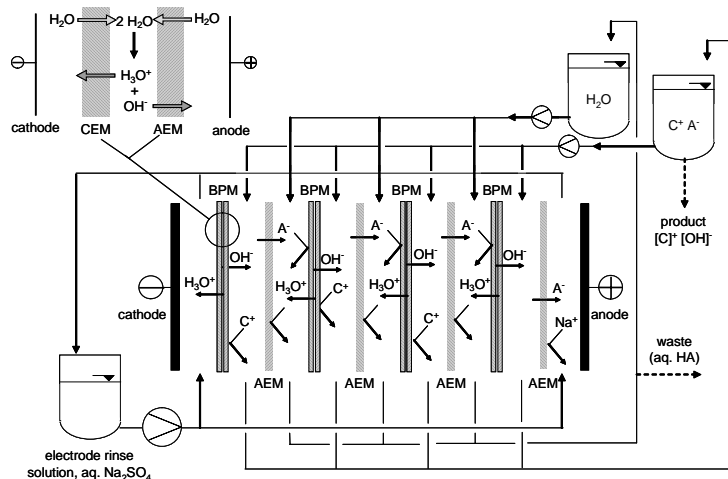


Nachhaltige Produktion von ionischen Flüssigkeiten (ILs) über Hydroxid-haltige Zwischenstufen mittels Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (ED-BM)



Projekt der Deutschen
Bundesstiftung Umwelt



Projektpartner:



Agenda

- Einleitung und Motivation
- Ergebnisse
 - Analytik
 - Variation von Zellzahl, Stromausbeute, Langzeitstabilität
 - Anwendungsforschung: Hydroxid-basierte ILs
- Zusammenfassung

Ausgangssituation – Märkte für ILs

Produkte:



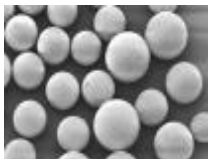
**High Performance
Schmierstoffe**



Antistatikmittel



Dispergiermittel



Nanomaterialien



Functional materials

Industrien:



Chemische Industrie



Automobilindustrie



Elektronikindustrie



Petrochemie



Pharmaindustrie

Ausgangssituation - Märkte

Produkte:



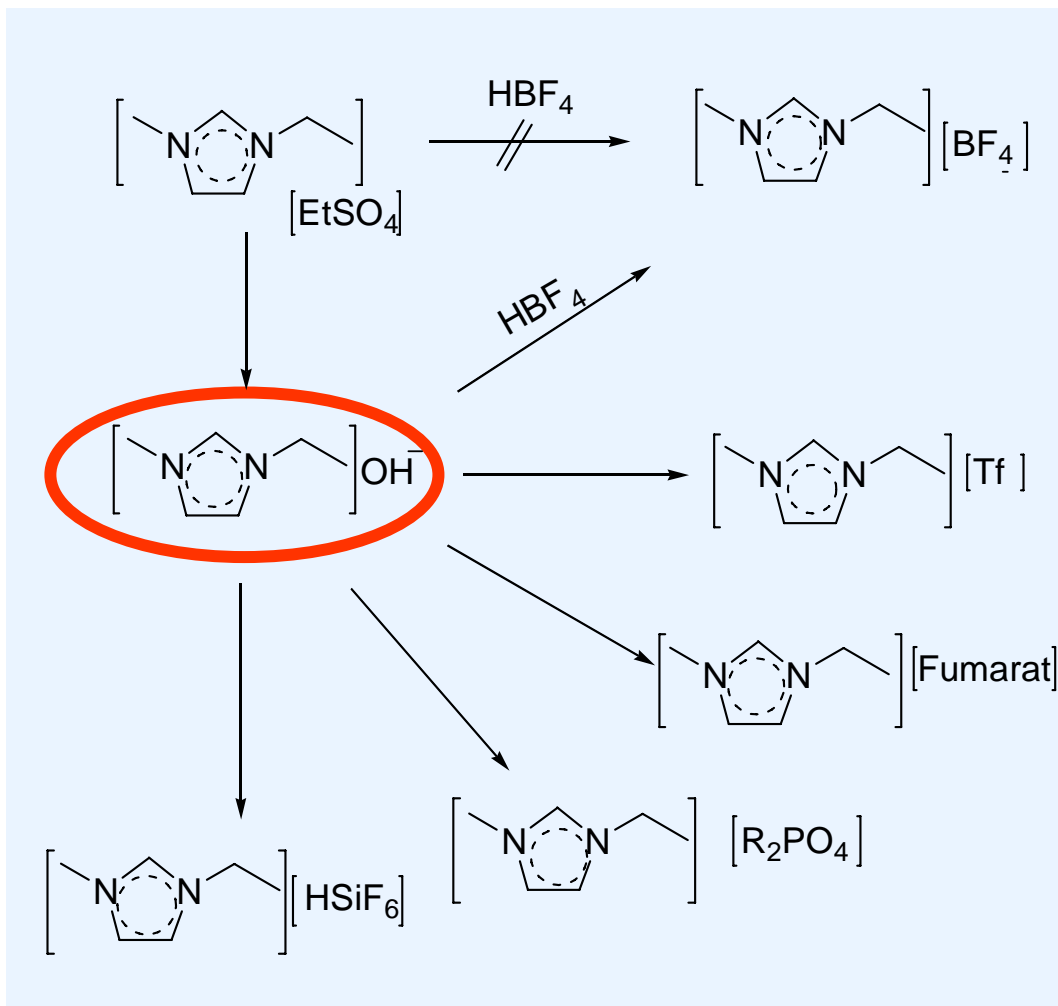
High Performance

Industrien:



- Einfache, kostengünstige und umweltfreundliche Synthesewege für
 - neuartige, „task specific ionic liquids“
 - bereits etablierte ILs (z.B. [EMIM][BF₄])
- ➔ Besonders wichtig: Reduzierung von Halogenidverunreinigungen
- Flexibilität; Herstellung verschiedener ILs aus einer Stammlösung
- Technisches Verfahren zur Reinigung und Aufarbeitung der in verschiedenen Prozessen „verbrauchten“ ILs

Halogenidfreie Syntheseroute



Verwendung von OH-basierten
Precursoren

Ausgangssituation

Bisherige Ansätze zur Herstellung OH-basierter Precursoren für die IL-Synthese:

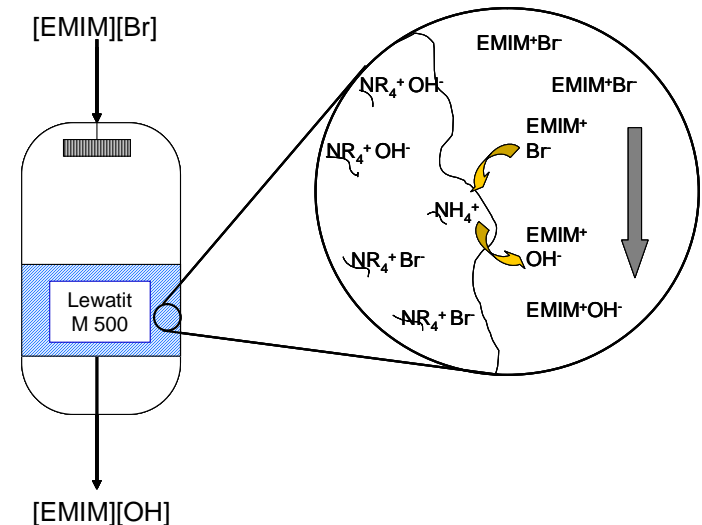
1. Herstellung von [EMIM][OH] aus [EMIM][EtOSO₃] über Ionentauscherharze
(AK Wasserscheid; AK König; Ohno et al.)
- 2.a Umsetzung des Hydroxids mit unterschiedlichen Aminosäuren zu verschiedenen neuen ILs
(Ohno et al.)
- 2.b Umsetzung des Hydroxids zu verschiedenen neuen ILs
(AK Wasserscheid)

Ausgangssituation

Klassischer Ionenaustausch

Nachteile:

- Chargenbetrieb, Produktionsleistung begrenzt durch Säulenkapazität
- Hoher Bedarf an Regenerationschemikalien (NaOH)
- Umweltbelastend, da große Abwassermengen mit hoher Salzfracht
- Prozess nicht ionenselektiv
- geringe Flexibilität hinsichtlich Produktionsmenge



Kommerzielle Produktion – State of the Art



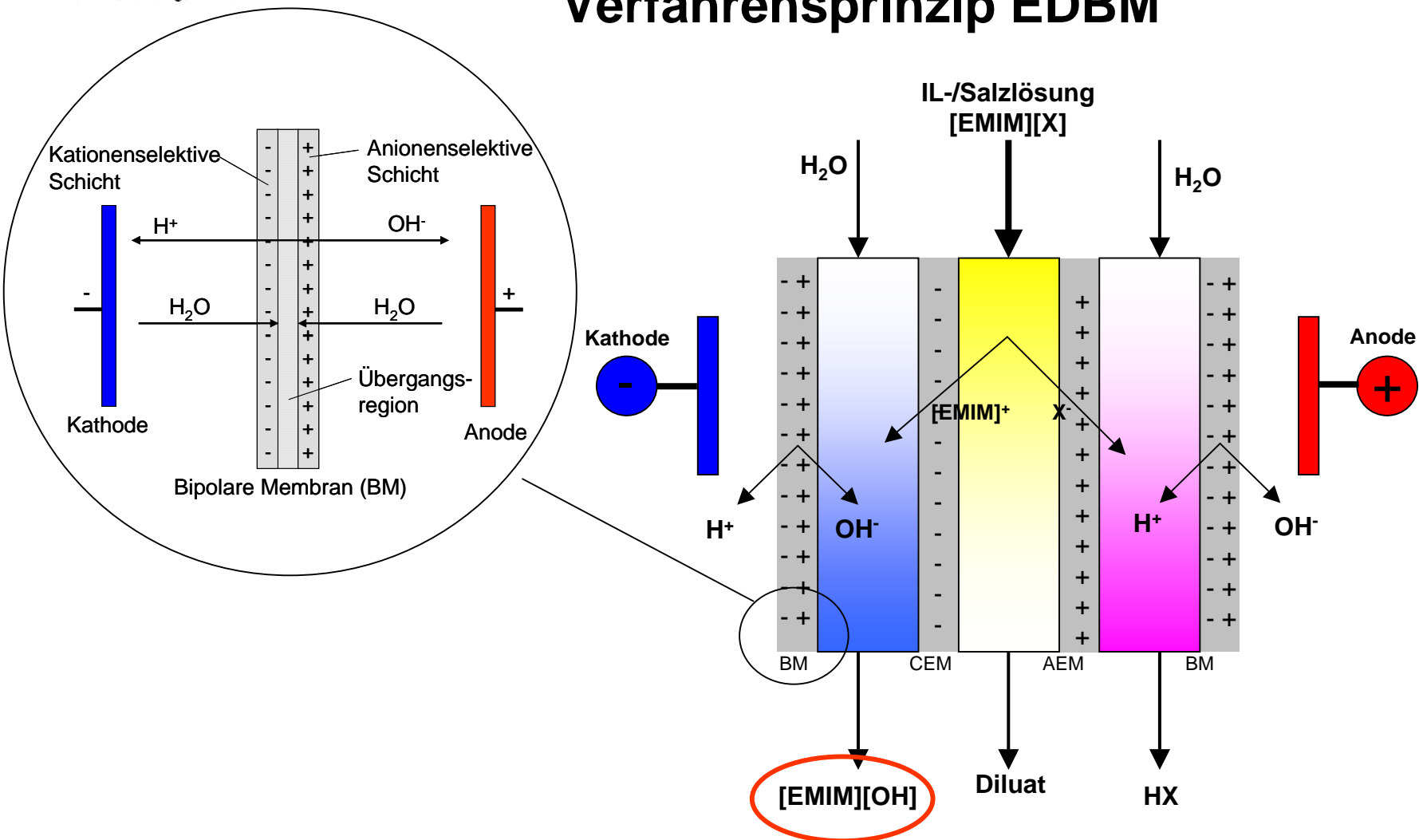
- Produktionskapazität: 20 Tonnen/Jahr

Zielsetzung

Ziel: Entwicklung eines umweltschonenden Verfahrens um wässrige 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydroxid([EMIM]OH)-Lösungen in hoher Qualität zu erzeugen

Ansatz: Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM)

Verfahrensprinzip EDBM



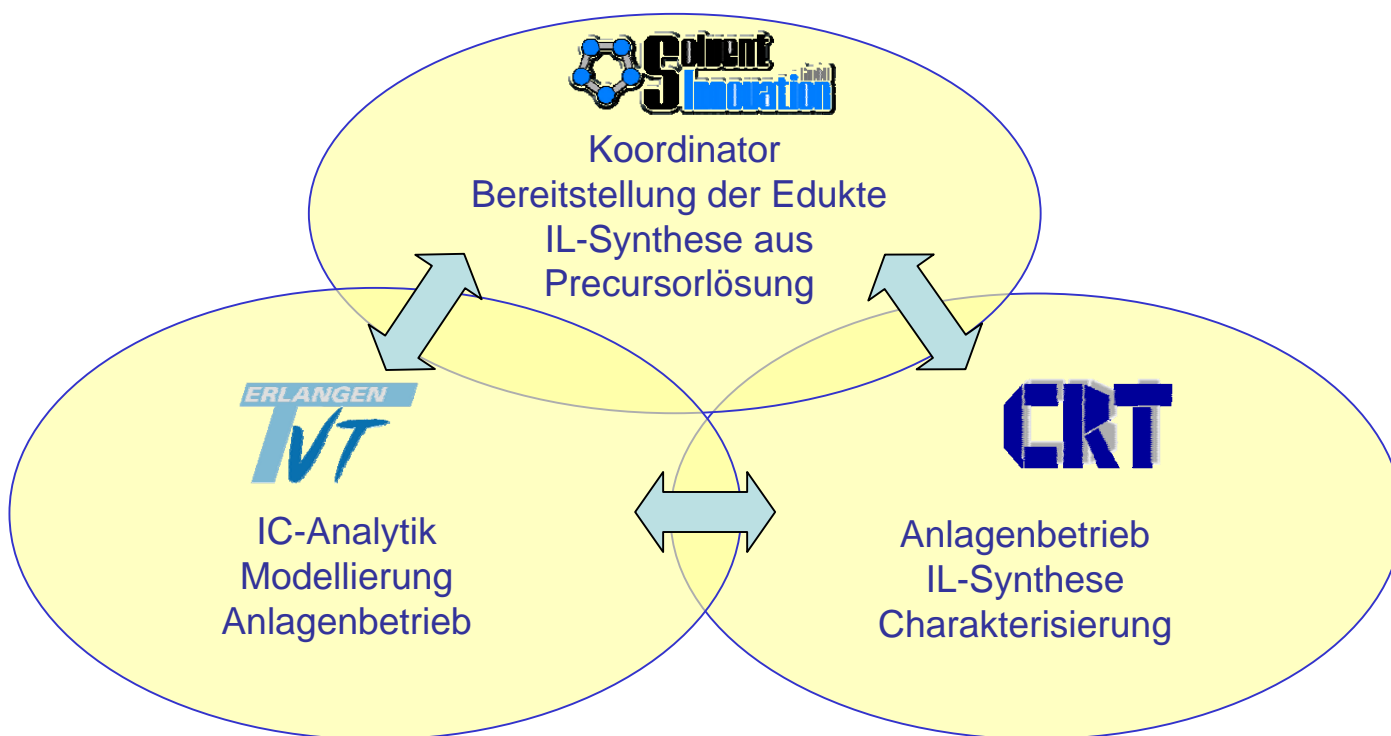
Vorteile der EDBM

- + hohe Produktionskapazität bei geringer Abwasserproduktion
- + hochflexibler Prozess: Anpassung an sich ändernde Feedströme
- + ionenselektiver Prozess
- + geringer Platzbedarf



Laboranlage für die Precursor-Herstellung

Struktur des Projektes



Qualitätssicherung des EDBM-Prozesses

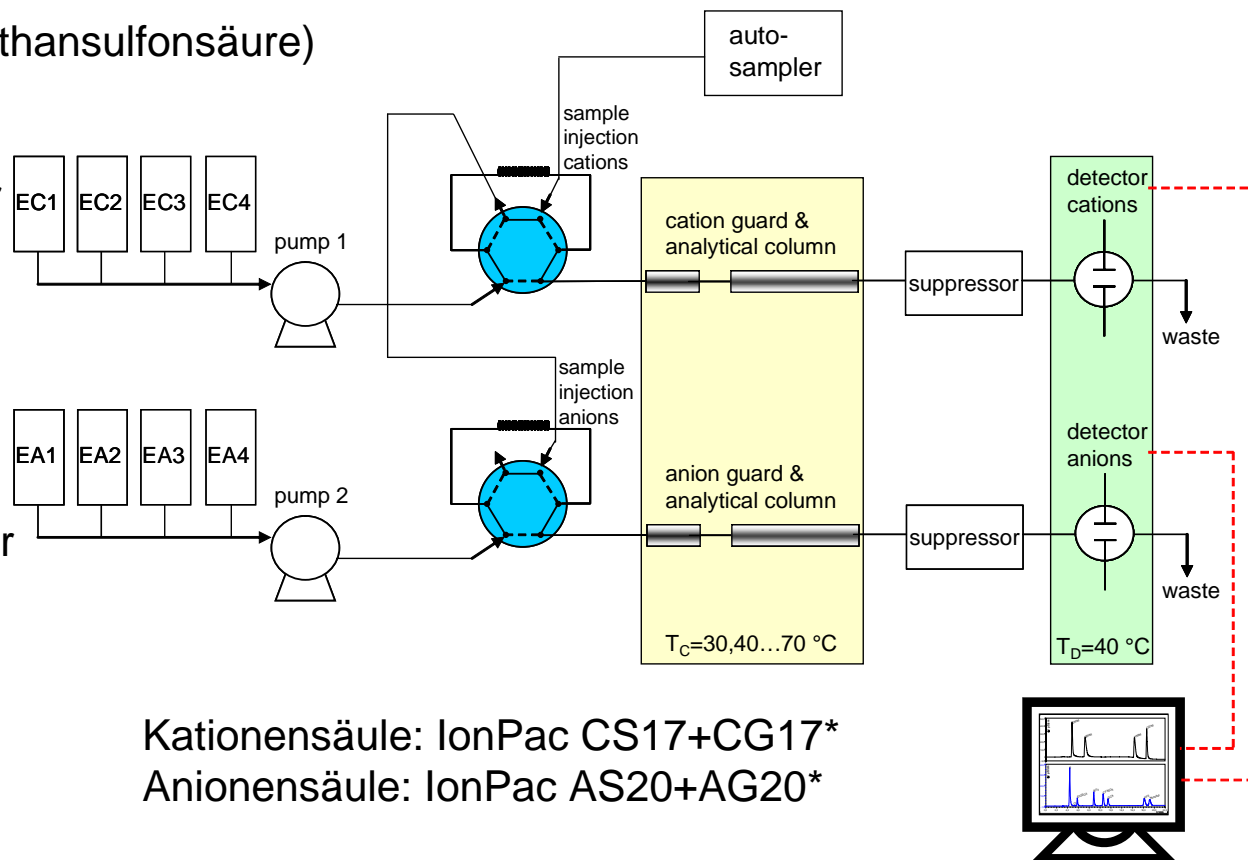
Experimenteller Aufbau des IC-Systems

EC1: 100 mmol/l MSA (Methansulfonsäure)

EC2: Acetonitril (ACN)

EC3: Methanol

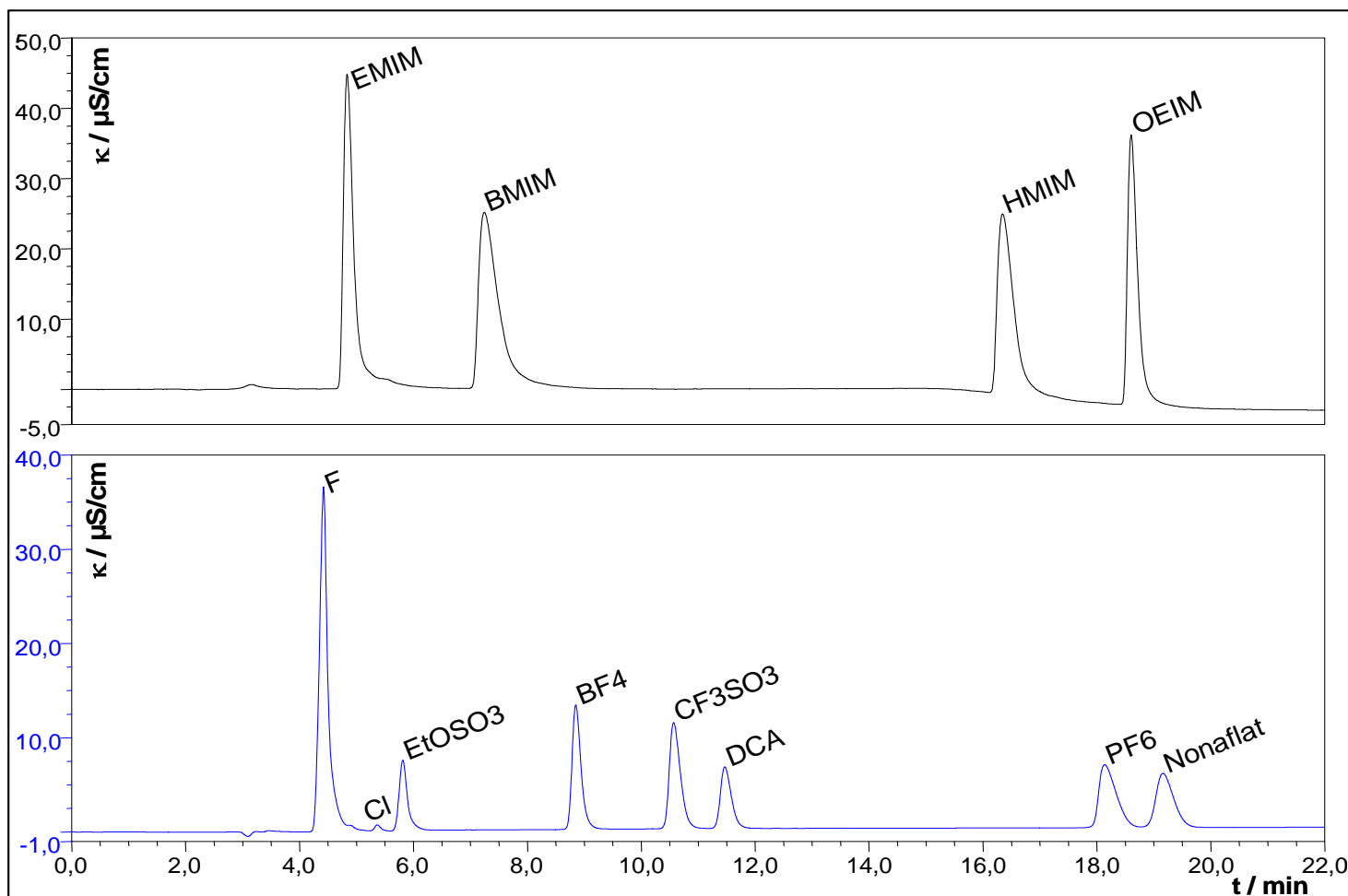
EC3: Deionisiertes Wasser



ICS-3000* Ionenchromatographie-System *(Dionex Corp, CA, USA)



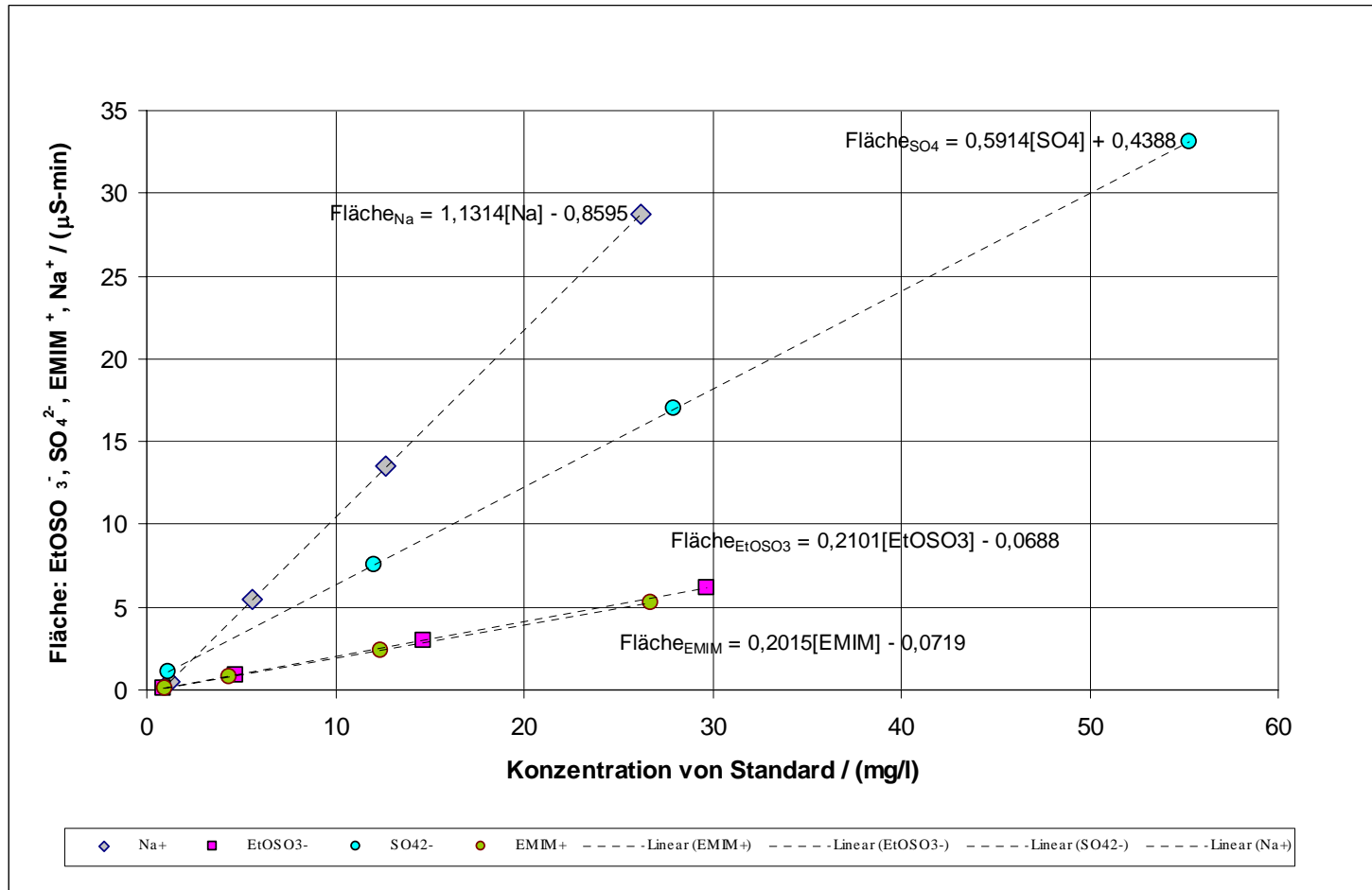
Simultane Trennung von Kationen und Anionen



$$\frac{dIS}{dt}; \frac{dACN}{dt}$$

$$T_C = 70^\circ\text{C}$$

Quantifizierung der Precursorlösungen



Theoretische Grundlagen - Modellierung

Stofffluss dn_i/dt direkt an den Stromfluss I über die Ionenladung z_i und die FARADAY-Konstante gekoppelt ($F=96500 \text{ A*s/mol}$):

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{I}{z_i * F}$$

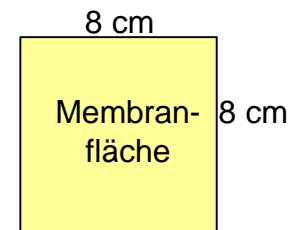
Die Stoffmenge Δn_i ergibt sich daraus bei konstantem Strom I , der Stromausbeute ζ und der Zellenzahl N direkt aus der Wirkdauer Δt des Stroms I :

$$\Delta n_i = \frac{I * \zeta * N}{z_i * F} * \Delta t$$

Theoretisch errechnete Stoffmenge an [EMIM]OH pro Stunde für die Versuchsanlage:

$$\Delta n_i = 0,078 \text{ mol/h} \quad (10\text{g/h})$$

mit $I = 2,1 \text{ A}$; $N=1$; $z_i=1$; $\zeta=1$; $\Delta t=3600 \text{ s}$, $A=6,4\text{E-}3\text{m}^2$.



Typische Werte für ζ : 60% bis 70% (pilot plants)

Aufbau der Zelle PCCell ED64004

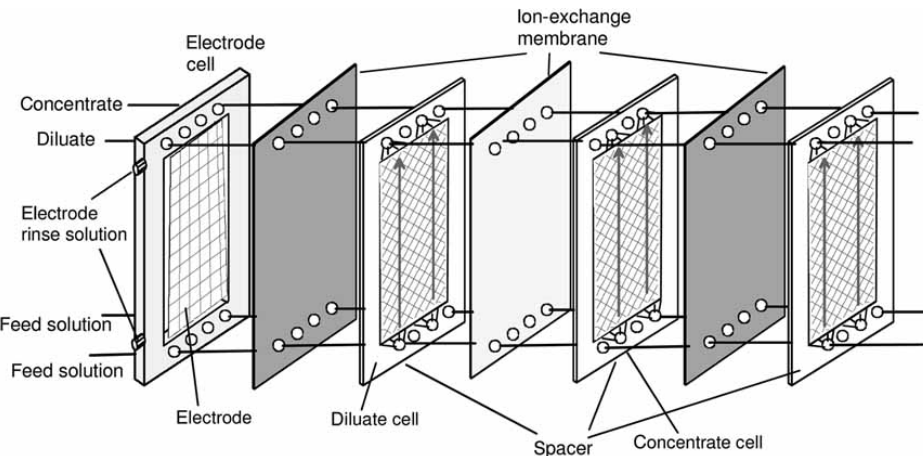
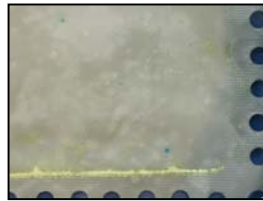
Eingesetzte Membranen:

KAM: fumasep FAB

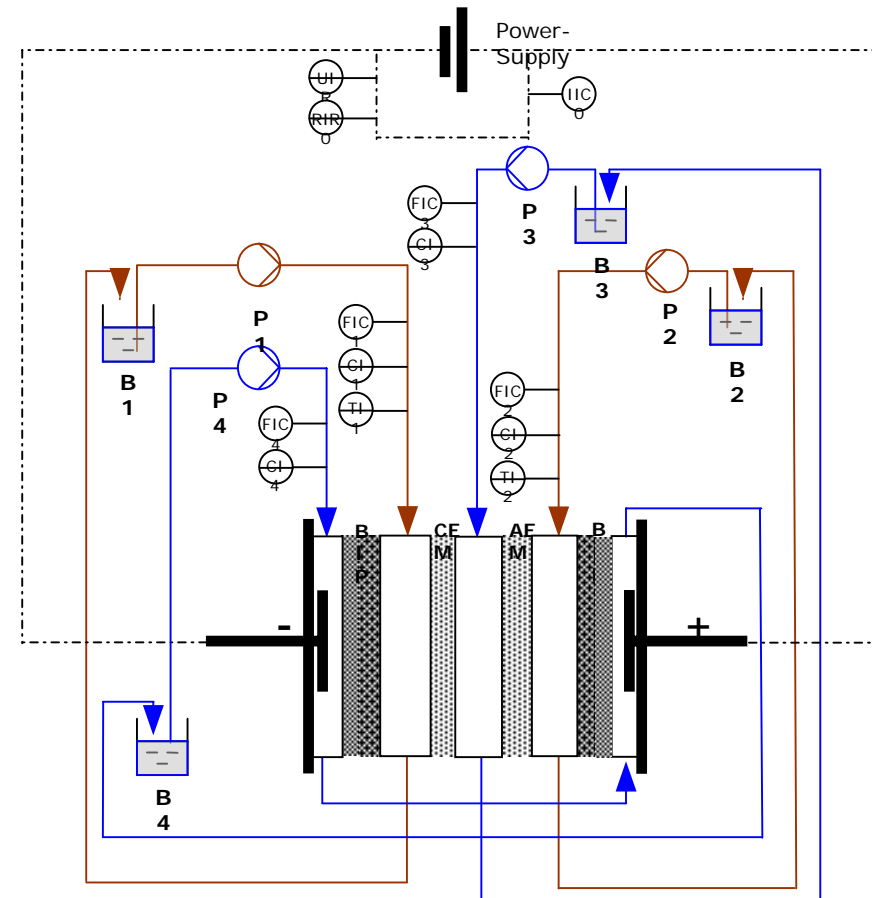
AAM: fumasep FKB

BPM: fumasep FBM

je 110mm x 110mm



Schematischer Aufbau einer Zelleinheit



P&I-Schema der Elektrodialyse-Anlage

Ergebnisse einfacher Zellaufbau (1 Triplet)

Durchführung mit 10%iger [EMIM][EtOSO₃]-Lösung

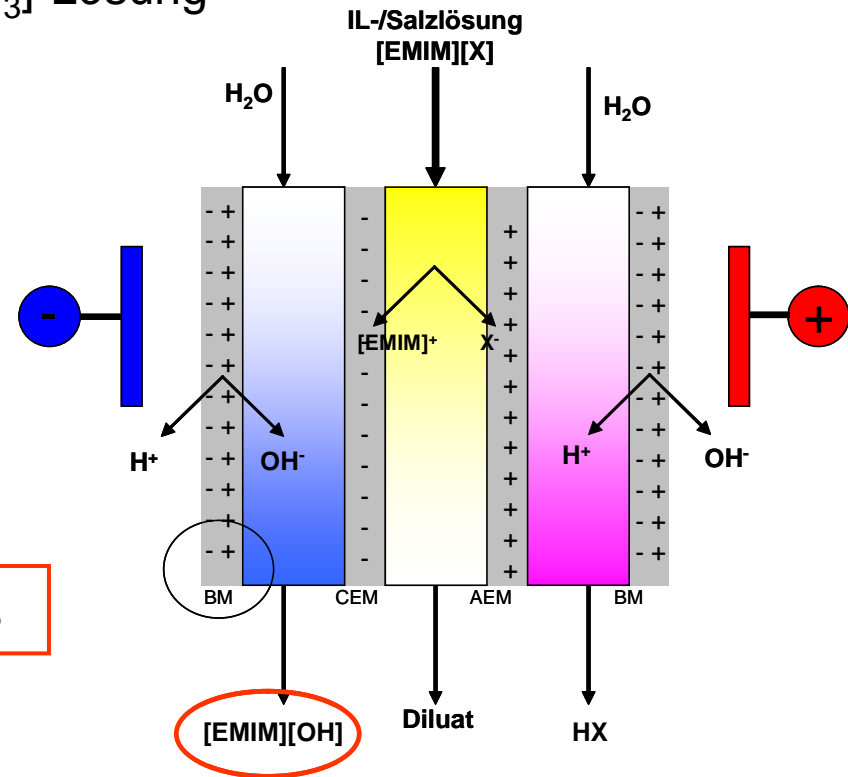
→ „Proof of concept“!

Fremdionenanteile im Produkt: < 7 %

Na⁺ (ca. 1 %)

[EtOSO₃]⁻ / SO₄²⁻ (5-3 %)

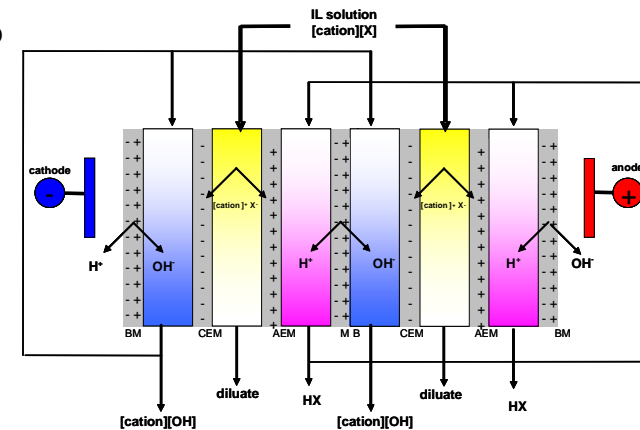
Membranselektivität bei ca. 95 – 98%



Ergebnisse zweifacher Zellaufbau (2 Tripletts)

DAMIT:

- Senkung des Fremdionengehaltes im Produkt auf $<1\%$
 Na^+ (ca. $0,2\%$)
 $[\text{EtOSO}_3]^- / \text{SO}_4^{2-} < 0,7\%$
- Leckagefreies System
 geschlossene Massenbilanz



Batchweiser Betrieb:

Produktionsleistung: 220 mol/d m^2 ($1,4 \text{ mol/d}$ für $A=6,4\text{E-}3\text{m}^2$) $[\text{EMIM}][\text{OH}]$

d.h. 28 kg/d m^2 ($0,18 \text{ kg/d}$ für $A=6,4\text{E-}3 \text{ m}^2$) $[\text{EMIM}]\text{OH}$

Stromausbeuten und Langzeitstabilität

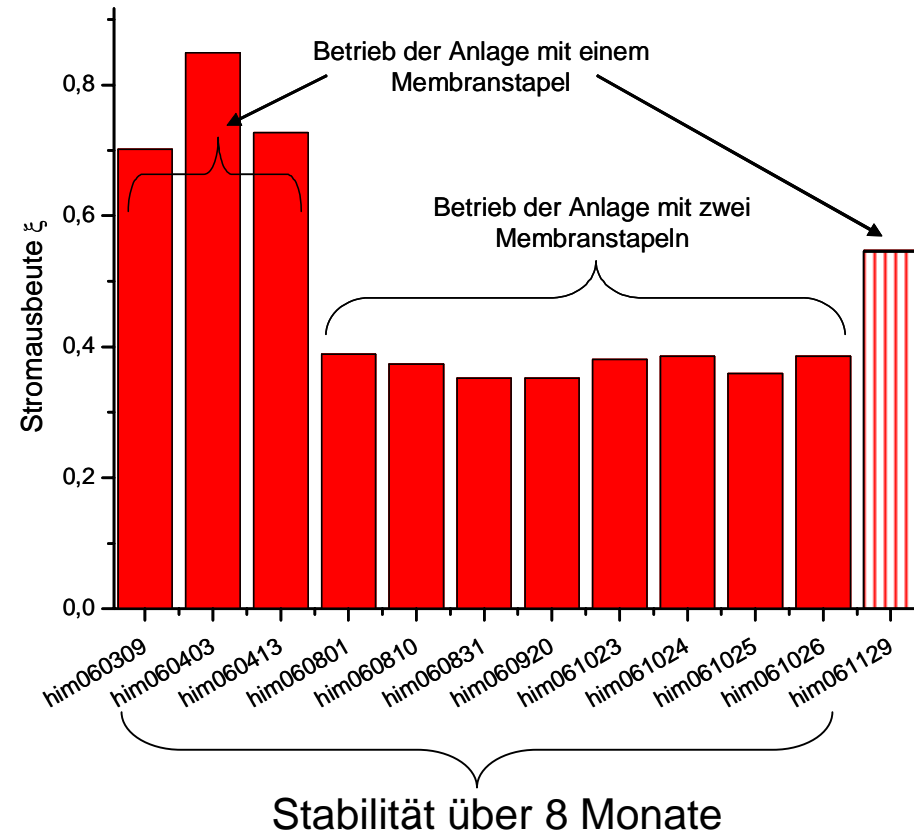
Stromausbeute:

Bei 2 Zelltripletts schlechtere Stromausbeuten als bei einfachem Aufbau:

- Vermehrter Durchbruch von Protonen
- Verluste über Zuleitung, Zellisolierung
- Rückdiffusion von Ionen

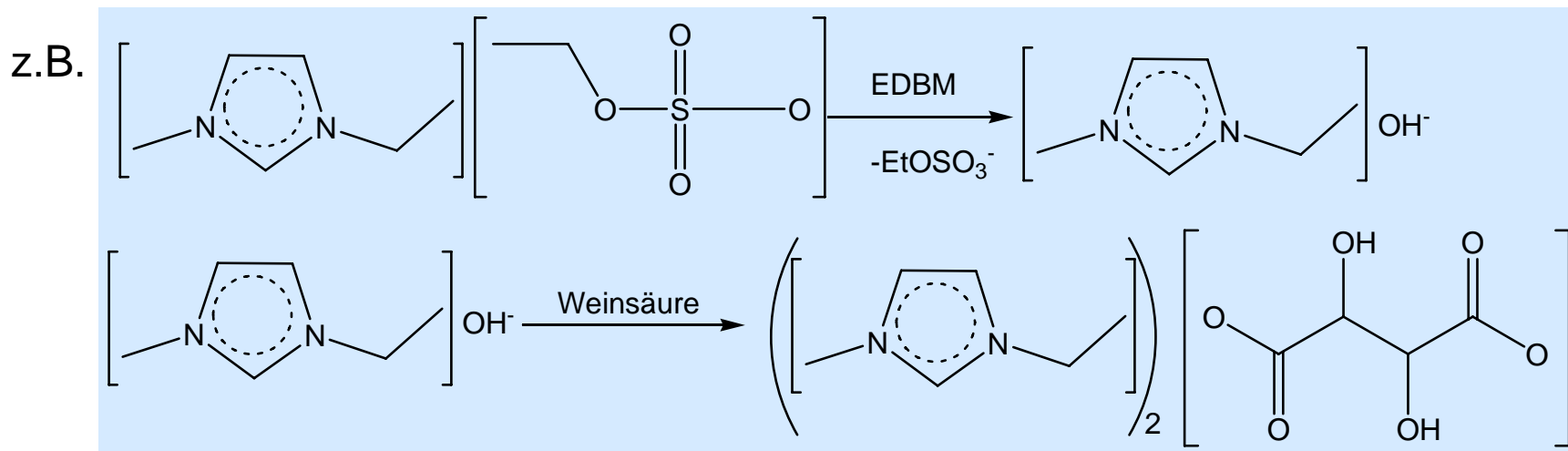
Langzeitstabilität:

Über 8 Monate hinweg stabile Stromausbeuten und Permselektivitäten



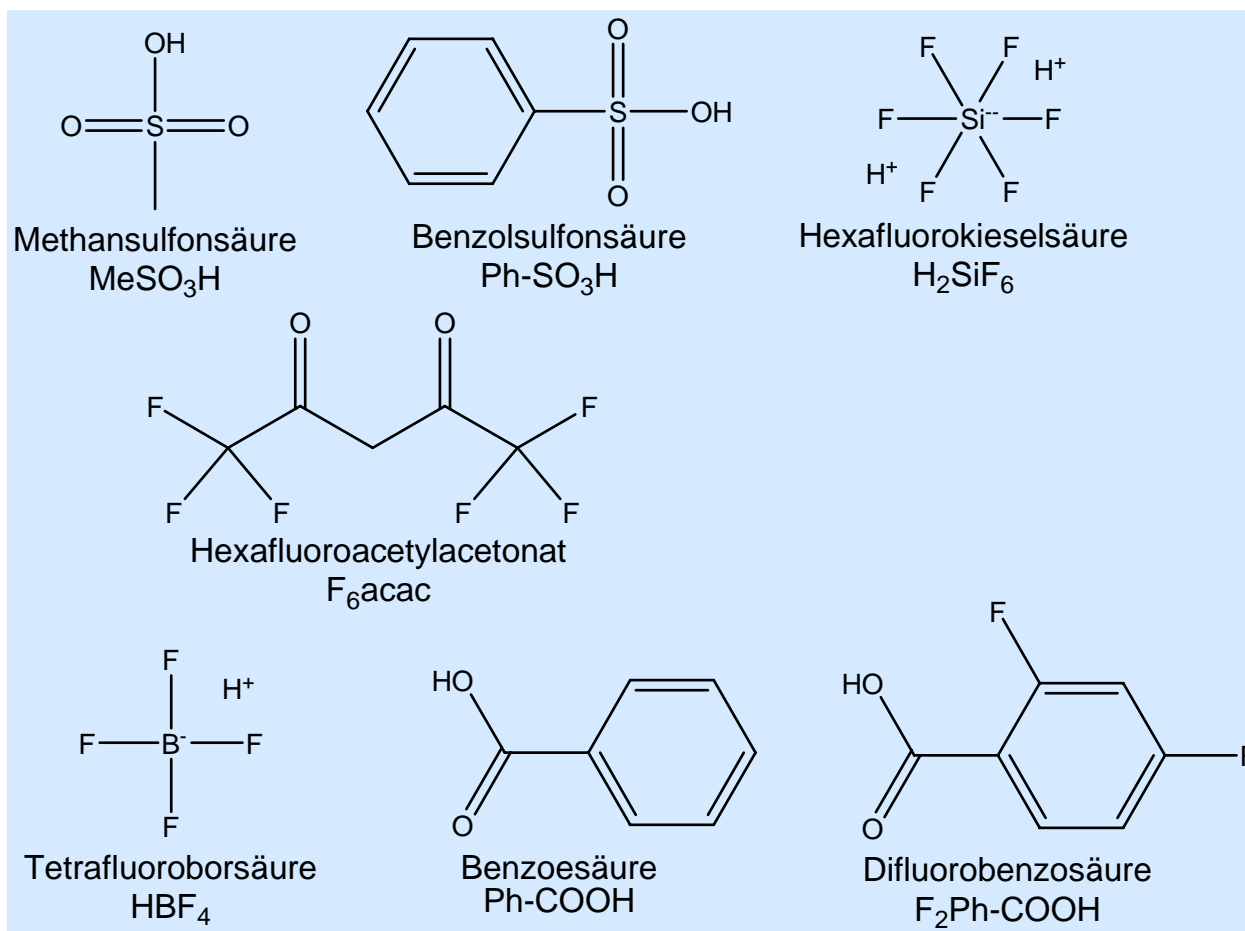
Anwendungsforschung: Hydroxid-basierte ILs

- Herstellung von „**task specific ionic liquids**“ durch gezielte Auswahl des Säureanions:
 - Einsatz von verschiedensten Säuren möglich
 - stöchiometrische Mischungen unterschiedlicher Säuren möglich

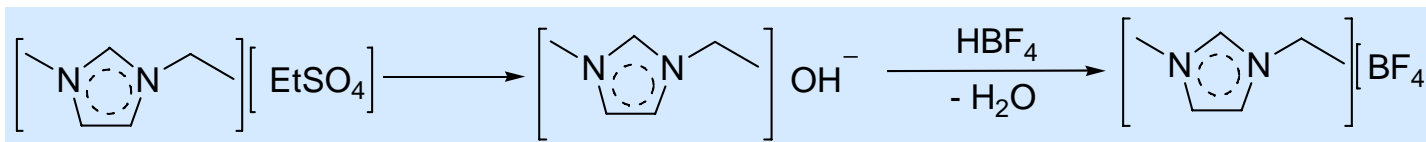


➡ Vorteil dieser Syntheseroute: Wasser ist einziges Nebenprodukt

- Bisher eingesetzte Säuren für die Synthese **neuer und etablierter ILs**:



- Beispiel: Halogenidfreie Synthese von [EMIM][BF₄]



EMIMOH in wässriger Lösung nach IC-Analyse:

		Ionengehalt, korrigiert auf Reinsubstanz	
Probe	Gehalt (%)	EtSO ₄ (ppm)	SO ₄ 2-/HSO ₄ ⁻ (ppm)
HIM 061023	4,47	1913,7	1372,0
HIM 061024-1	3,78	3967,2	1985,0
HIM 061024-2	3,78	4074,5	1801,3
HIM 061025-1	3,78	3911,8	1667,1
HIM 061025-2	3,78	3908,3	2148,3
HIM 061026-1	2,79	9183,5	2396,4
HIM 061026-2	2,79	9473,9	9423,4

Gehalt an EtSO₄⁻
sowie SO₄/HSO₄⁻ für
Reinheiten > 99% zu
hoch

Scale 1l
Trocknungstemperatur 40-45°C

Ausbeute: 65g (quantitativ)

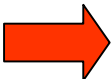
- Eigenschaften der neuen ILs

Ionische Flüssigkeit ^a	Ausbeute der Säure-Base-Reaktion / %	Wassergehalt / ppm	Schmelzpunkt / °C	Viskosität / mPa s @ 25°C
[EMIM][MeSO ₃]	>99%	980	-14	207
[EMIM][Ph-SO ₃]	>99%	765	-54	1200
[EMIM][HSiF ₆]	>99%	680	(<RT)	-
[EMIM][BF ₄]	>99%	540	15	35
[EMIM][F ₂ Ph-COO] [Ph-COO] ^c	>99%	959	-45 ^b	3953
[EMIM][Ph-COO]	>99%	1055	-40 ^b	4990
[EMIM][F ₂ Ph-COO]	>99%	965	-40 ^b	6330
[EMIM][F ₆ acac]	>99%	560	31	207(40°C)

^aReinheiten der ILs liegen bei etwa 99%. ^b Temperatur des Glasübergangs. ^c def. Mischungen von einer Kationenspezies mit zwei Anionenspezies

Zusammenfassung

Der EDBM-Prozess wurde innerhalb eines Jahres durch drei Projektpartner ausgehend von allgemeinen Grundlagen bis zur Reife für die technische Anwendung gebracht.

- Geeignetes Verfahren zur Inline-Produktion: Hohe Flexibilität in Bezug auf Produktionsleistung und Art des Feed
 - Steigerung der Produktionsmenge durch einfaches Numbering-Up
 - Schon mit zwei Triplets konnte eine Produktreinheit von bis zu 99% erzielt werden
-  Mit weiteren Membransets ist eine weitere Verbesserung der Produktreinheit zu erwarten (Limit: Permselektivität der Membranen)
- [EMIM]OH verschafft den Zugang zu vielen neuen und unterschiedlichen ILs mit interessanten Eigenschaften und ermöglicht die halogenidfreie Herstellung etablierter Systeme