χρησιμοποιείται η φρέσκια ιλύς από τη δεξαμενή δευτερογενούς καθίζησης από το βιολογικό καθαρισμό της Ψυτάλλειας, η οποία αρχικά αναδεύεται. Έπειτα, διαλύεται 1 mL σε 50 mL απιονισμένο νερό και από αυτό χρησιμοποιούνται 1.5 mL στα 300 mL αραιωτικού διαλύματος.

- **Αραίωση των δειγμάτων**

Ανάλογα με τα αναμενόμενα εύρη BOD (βάσει στοιχειομετρίας) γίνεται η αραίωση στο υπό εξέταση δείγμα όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4 Αραιώσεις δειγμάτων βάσει της αναμενόμενης τιμής BOD

Αναμενόμενη Περιοχή BOD	Αραίωση (mL ουσίας/mL τελικού όγκου)
2000-7000	1/1000
1000-3500	1/500
600-2000	1/300
200-700	1/100
100-350	1/50
70-130	1/20
25-70	1/10
10-35	1/5
6-12	1/2
0-6	-

- **Σφράγισμα μπουκαλιών**

Το κάθε μπουκάλι συμπληρώνεται με αρκετό νερό αραίωσης ώστε η τοποθέτηση του πώματος να μην αφήνει καθόλου φυσαλίδες στο μπουκάλι. Αναδεύεται το δείγμα στρέφοντας το μπουκάλι με το χέρι αρκετές φορές.

- **Επώαση του δείγματος**

Τα σφραγισμένα μπουκάλια με τις επιθυμητές αραιώσεις, οι έλεγχοι του εμβολιασμού και τα τυφλά νερά αραίωσης επωάζονται στους  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Αποκλείεται το φως για να αποφευχθεί η ανάπτυξη αλγών μέσα στα μπουκάλια κατά τη διάρκεια της επώασης.

- **Προσδιορισμός τελικού DO**

Έπειτα από 5 ημέρες  $\pm 6$ h επώαση, γίνεται ο προσδιορισμός DO σε όλα τα δείγματα, τα τυφλά νερού αραίωσης και τους ελέγχους.

## Μετρήσεις ποιοτικού ελέγχου

- **Ελάχιστο υπολειπόμενο DO και ελάχιστη μείωση DO**

Έγκυρα αποτελέσματα θεωρείται ότι παρέχουν μόνο εκείνα τα μπουκάλια, συμπεριλαμβανομένων και των ελέγχων του εμβολιασμού, που δίνουν ελάχιστη μείωση DO 2.0mg/L και υπολειπόμενο DO τουλάχιστον 1.0mg/L έπειτα από 5 ημέρες επώασης. Αυτό ισχύει γιατί μία κατανάλωση τουλάχιστον 2.0mg/L οξυγόνου απαιτείται για να έχει έννοια η μέτρηση της κατανάλωσης οξυγόνου και επειδή τουλάχιστον 1.0mg/L θα πρέπει να παραμένει καθ'όλη τη διάρκεια της δοκιμής για να διασφαλίζεται ότι δεν έχουμε ανεπάρκεια DO, η οποία θα μπορούσε να επηρεάσει το ρυθμό οξειδωσης των συστατικών του αποβλήτου.

- **Έλεγχος νερού αραίωσης**

Σε κάθε παρτίδα δειγμάτων επωάζεται ένα ή περισσότερα μπουκάλια νερού αραίωσης που περιέχει θρεπτικά, μεταλλικά στοιχεία και ρυθμιστικό διάλυμα χωρίς όμως εναιώρημα μικροοργανισμών. Αυτό το τυφλό νερού αραίωσης χρησιμεύει ως έλεγχος της ποιότητας του μη εμβολιασμένου νερού αραίωσης και της καθαριότητας των μπουκαλιών. Προσδιορίζεται το αρχικό και τελικό DO. Ο ρυθμός κατανάλωσης του DO έπειτα από 5 ημέρες επώασης θα πρέπει να μην είναι μεγαλύτερος από 0.2 mg/L και κατά προτίμηση 0.1mg/L, πριν την εφαρμογή των διορθώσεων για τον εμβολιασμό. Εάν το τυφλό του νερού αραίωσης ξεπερνά τα 0.2 mg/L, απορρίπτονται όλα τα δεδομένα των δοκιμών που έγιναν με το συγκεκριμένο νερό ή αναφέρονται με σαφήνεια τα συγκεκριμένα δείγματα στις αναφορές των αποτελεσμάτων.

## Παρουσίαση και αναφορά αποτελεσμάτων

- Το BOD εκφράζεται σε mg διαλυμένου οξυγόνου ανά L δείγματος.
- Όταν χρησιμοποιείται αναστολέας νιτροποίησης το BOD<sub>5</sub> αναφέρεται ως CBOD<sub>5</sub>.



Εικόνα 31 Μπουκάλια σε ψυγείο θερμοκρασίας 20±1°C

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-Αποτελέσματα-Συζήτηση

### 4.1 Αποτίμηση σύνθεσης ιοντικών υγρών

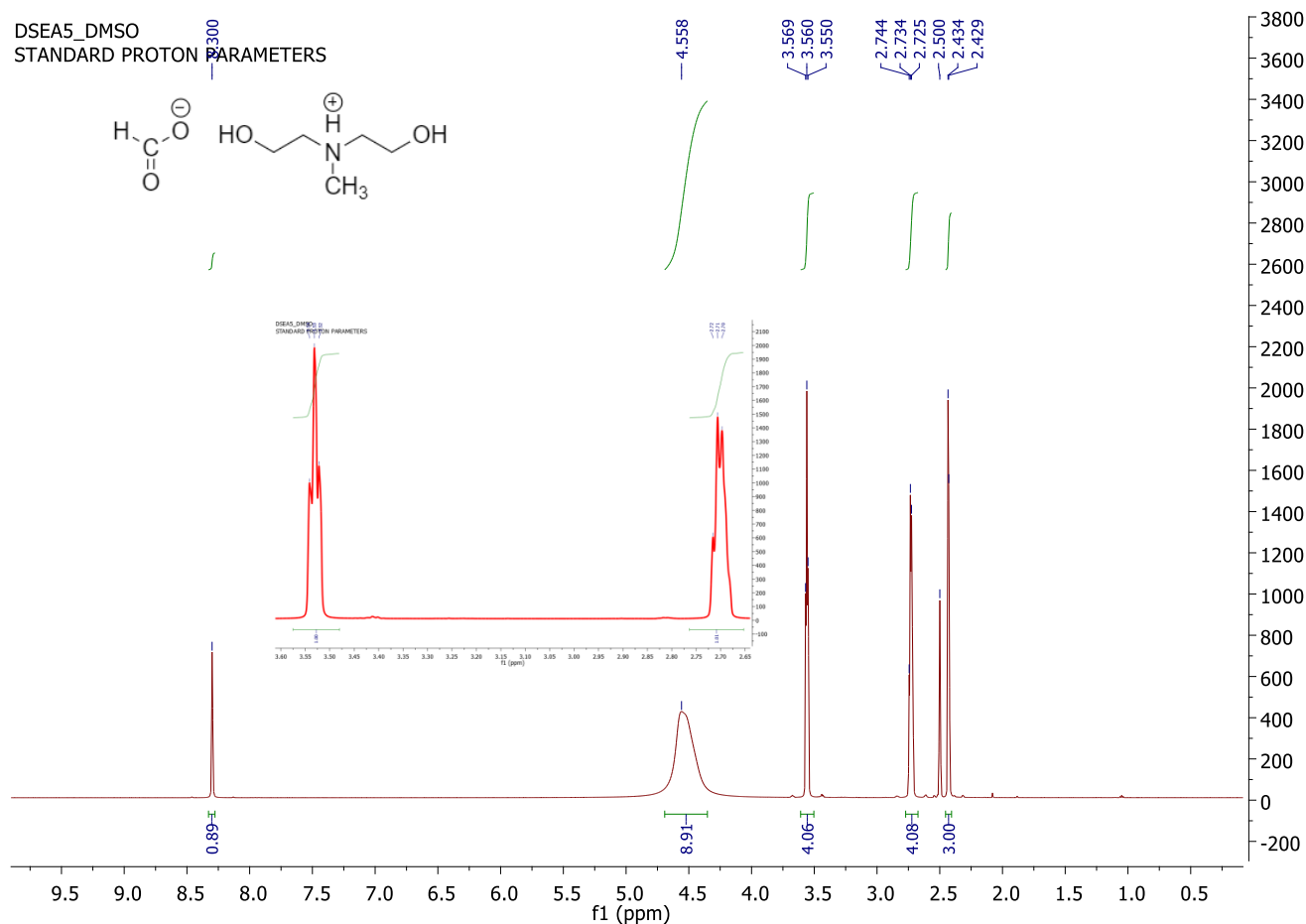
Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση 11 ΠΙΥ, εννέα από τα οποία ήταν υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Προσδιορίστηκαν τα σημεία τήξης των στερεών ΙΥ, τα οποία είχαν είτε χαμηλά σημεία τήξης είτε κοντά στους 100°C. Εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι σύνθεσης των ιοντικών υγρών, οι οποίες είχαν εξίσου επιτυχή αποτελέσματα στην καθαρότητα και ξηρότητα των προϊόντων. Η ταυτοποίηση δομής των ιοντικών υγρών επιτεύχθηκε με τη φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και FT-IR. Η μέτρηση υγρασίας απέδειξε ότι σχεδόν όλα τα ΙΥ ήταν ξηρά, ενώ η μέτρηση ιξώδους έδειξε ότι τα περισσότερα ΙΥ δεν είναι τόσο ιξώδη. Αυτό τους προσδίδει το πλεονέκτημα να έχουν εφαρμογή σε ποικίλες διεργασίες, όπου το χαμηλό ιξώδες είναι υψίστης σημασίας. Επίσης, προσδιορίστηκε η βιοαποικοδομησιμότητα και μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά τους, από τα οποία προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα.

### 4.2 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας $^1\text{H}$ NMR

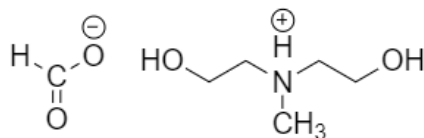
Τα φάσματα των προϊόντων από τη μέθοδο  $^1\text{H}$  NMR επαληθεύουν την επιτυχή αντίδραση σύνθεσης του ιοντικού υγρού. Σε όλα τα φάσματα παρατηρούνται οι κορυφές όλων των χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν το ιοντικό υγρό. Η επιτυχία της αντίδρασης επιβεβαιώνεται από την έλλειψη κορυφής σε χαμηλά πεδία ( $> 9$  ppm) για το  $\text{H}^+$  που αποχωρεί από το οξύ, γεγονός το οποίο οφείλεται στην πλήρη εξουδετέρωση του οξέος από τη βάση και επομένως την επιτυχή αντίδραση.

Δεν παρατηρούνται προσμείξεις από τα αρχικά αντιδραστήρια, παρά μόνο σε κάποια φάσματα, στα οποία εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν κυρίως στην αιθανόλη ή ακετόνη, λόγω της χρήσης τους ως καθαριστικό μέσο των γυάλινων σωληναρίων ή χρήσης τους ως διαλύτες (αιθανόλη). Συνολικά πάντως, η αποτίμηση των φασμάτων επιδεικνύει την επιτυχή ολοκλήρωση της αντίδρασης, πράγμα πολύ ενθαρρυντικό για την εφαρμοζόμενη μέθοδο και για τα επιλεγμένα αντιδρώντα.

Ως ενδεικτικά παραδείγματα παρατίθενται τα φάσματα του φορμικού N-μεθυλο-διαιθανολαμμώνιου (IY-4) και του κυκλοεξανικού ανιλίνιου ( IY-11).

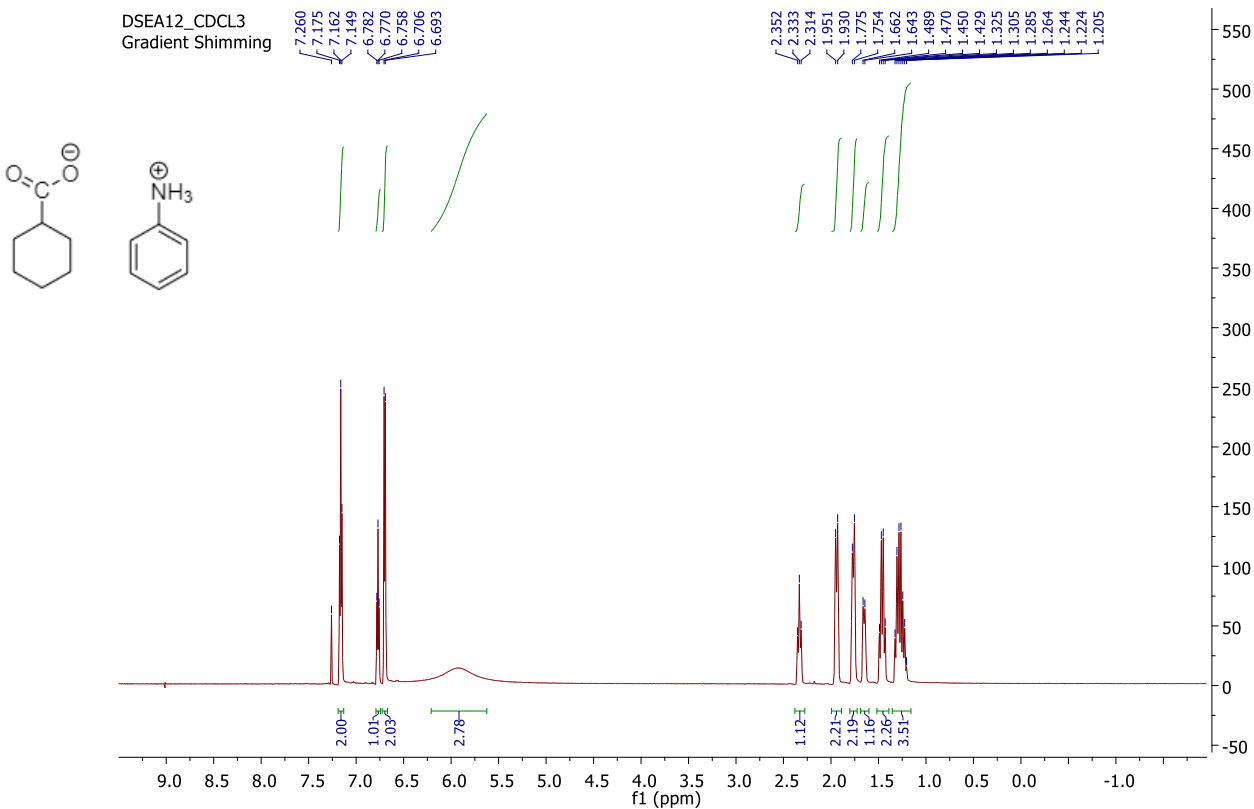


Εικόνα 32 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του IY-4

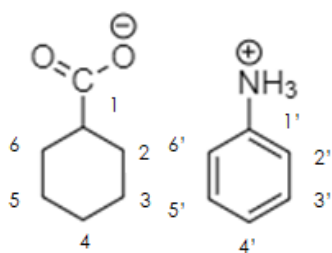


Στο φάσμα του IY-4 εμφανίζεται αρχικά στα χαμηλότερα επίπεδα, μία απλή κορυφή, στα 8.30 ppm, η οποία αντιστοιχεί στο πρωτόνιο του μυρμηγκικού οξέος το οποίο θεωρείται το πιο απογυμνωμένο από αρνητικό φορτίο λόγω της ισχυρής έλξης που δέχεται από το καρβοξυλικό ανιόν. Στη συνέχεια, στα 4.56ppm απεικονίζεται μία ευρεία απλή κορυφή η οποία ολοκληρώνεται για εννιά πρωτόνια και αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια που είναι απευθείας συνδεδεμένα με το άτομο του αζώτου ή του οξυγόνου. Επίσης, εμφανίζεται μία τριπλή κορυφή στα 3.56ppm με σταθερά σύζευξης  $J=5.4\text{Hz}$ , η οποία ολοκληρώνεται για 4 πρωτόνια. Η τριπλή

αυτή κορυφή αναφέρεται στα 4 πρωτόνια τα οποία είναι συνδεδεμένα στον άνθρακα διπλά από τα δύο υδροξύλια. ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Σε εύρος 4.74-4.72 ppm παρουσιάζεται μία πολλαπλή κορυφή, η οποία ολοκληρώνεται για επίσης 4 πρωτόνια και αφορά τα εξής σημειωμένα πρωτόνια  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Τέλος, στα 2.43ppm εμφανίζεται μία ευρεία κορυφή που ολοκληρώνεται για τρία πρωτόνια και αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου.

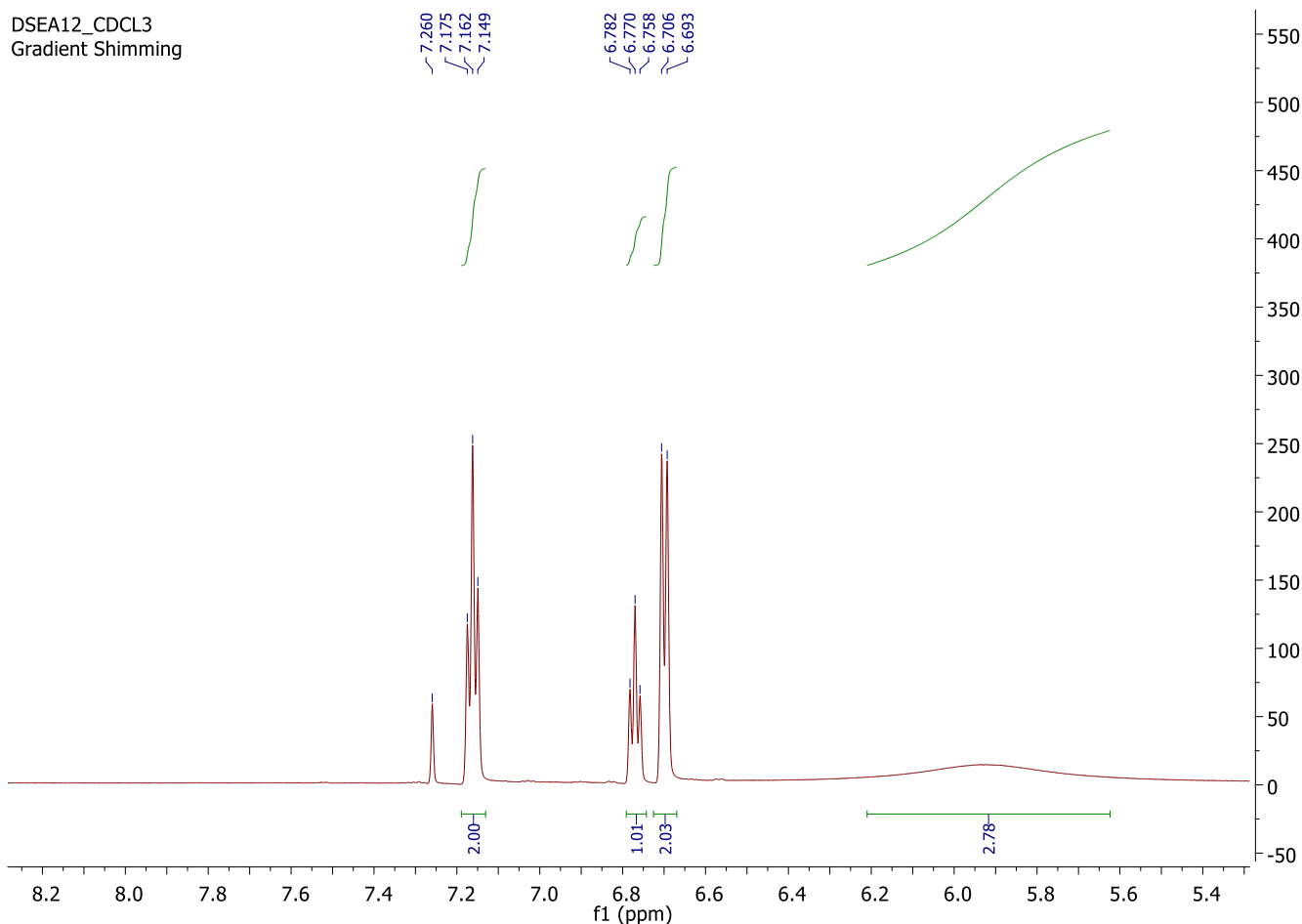


Εικόνα 33 Φάσμα ΗΜΡ του ΙΥ-11



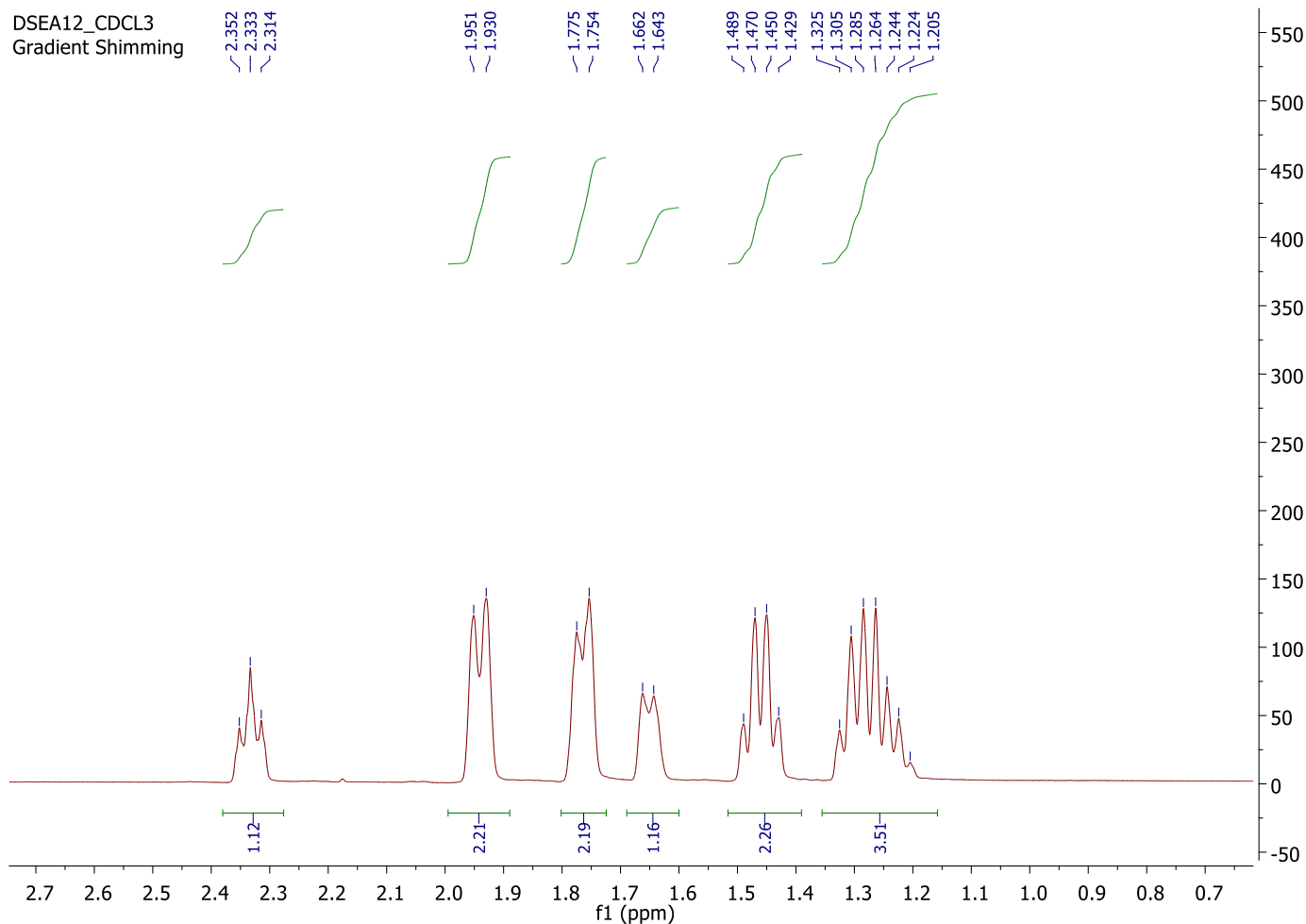


Στο φάσμα του ΙΥ-11 εμφανίζεται αρχικά μία κορυφή στα 7.16ppm, η οποία ολοκληρώνεται για δύο πρωτόνια και αντιστοιχεί στα πρωτόνια που βρίσκονται στις θέσεις 1' και 6' της αμίνης. Πρόκειται για μία ψευδοτριπλή κορυφή όπως φαίνεται πιο καθαρά στην Εικόνα 34 με σταθερά σύζευξης  $J=7.8\text{Hz}$ . Στη συνέχεια, διακρίνεται μία επίσης ψευδοτριπλή κορυφή στα 6.77 ppm, η οποία ολοκληρώνεται για ένα πρωτόνιο και αφορά το πρωτόνιο στη θέση 4' της αμίνης. Στα 6.70ppm αντιστοιχούν τα δύο πρωτόνια στις θέσεις 3' και 5' της αμίνης. Είναι μία διπλή κορυφή η οποία ολοκληρώνεται για δύο πρωτόνια.



**Εικόνα 34** Φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του κατιονικού μέρους του ΙΥ-11

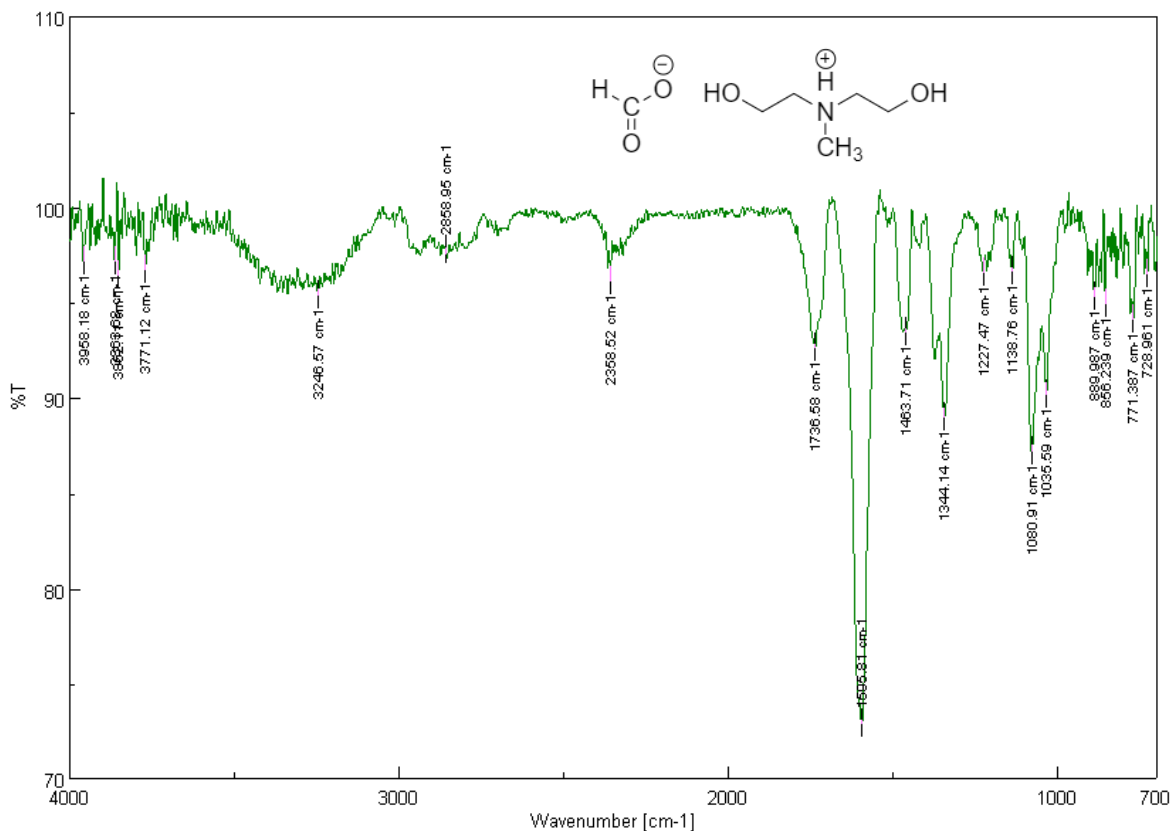
Επιπρόσθετα, όσον αφορά το κυκλοεξανικό οξύ εμφανίζει μία κορυφή στα 2.33ppm, η οποία είναι τριπλή και ολοκληρώνεται για ένα πρωτόνιο. Αντιστοιχεί στο πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση 1'. Επίσης, σε εύρος 1.95-1.21ppm εντοπίζονται τα υπόλοιπα δέκα πρωτόνια που βρίσκονται στις θέσεις 2'-5'. Η ολοκλήρωση και η μορφή της κάθε κορυφής απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 35.



Εικόνα 35 Φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του ανιονικού μέρους του IY-11

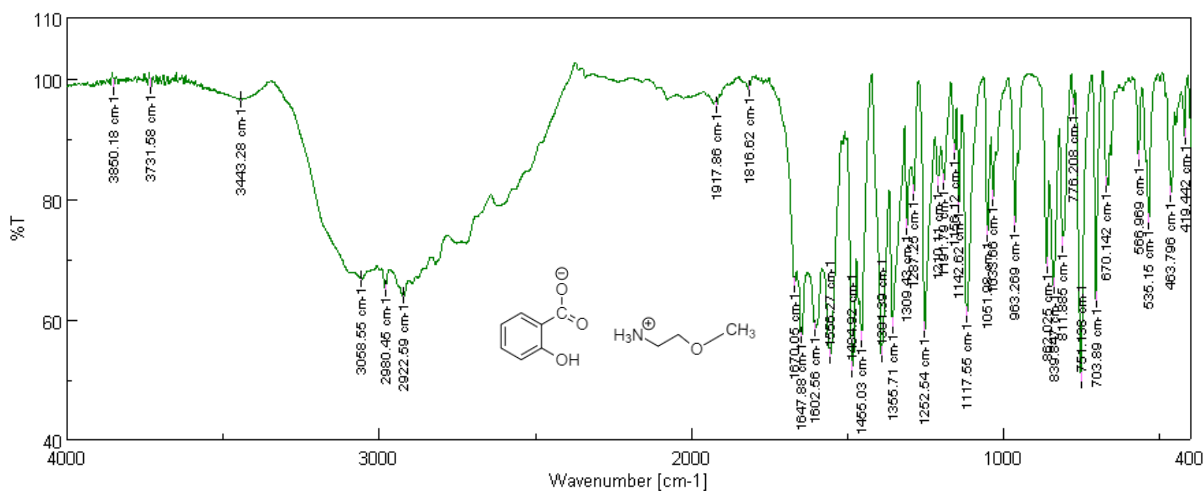
### 4.3 Δομικός χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας FT-IR

Η φασματοσκοπία FT-IR χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη δομής των IY, κυρίως για να επιβεβαιωθεί ο σχηματισμός του αμμωνιακού άλατος. Ως ενδεικτικά παραδείγματα παρουσιάζονται τα φάσματα του φορμικού N-μεθυλο-διαιθανολαμμώνιου (IY-4) και του βενζοϊκού 2-μεθοξυ-αιθυλαμμώνιου (IY-8).



Εικόνα 36 Φάσμα FT-IT (ATR) του IY-4

Στο φάσμα του IY-4, στα 3249 cm<sup>-1</sup> εμφανίζεται η δόνηση τάσης του OH, ενώ η δόνηση τάσης του N-H δίνει κορυφή στα 2359cm<sup>-1</sup>, όπως αναμένεται στις τριτοταγείς αμίνες. Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας C=O δίνει κορυφή στα 1606cm<sup>-1</sup> ενώ η συμμετρική δόνηση του δεσμού C=O εμφανίζεται στα 1344cm<sup>-1</sup>. Τέλος, η κορυφή στα 1227cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-N, μια χαρακτηριστική απορρόφηση για τα τριτοταγή αμμωνιακά άλατα.

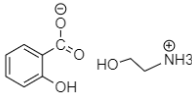
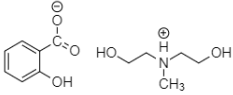
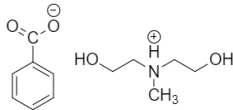
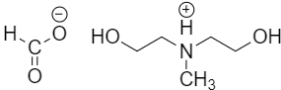
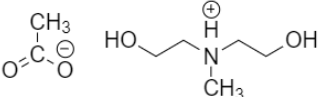
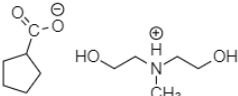
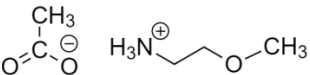
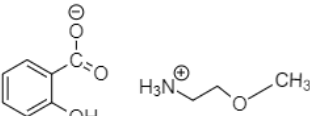


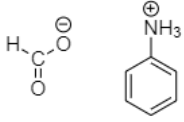
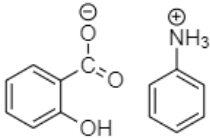
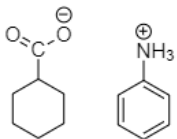
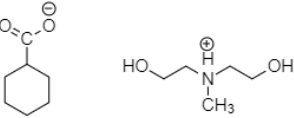
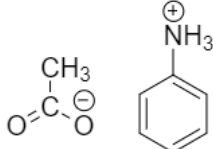
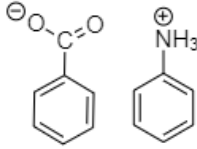
Εικόνα 37 Φάσμα FT-IT (KBr tablet) του IY-8

Στο φάσμα του ΙΥ-8, στα  $3443\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται η δόνηση τάσης του OH, ενώ η δόνηση τάσης του N-H δίνει κορυφή στα  $2923\text{ cm}^{-1}$ , όπως αναμένεται στις πρωτοταγείς αμίνες. Η ασύμμετρη δόνηση τάσης της ομάδας C=O δίνει κορυφή στα  $1648\text{ cm}^{-1}$  ενώ η συμμετρική δόνηση του δεσμού C=O εμφανίζεται στα  $1356\text{ cm}^{-1}$ . Στα  $1559\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται η δόνηση τάσης του δεσμού C=C. Τέλος, η κορυφή στα  $1253\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-N, μια χαρακτηριστική απορρόφηση για τα πρωτοταγή αμμωνιακά άλατα.

Στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται οι δονήσεις τάσεων κάθε χαρακτηριστικής ομάδας για όλα τα ιοντικά υγρά.

Πίνακας 5 Συνοπτικά αποτελέσματα δονήσεων τάσεως ΙΥ από FT-IR

ΙΥ	$\nu$ (OH) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (NH <sup>+</sup> ) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}$ (COO <sup>-</sup> ) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (C=C) $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sym}}$ (COO <sup>-</sup> ) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (C-N) $\text{cm}^{-1}$
	3260	-	2859	1641	1557	1383	1334
	3305	2697	-	1626	1573	1341	1253
	3301	2367	1600	1558	-	1380	1070
	3249	2359	-	1606	-	1344	1223
	3172	2926	-	1680	-	1407	1229
	3346	2954	-	1568	-	1404	1077
	-	-	2921	1572	-	1399	1216
	3443	-	2923	1648	1559	1356	1253

	-	-	3310	1601	1546	1402	1315
	2886	-	2615	1600	1524	1386	1308
	-	-	2854	1604	1499	1417	1252
	2926	2853	-	1573	-	1407	1213
	-	-	3032	1604	1499	1364	1264
	-	-	2925	1602	1550	1387	1312

Συνοπτικά, οι κορυφές που δίνουν τα ΙΥ αντιστοιχούν στα άλατα των αμινών και των οξέων και όχι στις ελεύθερες μορφές αυτών.

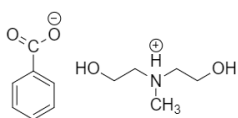
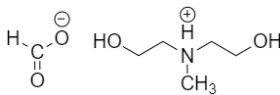
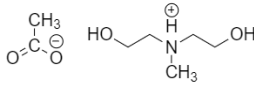
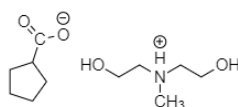
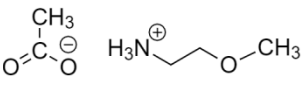
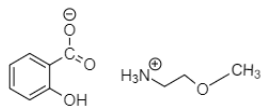
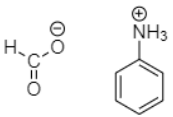
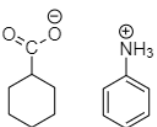
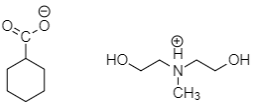
Αναφέρεται ότι για τις πρωτοταγείς αμίνες η δόνηση τάσης του δεσμού C-N αναμένεται κοντά στα  $1324\text{ cm}^{-1}$ , ενώ η κορυφή για το δεσμό N-H αναμένεται κοντά στα  $2867\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης, στην περίπτωση τριτοταγών αμινών, οι δονήσεις τάσης για το δεσμό N-H και C-N, αναμένονται πλησίον των  $2379\text{ cm}^{-1}$  και  $1251\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα.

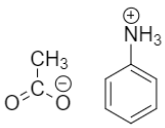
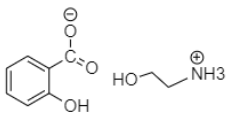
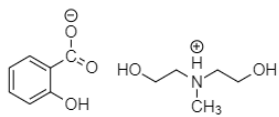
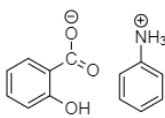
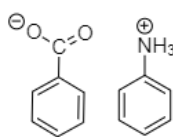
## 4.4 Προσδιορισμός Υγρασίας

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα υγρασίας για τα Ιοντικά Υγρά τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο Karl Fischer.

Πίνακας 6 Προσδιορισμός υγρασίας στα ΙΥ

### ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΙΥ	Μάζα δείγματος (g)	Όγκος τιτλοδότη (mL)	% μάζας σε υγρασία	Μέση υγρασία (%)	Τυπική απόκλιση (SD)
	1.0466	0.372	0.179	<b>0.181</b>	0.0022
	1.5240	0.545	0.180		
	0.9453	0.345	0.184		
	0.8338	0.588	0.354	<b>0.353</b>	0.0025
	0.7822	0.545	0.350		
	0.6256	0.443	0.356		
	0.6246	0.263	0.211	<b>0.208</b>	0.0029
	0.8588	0.357	0.209		
	0.9077	0.367	0.204		
	0.7934	0.688	0.436	<b>0.441</b>	0.0041
	0.5466	0.480	0.442		
	0.5438	0.482	0.446		
	0.6106	1.062	0.875	<b>0.876</b>	0.0119
	0.6773	1.200	0.891		
	0.6640	1.137	0.862		
	0.4163	0.122	0.149	<b>0.149</b>	0.0029
	0.4518	0.138	0.153		
	0.5156	0.150	0.146		
	0.3568	2.195	3.094	<b>3.088</b>	0.0165
	0.3331	2.030	3.065		
	0.3735	2.305	3.104		
	0.4571	0.268	0.294	<b>0.300</b>	0.0112
	0.5703	0.330	0.291		
	0.6774	0.425	0.316		
	0.5684	0.510	0.451	<b>0.459</b>	0.0070
	0.4894	0.455	0.468		
	0.5423	0.495	0.459		

13		0.4240	0.565	0.670	<b>0.677</b>	0.0126
		0.5864	0.810	0.695		
		0.4148	0.550	0.667		
<b>ΣΤΕΡΕΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ</b>						
1		0.7611	0.460	0.304	<b>0.289</b>	0.0105
		0.5985	0.338	0.284		
		0.5693	0.318	0.280		
2		0.4793	0.190	0.199	<b>0.201</b>	0.0064
		0.5747	0.240	0.210		
		0.4647	0.180	0.195		
10		0.8113	0.212	0.132	<b>0.130</b>	0.0022
		0.7241	0.182	0.127		
		0.8515	0.223	0.131		
14		0.8640	0.370	0.215	<b>0.253</b>	0.0337
		0.7271	0.430	0.297		
		0.4781	0.235	0.247		

Τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται ως υγροσκοπικές ενώσεις. Ωστόσο, βάσει των αποτελεσμάτων, φαίνεται ότι τα ποσοστά υγρασίας στα δείγματα είναι πολύ χαμηλά, εκτός στην περίπτωση του ΙΥ-9. Αυτό οφείλεται στη χρήση ξηρών αντιδραστηρίων, στη στεγανότητα των συνθηκών καθώς επίσης στις αντλήσεις υπό κενό. Εν προκειμένω, δε μπορεί να αποδοθεί σε κάποιο συγκεκριμένο παράγοντα το αυξημένο ποσοστό υγρασίας στο ΙΥ-9.

Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία φαίνεται να επηρεάζεται από το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας του ανιόντος. Ως ενδεικτικό παράδειγμα αναφέρονται τα ΙΥ-11/ΙΥ-13 και ΙΥ-4/ΙΥ-5. Συμπεραίνεται ότι πιθανώς όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας τόσο πιο ασθενείς είναι οι δυνάμεις που αναπτύσσονται με το νερό (δεσμοί-Η) με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα σε υγρασία να είναι χαμηλότερη. Ωστόσο, αυτό δεν παρατηρείται στα ΙΥ-6/ΙΥ-12. Επομένως, εφόσον σίγουρα το ποσοστό υγρασίας επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας ανιόντος δεν είναι ο μοναδικός καθοριστικός παράγοντας και δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα αποκλειστικά και μόνο από αυτό.

Επιπρόσθετα, είναι πιθανό το ιξώδες του δείγματος να συμβάλλει στην ανάπτυξη δεσμών-Η με το νερό. Όπως φαίνεται όσο υψηλότερο είναι το ιξώδες τόσο πιο χαμηλή είναι η περιεκτικότητα σε νερό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το ΙΥ-3 το οποίο έχει το μεγαλύτερο ιξώδες (Πίνακας 8) από τα μετρούμενα ΙΥ και παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό υγρασίας από όλα τα υγρά ιοντικά υγρά.



Εικόνα 38 Στερεά ιοντικά υγρά πριν την προσθήκη διαλύτη μεθανόλης

## 4.5 Μέτρηση ιξώδους

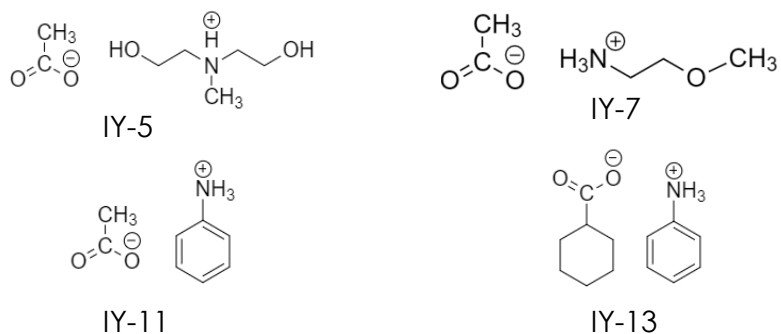
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους στο εύρος θερμοκρασίας 25-90°C.

Πίνακας 7 Ιξώδες ιοντικών υγρών σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C

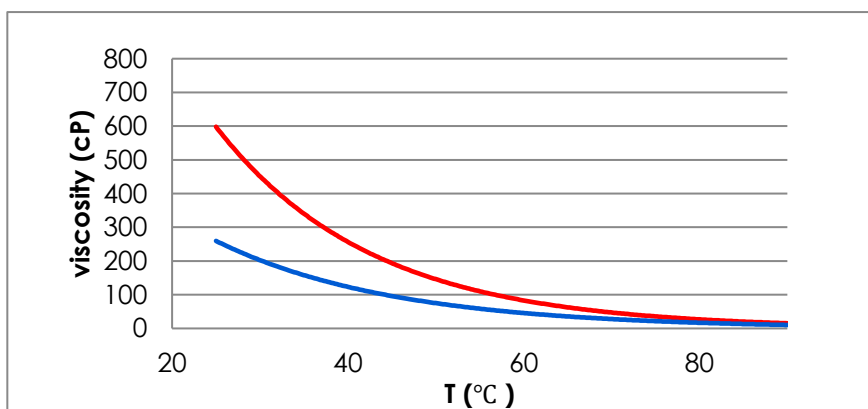
ΙΥ	3	4	5	6	7	9	11	12	13
<b>T(°C)</b>	<b>η(cP)</b>								
<b>25</b>	3475.0	536.8	731.3	664.0	306.0	11.0	17.8	1438.0	13.5
<b>30</b>	2081.0	381.5	487.3	455.7	215.1	9.0	13.7	934.3	10.3
<b>40</b>	861.0	207.0	235.0	231.4	114.2	6.3	8.6	429.8	6.4
<b>50</b>	401.7	120.4	123.0	127.7	65.6	4.8	5.9	217.2	4.3
<b>60</b>	202.4	74.0	70.5	75.5	40.1	3.7	4.3	118.7	3.1
<b>70</b>	112.3	48.1	43.1	47.5	25.8	3.1	3.3	69.6	2.4
<b>80</b>	68.2	32.1	27.9	31.1	17.4	2.7	2.7	43.6	1.9
<b>90</b>	43.5	22.1	18.7	21.2	12.1	-	-	28.4	-



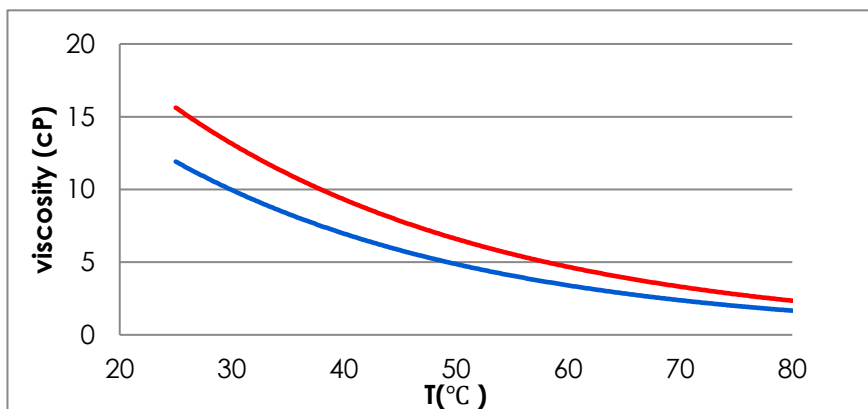
Το σχήμα και το μέγεθος των ανιόντων και κατιόντων που απαρτίζουν το ιοντικό υγρό επηρεάζουν το ιξώδες του. Ωστόσο από βιβλιογραφικές πηγές αποδεικνύεται ότι το ιξώδες επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό από το κατιόν παρά από το ανιόν. (12) Αυτό για παράδειγμα φαίνεται από τα αποτελέσματα μεταξύ των ΙΥ-5 και ΙΥ-7, όπου το ανιόν παραμένει το ίδιο ενώ μεταβάλλεται το κατιόν. Αντιθέτως αυτό δεν παρατηρείται στην περίπτωση των ΙΥ-11 και ΙΥ-13, όπου το κατιόν είναι το ίδιο και το ανιόν διαφορετικό. Οι μεταβολές στη μέτρηση του ιξώδους στα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά είναι εμφανείς.



Σχήμα 3 Δομές ΙΥ-5,ΙΥ-7,ΙΥ-11,ΙΥ-13

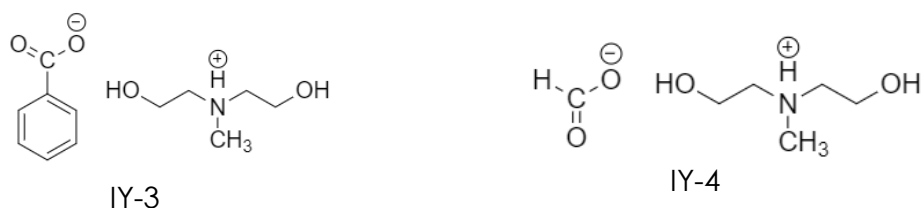


Διάγραμμα 1 Ιξώδες ΙΥ-5(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-7(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C

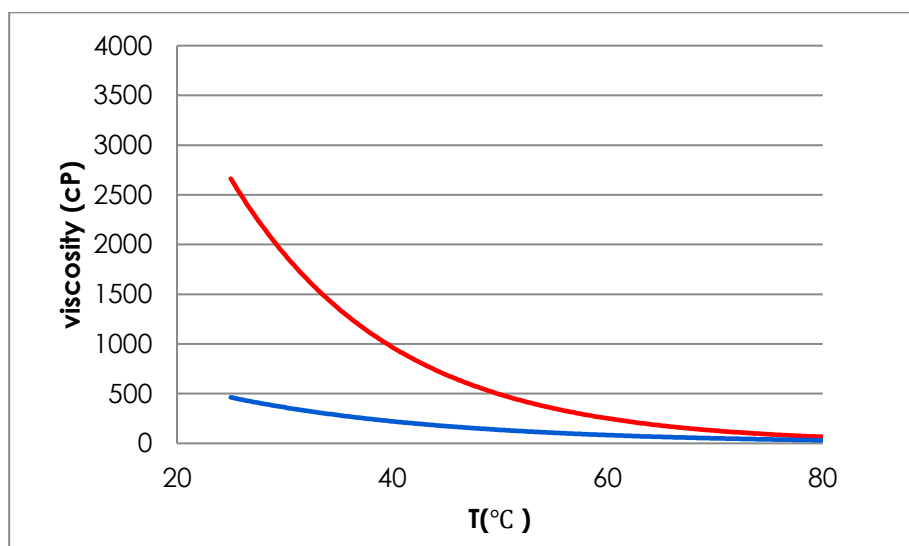


Διάγραμμα 2 Ιξώδες ΙΥ-11(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-13(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C

Επιπρόσθετα, το ιξώδες επηρεάζεται και από άλλες παραμέτρους όπως για παράδειγμα τους δεσμούς υδρογόνου, τις δυνάμεις Van der Waals καθώς επίσης τις δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων του ιοντικού υγρού. (7) Παρατηρείται ότι το ΙΥ-3 το οποίο αποτελείται από βενζοϊκό οξύ και Ν-μεθυλο-δισετανολαμίνη παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο ιξώδες από το αντίστοιχο του ΙΥ-4 που απαρτίζεται από την ίδια αμίνη αλλά διαφορετικό οξύ, συγκεκριμένα το φορμικό. Αυτό εξηγείται λόγω της στερεοχημείας του βενζοϊκού οξέος το οποίο φαίνεται να αναπτύσσει ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις με την συγκεκριμένη αμίνη σε σύγκριση με το φορμικό οξύ.

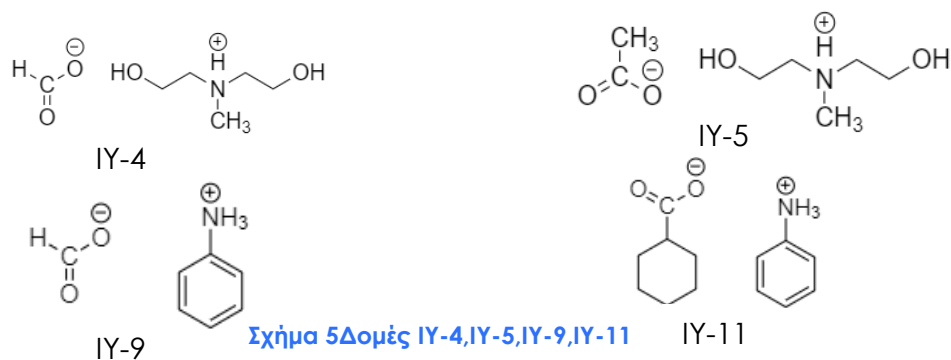


Σχήμα 4 Δομές ΙΥ-3 και ΙΥ-4

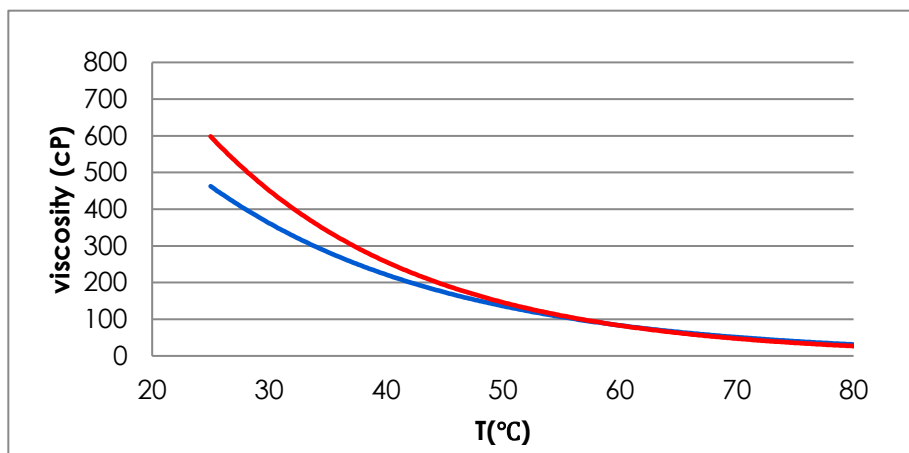


Διάγραμμα 3 Ιξώδες ΙΥ-3 (κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-4 (μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C

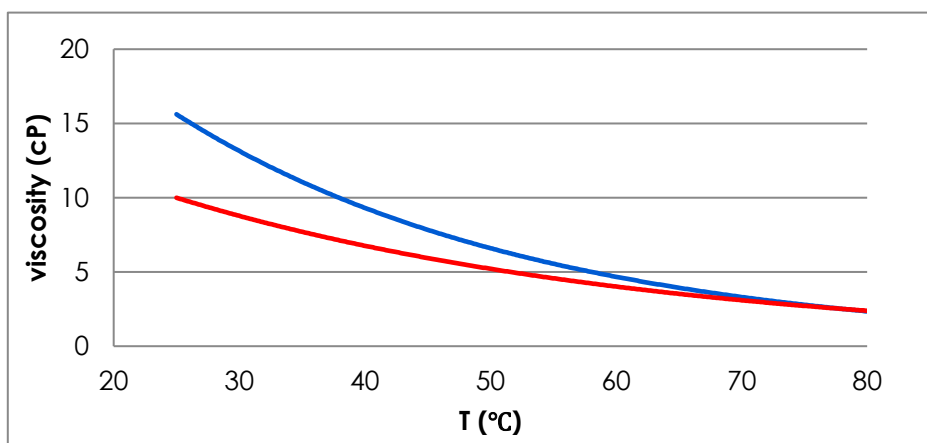
Το μεγάλο μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας καθώς επίσης η ασυμμετρία του ιοντικού υγρού οδηγούν συνήθως σε υψηλότερα ιξώδη λόγω μεγαλύτερης αντίστασης στη διάτμηση. (7) Ορισμένα παραδείγματα αποτελούν τα ΙΥ-4/ ΙΥ-5 και ΙΥ-9/ΙΥ-11. Και στις δύο περιπτώσεις το κατιόν που χρησιμοποιείται είναι το ίδιο και η διαφορά ιξώδους οφείλεται στην αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας του ανιόντος.



Σχήμα 5 Δομές ΙΥ-4, ΙΥ-5, ΙΥ-9, ΙΥ-11



Διάγραμμα 4 Ιξώδες ΙΥ-4 (μπλε καμπύλη) και ΙΥ-5 (κόκκινη καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασιών 25-90°C



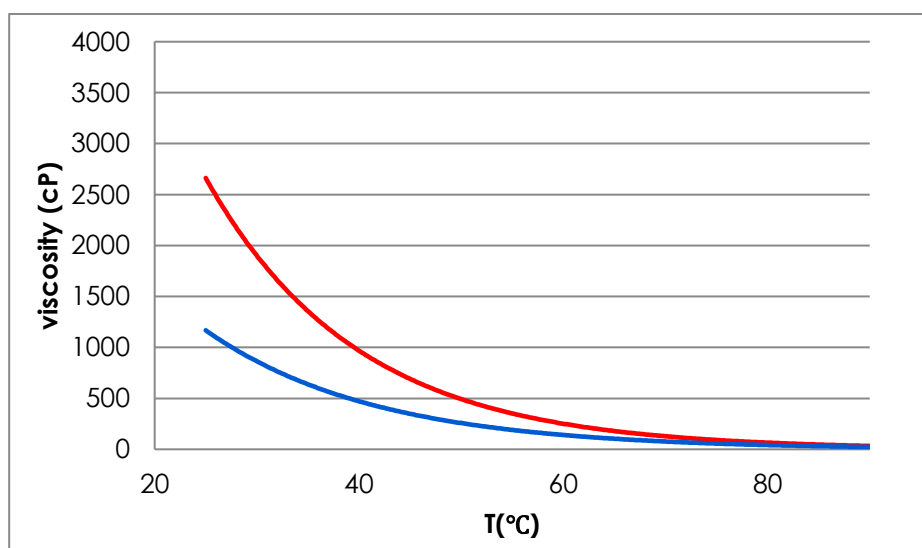
Διάγραμμα 5 Ιξώδες ΙΥ-9 (κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-11 (μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C

Από τα γραφήματα παρατηρείται ότι οι μεταβολές στο ιξώδες είναι εμφανέστερες στα ΙΥ-9/ΙΥ-11 καθώς η αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα ΙΥ-4/ΙΥ-5.

Επίσης, ενδιαφέρον είναι το αποτέλεσμα που προκύπτει από τη σύγκριση των ΙΥ-3 και ΙΥ-12. Τα συγκεκριμένα ιοντικά υγρά περιέχουν το ίδιο κατιόν και διαφέρουν στο ανιόν, βενζοϊκό και κυκλοεξανικό αντίστοιχα. Συμπεραίνεται ότι το ΙΥ-3 έχει σχεδόν τριπλάσιο ιξώδες από το ΙΥ-12. Αυτό οφείλεται στον αρωματικό δακτύλιο ο οποίος αναπτύσσει πιθανώς πολύ ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις από ότι ο κορεσμένος κυκλικός δακτύλιος. Αυτή η μεγάλη διαφορά δε μπορεί να οφείλεται σε κάποιο άλλο παράγοντα καθώς το κατιόν που χρησιμοποιείται είναι το ίδιο όπως είναι επίσης το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας.



Σχήμα 6 Δομές ΙΥ-3 και ΙΥ-12

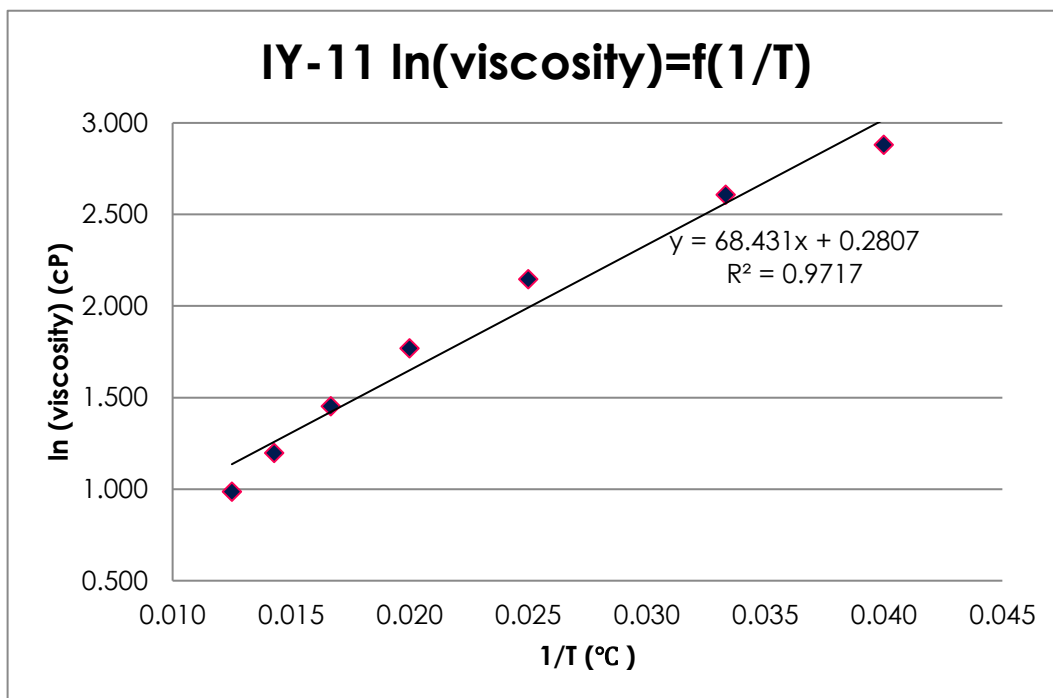


Διάγραμμα 6 Ιξώδες ΙΥ-3(κόκκινη καμπύλη) και ΙΥ-12(μπλε καμπύλη) σε εύρος θερμοκρασίας 25-90°C

Γενικότερα παρατηρείται ότι η μορφή της γραφικής παράστασης ιξώδους ως προς τη θερμοκρασία είναι εκθετική όπως και προβλέπεται από τη μορφή της εξίσωσης Arrhenius. Το ιξώδες των ιοντικών υγρών μειώνεται γρήγορα στις μικρές θερμοκρασίες ενώ μειώνεται ασυμπτωτικά καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται περισσότερο.

Επιπλέον, διαπιστώνεται από τη μορφή της γραφικής παράστασης  $\ln(\text{ιξώδους})=f(1/T)$  ότι πρόκειται για ευθεία γραμμή όπως προβλέπεται εξίσου από τη μορφή της εξίσωση Arrhenius. Επομένως, τα ΙΥ φαίνεται να ακολουθούν νευτώνεια συμπεριφορά.

Παρατίθεται ως ενδεικτικό παράδειγμα το ΙΥ-11.



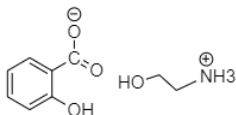
Διάγραμμα 7  $\ln(\text{ιξώδους})$  συναρτήσε  $1/T$  για το ΙΥ-11

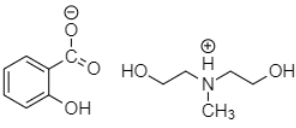
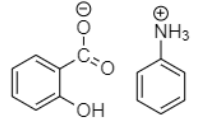
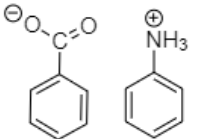
Αναφέρεται ενδεικτικά ότι οι τιμές που παρατηρήθηκαν ως  $R^2$  κυμαίνονταν από 0.938-0.972, οι οποίες θεωρούνται αποδεκτές για πειραματικά δεδομένα (Παράρτημα). Έτσι, συμπεραίνεται ότι πιθανώς τα ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος παρουσιάζουν νευτώνεια συμπεριφορά.

## 4.6 Προσδιορισμός σημείου τήξης

Πίνακας 8 Σημεία τήξης ΙΥ

IY	T τήξης (°C)
1	82.6-86



2		67-70
10		75.5-79
14		36-42

Το αυξημένο μέγεθος του κατιόντος οδηγεί σε χαμηλότερα σημεία τήξης καθώς αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των ιόντων και μειώνεται η μεταξύ τους έλξη. (22) Επαληθεύεται από τα δύο πρώτα ΙΥ (1,2) όπου παρατηρείται ότι με αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας κατιόντος μειώνεται το σημείο τήξης.

Επιπρόσθετα, η μεγάλη διαφορά στο σημείο τήξης του ΙΥ-14 σε σύγκριση με το ΙΥ-10 οφείλεται στο επιπλέον υδροξύλιο το οποίο πιθανότατα οδηγεί σε ισχυρές δυνάμεις υδρογόνου με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την τήξη του. (22)

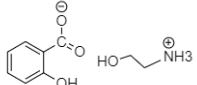
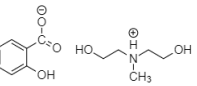
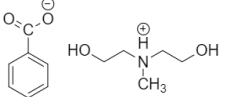
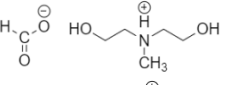
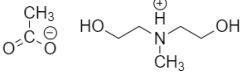
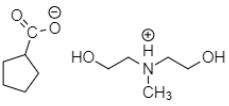
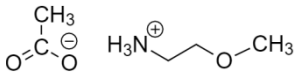
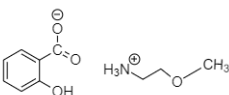
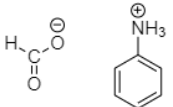
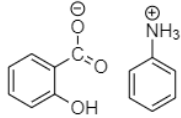
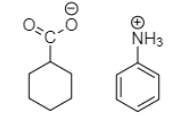
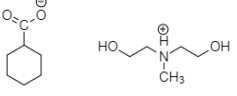


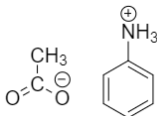
Εικόνα 39 Λειοτριβημένα στερεά ιοντικά υγρά για μέτρηση σημείου τήξης

## 4.7 Προσδιορισμός θερμικής συμπεριφοράς IY

Τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει σχετικά με τη μελέτη θερμικής συμπεριφοράς των IY μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9 Αποτελέσματα θερμικής συμπεριφοράς IY

IY	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_{c-c} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta c_p(\text{J/g } ^{\circ}\text{C})$	
1		-34.0	57.4	35.1	0.56
2		-56.1	65.7	11.4	0.55
3		-65.2	-	-	0.57
4		-81.9	-	-	0.71
5		-85.8	-	-	0.60
6		-86.9	-	-	0.64
7		-82.4	-	-	0.60
8		-44.8	-	-	0.50
9		-82.2	-20.9	-18.5	0.61
10		-23.1	79.3	26.8	0.67
11		-73.4	-9.5	-29.5	0.99
12		-95.8	-	-	0.78

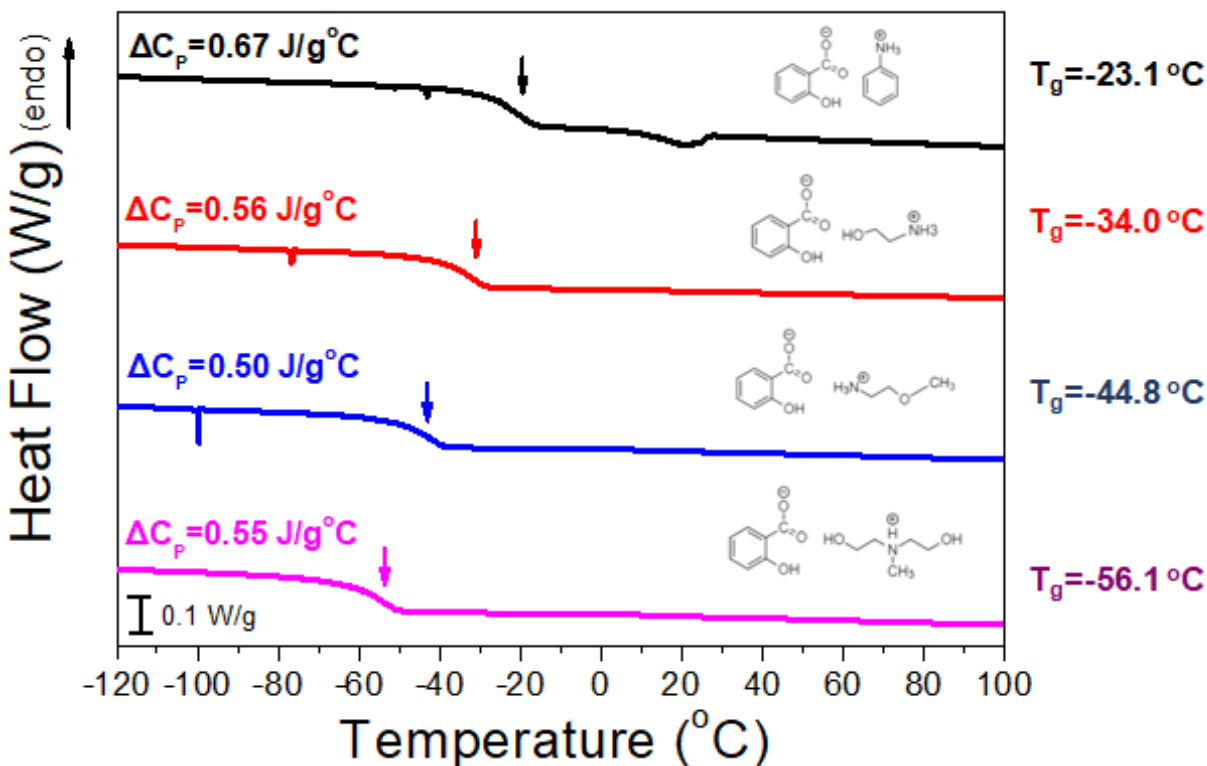
<b>13</b>		-77.9	-	-	0.95
<b>14</b>		-94.9	63.8	-0.5	0.07

Παρατηρείται αρχικά στα στερεά ΙΥ(1,2,10,14) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ότι εμφανίζεται σημείο τήξης και κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, όπως αναμένεται. Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές σημείων τήξεως με αυτές που έχουν προκύψει οπτικά με το όργανο Gallenkamp Melting Apparatus, υπάρχουν κάποιες διαφορές, ωστόσο όχι σε όλα από αυτά. Επίσης, η άμορφη κατάσταση στα υγρά ΙΥ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι εξίσου παρατηρήσιμη λόγω εμφάνισης μόνο θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Ενδιαφέρουσα είναι η εμφάνιση ψυχρής κρυστάλλωσης (cold crystallization, cc) σχεδόν σε όλα τα ΙΥ που περιέχουν στο κατιονικό τους μέρος ανιλίνη, εκτός στην περίπτωση ύπαρξης οξικού οξέος στο ανιονικό μέρος.

Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι μία εξώθερμη διεργασία, η οποία παρατηρείται κατά τη διάρκεια θέρμανσης ενός δείγματος, το οποίο είχε προηγουμένως ψυχθεί πολύ γρήγορα και δεν είχε τον απαιτούμενο χρόνο κρυστάλλωσης. Αναφέρεται επίσης ότι κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η κινητικότητα των μορίων είναι περιορισμένη, επομένως η ψυχρή κρυστάλλωση δεν παρατηρείται, ενώ πάνω από αυτήν, μικροί κρύσταλλοι σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε και το φαινόμενο ψυχρής κρυστάλλωσης είναι παρατηρήσιμο. (23)

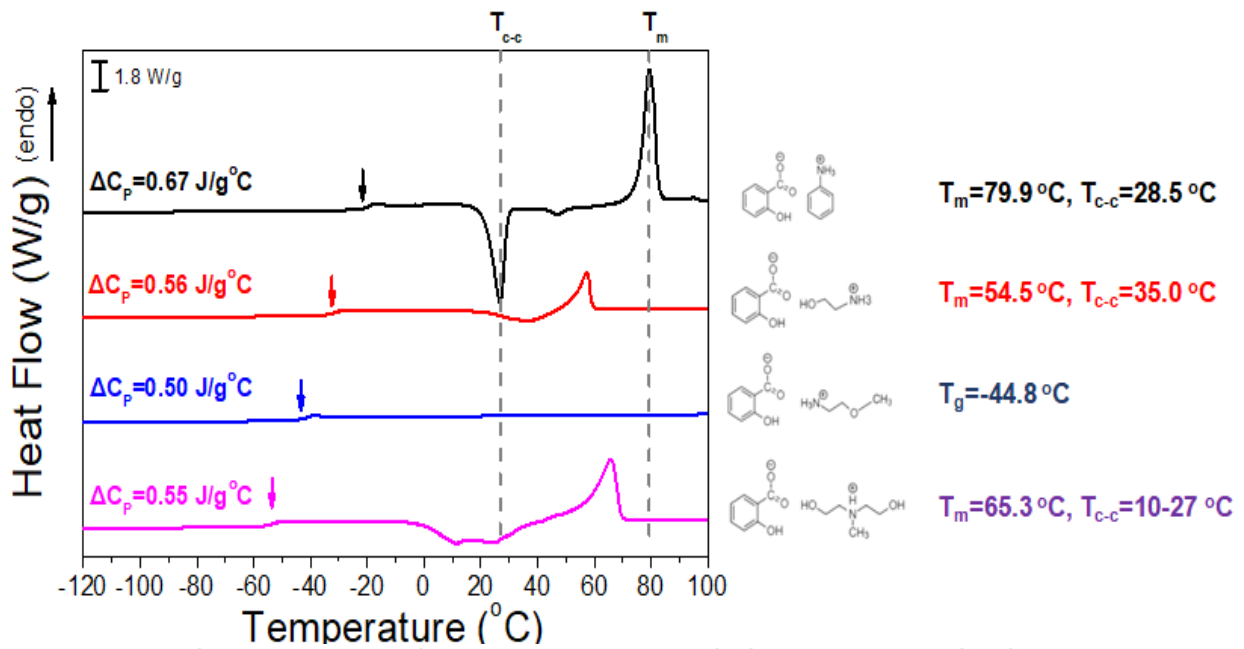


Για μία καλύτερη αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται η ομαδοποίηση ΙΥ που περιέχουν κοινό ανιόν ή κατιόν. Ως πρώτη περίπτωση λαμβάνεται αυτή που έχει ως κοινό ανιόν το σαλικυλικό οξύ, όπως παρουσιάζεται παρακάτω:



Διάγραμμα 8DSCσε ψύξη για ΙΥ με ανιονικό μέρος το σαλικυλικό οξύ

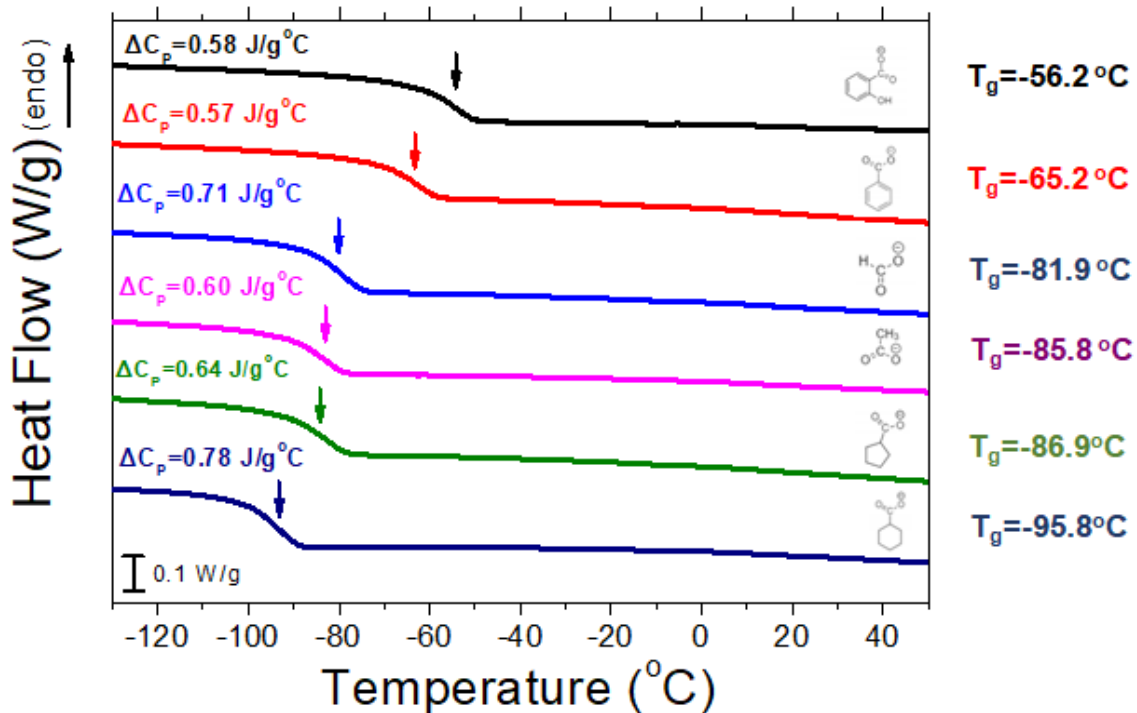
Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η σάρωση των δειγμάτων στην περίπτωση ψύξης από τους 120°C στους -150°C. Είναι εμφανές ότι δε διαφέρουν οι τιμές ειδικής θερμοχωρητικότητας τους αρκετά με εξαίρεση την περίπτωση της ανιλίνης. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) φαίνεται να είναι μικρότερη (κατά απόλυτη τιμή) όσο μικρότερο είναι το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας στο κατιονικό μέρος, διότι όσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος της αμίνης τόσο πιο εύκολη γίνεται η μετάβαση στην ελαστική κατάσταση (μικρότερη κινητικότητα μορίων-ευκολότερη ψύξη). Επιπρόσθετα, η μεγαλύτερη τιμή θερμοκρασίας  $T_g$  προκύπτει στο ΙΥ με κατιονικό μέρος την ανιλίνη, καθώς η συνύπαρξη δύο αρωματικών δακτυλίων οδηγεί σε μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση, επομένως δυσκολότερη μετάβαση στην ελαστική μετάπτωση.



Διάγραμμα 9 DSC σε θέρμανση για ΙΥ με ανιωνικό μέρος το σαλικυλικό οξύ

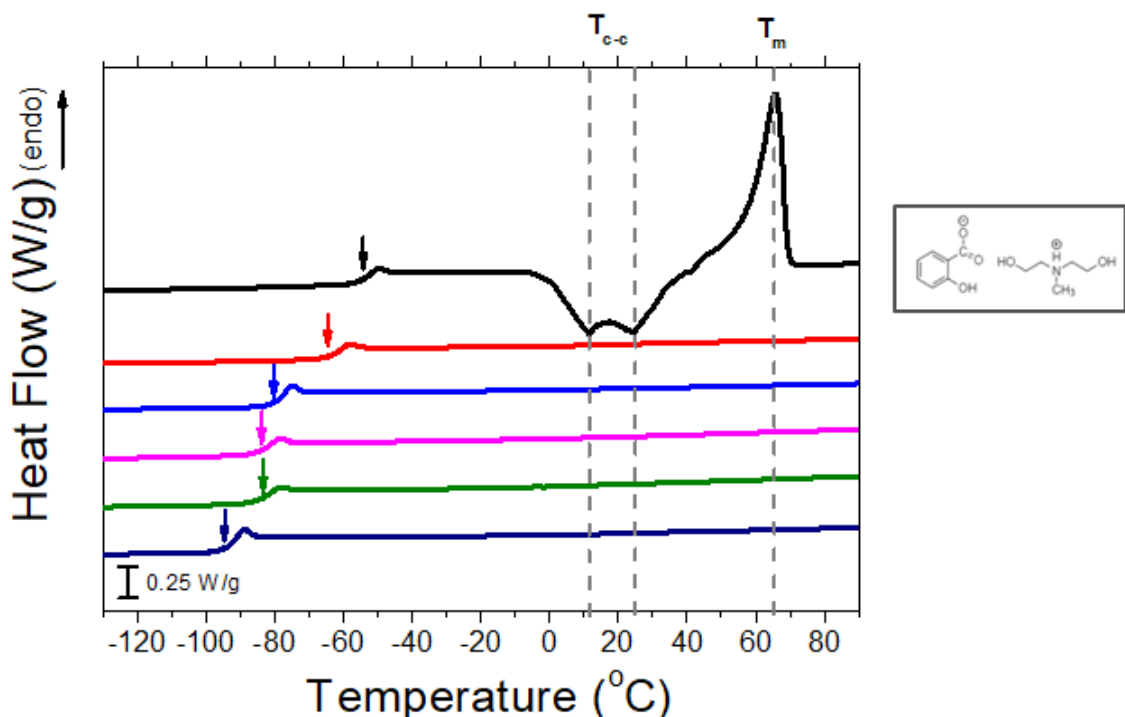
Το σημείο τήξης παρουσιάζεται τόσο υψηλότερο όσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος των δομικών μονάδων ή υπάρχει μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση. Σημειώνεται ότι η κρυστάλλωση και η τήξη παρατηρείται μόνο στην περίπτωση θέρμανσης που έπεται της ψύξης, διότι κατά τη διάρκεια ψύξης τα ιόντα δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να ενταχθούν σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, ώστε να είναι εμφανή αυτές οι αλλαγές φάσης.

Στη συνέχεια, φαίνονται τα διαγράμματα στην περίπτωση κοινού κατιόντος.



Διάγραμμα 10 DSC σε ψύξη σε ΙΥ με κατιονικό μέρος N-μεθυλο-δισαιθανολαμίνη (MDEA)

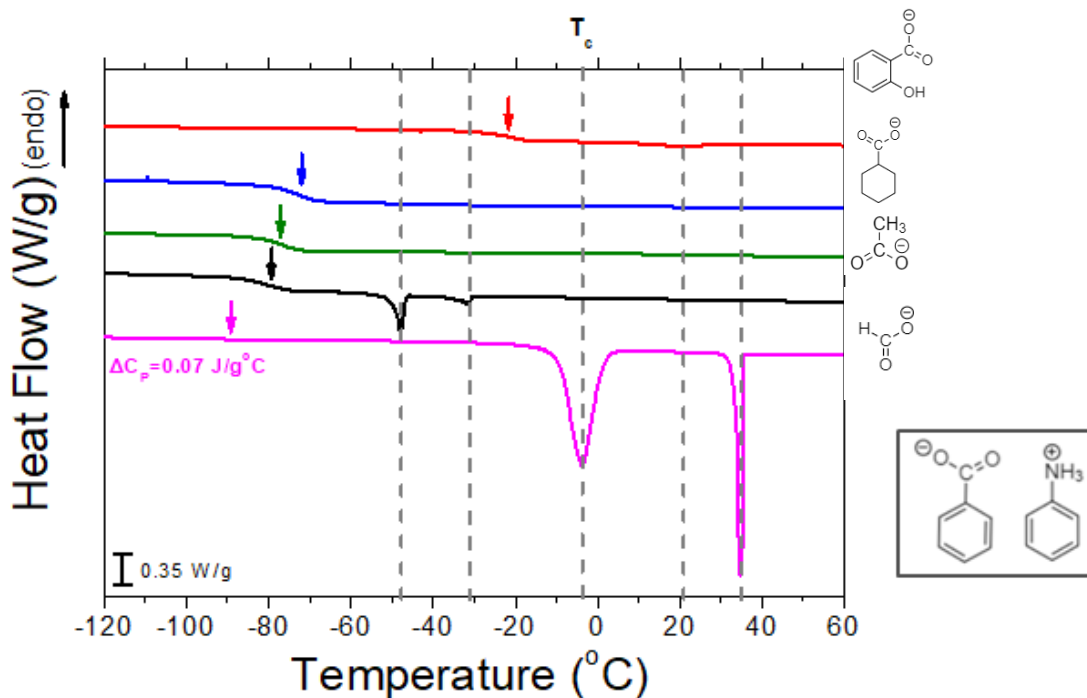
Όπως απεικονίζεται στο παραπάνω γράφημα, όσον αφορά τις μη αρωματικές ενώσεις, φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αλκυλική αλυσίδα του ανιόντος, τόσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, λόγω του μεγέθους των δομικών μονάδων και της απαίτησης μικρότερης προσπάθειας για ψύξη. Επίσης, οι αρωματικές ενώσεις (βενζοϊκό και σαλικυλικό οξύ) παρουσιάζουν τις υψηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης που παρατηρείται από τις αρωματικές ενώσεις. Η διαφορά στις τιμές τους οφείλεται στην ύπαρξη του υδροξυλίου, το οποίο προσδίδει πολικότητα στο σύστημα, οπότε και μεγαλύτερη δυσκολία προς μετάβαση στην ελαστική κατάσταση.



Διάγραμμα 11 DSC σε θέρμανση σε ΙΥ με κατιονικό μέρος Ν-μεθυλο-δισαιθανολαμίνη (MDEA)

Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα στην περίπτωση θέρμανσης από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  στους  $120^{\circ}\text{C}$ , μόνο το ΙΥ-2 εμφανίζει θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης, λόγω της στερεής κατάστασης του. Παρατηρείται ότι ψύχεται σε εύρος θερμοκρασιών περίπου από  $10-27^{\circ}\text{C}$ , ενώ τήκεται γύρω στους  $65.3^{\circ}\text{C}$ . Τα υπόλοιπα ΙΥ είναι άμορφα όπως και αναμένεται λόγω της υγρής κατάστασης τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

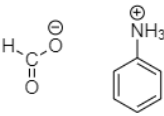
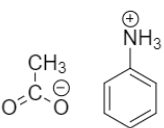
Ως δεύτερη περίπτωση κοινού κατιόντος λαμβάνεται η ανιλίνη, όπως φαίνεται ακολούθως:

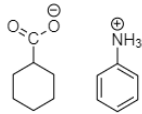


Βάσει του παραπάνω γραφήματος, φαίνεται ότι δύο από τα απεικονιζόμενα ΙΥ παρουσιάζουν κρυστάλλωση σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (ανιονικό μέρος: φορμικό οξύ και βενζοϊκό οξύ), ενώ τα υπόλοιπα εμφανίζουν μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η κρυστάλλωση οφείλεται μάλλον στην ύπαρξη ανιλίνης στο κατιονικό μέρος, αφού πρόκειται για ένα φαινόμενο που παρατηρείται μόνο σε αυτές τις περιπτώσεις.

Επίσης, παρατηρείται ότι υπάρχει μία συσχέτιση μεταξύ του ιξώδους και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

**Πίνακας 10** Συσχέτιση ιξώδους με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

ΙΥ	ΙΞΩΔΕΣ(cP)	Tg (°C)
	11.04	-82.2
	13.48	-77.9



17.81

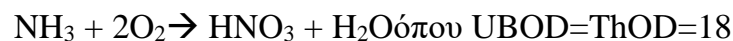
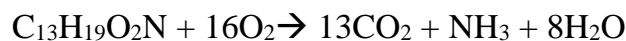
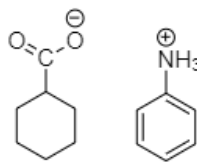
-73.4

Συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες ενός ΙΥ τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, διότι η χαμηλότερη κινητικότητα ιόντων οδηγεί σε ευκολότερη μετάβαση σε υαλώδη κατάσταση.

Συμπερασματικά, η καλύτερη θερμική συμπεριφορά αποδίδεται στα ΙΥ τα οποία έχουν στο κατιονικό τους μέρος Ν-μεθυλοδιαιθανολαμίνη ή 2-μεθοξυαιθυλαμίνη, αφού πρόκειται για άμορφα ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος, τα οποία μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα διαλύτες αέριου CO<sub>2</sub>. (Παράρτημα)

#### 4.8 Προσδιορισμός βιοαποικοδομησιμότητας ΙΥ με την πρότυπη μέθοδο BOD<sub>5</sub>

Ως ενδεικτικό παράδειγμα προσδιορισμού του CBOD<sub>5</sub>/UCBOD (%) παρατίθεται το ΙΥ-11.



Συνεπώς:

1 mol C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N για την **πλήρη οξείδωση** απαιτείται κατανάλωση 18 mol O<sub>2</sub> ενώ για την οξείδωση **μόνο του οργανικού άνθρακα** απαιτείται κατανάλωση 16 mol O<sub>2</sub>.

221.29 mg C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N για την πλήρη οξείδωση απαιτούν την κατανάλωση 576 (18\*32) mg O<sub>2</sub> ThOD.. Άρα βάσει του Πίνακα 4 θέλουμε αραιώση στα 1/100.

- ✓ Επομένως, από ένα διάλυμα IY-11 συγκέντρωσης 221.29mg/L, χρειάζεται 1 mL ουσίας σε 100mL τελικού όγκου.
- ✓ Στα 300mL τελικού όγκου λοιπόν, χρειάζονται 3mL του αρχικού διαλύματος IY συγκέντρωσης  $C_{αρχ} = 221.29 \text{ mg/L}$ .

Από τον τύπο:

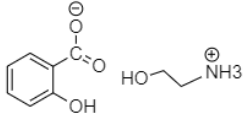
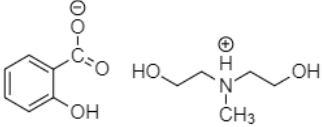
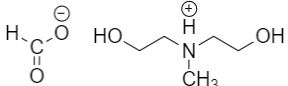
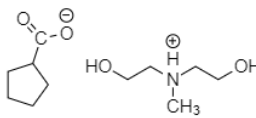
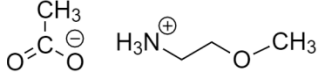
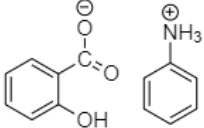
$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/L)} = ((\text{DO}_{αρχ.} - \text{DO}_{τελ.})_{\text{δείγμα}} - (\text{DO}_{αρχ.} - \text{DO}_{τελ.})_{\text{τυφλό με μικροοργανισμούς}}) * \text{Αραίωση}$$

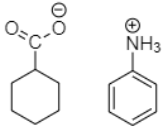
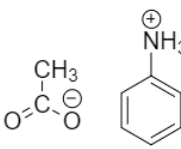
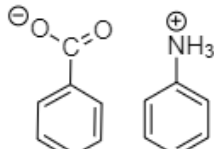
Προκύπτει  $\text{CBOD}_5 = 258 \text{ mg/L}$

Οπότε, το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας του οργανικού άνθρακα του IY στις 5 ημέρες είναι  $(\text{CBOD}_5/\text{UBOD}_5) * 100 = 44.4 \%$ , ενώ εκφρασμένο **μόνο ως προς το οργανικό φορτίο** του IY είναι  $(\text{CBOD}_5/\text{UCBOD}_5) * 100 = 50.3 \%$ .

Βάσει των παραπάνω υπολογισμών, έχουν προκύψει τα αποτελέσματα βιοαποικοδομησιμότητας για τα υπόλοιπα IY, τα οποία απεικονίζονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 11 Ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας (%) σε 5 ημέρες

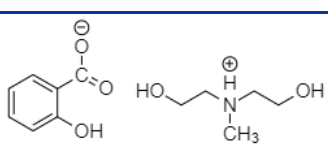
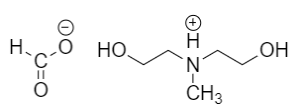
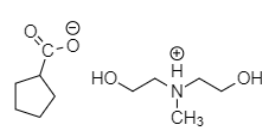
IY		$\text{CBOD}_5/\text{UCBOD}_5 \text{ (%)}$
IY-1		69.1
IY-2		22.6
IY-4		26.8
IY-6		25.9
IY-7		25.8
IY-10		88.3

<b>IY-11</b>		50.3
<b>IY-13</b>		22.6
<b>IY-14</b>		71.7

Για την καλύτερη μελέτη της επίδρασης δομής των ιοντικών στο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας τους γίνεται η κατηγοριοποίηση τους σε κοινό κατιόν και κοινό ανιόν.

Περίπτωση Α: Κοινό κατιόν

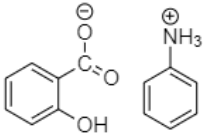
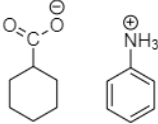
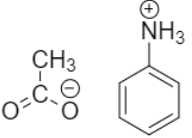
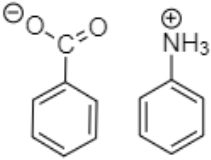
**Πίνακας 12 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού κατιόντος MDEA**

	<b>IY</b>	<b>CBOD<sub>5</sub>/UCBOD<sub>5</sub> (%)</b>
<b>IY-2</b>		22.6
<b>IY-4</b>		26.8
<b>IY-6</b>		25.9

Βάσει των αποτελεσμάτων στην περίπτωση κοινού κατιόντος Ν-μεθυλο-διαιθανολαμίνης, συμπεραίνεται ότι το ανιόν δε διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη βιοαποικοδομησιμότητα των ιοντικών υγρών. Τα αναφερθέντα ΙΥ παρουσιάζουν ελαφρώς διαφορετικό ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας. Συνεπώς, η αμίνη φαίνεται να είναι καθοριστικής σημασίας για το

ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας στην περίπτωση αυτή. Η Ν-μεθυλο-διαιθανολαμίνη είναι μία τριτοταγής αμίνη, η οποία ωστόσο δεν επιδρά θετικά στη βιοαποικοδόμηση, κάτι που επαληθεύεται βάσει των αποτελεσμάτων και βιβλιογραφικών πηγών. (24)

**Πίνακας 13 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού κατιόντος ανιλίνης**

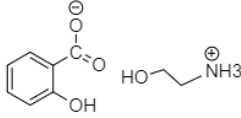
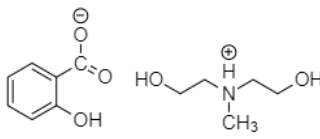
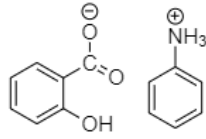
<b>IY</b>	<b>CBOD<sub>5</sub>/UCBOD<sub>5</sub> (%)</b>
<b>IY-10</b>	88.3
	
<b>IY-11</b>	50.3
	
<b>IY-13</b>	22.6
	
<b>IY-14</b>	71.7
	

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση κοινού κατιόντος ανιλίνης, επιδρά τόσο το κατιόν όσο και το ανιόν στα αποτελέσματα βιοαποικοδομησιμότητας τους σε 5 ημέρες. Μάλιστα, φαίνεται ότι οι αρωματικοί δακτύλιοι προσδίδουν μεγαλύτερη ικανότητα βιοαποικοδομησιμότητας και ως ενδεικτικά αποτελέσματα αναφέρονται τα IY-10 και IY-14. Στην περίπτωση του σαλικυλικού οξέος (IY-10) παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας σε σχέση με το IY-14 (βενζοϊκό οξύ) λόγω της ύπαρξης υδροξυλίου το οποίο ενισχύει την ικανότητα προς βιοαποικοδόμηση. Όσον αφορά τα δύο υπολειπόμενα IY, δηλαδή IY-11 και IY-13, φαίνεται πως η ύπαρξη κυκλοεξανικού οξέος αντί του οξικού, έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης.



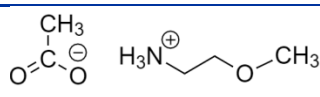
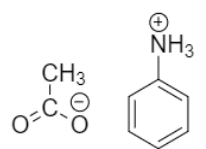
Περίπτωση Β: Κοινό ανιόν

Πίνακας 14 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού ανιόντος σαλικυλικού οξέος

IY		CBOD <sub>5</sub> /UCBOD <sub>5</sub> (%)
IY-1		69.1
IY-2		22.6
IY-10		88.3

Όπως συμπεραίνεται βάσει των πιο πάνω αποτελεσμάτων, το μεγαλύτερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης προκύπτει στην περίπτωση της ανιλίνης ως κατιόν (IY-10), όπως και αναμένεται λόγω του αρωματικού χαρακτήρα. Επίσης, το IY-1 έχει καλύτερο ποσοστό βιοαποικοδόμησης σε σχέση με το IY-2, επειδή πιθανώς στην περίπτωση της Ν-μεθυλοδιαιθανολαμίνης αφενός να μην θεωρείται επαρκής ο χρόνος των 5 ημερών για πλήρη βιοαποικοδομησιμότητα. Αφετέρου, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι μία τριτοταγής αμίνη, η οποία δεν φαίνεται να έχει θετικό αντίκτυπο σε αυτή τη διαδικασία.

Πίνακας 15 Αποτελέσματα ποσοστού βιοαποικοδόμησης 5 ημερών στην περίπτωση κοινού ανιόντος οξικού οξέος

IY		CBOD <sub>5</sub> /UCBOD <sub>5</sub> (%)
IY-7		25.8
IY-13		22.6

Όπως απεικονίζεται στον πιο πάνω πίνακα, η επίδραση του κατιόντος δεν έχει μεγάλη επίδραση στο ποσοστό βιοαποικοδομησιμότητας 5 ημερών, καθώς δε διαφέρουν αρκετά οι τιμές τους.

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι το ποσοστό βιοαποικοδόμησης επηρεάζεται τόσο από το ανιόν όσο και από το κατιόν, ανάλογα με τα ιόντα από τα οποία περιβάλλονται. Επίσης, παρατηρείται ότι ο αρωματικός δακτύλιος, το υδροξύλιο όπως επίσης ο δακτύλιος μεγάλης αλκυλικής αλυσίδας (π.χ. κυκλοεξανικό οξύ) προσδίδουν καλύτερη ικανότητα βιοαποικοδομησιμότητας.

## **ΕΝΟΤΗΤΑ 2- ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΑΕΡΙΟΥ CO<sub>2</sub> ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- Εισαγωγή

Η δέσμευση CO<sub>2</sub> από αέριες εκπομπές θεωρείται σήμερα μία μεγάλη πρόκληση για τους χημικούς μηχανικούς και μηχανικούς περιβάλλοντος, καθώς η αύξηση των επιπέδων του στην ατμόσφαιρα θέτει σε κίνδυνο τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι επίσης υπεύθυνο για πιθανές κλιματικές αλλαγές που παρατηρούνται (λιώσιμο πάγων, φαινόμενο του θερμοκηπίου).(30) Η παραγωγή CO<sub>2</sub> οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω.

*Postcombustion:* Εφαρμόζεται ευρέως σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής που έχουν ως πρώτη ύλη τα ορυκτά καύσιμα. Το καύσιμο καίγεται πλήρως σε ένα στάδιο με οξειδωτικό μέσο, τον αέρα. Η απελευθερωμένη ενέργεια αξιοποιείται προς παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης ο οποίος στη συνέχεια χρησιμεύει στην αναγέννηση ηλεκτρισμού. Το καύσιμο που διαφεύγει από το λέβητα, φιλτράρεται προς απομάκρυνση θείου, ώστε να αξιοποιηθεί στην παραγωγή γύψου. Το καθαρό πλέον καύσιμο (10-16 % CO<sub>2</sub>) διαφεύγει στην ατμόσφαιρα στην περίπτωση που δεν υπάρχει σύστημα δέσμευσης του CO<sub>2</sub>.

*Precombustion:* Το καύσιμο αεριοποιείται αντί να καεί εντελώς όπως την προηγούμενη μέθοδο, στην παρουσία καθαρού οξυγόνου και ατμού. Εφόσον αποτελείται κυρίως από υδρογονάνθρακες μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H<sub>2</sub>), το οποίο αποτελεί το αέριο σύνθεσης. Αυτό διοχετεύεται σε αντιδραστήρα με νερό και ατμό, όπου το CO μετατρέπεται σε CO<sub>2</sub> και διαχωρίζεται τότε από το H<sub>2</sub>. Η απομάκρυνση θείου προτιμάται να γίνει πριν την εισαγωγή στον αντιδραστήρα νερού, καθώς μπορεί να επέμβει αρνητικά στον καταλύτη που χρησιμοποιείται. Το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται ενώ το H<sub>2</sub> χρησιμοποιείται προς παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμικής ενέργειας.

*Oxyfuel CO<sub>2</sub> combustion:* Χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό μέσο εκτός από αέρα με σκοπό την καύση του καυσίμου. Η ενέργεια που ελευθερώνεται χρησιμοποιείται προς παραγωγή υψηλής πίεσης ατμού που συμβάλλει στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Ένα μέρος του καυσίμου που κυρίως περιέχει CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O ανακυκλώνεται στο λέβητα ώστε να ελέγχει τη θερμοκρασία. Το υπόλοιπο μέρος αποθειώνεται και ψύχεται προς συμπύκνωση του νερού. Αυτό καταλήγει σε ένα συμπυκνωμένο ρεύμα CO<sub>2</sub> που αποθηκεύεται υπόγεια. Η διαφορά με τις προηγούμενες δύο μεθόδους είναι ότι δεν εμπλέκεται καμία δέσμευση CO<sub>2</sub>, ο διαχωρισμός

διεργασίας είναι  $N_2/O_2$ . Το παραγόμενο ρεύμα  $CO_2$  προκύπτει από την απομάκρυνση  $N_2$  στο στάδιο της καύσης. (24)

Παρόλο που η δέσμευση και ο διαχωρισμός  $CO_2$  είναι μία γνωστή τεχνολογία, εφαρμόζεται σε μικρό ποσοστό, οπότε δεν εφαρμόζεται πολύ σε μεγάλους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Το πιο προκλητικό εμπόδιο προς αντιμετώπιση είναι η εύρεση τεχνικής που ικανοποιεί τόσο περιβαλλοντικούς όσο και οικονομικούς παράγοντες. Η δέσμευση του επιτυγχάνεται με τη χρήση συγκεκριμένων υλικών τα οποία έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με το αέριο. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται από τη διεργασία. Μερικές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση  $CO_2$  που προκύπτει από τις πιο πάνω μεθόδους αναλύονται παρακάτω.

*Απορρόφηση:* Πραγματοποιείται χημική ή φυσική αλληλεπίδραση. Τα χημικά μέσα απορρόφησης αντιδρούν με το  $CO_2$ , σχηματίζοντας δεσμούς μεταξύ των μορίων. Ο διαλύτης αναγεννάται μέσω θέρμανσης και το  $CO_2$  απελευθερώνεται. Τα συνηθισμένα συστατικά που χρησιμοποιούνται είναι αμίνες ή αμμωνιακά διαλύματα, τα οποία παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το συγκεκριμένο αέριο. Τα φυσικά μέσα απορρόφησης υπακούουν στο νόμο του Henry, όπου η διαλυτότητα αερίου είναι ευθέως ανάλογη στη μερική πίεση του αερίου σε ισορροπία σε μία σταθερή θερμοκρασία. Συνήθως, προτιμούνται υψηλές μερικές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες. Η αλληλεπίδραση μεταξύ τους δεν είναι χημική, δηλαδή συμβαίνει λόγω διαμοριακών δυνάμεων Van der Waals. Η αναγέννηση του διαλύτη επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και μειώνοντας την πίεση. Τυπικά παραδείγματα φυσικών μέσων απορρόφησης αποτελούν το Selexol και Rectisol.

*Προσρόφηση:* Λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υλικού μέσω είτε χημικής είτε φυσικής αλληλεπίδρασης. Τυπικά μέσα προσρόφησης είναι στερεά υλικά με μεγάλες επιφάνειες, όπως για παράδειγμα ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας και silica gel. Μέσω της προσρόφησης δημιουργείται ένα στρώμα το οποίο δεσμεύει  $CO_2$  έως κορεσμού. Αφότου κορεσθεί το αέριο καύσιμο οδηγείται σε νέο 'στρώμα', ενώ το κορεσμένο αναγεννάται.

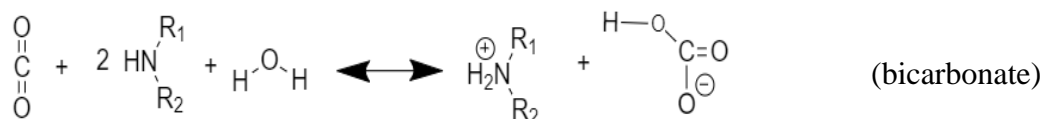
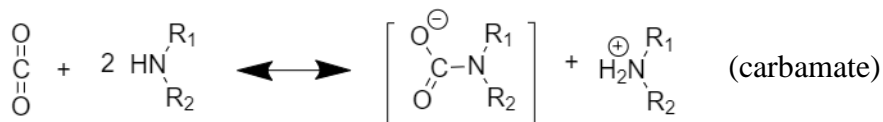
*Διαχωρισμός μέσω μεμβρανών:* Βασίζεται στη χημική ή φυσική αλληλεπίδραση συγκεκριμένων αερίων με μεμβράνη. Ο ρυθμός ροής του αερίου μέσω της μεμβράνης ρυθμίζεται με τροποποίηση του υλικού. Μερικά παραδείγματα μεμβρανών που χρησιμοποιούνται είναι οι πολυμερείς μεμβράνες ή πορώδεις ανόργανες μεμβράνες. Ωστόσο, η επίτευξη μεγάλου

ποσοστού δέσμευσης CO<sub>2</sub> σε ένα μόνο στάδιο έχει αποδειχθεί δύσκολη, οπότε απαιτούνται περισσότερα στάδια και συνεπώς μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας.

*Κρυογονικός Διαχωρισμός:* Είναι μία τεχνική η οποία βασίζεται στην ψύξη και συμπύκνωση. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα της άμεσης παραγωγής υγρού CO<sub>2</sub>, οπότε υποβοηθούνται οι συνθήκες μεταφοράς, ωστόσο καταναλώνονται πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας λόγω της ψύξης.

Από τις υπάρχουσες τεχνολογίες δέσμευσης CO<sub>2</sub> αυτή που εφαρμόζεται ευρέως είναι η χημική απορρόφηση με υδατικά διαλύματα αμινών ή αμμωνιακά παράγωγα. Από την δεκαετία του 1930 κιάλας, για την απομάκρυνση όξινων αερίων, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>S, που περιέχονται στο φυσικό αέριο χρησιμοποιούνταν υδατικά διαλύματα αμινών. Συγκεκριμένα, ο Gregory και Scharmann εφάρμοσαν την απομάκρυνση CO<sub>2</sub> με αμίνες σε μονάδα υδρογόνωσης σε μία βιομηχανία λαδιού στη Λουιζιάνα το 1937. (32)

Στην περίπτωση πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών, το CO<sub>2</sub> δεσμεύεται λόγω χημικής προσρόφησης όπου αντιδρά προς σχηματισμό ενός καρβαμικού άλατος (carbamate) και στη συνέχεια σχηματίζεται διττανθρακικό άλας (bicarbonate) μέσω του μηχανισμού zwitterion:

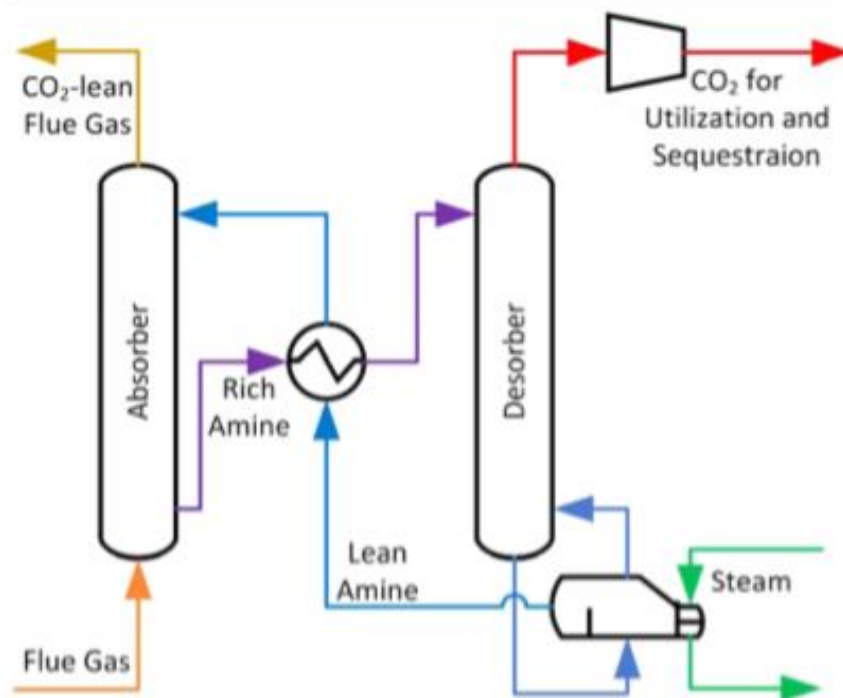


Αντίθετα, στην περίπτωση τριτοταγών αμινών, οι οποίες δε διαθέτουν ένα άτομο υδρογόνου προσκολλημένο στο άτομο αζώτου, αντιδρούν μόνο προς σχηματισμό διττανθρακικού άλατος (bicarbonate) μέσω υδρόλυσης. Οπότε πραγματοποιείται μόνο η 2<sup>η</sup> αντίδραση.

Πρόκειται για αντιστρεπτές αντιδράσεις, στις οποίες το CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες. (33)

Οι αμίνες θεωρούνται αποτελεσματικές για τη δέσμευση CO<sub>2</sub> λόγω κάποιων ιδιοτήτων τους, όπως για παράδειγμα την υψηλή τάση προς αντίδραση με CO<sub>2</sub>, την υψηλή απορροφητική ικανότητα (όσο αφορά τη μάζα CO<sub>2</sub>), την υψηλή θερμική σταθερότητα και την εκλεκτικότητα ως προς το CO<sub>2</sub>. (25)

Αναλύεται στο παρακάτω σχήμα μία τυπική μονάδα δέσμευσης CO<sub>2</sub> από υδατικά διαλύματα αμινών (amine scrubbing), η οποία εφαρμόζεται σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής.



Εικόνα 40 Τυπική διάταξη δέσμευσης CO<sub>2</sub> από υδατικά διαλύματα αμινών

Όπως περιγράφεται στο παραπάνω σχήμα, φυσικό αέριο εισέρχεται διαμέσου μίας στήλης απορρόφησης η οποία περιέχει το υδατικό διάλυμα αμίνης. Το πλούσιο ρεύμα σε CO<sub>2</sub>-αμίνη στη συνέχεια θερμαίνεται με ανακυκλωμένο ατμό της παραγωγής και απελευθερώνεται από το διάλυμα για μεταφορά ή απομόνωση. (26)

Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται η πιο οικονομική για τη δέσμευση του παραγόμενου μετά-καύσεως CO<sub>2</sub> (Postcombustion) και εφαρμόζεται για περίπου 60 χρόνια. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες και πιέσεις λειτουργίας διαφέρουν από διεργασία σε διεργασία. Οι υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν θερμική υποβάθμιση (αλλοίωση) αμινών και απώλειες λόγω εξάτμισης. (26) Οι αμίνες γενικά έχουν υψηλές τάσεις ατμών οπότε εάν διαφύγουν ως αέρια λόγω θέρμανσης στην ατμόσφαιρα τότε μπορεί να οδηγήσουν στην παραγωγή

νιτροζαμινών, νιτραμινών και αμιδίων λόγω μη σταθερότητας. Ιδιαίτερα οι νιτροζαμίνες θεωρούνται καρκινογόνες και τοξικές ως προς τον ανθρώπινο οργανισμό ακόμη και σε πολύ χαμηλά επίπεδα. (25) Χρησιμοποιούνται συνήθως παγίδες με στόχο την ελαχιστοποίηση διαφυγής αμίνης. Ωστόσο, στην περίπτωση διαφυγής τους σε μορφή αερολυμάτων έχουν την ικανότητα να διαφεύγουν από τις παγίδες. (26) Επιπρόσθετα, οι αμίνες είναι διαβρωτικές ενώσεις και κυρίως η αιθανολαμίνη (MEA), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως. (25) Υπάρχουν δύο είδη αλλοίωσης αμίνης. Αφενός, η οξειδωτική αλλοίωση, όπου οι αμίνες μετατρέπονται σε οργανικά οξέα, αμμωνία και αμίδια. Αφετέρου, η θερμική αλλοίωση, όπου οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν στο σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων, όπως διμερών, τριμερών ή ακόμη αλυσίδων αμίνης. Και στις δύο περιπτώσεις, τα προκύπτοντα προϊόντα έχουν χαμηλότερη ικανότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub> σε σχέση με την αρχική αμίνη, μειωμένη κινητική και ίσως έχουν επίσης αντίκτυπο στον εξοπλισμό ή ακόμη το περιβάλλον. (26) Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος που απαιτείται στην περίπτωση αναγέννησης της αμίνης, λόγω των μεγάλων ποσών ενέργειας που χρειάζονται προς σπάσιμο των ισχυρών δεσμών αμίνης-CO<sub>2</sub>. (25)

Συνεπώς, αναζητούνται νέοι διαλύτες, οι οποίοι θα είναι καλύτεροι από τις αμίνες, δηλαδή θα έχουν χαμηλότερο κόστος, μικρότερη πτητικότητα, καλύτερη θερμική σταθερότητα, μικρότερη αλλοίωση, μικρότερη διαβρωτική ικανότητα και χαμηλότερη απαίτηση ενέργειας προς ανάκτηση τους. Παρόλο που οι αμίνες έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα και απορροφητικότητα ως προς το CO<sub>2</sub>, οι περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις στρέφουν το ενδιαφέρον προς νέους διαλύτες και αυτοί είναι τα ιοντικά υγρά.

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν αρκετά χαρακτηριστικά τα οποία υπερτερούν σε σχέση με τις αμίνες όπως αναφέρεται:

1. Πολλά από αυτά απαιτούν χαμηλότερη ενέργεια για αναγέννηση των ιοντικών υγρών προς αποδέσμευση CO<sub>2</sub>, λόγω της φυσικής προσρόφησης (κυρίως τα ιμιδαζολικά ΙΥ).
2. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα λόγω της μικρότερης τάσης διαφυγής τους που τους επιτρέπει να αναγεννιούνται χωρίς απώλειες.
3. Έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, συνήθως αλλοιώνονται σε θερμοκρασίες >300°C, αγνοώντας τις αντιδράσεις με ακαθαρσίες και τις διαβρώσεις στον εξοπλισμό.
4. Οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως ιξώδες, πυκνότητα, τοξικότητα, επιφανειακή τάση διαμορφώνονται βάσει των ιόντων που απαρτίζουν το ΙΥ και καθορίζονται βάσει της διεργασίας που θα χρησιμοποιηθούν.



Τα ιοντικά υγρά θεωρούνται κατάλληλοι διαλύτες καθώς παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το CO<sub>2</sub>, σε σχέση με άλλα αέρια όπως μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και άζωτο (N<sub>2</sub>). Επίσης, φαίνεται η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα ΙΥ να εξαρτάται από την μη συμμετρικότητα των ιόντων που το απαρτίζουν, δηλαδή όσο πιο ασύμμετρο είναι το ΙΥ τόσο μεγαλύτερη διαλυτότητα σε CO<sub>2</sub> παρουσιάζει. Επίσης, όσο πιο μεγαλύτερη η αλκυλική αλυσίδα του ανιόντος, καθώς αυτό έχει τον κυρίαρχο ρόλο, αναμένεται μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης. (26) Μάλιστα, σε υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνεται καλύτερη προσροφητική ικανότητα, επομένως τα ΙΥ λόγω καλύτερης θερμικής σταθερότητας ενδείκνυνται έναντι των αμινών. Ωστόσο, αναμένεται τα ιοντικά υγρά να παρουσιάζουν μικρότερη προσρόφηση CO<sub>2</sub>. Παρόλο τούτου και κυρίως λόγω του πράσινου χαρακτήρα τους (διαβρωτική ικανότητα, απώλεια διαλύτη) προτιμώνται αντί αμινών. (27)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-Πειραματικό Μέρος

### 6.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μελέτης προσρόφησης CO<sub>2</sub> είναι η σύγκριση προσροφητικής ικανότητας αμινών και των αντίστοιχων ιοντικών υγρών.

Συγκεκριμένα έχει εξεταστεί η χημική προσρόφηση CO<sub>2</sub> σε πέντε διαφορετικές αμίνες και έντεκα ιοντικά υγρά τα οποία έχουν στο κατιονικό μέρος τους μία εκ των πέντε αμινών (ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που έχουν συντεθεί). Ο έλεγχος σχετικά με το αν πραγματοποιείται φυσική ή χημική προσρόφηση πραγματοποιείται με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H NMR). Επιπρόσθετα, η διαφορά μάζας στο δείγμα προκύπτει λόγω προσρόφησης CO<sub>2</sub>, η οποία αποτελεί και την ένδειξη χημικής αντίδρασης με αυτό.

### 6.2 Πειραματική Διάταξη

Μετράται η διαλυτότητα αμινών και ιοντικών υγρών σε αέριο CO<sub>2</sub> σε συγκεκριμένη διάταξη, η οποία είναι διαθέσιμη στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής, η οποία φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 41 Διάταξη απορρόφησης CO<sub>2</sub>

Αρχικά ενεργοποιείται η συσκευή με το κλειδάκι και έπειτα ο μαγνητικός αναδευτήρας και το λουτρό. Τίθεται η επιθυμούμενη θερμοκρασία λειτουργίας στο λουτρό, όπου στην συγκεκριμένη

περίπτωση επιλέχθηκε να είναι περίπου οι 50°C. Στη συνέχεια ζυγίζεται ορισμένη ποσότητα δείγματος (η ίδια κάθε φορά, περίπου 4g) και αφού στο κελί σταθεροποιηθεί η επιθυμούμενη θερμοκρασία που έχει τεθεί, τότε τοποθετείται σε αυτό. Στη συνέχεια το κελί σφραγίζεται από πάνω με ειδικό έμβολο και τότε ακολουθούν απαερώσεις. Διοχετεύεται μία ποσότητα CO<sub>2</sub> στο κελί έως ότου η πίεση του φτάσει περίπου στα 10 bar και μετά αυτό διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα έως ότου η πίεση κελιού φτάσει τα 1-1.5 bar. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές. Μετά την ολοκλήρωση των απαερώσεων, το κελί γεμίζει με τόσο CO<sub>2</sub> όσο χρειάζεται, ώστε η πίεση του να φτάσει κοντά στα 50 bar (όση και η πίεση της φιάλης). Ωστόσο, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται περίπου στα 60 bar, οπότε χρειάζεται η περαιτέρω αύξηση πίεσης με τη βοήθεια του τιμονιού. Πριν τη χρήση τιμονιού χρειάζεται η εκτόνωση του CO<sub>2</sub>. Μετά την πάροδο 30 λεπτών, η διαδικασία ολοκληρώνεται, το δείγμα εκτονώνεται και απομακρύνεται από το κελί και ζυγίζεται εκ νέου. Η διαφορά μάζας που αναμένεται να παρατηρηθεί οφείλεται στην απορρόφηση CO<sub>2</sub>, η οποία μάλλον είναι χημική λόγω των εκτονώσεων που γίνονται.



Εικόνα 42 Κελί εισαγωγής δείγματος και διοχέτευσης CO<sub>2</sub>



Εικόνα 43 Τιμόνι αύξησης πίεσης

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- Αποτελέσματα-Συζήτηση

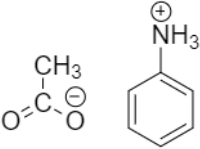
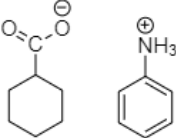
### 7.1 Αποτελέσματα προσροφητικής ικανότητας αμινών και ιοντικών υγρών

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν σχετικά με τη ρόφηση CO<sub>2</sub>. Σημειώνεται ότι γίνεται καταγραφή της μάζας πριν την προσρόφηση CO<sub>2</sub> και αμέσως μετά την πάροδο 30 λεπτών όταν ολοκληρώνεται η διαδικασία.

Πίνακας 16 Αποτελέσματα αμινών και ΙΥ μετά την προσρόφηση CO<sub>2</sub>

Δείγμα	ΙΥ	Μάζα (g) (πριν)	Μάζα (g) (30 min μετά)	<i>a</i> (molCO <sub>2</sub> /mol δείγματος)	% CO <sub>2</sub> (gCO <sub>2</sub> /gδείγματος)
1	<chem>HOCCN</chem>	12.4949	12.7290	<b>0.0820</b>	<b>5.9</b>
2	<chem>HOCCNCCO</chem>	12.5106	12.6518	<b>0.0848</b>	<b>3.5</b>

3		12.5407	12.7826	<b>0.1633</b>	<b>6.0</b>
4		12.7760	13.6674	<b>0.3761</b>	<b>22.0</b>
5		12.5167	12.5334	<b>0.0089</b>	<b>0.4</b>
6		12.5840	12.6139	<b>0.0179</b>	<b>0.7</b>
7		12.5649	12.5819	<b>0.0218</b>	<b>0.4</b>
8		12.4877	12.4957	<b>0.0076</b>	<b>0.2</b>
9		12.7290	12.7505	<b>0.0219</b>	<b>0.5</b>
10		12.5046	12.5293	<b>0.0330</b>	<b>0.6</b>
11		12.5040	12.5287	<b>0.0349</b>	<b>0.6</b>
12		12.5140	12.5206	<b>0.0091</b>	<b>0.2</b>
13		12.5197	12.6846	<b>0.1270</b>	<b>4.1</b>
14		12.7365	12.7520	<b>0.0117</b>	<b>0.4</b>

15		12.7131	12.7405	<b>0.0239</b>	<b>0.7</b>
16		12.6814	12.7382	<b>0.0723</b>	<b>1.4</b>

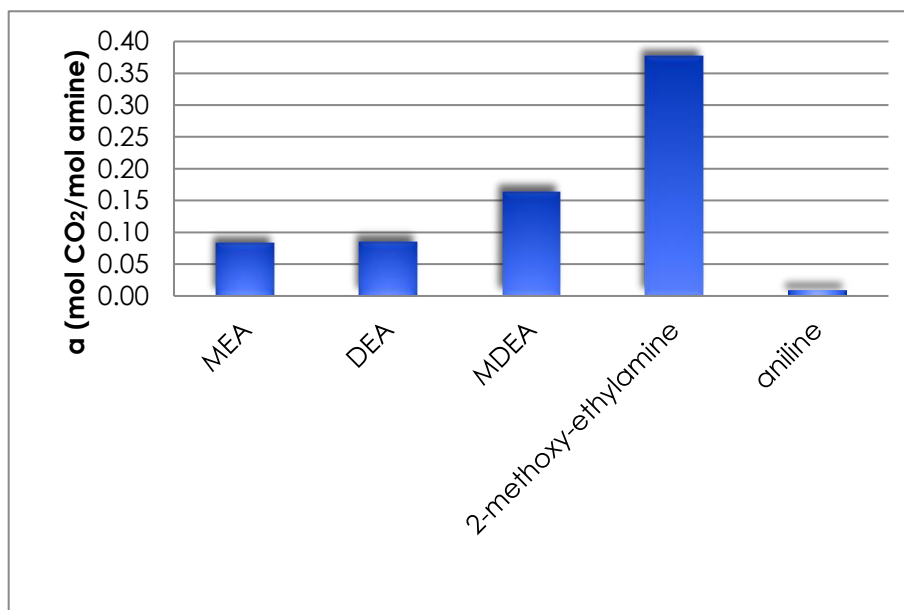
Βάσει των αποτελεσμάτων που προκύπτουν, παρατηρείται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τις αμίνες εντοπίζονται στη 2-μεθοξυ-αιθυλαμίνη. Ωστόσο, η 2-μεθοξυαιθυλαμίνη δεν προτιμάται σε αρκετές εφαρμογές λόγω της υψηλής πτητικότητας της και κινδύνου ανάφλεξης. Επιπλέον, η τιμή αγοράς της είναι σχεδόν διπλάσια από την αιθανολαμίνη (MEA). (28)

Επίσης, η MDEA παρουσιάζει πολύ καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τη MEA και DEA, διότι είναι μία τριτοταγής αμίνη η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μόνο διττανθρακικού άλατος. Αντίθετα στην περίπτωση πρωτοταγούς και δευτεροταγούς αμίνης (MEA και DEA αντίστοιχα) προηγείται ο σχηματισμός καρβαμικού άλατος, οπότε η ικανότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> περιορίζεται. Η MDEA γενικότερα παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως για παράδειγμα τη μικρότερη τάση προς χημική ή θερμική αλλοίωση, μικρότερη απαίτηση ενέργειας για αναγέννηση και μη διαβρωτική ικανότητα σε ανοξειδωτο χάλυβα. Ωστόσο, η κινητική απορρόφησης της είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με MEA και DEA λόγω της αντίδρασης υδρόλυσης που πραγματοποιείται αντί για άμεση αντίδραση με το CO<sub>2</sub>, γι αυτό και τις περισσότερες φορές δεν χρησιμοποιείται (κυρίως στις στήλες απορρόφησης). (29)

Absorption time (min)	Amine aqueous solutions 10% (w/w)	MEA	MDEA	DEA
30	$n_{\text{amine}}$ (mol)	0.033	0.017	0.019
	$m_{\text{filtrate}}$ (g)	1.110	2.960	2.368
	$n_{\text{CO}_2}$ (mol)	0.006	0.015	0.012
	$\alpha$ (mol CO <sub>2</sub> /mol amine)	0.171	0.882	0.613

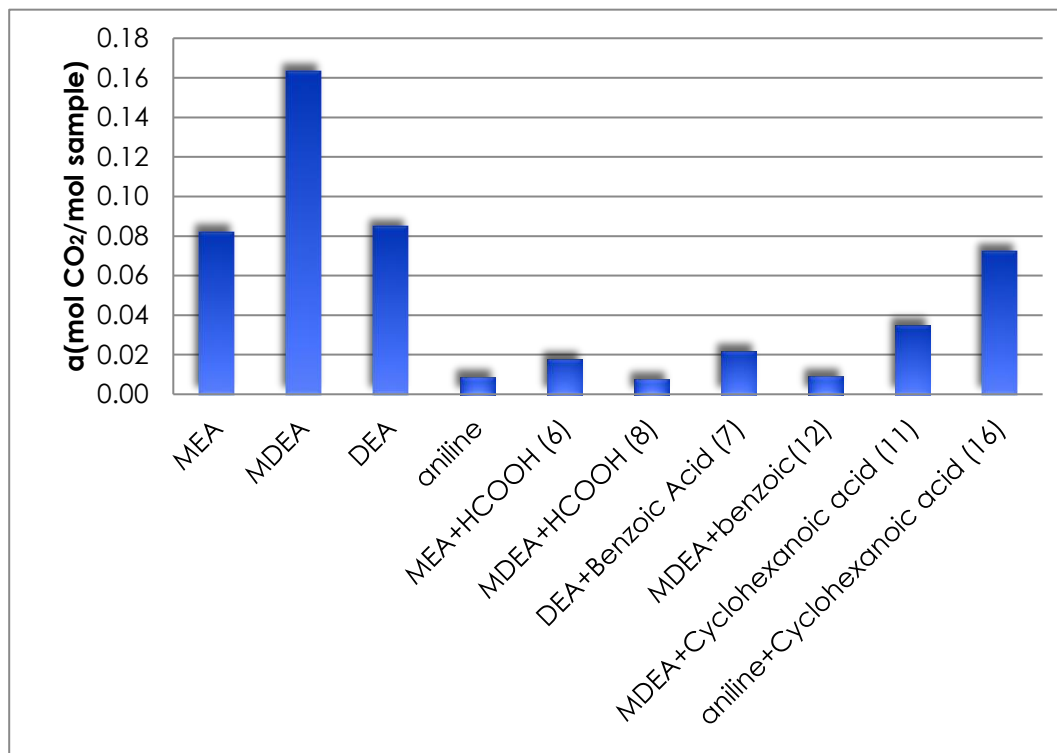
Σχήμα 7 Αποτελέσματα προσρόφησης CO<sub>2</sub> από αμίνες (32)

Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα συνάδουν με βιβλιογραφικά δεδομένα, όπως παρουσιάζονται πιο πάνω, τα οποία προκύπτουν εξίσου μετά από την πάροδο 30 λεπτών. Ωστόσο, παρατηρείται μία μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ της προσροφητικής ικανότητας MEA και DEA σε σχέση με τα προκύπτοντα δικά μας αποτελέσματα, το οποίο μπορεί να οφείλεται κυρίως στη διαφορετική πειραματική διάταξη.



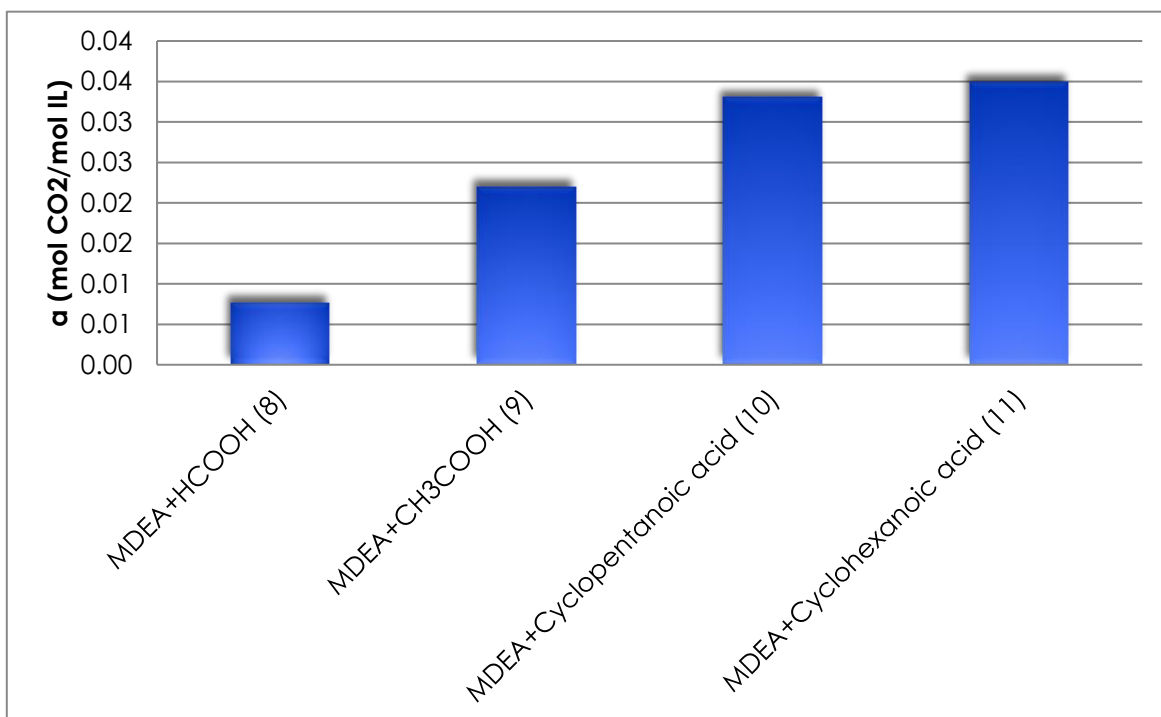
Διάγραμμα 13 Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας CO<sub>2</sub> σε αμίνες

Όσον αφορά τα ιοντικά υγρά, είναι κοινή διαπίστωση ότι τα αποτελέσματα δεν προκύπτουν βάσει της ικανότητας της αμίνης για προσρόφηση CO<sub>2</sub>. Αυτό για παράδειγμα φαίνεται από τα δείγματα 6 και 8, όπου ενώ αναμενόταν το 8 λόγω παρουσίας MDEA να παρουσιάσει πολύ υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το δείγμα 6 (παρουσία MEA), τελικά κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Επιπρόσθετα, παρόμοια αποτελέσματα φαίνεται να παρουσιάζουν και τα δείγματα 7 και 12. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το δείγμα 16 το οποίο παρόλο που απαρτίζεται από τη χειρότερη αμίνη, την ανιλίνη, παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα από το δείγμα 11 το οποίο απαρτίζεται από το ίδιο ανιόν και MDEA. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι το κατιονικό μέρος του ιοντικού υγρού δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση CO<sub>2</sub>. Αντίθετα, η ικανότητα προσρόφησης καθορίζεται από το ανιόν.



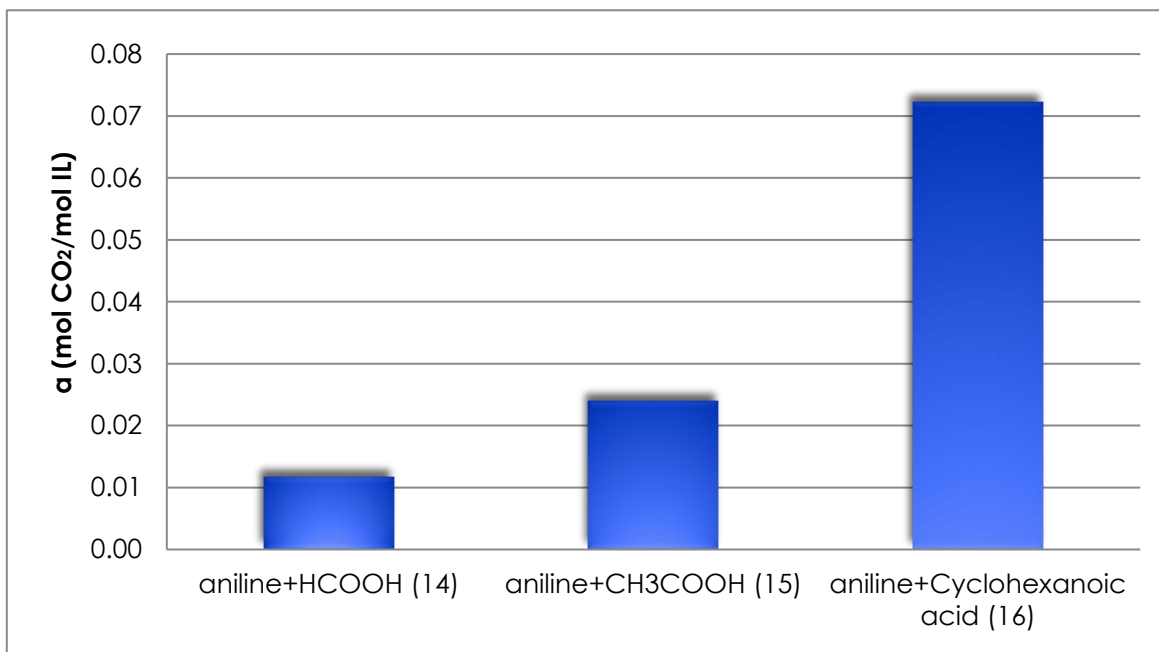
Διάγραμμα 14 Σύγκριση αμινών και IY ως προς την προσροφητική τους ικανότητα

Ακόμη, από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αλκυλική αλυσίδα του ανιόντος τόσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική ικανότητα που προκύπτει, λόγω μεγαλύτερου ελεύθερου όγκου. Παραδείγματα αποτελούν τα δείγματα 8, 9, 10 και 11, τα οποία απαρτίζονται από την ίδια αμίνη και στα οποία φαίνεται ξεκάθαρα το αναφερθέν συμπέρασμα. Επίσης, αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και στα δείγματα 14, 15 και 16 τα οποία έχουν την ανιλίνη στο κατιονικό μέρος τους.



Διάγραμμα 15 Σύγκριση IY με κατιονικό μέρος MDEA και διαφορετικό ανιονικό μέρος

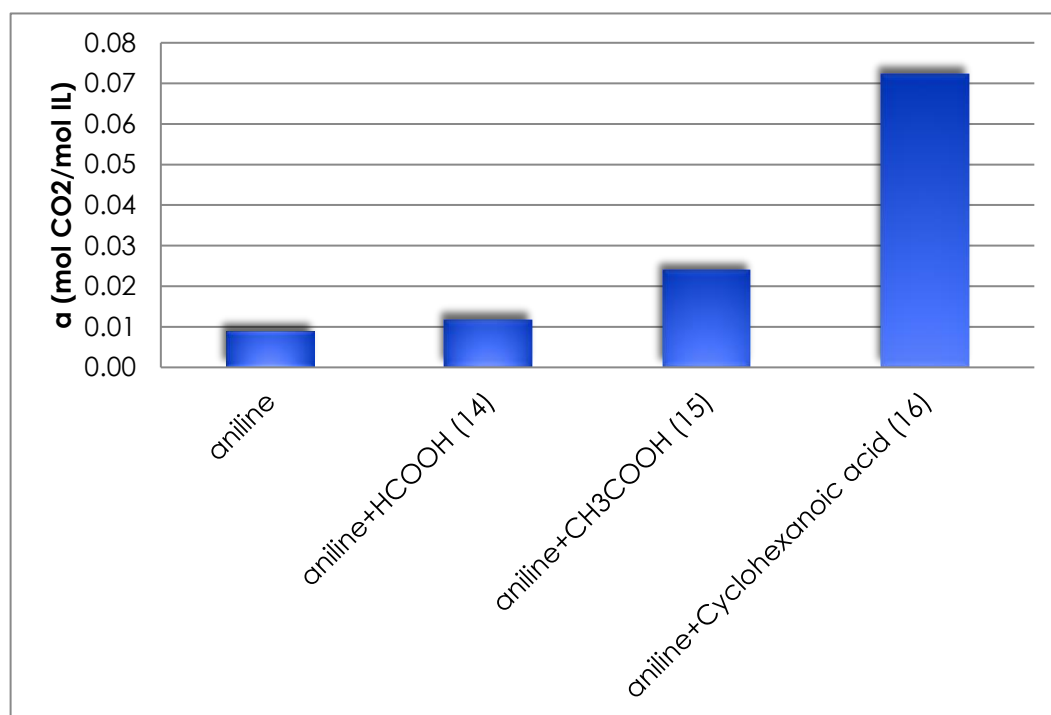




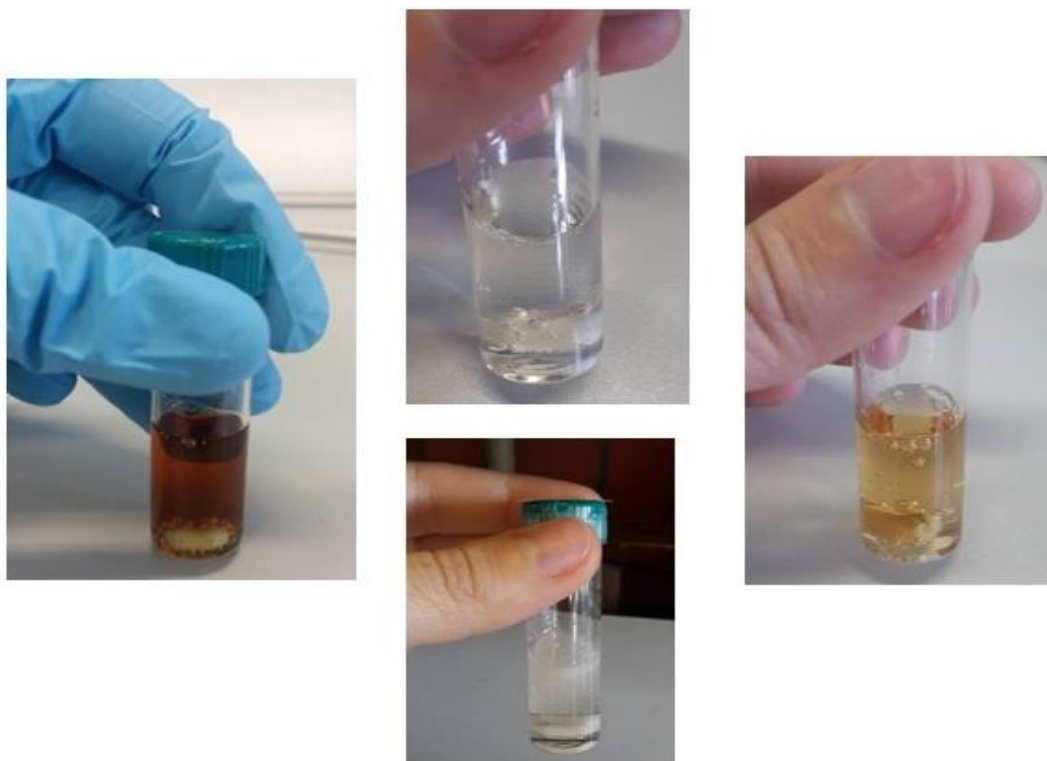
Διάγραμμα 16 Σύγκριση ΙΥ με κατιονικό μέρος ανιλίνης και διαφορετικό ανιονικό μέρος

Φαίνεται ότι τα δείγματα 11, 12 και 16 τα οποία περιέχουν στο κατιονικό τους μέρος τα μακρύτερα ανιόντα, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από όλα τα υπόλοιπα. Γίνεται μία σύγκριση μεταξύ του δείγματος 11 και 12, όπου φαίνεται ότι το CO<sub>2</sub> διαλύεται ευκολότερα στον κορεσμένο κυκλικό δακτύλιο αντί στο βενζοϊκό.

Κλείνοντας, θεωρείται πολύ θετικό το γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά ανιλίνης παρουσιάζουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την σκέτη ανιλίνη, όπως φαίνεται στα δείγματα 14, 15 και 16. Οπότε, η ανιλίνη δε συστήνεται ως διαλύτης CO<sub>2</sub>, όμως τα ιοντικά της υγρά θεωρούνται υποσχόμενα για τη δεδομένη εφαρμογή.



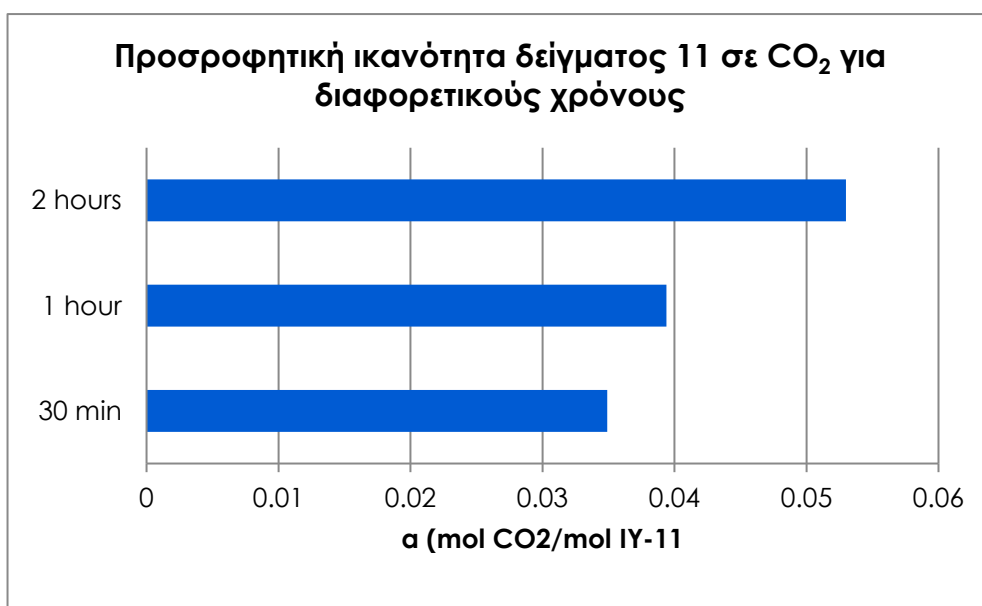
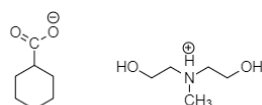
Διάγραμμα 17 Σύγκριση ανιλίνης με τα ΙΥ της



Εικόνα 44IY που έχουν προσροφήσει CO<sub>2</sub>

Στη συνέχεια, έχουν επιλεγθεί δύο IY (δείγμα 11 και 13) τα οποία παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά ως προς την προσρόφηση CO<sub>2</sub> και εξετάστηκε η προσροφητική τους ικανότητα σε διάρκεια μίας ώρας και δύο ωρών.

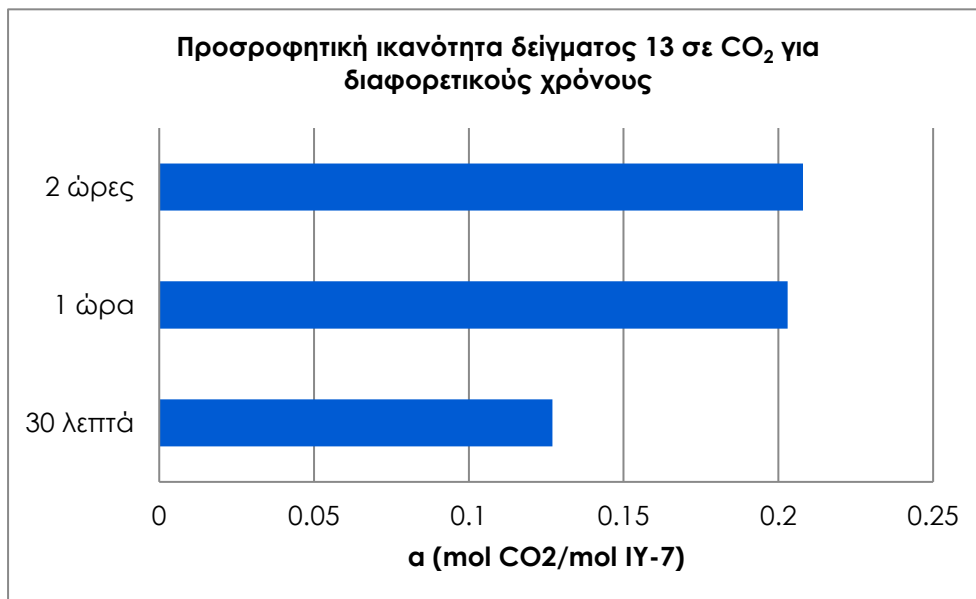
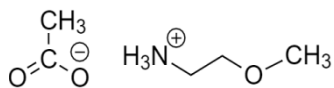
Δείγμα 11-IY 12



Διάγραμμα 18 Προσροφητική ικανότητα IY-12 σε CO<sub>2</sub> για διαφορετικούς χρόνους

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, η προσροφητική ικανότητα του ιοντικού υγρού 12 φαίνεται να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που θεωρείται θετικό.

**Δείγμα 13- IY 7**



**Διάγραμμα 19 Προσροφητική ικανότητα IY-7 σε CO<sub>2</sub> για διαφορετικούς χρόνους**

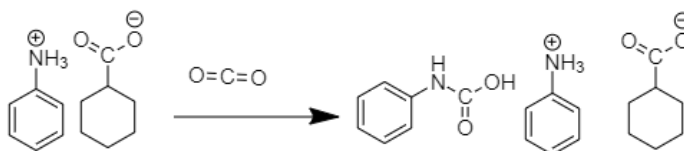
Όπως απεικονίζεται, με την πάροδο του χρόνου η προσροφητική ικανότητα του ιοντικού υγρού 7 ως προς το CO<sub>2</sub> βελτιώνεται. Παρατηρείται μάλιστα ότι υπάρχει μεγαλύτερη διαφορά στην περίπτωση προσρόφησης 1 ώρας αντί 30 λεπτών παρά στην διάρκεια 2 ωρών σε σχέση με την 1 ώρα, οπότε ίσως να μην υπάρχει η δυνατότητα προσρόφησης μεγαλύτερης ποσότητας αέριου CO<sub>2</sub>.

## 7.2 Αποτίμηση φασμάτων $^1\text{H}$ NMR σε αμίνες και ιοντικά που έχουν προσροφήσει $\text{CO}_2$

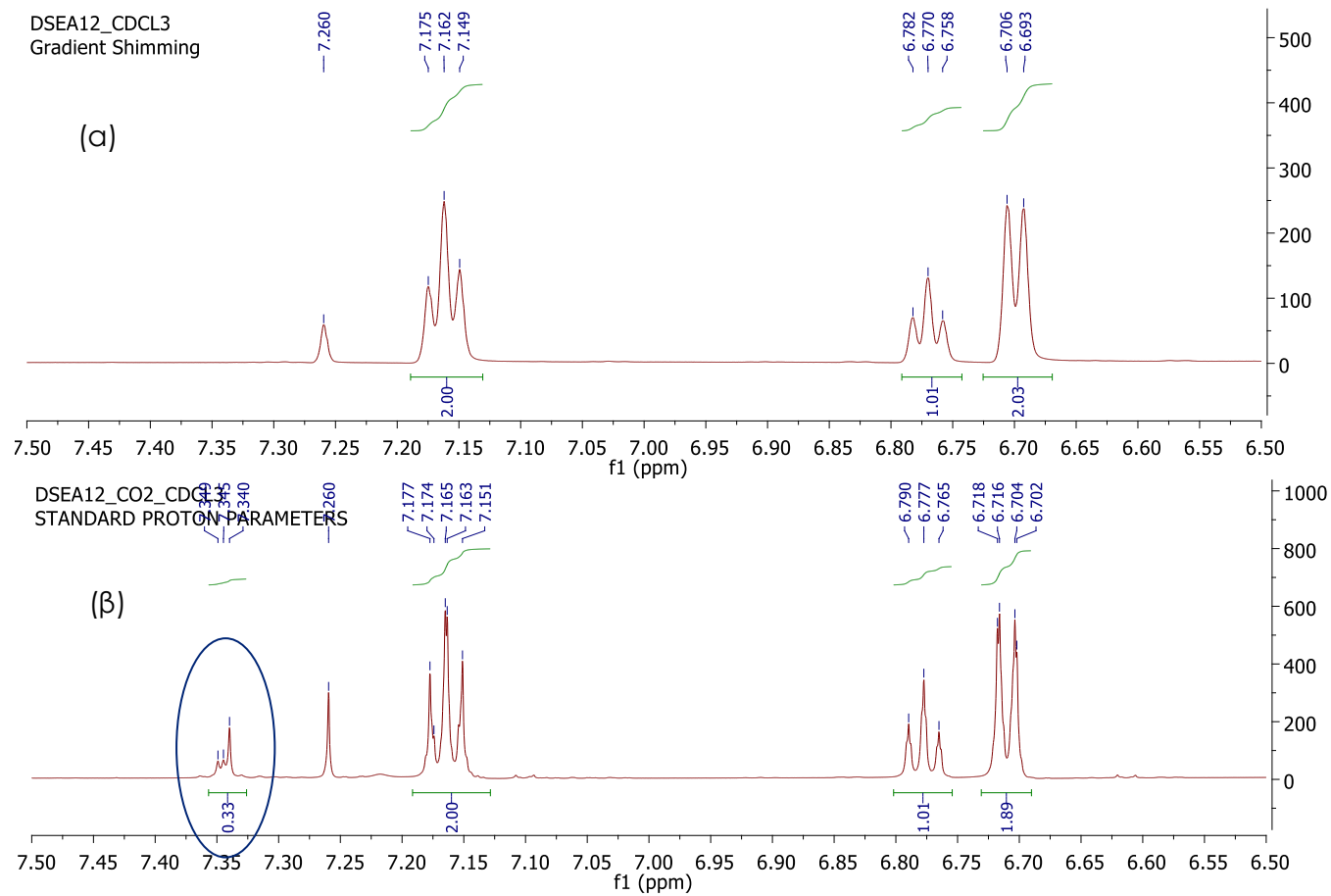
Η επιβεβαίωση χημικής προσρόφησης  $\text{CO}_2$  στις αμίνες και ΙΥ αντί φυσικής έχει επιτευχθεί μέσω της φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$  NMR. Αυτό που παρατηρήθηκε επί της ουσίας ήταν ορισμένες μετατοπίσεις των αρχικών κορυφών των φασμάτων αμινών και ΙΥ πριν τη διαδικασία προσρόφησης  $\text{CO}_2$  ή/και πιθανή εμφάνιση νέας κορυφής. Επίσης, να αναφερθεί ότι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο που είναι άμεσα συνδεδεμένο με το άζωτο (N-H) ήταν εμφανής σε αρκετές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα στο ΙΥ-4 και ΙΥ-7, όπως φαίνεται στο Παράρτημα. Αυτό συμβαίνει πιθανώς λόγω της αντίδρασης αμίνης/ΙΥ και  $\text{CO}_2$  προς σχηματισμό καρβαμικού άλατος.

Ως ενδεικτικό παράδειγμα παρατίθεται το κυκλοεξανικό ανιλίνιο (ΙΥ-11), πριν και μετά την προσρόφηση  $\text{CO}_2$ , όπου η εμφάνιση νέας κορυφής είναι εμφανής.

Όπως απεικονίζεται στο γράφημα που ακολουθεί, η διαφορά στα δύο φάσματα  $^1\text{H}$  NMR έγκειται στην εμφάνιση νέας κορυφής κοντά στα 7.35ppm στην περίπτωση προσρόφησης  $\text{CO}_2$  (2<sup>ο</sup> φάσμα). Αυτό αποδεικνύει την επίτευξη χημικής προσρόφησης και η εμφάνιση νέας κορυφής οφείλεται πιθανώς στη δημιουργία του καρβαμικού άλατος όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 9.



Σχήμα 8 Αντίδραση ΙΥ και  $\text{CO}_2$  προς σχηματισμό καρβαμικού άλατος

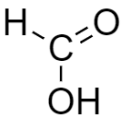
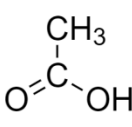
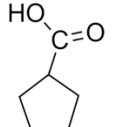
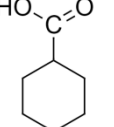
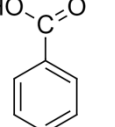
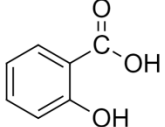
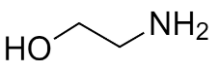

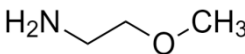


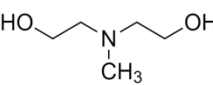






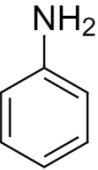
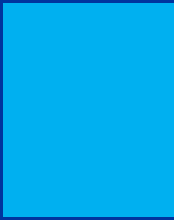


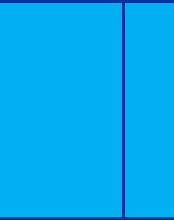






Εικόνα 45 Σύγκριση φασμάτων  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ) ΙΥ-11 πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση  $\text{CO}_2$

## Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση 14 νέων πρωτικών ιοντικών υγρών (ΠΙΥ), εκ των οποίων εννέα είναι ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος (25°C), δύο είναι στερεά ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος και τρία πιθανώς δεν είναι ιοντικά υγρά. Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται συνοπτικά τα συντιθέμενα ΙΥ και η φυσική τους κατάσταση.

Πίνακας 17 Συνοπτικός πίνακας συντιθέμενων ΙΥ

Όπου:  Στερεό ΙΥ θερμοκρασίας δωματίου  
 Ιοντικό Υγρό θερμοκρασίας δωματίου  
 Πιθανώς μη ΙΥ

Ο δομικός χαρακτηρισμός των ιοντικών υγρών επιτεύχθηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους όπως για παράδειγμα φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού υδρογόνου ( $^1\text{H}$  NMR) και φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).

Η επιτυχής μεταφορά πρωτονίου από το οξύ προς τη βάση κατά Brønsted έχει επιβεβαιωθεί τόσο από τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR (μη εμφάνιση κορυφής άνω των 9ppm) όσο και από τα φάσματα FT-IR (εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν στα αμμωνιακά άλατα των ιοντικών υγρών).

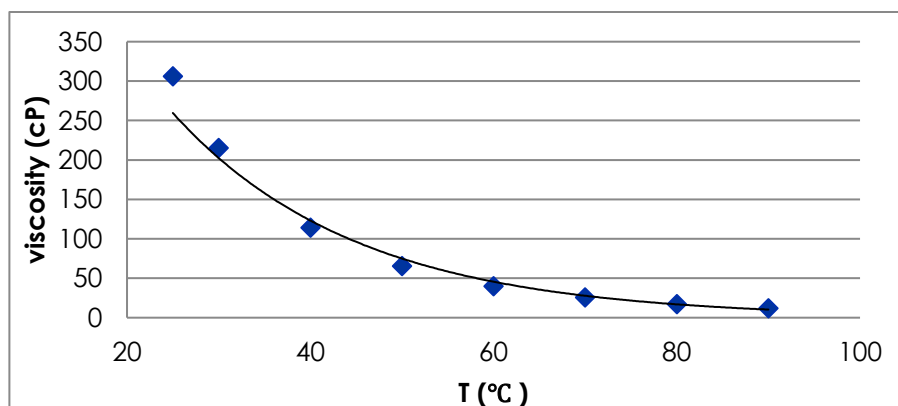
Προσδιορίστηκε το ποσοστό υγρασίας στα ιοντικά υγρά μέσω της μεθόδου Karl Fischer, το οποίο κυμαίνεται από 0.130-0.677%. Συνεπώς, παρόλο που τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται γενικά ως υγροσκοπικές ενώσεις, φαίνεται ότι λόγω της ξηρότητας των αντιδραστηρίων και της στεγανότητας των συνθηκών τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι πολύ θετικά. Θεωρείται σημαντικό καθώς η ύπαρξη υγρασίας στα ΙΥ επιφέρει σημαντικές φυσικές και χημικές επιπτώσεις, όπως για παράδειγμα χαμηλότερες τιμές ιξώδους και πυκνότητας.

Επίσης, μετρήθηκε το ιξώδες στα ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος σε εύρος θερμοκρασιών 25-90°C. Θεωρείται μία πολύ σημαντική φυσική ιδιότητα για τις διάφορες διεργασίες και οι τιμές που έχουν προκύψει κυμαίνονται από 11-3475cP στους 25°C. Διαπιστώθηκε η εκθετική μορφή της τιμής ιξώδους συναρτήσεως της θερμοκρασίας, οπότε ισχύει η μορφή της εξίσωσης Arrhenius, όπου το ιξώδες μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας:

$$\eta = Ae^{\frac{1}{RT}}$$

Παρατηρήθηκε επιπλέον ότι το ιξώδες επηρεάζεται από το σχήμα και μέγεθος των ιόντων που απαρτίζουν το ΙΥ (σε μεγαλύτερο βαθμό από το κατιόν παρά το ανιόν), τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Van der Waals, δυνάμεις Coulomb, δεσμοί- H) και το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας κατιόντος.

Παρατίθεται ως ενδεικτικό παράδειγμα το γράφημα ιξώδους συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το οξικό 2-μεθοξυαιθυλαμμώνιο (ΙΥ-7).



Διάγραμμα 20 Ιξώδες συναρτήσεως θερμοκρασίας για ΙΥ-7

Το σημείο τήξης των στερεών ιοντικών υγρών θερμοκρασίας περιβάλλοντος προσδιορίστηκε με οπτική παρατήρηση από το όργανο Gallenkamp Melting Apparatus, όπως επίσης μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Οι τιμές των σημείων τήξεως κυμαίνονται από 57.4-79.3 °C. Παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο μήκος αλκυλικής αλυσίδας είχε ως αποτέλεσμα μικρότερο σημείο τήξης, λόγω μεγαλύτερων αποστάσεων ιόντων και ασθενέστερων δυνάμεων έλξης.

Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά όλων των ΙΥ μέσω του DSC. Έγινε αντιληπτό ότι η θερμική συμπεριφορά των ΙΥ επηρεάζεται τόσο από το ανιόν όσο και από το κατιόν. Μάλιστα, η ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων οδηγεί συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης και μεγαλύτερης δυσκολίας ψύξης. Επίσης, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας τόσο πιο μικρή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αυτό εξηγείται λόγω της χαμηλότερης κινητικότητας των δομικών μονάδων που έχει ως αποτέλεσμα την πιο εύκολη μετάβαση στην ελαστική κατάσταση.

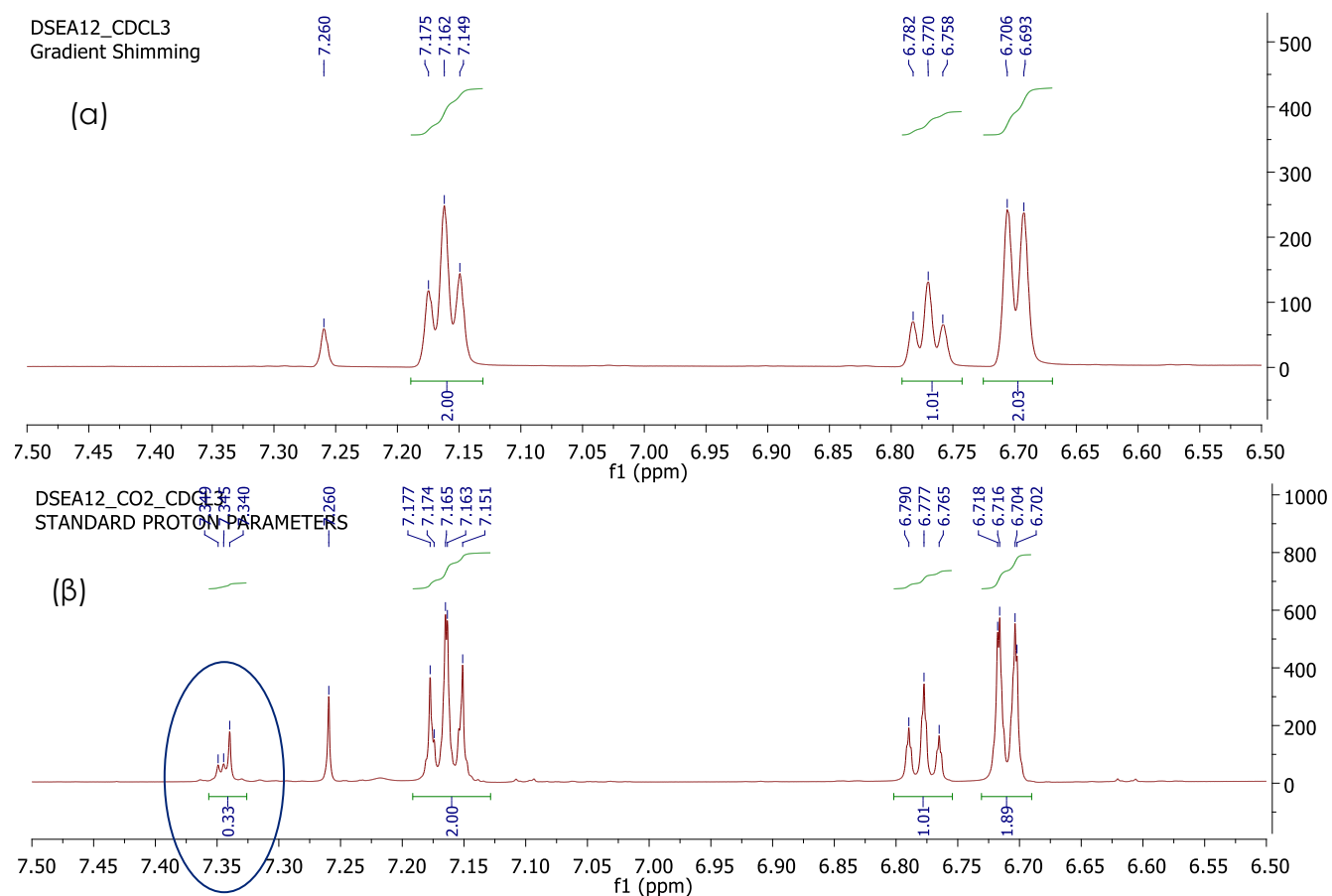
Η επιβεβαίωση του πράσινου χαρακτήρα των ιοντικών υγρών έγινε με τη μελέτη της βιοαποικοδομησιμότητας μέσω της πρότυπης μεθόδου bod<sub>5</sub>. Τα προκύπτοντα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας κυμαίνονται από 22.6-88.3 %, επομένως διαπιστώνεται ότι αρκετά από αυτά μπορούν να θεωρηθούν άμεσα βιοαποικοδομήσιμα. Η ικανότητα βιοαποικοδομησιμότητας τους εξαρτάται από το ανιόν ή/και το κατιόν και ο αρωματικός δακτύλιος, το υδροξύλιο και η ύπαρξη μεγάλου κυκλικού δακτυλίου προσδίδουν καλύτερα ποσοστά βιοαποικοδομησιμότητας.

Έπειτα, επιλεγμένες αμίνες και ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα ρόφησης αερίου CO<sub>2</sub> σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας (50 °C), πίεσης (60 bar) και χρόνου παραμονής (30 min) σε διαθέσιμη διάταξη. Οι τιμές προσροφητικής ικανότητας για τις αμίνες κυμαίνεται από  $\alpha = 0.0089-0.3761$  (mol CO<sub>2</sub>/mol amine), ενώ των ιοντικών υγρών  $\alpha = 0.0076-0.1290$  (mol CO<sub>2</sub>/mol ΙΥ). Τα καλύτερα αποτελέσματα εντοπίζονται στην 2-μεθοξυαιθυλαμίνη όσον αφορά τις αμίνες και το οξικό 2-μεθοξυαιθυλαμμώνιο για τα ιοντικά υγρά. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερο βαθμό επίδρασης στην προσροφητική ικανότητα παρουσιάζει το ανιόν και όχι το κατιόν. Η μεγαλύτερη αλκυλική αλυσίδα ανιόντος προσδίδει επίσης καλύτερα αποτελέσματα λόγω μεγαλύτερου ελεύθερου όγκου.



Η επιβεβαίωση χημικής αντί φυσικής προσρόφησης CO<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού υδρογόνου (<sup>1</sup>H NMR), όπου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νέων κορυφών ή/και μετατοπίσεις στις κορυφές των φασμάτων.

Παρουσιάζεται το φάσμα του κυκλοξανικού ανιλινίου πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση CO<sub>2</sub>, όπου η δημιουργία νέας κορυφής είναι εμφανής.



Σχήμα 9 Σύγκριση φασμάτων <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) ΙΥ-11 πριν (α) και μετά (β) την προσρόφηση CO<sub>2</sub>

Τέλος, τα δύο αποδοτικότερα ΙΥ ως προς την προσρόφηση CO<sub>2</sub> έχουν αφιεθεί για μία και δύο ώρες στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ώστε να μελετηθεί η περαιτέρω ικανότητα τους για προσρόφηση αερίου CO<sub>2</sub>. Αποδείχτηκε ότι με την πάροδο μεγαλύτερου χρόνου η προσροφητική ικανότητα τους όντως βελτιώθηκε.

## Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- ✓ Έχει παρατηρηθεί ότι τα μεγάλα και πολύπλοκα οξέα, όπως για παράδειγμα το κυκλοπεντανικό ή κυκλοεξανικό οξύ παρουσιάζουν αρκετά καλά αποτελέσματα σε όλες τις φυσικοχημικές αλλά και βιολογικές ιδιότητες που έχουν μετρηθεί. Συνεπώς, εισηγείται η σύνθεση νέων ΙΥ έχοντας στο ανιονικό τους μέρος αυτά τα οξέα και ως κατιονικό μέρος μία από τις αμίνες που έχουν εξεταστεί στην παρούσα διπλωματική εργασία ή και άλλες.
- ✓ Η προσρόφηση CO<sub>2</sub> μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ή/και χρόνου. Μπορεί επίσης να δημιουργηθεί ένα προφίλ θερμοκρασιών ή πιέσεων έχοντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.
- ✓ Θα ήταν σημαντικό να εξεταστεί η ανάκτηση αμινών και ιοντικών υγρών που έχουν υποστεί προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα.

## Βιβλιογραφία

1. **Tzani, Andromachi.** ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ. Αθήνα : s.n., 2017.
2. Εναλλακτικοί διαλύτες. Εισαγωγή στην Πράσινη Χημεία. [Ηλεκτρονικό] [https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/2310/1/10\\_chapter\\_9\\_b.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/2310/1/10_chapter_9_b.pdf).
3. Introduction to Ionic Liquids. [Ηλεκτρονικό] Merck, 2019. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids0.html>. Volume 5 Article 6.
4. **Χατζηαντωνίου-Μαρούλη, Κωνσταντίνα.** Πράσινοι Διαλύτες.Οι διαλύτες του μέλλοντος. [Ηλεκτρονικό]
5. **Ugarteburu, Marta Castañeda.** ASSESSMENT OF THE WATER CONTENT IN SEVERAL IONIC LIQUIDS USING THE COULOMETRIC KARL FISCHER TECHNIQUE. [Ηλεκτρονικό]
6. *What is viscosity.* USA : Brookfield Ametek, 2019. 9001/2015.
7. *Synthesis and structure -properties studies of biodegradable hydroxylammonium-based protic ionic liquids.* **Andromachi Tzani, Marianthi Elmaloglou, Charalampos Kyriazis, Dionysia Aravopoulou, Ioannis Kleidas, Achilleas Papadopoulos, Efstathia Ioannou, Apostolos Kyritsis, Epaminondas Voutsas, Anastasia Detsi.** Athens, Greece : Elsevier, 2016, *Journal of Molecular Liquids* 224 (2016) 366-376.
8. Ιξώδες. [Ηλεκτρονικό] <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/405/guide-5.pdf>..
9. **Filipa M. Maia, Noelia Calvar, Emilio J. González, Aristides P. Carneiro, Oscar Rodriguez and Eugénia A. Macedo.** Modeling of Ionic Liquid Systems: Phase Equilibria and Physical Properties. *Ionic Liquids - New Aspects for the Future.* [Ηλεκτρονικό] January 2013. <https://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-new-aspects-for-the-future/modeling-of-ionic-liquid-systems-phase-equilibria-and-physical-properties>. 10.5772/51812.
10. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) . [Ηλεκτρονικό] [http://courses.matersci.upatras.gr/public/yk/Parartima\\_5.pdf](http://courses.matersci.upatras.gr/public/yk/Parartima_5.pdf).
11. **Ψαρράς, Γ. Χ.** Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry). *Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών.* [Ηλεκτρονικό] May 2004. [https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/PHY1973/Metartychiako\\_Polymerwn\\_DSC\\_Nov\\_16.pdf](https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/PHY1973/Metartychiako_Polymerwn_DSC_Nov_16.pdf).
12. Biodegradability-compostability. [Ηλεκτρονικό] Ecozema, 2015. <https://ecozema.com/en/why/biodegradability-compostability/>. 00146180245.

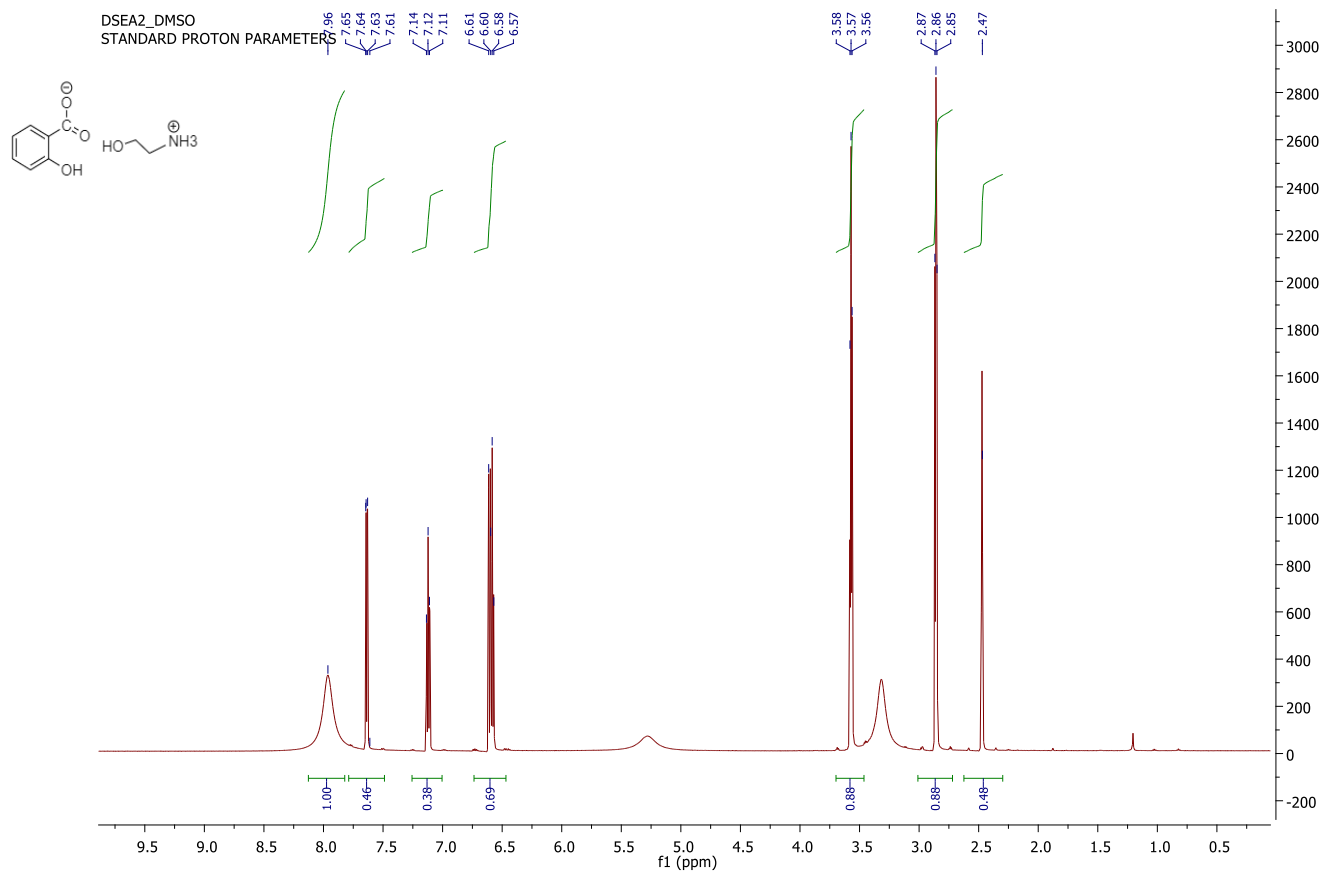
13. **Α.Βλυσίδης, Ε.Γρηγοροπούλου, Γ.Λυμπεράτος.** *Περιβαλλοντική Μηχανική*. Αθήνα : ΕΜΠ.
14. **Σπυριδούλα, Βαλλιανάτου.** ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ CLEAN ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΥ ΣΕ ΣΥΝΔΙΑΣΜΟ ΜΕ ΤΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΟΝΟΣΕΙΡΩΝ. [Ηλεκτρονικό] December 2011.  
[http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/5458/3/Nimertis\\_Vallianatou%28geo%29.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/5458/3/Nimertis_Vallianatou%28geo%29.pdf).
15. *Five Day Biochemical Oxygen Demand*. **G.C.Delzer, S.W.McKenzie**. Book 9-A7 (third edition), 2003. 11/2003.
16. **Τσαρπαλή, Βασιλική.** *Διερεύνηση τοξικότητας ιοντικών υγρών με τη χρήση οργανισμών βιοενδεικτών και in vitro βιολογικών μοντέλων*. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, 2018.
17. **Marina Cvjetko Bubalo, Kristina Radošević, Ivana Radojčić Redovniković, Igor Šlivac, and Višnja Gaurina Srček.** Toxicity mechanisms of ionic liquids. [Ηλεκτρονικό] 2017.  
[https://bib.irb.hr/datoteka/897468.Archives\\_of\\_Industrial\\_Hygiene\\_and-Toxicology-Toxicity\\_mechanisms\\_of\\_ionic\\_liquids.pdf](https://bib.irb.hr/datoteka/897468.Archives_of_Industrial_Hygiene_and-Toxicology-Toxicity_mechanisms_of_ionic_liquids.pdf). 10.1515/aiht-2017-68-2979.
18. Cyclohexanecarboxylic acid. [Ηλεκτρονικό] PubChem.  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclohexanecarboxylic-acid#section=Boiling-Point>.
19. *Electropolymerization in a novel proton functionalized room temperature ionic liquid anilinium acetate*. **Feixue Zou, Xinxin Yu, Jing Zhang, Ni Cheng, Xirong Huang**. China : Elsevier, 2015. *Synthetic Metals* 204 (2015) 76-83.
20. **Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon.** *Ionic Liquids and Green Chemistry. 9th Edition Houghton Mifflin Co (2008) pg 335.*
21. Melting Point determination. [Ηλεκτρονικό]  
<https://eclass.uniwa.gr/modules/document/file.php/TIE177/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%BF%20%CF%84%CE%AE%CE%BE%CE%B7%CF%82.pdf>.
22. **Δούκα, Αλίκη.** *Σύνθεση και μελέτη ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές*. [Ηλεκτρονικό] 2012.  
[http://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/7040/doukaa\\_ionic.pdf?sequence=3](http://dspace.lib.ntua.gr/dspace2/bitstream/handle/123456789/7040/doukaa_ionic.pdf?sequence=3).
23. *Thermal analysis of polymers. Selected Applications*. [Ηλεκτρονικό]  
[https://www.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/gp/gtap/thermal\\_analysis\\_of\\_polymers\\_en.pdf](https://www.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/gp/gtap/thermal_analysis_of_polymers_en.pdf). 01/2013.

24. *State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids*. **Mahinder Ramdin, Theo W. de Loos, and Thijs J.H. Vlugt**. The Netherlands : s.n., 2012. 10.1021/ie3003705 | Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 8149–8177.
25. *CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods*. **Elena Torralba-Calleja, James Skinner, and David Gutiérrez-Tauste**. Article ID 473584, s.l. : Hindawi Publishing Corporation, 2013, Τόμ. 2013. 10.1155/2013/473584.
26. *Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology Development from the Beginning of 2013*. **Bryce Dutcher, Maohong Fan, and Armistead G. Russell**. United States : s.n., 2013. 10.1021/am507465f.
27. *Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using [Emim][Ac] ionic liquid, piperazine activated N-methyldiethanolamine and promoted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in a bench scale*. **F. Zareie-kordshouli, A. Lashani-zadehgan, P. Darvishi**. Iran : Elsevier, 2017. International Journal of Greenhouse Gas Control 62 (2017) 46-60.
28. 2-methoxy-ethylamine. [Ηλεκτρονικό] Chemical Book, 2017. [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB7352939.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7352939.htm).
29. *A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption in ionic liquid-based solvents*. **Shervan Babamohammadi, Ahmad Shamiri and Mohamed Kheireddine Aroua**. Rev Chem Eng 2015; 31(4): 383–412, Malaysia : s.n., 2015. DOI :10.1515/revce-2014-0032 .
30. Karl Fisher Volumetric Titration Theory and Practice. *Radiometer analytical SAS*. [Ηλεκτρονικό] 2004. 2004-040.
31. Karl Fischer Titration Basics. *Aqua Star*. [Ηλεκτρονικό] Merck, Sigma-Aldrich, 2019. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/karl-fischer-titration/volumetric-reagents.html>.
32. **João Gomesa, Samuel Santosa and João Bordadob**. *Choosing amine-based absorbents for CO<sub>2</sub> capture*. Lisbon : s.n., 2017. 0959-3330.
33. **Betsey, Seibel**. *Understanding Total Organic Carbon (TOC) and Why it should be Measured*. Mason, Ohio : Teledyne Tekmar, July 2014. 9001:2000.
34. **Lucio, Anthony**. *How It Works: The Karl Fischer Titration*. [Ηλεκτρονικό] July 2013. <https://chem.uiowa.edu/sites/chem.uiowa.edu/files/people/shaw/LUCIO%20GM%20KF-Titration%20March-2013.pdf>.
35. *Uses of Ionic Liquids*. [Ηλεκτρονικό] Koei Chemical Co.LTD. [https://www.koei-chem.com/en/en\\_product/ion/use.html](https://www.koei-chem.com/en/en_product/ion/use.html).
36. *Machinery Lubrication. A Closer Look at Karl Fischer Coulometric Titration*. Tulsa : Corporation Noria, 2019. OK 74105.

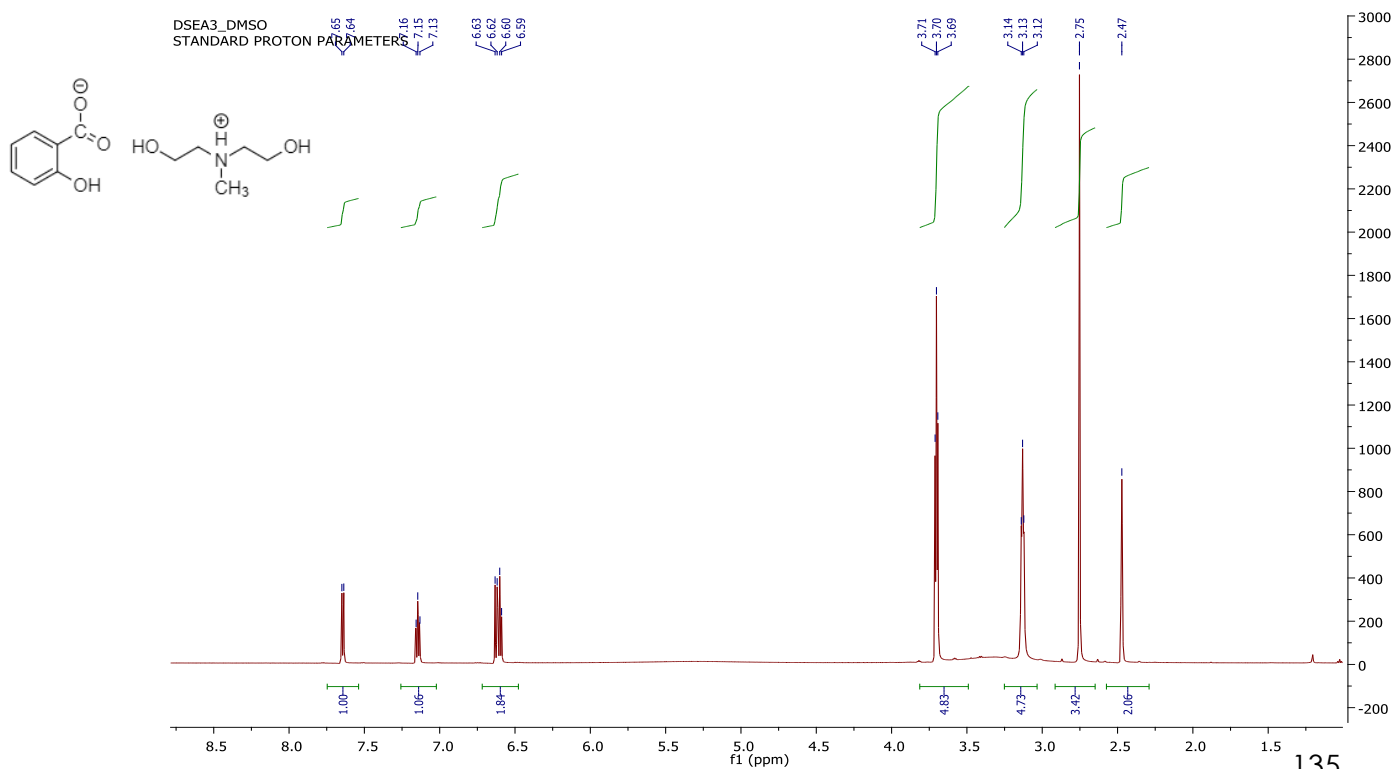
37. *Biochemical Oxygen Demand*. **Michael R. Penn, James J. Pauer, James R. Mihelcic.**  
Τόμ. Environmental and Ecological Chemistry-Vol II.

# Παράρτημα

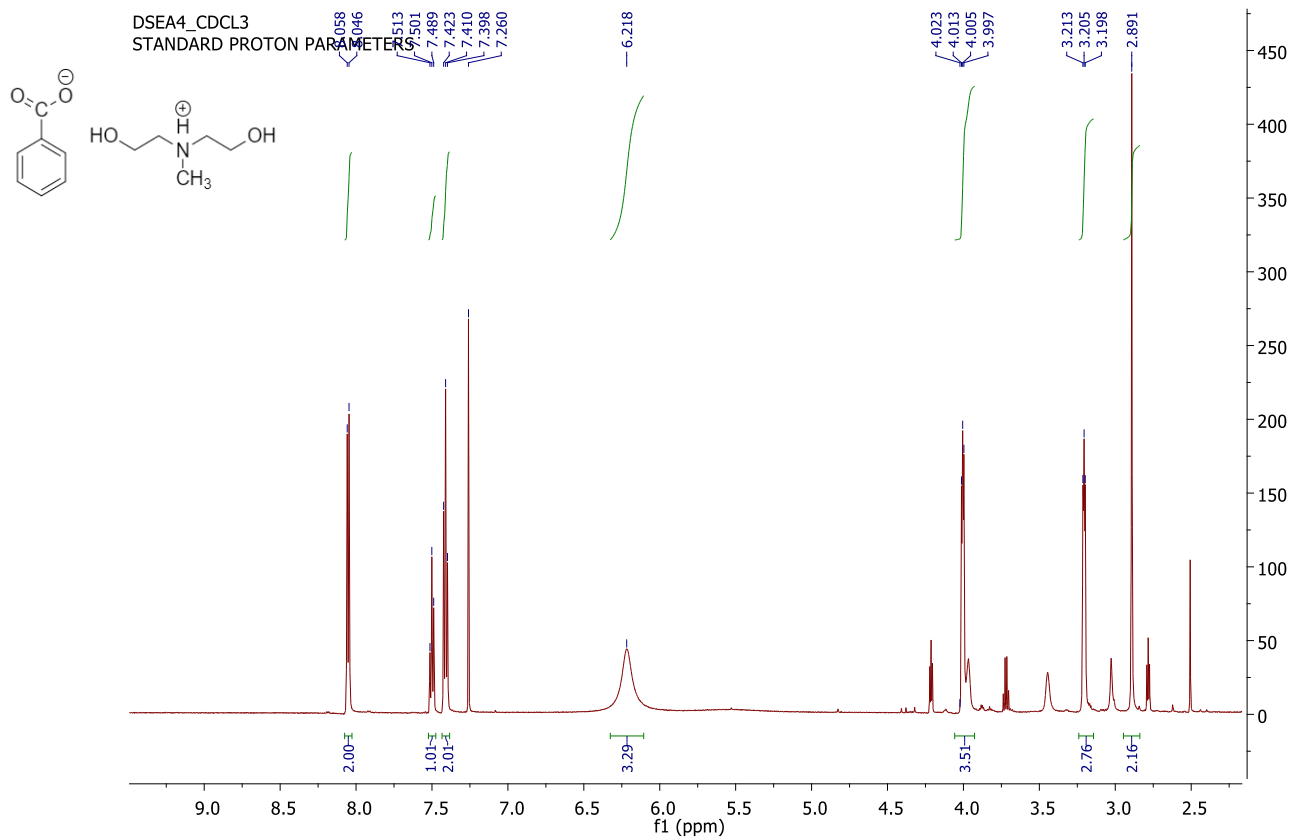
## Φάσματα $^1\text{H}$ NMR



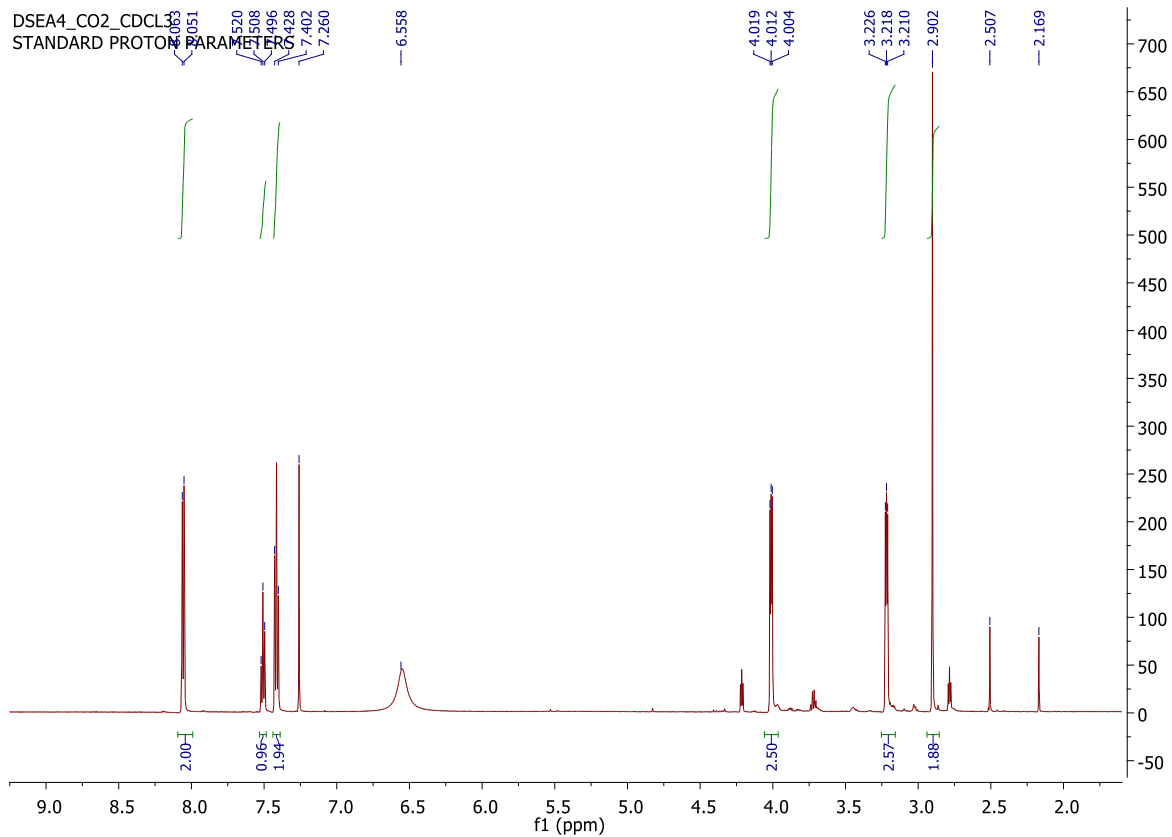
Σχήμα 10 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ) του IY-1



Σχήμα 11 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ) του IY-2

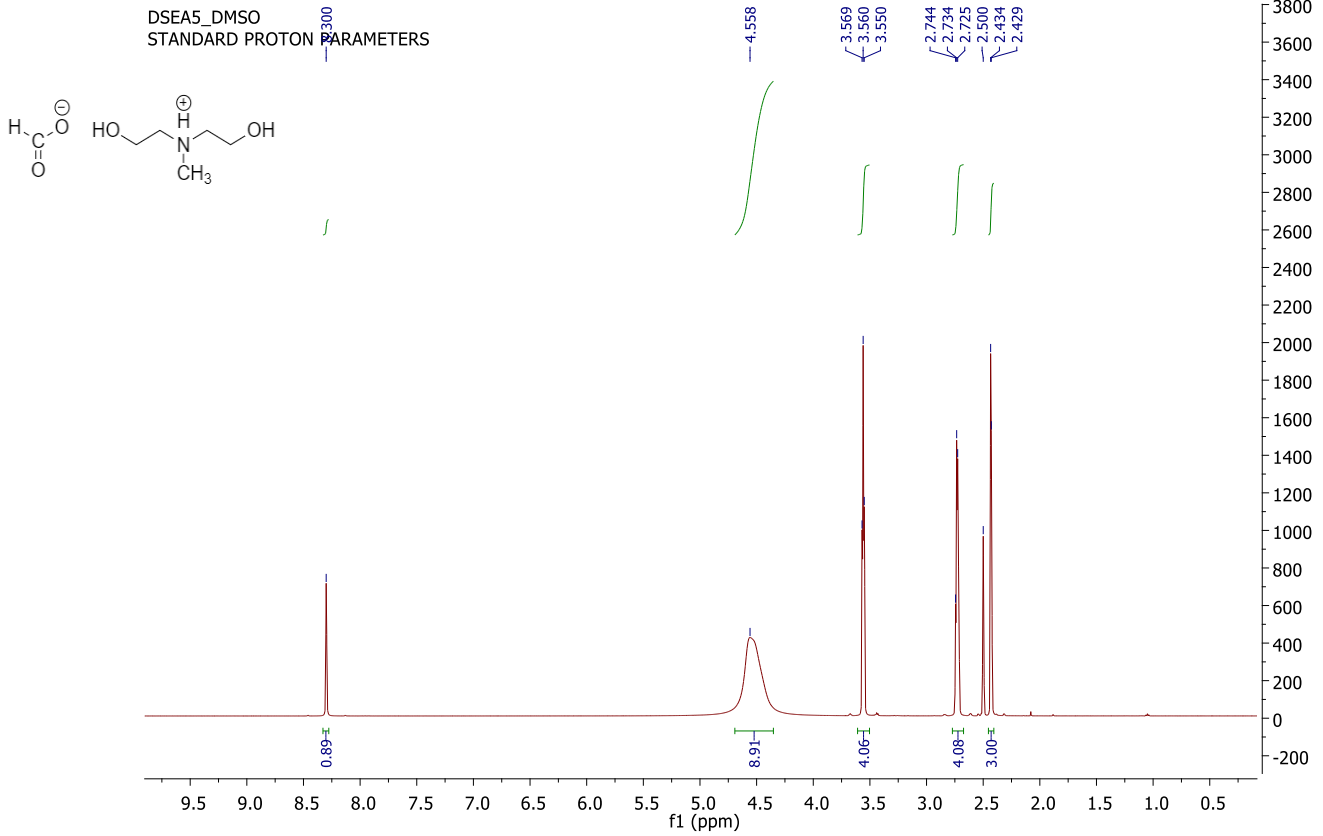


Σχήμα 13 Φάσμα H NMR(CDCl<sub>3</sub>) του IY-3

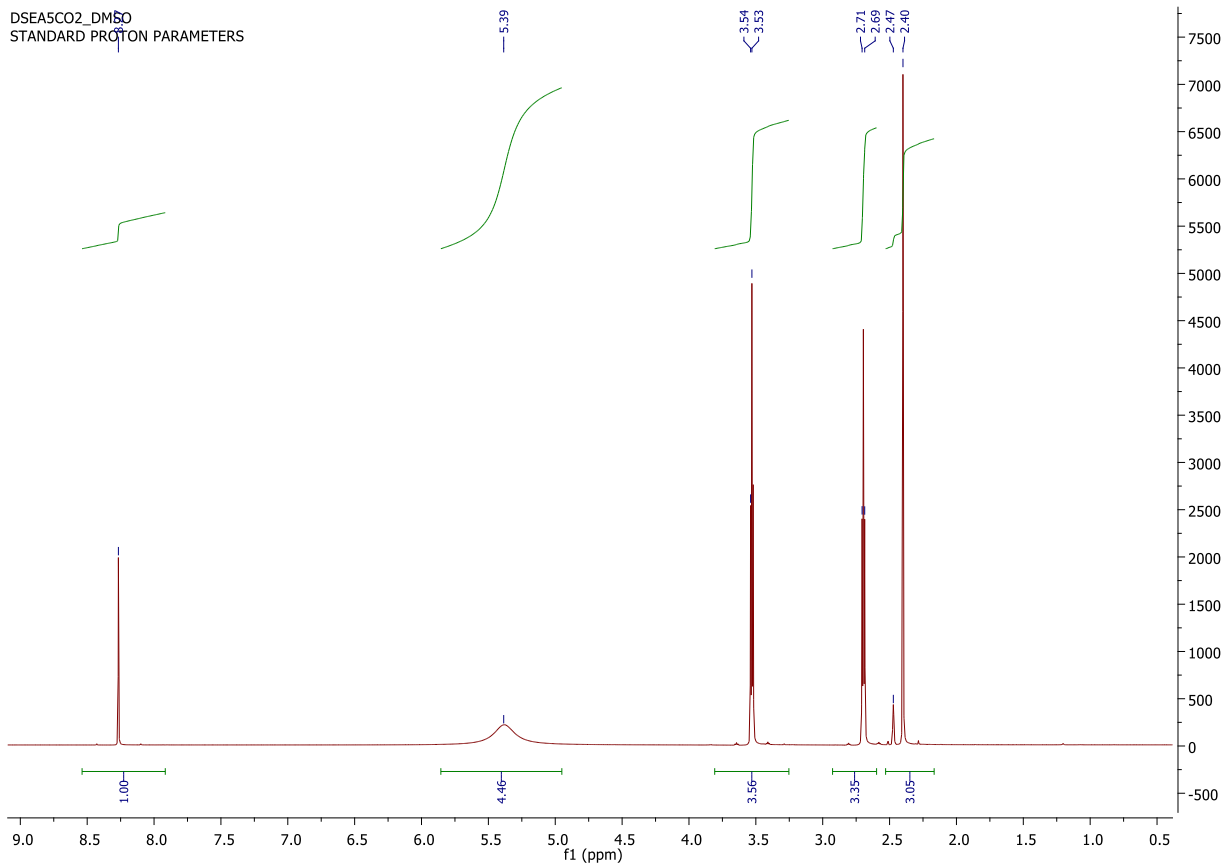


Σχήμα 12 Φάσμα H NMR(CDCl<sub>3</sub>) του IY-3&CO<sub>2</sub>

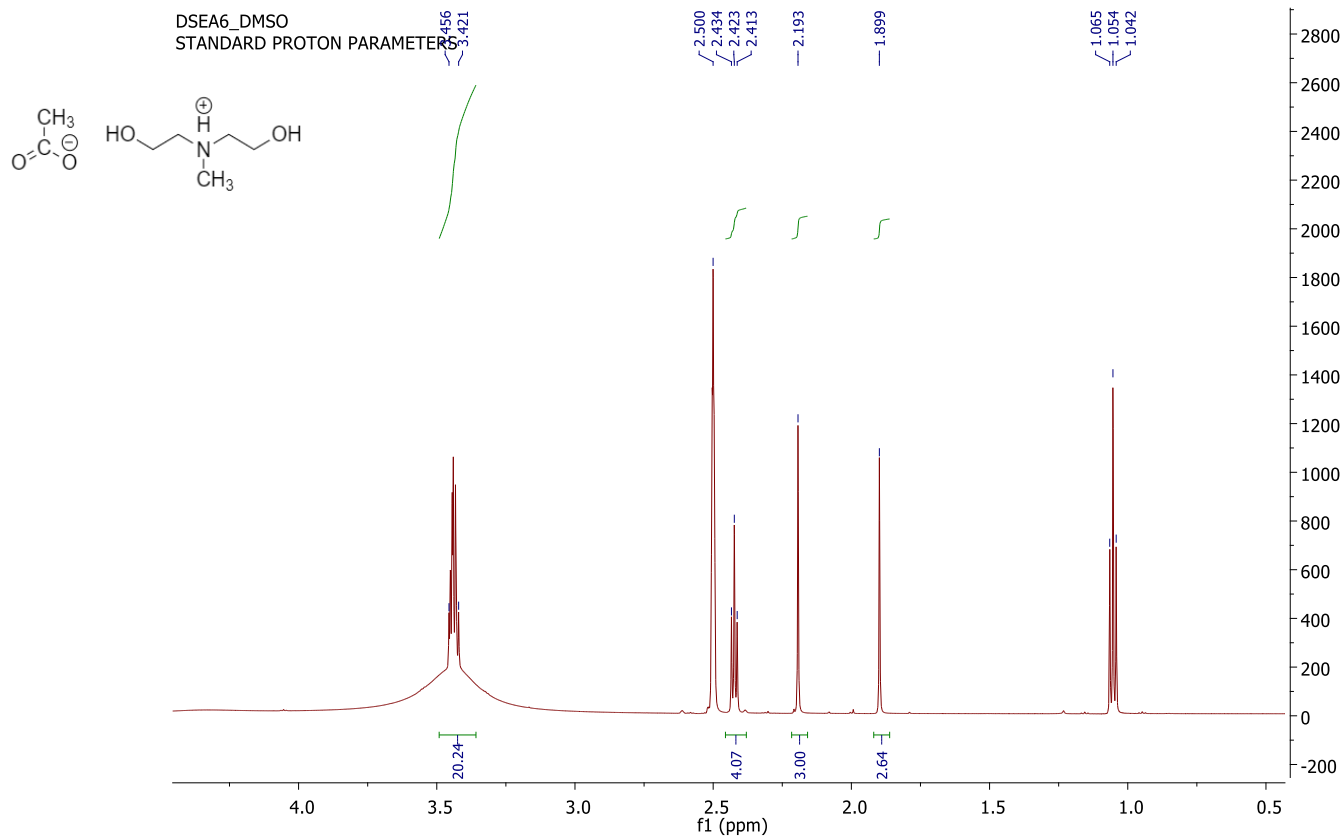




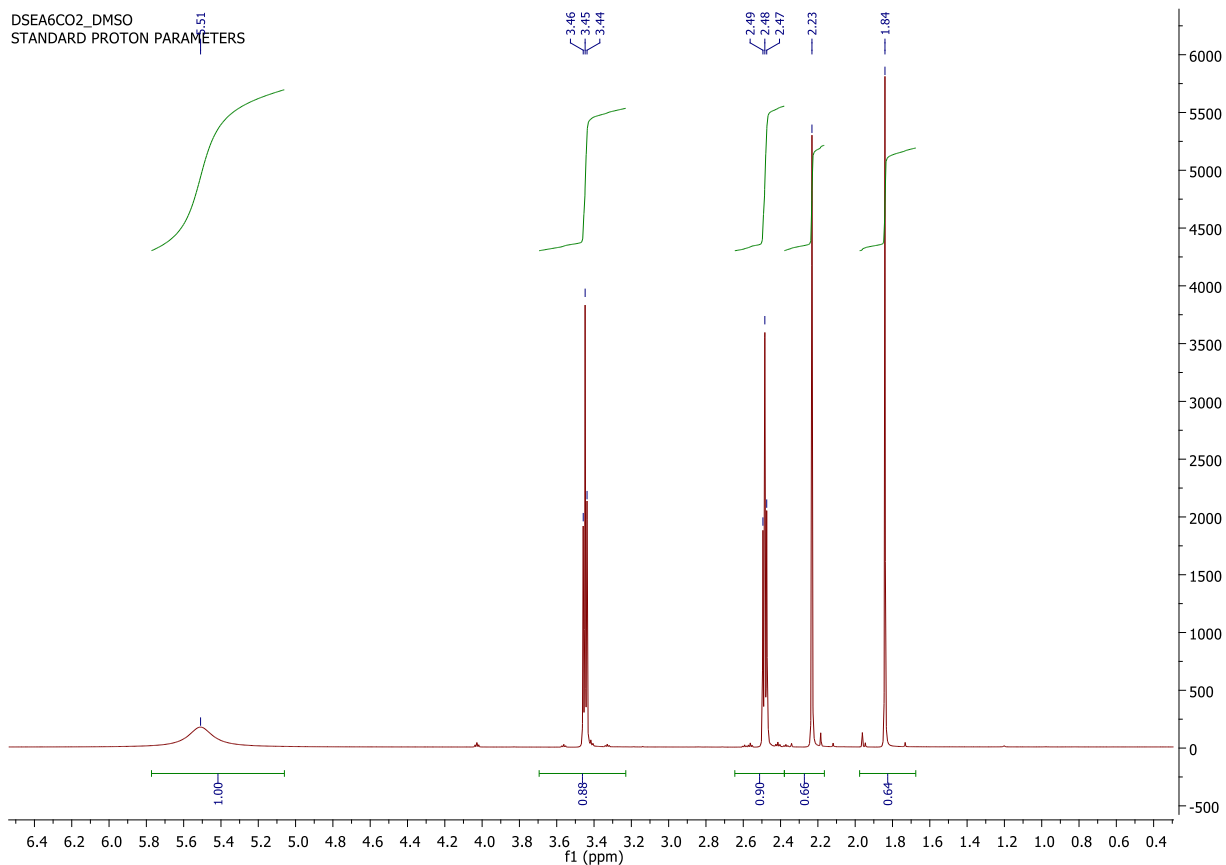
Σχήμα 14 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-4



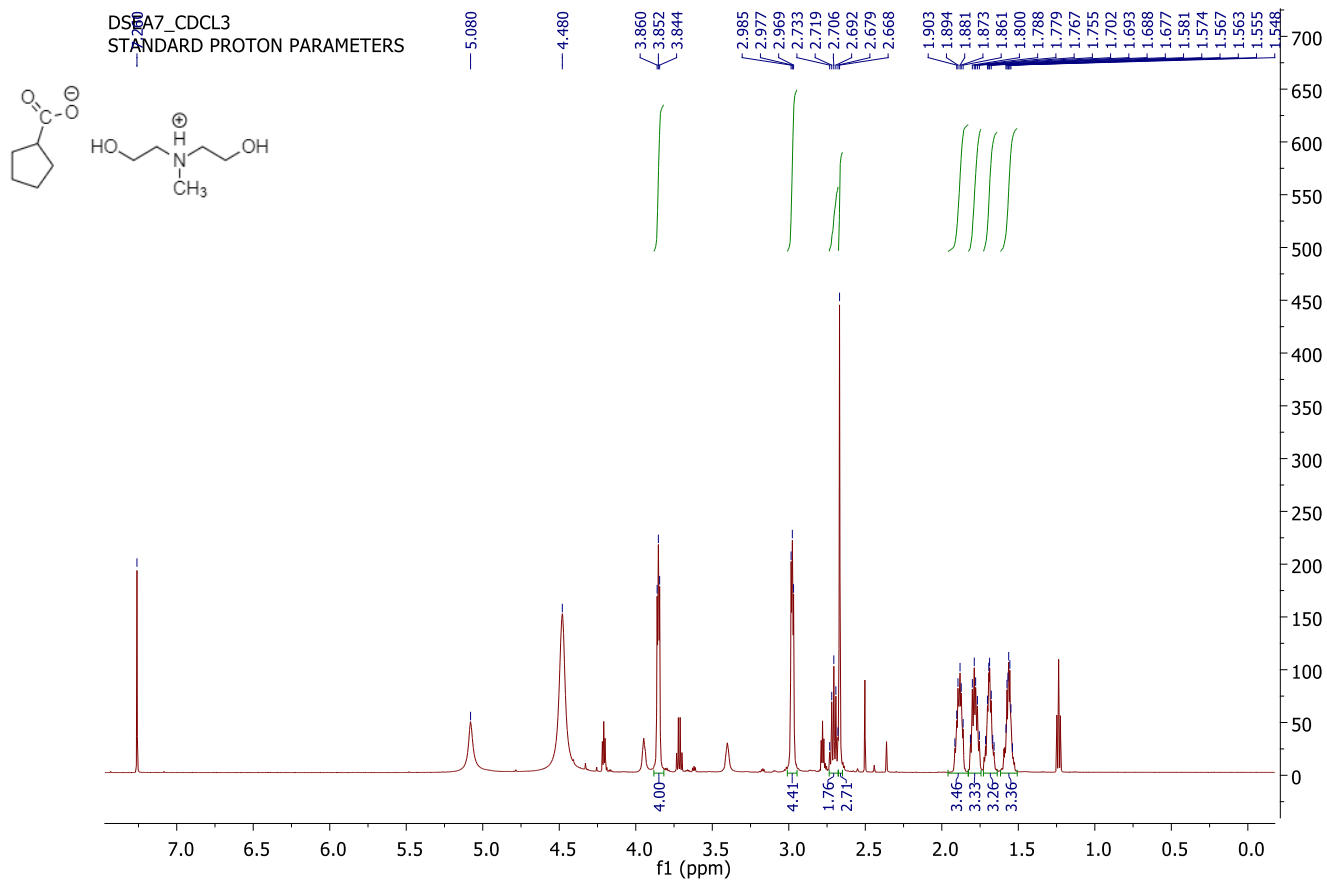
Σχήμα 15 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-4&CO<sub>2</sub>



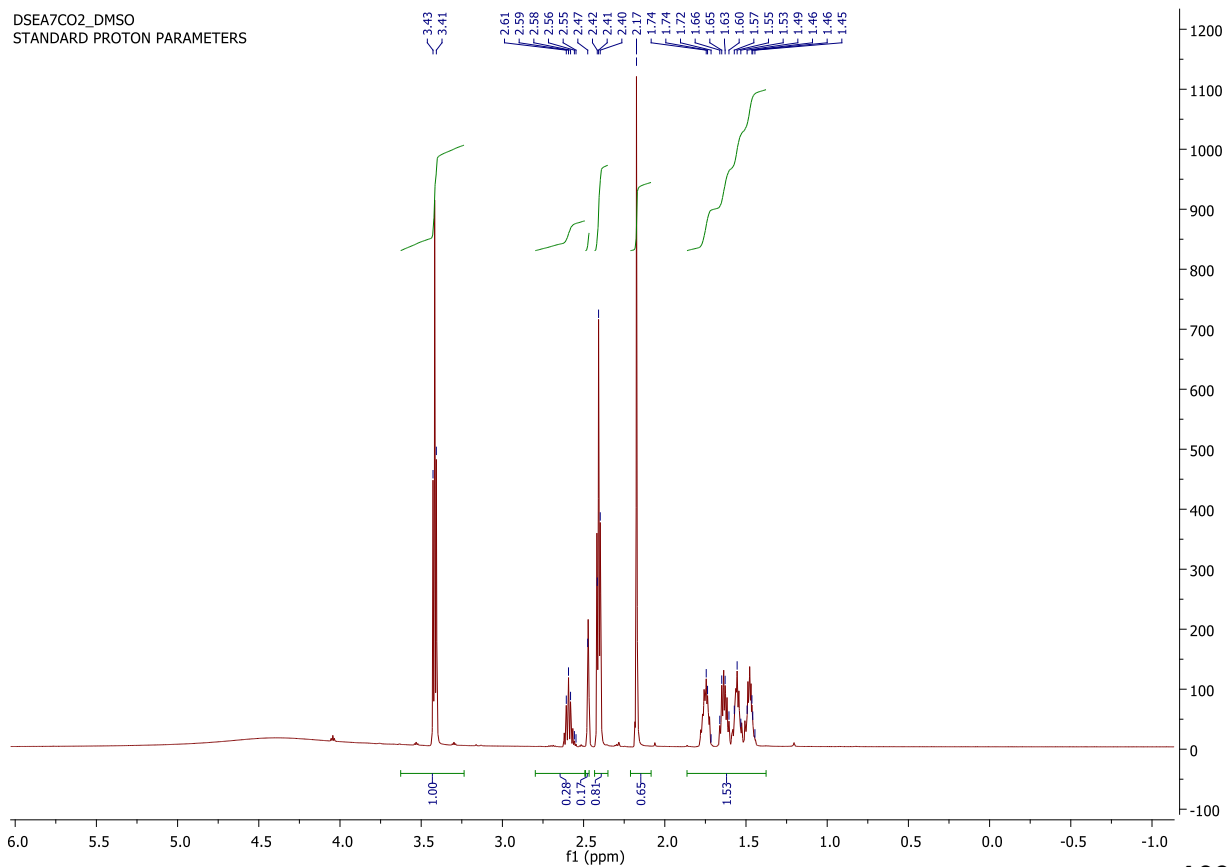
Σχήμα 16 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-5



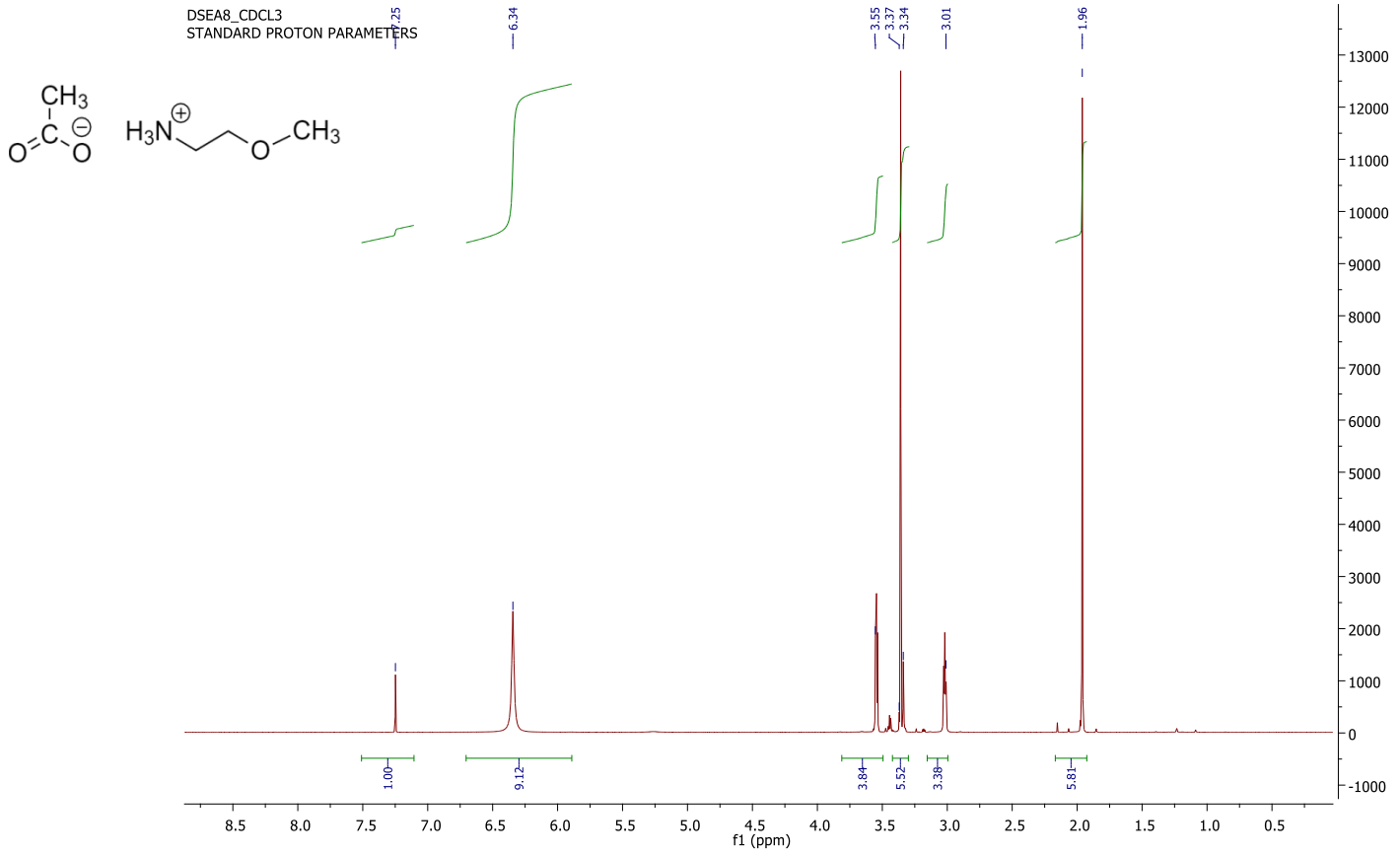
Σχήμα 17 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-5&CO<sub>2</sub>



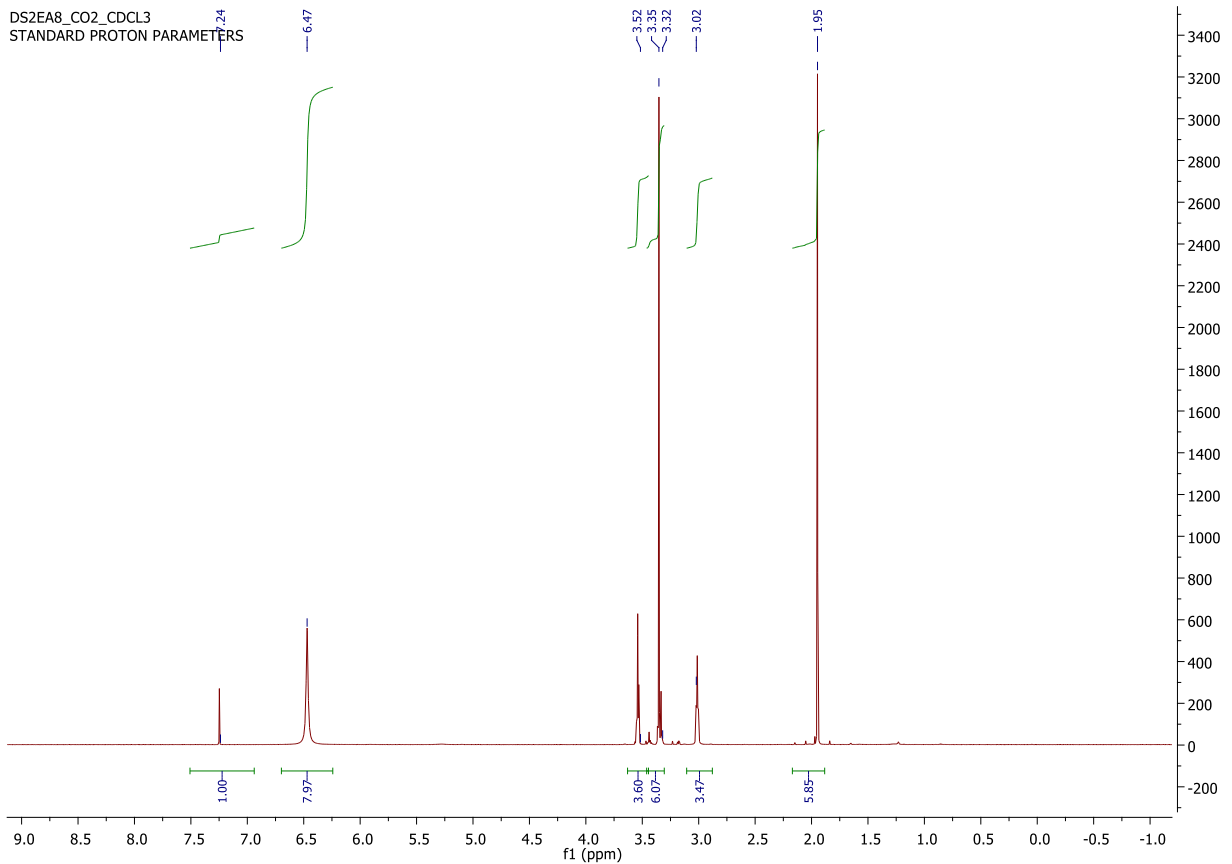
Σχήμα 18 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ) του IY-6



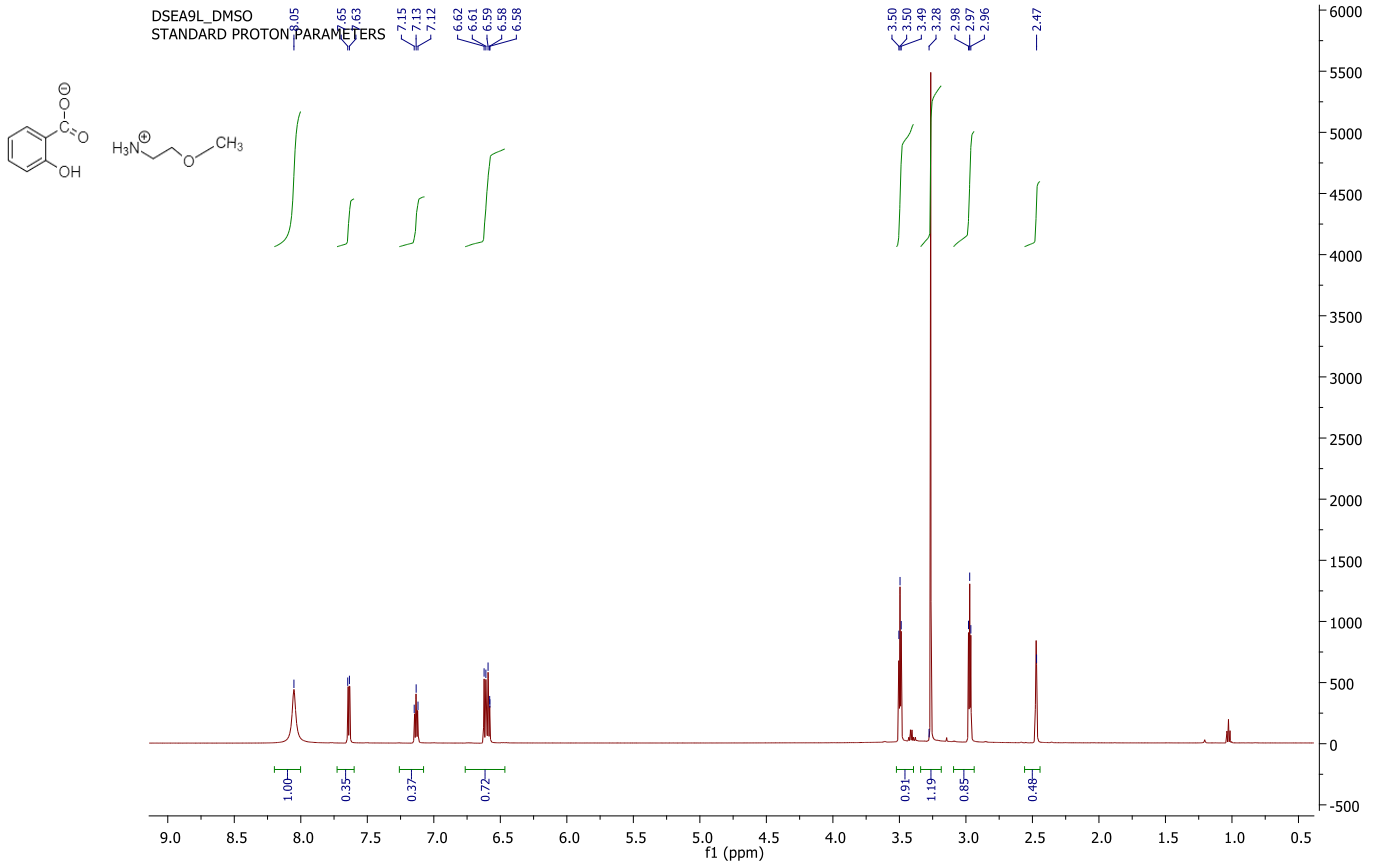
Σχήμα 19 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO-d}_6$ ) του IY-6 &  $\text{CO}_2$



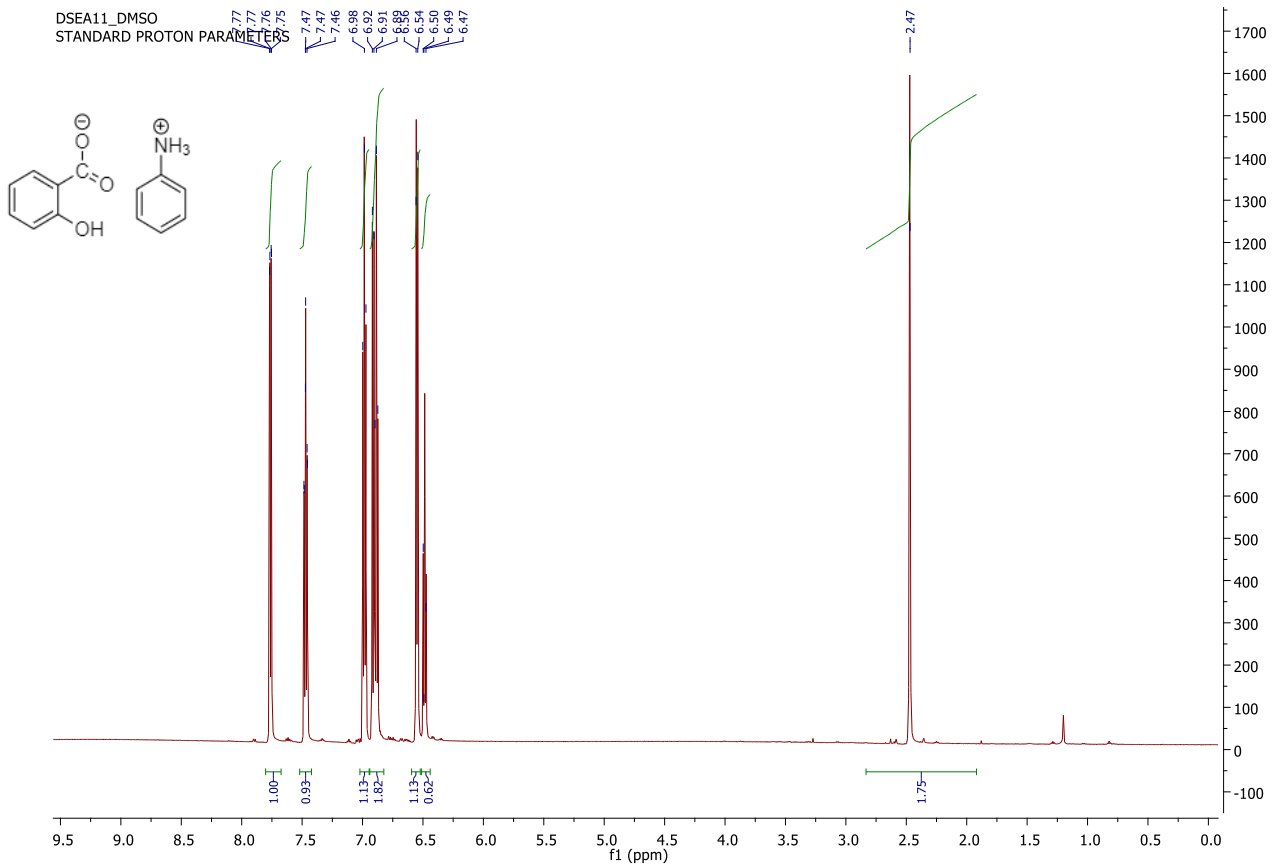
Σχήμα 20 Φάσμα H NMR(CDCl<sub>3</sub>) του ΙΥ-7



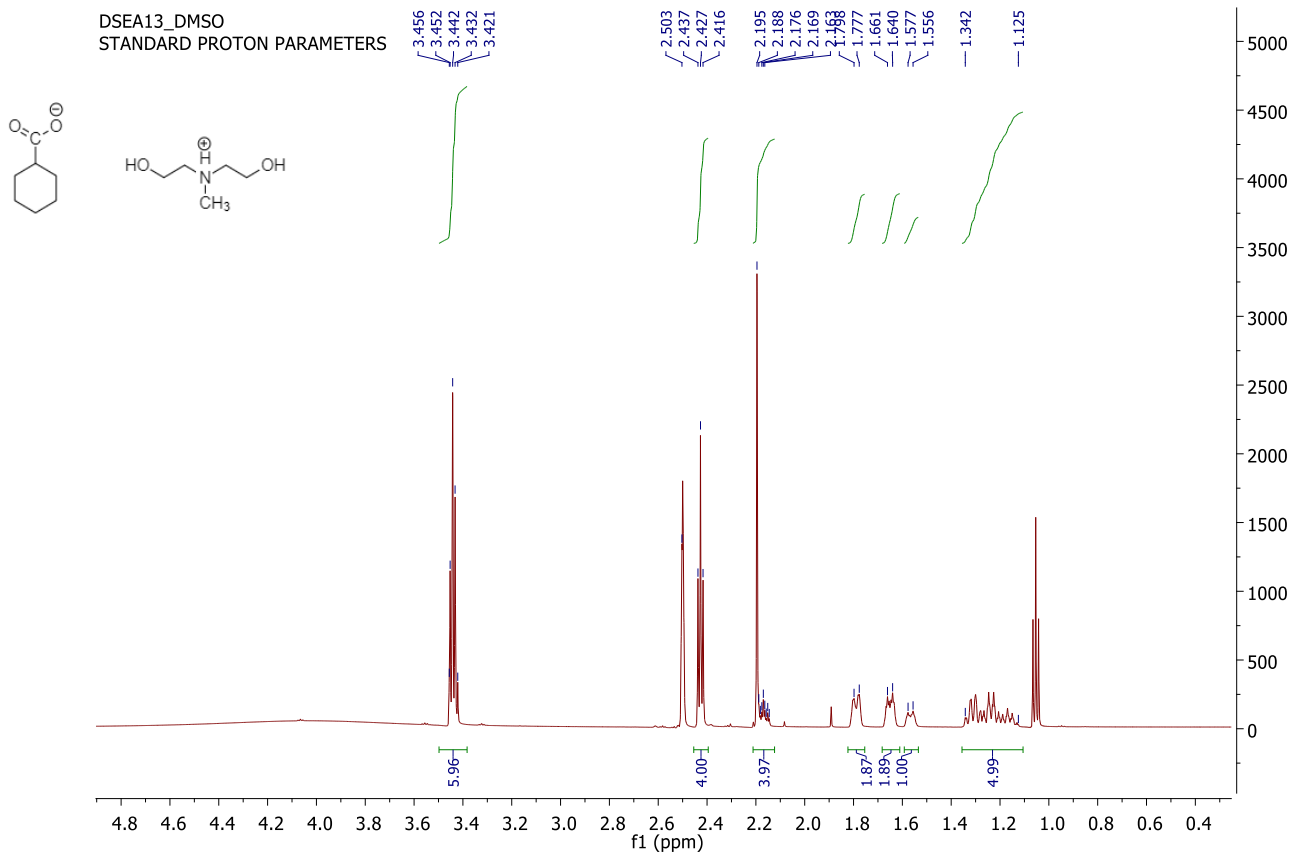
Σχήμα 21 Φάσμα H NMR(CDCl<sub>3</sub>) του ΙΥ-7&CO<sub>2</sub>



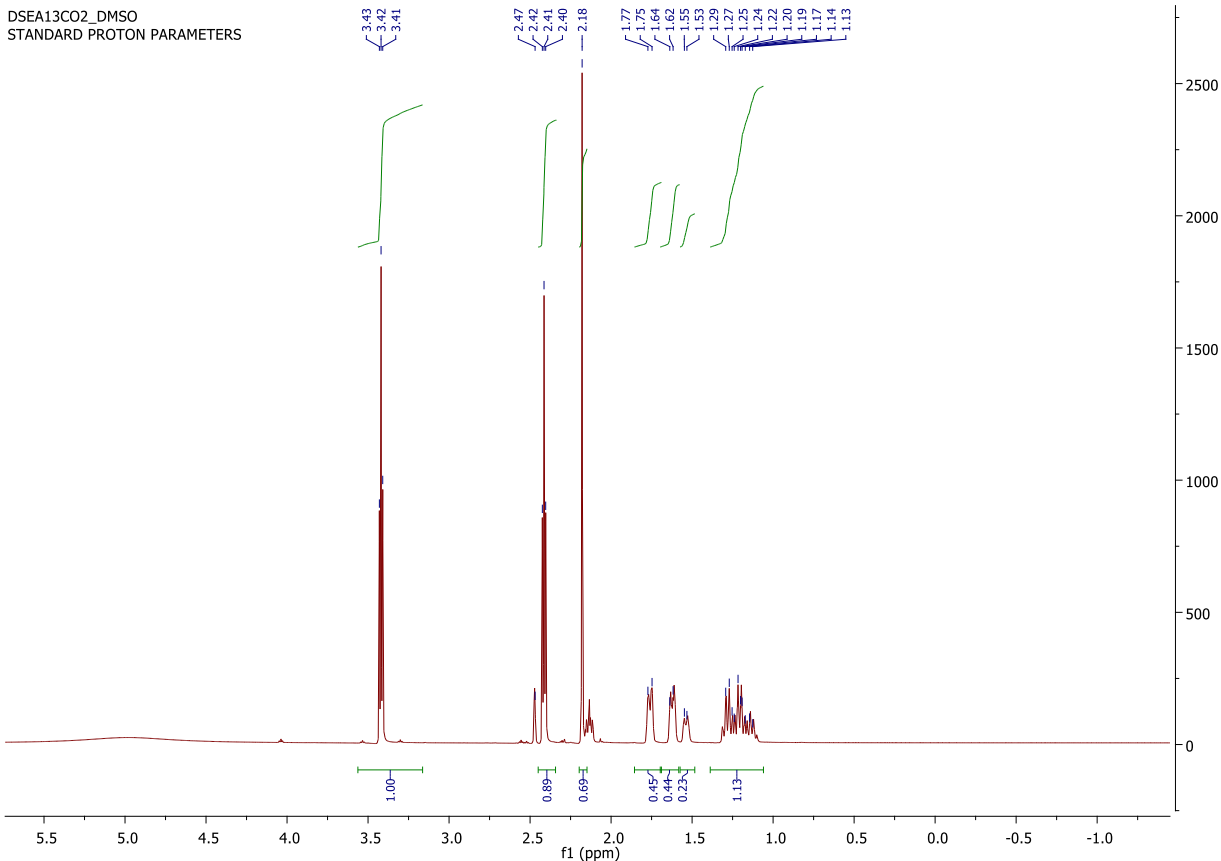
Σχήμα 22 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ) του IY-8



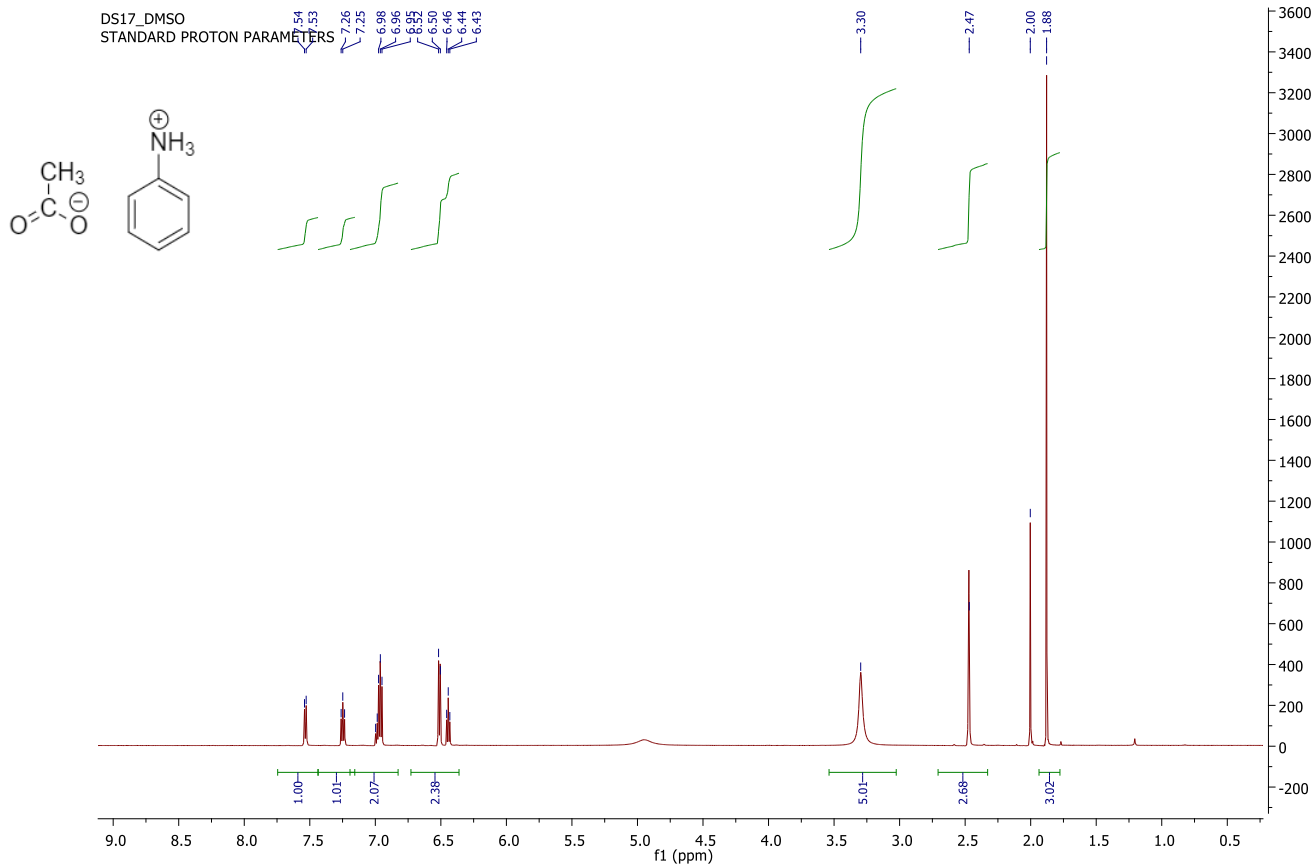
Σχήμα 23 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ ) του IY-10



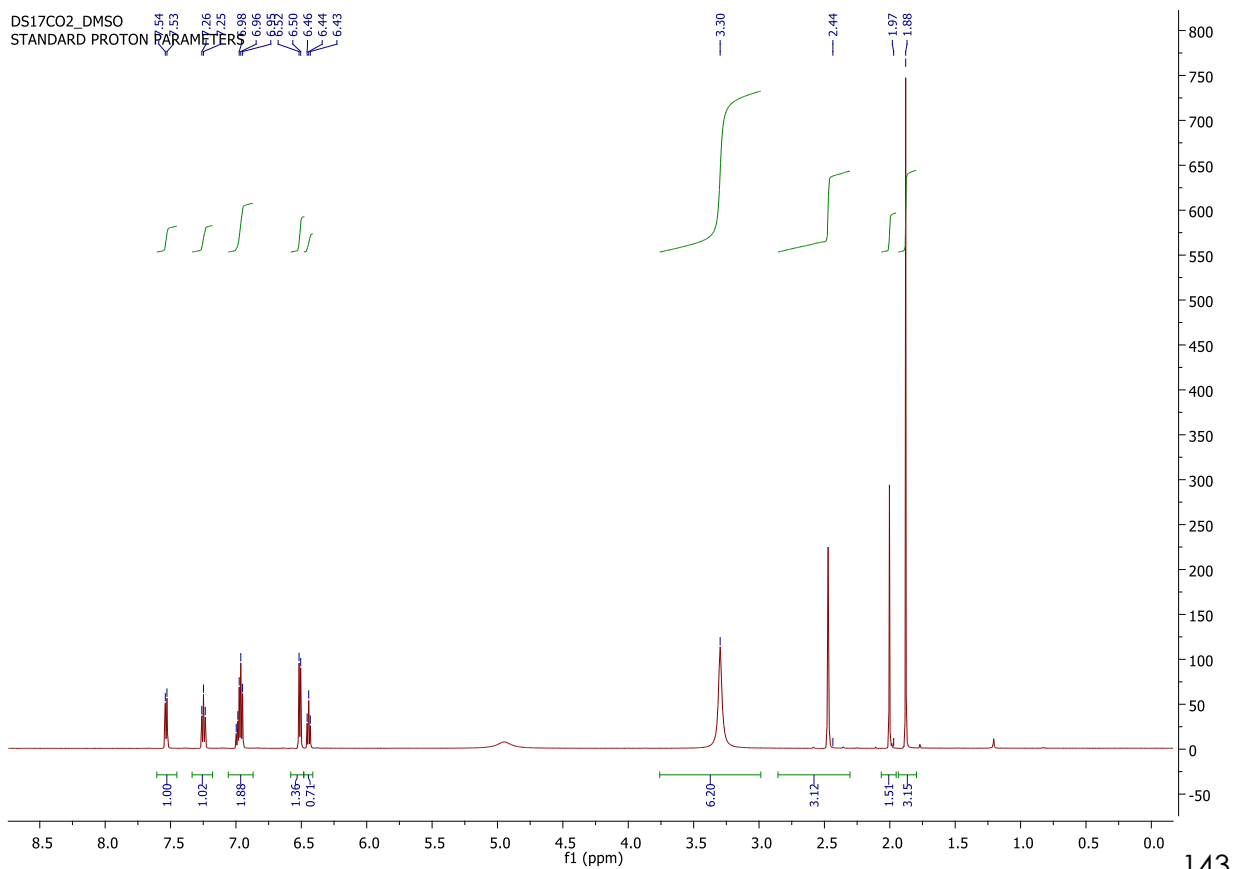
Σχήμα 24 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-12



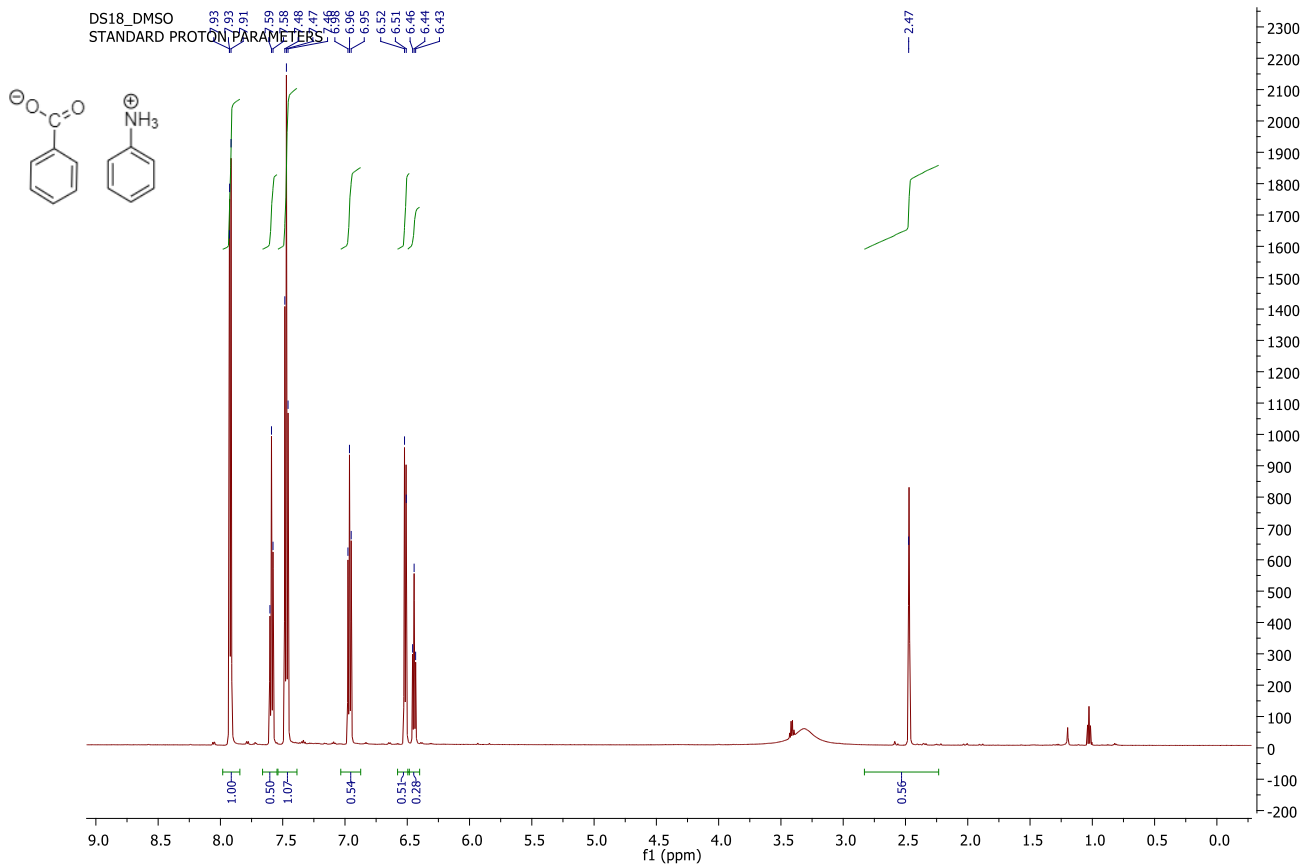
Σχήμα 25 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-12&CO<sub>2</sub>



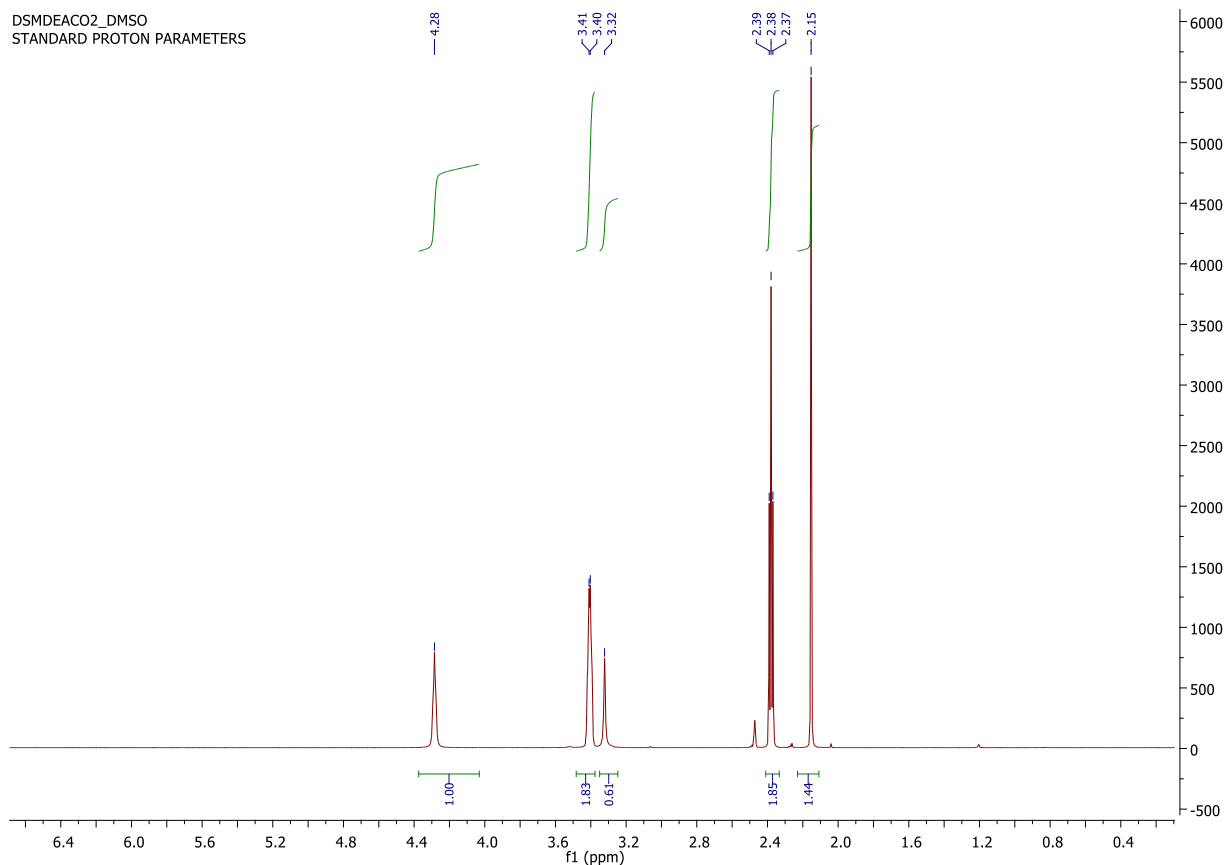
Σχήμα 26 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-13



Σχήμα 27 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-13&CO<sub>2</sub>



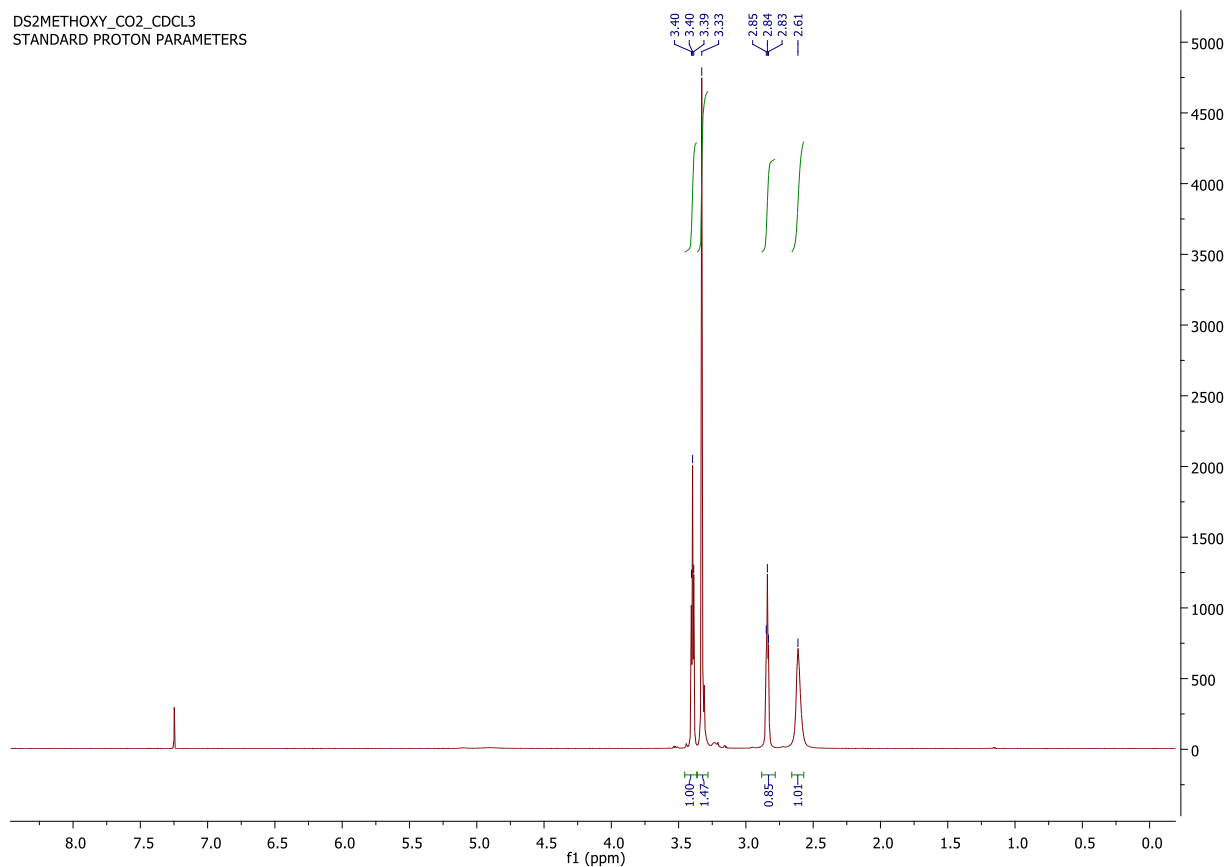
Σχήμα 28 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) του IY-14



Σχήμα 29 Φάσμα H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) της DEA&CO<sub>2</sub>

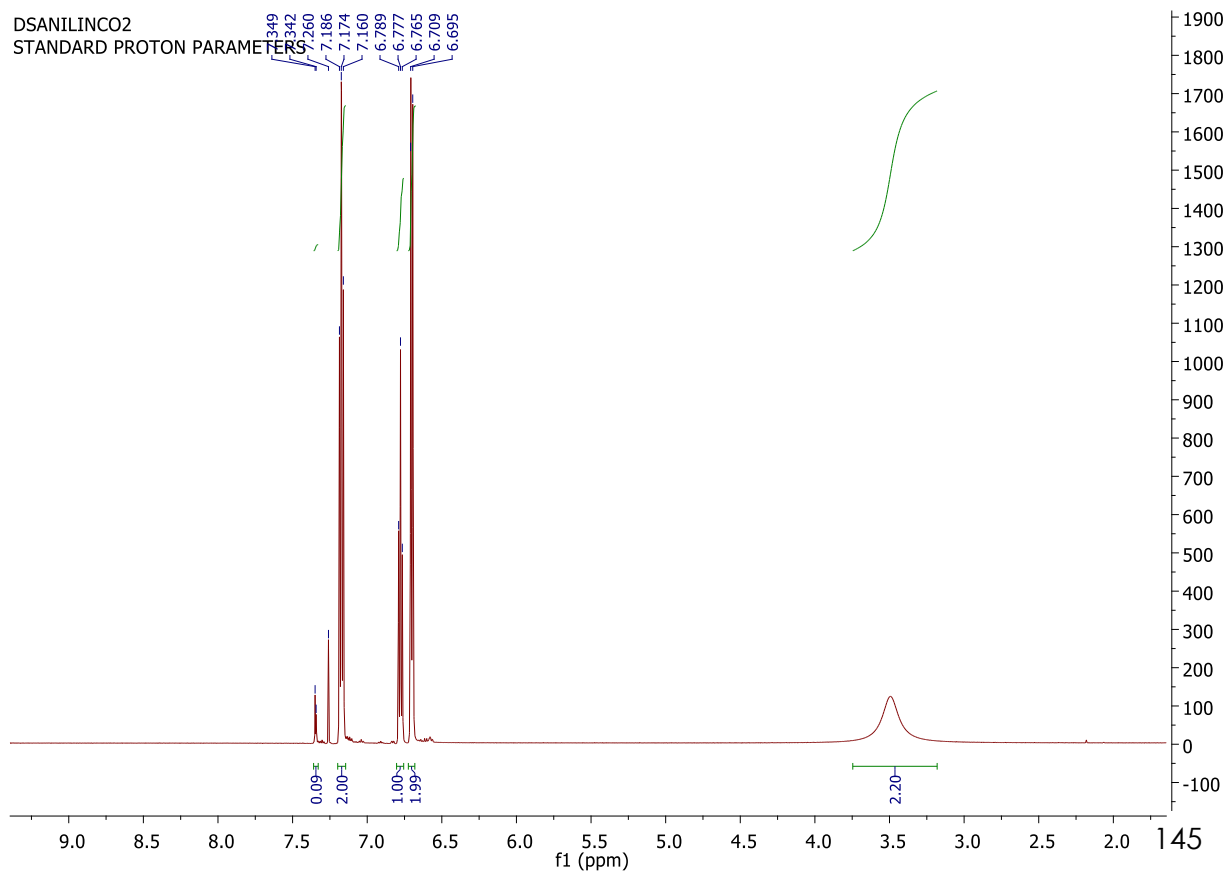


DS2METHOXY\_CO2\_CDCL3  
STANDARD PROTON PARAMETERS



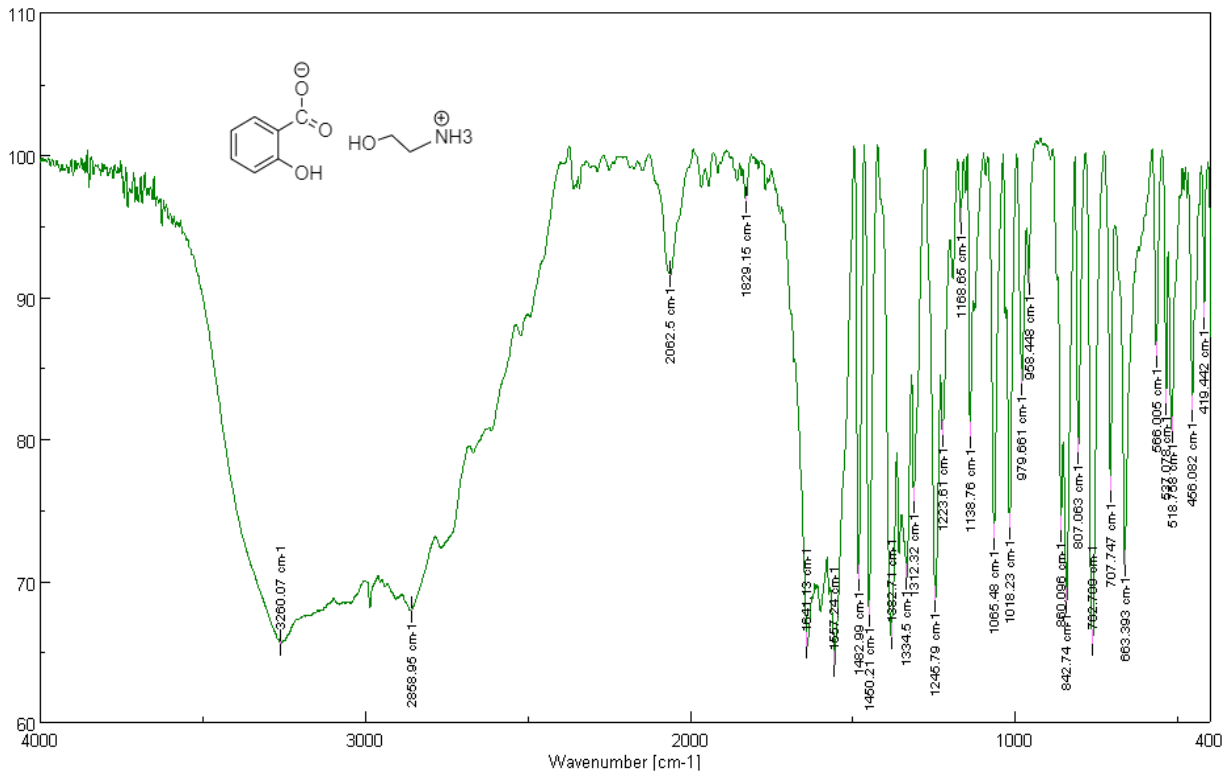
Σχήμα 30 Φάσμα H NMR (CDCl<sub>3</sub>) της 2-methoxy-ethylamine&CO<sub>2</sub>

DSANILINCO2  
STANDARD PROTON PARAMETERS

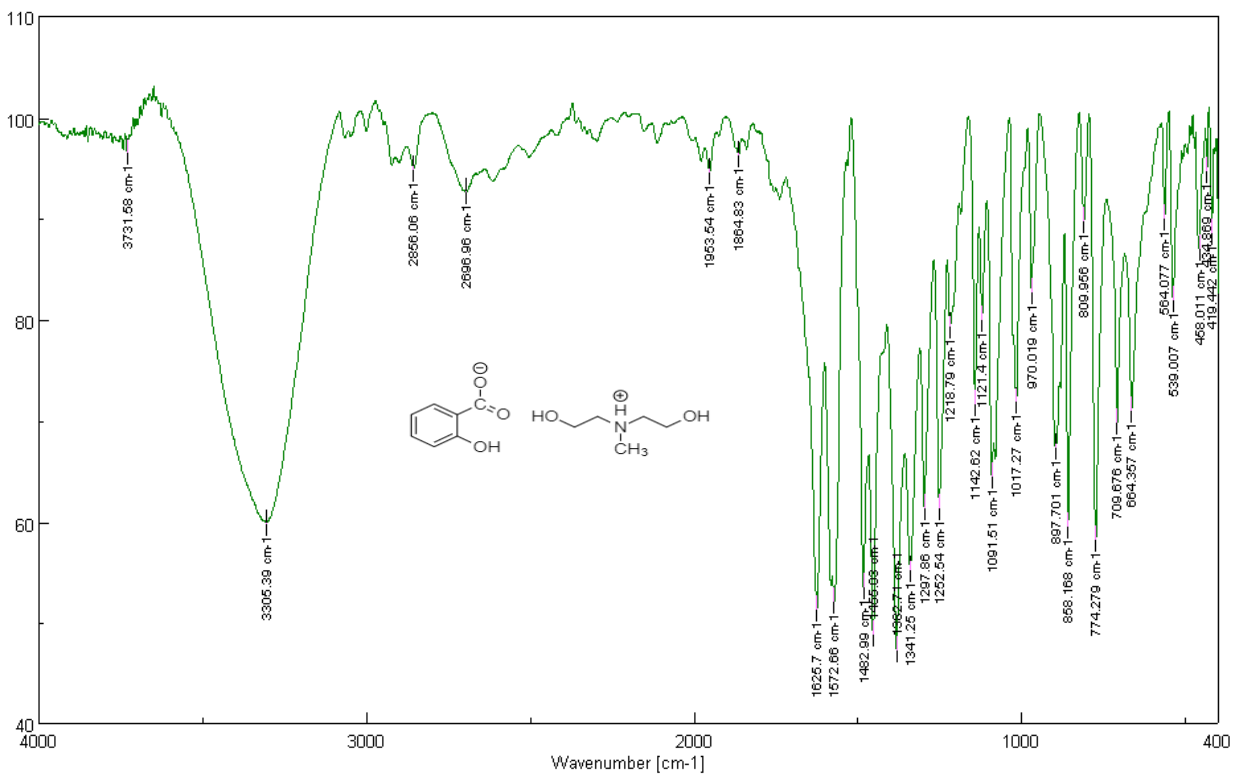


Σχήμα 31 Φάσμα H NMR (CDCl<sub>3</sub>) της aniline&CO<sub>2</sub>

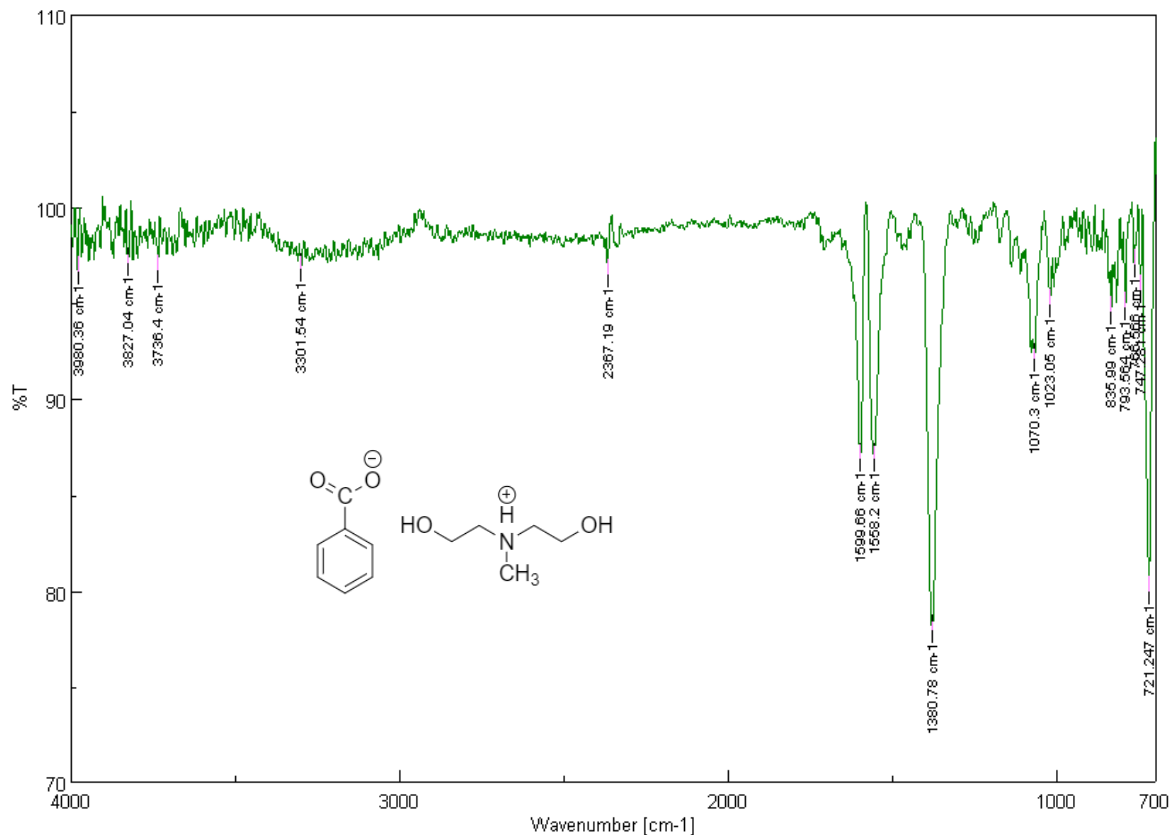
# Φάσματα FT-IR



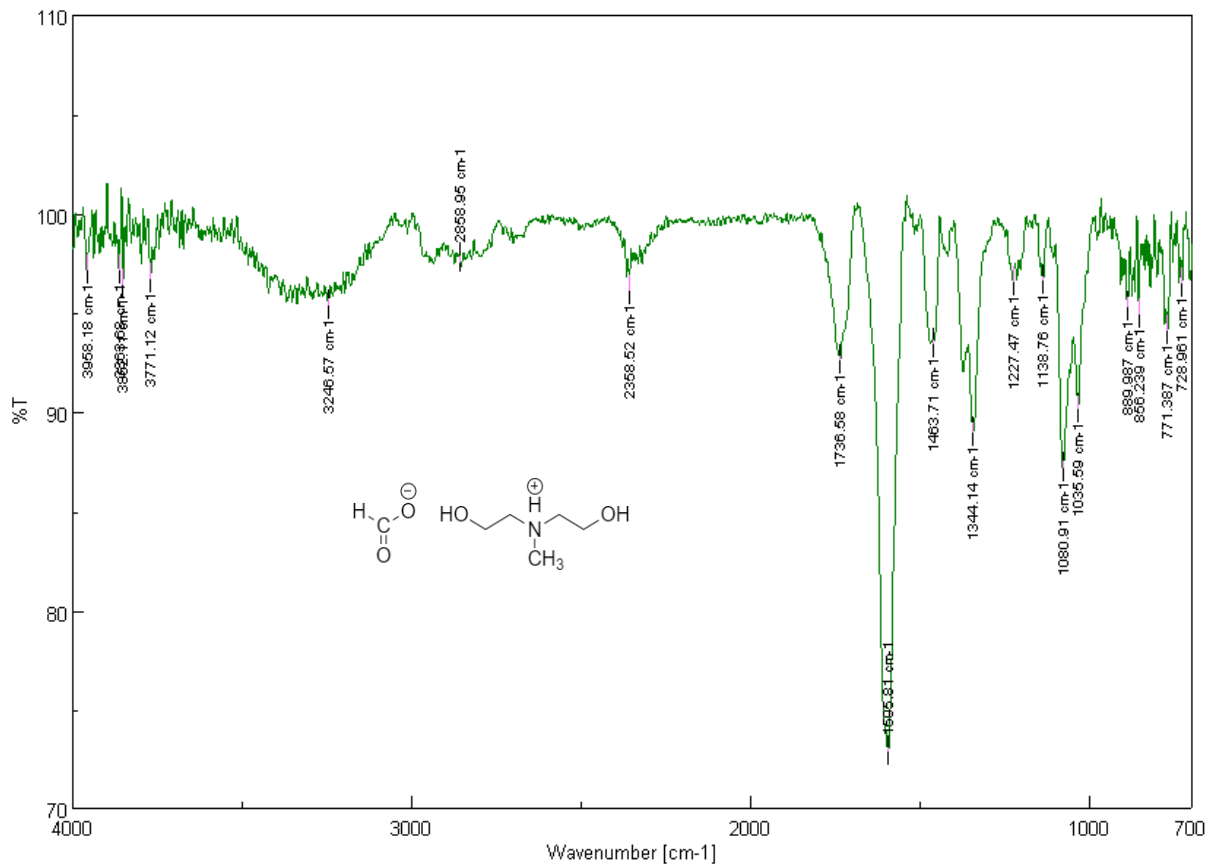
Σχήμα 32 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του IY-1



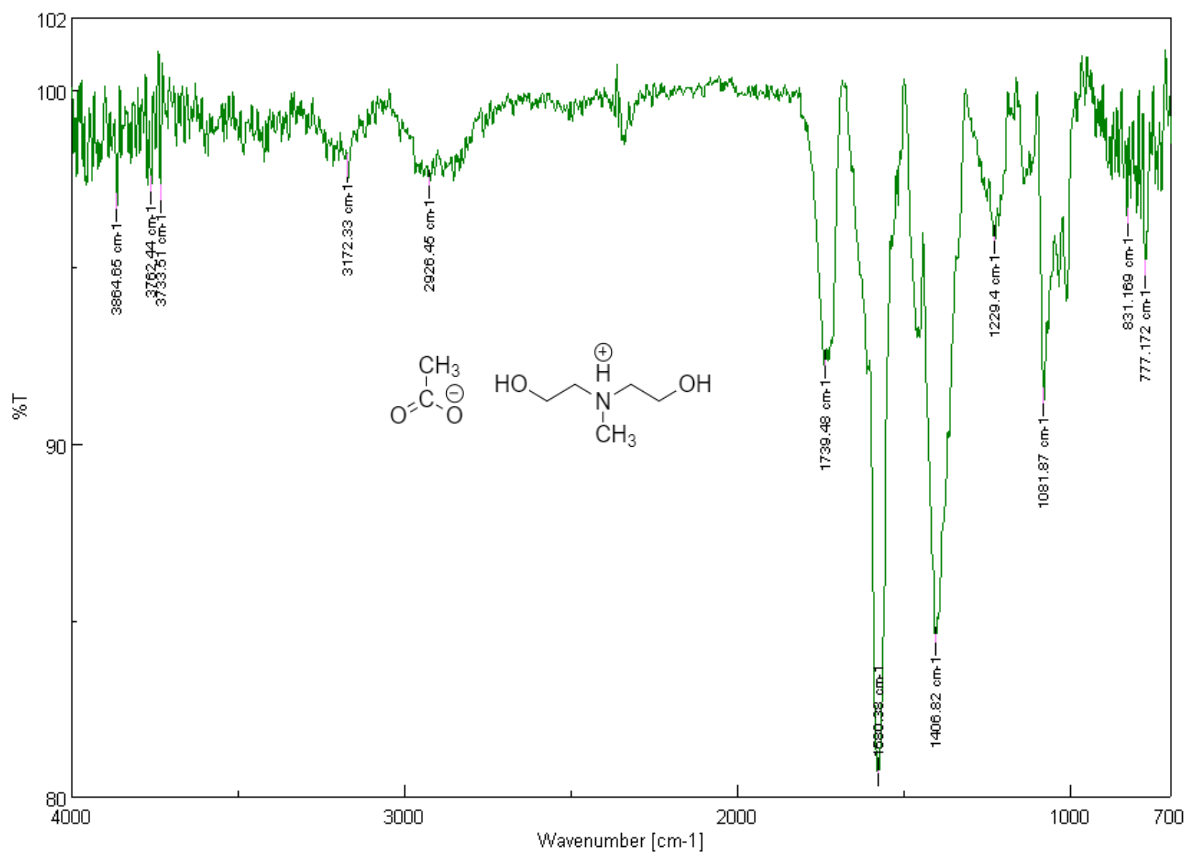
Σχήμα 33 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του IY-2



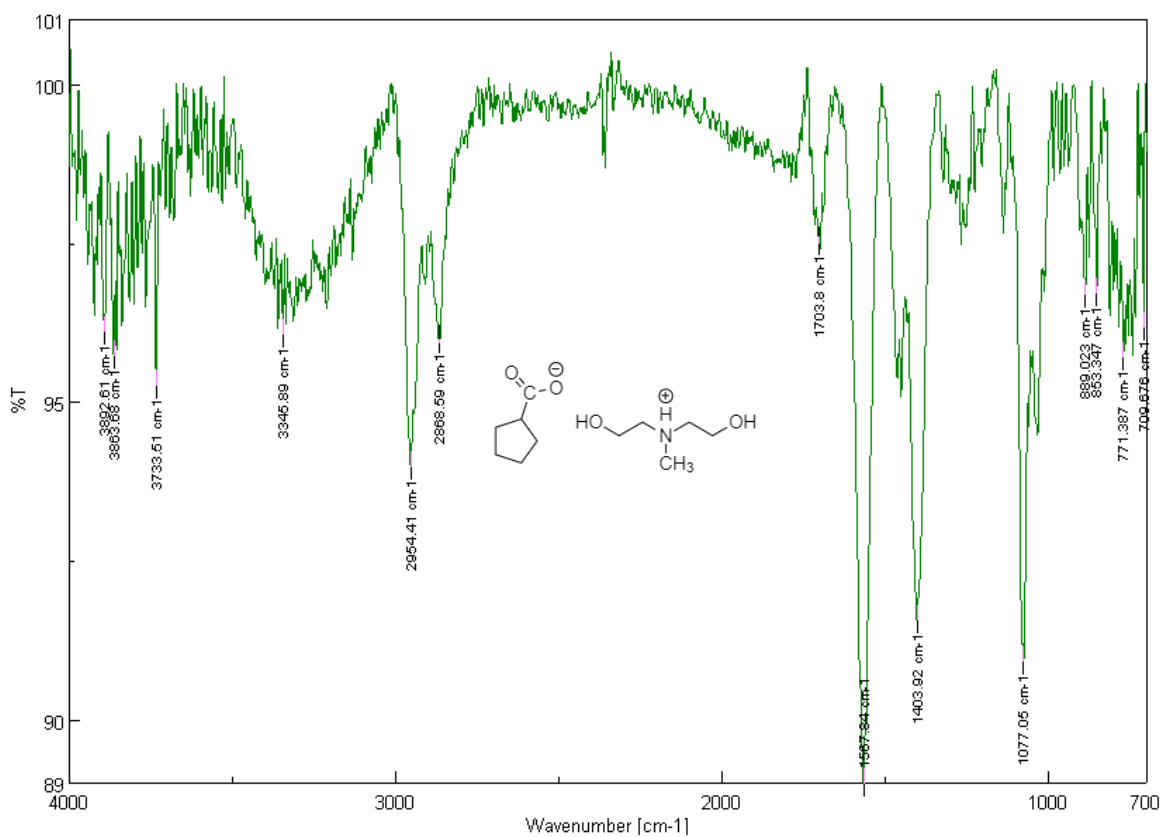
Σχήμα 34 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-3



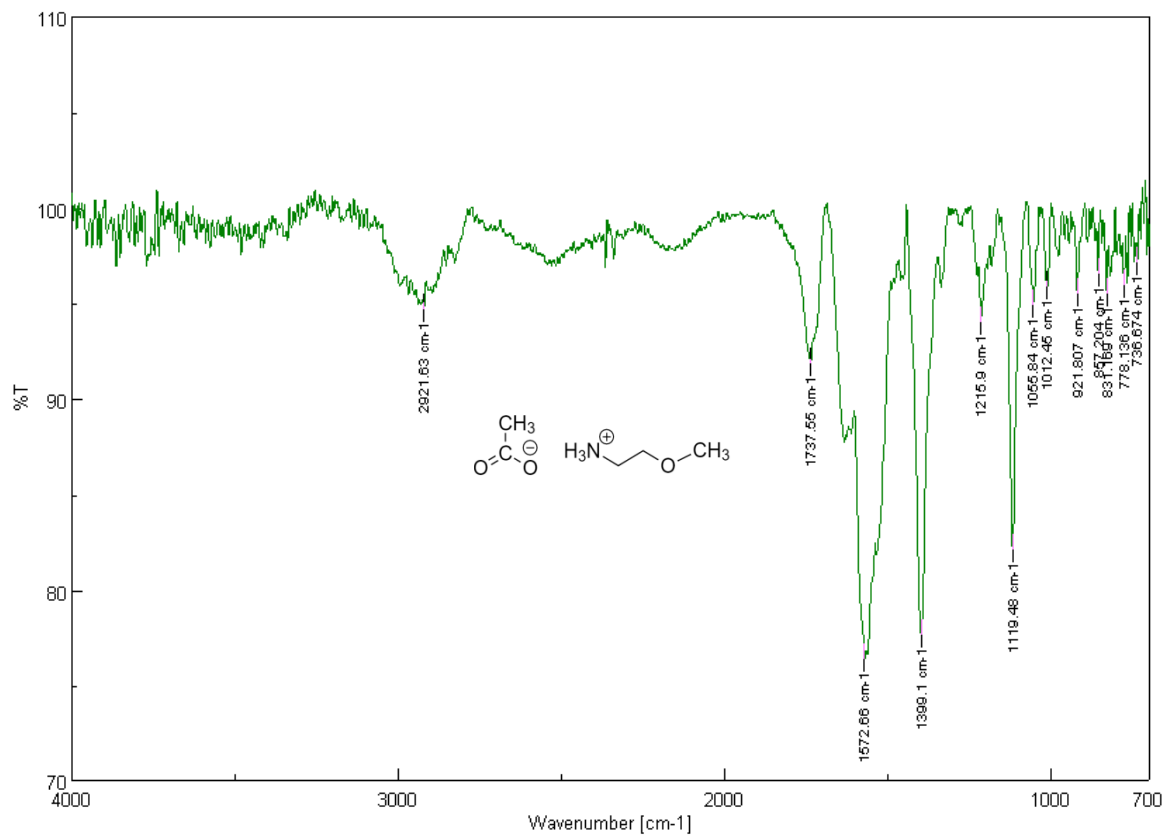
Σχήμα 35 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-4



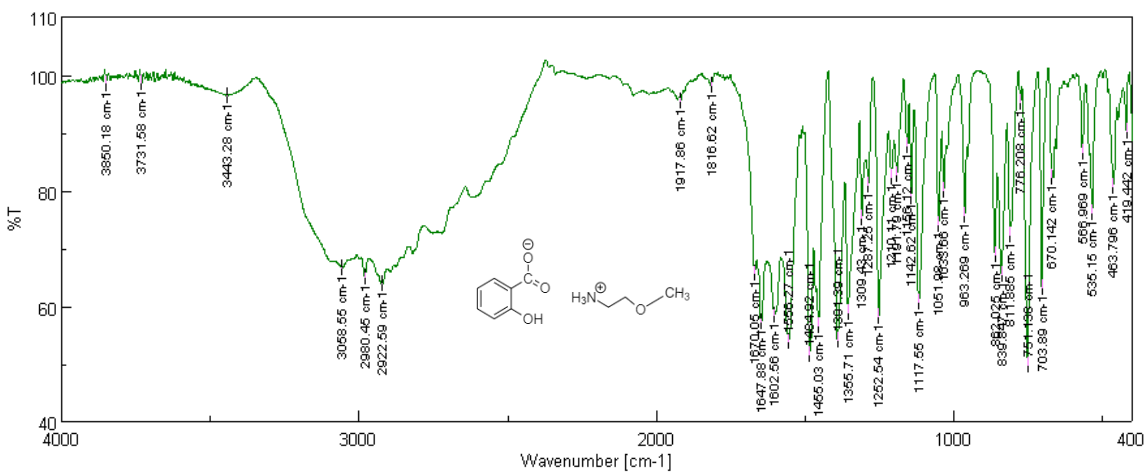
Σχήμα 36 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-5



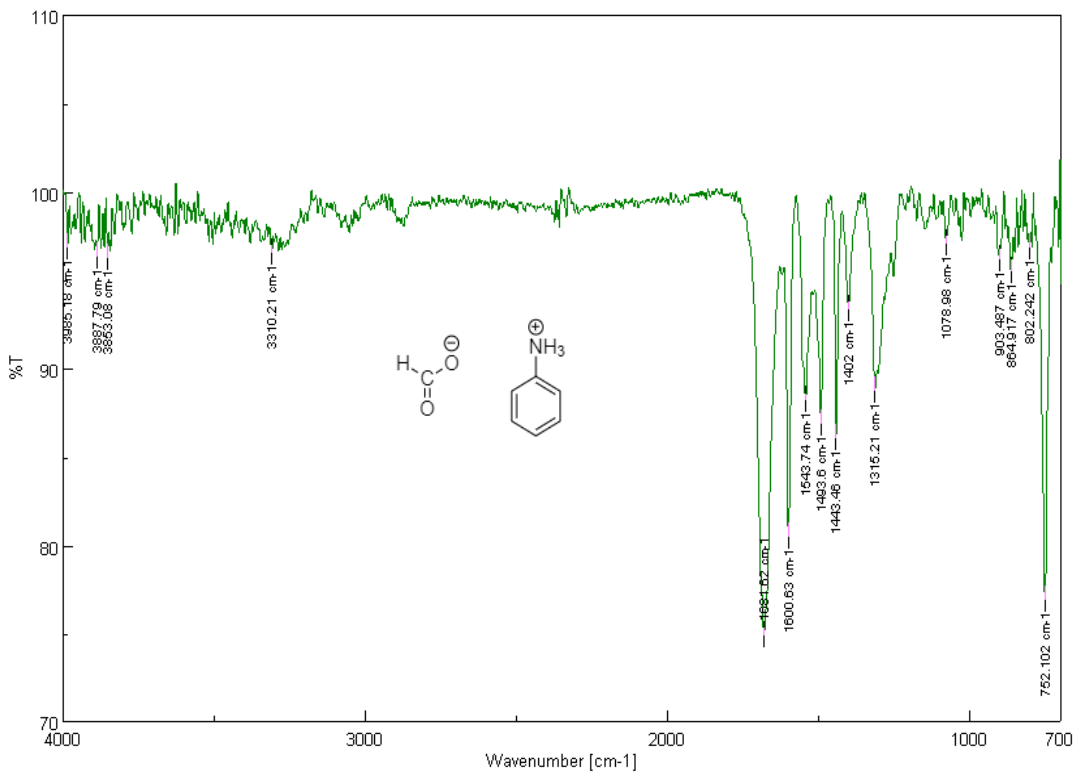
Σχήμα 37 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-6



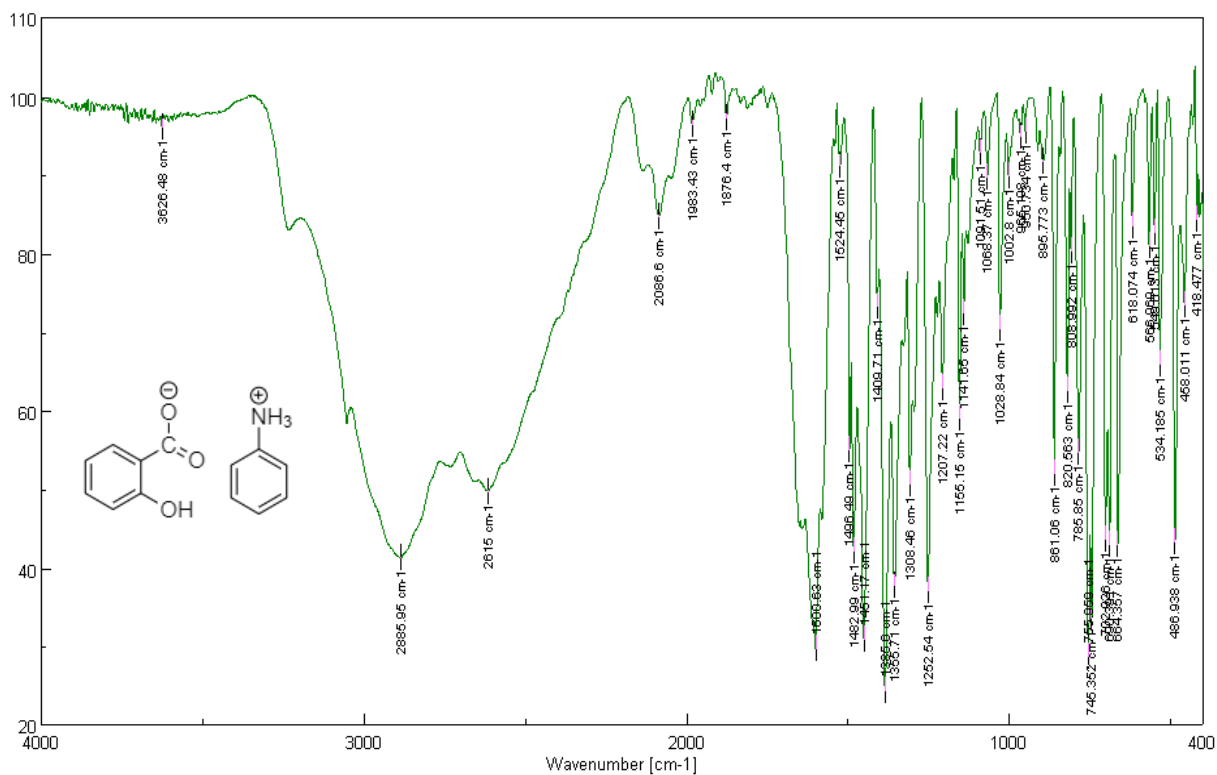
Σχήμα 38 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-7



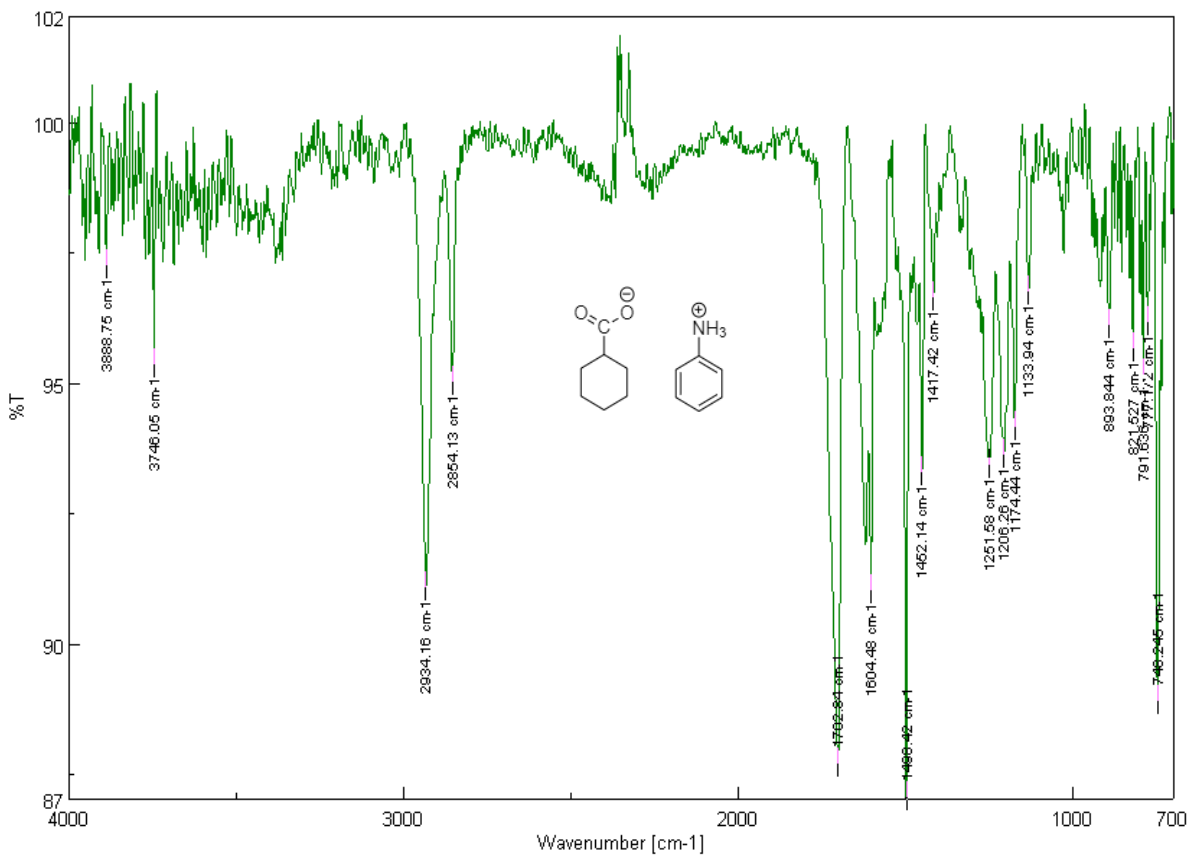
Σχήμα 39 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του IY-8



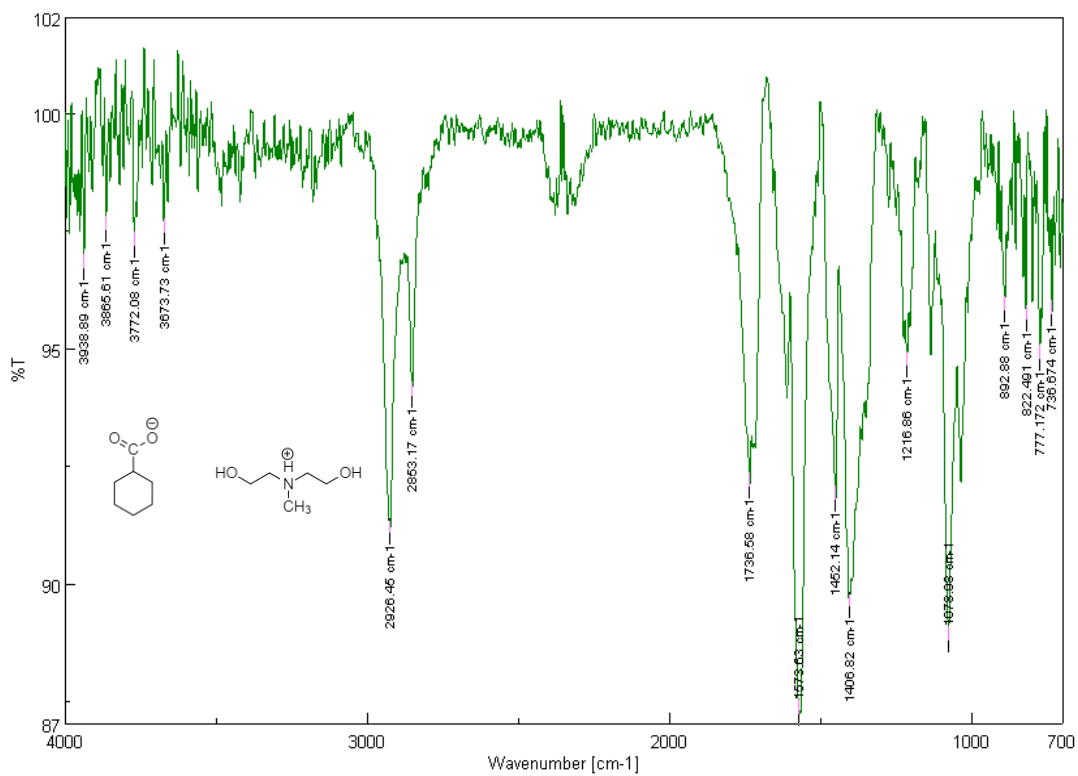
Σχήμα 40 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-9



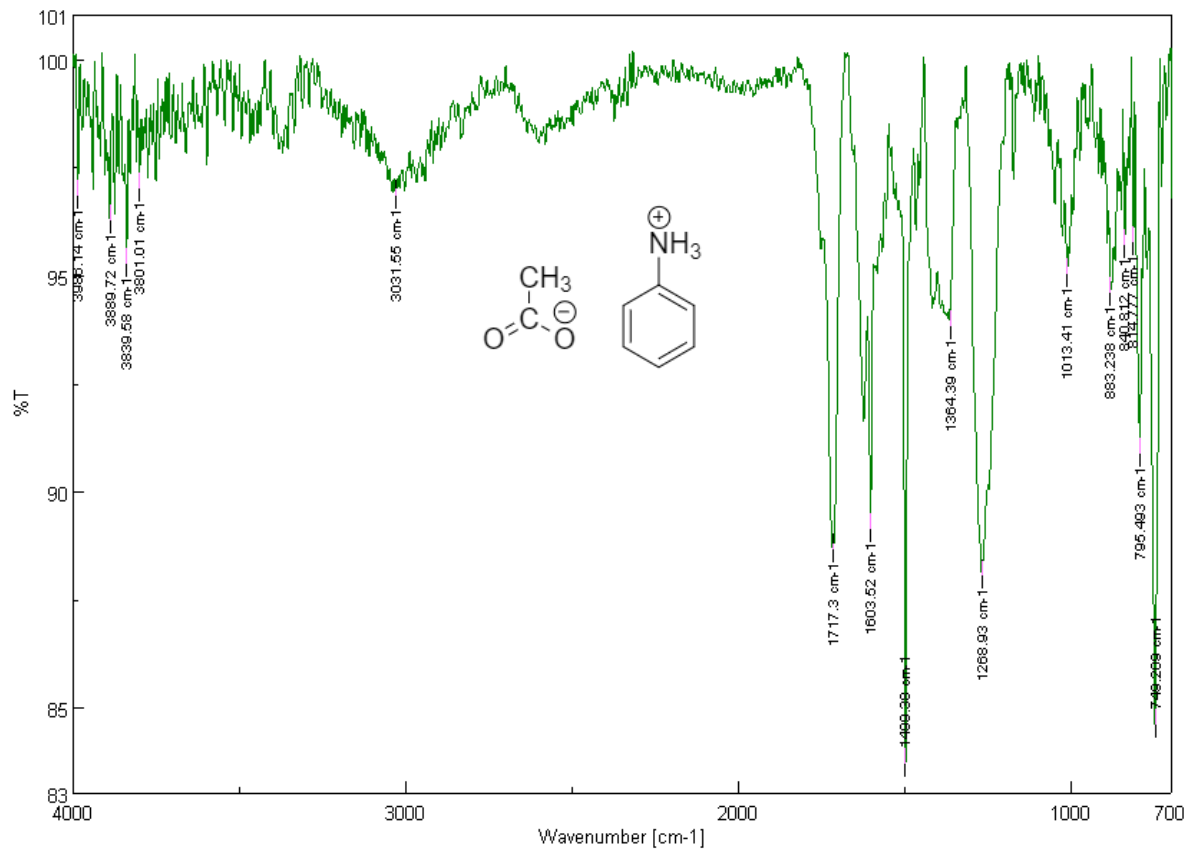
Σχήμα 41 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του IY-10



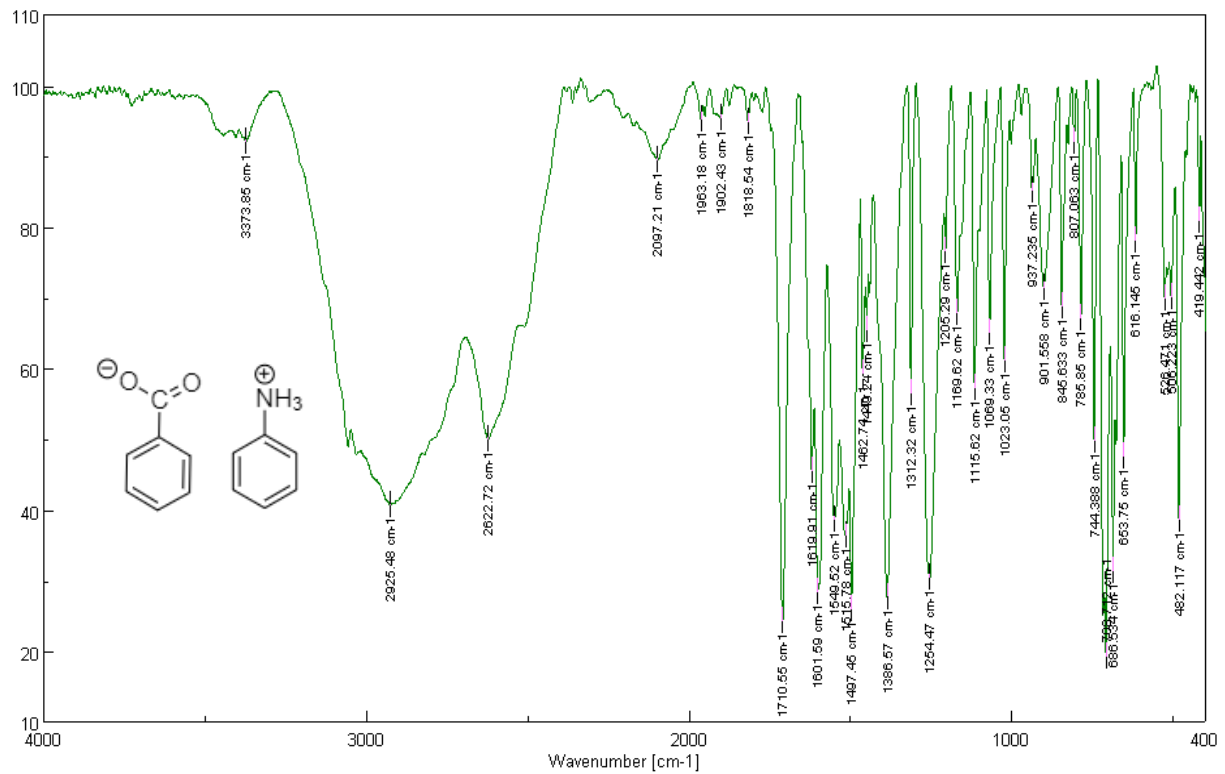
Σχήμα 42 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-11



Σχήμα 43 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-12



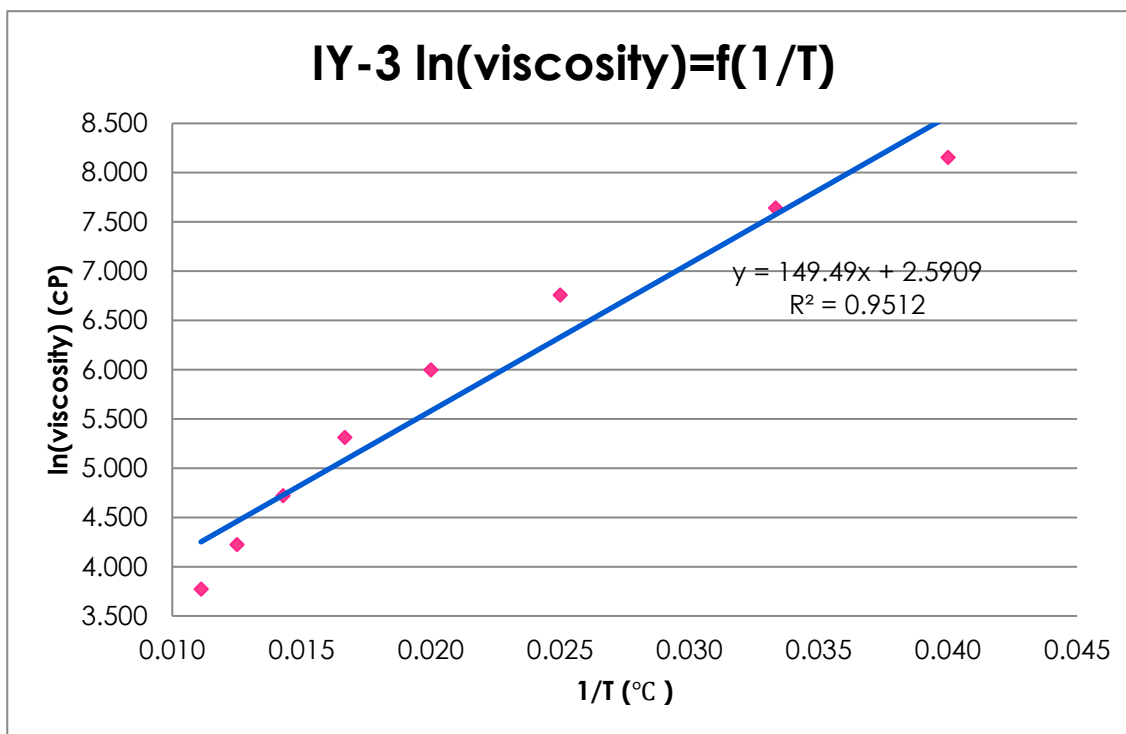
Σχήμα 44 Φάσμα FT-IR(ATR) του IY-13



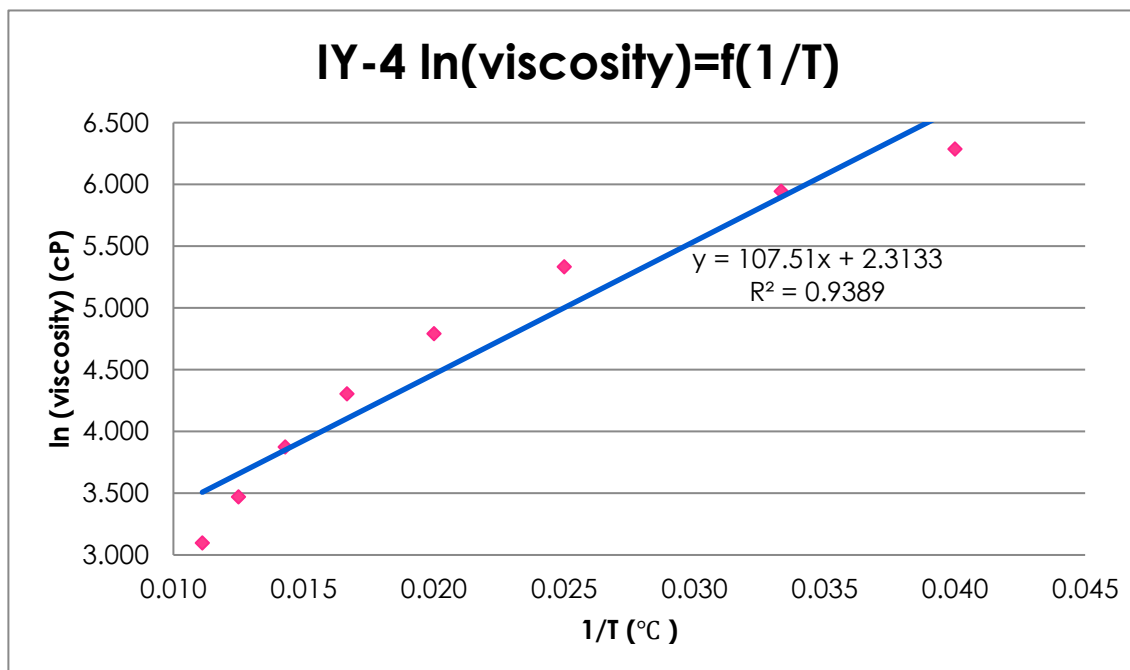
Σχήμα 45 Φάσμα FT-IR(KBr tablet) του IY-14



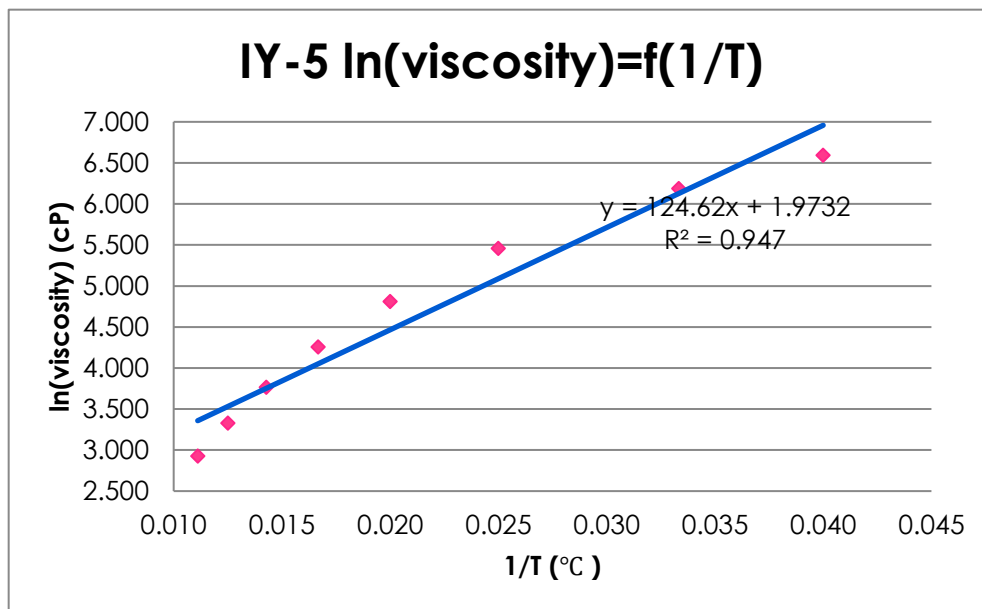
## Φάσματα Ιξώδους



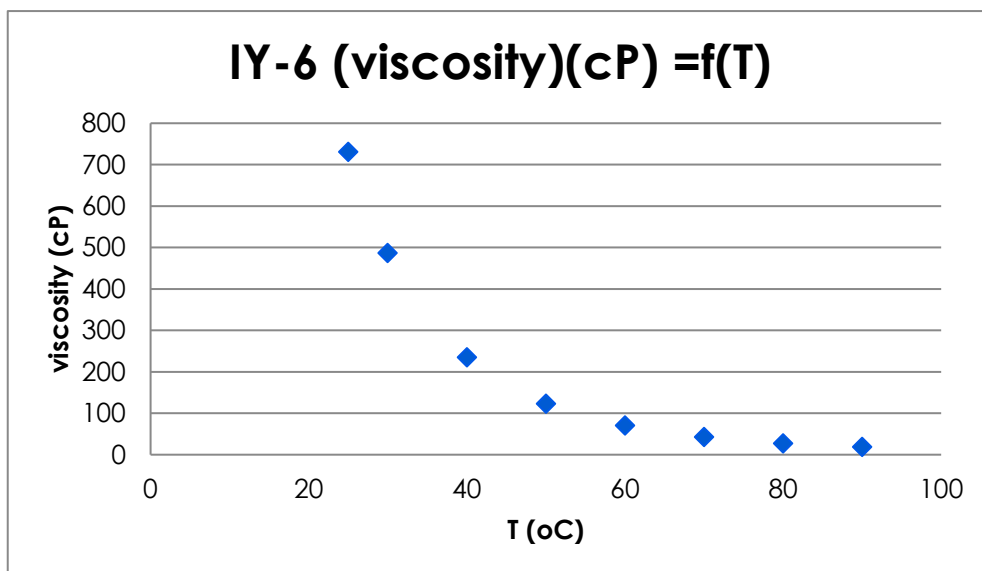
Διάγραμμα 21  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-3



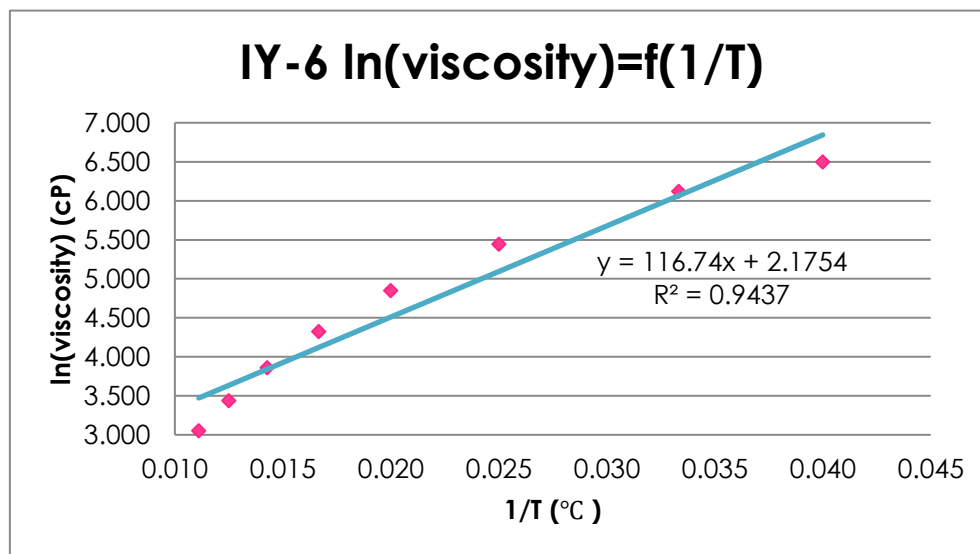
Διάγραμμα 22  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-4



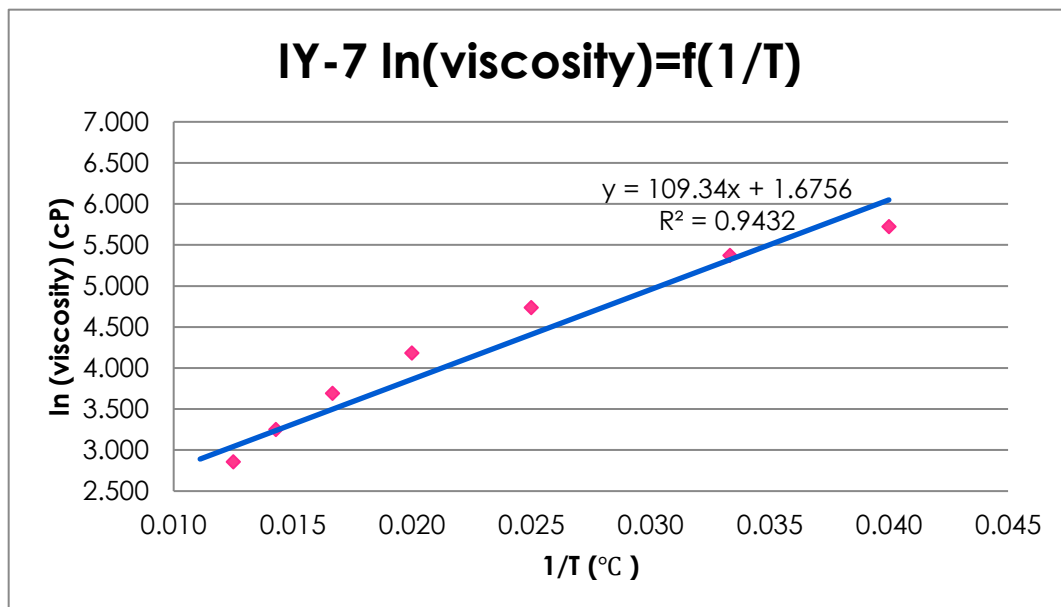
Διάγραμμα 23  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-5



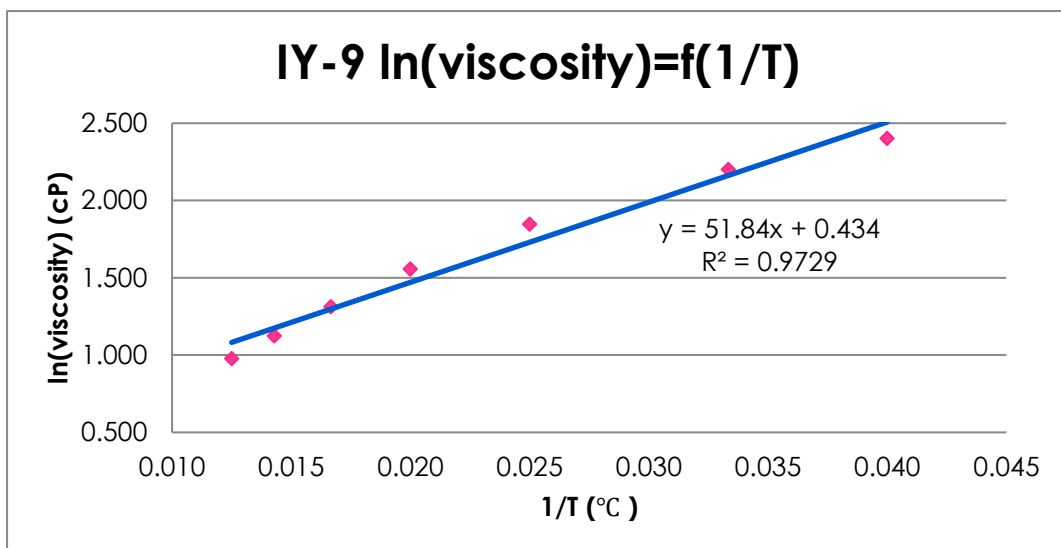
Διάγραμμα 24 (Ιξώδες συναρτήσει T για IY-6



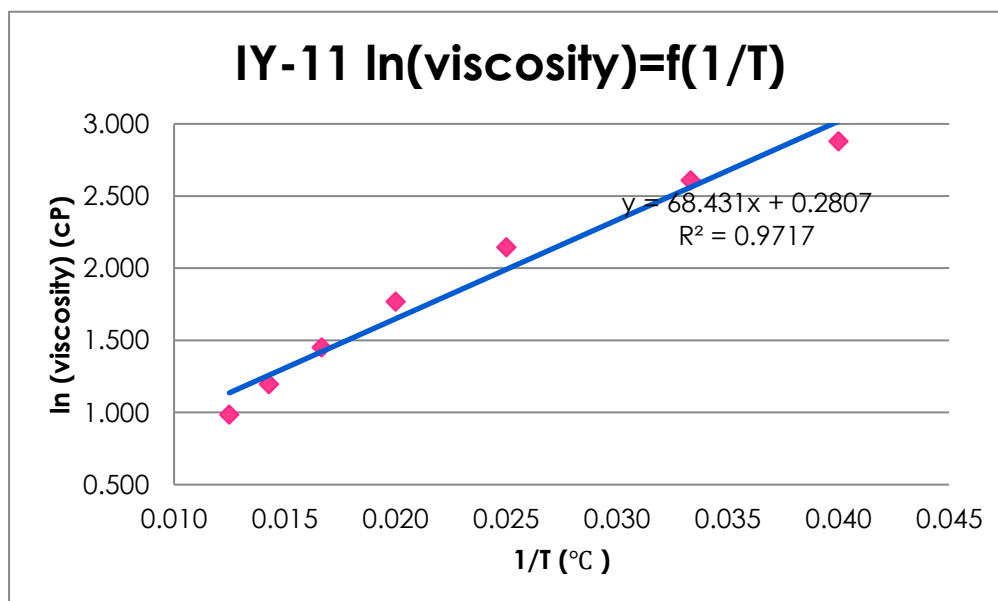
Διάγραμμα 25  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-6



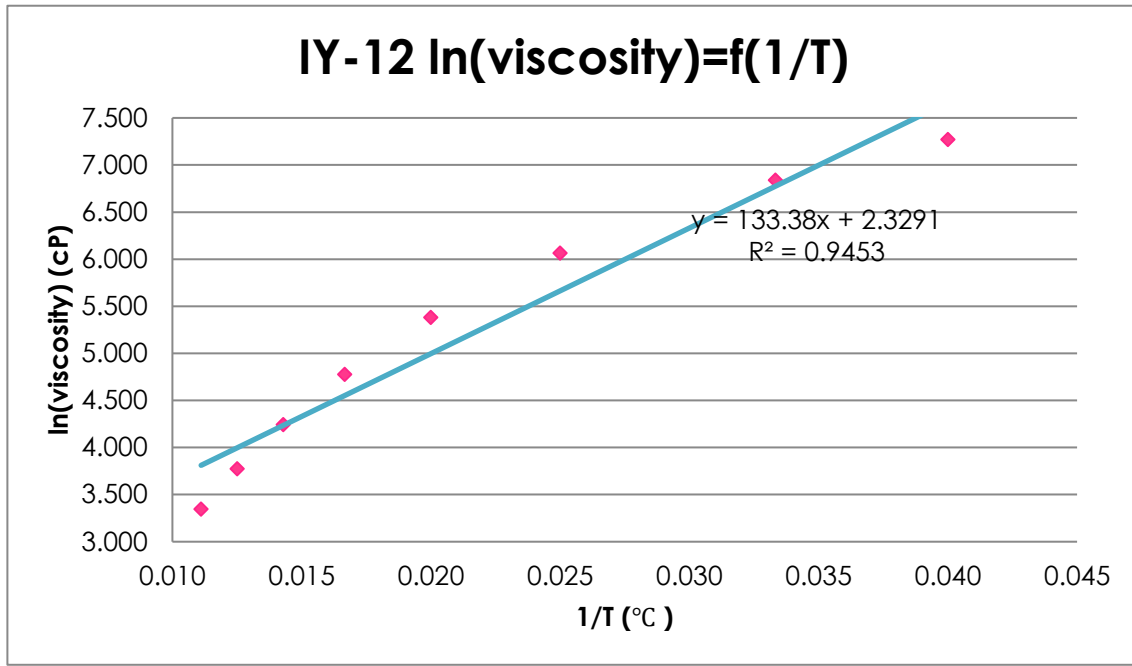
Διάγραμμα 26  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-7



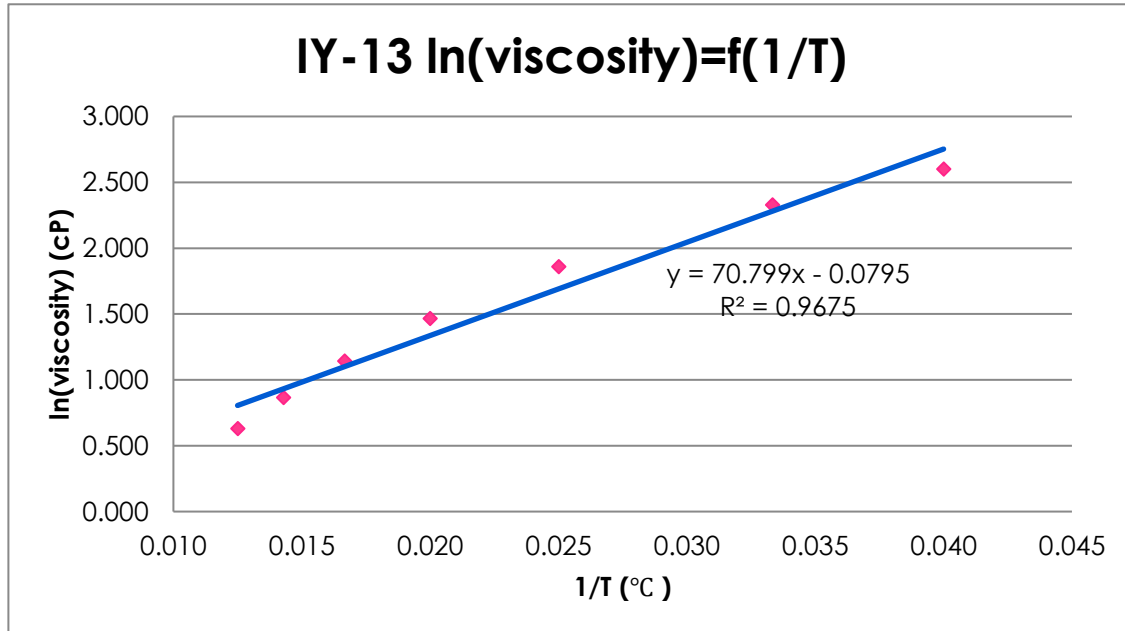
Διάγραμμα 27  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-9



Διάγραμμα 28  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει 1/T για IY-11

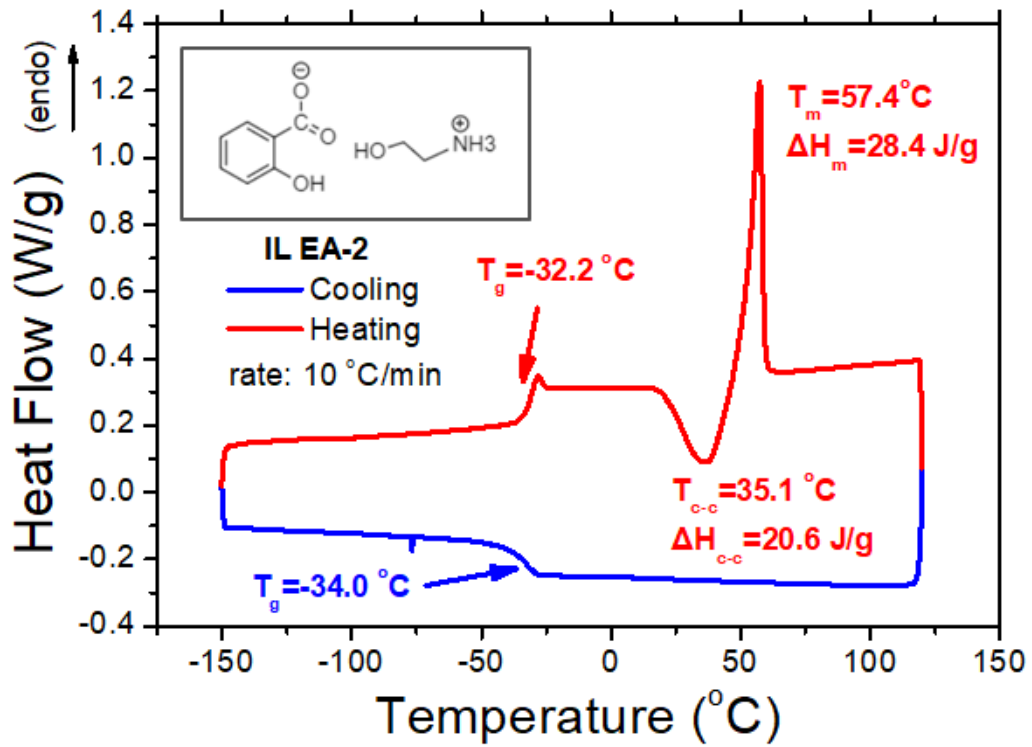


Διάγραμμα 29  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει  $1/T$  για IY-12

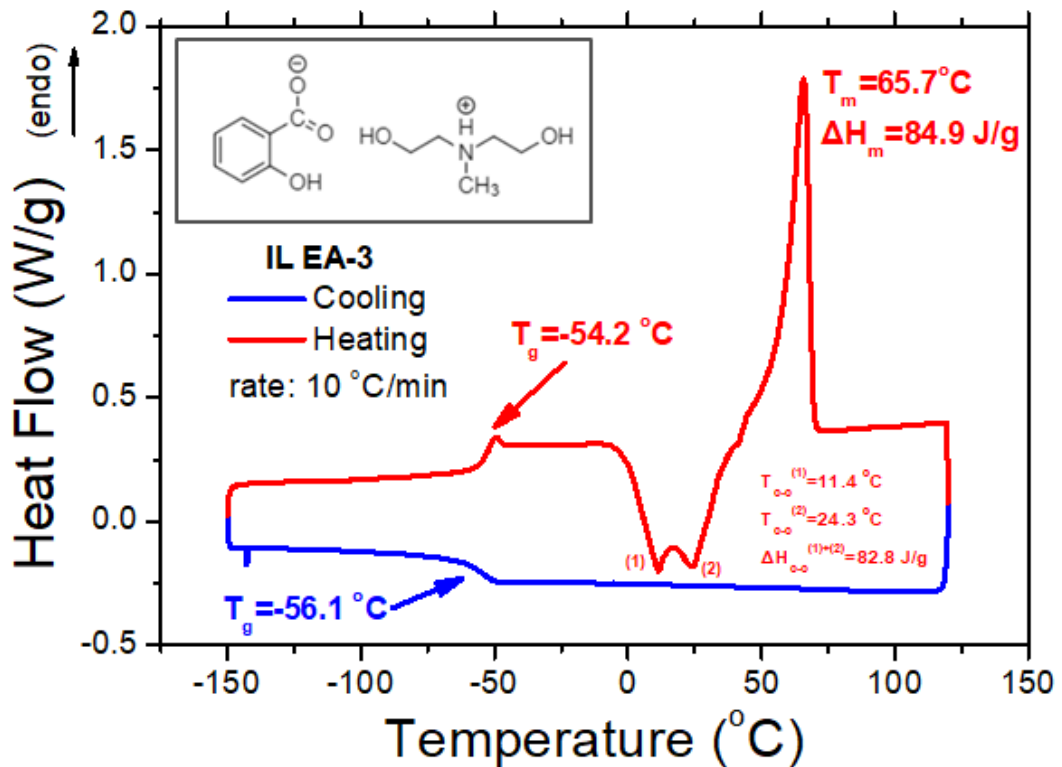


Διάγραμμα 30  $\ln$  (Ιξώδες) συναρτήσει  $1/T$  για IY-13

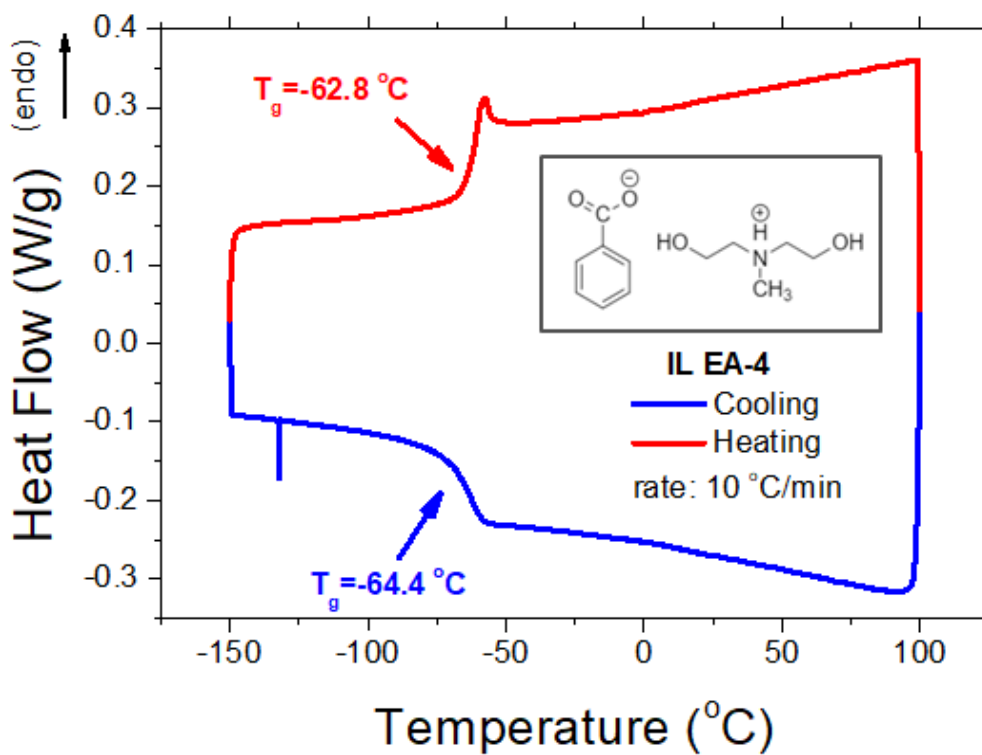
Φάσματα DSC



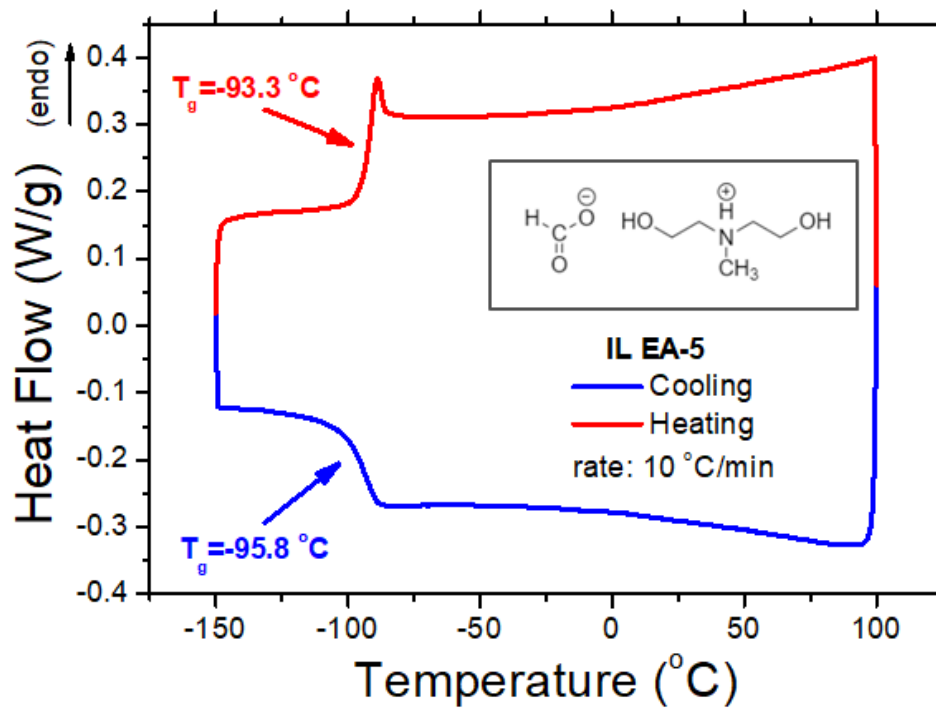
Διάγραμμα 31 DSC IY-1 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



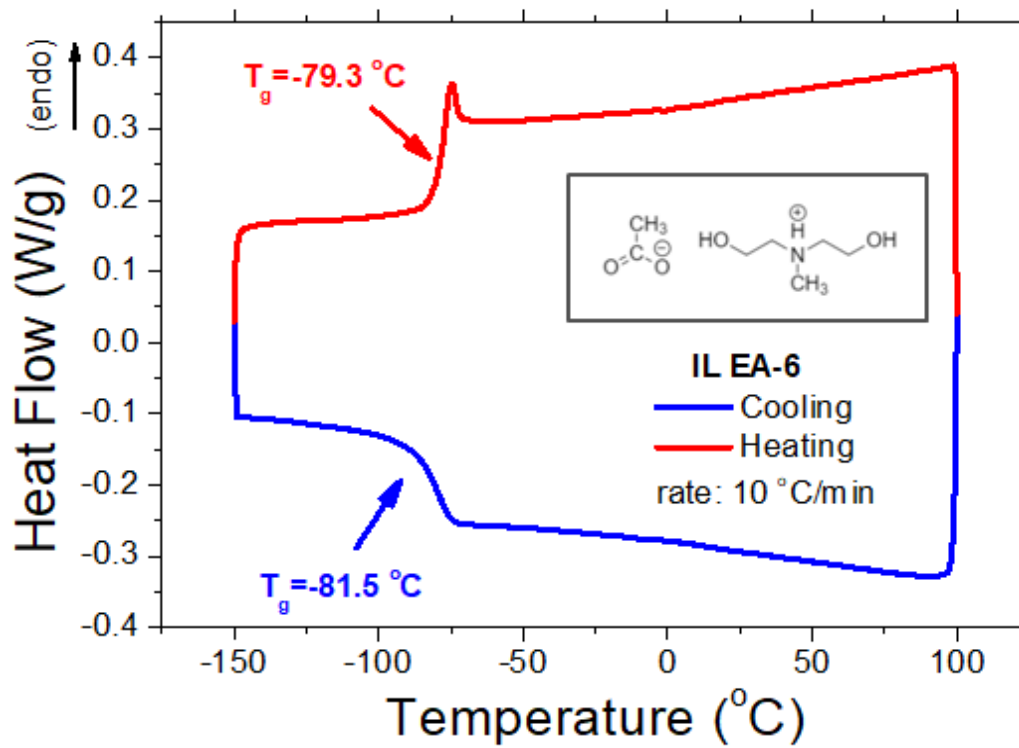
Διάγραμμα 32 DSC IY-2 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



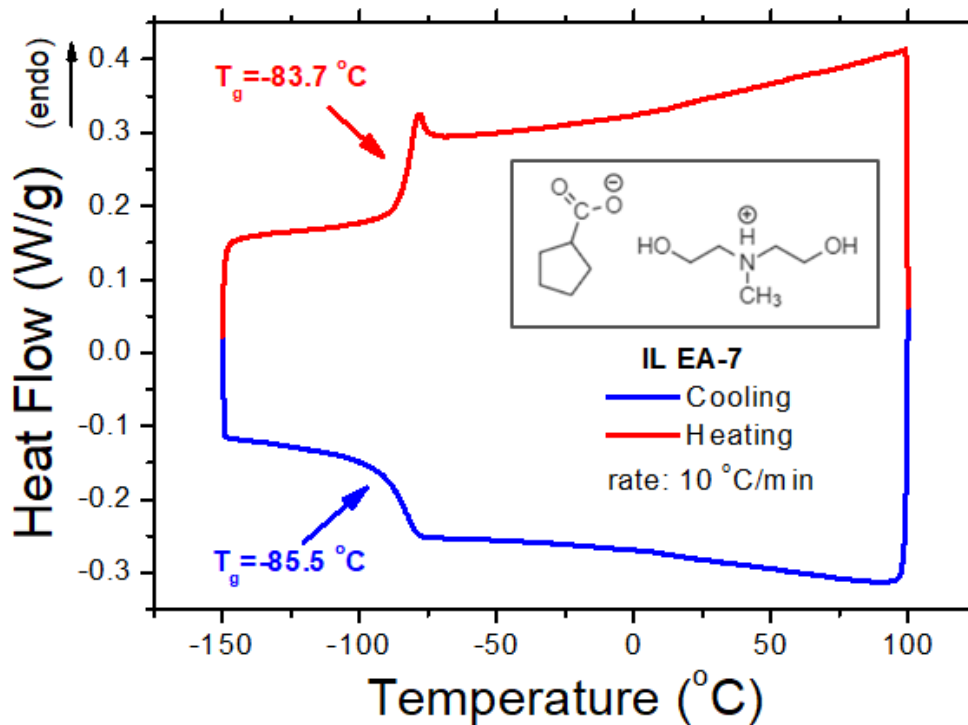
Διάγραμμα 33 DSC IY-3 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



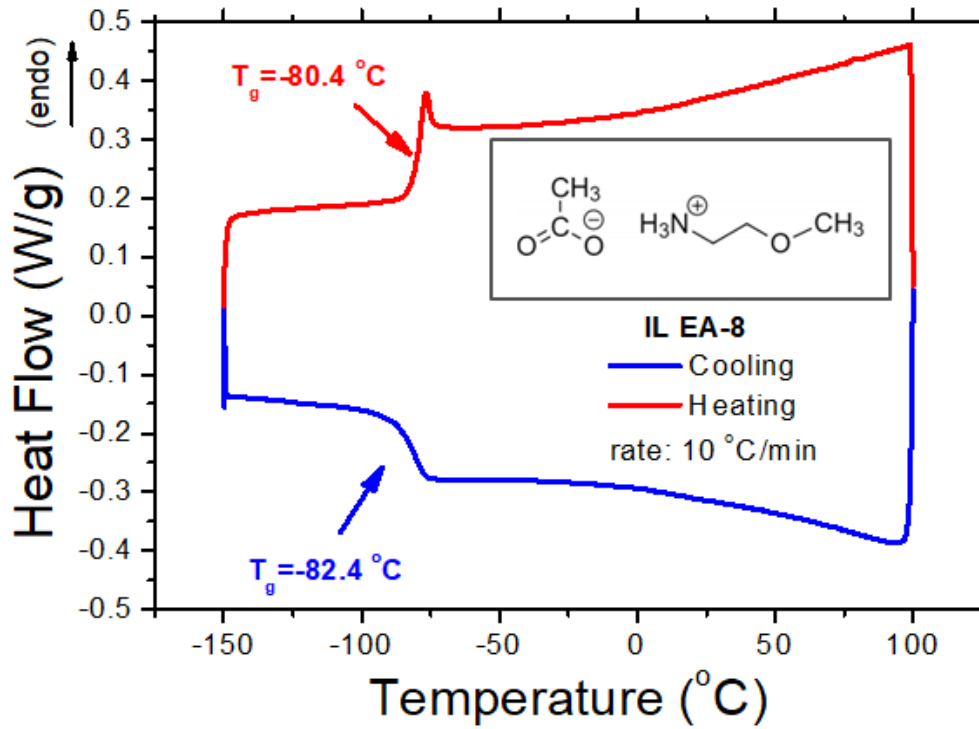
Διάγραμμα 34 DSC IY-4 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



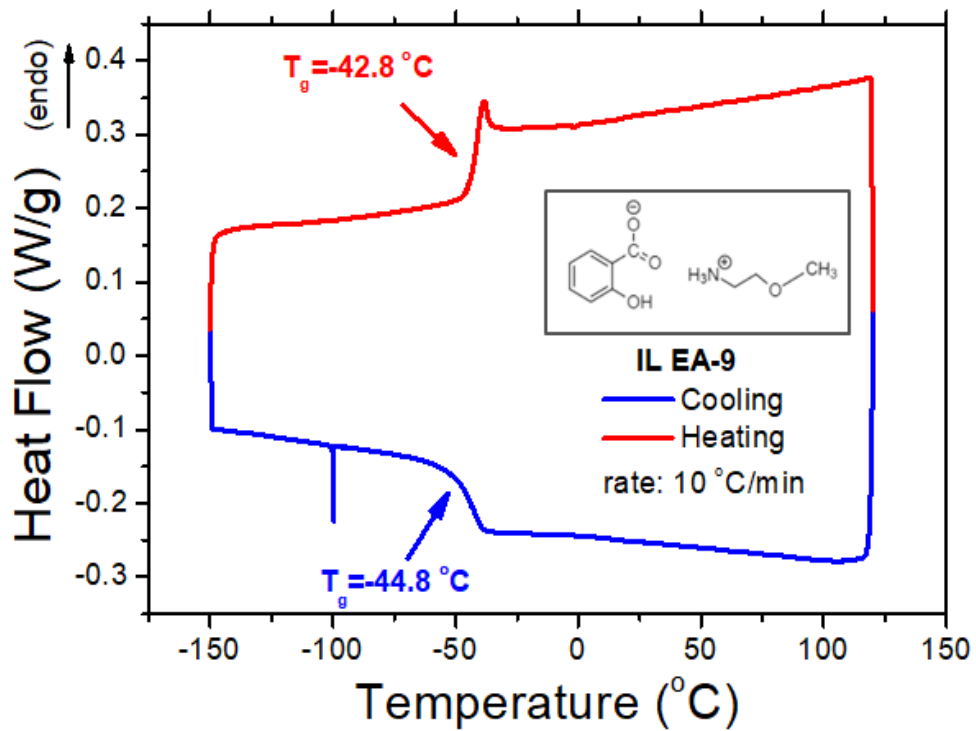
Διάγραμμα 35 DSC IY-5 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



Διάγραμμα 36 DSC IY-6 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C

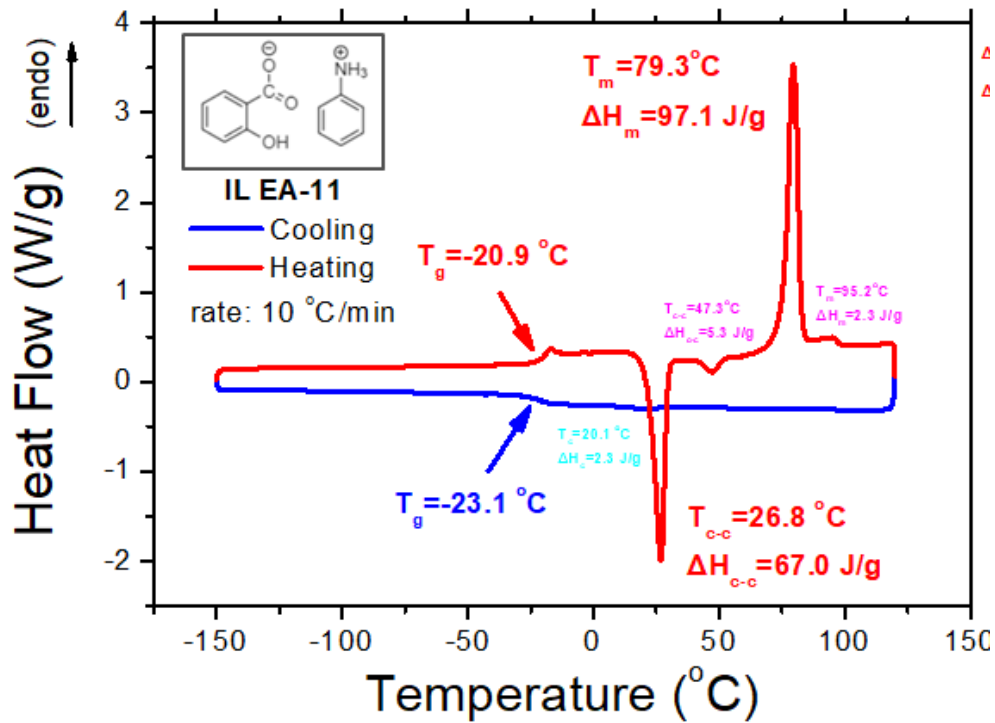


Διάγραμμα 37 DSC IY-7 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C

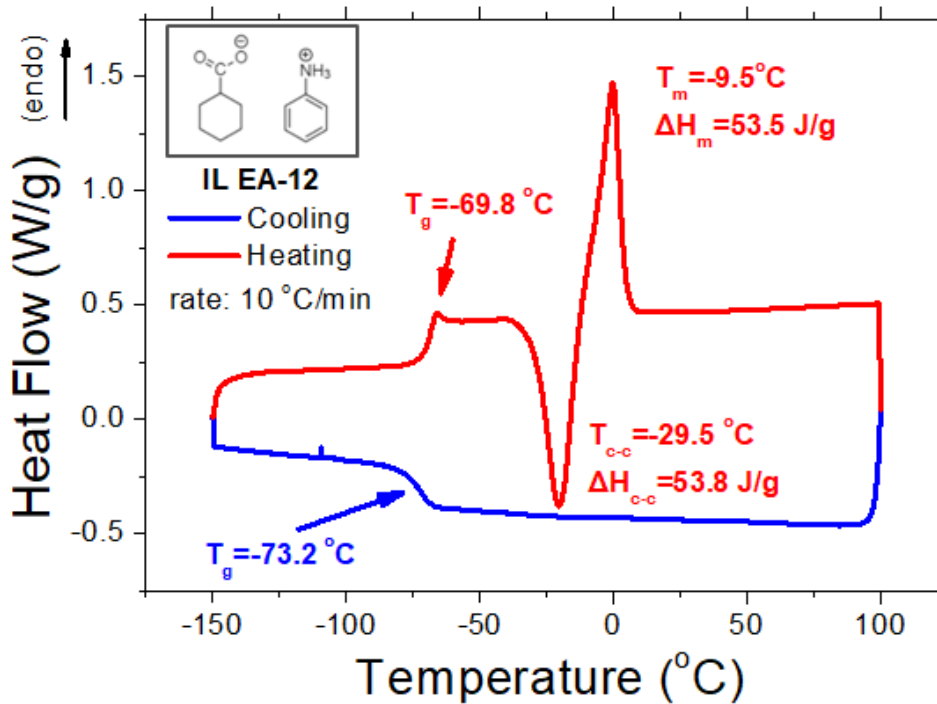


Διάγραμμα 38 DSC IY-8 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C

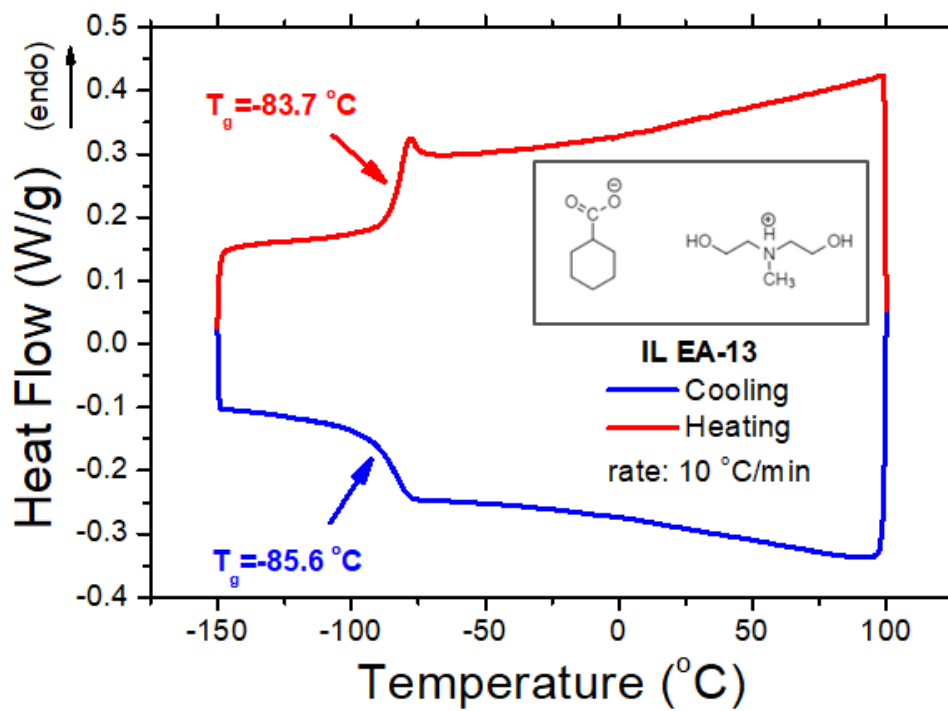




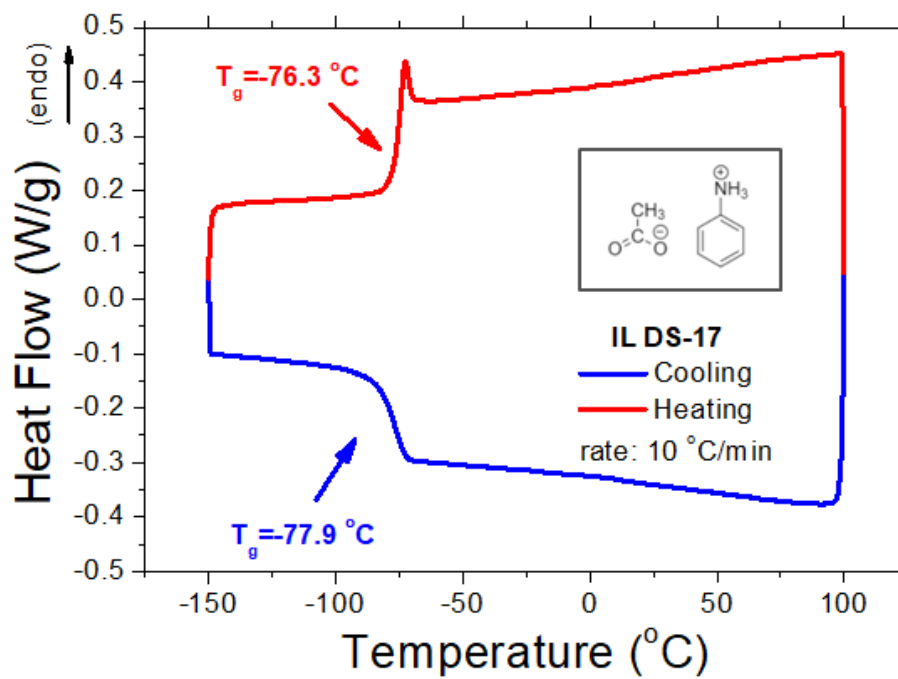
Διάγραμμα 39 DSC IY-10 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



Διάγραμμα 40 DSC IY-11 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



Διάγραμμα 41 DSC IY-12 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C



Διάγραμμα 42 DSC IY-13 σε θερμοκρασία -150°C έως 120°C