

Aantrekkelijke scheidingen

Citation for published version (APA):

Kroon, M. C. (2012). *Aantrekkelijke scheidingen*. Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2012

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Intreerede
prof.dr.ir. Maaike Kroon
2 maart 2012



/ Faculteit Scheikundige Technologie

TU e Technische Universiteit
Eindhoven
University of Technology

Aantrekkelijke scheidingen

Where innovation starts

Intreerede prof.dr.ir. Maaïke Kroon

Aantrekkelijke scheidingen

**Uitgesproken op 2 maart 2012
aan de Technische Universiteit Eindhoven**

Inleiding

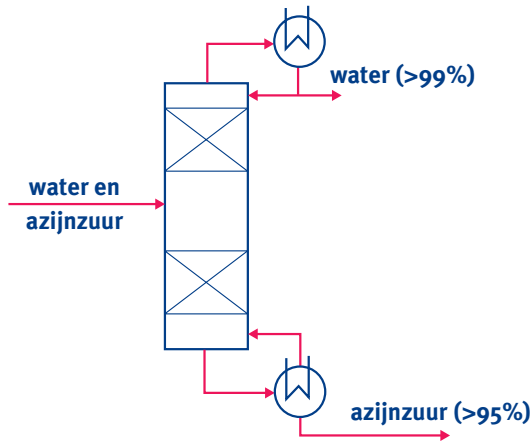
Mijnheer de Rector Magnificus, leden van het College van Bestuur, collegae hoogleraren en andere leden van de universitaire gemeenschap, zeer gewaardeerde toehoorders, dames en heren,

De naam van mijn leerstoel is scheidingstechnologie. Scheidingstechnologie is een essentieel onderdeel van de scheikunde. Het woord 'scheikunde' zegt het immers al: de kunde van het scheiden. Toch denken veel mensen bij scheikunde vooral aan chemische reacties. Dat is onterecht, want per reactiestap zijn er gemiddeld wel drie verschillende scheidingsstappen nodig om een zuiver product in handen te verkrijgen. Scheidingsprocessen vergen maar liefst 50-80% van de investeringen en operationele kosten van een chemische fabriek [1]. Als je in staat bent om een scheiding efficiënter uit te voeren, dan leidt dat gelijk tot een significante verlaging van de kosten en de milieubelasting en een stijging van de winst. Het is dus uiterst aantrekkelijk om nieuwe efficiëntere scheidingsmethoden te ontwikkelen.

Een scheidingsproces is het omgekeerde van een mengproces. Mengen gaat spontaan. Als je bijvoorbeeld een scheutje azijn in een glas water doet, dan lost de azijn vanzelf op. Daar hoeft je niets aan te doen. Je kunt het mengproces versnellen door te roeren, maar uiteindelijk zal er altijd een homogeen mengsel van water en azijn worden gevormd. Wil je het water en de azijn weer van elkaar scheiden om zuiver water en zuiver azijn te verkrijgen, dan moet je het spontane proces omkeren. Dat is verre van gemakkelijk en het gaat al helemaal niet spontaan. Scheiden kost energie. Scheidingstechnologen stoppen al eeuwenlang letterlijk en figuurlijk heel veel energie in scheiden.

Traditionele scheidingsmethoden maken vaak gebruik van het toevoegen of onttrekken van energie aan een mengsel om een scheiding te bewerkstelligen. Het meest bekende en industrieel toegepaste voorbeeld is destillatie. Met behulp van destillatie kun je bijvoorbeeld een mengsel van water en azijn scheiden (Figuur 1). Water kookt bij 100 °C, terwijl azijnzuur pas kookt bij 118 °C [2]. Bij opwarming zal het water dus iets sneller verdampen dan de azijn. Het verdampte water stijgt op en kan na condensatie worden opgevangen aan de bovenkant van de destillatie-

kolom. De azijn blijft achter in de vloeistoffase en zakt naar de bodem van de kolom. De efficiëntie van deze scheiding hangt af van het verschil in vluchtigheid tussen beide componenten. Omdat het verschil in vluchtigheid tussen water en azijn klein is, zal de scheiding moeizaam verlopen en bij lange na niet perfect zijn. Dat betekent bijvoorbeeld dat de bodemstroom uit de destillatiekolom nog wat water bevat. Een maat voor de efficiëntie van een scheidingsproces is de scheidingsfactor [1]. Voor een moeizame scheiding zoals de destillatie van water en azijn is de scheidingsfactor maar net iets hoger dan 1 [3].



Figuur 1

Destillatie van water en azijnzuur

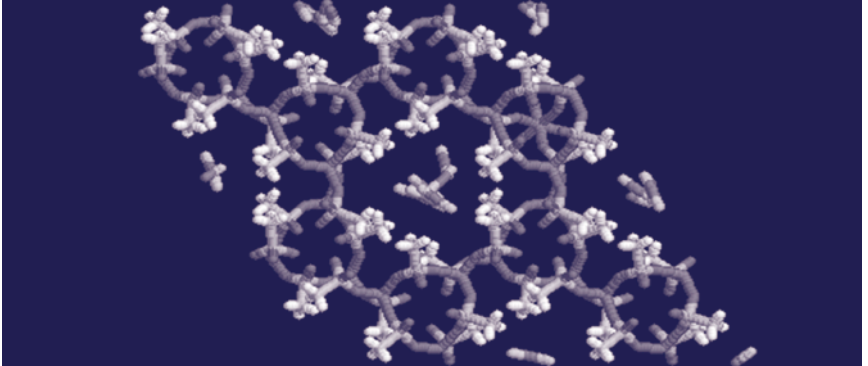
Scheidingsfactoren van 1.1 tot 10 zijn zeer gangbaar voor traditionele scheidingsmethoden. Deze methoden werken goed voor de scheiding van mengsels waarin de verschillende componenten in vergelijkbare hoeveelheden aanwezig zijn. Echter, wanneer een van de componenten in grote meerderheid (bijvoorbeeld voor meer dan 98%) aanwezig is, dan zijn traditionele scheidingsmethoden minder geschikt. Het wordt bijvoorbeeld steeds lastiger om de laatste restjes water uit de azijn te halen met behulp van destillatie [3]. Uit energetisch oogpunt is het vooral aantrekkelijk om die componenten, die slechts in beperkte hoeveelheid aanwezig zijn, zeer selectief uit een mengsel te verwijderen. Dat kan worden bereikt door gebruik van hulpstoffen, die de ongewenste bijproducten veel sterker aantrekken dan het hoofdproduct. Het laatste restje water kan bijvoorbeeld efficiënt van de azijn worden verwijderd door adsorptie met behulp van een zeoliet als hulpstof. Zo zijn zeer hoge scheidingsfactoren van wel 100 tot 1000 haalbaar [1]. Dit soort scheidingstechnologieën wordt ook wel affiniteitscheidingen - aantrekkelijke

scheidingen - genoemd. Mijn onderzoek richt zich met name op het ontwikkelen van nieuwe selectieve hulpstoffen voor affiniteitscheidingen op basis van hun fasegedrag. Het gebruik van deze nieuwe selectieve hulpstoffen kan het energieverbruik van de chemische industrie drastisch omlaag brengen en daarmee ook uit energetisch en economisch oogpunt zeer aantrekkelijk zijn.

Adsorpties

Een eerste voorbeeld van een affiniteitscheiding is adsorptie, waarbij gebruik wordt gemaakt van een vaste hulpstof. Bij adsorptie hecht een component uit een gasvormig of vloeibaar mengsel zich zeer selectief aan het oppervlak van deze vaste hulpstof, terwijl de andere componenten niet worden aangetrokken en in het mengsel achterblijven. Ik ontwerp nieuwe hybride organisch-anorganische materialen, zoals metaal-organische roosters (MOFs) [4-6], die werken als selectieve hulpstoffen voor adsorptie. Metaal-organische roosters zijn microporeuze kristallijne verbindingen die bestaan uit een netwerk van metaalionen en organische moleculen en die een zeer groot specifiek oppervlak hebben.

Metaal-organische roosters wil ik bijvoorbeeld gaan gebruiken voor de scheiding van corresponderende olefinen en paraffinen, zoals propeen en propaan. Deze componenten lijken heel sterk op elkaar; het enige verschil is de aanwezigheid van een enkele of een dubbele binding. Traditionele scheiding van propeen en propaan vindt plaats met behulp van destillatie en is zeer energie-intensief vanwege het minimale verschil in kookpunt tussen beide componenten [7]. Een alternatieve methode om propeen en propaan te scheiden is adsorptie met behulp van een anorganische hulpstof die transitimetalaionen bevat. In dat geval wordt de meest reactieve component, dat is de olefine propeen, selectief geadsorbeerd, omdat de dubbele binding een pi-complex vormt met de adsorbent [8]. Echter, de hoeveelheid propeen in het mengsel is veel groter dan de hoeveelheid propaan. Propeen, een grondstof voor de productie van polypropyleen, is namelijk het gewenste product. Het zou veel aantrekkelijker zijn om de minderheidscomponent, in dit geval de paraffine propaan, selectief uit het mengsel te verwijderen. Er is dan minder adsorbent nodig en het kost veel minder energie om het adsorbent te regenereren. Bij adsorpties is de regeneratiestap namelijk het meest energie-intensief. In deze stap wordt de gebonden component van de adsorbent verwijderd door middel van een temperatuursverhoging of een drukverlaging.



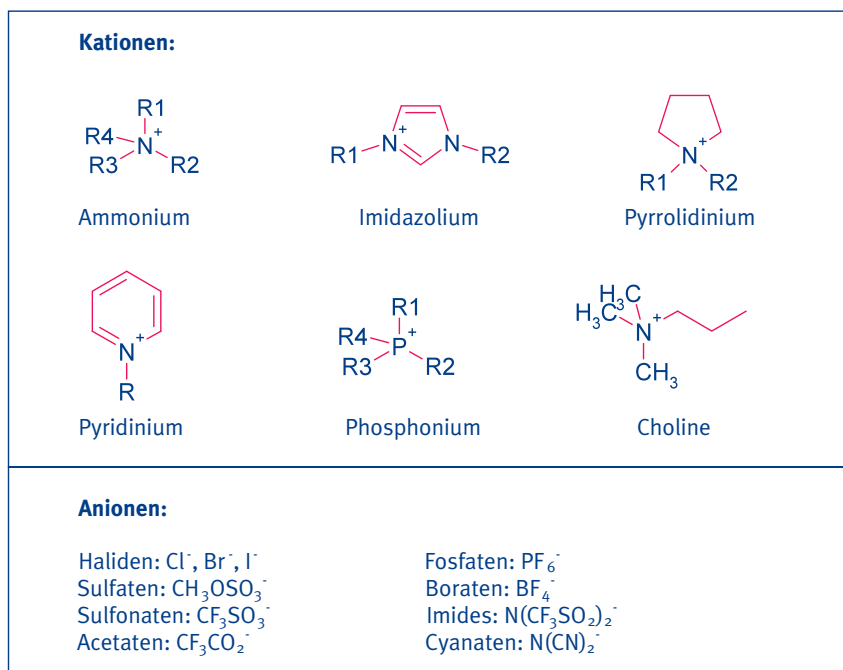
Figuur 2

Selectieve adsorptie van paraffinen op een metaal-organisch rooster (MOF) van α -aluminium-methylphosphonaat ($\text{Al}_2(\text{PO}_3\text{CH}_3)_2$)

Tijdens mijn verblijf op het MATGAS research center in Barcelona heb ik een metaal-organisch rooster ontdekt dat voor het eerst in staat is om selectief paraffinen uit olefin/paraffine mengsels te verwijderen met scheidingsfactoren variërend van 40 tot 100 [6]. Het betreft een aluminium-methylphosphonaatverbinding met een hoge porositeit (Figuur 2). De adsorptie van verschillende zuivere gassen en gasmengsels op dit soort adsorbentia kan experimenteel worden bepaald met een gravimetrisch adsorptie-apparaat, dat ik recentelijk heb aangeschaft bij de TU/e. Ook de adsorptiekinetiek kan hiermee worden gemeten. Omdat het uitvoeren van experimenten tijdrovend is, gebruik ik ook groot-kanonische moleculaire simulaties als een eerste screeningsmethode. Deze simulaties leveren bovendien extra informatie op, zoals de oriëntatie van de paraffinen in het adsorbent. Echter, simulaties kunnen de experimenten nooit vervangen en experimenten blijven nodig om de meest belovende adsorbentia in de praktijk te testen.

Extracties

Een tweede voorbeeld van een affiniteitscheiding is extractie. Bij extractie wordt gebruik gemaakt van een vloeibare hulpstof die niet mengbaar is met het te scheiden mengsel. Extractie is het selectief overbrengen van een van de componenten uit een mengsel naar de hulpvloeistof, terwijl de andere componenten niet worden aangetrokken en in het mengsel achterblijven. Ik ontwikkel nieuwe hybride organisch-anorganische materialen die werken als selectieve extractanten. Daarbij richt ik mijn aandacht in het bijzonder op nieuwe natuurgebaseerde ionische vloeistoffen en analoge verbindingen (Figuur 3). Het was mijn copromotor Cor Peters die mij voor het eerst op de hoogte bracht van het bestaan van ionische vloeistoffen. Ook nadat ik promoveerde op dit onderwerp heb ik met veel interesse de nieuwste ontwikkelingen op dit vakgebied gevolgd.



Figuur 3

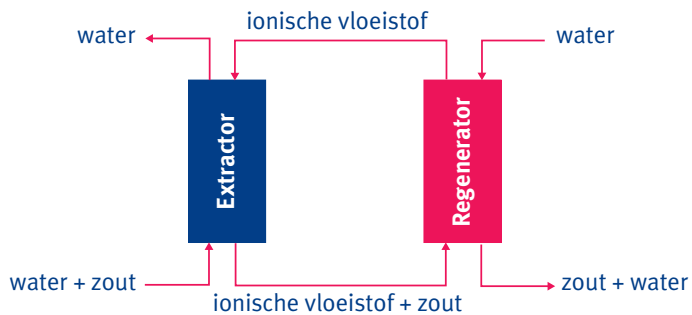
Een aantal veel gebruikte ionische vloeistoffen

Ionische vloeistoffen zijn vloeibare zouten met een smeltpunt onder de 25 °C [9]. Ze bevatten kationen en anionen, net zoals gewone zouten, maar ze zijn vloeibaar bij kamertemperatuur. Dat komt omdat de ionen relatief groot en asymmetrisch zijn, en daardoor niet makkelijk een kristalrooster kunnen vormen. Ionische vloeistoffen hebben een aantal interessante eigenschappen waaronder een hoge elektrische geleidbaarheid, een groot vloeistofbereik en een groot oplossend vermogen voor zowel polaire als apolaire verbindingen [9]. Maar de meest opvallende eigenschap van ionische vloeistoffen is wel hun extreem lage vluchtigheid. Ionische vloeistoffen verdampen simpelweg niet. Daardoor leiden ze niet tot emissies en kun je ze ook niet inademen of ruiken. Dat is de reden voor hun veilige en milieuvriendelijke imago [9]. Echter, er valt wel wat af te dingen op het milieuvriendelijke karakter van ionische vloeistoffen. Ze worden bijvoorbeeld gemaakt uit aardolie en zijn vaak niet biologisch afbreekbaar. De truc is om de kationen en anionen zo te kiezen dat de ionische vloeistof wel ‘groen’ is [10] en de gewenste eigenschappen vertoont.

Deze ‘groene’ ionische vloeistoffen zijn vooral interessant als natuurlijke extractanten in een bio-gebaseerde economie [11-13]. Ze kunnen bepaalde componenten uit biomassa extraheren, net zoals dat ook lukt met superkritisch koolstofdioxide. Samen met Geert-Jan Witkamp, mijn vroegere promotor, heb ik gewerkt aan de extractie van componenten uit biomassa met behulp van ionische vloeistoffen en superkritisch koolstofdioxide. In Delft vond mijn promovendus Jaap van Spronsen bijvoorbeeld dat cellulose goed hydrolyseerbaar en oplosbaar is in een ionische vloeistof [14]. Mijn promovenda Helene Perrotin-Brunel extraheerde daar cannabinoïden uit cannabis met behulp van superkritisch koolstofdioxide [15]. Inmiddels heb ik ook in Eindhoven een onderzoekslijn op het gebied van natuurlijke extractanten opgezet. Mijn postdoc Maria Francisco en mijn afstudeerder Adriaan van den Bruinhorst houden zich bezig met het ontwerpen, synthetiseren, karakteriseren en toepassen van deze nieuwe oplosmiddelen.

In samenwerking met Wetsus, het watertechnologie instituut in Leeuwarden, gebruik ik ionische vloeistoffen als extractant voor de ontzilting van waterige stromen (Figuur 4). Momenteel werkt mijn promovendus Dries Parmentier aan dit onderwerp. Ontzilting is het verwijderen van zouten uit water, zoals gebeurt bij het produceren van drinkwater uit zeewater. Bestaande ontziltingsmethoden, zoals destillatie en omgekeerde osmose, verwijderen het water, waardoor het zout overblijft [16]. Omdat er erg veel water in zeewater zit (96,5%) kosten al deze technieken veel energie. Het is dus veel verstandiger om niet het water af te scheiden, maar de kleinere hoeveelheid zout (3,5%) selectief uit het zeewater te halen.

Ionische vloeistoffen kunnen zout oplossen, maar zijn niet altijd mengbaar met water. Zo wordt het mogelijk om met een ionische vloeistof zouten uit een waterige stroom te extraheren, waarbij het water in zuivere vorm overblijft. De keuze van de ionische vloeistof bepaalt de selectiviteit voor verwijdering van een bepaald metaalzout. De ionische vloeistof tetraoctylammonium linoleaat kan bijvoorbeeld zeer goed ijzer-, mangaan- en zinkzouten verwijderen uit water [17]. Het bleek dat sommige ionische vloeistoffen de zouten niet verwijderen door middel van extractie, maar dat er ionuitwisseling kan plaatsvinden [18]. Deze ionische vloeistoffen werken dus als vloeibare ionenwisselaars.



Figuur 4

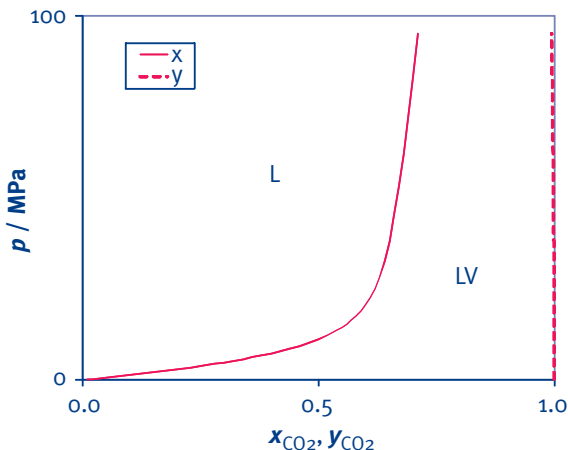
Proces voor de selectieve extractie van zouten uit water met behulp van ionische vloeistoffen

Ook bij extracties is de regeneratiestap het meest energie-intensief. Het zout dat uit het water is verwijderd, zit immers chemisch gebonden aan de ionische vloeistof. Het vergt vervolgens energie om het zout in zuivere vorm in handen te krijgen. Te denken valt bijvoorbeeld aan elektrodepositie, een behandeling met koolstofdioxide of het verlagen van de temperatuur, waardoor het zout neerslaat [19]. De regeneratiestap bepaalt dus de economische haalbaarheid van het proces.

Absorpties

Nieuwe hybride hulpstoffen kunnen ook worden gebruikt om selectief gassen te absorberen, zoals koolstofdioxide en waterstof. Let wel, absorberen met een b. Absorptie is niet hetzelfde als adsorptie. Adsorptie is een oppervlakfenomeen waarbij een stof zich selectief hecht aan het oppervlak van de hulpstof, terwijl bij absorptie een stof op homogene wijze in de hulpstof wordt opgenomen zodat een mengsel ontstaat. Ionische vloeistoffen kunnen selectief koolstofdioxide absorberen. Selectieve absorbentia voor waterstof zijn onder andere semi-clathraat hydraten en tweede rij-element hydriden.

In samenwerking met het Petroleum Institute in Abu Dhabi wil ik ionische vloeistoffen als absorbent gebruiken voor het verwijderen van zure verontreinigingen uit aardgas. Zuur gas is aardgas dat significante hoeveelheden koolstofdioxide en waterstofsulfide bevat, en daardoor een lagere calorische waarde heeft. Ionische vloeistoffen kunnen deze zure verontreinigingen absorberen en op die manier uit het zure gas verwijderen [20, 21]. Ionische vloeistoffen zijn vooral interessant voor gasscheidingen vanwege hun hoge oplosbaarheid voor bijvoorbeeld koolstofdioxide, wel tot zo'n 70 mol% (Figuur 5) [22]. Andere voordelen zijn de veiligheid



Figuur 5

Typisch fasengedrag van ionische vloeistof + koolstofdioxide systemen

en de relatief lage absorptiewarmte, zodat minder energie nodig is voor de regeneratie [20]. Toch blijft het ontwikkelen van geschikte absorptentia lastig, want als het absorberen makkelijk gaat, dan gaat het regenereren moeilijk en vice versa.

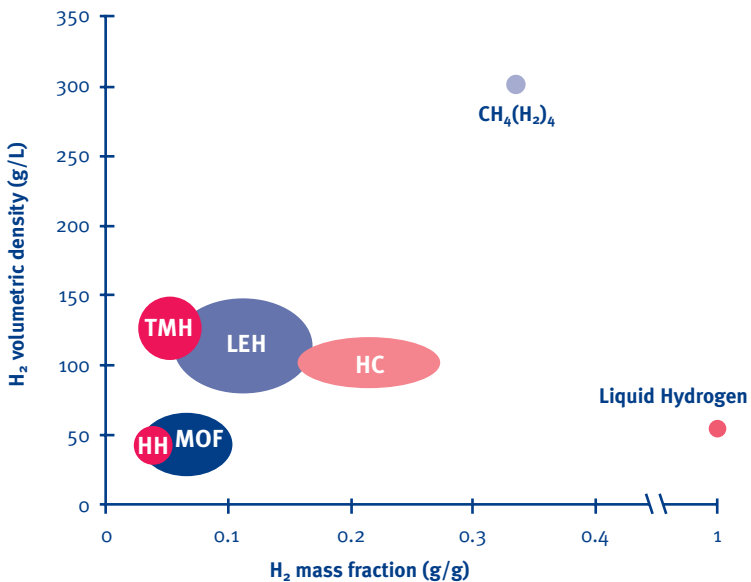
Grote interesse gaat uit naar het ontwikkelen van ionische vloeistoffen met een lage viscositeit, want de kinetiek van het oplossen is daarin beter. Mijn promovendi Mayte Mota-Martinez, Mamoun Althuluth en binnenkort ook een nieuwe promovendus werken aan het verbeteren van zowel de gasoplosbaarheid als de kinetiek van het oplossen van ionische vloeistoffen voor gasscheidingen [23, 24]. Daarbij zullen zowel experimentele als theoretische methoden worden toegepast. In mijn groep kunnen we gasoplosbaarheden en de kinetiek hiervan meten. Tevens worden thermodynamische modellen, zoals klassieke toestandsvergelijkingen, methoden van excess Gibbs vrije energie, groepsbijdragemethoden en statistisch-mechanisch gebaseerde toestandsvergelijkingen, gebruikt om de experimentele data te correleren en voorspellingen te maken voor het oplosgedrag onder andere condities. Een beter moleculair begrip van het oplosproces wordt verkregen met behulp van moleculaire dynamica simulaties [25-27].

Omdat de benodigde hoeveelheid ionische vloeistof voor gasabsorptie vrij hoog ligt, kijk ik naar verschillende mogelijkheden om deze absorpties te intensifieren. Samen met Cor Peters werk ik aan het versnellen van de absorptiesnelheid door gebruik te maken van centrifugaalkrachten in een roterend gepakt bed met ionische vloeistof, waardoor de dimensies van de benodigde absorptiekolom drastisch kunnen worden beperkt.

Ik maak ook gebruik van absorptie bij het ontwikkelen van nieuwe materialen voor waterstofopslag. Het belangrijkste probleem voor de invoering van een waterstof-economie is namelijk de opslag van waterstof. Het lukt momenteel nog niet om waterstof met een hoge capaciteit op te slaan onder lage druk en om het waterstof ook weer snel uit het opslagmateriaal vrij te maken. Ik probeer nieuwe materialen voor waterstofopslag te ontwikkelen die wel aan deze eisen voldoen. Daarbij richt ik mijn aandacht specifiek op (semi-)clathraat hydraten en tweede rij-element hydriden als selectieve absorptentia.

Op Stanford University werd recentelijk een nieuwe stoichiometrische kristallijne verbinding ontdekt met het hoogste waterstofgehalte ooit, namelijk 33,4% [28]. Dat is vele malen hoger dan het waterstofgehalte in andere veel onderzochte waterstofopslagmaterialen (Figuur 6). Het betrof de chemische verbinding tetra-

waterstofmethaan. Een groot nadeel was echter dat er een enorm hoge druk (in de orde van 5 GPa, dat is 50,000 bar) nodig was om tetrawaterstofmethaan te vormen. Het was echter niet bekend waarom de waterstofopslagcapaciteit van deze verbinding zo groot was. Zelfs de structuur van deze verbinding was volledig onbekend. Tijdens mijn verblijf op Stanford heb ik tetrawaterstofmethaan gesynthetiseerd in een hoge druk cel, waarbij ik gebruik maakte van twee kegelvormige diamanten die met de punten naar elkaar gericht stonden. Daartussen kon ik het monster tot extreem hoge drukken samenpersen. Met behulp van Röntgendiffractie en Ramanspectroscopie metingen in combinatie met quantum-chemische methoden heb ik vervolgens de structuur van tetrawaterstofmethaan opgehelderd [29]. Het bleek dat de benodigde drukken drastisch konden worden verlaagd (tot wel 200 keer lager) door toevoeging van een derde component. Helaas ging dat wel ten koste van de opslagcapaciteit, die daardoor 10 keer zo klein werd.



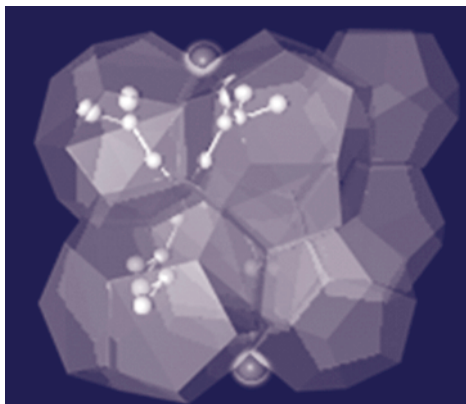
Figuur 6

Opslagcapaciteit van verschillende waterstofopslagmaterialen: transitiemetaalhydriden (TMH), lichte elementen hydriden (LEH), koolwaterstoffen (HC), waterstofhydraten (HH), metaal-organische roosters (MOF), vloeibaar waterstof en tetrawaterstofmethaan (CH₄(H₂)₄)

Dezelfde afweging treedt op bij het gebruik van clathraat hydraten als waterstofopslagmedia. Clathraat hydraten zijn kristallijne verbindingen van water rond het vriespunt (ijs), waarbij een gas in de moleculaire holtes van het water zit opgesloten [30]. Je kunt onder andere waterstof in die holtes absorberen.

De benodigde druk is dan zo'n 400 bar [31]. Deze druk kan drastisch worden verlaagd tot zo'n 5 bar bij 10°C als je een derde component, een zogenaamde promotor, aan het hydraat toevoegt dat de holtes stabiliseert. Daardoor wordt wel de opslagcapaciteit verlaagd van 5,0% tot 1,1% [32, 33]. Een tweede probleem is dat bij drukverlaging zowel het waterstof als het promotormateriaal tegelijk vrijkomen, waardoor je niet-reversibel waterstof in zuivere vorm kunt absorberen en desorberen.

Semi-clathraat hydraten hebben deze problemen niet. Semi-clathraat hydraten lijken sterk op gewone clathraat hydraten, maar in semi-clathraat hydraten zijn de promotormoleculen chemisch gebonden aan het rooster van watermoleculen [34]. Het rooster wordt dus gevormd door zowel het water als deze tweede component, dat vaak een quaternair ammonium zout is (Figuur 7). Dit rooster is veel stabielere dan het rooster van gewone hydraten dat alleen uit water bestaat; zelfs bij atmosferische condities treedt geen ontleding op. In semi-clathraat hydraten is alleen het waterstof niet-chemisch gebonden aan het rooster, maar kan in de holtes absorberen door middel van Van der Waals-interacties. Dit betekent dat er bij drukvermindering alleen waterstof vrijkomt en niet het promotormateriaal. Mijn promovenda Alondra Torres Trueba onderzoekt de absorptiekinetiek van waterstof in semi-clathraat hydraten. Zij kijkt met behulp van Ramanspectroscopie naar de invloed van de condities op de vorming van semi-clathraat hydraten via nucleatie en groei, op de absorptie en desorptie van waterstof, en op de waterstofopslagcapaciteit. Zij heeft aangetoond dat de massaoverdracht van waterstof de bepalende factor is voor de opslagcapaciteit van semi-clathraat hydraten [35].



Figuur 7

Structuur van een semi-clathraat hydraat bestaande uit tetra-*n*-butylammonium bromide en water

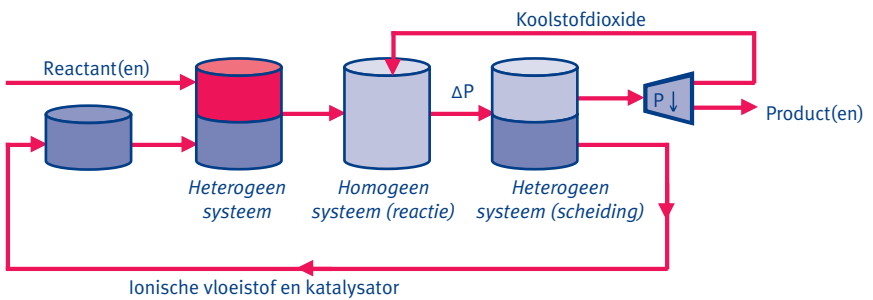
Reactieve scheidingen

Hydraatvorming is ook een interessante manier om gassen van elkaar te scheiden. Dit betreft een reactieve scheiding, waarbij slechts een van de gassen uit het gasmengsel reageert met de hulpstof, in dit geval water, onder vorming van een gas-hydraat [36]. De andere gassen blijven in het gasmengsel achter. Dit proces wil ik onder andere gaan toepassen bij het afscheiden van waterstofsulfide en koolstofdioxide van methaan. Gashydraten van waterstofsulfide en koolstofdioxide zijn namelijk veel stabielere dan methaanhydraten en worden dus sneller gevormd. Deze hydraten worden gevormd zodra er water onder druk in het gasmengsel wordt gesproeid. De gevormde hydraten vormen een vaste fase, die gemakkelijk is af te scheiden van het gasmengsel. Het gas, dat zit opgesloten in het hydraat, kan door middel van drukverlaging of temperatuursverhoging weer in zuivere vorm worden terugverkregen. Het water kan ook weer worden hergebruikt.

Naast reactieve kristallisaties bestaan er ook reactieve destillaties, reactieve extracties en reactieve membraanscheidingen [1]. In al deze processen wordt binnen één apparaat zowel een chemische reactie als een scheiding uitgevoerd. Dat leidt tot een grotere efficiëntie en kleinere apparatuur, met als gevolg lagere kosten. Ik zal nu nog een tweetal voorbeelden van dit soort van procesintensificatie bespreken, waarbij reacties en scheidingen worden gecombineerd door gebruik te maken van ionische vloeistoffen als oplosmiddel.

Het eerste voorbeeld betreft de productie van een medicijn tegen de ziekte van Parkinson met behulp van ionische vloeistoffen, superkritisch koolstofdioxide en het zogenoemde ‘miscibility switch’ fenomeen. Dit thermodynamische verschijnsel houdt in dat de mengbaarheid van alle componenten in een systeem kan worden veranderd door een kleine verandering in de druk [37-39]. Tijdens mijn promotieonderzoek aan de TU Delft heb ik aangetoond dat een reactie snel en efficiënt kan worden uitgevoerd in een homogene fase die optreedt bij hoge drukken. Door drukverlaging ontstaat een tweefasensysteem, waarbij een van de fasen geen ionische vloeistof bevat. Dat komt omdat de oplosbaarheid van een ionische vloeistof in koolstofdioxide verwaarloosbaar klein is. Uit deze koolstofdioxidefase kan vervolgens het product worden verkregen door verdere drukverlaging zonder enige verontreiniging met ionische vloeistof (Figuur 8) [40, 41]. Het voordeel van deze

schakeltechniek boven een conventionele extractie van een product uit een ionische vloeistof met behulp van superkritisch koolstofdioxide is dat de scheiding instantaan is. Er is geen tijdrovende extractiestap meer nodig. Het projectvoorstel over dit onderwerp dat ik tijdens mijn promotietijd heb geschreven om aan de benodigde financiering voor mijn promotieproject te komen, werd goedgekeurd tegen de tijd dat ik mijn proefschrift al afhad. Daarom zijn er destijds twee nieuwe promovendi en één nieuwe postdoc met dit project verder gegaan. Van één van die promovendi, Somayah Kazemi, ben ik nu de begeleider. Zij past nu dezelfde methode toe op de acetylering van ferroceen [42].



Figuur 8

Energie-efficiënte integratie van reacties en scheidingen met behulp van ionische vloeistoffen, superkritisch koolstofdioxide en het 'miscibility switch' fenomeen

Het tweede voorbeeld betreft de Fischer-Tropsch synthese in een ionische vloeistof. Dat is de productie van lineaire alkanen uit synthesegas over een vaste katalysator via: $(2n+1) \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{(2n+2)} + n \text{H}_2\text{O}$. Het synthesegas kan worden verkregen door vergassing van kolen, biomassa of aardgas. Het conventionele Fischer-Tropsch proces is zeer inefficiënt en energie-intensief. Dat komt onder andere door het polymerisatiekarakter van de reactie, waardoor het product bestaat uit een range van verschillende alkanen met verschillende ketenlengtes. Te lange alkanen moeten daarom weer worden gekraakt, waarbij de synthese gedeeltelijk teniet wordt gedaan. Het zou erg aantrekkelijk zijn om een Fischer-Tropsch proces te ontwerpen waarbij alleen alkanen met de gewenste ketenlengte (diesel) worden geproduceerd. Dat kan door gebruik te maken van een ionische vloeistof als oplosmiddel voor het Fischer-Tropsch proces. De oplosbaarheid van alkanen in een ionische vloeistof neemt namelijk af met toenemende ketenlengte. De polymerisatiereactie vindt dan plaats in een hydrofobe ionische vloeistof, waarin reactanten, katalysator en alkanen korter dan het gewenste product oplossen. Echter, op het moment dat de gewenste ketenlengte wordt bereikt, is het alkaan niet langer oplosbaar in de ionische vloeistof en vormt een aparte

organische fase, die drijft op de ionische vloeistof. Op die manier is er geen contact meer met de katalysator die in de ionische vloeistof zit opgelost en daardoor stopt de reactie. De productfase kan gemakkelijk worden afgescheiden en een dure energie- en kapitaalintensieve opwerkingsstap is niet langer nodig.

Affiniteitsscheidingen in de toekomst

In feite geldt voor alle besproken voorbeelden dat industriële implementatie kan leiden tot een drastische verlaging van het energieverbruik in de chemische industrie. Het maatschappelijk belang van procestechnologie wordt nationaal en internationaal erkend. Zo valt mijn onderzoek binnen vijf van de negen topsectoren (agro & food, water, chemie, energie en life science). Ik zie de toekomst voor mijn vakgebied dan ook met vertrouwen tegemoet. Ik zal actief blijven zoeken naar samenwerking met andere partners, zowel uit de industrie als uit de academische wereld, mede door deelname aan publiek-private samenwerkingen zoals bij Wetsus en het Instituut voor Duurzame Procestechnologie (ISPT).

Mijn onderzoeksgroep groeit snel. Ik werk nu 8 maanden als hoogleraar scheidingstechnologie aan de Technische Universiteit Eindhoven. Omdat het een nieuwe leerstoel betrof, begon ik als enige lid van mijn sectie. Inmiddels werken er een postdoc, 2 promovendi en een lab-technicus in mijn groep en ik verwacht dat mijn groep snel verder zal groeien. Daarnaast begeleid ik nog 5 externe promovendi.

Ik hoop dat mijn jonge dynamische groep aantrekkelijk is voor een nieuwe generatie studenten, afstudeerders en promovendi. In mijn groep mogen studenten zo veel mogelijk hun eigen ideeën ontwikkelen. Dat is motiverend en leidt tot creativiteit. Zo kunnen we garanderen dat er ook in de toekomst nieuwe innovatieve scheidingstechnologieën ontwikkeld zullen worden.

Aantrekkelijk onderwijs

Momenteel geef ik de colleges Scheidingstechnologie en Reacties en scheidingen in meefasensystemen. In deze colleges maak ik studenten bekend met mijn vakgebied.

Het is de bedoeling dat de studentenaantallen aan de TU/e in de toekomst zullen groeien. Mijns inziens is dat niet haalbaar door alleen onder studenten op middelbare scholen in de regio te werven. Er zal meer moeten worden ingezet op het aantrekken van nieuwe groepen potentiële studenten. Daarbij denk ik onder andere aan studenten uit het buitenland, en ook aan dames. Vrouwelijke technische studenten zijn namelijk nog altijd een minderheid. Vrouwelijke technische hoogleraren overigens ook. Ik verwacht dat een groei in het aantal studenten op de TU/e met name mogelijk zal zijn door meer vrouwelijke studenten aan te trekken. Ik hoop dat ik hieraan kan bijdragen. Ik ga in ieder geval regelmatig langs bij middelbare scholen om potentiële studenten, zowel jongens als meisjes, te interesseren voor een technische of wetenschappelijke studie. Dat doe ik onder andere namens Spiegelbeeld en namens De Jonge Akademie van de KNAW, waar ik recentelijk tot lid ben benoemd. Bij De Jonge Akademie zal ik me ook bezig houden met toekomstig wetenschapsbeleid. Daarover zou ik nog een hele rede kunnen houden, maar dat laat ik liggen voor een andere keer.

Dankwoord

Nu wil ik deze rede graag afsluiten met een woord van dank aan iedereen die mij in mijn persoonlijke en professionele leven heeft bijgestaan. Allereerst wil ik het College van Bestuur van de TU/e en het faculteitsbestuur van de faculteit Scheikundige Technologie bedanken voor het instellen van de leerstoel en het in mij gestelde vertrouwen. Het feit dat ik hier nu sta, heb ik te danken aan de steun vanaf het eerste uur door mijn voormalige promotoren Cor Peters en Geert-Jan Witkamp. Na dit succesvolle begin van mijn wetenschappelijke carrière, heb ik de mogelijkheid gekregen om op verschillende plekken in de wereld mijn kennis en kunde op het gebied van de scheidingstechnologie te vergroten. Mijn dank gaat uit naar Wendy Mao (Stanford University), Lourdes Vega (MATGAS research center), Ioannis Economou (Demokritos) en Anneke Levelt Sengers (National Institute of Standards and Technology), en de vele wetenschappers die ik op deze instituten heb mogen ontmoeten. Onderzoek is teamwork. Daarom wil ik graag alle co-auteurs van mijn publicaties bedanken. Ondanks mijn korte loopbaan zijn dat er nu al 51:

M. Althuluth, A.J. Berkhout, M.D. Bermejo, S.C. Bloem, R.W. Brand, W. Buijs, M. Costantini, P.T. Cummings, M.R. Damen, H. Docherty, I.G. Economou, H. Ervasti, L.J. Florusse, K.E. Gutkowski, L. Hartmann, C.H.C. Janssen, W. de Jong, E.K. Karakatsani, S. Kazemi, T.P.C. Klaver, E. Kühne, J.P.H. van Luijtelaar, M. Luppi, W.L. Mao, F. Mattea, S.J. Metz, M.T. Mota-Martinez, H. Perrotin-Brunel, C.J. Peters, E. Pingen, I. Radovic, S. Raeissi, M.J.E. van Roosmalen, L.J. Rovetto, J.C. Scheper, A. Shariati, R.A. Sheldon, M.M. Sinke, M.H.F. Sluiter, J. van Spronsen, K. Steur, A. Stoop, M.A. Tavares Cardoso, B.J. Thijsse, A. Torres Trueba, V.A. Toussaint, L.F. Vega, T.J. Vlugt, T.J. de Vries, G.J. Witkamp, J. Zevenbergen.

Ik hoop dat ik spoedig nog vele namen aan dit lijstje mag toevoegen. Ik zie uit naar een succesvolle samenwerking met mijn nieuwe collega's aan de TU/e. Ik wil mijn postdocs, promovendi en studenten bedanken voor hun enthousiaste bijdragen aan het opstarten van mijn nieuwe onderzoeksgroep: Maria, Adriaan, Dries, Lawien, Somayeh, Agustin, Camiel, Alondra, Mayte en Mamoun. Ik waardeer ook de technische en secretariële ondersteuning van Wilko, Caroline en Pleunie.

Datzelfde geldt voor de professionals van de TU/e die hulp bieden bij het opzetten van subsidieaanvragen, begrotingen, contracten, IP-overeenkomsten, sollicitatie-procedures, etc.

Tot slot wil ik mijn familieleden en vrienden bedanken voor hun steun en belangstelling. Ik vind het erg leuk om vandaag velen van jullie in de zaal te zien. Mijn ouders wil ik bedanken voor de basis en aanmoediging die ik van hen heb meegekregen. Ze stonden altijd voor me klaar. Ik vind het jammer dat mijn vader er vandaag niet meer bij kan zijn. Wat was hij trots geweest. Mijn man, Jeroen, ik wil jou bedanken voor je onvoorwaardelijke steun en liefde. Je bent een geweldige echtgenoot en een fantastische vader voor onze zoon Jan, die vorig jaar werd geboren. Een mooier begin van mijn tijd in Eindhoven had ik niet kunnen wensen.

Ik heb gezegd.

Referenties

1. Seader J.D. and Henley E.J., *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 1998.
2. Lide D.R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., CRC Press: New York, USA, 1997.
3. Garwin L. and Hutchison K.E., Separation of Acetic Acid and Water by Distillation. Effect of Calcium Chloride Addition, *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, *42*, 727-730.
4. Czaja A. U., Trukhan N. and Müller U., Industrial Applications of Metal-Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
5. Lee J.Y., Li, J. and Jagiello, J., Gas Sorption Properties of Microporous Metal Organic Frameworks, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2527-2532.
6. Kroon M.C. and Vega L.F., Selective Paraffin Removal from Ethane/Ethylene Mixtures by Adsorption into Aluminum Methylphosphonate-a: A Molecular Simulation Study, *Langmuir* **2009**, *25*, 2148-2152.
7. Moulijn J.A., Makkee M. and Van Diepen A.E., *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2001.
8. Grande C.A., Araujo J.D.P., Cavenati S., Firpo N., Basaldella E. and Rodrigues A.E., New Pi-Complexation Adsorbents for Propane-Propylene Separation, *Langmuir* **2004**, *20*, 5291-5297.
9. Wasserscheid P. and Welton T. (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, 2003.
10. Handy S.T., Okello M. and Dickenson G., Solvents from Bio-renewable Sources: Ionic Liquids Based on Fructose, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2513-2515.
11. Kroon M.C., Van Spronsen J., Peters C.J., Sheldon R.A. and Witkamp G.J., Recovery of Pure Products from Ionic Liquids using Supercritical Carbon Dioxide as Co-solvent in Extractions or as Anti-solvent in Precipitations, *Green Chem.* **2006**, *8*, 246-249.
12. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P., Visser A.E. and Rogers R.D., Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for Clean Liquid-Liquid Extraction, *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766.
13. Zhao H., Xia S. and Ma P., Use of Ionic Liquids as 'Green' Solvents for Extractions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089-1096.
14. Van Spronsen J., Tavares Cardoso M.A., Witkamp G.J., De Jong W. and Kroon M.C., Separation and Recovery of the Constituents from Lignocellulosic Biomass by using Ionic Liquids and Acetic Acid as Co-Solvents for Mild Hydrolysis, *Chem. Eng. Proc.* **2011**, *50*, 196-199.
15. Perrotin-Brunel H., Kroon M.C., Van Roosmalen M.J.E., Van Spronsen J., Peters C.J. and Witkamp G.J., Solubility of Non-Psychoactive Cannabinoids in Supercritical Carbon Dioxide and Comparison with Psychoactive Cannabinoids, *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *55*, 603-608.
16. Shannon M.A., Bohn P. W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J. and Mayes A.M., Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades, *Nature* **2008**, *452*, 301-310.
17. Permentier D., Metz S. and Kroon M.C., Tetraalkylammonium Linoleate and Oleate Based Ionic Liquids: Novel Promising Solvents for Metal Salt Extraction from Aqueous Solutions, To be submitted to *Green Chem.* **2012**.
18. Janssen C.H.C., Kroon M.C., Metz S. and Witkamp G.J., Extraction of Sodium Chloride from Water and Solubility of Water in Hydrophobic Trialkylammonium Alkanoate Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3391-3394.
19. Kroon M.C., Toussaint V.A., Shariati A., Florusse L.J., Van Spronsen J., Witkamp G.J. and Peters C.J., Crystallization of an Organic Compound from an Ionic Liquid using Carbon Dioxide as Anti-Solvent, *Green Chem.* **2008**, *10*, 333-336.
20. Brennecke J.F. and Gurkan B.E., Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3459-3464.
21. Mattea F., Peters C.J. and Kroon M.C., Experimental Determination of the Solubilities of CO₂ and CH₄ in Diethyl Methylphosphonate, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2960-2963.

22. Kroon M.C., Shariati A., Costantini M., Van Spronsen J., Witkamp G.J., Sheldon R.A., Peters C.J., High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part V. The Binary System Carbon Dioxide + 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 173-176.
23. Mota-Martinez M.T., Althuluth M., Kroon M.C., Peters C.J., Solubility of Carbon Dioxide in the Low-Viscosity Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate, *Fluid Phase Equilib.* **2012**, Under Review.
24. Althuluth M., Mota-Martinez M.T., Kroon M.C., Peters C.J., Solubility of Carbon Dioxide in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, To be submitted to *J. Chem. Eng. Data* **2012**.
25. Kroon M.C., Karakatsani E.K., Economou I.G., Witkamp G.J., Peters C.J., Modeling of the Carbon Dioxide Solubility in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the tPC-PSAFT Equation of State, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9262-9269.
26. Karakatsani E.K., Economou I.G., Kroon M.C., Bermejo M.D., Peters C.J. and Witkamp G.J., Equation of State Modeling of the Phase Equilibria of Ionic Liquid Mixtures at Low and High Pressure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6160-6168.
27. Kroon M.C. and Peters C.J., Phase Behavior of Ionic Liquid Systems, In: Applied Thermodynamics of Fluids, Goodwin A.R.H., Sengers J.V. and Peters C.J. (Eds.), RSC Publishing: Cambridge, 2010, 368-393.
28. Mao W.L., Struzhkin V.V., Mao H.K. and Hemley R.J., Pressure-Temperature Stability of the Van der Waals Compound $(H_2)_4CH_4$, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 66-70.
29. Kroon M.C., Docherty H., Cummings P.T., Peters C.J., Witkamp G.J. and Mao W.L., Structure of High-Capacity Hydrogen Storage Compound $CH_4(H_2)_4$, Submitted for publication to *J. Chem. Phys.* **2011**.
30. Sloan E.D. and Koh C.A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., CRC Press: Boca Raton, USA, 2008.
31. Dyadin Y.A., Aladko E.A., Manakov A.Y., Zhurko F.V., Mikina T.V., Komarov V.Y. and Grachev E.V., Clathrate Formation in Water-Noble Gas (Hydrogen) Systems at High Pressures, *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*, 790-795.
32. Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsh K.N. and Sloan E.D., Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate, *Science* **2004**, *306*, 469-471.
33. Torres Trueba A., Rovetto L.J., Florusse L.J., Kroon M.C. and Peters C.J., Phase Equilibrium Measurements of Structure II Clathrate Hydrates of Hydrogen with Various Promoters, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *307*, 6-10.
34. Chapoy A., Anderson R. and Tohidi B., Low-Pressure Molecular Hydrogen Storage in Semi-clathrate Hydrates of Quaternary Ammonium Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 746-747.
35. Torres Trueba A., Radovic I., Zevenbergen J., Kroon M.C. and Peters C.J., Kinetics Measurements and *In situ* Raman spectroscopy of the Formation of Hydrogen-Tetrabutylammonium bromide Semi-Hydrates, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, Under Review.
36. Vorotyntsev V.M., Malyshev V.M., Mochalov G.M. and Taraburov P.G., Separation of Gas Mixtures by the Gas Hydrate Crystallization Method, *Theor. Found. Chem. Eng.* **2001**, *35*, 119-123.
37. Gauter K., Peters C.J., Scheidgen A.L. and Schneider G.M., Cosolvency Effects, Miscibility Windows and Two-Phase LG Holes in Three-Phase LLG Surfaces in Ternary Systems: A Status Report, *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *171*, 127-149.
38. Kroon M.C., Florusse L.J., Kühne E., Witkamp G.J. and Peters C.J., Achievement of a Homogeneous Phase in Ternary Ionic Liquid/Carbon Dioxide/Organic Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 3474-3478.
39. Kroon M.C., Florusse L.J. and Peters C.J., Phase Behavior of the Ternary 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + CO₂ + Methanol System, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 84-88.
40. Kroon M.C., Shariati A., Florusse L.J., Peters C.J., Van Spronsen J., Witkamp G.J., Sheldon R.A. and Gutkowski K.E., Process for Carrying Out a Chemical Reaction, International Patent WO 2006/088348A1 (2006).
41. Damen M.R., Brand R.W., Bloem S.C., Pinggen E., Steur K., Peters C.J., Witkamp G.J. and Kroon M.C., Process Intensification by Combining Ionic Liquids and Supercritical Carbon Dioxide Applied to the Design of Levodopa Production, *Chem. Eng. Proc.* **2009**, *48*, 549-553.
42. Kazemi S., Peters C.J. and Kroon M.C., High Pressure Phase Equilibria of the Ternary System 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + Carbon Dioxide + Ferrocene, *J. Supercrit. Fluids* **2012**, Under Review.
43. Sinke M.M., Buijs W., Witkamp G.J. and Kroon M.C., Intensified Fischer-Tropsch Synthesis Using an Ionic Liquid as Solvent, To be submitted for publication to *Chem. Eng. Proc.* **2012**.

Curriculum vitae

Prof.dr.ir. Maaïke Kroon is per 16 december 2010 benoemd tot voltijdhoogleraar Scheidingstechnologie aan de faculteit Scheikundige Technologie van de Technische Universiteit Eindhoven (TU/e).

Maaïke Kroon (1980) behaalde cum laude haar ingenieursdiploma in de Chemische Technologie aan de TU Delft (2004). Voor haar afstudeerproject ontving zij een groot aantal prijzen, waaronder de Unilever Research Prijs en de prijs voor de beste afstudeerder van de universiteit. In 2006 promoveerde Maaïke Kroon cum laude in Delft op het proefschrift 'Combined reactions and separations using ionic liquids and carbon dioxide'. Voor haar promotieonderzoek werd zij onderscheiden met de DSM Science & Technology Award en de KNCV-prijs. Na haar promotie werkte Maaïke Kroon als visiting assistant professor aan het onderzoekscentrum MATGAS in Barcelona (2007) en aan Stanford University (2008-2010). Ook was zij verbonden als universitair docent aan de sectie Proces & Energie van de TU Delft. In maart 2011 startte ze haar eigen onderzoeksgroep aan de TU/e, waarin zij onderzoek doet naar nieuwe duurzame scheidingsprocessen voor de chemische industrie.

Colofon

Productie

Communicatie Expertise
Centrum TU/e

Fotografie cover

Rob Stork, Eindhoven

Ontwerp

Grefo Prepress,
Sint-Oedenrode

Druk

Drukkerij Snep, Eindhoven

ISBN 978-90-386-3107-3
NUR 952

Digitale versie:
www.tue.nl/bib/

Bezoekadres

Den Dolech 2
5612 AZ Eindhoven

Postadres

Postbus 513
5600 MB Eindhoven

Tel. (040) 247 91 11
www.tue.nl