

Marcus Stuckenholz

Experimentelle Bestimmung und
theoretische Beschreibung von
gas-flüssig Gleichgewichten
ionischer Fluide mit kombinierten
Messmethoden

Berichte aus der Thermodynamik

Marcus Stuckenholz

**Experimentelle Bestimmung und theoretische
Beschreibung von gas-flüssig Gleichgewichten
ionischer Fluide mit kombinierten Messmethoden**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

Shaker Verlag
Düren 2021

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.: Bremen, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8200-5

ISSN 0946-0829

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

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

Zusammenfassung

Bei ionischen Flüssigkeiten (engl. ionic liquids; ILs) handelt es sich um organische Salze, welche nach allgemeiner Definition aus molekularen organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen bestehen. Außerdem weisen ILs eine Schmelztemperatur von $T_m < 100\text{ °C}$ auf und verfügen meistens über einen vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck. Zudem sind einige ILs bis zu einer Temperatur von $T_d \approx 450\text{ °C}$ thermisch stabil. Die thermophysikalischen Eigenschaften werden von den Kationen und Anionen bestimmt und können durch die Wahl geeigneter Kombinationen über einen weiten Bereich eingestellt werden. Unter den vielen möglichen Kombinationen von ILs mit organischen Lösungsmitteln sind binäre Mischungen der 1-Alkyl-3-methylimidazolium Trifluormethylsulfonat ($C_x\text{mimTfO}$) ILs mit kurzkettigen *n*-Alkylalkoholen von besonderem Interesse. Beide Komponenten verfügen über einen großen Liquidusbereich, weisen eine hohe thermische Stabilität auf und sind bei Raumtemperatur vollständig miteinander mischbar. Zudem verfügen die $C_x\text{mimTfO}$ ILs über eine verhältnismäßig niedrige Viskosität. Aufgrund dessen sind diese Mischungen bspw. potentielle Kandidaten für Arbeitsfluide in Absorptionskältemaschinen oder im Falle der $C_x\text{mimTfO}$ ILs geeignete Schleppmittel zum Trennen azeotroper Gemische. Zur Auslegung dieser thermischen Prozesse ist ein fundiertes Verständnis des gas-flüssig Phasenverhaltens unabdingbar.

Um einen detaillierten Einblick in das gas-flüssig Phasenverhalten zu erhalten, werden in dieser Arbeit die isobaren gas-flüssig Gleichgewichte binärer Mischungen einer $C_x\text{mimTfO}$ ($x = 2, 4, 6, 8$) IL mit einem *n*-Alkylalkohol (Methanol, Ethanol, Propan-1-ol und Butan-1-ol; $C_n\text{OH}$; $n = 1-4$) bei Drücken von $p = 1000, 700$ und 500 mbar systematisch mit Hilfe der Methode der isobaren Ebulliometrie untersucht. Durch die Zugabe der IL wird die Siedetemperatur der binären Mischung systematisch erhöht. Eine Variation des Systemdrucks zu niedrigeren Drücken führt zu einer Verschiebung der Siedetemperatur zu niedrigeren Werten. Der Verlauf der gas-flüssig Gleichgewichte ist dabei druckunabhängig. Darüber hinaus zeigen alle Mischungen signifikante Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz (ideales Verhalten), welches durch Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i \neq 1$ beschrieben wird. Dabei werden die Abweichungen vom idealen Verhalten sowohl vom *n*-Alkylalkohol als auch von der Länge der Alkylseitenkette des $C_x\text{mim}^+$ Kations beeinflusst. Eine Verlängerung der *n*-Alkylalkohole resultiert in einer Abnahme der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beider Komponenten, wodurch der Einfluss auf die Erhöhung der Siedetemperatur der binären Mischung sinkt. Eine Variation der Alkylseitenkette des $C_x\text{mim}^+$ Kations übt hingegen den gegenteiligen Effekt aus.

Zur Beschreibung der experimentellen gas-flüssig Gleichgewichtsdaten der $C_x\text{mimTfO} / C_n\text{OH}$ Mischungen werden drei Modelle unterschiedlicher Komplexität (Wilson-Gleichung, NRTL-Modell und PC-SAFT-Zustandsgleichung) auf ihre Eignung untersucht. Zudem wird im Rahmen einer Parametervariation die Genauigkeit der Modelle abgeschätzt. Alle Modelle beschreiben die experimentellen Daten, wobei einzig das NRTL-Modell eine quantitative Beschreibung der untersuchten Mischungen ermöglicht. Die PC-SAFT-Zustandsgleichung eignet sich jedoch zur qualitativen Beschreibung und Vorhersage der gas-flüssig Gleichgewichte der untersuchten Mischungen. Eine Variation der PC-SAFT

Reinstoffparameter zeigt, dass die Reinstoffparameter der *n*-Alkylalkohole einen signifikant größeren Einfluss auf die Güte der Anpassung haben als die der ILs.

Abstract

Ionic liquids (ILs) are organic salts, which consist by definition of molecular organic cations and organic or inorganic anions. They have a melting point of $T_m < 100\text{ °C}$ and usually a negligible vapor pressure. Furthermore, some ILs are thermally stable up to a decomposition temperature of $T_d \approx 450\text{ °C}$. The thermophysical properties are set by the cations and anions and can be adjusted over a wide range by selecting suitable cation / anion combinations. Within the broad range of possible IL / organic solvent combinations, binary mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ($C_x\text{mimTfO}$) ILs with short chain *n*-alkyl alcohols are of particular interest: both components have a wide liquidus range, show a high thermal stability, are fully miscible at room temperature, and the $C_x\text{mimTfO}$ ILs additionally have a relatively low viscosity compared with other ILs. Therefore, these mixtures are potential candidates e.g. as working pairs in absorption refrigeration cycles or in case of the $C_x\text{mimTfO}$ ILs suitable entrainers for separating azeotropic mixtures. For the design of these thermal processes a profound understanding of the phase behavior is required.

The isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures of the IL $C_x\text{mimTfO}$ ($x = 2, 4, 6, 8$) with a short chained *n*-alkyl alcohol (methanol, ethanol, propan-1-ol, and butan-1-ol; $C_n\text{OH}$; $n = 1-4$) at three different pressures $p = 1000, 700$, and 500 mbar are systematically studied by applying the isobaric ebulliometry. The results show that an increase of the IL content in the binary mixtures results in an increase of the mixture's boiling temperature. A variation of the pressure to lower pressures leads to a shift of the boiling temperature to lower values. The shape of the curve can be observed to be pressure independent. Furthermore, all mixtures show significant deviations from Raoult's law (ideal behavior), which is described by activity coefficients $\gamma_i \neq 1$. The chain length of both, the *n*-alkyl alcohol and the ($C_x\text{mim}^+$) cation have an impact on the deviations from the ideal behavior. A length variation of the *n*-alkyl alcohols to longer alkyl chains results in a decrease of the molecular interactions between both components and thus to a lower impact on the increase of the boiling temperature of binary mixtures. In contrast, an extension of the alkyl side chain of the $C_x\text{mim}^+$ cation has the opposite effect.

In order to describe the experimental vapor-liquid equilibrium data, three models of different complexity (Wilson equation, NRTL model and PC-SAFT equation of state) are examined for their capability to describe the $C_x\text{mimTfO} / C_n\text{OH}$ mixtures. In addition, the accuracy of the models is estimated by parameter variation. All models describe the experimental data; however, only the NRTL model allows a quantitative description. The PC-SAFT equation of state is suitable for the qualitative description and prediction of the vapor-liquid equilibria of the studied mixtures. A variation of the PC-SAFT pure component parameters shows that the parameters of the *n*-alkyl alcohols have a significantly stronger influence on the quality of the fit than those of the ILs.