

1. Stand des Wissens

1.1 Ionische Flüssigkeiten [41, 124, 136, 144, 148]



Abbildung 1-1: Die IL EMIM – HSO₄ im Vergleich mit Natriumchlorid.

Definition und Relevanz

Ionische Flüssigkeiten oder ionische Fluide (=IL für „*ionic liquid*“) sind im Allgemeinen ionische Substanzen (Salze), die bei Temperaturen von weniger als 100°C flüssig sind. Klassische Salzschnmelzen, wie z.B. Natriumchlorid (Schmelztemperatur: 803 °C) gehören nicht dazu. Diese besondere physikalische Eigenschaft erhalten sie dadurch, dass die ionischen Zentren im Gegensatz zu Salzen im klassischen Sinne (z.B. Natriumchlorid, Calciumcarbonat etc.) durch organische Reste sterisch abgeschirmt sind, siehe Abbildungen 1-3 und 1-4. Dadurch werden die gegensätzlichen Ladungen so weit voneinander entfernt, dass sie durch Coulomb-Kräfte keine feste Phase mehr ausbilden können. Ionische Flüssigkeiten können bei Raumtemperatur in fester und flüssiger Phase vorliegen, aber auch flüssigkristalline Eigenschaften haben [22].

Seit Mitte der 1990er Jahre wächst das Interesse an den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten zunächst in der universitären aber auch bereits der

industriellen Forschung schnell an. In den „Nachrichten aus der Chemie“, herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker, waren ionische Flüssigkeiten Gegenstand im „Trendbericht Technische Chemie 2000“ [41]. Im Jahr 2009 wurde erstmalig von Strassner (TU Dresden) innerhalb der Fachcommunity eine Trendumfrage zur Entwicklung des Forschungs- und Anwendungsgebietes ionische Flüssigkeiten durchgeführt [124]. Abbildung 1-2 zeigt die Anzahl der mit dem Stichwort „ionic liquids“ erschienenen Publikationen für die Jahre 1990 bis 2012. Die Werte wurden der Internetplattform „Scopus“ entnommen. Der Suchbegriff „ionic liquids“ wurde mit den Einstellungen „Article, Title, Abstract, Keywords“ und „All Documents“ verwendet. Mit dem BASIL Verfahren kam bei der BASF SE (Ludwigshafen) das erste industrielle Verfahren mit einer ionischen Flüssigkeit zur Anwendung [90].

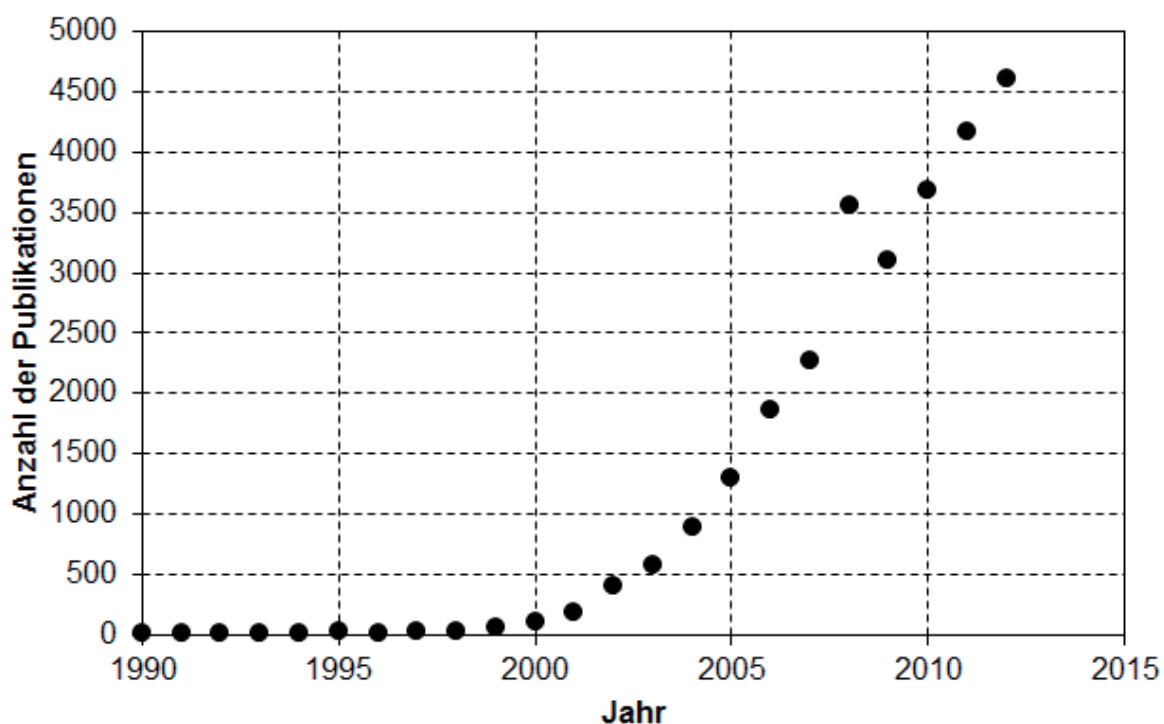


Abbildung 1-2: Entwicklung der Anzahl der Publikationen mit dem Schlagwort Ionic Liquids / Ionische Flüssigkeiten.

Es gibt eine breite Palette verschiedener Anionen aber auch Kationen und somit auch verschiedener ionischer Flüssigkeiten. Abbildungen 1-3 und 1-4 zeigen die

gängigsten Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten [61]. Es wird geschätzt, dass es etwa 10^{18} verschiedene Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Anionen und Kationen gibt [145]. Gängig sind Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- oder Phosphonium-Kationen sowie Halogenid-, aber auch Tetrafluoroborat- und ähnliche komplexe Anionen, siehe Abbildungen 1-2 und 1-3.

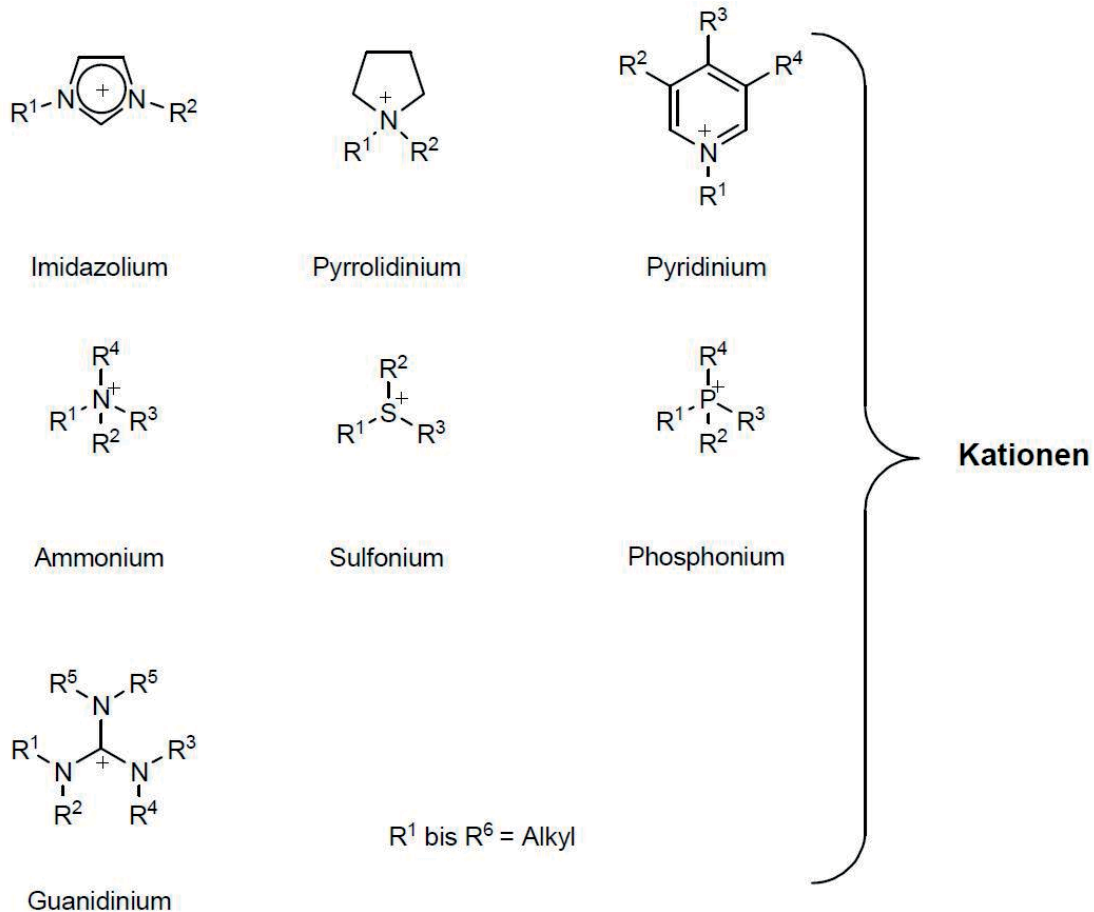


Abbildung 1-3: Typische Kationen ionischer Flüssigkeiten.

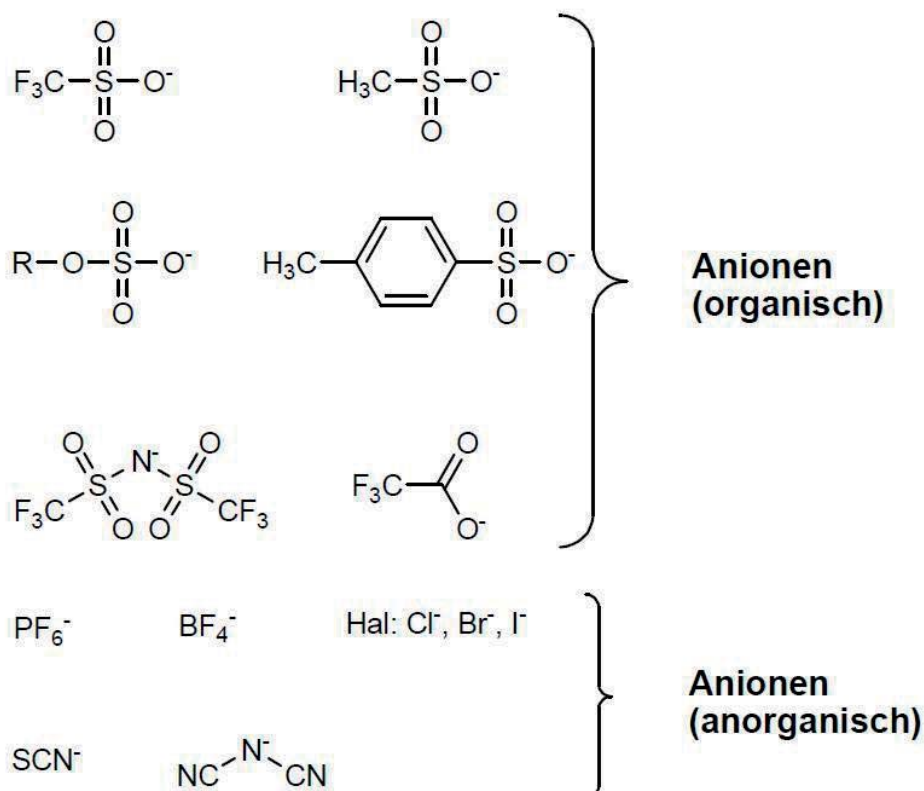


Abbildung 1-4: Typische Anionen ionischer Flüssigkeiten.

Physikalische Eigenschaften

Die Besonderheit, dass ionische Flüssigkeiten ausschließlich aus Ionen bestehen, findet sich in den physikalischen Eigenschaften wieder. Über den gesamten Flüssigkeitsbereich bis hin zum Zersetzungspunkt weisen ionische Flüssigkeiten einen technisch irrelevant niedrigen Dampfdruck auf. Dieser lässt sich mit dem Dampfdruck flüssiger Metalle vergleichen [3, 12]. Die meisten ionischen Flüssigkeiten sind wegen des technisch irrelevanten Dampfdruckes nicht brennbar. Aufgrund der ausgeprägt ionischen Struktur sind diese Substanzen leitfähig. Die Viskositäten liegen zwischen 10 und 40000 mPa s [145] (Vergleich Wasser: 1 mPa s, Glycerin: 1400 mPa s bei 20°C) [132] und die Dichten zwischen 1000 kg m⁻³ und 1500 kg m⁻³ [145]. Die Wärmekapazität liegt bei etwa einem bis zwei Drittel von der von Wasser (4,18 J K⁻¹ g⁻¹) [98, 132]. Weitere chemische und physikalische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

sind in themenspezifischen Arbeiten zu Reaktivität [7], Leitfähigkeit [128], Grenzflächenspannung und Diffusion [134] beschrieben. Eine umfassende Darstellung findet sich in [145].

Synthese und Analytik

Die meisten Synthesen ionischer Flüssigkeiten beginnen mit der Quarternisierung eines Amins, siehe Abbildung 1-5. Detaillierte Informationen zur Synthese ionischer Flüssigkeiten können dem Buch „Ionic Liquids in Synthesis“ [145] und weiteren Beiträgen [52, 61, 63, 102] entnommen werden. Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten IL-Katalysatoren wurden analog zu Cole et al. [23] und Himmler [62] durchgeführt.

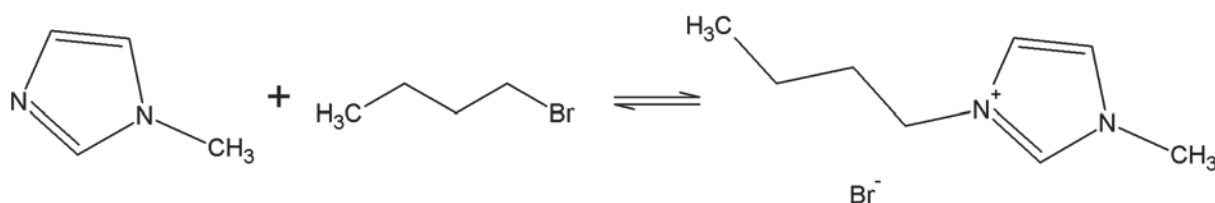


Abbildung 1-5: Synthese von [BMIM][Br] mittels Quarternisierung.

Für die qualitative Analytik ionischer Flüssigkeiten eignet sich neben den üblichen Methoden NMR, IR oder MS vor allem die Ionenchromatographie, siehe Weckesser und König [141, 142].

Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

Aufgrund der einstellbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften bieten sich potentiell zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für ionische Flüssigkeiten. Bisher ist das bei der BASF SE im Jahr 2002 entwickelte BASIL Verfahren das einzige Verfahren, in dem eine IL involviert ist [90]. Die Eignung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für die elektrochemische Abscheidung von Metallen wurde von Endres beschrieben [37]. Weitere Verwendungsmöglichkeiten finden sie als Extraktionsmittel [21, 145], wobei die Löslichkeitseigenschaften genutzt werden. Die einstellbare Viskosität der

ionischen Flüssigkeiten erlaubt die Anwendung als Schmiermittel („Engineering Fluids“). Zudem können ionische Flüssigkeiten als Wärmeträger, in Wärmespeichern und -übertragern genutzt werden. Nachteilig ist in z.B. einer Wärmepumpe, dass die Viskosität verglichen mit Wasser relativ hoch ist, das Pumpen demnach eine höhere Energie erfordert und die Wärmekapazität nur etwa einem Drittel bis der Hälfte der von Wasser entspricht. IL können jedoch in einem breiteren Temperaturbereich eingesetzt werden (bis zu 370 °C). Erste Arbeiten widmen sich pharmazeutischen Anwendungen. IL können als Wirkstoff, Lösungsmittel und Hilfsstoff bei der Synthese dienen [112].

Katalyse

Die Säure-Base-Eigenschaften [39, 152] und das Löslichkeitsverhalten machen ionische Flüssigkeiten als Katalysator interessant, zum einen als Ligand in organometallischen katalytisch aktiven Komplexen, zum anderen auch selbst als katalytisch aktiver Stoff. Ionische Flüssigkeiten dienen als Cokatalysator, z.B. bei der Ethenoligomerisierung mit Nickelkatalysator, der durch kationische Einflüsse aktiviert wird [144]. Die Anwendungsmöglichkeiten für ionische Flüssigkeiten in der Katalyse und als Lösungsmittel gehören zu den meistuntersuchten Themen. Untersuchungen zur Eignung ionischer Flüssigkeiten in katalytischen Anwendung finden sich in [17, 32, 50, 66, 105, 140, 143, 150, 156], zur Zweiphasenkatalyse in [137], zu Bioprozessen in [24] und zu asymmetrischer Katalyse in [89]. Für gasförmige Prozesse ist das SILP Konzept geeignet, in dem ionische Flüssigkeiten auf poröse Trägermaterialien aufgebracht werden [94]. Für Reaktionen in der Flüssigphase ist das Konzept ungeeignet, da die IL ausgewaschen würde. Die der Umesterung ähnliche Veresterung wurde zuerst von Korth mit sauren IL Katalysatoren untersucht [77]. Rezyklierte ionische Flüssigkeiten wurden bereits für verschiedene organische Reaktionen eingesetzt, zum Beispiel für Hydroformylierungen [116], Carbonylisierungen [97], selektive Hydrierungen [116] oder Oligomerisierungen

[139]. Ferner können IL als Hilfsmittel zum Katalysatorrecycling dienen, so zum Beispiel zur Wiederherstellung des Friedel-Crafts Katalysators Aluminiumchlorid. Das Katalysatorrecycling erfolgte in diesen Fällen mittels Destillation [26] oder Nanofiltration [38]. Zudem wurden IL als Polymer [86] oder SILP [26] immobilisiert, um die IL mehrfach, bzw. länger zu verwenden. In all diesen Studien konnten zwischen drei und sechs Verwendungszyklen realisiert werden [83, 86, 97, 158].

Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Katalysator speziell für kontinuierlich betriebene Reaktionen wurde bisher hauptsächlich für Gasphasenreaktionen an SILP Systemen zum Beispiel am Beispiel der Hydroformylierung [54] und der Hydroaminomethylierung [108] untersucht. Ferner gibt es Arbeiten zum Thema Zweiphasenkatalyse, zum Beispiel der Friedel Crafts Acylierung [99]. Eine Übersicht über die Möglichkeiten des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten als Katalysator in kontinuierlich betriebenen Reaktionen wurde von Wasserscheid [138] verfasst.

Recycling ionischer Flüssigkeiten

Weiterhin besteht ein hohes Interesse sowohl an den Recyclingmethoden für homogene Katalysatoren [8], also auch für ionische Flüssigkeiten, als auch in ihrer einfachen Entsorgung. Der Preis für ein Kilogramm einer ionischen Flüssigkeit liegt in dreistelliger Größenordnung. Ein einzeln bestelltes Kilogramm ECOENG® 212 kostet beispielsweise 153 €. Bei Bestellungen im Multitonnenmaßstab reduziert sich der Preis auf 20 – 40 €/kg (Stand 2008) [145]. Es wird daran gearbeitet, ionische Flüssigkeiten biologisch abbauen zu können. So wird versucht, Mikroben darauf zu konditionieren, Heterocyclen zu zersetzen, die häufig wesentliche molekulare Bestandteile ionischer Flüssigkeiten sind [151]. Magnetische ionische Flüssigkeiten sind bekannt [56, 82] und könnten mit Elektromagneten aus einem Stoffsystem entfernt werden. Diese sind in der Regel schwermetallhaltig und demnach umweltbedenklich. IL,



die bei Raumtemperatur fest sind, können durch Umkristallisieren gereinigt werden [145]. Eine chemische Methode ist das reaktive Recycling. Die zu rezyklierende IL wird entweder in basischem Medium in ein destillierbares Carben überführt oder mittels Rückreaktion dessen Synthese in die Edukte aus denen die IL hergestellt wurde. In beiden Fällen sind die resultierenden Stoffe destillierbar. Anschließend lässt sich aus den reinen Edukten die IL wieder herstellen [145].

Die am besten funktionierende Methode, die verwendete ionische Flüssigkeit aus flüssigen Mischungen abzutrennen, ist die destillative Abtrennung der anderen Komponenten. Wellner hat Untersuchungen zur möglichst effizienten und produktschonenden Entwässerung ionischer Flüssigkeiten in einem Fallfilmverdampfer durchgeführt [146]. In der vorliegenden Arbeit wird die destillative Entfernung der Reaktionspartner als Recyclingmethode angewandt.

1.2 Die Umesterungsreaktion

1.2.1 Ester – Vorkommen, Herstellung und Anwendung

Vorkommen und Verwendung

Organische Ester, mit der allgemeinen Formel $R-(C=O)-OR'$, zählen zu den wichtigsten Carbonsäurederivaten und kommen in der Natur sowie in der industriellen Praxis häufig vor. Natürlich vorkommende Ester sind Bestandteil zahlreicher Fruchtaromen und Geruchsstoffe, wie z.B. Pheromone. Als Wachse auf Pflanzenblättern, Früchten, auf der Haut sowie im Fell von Tieren fungieren sie als hydrophobe, isolierende Schutzschichten. Öle und Fette, d.h. Triglyceride, sind ebenfalls bedeutsame Ester und dienen als biologische Energiereserven. Technisch werden Esterverbindungen als Lösungsmittel in der Synthese und in der Lackindustrie, als Reinigungsflüssigkeit sowie als Weichmacher für spröde Polymere in Polsterungen oder flexiblen Rohrleitungen



verwendet [133]. Polyester sind als Kunstfasern in der Textilindustrie oder als Kunststoff in der Getränkeverpackung (Polyethylenterephthalat, PET) [9] sowie als Bestandteil von Folien relevant [77]. Ein weiteres bekanntes Anwendungsgebiet ist Biodiesel, der durch die Umesterung von pflanzlichen und tierischen Fetten mit Methanol gebildet wird [1, 2, 31, 47, 58, 93, 118]. Sowohl bei der Verwendung von Agrarrohstoffen, wie Pflanzenölen, als auch von Abfallstoffen, wie Altfetten, spielt die Umesterung mit basischen und sauren Katalysatoren eine zentrale Rolle [35, 36, 115].

Herstellung

Obwohl die Synthese organischer Ester über verschiedene Synthesewege erfolgen kann, ist die klassische Syntheseroute die säurekatalysierte Veresterungsreaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol [77]. Als Nebenprodukt entsteht Wasser. Diese Reaktion ist schwach exotherm und reversibel, nach der Reaktionszeit ergibt sich eine Mischung aus Produkten und Edukten.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Estern ist die Umesterung eines vorhandenen Esters mit einem Alkohol. Bei der Umesterung wird die Alkylgruppe an der Ethergruppe eines Esters durch eine andere Alkylgruppe ersetzt. Die Reaktion mit einem Alkohol (Alkoholyse) ist die am häufigsten angewandte Umesterung. Es handelt sich dabei um die reversible Überführung eines Esters in einen anderen ohne dabei eine freie Säure zu bilden.



1.2.2 Die Umesterungsreaktion und deren Katalysatoren

Definition und Eigenschaften der Reaktion

Eine Umesterung ist die Reaktion eines Alkoholes mit einem Ester zu einem weiteren Alkohol und einem weiteren Ester, wobei eine Alkylgruppe getauscht wird. Es gibt einen säure- und einen basenkatalysierten Reaktionsweg, die beiden zu den gleichen Produkten führen [133]. Die Umesterungsreaktion hat eine Reaktionenthalpie von nahezu Null, ist also weder endotherm noch exotherm. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion liegt nahe Eins, das heißt eine äquimolare Mischung eines Alkoholes mit einem Ester reagiert zu einer äquimolaren Mischung aus zwei Estern und zwei Alkoholen. Diese thermodynamischen Eigenschaften gelten sowohl für den basischen als auch für den sauren Reaktionsmechanismus. Basische Katalysatoren, wie Natriumhydroxid (NaOH), Kaliumhydroxid (KOH) und Alkoholate, stellen aufgrund ihrer Kosteneffizienz und ihrer hohen katalytischen Leistung bei gleichzeitig milden Temperaturen die am häufigsten industriell verwendeten basischen Katalysatoren dar [59, 118].

Reaktionsmechanismen

Der basisch katalysierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 1-6 am Beispiel der Umesterung von Triglyceriden bei der Biodieselsynthese dargestellt.