



Ioniske væsker

– fremtidens designeropløsningsmidler?

Ioniske væsker er en gruppe af unikke materialer, som adskiller sig markant fra alle andre væsker mht. til en række vigtige fysiske egenskaber, bl.a. har de ikke noget damptryk. Ioniske væskers egenskaber som opløsningsmiddel kan ofte skræddersyes til et specifikt formål ved et valg af de rigtige ioner. Derfor kan organiske opløsningsmidler i mange henseender erstattes med designede *ikke-flygtige* ioniske væsker, hvorved der kan opnås mere miljøvenlige og bæredygtige teknologier.

I dette kapitel vises eksempler på nye kemiske anvendelser med ioniske væsker inden for så forskellige områder som materialekemi, katalyse, separationsteknologi og elektrokemi. Desuden vil følgende centrale spørgsmål blive besvaret: Hvad er ioniske væsker, hvordan fremstilles de, hvad gør ioniske væsker flydende, og hvilke egenskaber gør væskerne interessante som opløsningsmidler?

Hvorfor erstatte organiske opløsningsmidler?

Når en kemisk proces skal styres effektivt og selektivt mod et givent produkt, f.eks. når kemiske forbindelser skal adskilles fra hinanden, eller når almindelige materialer – såsom plastic – skal fremstilles, foregår det ofte i et opløsningsmiddel. Nogle af de mest anvendte organiske opløsningsmidler er benzen, acetone, chlorerede forbindelser som methylenchlorid samt alkoholer såsom sprit (ethanol). Disse

forbindelser tilhører alle gruppen af flygtige (letfordampelige) organiske opløsningsmidler – såkaldte VOC'er (*volatile organic compounds*). Temperaturintervallet hvor sådanne opløsningsmidler er på væskeform (temperaturen mellem frysepunktet og kogepunktet) er som regel relativt lille – typisk 50-200 °C.

Et relativt lille væske temperatur interval begrænser selvfølgelig væskens anvendelsesmuligheder som opløsningsmidler set ud fra et

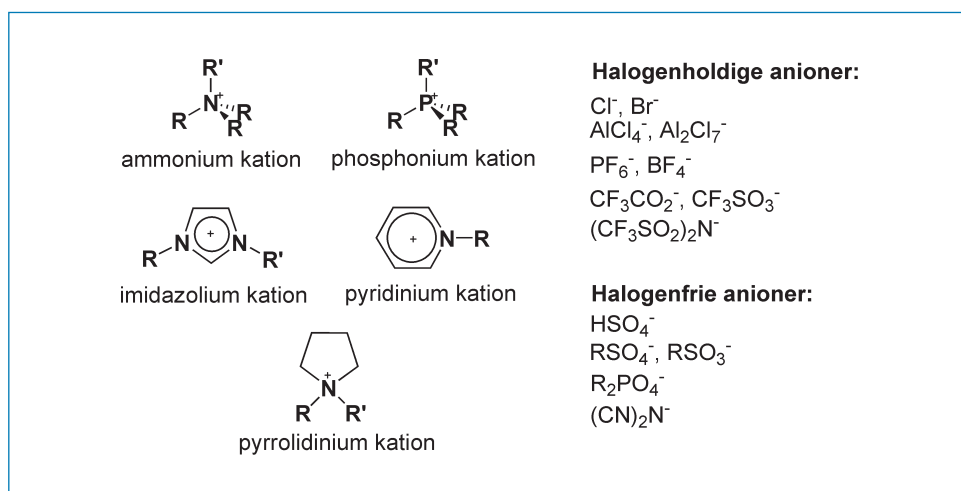
processteknisk syn. Væsentligt mere problematisk er det dog, at der årligt udledes 20 millioner tons organiske forbindelser til atmosfæren alene fra den kemiske industri. Stofferne er ofte temmelige giftige (f.eks. benzen og methylenchlorid) og udgør derfor en betragtelig sundhedsrisiko for mennesker og dyr. Yderligere bidrager emissionen til en forringelse af luftkvaliteten – noget der ofte sættes i forbindelse med de meget omdiskuterede globale klimaændringer. Et grundlæggende problem ved kemisk produktion er imidlertid, at der ikke rigtigt eksisterer egnede opløsningsmidler med mindre miljøbelastende egenskaber. Der savnes ganske enkelt ”grønne” alternativer der kunne erstatte de nuværende organiske opløsningsmidler. Således har det indtil videre reelt ikke været muligt at gøre noget fundamentalt ved problematikken. I de senere år har der dog været en enorm interesse for en ny klasse af opløsningsmidler, der meget vel kan vise sig netop at være et ”grønt” alternativ – og det er ioniske væsker.

Hvad er en ionisk væske?

En ionisk væske er defineret som et salt med en smeltetemperatur under kogepunktet for

vand, dvs. 100 °C. Bemærk at denne definition ikke siger noget om, hvad ioniske væsker består af, andet end de er fuldt ioniseret og derfor selvfølgelig polære. Fælles for de fleste ioniske væsker er dog, at de er sammensat af en organisk kation (positivt ladet ion) og en polyatomar anion (negativt ladet ion). Et udvalg af de mest almindelige ioner som indgår i ioniske væsker er vist i figur 1.

De organiske kationer har som regel ladningen fordelt over flere atomer i ionen og/eller er typisk asymmetriske. F.eks. er imidazolium kationerne oftest substitueret med to alkylgrupper med forskellig længde kulstofkæde. Anionerne kan både være uorganiske eller organiske og halogenholdige eller halogenfrie. Dog er de alle – ligesom kationer – kendetegnet ved at have en strukturel sammensætning, der tillader at ionladningen kan fordeles over flere atomer. Derfor indeholder alle anionerne også et eller flere atomer med en udbredt tendens til at trække elektroner til sig igennem bindinger (de er elektronegative). Det gælder eksempelvis halogenatomer eller oxygenatomer. Endvidere er det muligt at have ioner, som kan fungere som syrer, baser eller bindes til metalkomplekser (kaldes for ligander).



Figur 1. Eksempler på nogle af de mest almindelige ioner som indgår i ioniske væsker.

Ioniske væsker er – i modsætning til almindelige uorganiske salte som f.eks. bordsalt (natriumchlorid), der smelter omkring 800 °C – væskeformige materialer allerede fra omkring stuetemperatur helt op til 300-400 °C. Mere præcist bruger man netop smeltepunktet 100 °C til at skelne mellem ioniske væsker og salt-smelter af uorganiske salte. Nogle gange kaldes ioniske væsker dog stadig for stuetemperatur saltsmelter af historiske grunde.

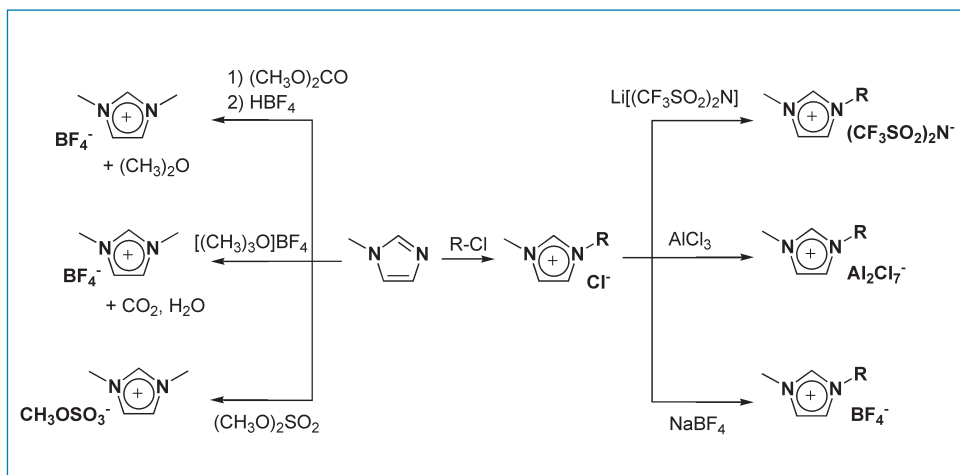
Ioniske væskers historie

Ioniske væsker er egentlig ikke nye materialer, selvom de ofte betragtes som sådan, fordi de har fået en renaissance i de seneste år. En af de først kendte ioniske væsker er ethylammoniumchlorid [EtNH_3Cl] (smeltepunkt 12 °C), der blev fremstillet af den lettiske kemiker Paul Walden allerede i 1914, godt et årti før Niels Bohr fik Nobelprisen (1923) for hans beskrivelse af atomets opbygning. Men hvis ioniske væsker ikke udgør en ny gruppe af materialer, hvorfor har de så været genstand for en voldsomt forøget interesse i det sidste årti? Svaret er, at der er blevet introduceret en ny generation af ioniske væsker som – i modsætning til de tidligere – er materialer, der kan håndteres og anvendes uden man skal bekymre sig om sidereaktioner med luft eller fugt. Ligeledes er den nye generation langt mere temperaturstabile og derfor anvendelige over et større temperaturinterval. Det har givet anledning til flere og nye anvendelser, og det er faktisk egenskaberne af de ”nye ioniske væsker” som ofte har ført til betegnelse som nye materialer. Nogle ioniske væsker som tilhører den nye generation, er bl.a. væsker baseret på imidazolium kationen og anionerne hexafluorofosfat PF_6^- , tetrafluoroborat BF_4^- , bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ og methylsulfat $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$. De ældre generationer indeholdt typisk ammonium kationen og/eller reaktive anioner som f.eks. tetrachloroaluminat AlCl_4^- (se flere ioner i figur 1).

Udviklingen af den nye generation af ioniske væsker startede egentlig allerede tilbage i 1963 med et batteri, der var for varmt til, at det kunne anvendes i praksis. En forskningsgruppe ledet af Lowell A. King i US Air Force startede et projekt, der havde til formål at finde en lavtsmeltende erstatning for LiCl/KCl salt-smelten i batteriet. I første omgang lykkedes det kun at finde én velegnet ionisk væske til batteriet, nemlig NaCl/AlCl_3 , og der blev kun fremstillet meget få batterier. Til gengæld fandt de en række nye ioniske væsker, der blandt andet indeholdt EMIM^+ (1-ethyl-3-methylimidazolium) kationen, som fortsat er en meget attraktiv kation. De opdagede også, at nogle ioniske væsker kunne bruges både som opløsningsmiddel og katalysatorer. Det største problem var imidlertid, at anionerne i de fremstillede imidazolium-baserede væsker var meget reaktive og bl.a. reagerede med fugt i luften. Det problem løste Mike Zaworotko og John Wilkes i starten af 1990’erne ved at fremstille en ny generation af ioniske væsker, der indeholdt væsentlig mindre reaktionsvillige anioner som er stabile i vand, såsom de nævnte PF_6^- og BF_4^- . Derfor har man i de senere år kunnet benytte ioniske væsker i mange nye sammenhænge inden for flere forskellige felter som f.eks. organisk syntese, elektrokemi og katalyse.

Fremstilling af ioniske væsker

Ioniske væsker er faktisk forbløffende nemme at syntetisere. Ofte kræver det dog lidt indsigt at fremstille dem med høj renhed, idet flere af deres specielle fysiske egenskaber – som vil blive omtalt senere – forhindrer oprensning ved normale procedurer som f.eks. destillation og omkrystallisation. Kriteriet for hvad renhed i denne sammenhæng betyder, er i øvrigt ikke veldefineret, og afhænger af, hvad den ioniske væske skal bruges til. Som opløsningsmiddel i organisk katalyse vil man søge at undgå rester af halogenid fra syntesen (f.eks. Cl^- ioner), og



Figur 2. Synteseruter til forskellige halogenholdige (højre) og halogen-frie (venstre) methylalkylimidazolium-baserede ioniske væsker ud fra methylimidazol.

til spektroskopiske formål vil man undgå farvede forureninger, mens man til elektrokemiske processer kan være bekymret for indholdet af vand. Derfor er det også god praksis at rapportere disse data for væskerne, når man anvender dem.

Den mest almindelige fremstillingsmetode af ioniske væsker involverer først dannelse af kationen efterfulgt af en eventuel anionudbytning til det ønskede produkt. I figur 2 (højre del) er en generel synteserute, der bygger på denne strategi vist for tre imidazolium-baserede ioniske væsker. Her reageres et alkylhalogenid (chlorid er anvendt i figur 2, men både bromider og iodider kan også anvendes) først med methylimidazol (andre alkylimidazoler kan også bruges) under dannelse af et methylalkylimidazolium halogenid. Efterfølgende udbyttes halogenid anionen med andre anioner eller omdannes ved reaktion med f.eks. en Lewis-syre som AlCl_3 . Saltet der dannes ved udbytningsreaktionen fjernes ved filtrering og/eller udvaskes med vand i et to-fase væskesystem. Analoge metoder kan også anvendes til fremstilling af andre kationer, herunder specielt pyridinium systemer.

I mange tilfælde er det svært at få anionudbytningen til at forløbe kvantitativt, hvilket uundgåeligt medfører, at produktet vil indeholde halogenidrester. For at undgå dette er der udviklet alternative halogenid-frie syntesemetoder, hvor den ioniske væske kan fremstilles direkte fra methylimidazol (eller andre alkylimidazoler) uden brug af alkylhalogenider. I figur 2 (venstre del) er der også vist tre eksempler på sådanne syntesemetoder.

Hvis man ikke selv har mod på, evner eller faciliteter til at fremstille ioniske væsker i laboratoriet, er det nu blevet muligt at købe dem. I de senere år er prisen på væskerne tilmed faldet betydeligt i takt med at de er blevet mere populære. Samtidig er kvaliteten af væskerne steget pga. udviklingen af nye syntesemetoder.

Hvorfor er ioniske væsker væsker?

Ved at kigge på simple termodynamiske relationer er det faktisk muligt at forklare, hvorfor ioniske væsker foretrækker at være på væskeform i stedet for at krystallisere til et fast stof. Når et fast stof smelter og danner en væske, så ændres stoffets termodynamiske egenskaber kaldet enthalpi (H) og entropi (S). Enthalpien kan betragtes som det samlede indhold af bindingsenergi eller varme i et system (større H svarer til større energi), mens entropien beskriver, hvor uordnet systemet er (større S mere uorden). Ændringer i enthalpi og entropi for et system danner sammen med et temperaturled (T) et termodynamisk udtryk, som angiver hvordan systemets Gibbs fri energi (G) afhænger af ændringen af enthalpien og entropien ved en proces eller reaktion. Hvis ændringen i enthalpien og entropien skyldes en smeltning, kan Gibbs fri energi for smeltningen $\Delta_{fus}G$ skrives som i udtryk (1):

$$\Delta_{fus}G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Ved temperaturen hvor et stof smelter – dvs. smeltepunktet – er $\Delta_{fus}G = 0$, idet systemets Gibbs fri energi ikke ændres. Ved andre temperaturer angiver fortegnet for $\Delta_{fus}G$, om det er den faste fase af stoffet (positiv $\Delta_{fus}G$), eller om det er væskefasen (negativ $\Delta_{fus}G$), der er termodynamisk favoriseret ved en given temperatur. For salte der danner ioniske væsker, betyder det derfor, at de har $\Delta_{fus}G < 0$ ved temperaturer under 100 °C, således at det er deres væskeform, der er den termodynamiske stabile form.

Men hvorfor har ioniske væsker negative $\Delta_{fus}G$ værdier i modsætning til almindelige salte såsom f.eks. almindelig bordsalt (NaCl), som har en stor positiv $\Delta_{fus}G$ og følgelig et væsentligt højere smeltepunkt på ca. 800 °C?

At det er væskeformen for ioniske væsker, der er den stabile form ved relativt lave temperaturer, skyldes kombinationen af egenskaber for de indgående ioner. For det første er ionerne relative store og – for kationernes vedkommende – usymmetriske. Yderligere er ionladningen ofte fordelt på flere atomer (delokaliseret), hvilket medfører, at ionernes evne til at danne stærke ionbindinger til deres nabomodioner forringes. Samlet betyder disse egenskaber, at energien (gitterenthalpien), der ellers skal sørge for at holde ioner sammen til et fast salt, er relativt lille. Endvidere er de store ioner (specielt kationer) også fleksible, hvilket tillader de enkelte atomer i ionerne at rotere omkring deres bindinger og derved danne nye geometrier (konformerer). Dette medfører, at den samlede uorden (entropi) i systemet bliver væsentligt større (S bliver større) i forhold til almindelige salt-systemer bestående af simple ioner (f.eks. natriumchlorid).

Kombinationen af de to effekter – relativ lav gitterenthalpi og stor entropi – medfører, at ioniske væske systemer har en relativt lille Gibbs fri gitterenergi ($\Delta_{latt}G$). Faktisk bliver den så lille, at den energi, som der kræves for at holde ionerne adskilt i opløsning (Gibbs fri solvatiseringsenergi, $\Delta_{solv}G$), bliver større end gitterenergien – dvs. $\Delta_{latt}G < \Delta_{solv}G$. Sammenhængen mellem Gibbs fri smeltningenergi, – gitterenergi og -solvatiseringsenergi for et salt er som angivet i udtryk (2):

$$\Delta_{fus}G = \Delta_{latt}G - \Delta_{solv}G \quad (2)$$

Når $\Delta_{latt}G < \Delta_{solv}G$ for ioniske væsker må det således betyde, at $\Delta_{fus}G$ er negativ. Eller udtrykt med andre ord: Det er termodynamisk favorabelt, at ionerne i ioniske væsker forbliver i opløsning i stedet for at finde sammen til en fast form. Derfor er ioniske væsker væsker.

Design af fysiske egenskaber for ioniske væsker

Da der er mange forskellige kationer og anioner, der kan danne ioniske væsker, er antallet af mulige ioniske væsker selvfølgelig meget stort. Derfor er det også relativt nemt at opdage eller fremstille en ny ionisk væske. Men at finde nye anvendelser til denne kræver straks et meget mere indgående kendskab til blandt andet væskens fysiske og kemiske egenskaber. Generelt giver kombinationen af de indgående ioner i ioniske væsker unikke fysiske og kemiske egenskaber, som kan skræddersyes til et givent formål ved nøje valg af ioner. Dette gælder almindelige fysiske egenskaber som for eksempel smeltepunkt, densitet, viskositet og termisk stabilitet. Tilsvarende kan ioniske væsker designes til forskellige processer, da man kan ændre deres opløselighed med organiske og vandige reagenser ved f.eks. at ændre kædelængden på alkyl substituenterne på kationen eller ved at ændre anionen.

En anden unik egenskab der kendetegner ioniske væsker er, at de ikke er flygtige i hele det temperaturinterval, hvor de er på væskeform (væskeområdet). I modsætning til almindelige

organiske opløsningsmidler bidrager ioniske væsker således ikke til emission, når de anvendes. Langt de fleste ioniske væsker er desuden ikke brandbare. Begge disse karakteristika medfører, at væskerne er langt nemmere at håndtere end flygtige og letantændelige organiske opløsningsmidler, hvilket naturligvis gør dem generelt meget anvendelige.

Ved nøje valg af ioner er det ligeledes muligt at fremstille ioniske væsker, der ikke er giftige, og som ikke påvirker miljøet negativt ved udledning – noget som ellers kendetegner hovedparten af organiske opløsningsmidler. Det skal retfærdigvis tilføjes, at der også er ioniske væsker, som både er giftige ved indtagelse og berøring (dog ikke ved indånding da de jo ikke fordamper) samt skadelige for vandmiljøet. Derfor skal man være forsigtig med at generalisere ioniske væsker og deres egenskaber og ikke betragte hele gruppen som ideelle miljøvenlige materialer. Det forholder sig dog hyppigt sådan, at ioniske væsker er væsentligt mindre skadelige end almindelige organiske opløsningsmidler og i mange henseender faktisk besidder egenskaber som karakteriserer et ”grønt” alternativt opløsningsmiddel. I tabel 1 er nogle af de al-

Opløsningsmiddel	Smp. (°C)	Densitet (g/ml)	Viskositet (mPa·s)	Elektrisk lednings-evne (mS/cm)	Væske-område (°C)	Elektro-kemisk vindue (V)	Opløselighed i vand (g/L)
vand (rent)	0	1,00	1,02	$5,5 \cdot 10^{-5}$	100	1,7	-
havvand (2% NaCl)	-2	1,02	1,06	30,2	102	1,7	-
ethanol	-114	0,79	1,20	$\sim 10^{-7}$	192	1,2	∞
ethylenglycol	-13	1,11	16,1	$\sim 10^{-7}$	210	~ 1	∞
methylenchlorid	-97	1,33	0,44	$\sim 10^{-7}$	137	~ 3	17,6
benzen	6	0,88	0,65	$\sim 10^{-7}$	74	3,4	1,78
[BMIM]PF ₆	7	1,37	371	1,5	325-400	4,2	0,03
[BMIM]BF ₄	-81	1,12	154	3,5	350-410	4,5	∞
[BMIM](CF ₃ SO ₂) ₂ N	-4	1,44	52	3,9	450-475	5,0	0,02
[BMIM]CH ₃ OSO ₃	< -20	1,21	214	0,02	> 300	4,1	∞

Tabel 1. Sammenligning af fysiske egenskaber for forskellige opløsningsmidler (20-25 °C).

mindelige fysiske egenskaber sammenlignet for vand, et udvalg af almindelige organiske opløsningsmidler og et udvalg af ioniske væsker.

Opløsning af biomaterialer i ioniske væsker

På trods af de markante strukturelle forskelle mellem ioniske væsker og ”molekylære” organiske opløsningsmidler besidder væskerne alligevel analoge opløsningsegenskaber. Således kan ioniske væsker almindeligvis både opløse polære og mindre polære forbindelser, herunder også mange metalkomplekser, som kan bruges som katalysatorer i f.eks. organisk syntese (närmere beskrevet senere).

Generelt er opløseligheden af en forbindelse i ioniske væsker afhængig af, hvor godt stoffet kan hydrogenbinde og af polariteten af stoffet. F.eks. er det muligt at opløse relative store mængder af polymerer og biomolekyler såsom sukkerstoffer (sakkarider), cellulose, proteiner og enzymer i væskerne, sammenlignet med almindelige opløsningsmidler pga. disse stoffers udbredte tendens til dannelsen af hydrogenbindinger. Det er endog muligt at opløse komplekse naturmaterialer såsom træ eller bananer – der indeholder adskillige af de nævnte typer af biomolekyler – direkte i flere forskellige typer af ioniske væsker blot ved opvarmning. Et eksempel hvor træspåner opløses i 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid ([BMIM]Cl) under opvarmning er vist i figur 3.

Som opløsningsmidler er det specielt de halogenfrie ioniske væsker med anioner som f.eks. acetat, sulfater eller fosfater, som er mest interessante ud fra et overordnet miljømæssigt perspektiv. Dette skyldes primært, at disse materialer ikke skaber de samme problemer som de halogenholdige væsker i forbindelse med deres endelige bortskaffelse efter endt brug. En typisk metode til bortskaffelse af opløsningsmidler er nemlig afbrænding, hvor halogenholdige forbindelser vil give anledning til dannelsen af hydrogenhalogenid (f.eks. HF), som nødvendigvis må fjernes fra røggassen, inden denne kan udledes. Dette er et fordyrende processtrin, som er unødvendigt, hvis der benyttes de ”grønnere” halogenfrie varianter.

Design af separationer med ioniske væsker

I kemisk produktion kræver separation af produkter fra opløsningsmidler ofte kostbare og relativt besværlige processtrin som for eksempel destillation. Destillation er energikrævende, da det involverer opvarmning af store væskevolumener og ofte foretages over flere trin for at opnå en tilfredsstillende produktrenhed. Adskillelse ved centrifugering er derimod en billig separationsmetode, som normalt kun kræver et processtrin for fuldstændig adskillelse af væsker, der har en vis densitetsforskel. En af de egenskaber, som kan designes med stor præcision for ioniske væsker, er lige netop densitet.



Figur 3. Opløsning af træspåner i den ioniske væske 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid, [BMIM]Cl, ved opvarmning til 110°C. Billederne er taget inden der tilsættes ionisk væske (venstre), efter 1 times reaktion (midten) og efter 5 timers reaktion (højre). Foto: Peter Schultz (Universität Erlangen-Nürnberg, Tyskland).

På figur 4 ses et billede af et reagensglas der indeholder tre adskilte væskefaser. Glasset indeholder øverst en let organisk fase, i midten en vandig fase med et blåt farvestof og nederst en tungere ionisk væske. Den øverste organiske fase og den ioniske væske er fuldt blandbare, men er i reagensglasset blevet fuldstændig adskilt af vand ved centrifugering pga. væskernes forskel i densitet som her er: $\delta_{\text{ionisk væske}} > \delta_{\text{vand}} > \delta_{\text{organisk fase}}$. Så derfor – hvis man kan fremstille ioniske væsker, som både har gode egenskaber som opløsningsmiddel og passende densiteter, kan nye effektive og energibesparende separationsprocesser baseret på densitetsforskelle udvikles. Og den ioniske væske – den kan nemt genbruges gang efter gang i et sådant procesdesign.



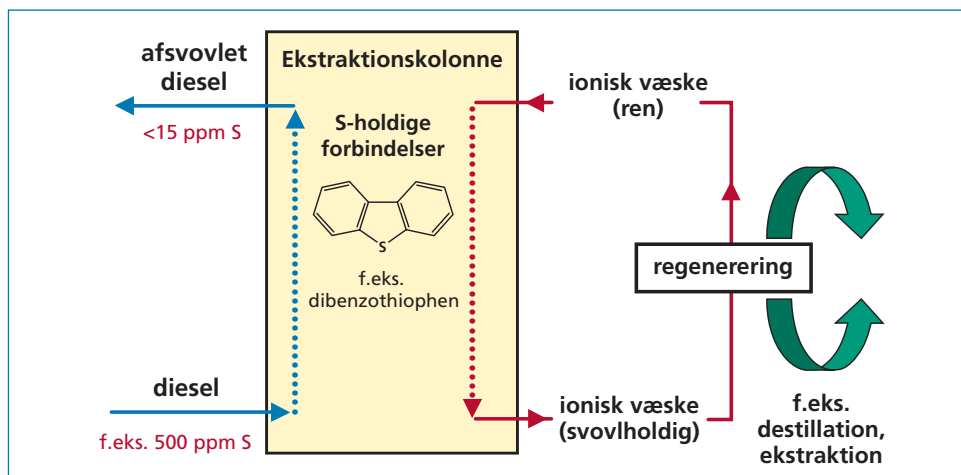
Figur 4. Et tre-fase system bestående af den farveløse ioniske væske 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, [EMIM](CF₃SO₂)₂N (nederst), vand indeholdende blåt farvestof (i midten) og en upolar organisk fase af nonan (øverst). De ellers blandbare faser af den ioniske væske og den organiske fase adskilles pga. deres ublandbarhed med vand og deres forskel i densitet, som er hhv. større og mindre end vands. Foto: Claus Hilgers. Copyright Solvent Innovation GmbH, Tyskland.

Separation med ioniske væsker – afsvovling af brændstof

Dannelse af svovldioxid ved afbrænding af svovlforurennet brændstof udgør et miljøproblem, idet svovldioxid er giftigt og bidrager til smogdannelse samt sur regn i form af svovlsyre. Derfor er der også lovmæssige krav om, at mere og mere af svovlforureningerne skal fjernes inden brændstoffet sendes ud til forbrugerne. Der er således aktuelle tiltag til at forbyde diesel med mere end 15 g svovl pr. tons (15 ppm S). Traditionelt bruges katalytiske afsvovlingsprocesser til at fjerne de fleste svovlholdige kulbrinter indeholdt i diesel. Dog er der nogle typer af tunge organiske svovlforbindelser, f.eks. benzothiophener (se figur 5 for struktur), som ikke lader sig fjerne med de eksisterende katalytiske afsvovlingsteknologier. Derfor er der et reelt behov for at finde alternative teknologier til at fjerne netop denne type af forbindelser.

Ioniske væsker er – som tidligere nævnt – polære forbindelser. Derfor har de også en højere affinitet for polære end for upolære forbindelser. Dette forhold kan netop udnyttes til selektiv ekstraktion af de tunge svovlholdige organiske forureninger fra diesel, idet forbindelserne har en højere polaritet end den resterende del af kulbrinterne i brændstoffet pga. svovlatomet.

Et muligt procesdesign til kontinuer ekstraktion af benzothiophener fra dieselfraktioner med ioniske væsker er skitseret i figur 5. I dette anlæg ledes en svovlrig dieselfraktion ind i en ekstraktionskolonne sammen med en ren ionisk væske, hvorved den ioniske væskes affinitet vil bringe en stor del af de svovlholdige forbindelser over i den ioniske væskefase. Samtidig vil den resterende diesel forlade kolonnen med et væsentligt lavere svovlindhold. Den svovlholdige ioniske væske kan efterfølgende regenereres ved f.eks. destillation (den ioniske væske fordamper jo ikke) eller ved ekstraktion med et stort overskud af et organisk opløsningsmiddel.



Figur 5. Skitse af kontinuer ekstraktionsproces til diesel afsvovling med ionisk væske.

Med det skitserede ekstraktionsanlæg har det faktisk vist sig muligt, at afsvovle en 500 ppm dibenzothiophen (50:50) vol% (diesel:[BMIM] oktylsulfat) blanding til et tilfredsstillende niveau på kun 10 ppm S efter tre på hinanden følgende ekstraktioner. Disse resultater demonstrer tydeligt potentialet for afsvovling med ionisk væsketeknologi. Dog er det nødvendigt

at optimere processen væsentligt – specielt med henblik på at mindske det nødvendige volumen af ionisk væske som i dette tilfælde er det samme som dieselvolumet – førend en sådan proces eventuelt kan få kommerciel interesse. Dette skyldes alene det faktum, at der årligt anvendes omkring 1.100 millioner tons diesel som brændstof.



Kapitlets forfattere er fra venstre civilingeniør-studerende Andreas Jonas Kruse, civilingeniør-studerende Steffen Buus Kristensen og forskningslektor Anders Riisager.

Elektrokemiske reaktioner i ioniske væsker – udnyttelse af det elektrokemiske vindue

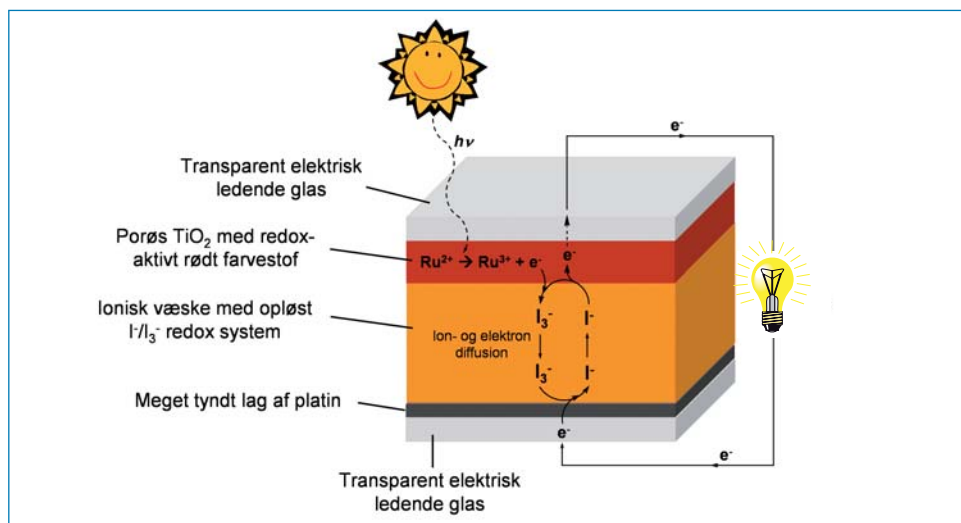
Udførelse af processer, hvor der overføres elektroner, kræver et opløsningsmiddel, der er både elektrisk ledende og ionledende. Dette gælder både for elektrokemiske reaktioner med ekstern tilførelse af elektroner (elektrolyse) og for reduktions-oxidationsreaktioner (redox-reaktioner), hvor elektronoverførelsen sker mellem to kemiske forbindelser i et system. Redox-reaktioner er her specielt vigtige, idet de danner grundlaget for mange livsnødvendige processer som for eksempel fotosyntese i grønne planter, hvor luftens kuldioxid omdannes til ilt og sukkerstoffer med energien fra sollys. Tilsvarende involverer langt de fleste industrielle katalytiske processer redox-reaktioner.

Mange af de organiske opløsningsmidler i den kemiske industri er hverken tilstrækkelig elektrisk- eller ionledende til, at de kan anvendes til elektronoverførelsesreaktioner. Derfor er vand meget benyttet som opløsningsmiddel i elektrokemiske processer – ligesom det også er naturens valg for redox-reaktioner i biologiske systemer. Vand er både en fantas-

tisk god elektrisk leder og ionleder, når det indeholder opløste ioner. Modsat er vand uden tilsatte ioner en meget dårlig elektrisk leder, da ionkoncentrationen i rent vand er meget lille ($[H^+]$ og $[OH^-]$ er ca. 10^{-7} M). I tabel 1 er elektriske ledningsevner sammenlignet for rent vand og havvand.

Vand har dog den ulempe, at det såkaldte elektrokemiske vindue ikke er særligt stort – nemlig kun ca. 1,7 volt lidt afhængig af opløsningsens pH-værdi. Det elektrokemiske vindue angiver, hvor meget spændingen mellem elektronkilden og elektronmodtageren kan være i et elektrokemisk system, før opløsningsmidlet bliver spaltet (elektrolyseret) ved enten reduktion eller oxidation. Når det elektrokemiske vindue for et opløsningsmiddel ikke er særligt stort, begrænses dets anvendelse for reaktioner, hvor der overføres elektroner. Da man i kemiske processer ofte er interesseret i redox-reaktioner (f.eks. til katalyse som tidligere nævnt), er det derfor ønskværdigt at bruge opløsningsmidler, som både har et stort elektrokemisk vindue samtidig med at det leder både ioner og elektroner.

Det er præcis her, at ioniske væsker bliver in-



Figur 6. Ophbygning af en farvefølsom solcelle baseret på ioniske væsker teknologi.

teressante. Ioniske væsker har nemlig store elektrokemiske vinduer – typisk på 4-5 volt – samtidig med, at de er gode opløsningsmidler, fantastisk gode ion ledere og også er elektrisk ledende. Allerede nu findes der spændende eksempler på nye elektrokemiske anvendelser med ioniske væsker. Dette inkluderer blandt andet brændselsceller, solceller og ammoniakfremstilling ved elektrokatalytisk reduktion af nitrogen.

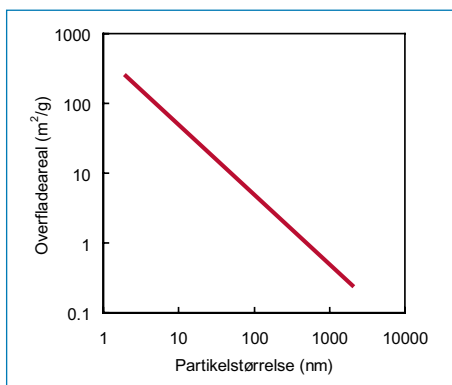
I figur 6 er vist et eksempel på en såkaldt farvefølsom solcelle, der er baseret på en ionisk væske som f.eks. 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborat [EMIM]B(CN)₄, som ion- og elektron ledende medium. Denne type ionisk væske har vist sig at give meget holdbare solceller, som kan omdanne 7-8 % af den indkomne solenergi til elektrisk strøm.

Farvefølsom ionisk væske solcelle

Solcellen består af to transparente elektrisk ledende glasplader, der fungerer som elektroder og som samtidig tillader sollyset at passere til et underlæggende porøst elektronabsorberende og -ledende TiO₂ lag. I dette lag opfanges solenergien af et redox-aktivt stof (her røde ruthenium metalkomplekser), hvorved der frigives en elektron ved oxidation ($\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+} + e^-$), som efterfølgende transporteres via TiO₂ materialet til en elektrisk- og ion ledende ionisk væske. I den ioniske væske er der opløst endnu et redox-system bestående af ionerne iodid-triiodid (I^-/I_3^-). Dette system kan oxideres ($3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2e^-$), og de frigivne elektroner doneres tilbage til ruthenium metalkomplekserne, som derved gendannes. De dannede triiodidioner diffunderer slutteligt hen til en platinelektrode, hvor de modtager elektroner og reduceres tilbage til iodidioner. Samlet set er solenergien herved blevet omdannet til en elektrisk strøm.

Katalyse i ioniske væsker – stabilisering af nanopartikler

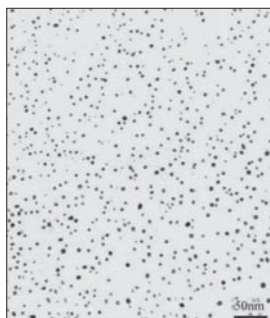
Inden for katalyse arbejder man ofte med systemer baseret på metalpartikler, hvor den katalytiske reaktion sker på overfladen af disse partikler. Overfladearealet af metalpartikler indeholdt i en sådan metalkatalysator falder betragteligt, når partikelstørrelsen af metallet øges. I figur 7 er der givet et eksempel på dette for palladium metalpartikler.



Figur 7. Overfladeareal af sfæriske palladium metalpartikler.

Da den katalytiske aktivitet ofte er direkte proportional med overfladearealet af metalpartiklerne, vil man bestræbe sig på at opnå meget små partikelstørrelser, når man fremstiller katalysatorer med metaller. Samtidig kan man eksponere så meget af metallet som muligt ved at sprede partiklerne ud på et bæremateriale, med et stort overfladeareal. Der eksisterer allerede i dag metoder til at syntetisere meget små metalpartikler – helt ned til størrelser på få nanometer (nano = 10⁻⁹). Problemet er dog ofte, at disse partikler ikke er stabile. Således vil de – specielt hvis de udsættes for varme over længere tid – vokse sammen til større partikler (aggregere), eller klumpe samme til større metalenheder (agglomerere). Dette medfører, at det tilgængelige overfladeareal på metallet mindskes – dvs. den katalytiske aktivitet af katalysatoren forringes.

Det har vist sig, at elektrostatiske kræfter i ioniske væsker kan holde selv små metalpartikler adskilt. Derfor er der udviklet katalytiske systemer, som indeholder en smule ionisk væske svarende til hvad der kræves for at dække overfladen på katalysatoren med et enkelt molekylært lag væske. Dette er nok til at stabilisere partiklernes størrelse og sikrer samtidigt, at de bliver spredt ud over et stort areal (se figur 8 og 9).



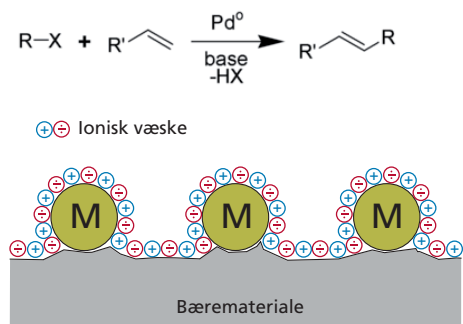
Figur 8. Transmission elektronmikroskop (TEM) billede af palladium metal nanopartikler (mørke pletter) med størrelser på 2-5 nm, som er fremstillet i den ioniske væske [BMIM]PF₆.

(Elektronmikroskopbillede: J. Huang et al., *Chemical Communications* 2003, 1654-1655).

Et eksempel på en vigtig industriel katalyseret organisk reaktion, hvor systemer med stabiliserede palladium nanopartikler anvendes, er den såkaldte Heck koblingsreaktion. Ved Heck reaktioner kobles en umættet halogenforbindelse og en alken sammen med base under dannelse af en ny kulstof-kulstof binding i en substitueret alken (reaktion øverst i figur 9).

I de seneste år er netop palladiumpartikler med stor succes blevet syntetiseret i ioniske væsker under tilstedeværelse af et porøst bæremateriale. En høj grad af strukturel orden i de ioniske væsker sikrer, at de under syntesen ikke kun virker som opløsningsmiddel for reaktanterne, men også virker som en skabelon for palladiumpartiklerne, når de dannes. Denne skabelon sørger dels for at give partiklerne

en passende form og gøre dem små, og dels holder de samtidigt partiklerne adskilte når de er dannet – også under den efterfølgende katalytiske reaktion. Tilstedeværelse af bærematerialet medfører, at det samlede katalysatorsystems overfladeareal bliver utroligt stort – katalysatoroverfladearealer på 250-500 m²/g er ikke unormalt. Som skematisk vist i figur 9 vil palladium nanopartiklerne under de rigtige synteseforhold lægge sig på overfladen af bærematerialet, hvor de enkelte metalpartikler holdes adskilte af den ioniske væske.



Figur 9. Heck koblingsreaktion mellem en umættet halogenforbindelse R-X og en alken ved tilstedeværelse af en base og en palladium metalkatalysator (øverst). Skitse af palladium metalkatalysator bestående af palladium metalpartikler (M) som er fordelt på overfladen af et bæremateriale med de enkelte metalpartikler adskilt af ioniske væsker (nederst).

Katalyse i ioniske væsker med opløste metalkomplekser

I modsætning til de katalytiske reaktioner der involverer metalpartikler, kræver nogle reaktioner, at katalysatoren er opløst i den væskefase, hvor reaktionen foregår. Dette kan ofte være nødvendigt for at styre en reaktion selektivt mod ét produkt, hvis der er flere mulige. En sådan katalysator kaldes en homogen katalysator og processen hvori den indgår for en homogen katalyseret proces.

Ofte består homogene katalysatorer af ladede metalkomplekser, som nemt lader sig opløse i katalytiske mængder i ioniske væsker. Derfor findes der da også talrige eksempler på organiske koblings-, reduktions- og oxidationsreaktioner, der er foretaget i ioniske væsker med homogene metalkomplekskatalysatorer. I nogle tilfælde kan ioniske væsker også i sig selv være katalytisk aktive. Dette gælder blandt andet for vigtige petrokemiske reaktioner såsom cykloadditioner og alkyleringsreaktioner – såkaldte Diels-Alder og Friedel-Crafts reaktioner – med ioniske væsker indeholdende AlCl_4^- anionen.

Efter en reaktion er foretaget med en homogen katalysator, er det ofte forbundet med problemer – både i økonomiske, tekniske og miljømæssige henseender – at få oprenset produktet og få genindvundet den homogene katalysator, idet katalysatoren jo er opløst i reaktionsblandingen. Tilsvarende kan det være vanskeligt at udføre en homogen proces i et kontinuert reaktionsdesign. Derfor er man ofte interesseret i at udforme sin homogene katalysator på en alternativ måde, så den kan indgå i et reaktionsdesign, hvor man har sit katalysatorsystem på fast form, mens reaktanter, produkter (og evt. opløsningsmiddel) er på

væske- eller gasform – dvs. i en separat fase. Dette medfører nemlig, at man nemt kan adskille sin katalysator fra produktet og tillader desuden kontinuere reaktionsdesign.

SILP katalysatorer – faste ionisk væskekatalysatorer

En smart måde hvorpå man kan danne en fast homogen, ionisk væske-baseret katalysator er gennem de systemer, man betegner som *supported ionic liquid-phase (SILP)* katalysatorsystemer. Her bliver de katalytiske komponenter (typisk et metalkompleks) opløst i en ionisk væske, som efterfølgende fordeles i porerne i et porøst bæremateriale som en tynd væskefilm. På denne måde bevarer man fordelene ved at have de katalytisk aktive komponenter opløst i en ionisk væske samtidig med, at katalysatoren fremstår som et fast stof. I figur 10 (venstre) er opbygningen af et SILP katalysatorsystem illustreret.

Under reaktion med en SILP katalysator, hvor både reaktanter og produkter er gasformige, ledes reaktantgassen kortvarigt hen over den tynde ioniske væskefilm, hvor den vil reagere med de opløste katalysatorkomponenter. Efter



Figur 10. Skematisk opbygning af en supported ionic liquid-phase (SILP) katalysator, som indeholder opløste metalkomplekser i en ionisk væskefilm, der er fordelt på et bæremateriale (venstre). Forskellige SILP katalysatorer (højre). Foto: Marco Haumann (Universität Erlangen-Nürnberg, Tyskland) og Anders Riisager.

reaktionen vil produkterne forlade det faste katalysatorsystem uden at være blevet blandet med den aktive katalysatorfase. Dette betyder, at katalysatoren kan genbruges direkte uden først at skulle adskilles fra produktet, hvilket naturligvis leder til et mere simpelt og billigere procesforløb i forhold til reaktioner udført med traditionelle homogene katalysatorer. Hidtil er SILP gasfasekatalyse demonstreret for hydrogenering af alkener, fremstilling af aldehyder ud fra alkener (hydroformylering) og fremstilling af eddikesyre ud fra methanol (carbonylering).

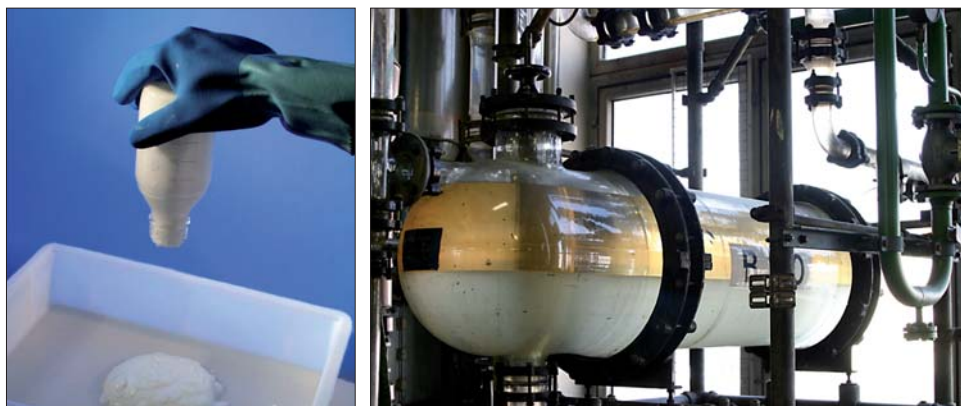
Der arbejdes ligeledes på at udvikle SILP katalysatorsystemer, så de kan fungere som katalysatorer i kontinuerte væskefase reaktioner. Her kan det udnyttes, at det er muligt at udforme den ioniske væske, så den ikke er opløselig i reaktionsvæskefasen. Designes den ioniske væske for eksempel således, at den er meget hydrofob (vandskyende), så er det muligt at lede en vandig opløsning af reaktanterne hen over katalysatoren uden de aktive katalysatorkomponenter fjernes fra den ioniske væske. Det skal dog bemærkes, at der i et sådant reaktionssystem altid vil være en risiko for en mekanisk medrivning af den ioniske væskefilm fra bærematerialet pga. væskestrømningen. Tilsvarende kan den ioniske væskekatalysatorfase blive fjernet fra bærematerialet under reaktionen, hvis produktfasen og den ioniske væske har bare en lille gensidig opløselighed. Dette vil føre til et reaktionssystem, hvor det er nødvendigt at skille katalysatoren fra produktet – ganske som det er tilfældet for reaktioner med homogene katalysatorsystemer – som beskrevet ovenfor. I sådanne tilfælde vil SILP systemet således ikke have nogen åbenlyse fordele frem for almindelige homogene katalysator systemer. SILP katalysatorer har, ligesom for gasfasereaktionerne, været forsøgt anvendt i væskefase reaktioner til blandt andet alken hydrogenering og -hydroformylering.

Hidtil dog kun med begrænset succes, idet medrivning af ionisk væske synes uundgåelig.

Ioniske væsker som industrielle opløsningsmidler i dag og i fremtiden

Ioniske væsker har gennemgået en rivende udvikling inden for det seneste årti. Dette har resulteret i opdagelse og udvikling af flere nye og spændende ioniske væsketeknologier. Disse har efterfølgende affødt mange nye kemiske anvendelser, hvor der er draget nytte af forbedrede materialeegenskaber, reaktioner og procesdesign. Et fåtal af disse nye anvendelser er forsøgt beskrevet i dette kapitel.

Nogle af de tidlige anvendelser som blev udviklet med ioniske væsker, er allerede blevet implementeret industrielt. Dette gælder for eksempel den opløsningsmiddelfrie BASIL™ proces til fremstilling af fosforholdige organiske forbindelser, som blev introduceret af BASF i slutningen af 2004. I denne proces fjernes uønsket saltsyre ved at omdanne det til den ioniske væske methylimidazoliumchlorid, som efterfølgende nemt kan dekanteres fra produktet pga. spontan dannelse af et to-fase væskesystem. Faseseparationen medfører ligeledes, at yderligere oprensning af produktet er unødvendigt. Til sammenligning blev der i det tidligere procesdesign anvendt en stor mængde af methylenchlorid som opløsningsmiddel, der skulle frafiltreres store mængder af udfældet chloridsalt, og det var nødvendigt at destillere produktet fra reaktionsblandingen. Den mest betydelende forskel mellem de to processer er dog, at det med det nye procesdesign blev muligt at fremstille titusinde gange så meget produkt på den samme tid og langt billigere. Det er et argument, som kan overbevise både proces- og kemiingeniører samt den mest kritiske skeptiker af teknologier med ioniske væsker.



Figur 11. Ved BASF's BASIL™ proces fjernes uønsket saltsyre ved at omdanne det til den ioniske væske methylimidazoliumchlorid, som spontant faseadskiller fra det væskeformige fosforprodukt (højre). Ved processen som BASF tidligere brugte for samme reaktion, var det nødvendigt at fjerne store mængder af chloridsalt ved filtrering fra en grødet produktmasse (venstre). Fotos: Matthias Maase, BASF AG, Tyskland.

Spørgsmålet er, om nogle af de nye anvendelser, som er beskrevet i dette kapitel, også vil udvikles til kommercielle reaktioner og produkter? Den nærmeste fremtid vil vise dette, men det er helt sikkert, at en fokuseret udvikling mod mere miljøvenlige og bæredygtige

teknologier med ioniske væsker vil være afgørende for, at de store mængder af giftige og flygtige organiske opløsningsmidler, som i dag anvendes i den kemiske industri vil kunne erstattes.

Forfattere



*Civilingeniør-studerende
Andreas Jonas Kruse*



*Civilingeniør-studerende
Steffen Buus Kristensen*



*Forskningslektor
Anders Riisager*