

Monique Stolze

Einfluss von gelöstem Wasser in Ionischen Flüssigkeiten auf industrielle relevante Eigenschaften



EINFLUSS VON GELÖSTEM WASSER IN IONISCHEN
FLÜSSIGKEITEN AUF INDUSTRIERELEVANTE EIGENSCHAFTEN

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Monique Stolze,
geb. Ramunno
aus Berlin

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 09.05.2018

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof.Dr. Reinhard Lerch
Gutachter: Prof.Dr. Eberhard Schlücker
Prof.Dr. Peter Wasserscheid

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Prozessmaschinen und
Anlagentechnik

Band 37

Monique Stolze

**Einfluss von gelöstem Wasser in Ionischen
Flüssigkeiten auf industrierelevante Eigenschaften**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6188-8

ISSN 1614-3906

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Für Lars,

Adrian und Leander

ABSTRACT

Ionic liquids have proven very popular in science and industry. They are used in innovative technological applications, e.g. as liquid pistons in a compressor [1] or as working pairs in an absorption refrigeration system [2].

Purity and stability of the used substances are of paramount importance in many industrial chemical processes. However, physical substance properties and their permanence play a decisive role [1]. When used in machines, e.g. as lubricants or pressure fluids, it is important that properties such as corrosiveness, lubricity, and compressibility remain the same [3].

To realize the great potential of the substance class of ionic liquids in general terms for a variety of industrial applications, their properties need to be further examined in the presence of water. New ways need to be found, to remove it efficiently and gently from the ionic liquid.

Absorption of water leads to a dramatic change of its physical substance properties and to strong interactions with materials in its vicinity. As most ionic liquids are liquid salts and as such hygroscopic, water is absorbed the moment it is exposed to ambient humidity [4].

Hardly any technical application, be it as a lubricant, a heat medium or an electrolyte, is fully isolated from its surroundings, therefore it is possible that water is absorbed. The absorption of water by the ionic liquid can also occur during the preparation or purification [5]. This is an unwanted effect. Therefore it needs to be ensured on the one hand that no water enters the ionic liquid. On the other hand, appropriate measures need to be taken to make sure that water can be removed from ionic liquids.

The focus of this thesis is on the removal of water from ionic liquids. To this effect the author compares different drying methods and applies as well as examines the effects of spray-drying to ionic liquids.

For many of the industrial applications referred to in this dissertation, permanence or at least predictability of the substance properties is essential. It would also be preferable to make statements about the changeability of the properties of ionic liquids by the systematic addition of water to expand its industrial applications. Through the systematic addition of water the viscosity of ionic liquids could be changed and therefore the range of applications of ionic liquids could be expanded. As part of this dissertation, water has been added to ionic liquids to analyse several physical properties. The results have been processed, prepared and are meant to help gain a better understanding of the interactions of ionic liquids and water.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Ionische Flüssigkeiten erfreuen sich einer hohen Beliebtheit in Wissenschaft und Industrie. Als innovative technische Anwendungen seien beispielsweise der Flüssigkolben in einem Kompressor [1] oder als Arbeitspaar in Absorptionskühlern [2] genannt.

In den vielen Prozessen der chemischen Industrie kommt es vor allem auf die Reinheit und Stabilität der eingesetzten Stoffe an. Aber auch die physikalischen Stoffeigenschaften und ihre Konstanz spielen eine Rolle [1]. So ist es für die Anwendung in Maschinen z.B. als Schmiermittel oder Druckflüssigkeit von Bedeutung, dass Eigenschaften wie Korrosivität, Schmierfähigkeit und Kompressibilität auf stabilem Niveau bleiben [3].

Um allgemein betrachtet das große Potential der Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten für eine Vielzahl an industriellen Anwendungen auszuschöpfen, müssen deren Eigenschaften in Gegenwart von Wasser genauer untersucht werden und es müssen Wege gefunden werden, es effizient und produktschonend aus den ionischen Flüssigkeiten zu entfernen.

Eine Aufnahme von Wasser führt zu einer starken Veränderung ihrer physikalischen Stoffeigenschaften und zu starken Wechselwirkungen mit Werkstoffen in ihrer Umgebung. Da die meisten ionischen Flüssigkeiten als flüssige Salze hygroskop sind, kommt es durch den Kontakt mit feuchter Umgebungsluft zur Aufnahme von Wasser [4].

Kaum eine technische Anwendung, sei es als Schmiermittel, Wärmeträger oder als Elektrolyt ist vollständig gegen die Außenwelt abgeschlossen, eine Aufnahme von Wasser ist somit möglich. Wasser kann zudem bereits während der Herstellung und bei der Reinigung in die ionischen Flüssigkeiten gelangen [5]. Dies ist nicht gewünscht und so muss auf der einen Seite sichergestellt werden, dass kein Wasser in die ionische Flüssigkeit eintreten kann und auf der anderen Seite müssen Maßnahmen getroffen werden, die Wasser aus den ionischen Flüssigkeiten entfernen können.

Diese Arbeit befasst sich mit dem Entfernen von Wasser aus ionischen Flüssigkeiten und wird daher verschiedene Trocknungsmethoden miteinander vergleichen, das Konzept der Sprühtrocknung auf ionische Flüssigkeiten anwenden und untersuchen.

Für viele der in dieser Arbeit erwähnten industriellen Anwendungen ist eine Konstanz oder zumindest Vorhersagbarkeit der Stoffeigenschaften essentiell. Weiterhin ist es sinnvoll Aussagen treffen zu können, inwiefern sich Eigenschaften von ILs durch gezielte Zugabe von Wasser verändern lassen, um deren industrielles Einsatzgebiet zu erweitern. Im Zuge dieser Arbeit werden ionische Flüssigkeiten mit Wasser versetzt und eine Vielzahl von physikalischen Eigenschaften analysiert. Die Ergebnisse werden verarbeitet und aufbereitet und sollen helfen, ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zu erlangen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	IONISCHE FLÜSSIGKEITEN UND DEREN ANWENDUNGSFELDER	3
2.1	Definition	3
2.2	Nomenklatur	3
2.3	Herstellung ionischer Flüssigkeiten	4
2.3.1	Quaternisierungsreaktion	4
2.3.2	Anionenaustausch-Reaktionen	4
2.4	Aufbereitung ionischer Flüssigkeiten	5
2.5	Stoffeigenschaften von ionischen Flüssigkeiten	5
2.5.1	Einfluss von Wasser auf die Stoffeigenschaften	5
2.5.2	Dichte	6
2.5.3	Viskosität	6
2.5.4	Kompressibilität	10
2.5.5	Leitfähigkeit	10
2.5.6	Acidität	10
2.5.7	Oberflächenspannung und Benetzungswinkel	10
2.5.8	Werkstoffverträglichkeiten	11
2.5.9	Flüssigkeitsbereich	12
2.6	Mischungen von Flüssigkeiten	12
2.6.1	Ideale und reale Mischungen	13
2.6.2	Mischbarkeit, Wasserlöslichkeit und Hydrophilie von ionischen Flüssigkeiten	13
3	BESTIMMUNG UND ENTFERNUNG VON WASSERGEHALTEN AUS ILS	15
3.1	Wassergehalte	15
3.1.1	Bestimmung des Gesamtwassergehalts mittels Karl-Fischer-Titration	15
3.1.2	Aktives Wasser	16
3.1.3	„Aktivität“ der Elektrolyten	17
3.1.4	IR-Spektroskopie	18
3.2	Entfernung von Wasser aus ionischen Flüssigkeiten	18
3.2.1	Trocknen und Verdampfen	19
3.2.2	Bewertung der Methoden	21
4	VERWENDETE WERKSTOFFE UND ILS	23
4.1	Kriterien für die Auswahl	23
4.2	Ausgewählte ionische Flüssigkeiten	23
4.3	Verwendete Metalle für die Korrosionsuntersuchungen	25
4.4	Verwendete Elastomere für die Beständigkeitsuntersuchungen	26
4.4.1	Fluorkautschuk	27
4.4.2	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk	27
4.5	Metallproben für die Bestimmung der Benetzungswinkel und Oberflächenspannung	28
5	EINFLUSS VON WASSER AUF DIE STOFFDATEN	29
5.1	Umrechnung von Massenanteil in Stoffmengenanteil	29
5.2	Mathematische Auswertung der Stoffdaten	30
5.3	Dichte	31
5.3.1	Ergebnisse der Dichtemessungen	32
5.3.2	Mathematische Auswertung der Dichte-Daten	32
5.4	Dynamische Viskosität	34
5.4.1	Ergebnisse der Viskositätsmessungen	34

5.4.2	Mathematische Auswertung der Viskositäts-Daten	34
5.5	Schallgeschwindigkeit	46
5.5.1	Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen	46
5.5.2	Mathematische Auswertung der Schallgeschwindigkeits-Daten	47
5.6	Kompressibilität	49
5.6.1	Berechnung der Kompressibilität	49
5.6.2	Ergebnisse der Kompressibilitätsmessungen	50
5.7	Leitfähigkeit	51
5.7.1	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	51
5.8	pH-Wert/Acidität	52
5.8.1	Ergebnisse der pH-Wertmessungen	52
5.9	Benetzungswinkel und Oberflächenspannung	53
5.9.1	Berechnung der Oberflächenspannung	53
5.9.2	Ergebnisse der Benetzungswinkel	54
5.10	Zusammenfassung der Auswirkungen des Wassergehaltes auf die physikalischen Stoffeigenschaften	56
5.11	Werkstoffbeständigkeiten	57
5.11.1	Korrosion von Metallen nach VDMA-Einheitsblatt 24570	57
5.11.2	Beständigkeit von Elastomeren gegen ionische Flüssigkeiten	77
6	INTERAKTION VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN UND WASSER	81
6.1	Ergebnisse der a_w -Messungen	83
6.2	Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten der Mischungen	89
6.3	IR-Spektroskopie	89
6.4	Schlussfolgerung zu den Interaktionen	95
7	TROCKNUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN	97
7.1	Rotationsverdampfer	97
7.2	Fallfilmverdampfer	98
7.3	Sprühtrocknung	98
7.3.1	Laboranlage zur Trocknung	98
7.4	Berechnung der Trocknungsgeschwindigkeit	102
7.5	Ergebnisse der Trocknungsversuche	103
7.5.1	Effektivität der Trocknung	103
7.5.2	Vergleich von Rotationsverdampfer und Sprühtrocknung hinsichtlich des Energieverbrauchs	107
7.5.3	Schlussfolgerungen aus den Trocknungsversuchen	108
8	ZUSAMMENFASSUNG	109
A	ANHANG	111
A.1	Auswertung der Daten mit Matlab	111
A.1.1	Matlab-Skripten	111
A.1.2	Dichte	114
A.1.3	Schallgeschwindigkeit	118
A.1.4	Kompressibilität	123
A.2	Korrosion	128
A.3	Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten der Mischungen	149

ABKÜRZUNGEN

ρ	Dichte
η	Dynamische Viskosität
ν	Kinematische Viskosität
x	Stoffmengenanteil
w	Massenanteil
M	Molare Masse
σ	Oberflächenspannung
θ	Benetzungswinkel
a	Aktivität
c	Konzentration
γ	Aktivitätskoeffizient
z	Ladungszahl
I	Ionenstärke
FKM	Fluorkautschuk
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
κ	Kompressibilität
K	Kompressionsmodul
V	Volumen
c	Schallgeschwindigkeit
σ_s	Oberflächenspannung des Festkörpers
σ_l	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\sigma_{s l}$	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit
Θ	Benetzungswinkel
CMC	Critical Micelle Concentration (Kritische Mizellbildungskonzentration)
IL	Ionische Flüssigkeit
ILs	Ionische Flüssigkeiten

Kationen

[BBIM]	1-Butyl-3-Butylimidazolium
[BMIM]	1-Butyl-3-Methylimidazolium
[BMP]	1-Butyl-1-Methylpiperidinium
$(\text{EH}_5)_3\text{NH}$	Triethylamid
[BCNIM]	1-Butyronitril-3-Methylimidazolium
[BCNMMIM]	1-Butyronitril-2,3-Dimethylimidazolium
[BCNPy]	N-Butyronitril-Pyridinium
[BCNTMA]	Butyronitril-Trimethylammonium
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{NH}$	Trihexylamid
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}$	Triocylamid
$(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{NH}_3$	Octylamid
[DcMIM]	1-Decyl-3-Methylimidazolium
[EMIM]	1-Ethyl-3-Methylimidazolium

[HexEIM]	1-Hexyl-3-Ethylimidazolium
[HexMIM]	1-Hexyl-3-Methylimidazolium
[MODIM]	1-Methyl-3-Octadecylimidazolium
[EOCIM]	1-Ethyl-3-Octylimidazolium
[MOCIM]	1-Methyl-3-Octylimidazolium
[OEMIU]	O-Ethyl-N,N,N,N-Tetramethylisoronium
[OMA]	Triocylmethylammonium
[THTDP]	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium
[TMEG]	N,N,N,N-Tetramethyl-N-Ethylguanidium
	Anionen
[NTf ₂]	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[FeCl ₄]	Tetrachlorferat
[PF ₆]	Hexafluorophosphat
[BF ₄]	Tetrafluoroborat
[Cl]	Chlorid
[Br]	Bromid
[FAP]	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
[BETI]	Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide
[DCA]	Dicyanamid
[EtSO ₄]	Ethylsulfat
[MeSO ₄]	Methylsulfat
[OcSO ₄]	Octylsulfat
[MeOHPO ₂]	Methylphosphonat