

IONTOVÉ KAPALINY A MOŽNOSTI JEJICH TECHNOLOGICKÉHO POUŽITÍ

WEIDLICH T.

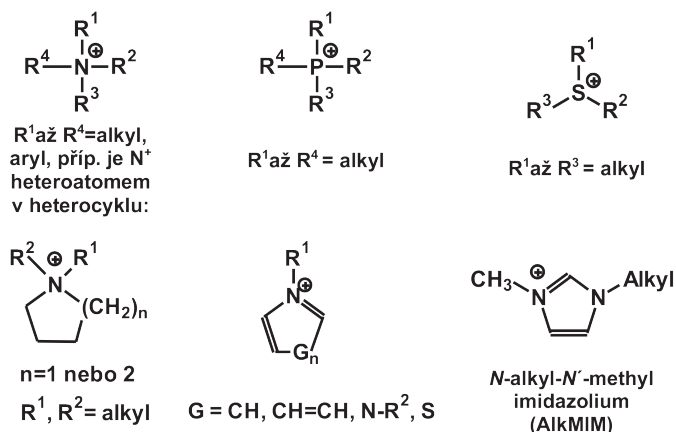
Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Pardubice, tomas.weidlich@upce.cz

Organické soli s nízkou teplotou tání moderně nazývané iontové kapaliny nacházejí velmi zajímavá průmyslová uplatnění, i když ne v původně zamýšlené oblasti náhrady tradičních organických rozpouštědel. Po původních velmi optimistických vizích o všestranném využití iontových kapalin jako „zelené“ náhrady běžných organických rozpouštědel nakonec vedl intenzivní výzkum v oblasti možné výroby, aplikace, regenerace, případně nutné likvidace iontových kapalin k serióznějšímu zhodnocení jejich aplikačních možností. V současnosti se iontové kapaliny používají všude tam, kde přinášejí významné výhody oproti použití tradičních materiálů.

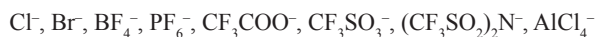
1 Úvod do problematiky

Slovní spojení „iontová kapalina“ či „ionic liquid“ (ve zkratce ILs) se v nedávných letech stalo velmi populárním a je mimo jiné spojováno s možnostmi ekologické náhrady běžně používaných organických rozpouštědel. Pojem iontová kapalina (v angličtině „room temperature ionic liquid“) se tradičně označují organické soli, jejichž teplota tání je nižší než 100 °C, přičemž pojmem organická sůl je označována sůl organického kationtu s anorganickým nebo organickým aniontem [1–2]; některé příklady uvádí obr. 1. (Pojmem ionic liquid se ale též v anglicky psané literatuře označují dvousložkové směsi anorganických solí s nízkým bodem tání, např. eutektikum chloridu sodného s chlořidem hlinitým, jehož teplota tání je 151 °C [2]).

Obr. 1 – Struktury kationtů základních typů aprotických iontových kapalin:



Struktury v ILs se běžně vyskytujícími anionty:



Z uvedených struktur běžně publikovaných aprotických ILs uváděných na obr. 1 je patrné, že se ve většině případů jedná o širokou skupinu kvartérních amoniových, fosfoniových nebo sulfoniových solí ideálně s nesymetrickým kationtem a anorganickým nebo organickým aniontem. Z těchto důvodů je v současnosti známá velmi široká paleta sloučenin s teplotou tání pod 100 °C, přičemž fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin ovlivňují jak organický kationt, tak i aniont. Mezi nepříliš známé ILs patří např. také některé průmyslově používané a poměrně levné kationaktivní tenzidy (např. benzalkonium chlorid, distearyldimethylamonium chlorid [3]).

Důvodem, proč jsou ILs vnímány jako ekologická náhrada běžných (těkavých) organických rozpouštědel, je téměř nulová tenze par iontových kapalin a proto nejsou zdrojem těkavých organických látek (volatile organic compounds, VOCs), v kombinaci s nízkou hořlavostí, tepelnou stabilitou spolu s možností vhodnou volbou kationtu a aniontu „vyladit“ polaritu iontové kapaliny. U ILs jsou ceněny i další vlastnosti, elektrická vodivost, iontovýměnné vlastnosti, dobrá rozpouštěcí schopnost pro řadu organických, anorganických i polymerních sloučenin a velká hustota [1–2]. Z těchto důvodů jsou ILs někdy označovány jako

„zelená rozpouštědla“ nebo „green solvents“, tj. z hlediska dopadů na životní prostředí akceptovatelnější rozpouštědla.

Díky téměř neměřitelné tenzi par byla použitelnost ILs v roli reakčních rozpouštědel testována snad na všech základních typech organických reakcí (viz. např. Web of Science). Počet výsledků po zadání klíčových slov „room temperature ionic liquid“ do databáze Web of Science dosahuje 11337 záznamů (k 11.3.2018) a dle patentové databáze Espacenet (www.espacenet.com) se v názvu nebo abstraktu patentů slovní spojení „ionic liquid“ vyskytuje víc než 10 000krát.

Ukázalo se však, že díky již zmiňované zanedbatelné těkavosti aprotických ILs je nelze regenerovat destilací, což velmi komplikuje opakovanou použitelnost těchto tzv. „zelených“ rozpouštědel. A pokud se k tomuto faktu přičtou biocidní vlastnosti většiny kvartérních amoniových solí a fakt, že u řady běžně užívaných ILs bývá anion na bázi perfluorovaných sloučenin, což vede k nadměrné produkci HF při likvidaci dále nepoužitelných ILs spalováním, pak po srovnávacích LCA (Life Cycle Assessment) studiích o možné klasifikaci některých ILs do kategorie „zelených“ rozpouštědel panují pochybnosti [4].

Další komplikací je vysoká cena v rámci základního výzkumu nejčastěji studovaných iontových kapalin, jakými jsou například relativně složitě syntetizovatelné N-alkyl-N'-methylimidazoliové soli, díky čemuž získaly iontové kapaliny v průmyslové sféře špatnou pověst „populární hračky pro akademiky“. V současné nejen chemické technologii se však již některé aplikace ILs prosazují a kromě prodejců laboratorních chemikálií je komerčně ve větším měřítku a levněji vyrábějí a dodávají firmy BASF, DuPont, IoLiTec a další [2].

Vedle výše popisovaných aprotických ILs jsou známy i protické ILs (Obr. 2), jedná se o soli aminů s vhodnou protickou kyselinou. Mezi protické ILs patří zajímavá skupina tzv. destilovatelných ILs, které vznikají neutralizací aminu kyselinou uhlíčitou (např. (DIMCARB, N,N-dimethylamonium N',N'-dimethylkarbamát). Během zahřívání „destilovatelné“ IL dochází nejprve k jejímu tepelnému rozkladu a následně destilaci vznikajících rozkladných produktů (např. DIMCARB se teplem rozkládá na oxid uhlíčitý a dimethylamin, které následným ochlazením pod teplotu rozkladu neutralizační reakci poskytují původní IL [5]). Analogické reakce probíhají např. při zahřívání uhlíčitanu amonného, jehož teplota rozkladu činí 58 °C.

Obr. 2 – Několik příkladů protických iontových kapalin



2 Průmyslové využití unikátních fyzikálních vlastností ILs

Pravděpodobně nejstarší průmyslovou aplikací ILs je BASIL proces firmy BASF založený na využití nízké teploty tání a malé rozpustnosti N-methylimidazolium chloridu (MIMCl) vznikajícího během neutralizace chlorovodíku uvolňujícího se v souvislosti s alkylací alkoholů

chlorfosfinem [2]. Možnost separace nerozpustné kapalné fáze MIMCl od roztoku produktu umožnil snadnou intenzifikaci výroby alkylových sloučenin, kdy běžně používaný postup založený na filtraci nerozpustných hydrochloridů terciálních aminů vyžaduje poměrně nízké koncentrace reaktantů (kvůli narůstající viskozitě vznikající sraženiny hydrochloridu aminu). Výzkumníci firmy BASF vtipně využili poznatku, že při použití *N*-methylimidazolu jako terciálního aminu vznikající MIMCl i při mírně zvýšené teplotě přechází do nemísitelné kapalné fáze [2]. Odseparovaný MIMCl lze následně bez problémů regenerovat přidávkou nadbytku vodného hydroxidu a separací vznikajícího *N*-methylimidazolu. ILs se díky výše uvedeným vlastnostem nabízejí jako rozpouštědla vhodná pro separace sloučenin s blízkým bodem varu, ale odlišnou polaritou, pomocí extraktivní destilace [2].

V některých výrobcích se uplatňují ILs jako selektivní rozpouštědla umožňující na rozdíl od běžných rozpouštědel dosáhnout vysokých selektivit a výtěžků produktů. V letech 1996–2004 byla ve firmě Eastman Chemical Company prováděna izomerizace 3,4-epoxybut-2-enu (produktu epoxidace butadienu) na 2,5-dihydrofuran s roční kapacitou 1400 t, přičemž při použití katalyzátoru trioktylstannyljodidu v IL (trioktyloktadecylfosfonium jodidu) dosahovala selektivita přesmyku na požadovaný produkt 97 %. Tato výroba byla ukončena z důvodu poklesu zájmu o 2,5-dihydrofuran [2]. Firma Axens provozuje tzv. Difasol proces založený na použití iontové kapaliny spolu s kationtovým niklovým komplexem pro izomerizaci alkenů [2]. SASOL provádí metathese alkenů s použitím Grubbsových katalyzátorů rozpuštěných v ILs [2]. Degussa uvádí použití iontové kapaliny jako nosiče organokovového katalyzátoru na bázi platiny při hydrosilylaci polydimethylsiloxanů působením alkenů [2], který umožňuje snadnou separaci nerozpustné vrstvy katalyzátoru rozpuštěného v polární iontové kapalině od nepolárních produktů ochlazením reakční směsi.

Některé iontové kapaliny jsou výbornými rozpouštědly biopolymerů, které jsou v běžných rozpouštědlech prakticky nerozpustné, např. celulosy. Mezi jednou z nejčastěji zmiňovaných aplikací ILs a vůbec první patentované možné aplikace ILs je jejich schopnost rozpouštět celulosu a tím i jejich (potenciální) průmyslové využití při výrobě vláken z regenerované celulosy [2, 6–7], kde by mohly konkurovat postupu založenému na použití *N*-methylmorfolin-*N*-oxidu při výrobě lyocelových a tencelových vláken [8].

Při výrobě organických chemických specialit (např. léčiv) nacházejí uplatnění iontové kapaliny v roli rozpouštědel katalyzátorů [2, 9], zmiňováno je použití při syntéze pravadolinu firmou Central Glass Company, Ltd. Dobrou solubilizační schopnost aprotických ILs využívají popsane postupy extrakce některých hodnotných složek dostupných z biomasy (enzymů [10]). Kombinace dobré solubilizační schopnosti a destilovatelnosti protických ILs (např. DIMCARB, viz. obr. 2) je využívána pro snadnou separaci od extrahovaného produktu [11].

Firma Air Products dodává na trh řadu Gasguard Sub-Atmospheric System, Complexed Gas Technology, která umožňuje bezpečně dodávky a manipulace s velmi reaktivními plyny jako jsou $^{11}\text{BF}_3$, AsH_3 a PH_3 rozpuštěné ve vybraných iontových kapalinách [2].

Na trhu jsou dostupné kapilární kolony pro plynovou chromatografii se stacionární fází modifikovanou iontovými kapalinami [12], které umožňují modifikovat polaritu stacionární fáze a tím výrazně zvýšit selektivitu separace [13].

Některé ILs jsou díky své vysoké redox stabilitě a netěkavosti využívány v elektrochemii jako elektrolyty a pojiva práškových elektrod [2, 14]. Iontové kapaliny lze v nevodném prostředí použít jako elektrolyty v procesu pro pokovování [2].

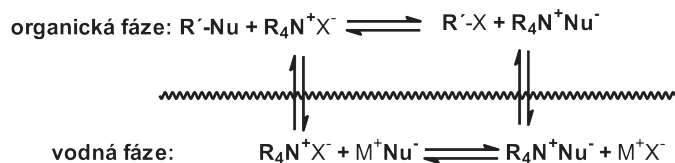
ILs jsou dále v některých případech považovány za potenciální náhrady ftalátů v roli změkčovadel polymerů a kvartérní *N*-allyl-amoniové soli halogenidy jsou též používány jako monomery (např. pro výrobu membrán) [15–16]. Firma Degussa a pardubická Synthesia, a.s., používají přídavky ILs v roli dispergantů do některých formulací nátěrových hmot na pigmentové bázi [2, 17].

Linde využívá vysoké tepelné stability ILs, jejich netěkavosti, vysoké hustoty a viskozity spolu s velmi malou stlačitelností při výrobě pístových kompresorů [2].

3 Průmyslové využití unikátních chemických vlastností ILs

Díky iontovým vlastnostem jsou ILs již dlouhá léta používány jako katalyzátory fázového přenosu při reakcích prováděných ve směsi dvou nemísitelných rozpouštědel (typicky voda/uhlovodík), kdy spolu reaktanty (obvykle anorganická sůl a organická sloučenina) rozpuštěné v různých fázích mohou díky iontové výměně s IL a následném přenosu vzniklého iontového páru do druhé fáze reagovat efektivněji [3]. V procesu mezifázového přenosu jinak nemísitelných reaktantů se využívá jak iontovým vlastností ILs, tak i jejich dobré rozpustnosti v široké škále rozpouštědel.

Obr. 3 – Schéma využití iontové výměny v katalýze fázového přenosu při alkylní nukleofilu Nu- přenášeného kvartérní amoniovou solí (iontovou kapalinou) $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ z vodné fáze do organické, kde dochází k alkylní Nu- pomocí halogenalkanu $\text{R}'\text{-X}$ za vzniku produktu $\text{R}'\text{-Nu}$ a k regeneraci $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$



Iontovými vlastnostmi ILs je využíváno také při jejich aplikaci v hydrometalurgii, protože ve vodě nerozpustné ILs (Aliquat 336 [18], apod.) lze použít pro separaci kovů tvořících ve vodných roztocích anionty (např. PtCl_6^{2-} , AuCl_4^- , ...) od ostatních iontů kovů [19]. ILs (tetrachloroalumináty, např. $\text{RMIMA}(\text{AlCl}_4)$) jsou používány v roli Lewisových kyselin při izomeracích uhlovodíkových frakcí na rozvětvené uhlovodíky tvořící základ moderních vysokooktanových benzinů [2, 20]. Při této aplikaci fungují iontové kapaliny v roli homogenních katalyzátorů, které jsou od vznikajících rozvětvených alkanů snadno separovatelné změnou rozpustnosti vyvolanou snížením teploty vzniklé reakční směsi.

Možnosti aplikací ILs jako katalyzátorů bylo námětem řady publikací [21].

3.1 Možnosti průmyslového využití ILs v oblasti čištění odpadních vod

Jak již bylo zmíněno, správnou volbou kationtu a aniontu lze připravit ILs s vlastnostmi „šitými na míru“. Pro potřeby čištění odpadních vod je potenciálně možné použít kombinace vysoké solubilizační schopnosti, iontovým aktivitu a velmi nízké rozpustnosti ve vodě pro odstraňování řady ve vodě disociovaných kontaminantů (např. solí organických kyselin), kdy při reakci s IL dochází k výměně aniontů, takže IL je v procesu odstraňování kontaminantů používána jako kapalný iontoměnič [18, 22–23]. Tento postup byl vyvinut na pracovišti Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice, a byl úspěšně ověřen i v provozním měřítku při odstraňování adsorbovatelných organických halogenderivátů (AOX) na bázi chlorovaných aromatických sulfokyselin z technologických vod [24]. Velkou výhodou použití ILs při zmiňovaném čištění vod je jejich nízká cena ve srovnání s polymerními iontoměniči a jejich použitím má opodstatnění všude tam, kde nasycený polymerní iontoměnič není možné opakovaně regenerovat. Současně je tento postup díky vysoké sorpční kapacitě IL pro polární kontaminanty ve srovnání s aktivním uhlím ekonomicky zajímavější [25]. Sofistikovanějším použitím ILs pro čištění vod je jejich zabudování do membrán [16].

Velkou výzvou v této oblasti je možnost separovat cenné složky z kapalných odpadních proudů vznikajících přímo u zdroje (např. vodné filtráty po separaci kyselých barviv) na příklad s použitím patentu Univerzity Pardubice [22], kdy lze z těchto filtrátů separovat další podíl kyselých barviv bez použití provozně nákladných membránových technik [26].

4 Potenciál využití biologické aktivity ILs

Kvartérní amoniové soli jsou známy svými biocidními vlastnostmi. Kapalná forma ILs potenciálně nabízí lepší biodostupnost účinných

Dokončení na další straně

látek ve srovnání s tradičními krystalickými formami APIs (active pharmaceutical ingredients). Proto se nabízí možné farmaceutické nebo pesticidní použití iontových kapalin tvořených biocidním kationtem a aniontem biologicky aktivních kyselin (celá řada známých léčiv mají kyselé vlastnosti, např. protizánětlivě působících přípravků kyseliny acetylsalicylové, Ibuprofenu, apod., což nabízí možnost při kombinaci s vhodným organickým kationtem připravit ILs, které by mohly v optimálním případě kombinovat biologické vlastnosti kationtu a aniontu připravených ILs nebo zlepšit transport účinné látky k místu požadovaného účinku [27–28].

5 Závěr

V článku jsou shrnuty dostupné informace o dosavadních zkušenostech s možným průmyslovým využitím iontových kapalin. Ačkoliv se iontové kapaliny díky své vysoké ceně a problémům s recyklací neprosadily jako univerzální náhrada běžných organických rozpouštědel, díky svým unikátním vlastnostem nacházejí uplatnění ve specifických oblastech chemických technologií, především ve výrobě high-tech produktů.

Literatura

- [1] P. WASSERSCHIED, T. WELTON (Ed.) *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, ISBN 9783527312399; 9783527621194(on-line).
- [2] N.V. PLECHKOVA, K.R. SEDDON: Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Review*, 2008, 37, 123–150.
- [3] T. PADRTOVÁ, P. MARVANOVÁ, P. MOKRÝ: Kvartérní amoniové soli – syntéza a využití. *Chemické Listy* 2017, 111, 197–205.
- [4] J.H. CLARK, S.J. TAVENER: Alternative Solvents: Shades of Green. *Organic Process Research & Development* 2007, 11, 149–155.
- [5] T.L. Greaves, C.J. Drummond: Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Review* 2008, 108, 206–237.
- [6] F. MEISTER, E. UERDINGEN, F. HERMANUTZ: New developments in the manufacture of cellulose fibers with ionic liquids. *Chemical Fibers International* 2006, 56(6), 342–344.
- [7] Y. MA, M. HUMMEL, M. MAATTANEN, A. SARKILAHTI, A. HARLIN, H. SIXTA: Upcycling of waste paper and cardboard to textiles. *Green Chemistry* 2016, 18, 858–866.
- [8] Dokument BREF Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro textilní průmysl. Dostupné na: <https://www.mpo.cz/ippc/bref/-143226/> [citováno 11.3. 2018].
- [9] a) I. ČERNÁ, P. KLUSOŇ, M. DROBEK, T. CAJTHAML, L. BARTEK: Iontové kapaliny – Úvahy o jejich využití v homogenní asymetrické katalýze. *Chemické Listy* 2007, 101, 994–1001.
- [10] S.P. MARQUES VENTURA, R.L. FREIRE DE BARROS, J. MURILL DE PINHO BARBOSA, C.M. FARIA SOARES, A. SILVA LIMA, J.A. PEREIRA COUTINHO: Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems. *Green Chemistry* 2012, 14, 734–740.
- [11] S.A. CHOWDHURY, R. VIJAYARAGHAVAN, D.R. MACFARLANE: Distillable ionic liquid extraction of tannins from plant materials. *Green Chemistry* 2012, 12, 1023–1028.
- [12] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/reporter-us/supelco-slb-il100.html> (staženo 7.3.2018).
- [13] M. ZAPADLO, E. BENICKÁ, J. MYDLOVÁ, K. VÍTKOVÁ, J. KRUPČÍK: Využití iontových kapalin pro separaci látek v plynové chromatografii. *Chemické Listy* 2007, 101, 241–245.
- [14] T. WEIDLICH, M. STOČES, I. ŠVANCARA: *Possibilities and Limitations of Ionic Liquids in Electrochemical and Electroanalytical Measurements (A Review)*. Sensing in Electroanalysis. Vol. 5 (K. Vytřas, K. Kalcher, I. Švancara, Eds.), pp. 33–56, 2010, University Press Centre, Pardubice, Czech Republic, ISBN 978-80-7395-349-2.
- [15] D. MECERREYES (Ed.): *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*. Springer Verlag Heidelberg, 2015, ISBN 978-3-662-44902-8.
- [16] J. ŽITKA, Z. PIENKA: Iontové kapaliny a jejich polymerní analogy: Nové membránové materiály. *Chemické Listy* 2017, 111, 192–196.
- [17] Projekt MPO FR-TI4/189: Výzkum nových pigmentových preparací s využitím iontových kapalin. DOSTUPNÉ NA: <https://www.rvvi.cz/cep?s=jednoduche-vyhledavani&ss=detail&n=0&h=FR-TI4%2F189> [citováno 11. března 2018].
- [18] http://www.mining-solutions.basf.com/ev/internet/mining-solutions/en/function/conversions:/publish/content/mining-solutions/download-center/technical-data-sheets/pdf/Aliquat_336_TI_EVH_0125_4.pdf [citováno 11. března 2018].
- [19] S. GÉNAND-PINAZ, N. PAPAICONOMOU, J.-M. LEVEQUE: Removal of platinum from water by precipitation or liquid–liquid extraction and separation from gold using ionic liquids. *Green Chemistry*, 2013, 15, 2493–2501.
- [20] <https://www.ogj.com/articles/print/volume-104/issue-40/processing/ionic-liquid-alkylation-process-produces-high-quality-gasoline.html> [citováno 5. března 2018].
- [21] R.L. VEKARIYA: A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids* 2017, 227, 44–60.
- [22] WEIDLICH T., MARTINKOVÁ J.: *Způsob srážení barviv z vodných roztoků*. CZ303942 (B6), 2013.
- [23] WEIDLICH T.: *Způsob odstraňování adsorbovatelných organických halogenů na bázi halogenovaných aromatických a heterocyklických kyselin a jejich solí z vodných roztoků*. PV2016-578.
- [24] Protokoly o technologickém ověření jsou dostupné u autora článku.
- [25] T. WEIDLICH: *Výzkumná zpráva o výsledcích výzkumu odstraňování AOX z odpadních vod II*, 2009, Univerzita Pardubice.
- [26] T. WEIDLICH, J. VÁCLAVÍKOVÁ, B. JAŠŮREK, F. SOCHA: Alternativní postupy čištění technologických vod z výroby barviv. *Chemagazín* 2015, 25(2), 8–10.
- [27] W.L. HOUGH, M. SMIGLAK, H. RODRIGUEZ, R.P. SWATLOSKI, S.K. SPEAR, D.T. DALY, J. PERNAK, J.E. GRISEL, R.D. CARLISS, M.D. SOUTULLO, J.H. DAVIS, R.D. ROGERS: The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry* 2007, 31, 1429–1436.
- [28] K.S. EGOROVA, E.G. GORDEEV, V.P. ANANIKOV: Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. *Chemical Review* 2017, 117(10), 7132–7189.

Abstract

ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS AND THEIR POSSIBLE TECHNOLOGICAL APPLICATIONS

Summary: Low melting organic salts usually called room temperature ionic liquids are applied in many industrial areas even not ever as non-volatile substituents of traditional organic solvents. The intensive research of possible application, subsequent recycling and destruction of non-recyclable ionic liquids is targeted on wide variety of applications in specific chemical processes and physical operations finally. Nowadays, ionic liquids are used in case when their several unique properties offer advantages over traditional materials.

Key words: ion exchange, quaternary ammonium salts, quaternary phosphonium salts, wastewater treatment.