



DBU-Projekt

Ionische Flüssigkeiten als Medien für Wärmetransport und -speicherung — IoFlaW —

Abschlussbericht

Juni 2006



IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH & Co. KG
Dr. Thomas Schubert
Dr. Friederike Agel
Ferdinand-Porsche-Str. 5/1
79211 Denzlingen
Phone: +49 (0)7666 - 913929
Fax: +49 (0)7666 - 9129345
e-mail: schubert@iolitec.de
www.iolitec.de



TYFOROP Chemie GmbH
Dr. Frank Hillerns
Anton-Rée-Weg 7
D-20537 Hamburg
Phone: +49 (0)40 20 94 97-0
Fax: +49 (0)40 20 94 97-20
e-mail: hillerns@tyfo.de
www.tyfo.de



Universität Bremen UFT/Abt. 3 Bioorganische Chemie
Prof. Dr. Bernd Jastorff
Dipl. Geoökol. Karen Thiele
Leobener Straße
Postfach 330440
D- 28334 Bremen
Phone: +49- (0)421- 218- 7646
Fax.: +49- (0)421- 218- 7643
e-mail: jastorff@uft.uni-bremen.de
www.uft.uni-bremen.de/chemie/



Dr.-Ing. Michael Hermann
Dipl.-Phys. Matthias Rommel
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2
79110 Freiburg
Tel.: +49 (0) 761 / 45 88 - 54 09
e-mail: michael.hermann@ise.fraunhofer.de
www.ise.fhg.de

1 Allgemeine Einführung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Stand von Forschung und Technik	2
1.3 Zielsetzung	6
1.4 Vorgehensweise	7
1.4.1 Erstellung von Anforderungsprofilen	7
1.4.2 Auswahl Ionischer Flüssigkeiten	7
1.4.3 Screening physiko-chemischer und technologischer Eigenschaften	8
1.4.4 Ökotoxikologie	9
1.4.5 Technologische und ökonomische Bewertung	9
1.4.6 Gesamtbewertung	9
2 Abschlussbericht Fraunhofer-Institut für solare Energiesysteme	12
2.1 Technische Anforderungen an Wärmeträgerfluide.....	12
2.2 Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen Wärmeträgerfluiden	15
2.3 Schlussfolgerungen	20
3 Abschlussbericht iolitec und Tyforop	24
3.1 Auswahl Ionischer Flüssigkeiten (iolitec)	24
3.2 Synthesen (iolitec)	26
3.2.1 Syntheseübersicht	26
3.2.2 Allgemeine Synthesevorschriften.....	26
3.3 Physikalisch-chemische und technologische Eigenschaften	27
3.3.1 Screening von Viskosität, Stockpunkt und Dichte (iolitec)	27
3.3.2 Gefrierpunktsbestimmung nach ASTM 1177 (Tyforop)	30
3.3.3 Viskositätsbestimmung nach DIN 51562 (Tyforop)	31
3.3.4 Elektrochemisches Korrosions-Screening (iolitec)	32
3.3.5 Korrosionsmessungen (Tyforop).....	33
3.3.6 Dampfdruck (iolitec).....	35
3.4 Zwischenbilanz	36
3.5 Neue Auswahl Ionischer Flüssigkeiten (iolitec).....	37
3.5.1 Synthesevorschriften (iolitec).....	38
3.6 Physikalisch-chemische und technologische Eigenschaften	39
3.6.1 Viskosität, Stockpunkt und Dichte (iolitec).....	39
3.6.2 Elektrochemisches Korrosions-Screening (iolitec)	40
4 Abschlussbericht Universität Bremen UFT	41
4.1 Einleitung	41
4.2 Methoden.....	42

4.2.1	Thermostabilität	42
4.2.2	Toxizität	43
4.3	Ergebnisse	44
4.4	Schlussfolgerung und Empfehlungen	49
5	Bewertung.....	50
6	Fazit und Ausblick.....	52
7	Zusammenfassung.....	54
8	Anhang.....	56
8.1	Chromatogramme GC-Headspace und GC mit Flüssigdosierung	56

1 Allgemeine Einführung

1.1 Problemstellung

Im Jahr 1997 erfolgte von der Europäischen Kommission die Verabschiedung des Weißbuch 'Erneuerbare Energien'. In diesem wurden insbesondere für die Solarwärme (oder Solarthermie) sehr hohe Ziele gesteckt: In Europa sollen bis zum Jahr 2010 100 Mio. m² Sonnenkollektoren installiert sein und umweltfreundlich Wärme bereitstellen. Dieses ehrgeizige Ziel war 2001 zu 10% erreicht, was einer installierten Kollektorfläche von 10 Mio. m² entspricht. In Deutschland wird die Installation von solarthermischen Anlagen u.a. durch das BMU-Programm *Solarthermie 2000* gefördert. Nach einer Schätzung des Bundesverbandes Solarindustrie (BSI) soll in einem entwickelten Markt ein Absatz von jährlich 10 Mio. m² Sonnenkollektoren möglich sein, was einem Umsatz der Branche von ca. 5 Mrd. Euro allein in Deutschland entspräche.

Derzeit werden für solarthermische Hausanlagen in der Regel korrosionsinhibierte Propylenglykol-Wasser-Gemische als Wärmeträgermedien verwendet (z.B. *Dowfrost* von Dow Chemicals), die aufgrund ihrer geringeren Toxizität bedenkliche Formulierungen mit Ethylenglykol verdrängt haben.

Außerdem werden in solarthermischen Kraftwerken, wie z.B. im *Power Tower Solar Two* im kalifornischen Barstow, derzeit zur Speicherung der erzeugten Solarwärme flüssige Salzgemische als Wärmeträgermedien verwendet, denen die Wärme bedarfsgerecht entnommen werden kann. Diese Salzgemische („Eutektika“) können während der Nacht unter ihren Schmelzpunkt (z.B. ca. 135°C für Nitrat-Eutektika) abkühlen, was sich für die Konstruktion solcher Anlagen ausgesprochen nachteilig auswirkt.

Andere Kraftwerkstypen verwenden zur Speicherung der Wärme *Santotherm 55* von Mitsubishi-Monsanto (Japan). Eine intensive Literaturrecherche im Internet führte zu keinen näheren Informationen über die stoffliche Zusammensetzung von *Santotherm 55*, sodass hier bislang entsprechend auch keine ökotoxikologische Bewertung oder Risikoanalyse durchgeführt werden konnte. Ein Verbot der Produktion solcher unter physikalisch-technischen Aspekten zwar geeigneter, aus ökologischer Hinsicht jedoch wahrscheinlich bedenklicher Materialien wurde 2001 im Rahmen der sogenannten POP-Konvention von vielen Ländern unterzeichnet.

Der steigende Einsatz von solarthermischen Anlagen führt somit zu einem erhöhten Bedarf von Wärmeträgermedien und erfordert in hohem Maße die Entwicklung neuer, effizienterer und in Bezug auf den gesamten Lebensweg nachhaltiger Wärmeträger.

Des Weiteren gibt die Beobachtung von vereinzelt auftretender Verblockung der Absorberrohre von denjenigen Solaranlagen, die häufig Stillstandssituationen ausgesetzt sind und hocheffiziente Solarkollektoren verwenden, Anlass dazu, die Entwicklungsmöglichkeiten für neue Wärmeträgerfluide ins Auge zu fassen. Dies ist auch unter dem Gesichtspunkt von Interesse, dass in den kommenden Jahren eine Erweiterung der Anwendungsfelder der thermischen Solarenergienutzung angestrebt wird (z. B. solare Kühlung und Klimatisierung, solare Prozesswärme), für die höhere Solarkreistemperaturen und damit Kollektoren mit höheren Stillstandstemperaturen benötigt werden.

1.2 Stand von Forschung und Technik

Solare Kombisysteme zur Brauchwassererwärmung und Heizungsunterstützung gehen während des Sommers wegen der dann im Verhältnis zur Anlagendimensionierung zu geringen Wärmeabnahme z.T. sehr häufig in den Stillstand (Stagnation). D.h. dem Solarstrahlungseintrag in den Kollektor steht eine zu geringe bzw. überhaupt keine Energieabfuhr aus dem Kollektor entgegen. Infolge verbesserter Fertigungs- und Beschichtungstechnologien sind mittlerweile im Falle von Flachkollektoren Stillstandstemperaturen von 220 °C und höher zu verzeichnen, in Vakuumröhrenkollektoren werden bis zu 300 °C erreicht. Hierdurch ergibt sich für die Komponenten der Anlage - und damit auch für die Wärmeträgerflüssigkeit - eine deutlich höhere physikalisch-chemische Belastung als im Normalbetrieb.

Marktübliche Solarfluide basieren auf wässrigen Lösungen des schwerflüchtigen, nicht gesundheitsschädlichen und biologisch abbaubaren Propylenglykols (PG), welches konzentrationsabhängig den Gefrierpunkt des Wassers herabsetzt bzw. den Siedepunkt der Mischung erhöht. Die füllfertig formulierten oder als Konzentrate erhältlichen Produkte beinhalten weiter eine aus Inhibitoren, Stabilisatoren und alkalisierenden Komponenten (Reservealkalität = RA) bestehende Wirkstoff-Kombination. Diese muss sowohl die Werkstoffe der Solaranlage zuverlässig vor Korrosion schützen als auch der unter Betriebsbedingungen unvermeidbaren Degradation des Glykols entgegenwirken. Die „Alterung“ des Solarmediums wird durch hohe Temperaturen, Sauerstoff sowie durch katalytisch wirksame Verunreinigungen wie z.B. Kupfer- oder Eisenzunder stark beschleunigt. Der Abbau des PGs verläuft einerseits über oxidative Prozesse zu organischen Säuren, die den pH-Wert des Mediums schnell in den korrosionstechnisch gefährlichen Bereich < 7 verlagern würden. Die RA neutralisiert die Säuren, wird dabei jedoch mit der Zeit verbraucht. Zum andern kann eine lang anhaltende thermische Belastung bei hohen Temperaturen (wie bei Stagnation schlecht entleerer Kollektoren) zur thermischen Zersetzung des PGs führen. Die Firma Tyforop Chemie GmbH verfügt als Marktführer im

Segment Solarflüssigkeiten über spezielle Kenntnisse und langjährige Erfahrungen im Bereich der Entwicklung und Prüfung von Wärmeträgermedien.

Als Ionische Flüssigkeiten bezeichnet man eine Stoffklasse flüssiger Salze mit vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkten, die in der Regel aus organischen Kationen und anorganischen oder organischen Anionen aufgebaut sind (Abb. 1). Als typische Vertreter können z.B. Schmelzen mit Ammonium-, Phosphonium-, Imidazolium- oder Pyridinium-Kationen kombiniert mit einer Vielzahl unterschiedlicher Anionen, wie z.B. Sulfat-Derivaten, fluorierten Anionen (Tetrafluoroborate, Hexafluoroborate, Triflate usw.), Phosphat-Derivaten oder Sulfonaten genannt werden.

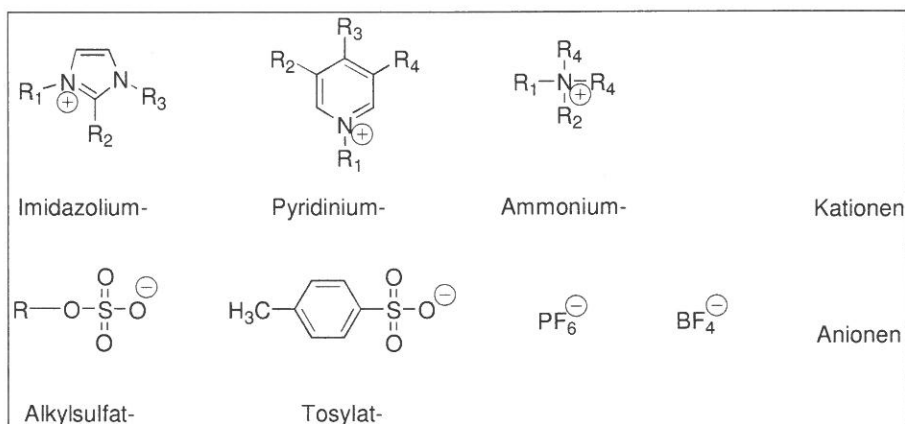


Abb. 1: Auswahl von Kationen und Anionen Ionische Flüssigkeiten

Bereits mit den hier zitierten Kationen- und Anionen ist eine ansehnliche Anzahl von Materialien möglich, insbesondere wenn man noch die Modifizierung der Seitenketten (Reste R) berücksichtigt. Zieht man noch die Möglichkeit von Mischungen und von Formulierungen ionischer Flüssigkeiten (Stoffzusätze zur Beeinflussung der Eigenschaften) hinzu, existiert eine nahezu unendliche Anzahl von Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Materialien. Um aus dieser Vielzahl ionische Flüssigkeiten mit ganz bestimmten, gewünschten Eigenschaften gezielt zu entwickeln („rational design“), ist es folglich notwendig, die Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung im Hinblick auf ein technisches und ökologisches Target aufzuklären.

Viele Vertreter dieser Verbindungsklasse zeichnen sich bereits ohne große strukturelle Optimierung durch vergleichsweise hohe Wärmekapazitäten und wie Tab. 1 zeigt insbesondere Wärmespeicherdichten (Wärmekapazität pro Volumeneinheit) aus /Bla03/Wu01/Val02/Hol02/Hol03/Red03/.

Tab. 1: Vergleich einer Ionischen Flüssigkeit mit herkömmlichen Wärmeträgermedien

Substanz	Viskosität	Wärmespeicherdichte
IOLITHERM P-3	383 cp	2,32 MJ/m ³ K
Hoechst Thermogen 1754 200 °C	497 cp	2,99 MJ/m ³ K
Propylenglykol-Wasser (40/60)	15 cp	3,75 MJ/m ³ K

Obwohl die hier zitierte Verbindung „IOLITHERM P-3“ bereits eine vergleichsweise hohe Wärmespeicherdichte besitzt, ist die gegenwärtige Schwachstelle dieser speziellen Verbindung, ihre hohe Viskosität: Da in einer ganzheitlichen Betrachtung für eine Energie- und Ökobilanz die erhöhte Energiemenge für das Pumpen der Flüssigkeit der Energie-Wärmespeicherdichte sowie der Wärmeleitfähigkeit gegenübergestellt wird, war hier eines der Hauptentwicklungs- und Optimierungsziele erkennbar.

In einem kürzlich erschienenen Artikel wurden von Shreeve et al. /Shr04/ neue Ionische Flüssigkeiten beschrieben, für die Werte für die dynamische Viskosität von unter 5 cP angegeben wurden. Obwohl für die zitierten Substanzen noch keine thermochemischen Daten vorlagen, schien es sehr wahrscheinlich, dass es aufbauend auf diesen Erkenntnissen möglich ist, Wärmeträgermedien zu entwickeln, die den in Tab. 2 (siehe Kapitel 1.4.3) angegebenen Zielvorgaben entsprechen.

Des Weiteren werden bei einigen Ionischen Flüssigkeiten hohe Thermostabilitäten erreicht /And03/Bar04/Kos04/Ngo00/Moe03/ und sie besitzen bei entsprechend hohen Reinheitsgraden keinen messbaren Dampfdruck. Dadurch bietet sich gegenüber herkömmlichen Medien der entscheidende Vorteil, dass von der Seite der Anlagenbauer kostengünstigere und insbesondere konstruktiv einfachere solarthermische Hausanlagen konzipiert werden könnten, da die hohen technischen Anforderungen hinsichtlich der Druckbehälterverordnung entfallen würden. Die Firma IoLiTec, welche eine besondere Expertise auf dem Gebiet der Analytik sowie der Konzeption, Synthese und dem Design maßgeschneiderter Ionischer Flüssigkeiten besitzt, beschäftigt sich schwerpunktmäßig u.a. mit der Entwicklung von Ionischen Flüssigkeiten als Thermofluide für Wärmespeicherung und -transport. Die Kernkompetenz von IoLiTec besteht darin, die Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung dieser Materialklasse zu identifizieren und daraus strukturelle Optimierungsmöglichkeiten in Hinblick auf ein physiko-chemisches Target abzuleiten und synthesechemisch in die entsprechenden Verbindungen umzusetzen.

Solche Targets sind insbesondere die oben zitierte zu hohe Viskosität, die Optimierung der Wärmespeicherdichte und der Wärmeleitfähigkeit. Gelingt es insbesondere, die Ionischen Flüssigkeiten aus nachwachsenden und damit ressourcenschonenden Rohstoffen

herzustellen, besitzt man gegenüber den derzeit eingesetzten Propylenglykol-Wasser-Gemischen den Vorteil, nicht mehr auf Erdölfolgeprodukte angewiesen zu sein (Propylenglykol wird aus Propylenoxid hergestellt). Auch hier existieren in der Literatur erste Ansätze (z.B. /Han03/)

Der nicht messbare Dampfdruck impliziert ebenfalls, dass keine Gefahren sowohl für den Anwender (keine Gesundheitsgefährdung über die Atemwege) als auch für die Umwelt (kein Eintritt in die Umwelt über die Gasphase) in Bezug auf die Freisetzung flüchtiger Bestandteile vorliegen. Aufgrund dieser Eigenschaft werden Ionische Flüssigkeiten vielfach als „green“ bezeichnet, was jedoch in zunehmendem Maße kritisiert wird, da andere Prinzipien der Nachhaltigkeit (siehe /Ana98/) wie z.B. (öko)toxikologische Aspekte bislang nur wenig bis gar nicht berücksichtigt wurden /Käs01/. Dieses Defizit spiegelt sich auch in den Publikationen zum Thema Ionische Flüssigkeiten wider: 91% der Publikationen erschienen bislang innerhalb des Bereiches Chemie, 7% innerhalb der Fachgebiete Physik, Verfahrenstechnik und Materialwissenschaften und lediglich 2% in den Bereichen Biologie, Ökologie, Toxikologie oder Medizin (Field Distribution of Ionic Liquids Papers, webpage of „ISI Essential Science Indicators, may 2004). Auch in einem im Juni 2004 herausgegebenen Beitrag der Chemischen Industrie Vision2020 /Che04/, der die bislang verhaltende Vermarktung von Ionischen Flüssigkeiten untersucht und diesbezüglich Empfehlungen für weiteren spezifischen Forschungsbedarf ableitet, wird darauf hingewiesen, dass bislang zu wenig Informationen zu den Themen „Umwelt, Sicherheit und Gesundheit“ vorliegen.

Der am UFT etablierte „Arbeitskreis Ionische Flüssigkeiten“ hat vor zwei Jahren diese offenen Fragen aufgegriffen und beschäftigt sich seitdem mit den ökotoxikologischen sowie den Struktur-Wirkungs- bzw- Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ausgewählter Ionischer Flüssigkeiten. Die Daten werden in einer entsprechenden Datenbank zusammengefasst und wurden bereits in ersten Risikoanalysen bewertet, sodass sich das UFT auf diesem für die Stoffgruppe der Ionischen Flüssigkeiten neuen Gebiet eine besondere internationale Expertise erwerben konnte /Jas03/Ran04/Sto04/ und sich speziell im Bereich des prospektiven Chemikaliendesigns engagiert.

Insgesamt ergab sich hieraus die interessante Möglichkeit, die Attraktivität solarthermischer Hausanlagen sowohl von der Anlagenseite als auch von der Seite des eingesetzten Wärmeträgers maßgeblich zu erhöhen und zugleich die Chance, umweltverträgliche ressourcenschonende und für lange Zeit einsetzbare Medien zu entwickeln.

1.3 Zielsetzung

Im Rahmen des Projektes wurde in Form einer Studie untersucht, ob und welche Ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer physiko-chemischen sowie technologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften als neue, effiziente und umweltverträgliche Wärmeträger- und Wärmespeichermedien in solarthermischen Hausanlagen eingesetzt werden können, welche Systemmöglichkeiten sich bieten und wie die Anwendungs- und Absatzmöglichkeiten im Vergleich mit herkömmlichen Medien eingeschätzt werden können. Die gewonnenen Erkenntnisse sollten somit die Grundlage für eine spätere Weiterentwicklung zum Einsatz in solarthermischen Anlagen bilden und könnten darüber hinaus auch für andere Einsatzgebiete wie z.B. für solarthermische Kraftwerke oder zur Thermostatisierung von Industrieanlagen verwendet werden.

Im Sinne des Nachhaltigkeitsprinzips sollten prospektiv von vornherein Medien entwickelt werden, die sich durch lange Verwendungszeiten und ein möglichst geringes (öko)-toxikologisches Potential auszeichnen, auf einfache Weise umweltfreundlich entsorgt oder nach Aufbereitung wiederverwendet werden können. Damit sich eine neue Technologie auf dem Markt durchsetzen kann, ist es jedoch auch erforderlich ökonomische Betrachtungen mit einzubeziehen (Abb. 2).

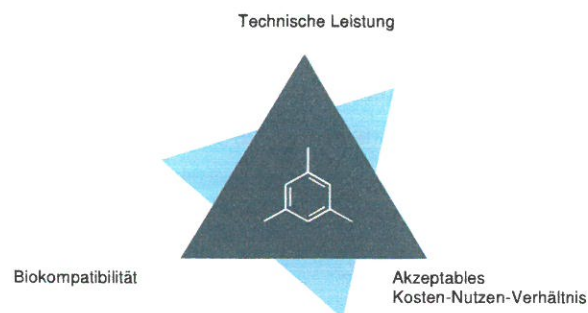


Abb. 2: Technologische, ökologische und ökonomische Ansprüche an ein nachhaltiges Produktdesign

Zur Erreichung dieses Zieles mussten verschiedene Aspekte berücksichtigt und untersucht werden sowie kontinuierlich alle Teilergebnisse zusammengeführt, vernetzt und bewertet werden. Hierfür war ein ständiger und enger Austausch zwischen den Projektpartnern erforderlich.

1.4 Vorgehensweise

Die beschriebenen Ziele sollten in Form einer Studie bearbeitet werden. Dabei war es zuerst erforderlich, durch entsprechende Literatur- und Datenbankrecherchen Informationen zum Anforderungsprofil zu sammeln und Vorschläge für eine Auswahl von Ionischen Flüssigkeiten abzuleiten. Diese Substanzen wurden dann im Hinblick auf die geforderten Eigenschaften wie z.B. Viskosität, Wärmespeicherdichte, Korrosivität aber auch in Bezug auf ihr ökotoxikologisches Potential untersucht. Alle Resultate fließen am Ende in eine zusammenfassende Bewertung ein, welche vergleichend herkömmliche Wärmeträgermedien berücksichtigt.

Die im Zuge des Projektes erworbenen theoretischen und praktischen Kenntnisse werden darüber hinaus das Grundlagenwissen über die neue innovative Substanzklasse der Ionischen Flüssigkeiten in den Bereichen physikalisch-chemische, technologische und (öko)-toxikologische Eigenschaften sowie Struktur-Wirkungs-Beziehungen erweitern.

Im folgenden wird die Vorgehensweise anhand der einzelnen Arbeitsschritte näher erläutert.

1.4.1 Erstellung von Anforderungsprofilen

- Erstellung eines umfassenden Anforderungsprofils, welche technisch relevanten (ISE) sowie chemisch-physikalischen (IOLITEC, TYFO) Kenndaten Ionische Flüssigkeiten im Vergleich zu herkömmlichen Wärmeträgermedien besitzen müssen (ISE, TYFO). Neue Wärmeträgermedien müssen in der Summe ihrer Eigenschaften ähnliche Wärmeübertragungs- und Wärmetransporteigenschaften besitzen wie herkömmliche Medien (z.B. PG-Wasser-Gemische oder Thermoöle) sollten jedoch in Bezug auf Thermostabilität und systemtechnische Aspekte deutliche Vorteile bieten, wodurch sich weiterführend ökonomische Vorteile in Bezug auf den Anlagenbau ergeben und die Attraktivität der Anlagen erhöht werden kann.
- Erstellung eines Anforderungsprofils aus Sicht der Ökotoxikologie und der ökologischen Risikobewertung (UFT), um im Sinne des nachhaltigen Chemikaliendesigns von vornherein bedenkliche Substanzen auszuschließen.

1.4.2 Auswahl Ionischer Flüssigkeiten

- Auswahl und Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten durch IoLiTec gemäß dem erstellten Anforderungsprofil.
- Bei den Ionischen Flüssigkeiten sollten Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung erkennbar werden. Dies gilt hinsichtlich technischer, ökologischer und ökonomischer Rahmenparameter.
- IoLiTec stellt die stoffliche Reinheit, die Spezifikation und die Reproduzierbarkeit der Substanzen sicher.

1.4.3 Screening physiko-chemischer und technologischer Eigenschaften

- Mehrere physiko-chemische bzw. technologischen Eigenschaften wurden gemäß der entsprechenden Firmenmethodiken ermittelt: Viskosität (IOLITEC, TYFO), Schmelzpunkt (IOLITEC, TYFO), Dichte (IOLITEC), Wasserlöslichkeit (IOLITEC), Wärmeleitfähigkeit (ISE), spezifische Wärmekapazität (ISE) und Thermostabilität (UFT). Es musste berücksichtigt werden, dass die thermodynamischen Eigenschaften generell von mehreren Parametern bestimmt werden. Als Zielvorgaben für einzelne Parameter wurden die in Tab. 2 zusammengefassten Größen betrachtet. Alle ausgewählten Substanzen wurden in Screening-Verfahren hierauf überprüft, wobei zunächst Viskosität und Schmelzpunkt untersucht wurden, da sie wesentliche Faktoren für Eignung eines Fluids als Wärmeträgermedium darstellen. Substanzen, die dabei die aufgestellten Anforderungen nicht erfüllten, wurden von den weiteren aufwendigeren Untersuchungen ausgeschlossen.

Tab. 2: Zielvorgaben für Viskosität, Wärmespeicherdichte und Wärmeleitfähigkeit (Quelle: IOLITEC)

Parameter	20 °C	80 °C
Viskosität [cp] ¹	5	1,2
Wärmespeicherdichte [MJ/m ³ K]	3,72	3,82
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	0,414	0,455

¹ Hier angegeben ist die dynamische Viskosität mit der Einheit cP (centi-Poise). Die kinematische Viskosität (Einheit centi-Stoke) erhält man, indem man die dynamische Viskosität durch die Dichte der jeweiligen Substanz teilt, so dass sich die Werte folglich durch den Faktor der Dichte der Substanz unterscheiden.

- Bei den Korrosionstests wurde beschlossen, zunächst eine elektrochemische Messung als Screeningmethode einzusetzen, um den Zeitaufwand und die benötigte Substanzmenge möglichst gering zu halten. Zuerst erfolgte ein Screening der nicht korrosionsinhibierten ionischen Flüssigkeiten. Nach Ermittlung der Korrosivität der Fluide wurde dann in einem nächsten Schritt das korrosionstechnische Verhalten ausgewählter ionischer Flüssigkeiten in orientierenden Untersuchungen mit einem Korrosionsschutz überprüft, wie er derzeit für Propylenglykol/Wasser-Mischungen verwendet wird. Von ausgewählten Substanzen sollten Korrosionsuntersuchungen modifiziert nach ASTM-D 1384 durchgeführt werden (TYFO), die auch die Langzeitstabilität der neuen Wärmeträgermedien berücksichtigen. Dabei werden gewogene Prüfkörper verschiedener Metalle und Legierungen bei +88 °C 14 Tage lang unter Belüftung dem Medium ausgesetzt.

1.4.4 Ökotoxikologie

- T-SAR geleitete Auswahl (Testkit) von Substanzen für die ökotoxikologischen Untersuchungen, iterative Fortführung dieses Ansatzes
- Ökotoxikologische Screening-Methoden mit Kurzzeittests: Zellvitalitätstest (WST-Assay), Leuchtbakterienhemmtest (nach DIN ISO 11348-2) und enzymatische Inhibitionstests
- Für geeignete ionische Flüssigkeiten erweiterte ökotoxikologische Untersuchungen mit Reproduktions- und Wachstumshemmtests aus dem aquatischen (Lemna-Wachstumshemmtest nach ISO TC 147/SC 5 N draft) und terrestrischen (Pflanzenwachstumshemmtest nach ISO 11269-2, Collembolen-Reproduktionstest nach ISO 11267) Bereich

1.4.5 Technologische und ökonomische Bewertung

- technologische/ökonomische Bewertung im Vergleich zu herkömmlichen Wärmeträgermedien (IOLITEC mit ISE; TYFO)
- Markt- und Akzeptanzbetrachtungen

1.4.6 Gesamtbewertung

- Zusammenführung, Vernetzung und gemeinsame Bewertung aller Daten und Recherchen
- Nachhaltigkeitsbewertung nach den Kriterien der Green Chemistry und der Agenda 21
- Ableitung von Empfehlungen und ggf. weiterem Forschungsbedarf

- /Ana98/ Anastas, P.T.; Warner, J.C. (1998): Green Chemistry Theory and Practice. Oxford University Press, New York.
- /Shr04/ O.D. Gupta, B. Twamley, J.M. Shreeve; *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 1733-1736.
"Low melting and slightly viscous ionic liquids via protonation of trialkylamines by perfluoroalkyl β -diketones"
- /Han03/ S.T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, *Organic Letters* **2003**, *4*, 2513-2515.
"Solvents from Biorenewable Sources: Ionic Liquids Based on Fructose"
- /And03/ Anderson, J.L., Armstrong, D.W. (2003): High-Stability Ionic Liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography. *Analy. Chem.* **75**, 4851 – 4858.
- /Bla03/ Blake, D.M., Moens, L., Hale, M.J., Price, H., Kearney, D., Hermann, U. (2003): Ionic liquid heat transfer fluids. 15th Symposium on Thermophysical Properties, 22.-27 June 2003, Colorado (USA).

- /Bar04/ Baranyai, K.J., Deacon, G.B., MacFarlane, D.R., Pringle, J.M., Scott, J.L. (2004): Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures. *Australian Journal of Chemistry* 57, 145-147.
- /Che04/ Chemical Industry Vision2020 Technology Partnership (2004): Accelerating Ionic Liquid Commercialisation.
http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/ionicliquid_commercialization.pdf.
- /Hol02/ Holbrey, J.D., Reichert, W.M., Reddy, R.G., Rogers, R.D. (2002): Specific heat capacities of common ionic liquids: An examination of the potential for using ionic liquids as thermal fluids. *Abstracts of Papers, ACS National Meeting, 18-22 August 2002, Boston (USA)*:
- /Hol03/ Holbrey, J.D., Reichert, W.M., Reddy, R.G., Rogers, R.D. (2003): Heat capacities of ionic liquids and their applications as thermal fluids. *ACS Symposium Series 2003, 856 (Ionic Liquids as Green Solvents)*, 121 – 133.
- /Jas03a/ Jastorff, B., Störmann, R., Wölcke, U. (2003a): *Struktur-Wirkungsdenken in der Chemie – eine Chance für mehr Nachhaltigkeit*. Universitätsverlag Aschenbeck & Isensee, Bremen, Oldenburg, 297pp.
- /Jas03b/ Jastorff, B.; Störmann, R.; Ranke, J.; Mölter, K.; Stock, F.; Oberheitmann, B.; Hoffmann, W.; Hoffmann, J.; Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Filser, J. (2003b): How hazardous are ionic liquids? Structure activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry* 5, 136-142.
- /Käs01/ Kässer, M. (2001): Ionische Flüssigkeiten – Effektivere Synthese. *CLB Chemie in Labor und Biotechnik* 52 (12): 457 – 460.
- /Kos04/ Kosmulski, M., Gustafsson, J., Rosenholm, J.B. (2004): Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta* 412 (1-2), 47-53.
- /Moe03/ Moens, L., Blake, D.M., Rudnicki, D.L., Hale, M.J. (2003): Advanced thermal storage fluids for solar parabolic trough systems. *Journal of Solar Energy Engineering* 125/1, 112-116.
- /Ngo00/ Ngo, H.L., LeCompte, K., Hargens, L., McEwen, A.B. (2000): Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* 357-358, 97-102.
- /Ran00/ Ranke, J., Jastorff, B. (2000): Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. *Environ Sci Pollut Res* 7(2) 105-114.
- /Ran04/ Ranke, J.; Mölter, K.; Stock, F.; Bottin-Weber, U.; Poczobutt, J.; Hoffmann, J.; Ondruschka, B.; Filser, J.; Jastorff, B. (2004): Biological effects of imidazolium ionic

- liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58, 396-404.
- /Red03/ Reddy, R.G., Zhang, Z., Arenas, M.F., Blake, D.M. (2003): Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media. *High Temperature Materials and Processes* 22/2, 87-94.
- /Sto04/ Stock, F.; Hoffmann, J.; Ranke, J.; Störmann, R.; Ondruschka, B.; Jastorff, B. (2004): Effects of ionic liquids on the acetylcholinesterase – a structure-activity relationship consideration. *Green Chemistry* 6, 286-290.
- /Val02/ Van Valkenburg, M.E., Vaughn, R.I., Williams, M., Wilkes, J.S. (2002): Ionic liquids as thermal fluids. *Proceedings – Electrochemical Society 2002, 2002-19 (Molten Salts XIII)*, 112-123.
- /Wu01/ Wu, B., Reddy, R.G., Rogers, R.D. (2001): Novel ionic liquid thermal storage for thermal electric power systems. *Proceedings of the solar forum 2001, Washington*.

2 Abschlussbericht Fraunhofer-Institut für solare Energiesysteme

2.1 Technische Anforderungen an Wärmeträgerfluide

In thermischen Solaranlagen (Abb. 3) wird die Solarstrahlung zunächst im Absorber des *Kollektors* absorbiert und das Wärmeträgermedium übertragen. Die so erwärmte Flüssigkeit wird in einem geschlossenen Kollektorkreis über einen Wärmetauscher an das Speicherwasser im *Solarspeicher* übertragen, wo die Wärme nach Bedarf entnommen werden kann. Zusätzlich wird in der Regel ein *Heizkessel* benötigt, der die Nachheizung des Speicherwassers übernimmt, falls die Solarenergie nicht zur Bedarfsdeckung ausreicht. Die *Solarstation* besteht aus mehreren Komponenten; die *Pumpe* hat die Aufgabe, das Wärmeträgerfluid durch den Kollektorkreis zu befördern, die *Regelung* steuert die Pumpe temperaturabhängig und regelt so die Speicherbeladung, das *Membranausdehnungsgefäß (MAG)* gleicht die temperaturabhängige Expansion des Fluids aus und kann im Stillstandsfall (Stagnation), d. h. bei Verdampfen des Fluids im Kollektor bei ausgeschalteter Pumpe, den gesamten Fluidinhalt des Kollektorkreises aufnehmen. Ein *Sicherheitsventil* bewirkt die automatische Entleerung des Kollektorkreises bei Überschreiten eines bestimmten Maximaldrucks.

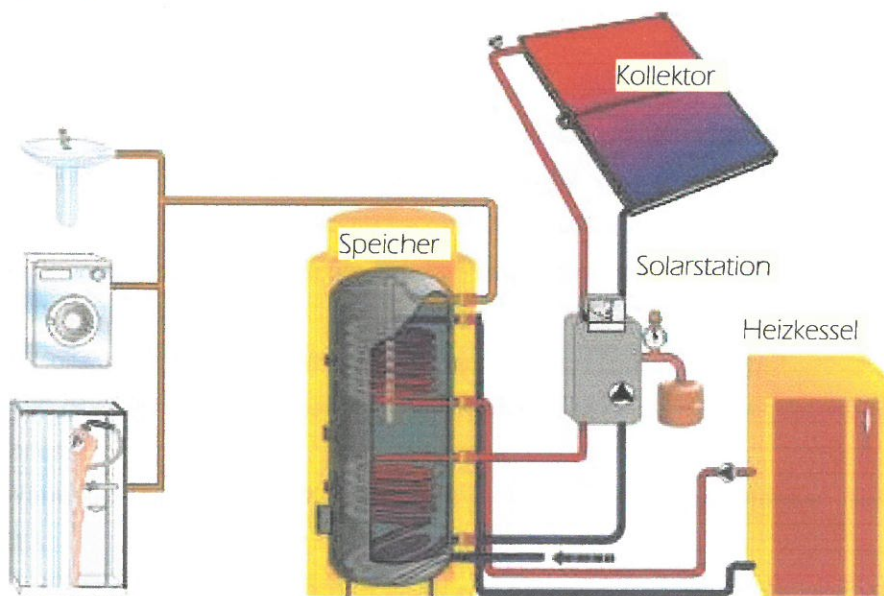


Abb. 3: Thermische Solaranlage

Die *Fluidparameter* haben einen wesentlichen Einfluss auf

- den *Druckverlust* im geschlossenen Kollektorkreis und damit den Energieverbrauch der Pumpe
- die *Wärmeübertragung* im Kollektor (Absorber \Rightarrow Fluid) und im Speicher (Fluid \Rightarrow Speicherwasser)
- die *Verdampfung* im Stagnationsfall

Konkret sind die folgenden Fluidparameter relevant:

	Dichte ρ	[kg/m ³]	
	Kinematische Viskosität ν	[m ² /s]	
bzw:	Dynamische Viskosität η	[Pa·s]	($\nu = \eta/\rho$)
	Spez. Wärmekapazität c_p	[J/(kg·K)]	
	Wärmeleitfähigkeit λ	[W/(m·K)]	
	Dampfdruck p	[mbar]	

Folgende qualitativen Erkenntnisse können festgestellt werden:

- Die REYNOLDSZahl Re ist aufgrund der höheren Viskosität für ionische Flüssigkeiten bei üblichen Strömungsgeschwindigkeiten deutlich kleiner als 2320; außerdem haben ionische Flüssigkeiten nach Aussage von *IoLiTec* das "Bestreben, laminar zu bleiben" (d. h. der Umschlag zu laminarer Strömung findet noch nicht bei $Re=2320$ statt), so dass *in der Praxis beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten nur laminare Strömung auftritt*

- Für den Druckverlust gilt bei laminarer Strömung

$$\Delta p \sim \nu \rho V' = \eta V' \quad \text{bzw.} \quad \Delta p \sim \nu m' \quad V': \text{Volumenstrom} \quad m': \text{Massenstrom}$$

Die hydraulische Leistung, die von der Pumpe erbracht werden muss, ist

$$P = \Delta p V' \sim \nu \rho V'^2 = \eta V'^2 = \eta (m'/\rho)^2 = \nu m'^2/\rho$$

D. h. mit höherer Viskosität steigen der Druckverlust und die benötigte hydraulische Leistung

- Der im Kollektor übertragene Wärmestrom ist $Q' = m' \cdot c_p \cdot (T_e - T_{in})$

D. h. mit niedrigerer spezifischer Wärmekapazität steigen der Temperaturhub und damit die Verluste

- Der Wärmeübergangskoeffizient (Rohrwand-Fluid) steigt mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit λ

D. h. mit höherer Wärmeleitfähigkeit steigt der Kollektorwirkungsgradfaktor F' und damit der Ertrag

- Bei niedrigem oder "nicht vorhandenem" Dampfdruck p ist nur ein geringer oder kein Überdruck erforderlich

D. h. das Membranausdehnungsgefäß (MAG) kann kleiner dimensioniert werden oder ganz entfallen; die Stabilität der Bauteile (z. B. des Absorbers) kann geringer ausfallen

Bezüglich der Temperaturstabilität und der Korrosion können folgende Aussagen getroffen werden:

- Für den Stillstandsfall (Stagnation) ergeben sich folgende Maximaltemperaturen:

Flachkollektoren : 180-250 °C

Vakuurröhrenkollektoren : 250-300 °C

- Ein ausreichender Frostschutz bis ca. -20 °C muss gewährleistet sein
- Mit den üblicherweise verwendeten Materialien wie Stahl, Kupfer, Messing, Aluminium, Edelstahl und bestimmte Polymere (Dichtungsmaterialien) dürfen auch bei erhöhten Temperaturen keine Korrosionsprobleme auftreten

Fazit:

Um eine hohe thermische Effizienz bei geringem Druckverlust und geringen Stabilitätsanforderungen zu erreichen, sollten die Fluidparameter folgende Eigenschaften aufweisen:

	Dichte ρ	möglichst hoch	
	Kinematische Viskosität ν	möglichst niedrig	
bzw.	Dynamische Viskosität η	möglichst niedrig	($\nu = \eta / \rho$)
	Spez. Wärmekapazität c_p	möglichst hoch	
	Wärmeleitfähigkeit λ	möglichst hoch	
	Dampfdruck p	möglichst gering	

2.2 Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen Wärmeträgerfluiden

Simulationsmodell und Fluiddaten

Um den Einfluss der Fluidparameter auf den Druckverlust, die Hydraulikleistung, den Kollektorwirkungsgradfaktor F' (Maß für die thermische Effizienz) und die Austritts- bzw. Mitteltemperatur eines Solarkollektors quantitativ bestimmen zu können, wurden Simulationen für die Daten von reinem Wasser, einem Propylenglykol-Wasser-Gemisch (40 %/60 %), zwei auf Silikon basierenden Thermoölen, einem Wärmeträgermedium auf Basis von Polyglykolen und mehreren Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Als Simulationsmodell wurde ein einfacher Absorberstreifen aus Kupfer mit folgenden Annahmen verwendet (Abb. 2):

Rohrinnendurchmesser	: 8 mm
Rohrwand	: 0,5 mm
Blechdicke	: 0,2 mm
Wärmeleitfähigkeit λ	: 385 W/(mK)
Volumenstrom	: 50 l/(m ² h), d. h. 5 l/h für das Simulationsmodell

Gesamt-Wärmeverlustkoeffizient U_L des Kollektors: 4,0 W/(m²K)

Effektives Transmissions-Absorptionsprodukt $(\tau\alpha)_e$: 0,871

Globalstrahlung G : 1000 W/m²

Eintrittstemperatur T_{in} : 50 °C

Umgebungstemperatur T_a : 20 °C

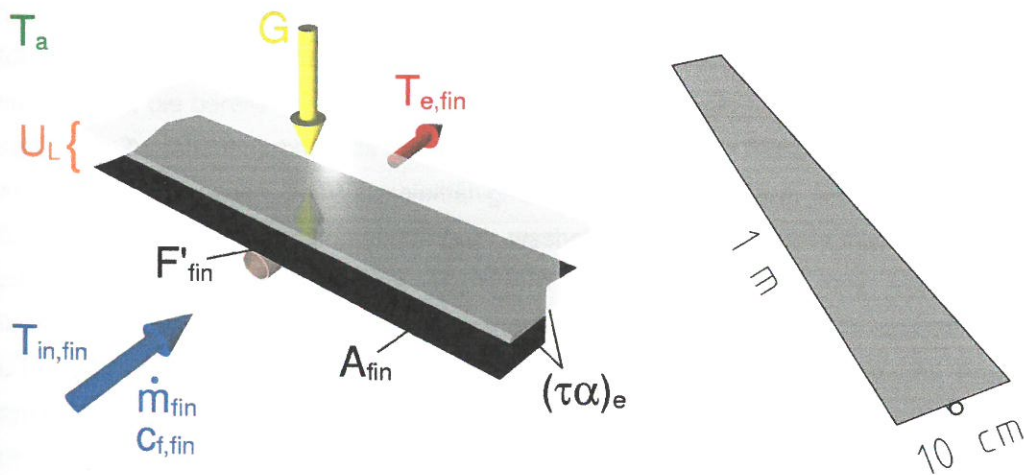


Abb. 4: Absorberstreifen mit Einflussgrößen und Austrittstemperatur T_e (links); Simulationsmodell (rechts)

Tab. 3: In den Simulationen verwendete Fluiddaten

Fluid	Dichte ρ [kg/m ³]	Dynamische Viskosität η [mPa·s]	Kinematische Viskosität ν [m ² /s]	Spezifische Wärmekapazität c_p [J/(kg·K)]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/(m·K)]
Wasser	temperaturabhängige Daten				
Propylenglykol/Wasser 40/60	temperaturabhängige Daten				
SYLTHERM 800	temperaturabhängige Daten				
SYLTHERM XLT	temperaturabhängige Daten				
Thermogen 1757	temperaturabhängige Daten				
IoLiTherm P1	1136,0	480,0	4,23E-004	1620,0	0,20
IoLiTherm P3	temperaturabhängige Daten				0,20
Ionic Liquid 1	1100,0	40,0	3,64E-005	3000,0	0,20
Ionic Liquid 2	1100,0	80,0	7,27E-005	2000,0	0,20
Ionic Liquid 3	1400,0	80,0	5,71E-005	1500,0	0,20
Ionic Liquid 4	1100,0	40,0	3,64E-005	3000,0	0,40
Ionic Liquid 5	1100,0	80,0	7,27E-005	2000,0	0,40
Ionic Liquid 6	1400,0	80,0	5,71E-005	1500,0	0,40
EMIM-OTos	1107,0	4,4	3,97E-006	temperaturabh. Daten	0,35 ¹⁾
EMIM-OTf	1388,0	46,0	3,31E-005	temperaturabhängige Daten	
EMIM-SCN	1116,0	25,0	2,24E-005	temperaturabhängige Daten ²⁾	
N1114-BTA	1398,0	106,0	7,58E-005	temperaturabhängige Daten ²⁾	

¹⁾ ISE-Einzelmesswert
²⁾ ISE-Messdaten von EMIM-OTf übernommen

Die in den Simulationen verwendeten Fluiddaten sind in Tab. 3 aufgeführt. Die kinematischen Viskositäten wurden aus der jeweiligen Dichte und dynamischen Viskosität berechnet. Für **Wasser**, das **Propylenglykol-Wasser-Gemisch 40/60**, die beiden **Thermoöle SYLTHERM 800** und **SYLTHERM XLT** sowie das Wärmeträgermedium **Thermogen 1757** auf Basis von Polyglykolen wurden temperaturabhängige Literaturwerte bzw. Daten aus Produktinformationen verwendet. Die Werte für **IoLiTherm P1** und **IoLiTherm P3**, die teilweise temperaturabhängig vorliegen, stammen aus einer Publikation von *IoLiTec*, die bereits vor Projektbeginn verfasst wurde. **Ionic Liquid 1** bis **Ionic Liquid 6** stellen als Zwischenergebnis des Projekts beispielhafte ionische Flüssigkeiten mit Daten von *IoLiTec* dar, bei denen die Wärmeleitfähigkeiten geschätzt wurden. Sie wurden zwischen 0,2 W/(mK) und 0,4 W/(mK) angenommen, weshalb beide Extremwerte in die Simulationen aufgenommen wurden; d. h. Ionic Liquid 4-6 entsprechen jeweils Ionic Liquid 1-3 mit 0,4 W/(mK) statt 0,2 W/(mK). Die als letzte aufgeführten ionischen Flüssigkeiten **EMIM-OTos**, **EMIM-OTf**, **EMIM-SCN** und **N1114-BTA** wurden in der Endphase des Projektes synthetisiert. Bei EMIM-OTos handelt es sich um eine wässrige Lösung (50 %), wodurch sich eine höhere spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit sowie eine niedrigere Viskosität ergeben als bei den übrigen ionischen Flüssigkeiten. Am Fraunhofer ISE wurden die spezifischen Wärmekapazitäten temperaturabhängig ermittelt (Abb. 5 bis Abb. 8), für EMIM-OTf außerdem die Wärmeleitfähigkeit (Abb. 9). Unter der Annahme, dass sich die

Wärmeleitfähigkeiten Ionischer Flüssigkeiten nur gering voneinander unterscheiden, und wegen messtechnischer Schwierigkeiten wurden die für EMIM-OTf gemessenen Werte in den Simulationen auch für EMIM-SCN und N1114-BTA verwendet. Lediglich für EMIM-OTos wurde wegen des Wasseranteils ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit gemessen, allerdings nur bei einer Temperatur. Die übrigen als konstant angenommenen Daten stammen von *IoLiTec*.

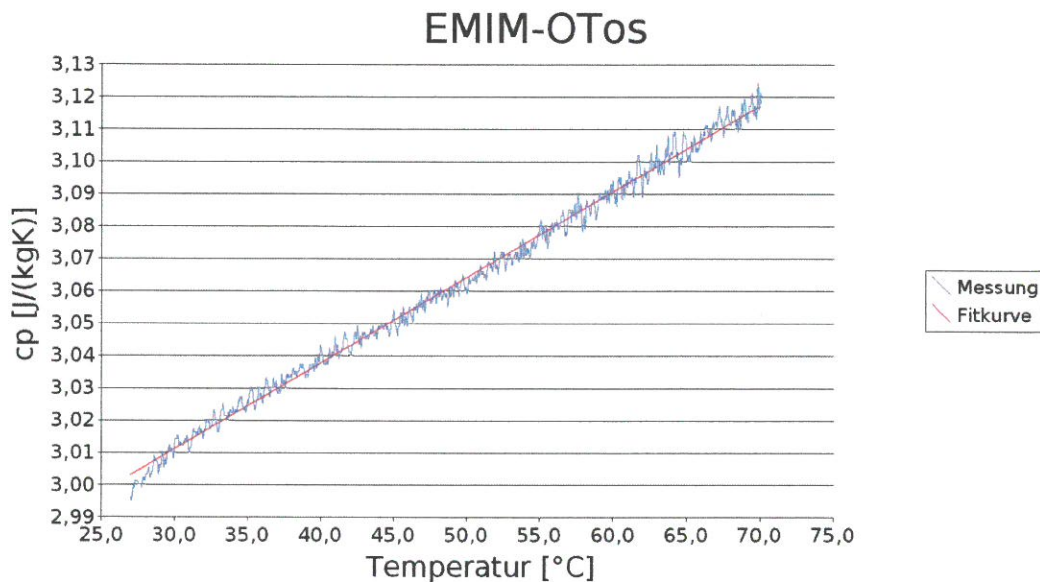


Abb. 5: Spezifische Wärmekapazität von EMIM-OTos (Messwerte und Fitkurve)

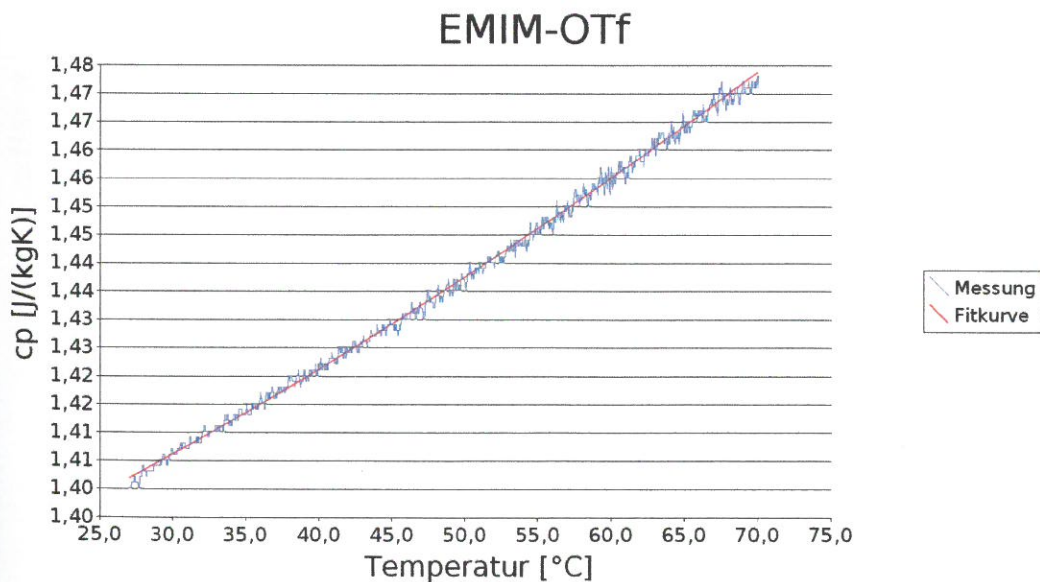


Abb. 6: Spezifische Wärmekapazität von EMIM-OTf (Messwerte und Fitkurve)

EMIM-OTf

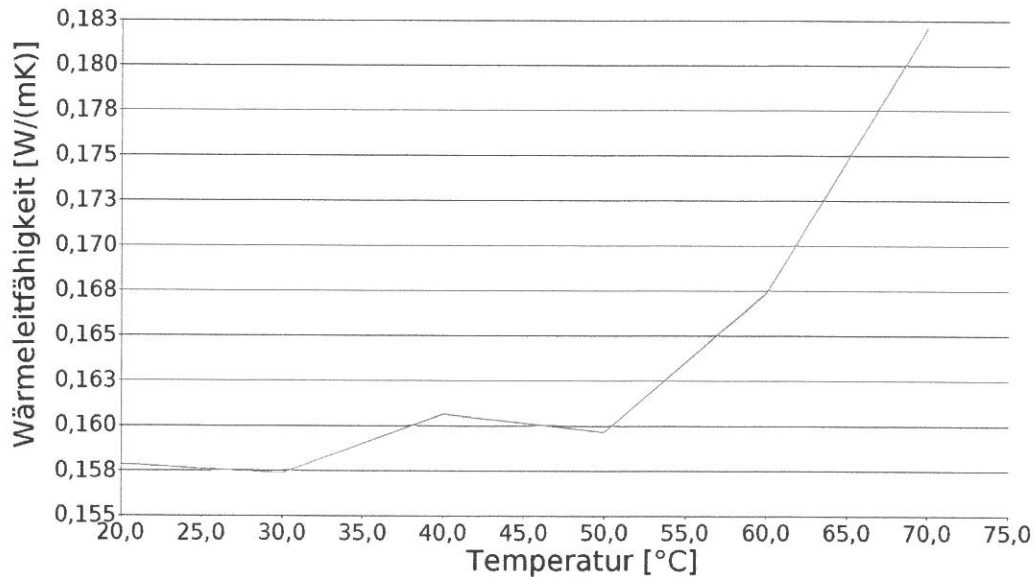


Abb. 9: Wärmeleitfähigkeit von EMIM-OTf (Messwerte)

Simulationsergebnisse

Abb. 10 bis Abb. 13 und Tab. 4 zeigen die Simulationsergebnisse für die oben genannten Fluide. Dabei weisen die hell dargestellten Balken auf die Verwendung temperaturabhängiger Daten hin, während bei den dunklen Balken konstante Werte angenommen wurden (in der Regel für 20 °C). Bei den hellen, schraffierten Balken lagen die Daten nur teilweise temperaturabhängig vor. Dies ist insofern wichtig, als sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit einzelner Fluiddaten auch entsprechend stark auf die Ergebnisse auswirken kann.

Der Druckverlust bzw. die benötigte hydraulische Leistung ist bei den meisten der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten um Größenordnungen höher als bei Propylenglykol/Wasser 40/60. Hier wird der Nachteil der hohen Viskosität deutlich. EMIM-OTos weist ähnliche Werte wie SYLTHERM 800 auf, wobei zu berücksichtigen ist, dass dies vor allem auf den hohen Wasseranteil zurückzuführen ist. Die Werte von EMIM-OTf bzw. EMIM-SCN sind ähnlich wie jene von Thermogen 1757.

Beim Vergleich der Kollektorwirkungsgradfaktoren F' wird der starke Einfluss der Wärmeleitfähigkeit offenbar: Ionic Liquid 4-6, bei denen eine Wärmeleitfähigkeit von 0,4 W/(mK) angenommen wurde, sowie EMIM-OTos mit 0,35 W/(mK), das 50 % Wasser enthält, liegen wie Propylenglykol/Wasser 40/60 im Bereich um 91 %, während die übrigen

Ionischen Flüssigkeiten F'-Werte von ca. 86-87 % aufweisen. Sie sind damit etwa 1-2 % niedriger als Thermogen 1757 und lediglich noch höher als SYLTHERM 800 (83 %) und SYLTHERM XLT (80 %).

Die Austrittstemperaturen werden durch die jeweilige spezifische Wärmekapazität beeinflusst; so liegen sie bei EMIM-OTf, EMIM-SCN und N1114-BTA um ca. 8-9 K über jenen von Propylenglykol/Wasser 40/60, was zu höheren thermischen Verlusten und damit zu geringeren Erträgen führt. Die Austrittstemperaturen liegen nur ca. 1-3 K höher als Thermogen 1757, aber ca. 8 K unter SYLTHERM 800 und SYLTHERM XLT. Bei EMIM-OTos zeigt sich erneut der Einfluss der Wasseranteils (mit hoher spezifischer Wärmekapazität).

2.3 Schlussfolgerungen

Die Simulationen verdeutlichen, dass die hohen Viskositäten der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten gegenüber den meisten üblichen Wärmeträgermedien zu einem deutlichen höheren Energiebedarf für die Pumpe führen. Es zeigt sich aber auch ein deutlicher Fortschritt innerhalb der Projektlaufzeit; so weisen die zuletzt synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten wesentlich geringere Druckverluste auf als die vor Projektbeginn vorhandenen IoLiTherm P1 und IoLiTherm P3. Aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten sind die Kollektorstufenwirkungsgradfaktoren F' vergleichsweise niedrig, allerdings immer noch höher als die der Thermoöle. Die Austrittstemperaturen und damit die thermischen Verluste sind höher als bei Propylenglykol/Wasser 40/60, kaum höher als bei Thermogen 1757 und niedriger als jene der Thermoöle.

Insgesamt waren alle untersuchten Ionischen Flüssigkeiten im Hinblick auf die relevanten technischen Größen schlechter als Propylenglykol/Wasser 40/60; lediglich bei Annahme einer relativ hohen Wärmeleitfähigkeit bzw. bei 50 % Wasseranteil konnte eine ähnliche thermische Effizienz erreicht werden. Gegenüber den Thermoölen zeigten sich einzelne ionische Flüssigkeiten durchaus konkurrenzfähig bzw. besser, hinsichtlich des Druckverlusts allerdings wiederum nur bei der wässrigen Lösung. Sie erwiesen sich insgesamt als kaum schlechter als Thermogen 1575. Grundsätzlich wurde bei der wässrigen Lösung EMIM-OTos der starke Einfluss der günstigen Fluidparameter von Wasser sehr deutlich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein Vorteil der im Rahmen des Projekts untersuchten Ionischen Flüssigkeiten als Wärmeträgermedien nur dann gesehen wird, wenn weitere, hier nicht betrachtete Fluideigenschaften zu einer Verbesserung bzw. Kostenreduktion des Systems führen. Dies betrifft den möglicherweise geringen Dampfdruck, die Thermostabilität, die Korrosivität, die Toxizität und den Preis. Diese Parameter werden

über Erfolg oder Misserfolg am Markt entscheiden; die hier betrachteten Ergebnisse werden dies aus Sicht der Autoren nicht vermögen. Wichtig wird auch die Frage sein, ob Ionische Flüssigkeiten als Reinstoff oder als wässrige Lösung zum Einsatz kommen können und ob im letzteren Fall potenzielle Vorteile wie beispielsweise ein niedriger Dampfdruck noch gegeben sind.

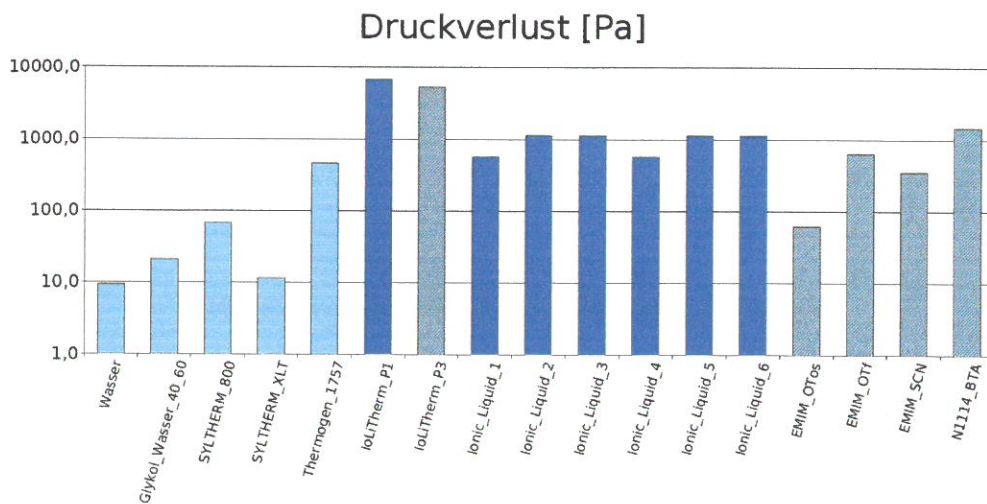


Abb. 10: Simulationsergebnisse: Druckverlust

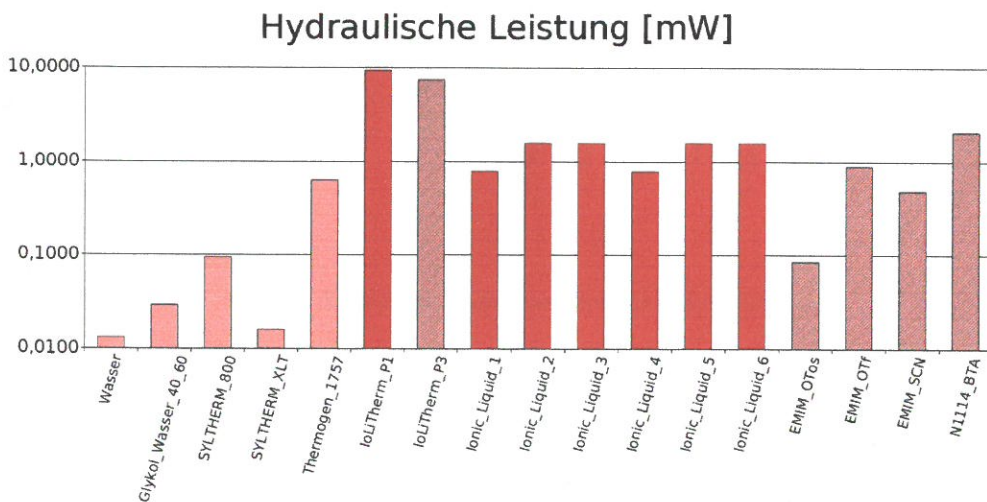


Abb. 11: Simulationsergebnisse: Hydraulische Leistung

Kollektorwirkungsgradfaktor F' [-]

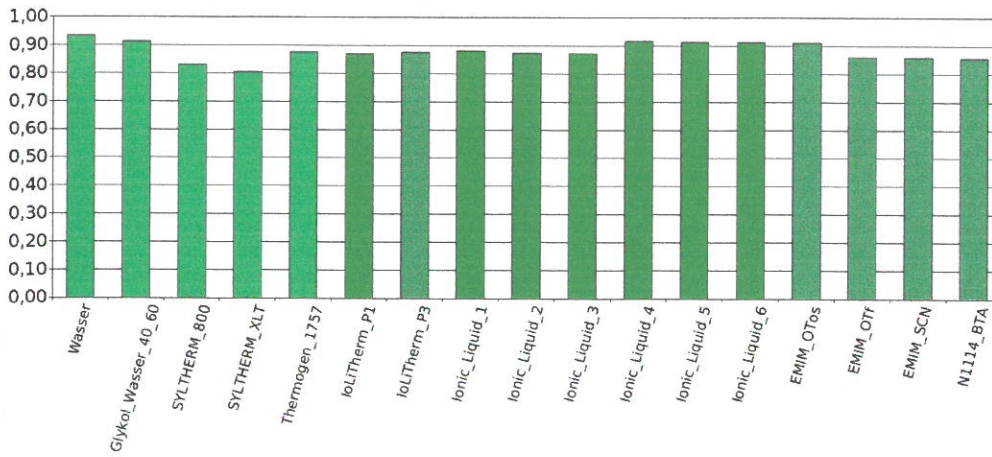


Abb. 12: Simulationsergebnisse: Kollektorwirkungsgradfaktor

Austrittstemperatur [°C]

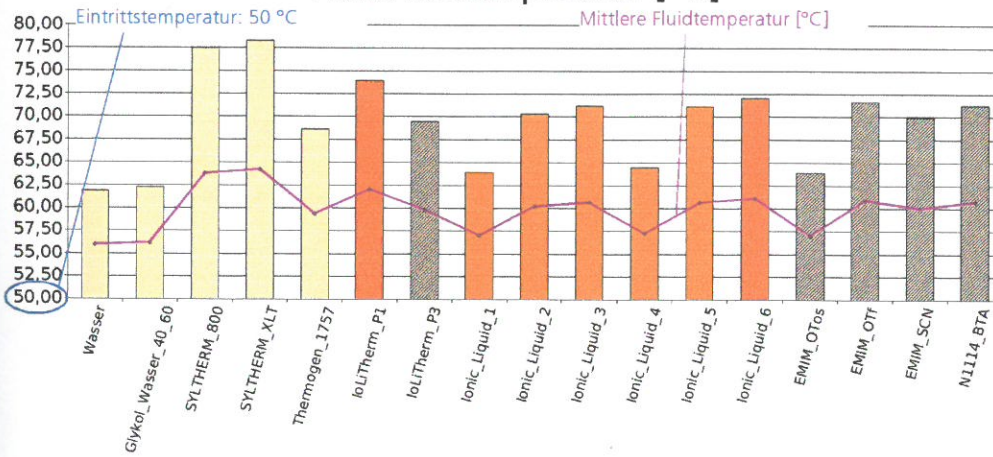


Abb. 13: Simulationsergebnisse: Austrittstemperaturen

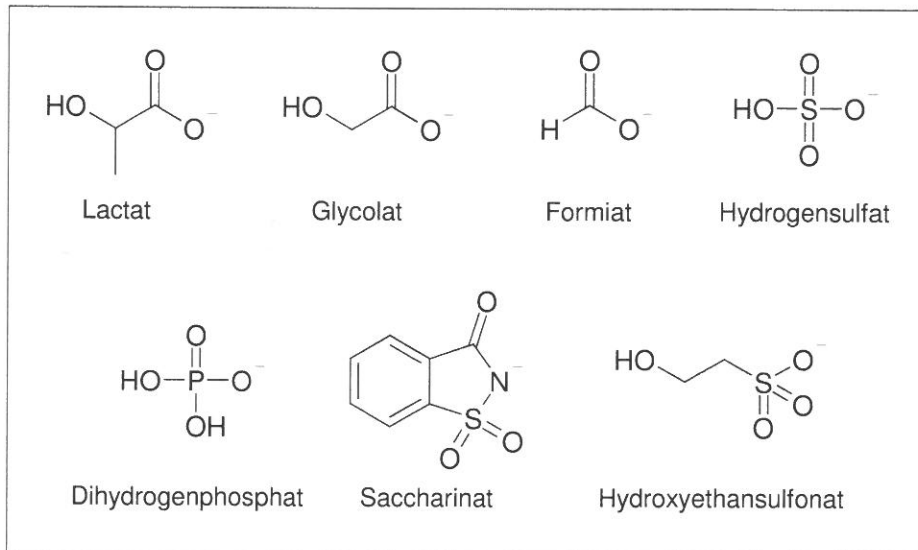


Abb. 15: Strukturen der ausgewählten Anionen

Ein weiteres Kriterium zur Auswahl dieser Anionen- und Kationenstrukturen war die Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Prinzipien. So sollte z.B. überprüft werden, ob der Einbau von mehr Funktionalitäten, die zur Wasserstoffbrückenbildung befähigt sind, einen Einfluss auf die Viskosität oder den Schmelzpunkt hat bzw. eine höhere Wärmekapazität bewirkt.

3.2 Synthesen (iolitec)

3.2.1 Syntheseübersicht

Tab. 5: Syntheseübersicht der hergestellten Ionischen Flüssigkeiten

Anion \ Kation	HOEtMe ₃ N (Cholin)	HOEtMe ₂ NH	(HOEt) ₂ MeNH	HOEtH ₂ NH	EMIM
Lactat	N OH	N	N	N	N OH
Glycolat	N OH	N	N	N	N OH
Formiat	N OH	N	N	N	N OH
Hydrosulfat	N OH	N	N	N	N OH
Dihydrogenphosphat	N OH	N	N	N	N OH
Saccharinat	N OH	N	N	N	N OH
Hydroxyethansulfonat	M Cl				M Br

N: Neutralisation Amin N OH: Neutralisation Ammoniumhydroxid M: Metathese Anion Nicht erfolgreich

3.2.2 Allgemeine Synthesevorschriften

Neutralisation von Aminen mit Säuren (Kürzel in Tabelle: N):

Die Säure wird vorgelegt und unter Kühlung und Rühren langsam mit der äquimolaren Menge an Amin versetzt. Anschließend werden die Produkte zunächst am Rotationsverdampfer und dann am Hochvakuum getrocknet.

Neutralisation von Ammoniumhydroxid mit Säuren (Kürzel in Tabelle: N OH):

Die Säure wird vorgelegt und unter Kühlung und Rühren langsam mit der äquimolaren Menge an Ammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Anschließend werden die Produkte zunächst am Rotationsverdampfer und dann am Hochvakuum getrocknet.

Der Versuch der Synthese vom EMIM-OH war nicht erfolgreich.

Metathese (Kürzel in Tabelle: M Cl/Br):

Das Na-Hydroxyethansulfonat wird mit der äquimolaren Menge Cholin-chlorid bzw. EMIM-Br versetzt und anschließend in Aceton suspendiert und mehrere Tage gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt.

In beiden Fällen konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden. Auch mit Methylenchlorid als Lösungsmittel waren die Metathesen nicht erfolgreich.

3.3 Physikalisch-chemische und technologische Eigenschaften

Technisches Anforderungsprofil siehe Abschlussbericht vom FHG ISE.

3.3.1 Screening von Viskosität, Stockpunkt und Dichte (iolitec)

Die wichtigsten Kriterien eines Thermofluides für den Einsatz in solarthermischen Anlagen sind die Viskosität und der Stockpunkt. Die Viskosität sollte möglichst gering sein, um einen zu hohen Druckverlust zu vermeiden und somit die Pumpbarkeit zu gewährleisten.

Auch bei Temperaturen bis -30 °C dürfen sich Thermofluiden nicht verfestigen oder kristallisieren.

Viskosität und Aggregatzustand bei -30 °C sind daher die physikalischen Daten, die zunächst im Screeningverfahren bestimmt wurden. Fluide, deren Viskosität bei Raumtemperatur $> 100\text{ cP}$ lagen oder die bei -30 °C kristallin oder glasartig erstarrt waren, wurden von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen (in Tab. 6 rot gedruckt). Da nur sehr wenige ionische Flüssigkeiten diese Kriterien erfüllen, wurden auch Mischungen mit Wasser eingesetzt. Die dynamische Viskosität wurde mit einem Brookfield Digital-Viskosimeter Modell DV-E mit einem Adapter für geringe Probenmengen gemessen.

Die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt. Alle hier aufgeführten ionischen Flüssigkeiten sind mit Wasser mischbar.

Tab. 6: Physikalisch-chemische Eigenschaften der hergestellten ionischen Flüssigkeiten

Substanz			dyn. Viskosität** 20 °C [cP] (Smp. falls fest)	Aggregatzust. bei -30°C	Dichte 20 °C [g/cm ³]
Kation	Anion	Gehalt			
HOEtMe3N (Cholin)	Lactat	rein	2160	Glas	
HOEtMe3N (Cholin)	Lactat	90%	230	Glas	
HOEtMe3N (Cholin)	Lactat	50%	(5.3)	flüssig	1.083
HOEtMe3N (Cholin)	Glycolat	rein	fest 50 °C	fest	
HOEtMe3N (Cholin)	Glycolat	90%	210	Glas	
HOEtMe3N (Cholin)	Glycolat	50%	(4.5)	flüssig	1.099
HOEtMe3N (Cholin)	Formiat	rein	fest 37 °C	fest	
HOEtMe3N (Cholin)	Formiat	90%	64	viskos	1.112
HOEtMe3N (Cholin)	Formiat	50%	(4.2)	flüssig	1.063
HOEtMe3N (Cholin)	Hydrosulfat	rein	fest 80-105 °C		
HOEtMe3N (Cholin)	Hydrosulfat	90%	220		

Substanz			dyn. Viskosität** 20 °C [cP] (Smp. falls fest)	Aggregatzust. bei -30°C	Dichte 20°C [g/cm ³]
Kation	Anion	Gehalt			
HOEtMe3N (Cholin)	Dihydrogenphosphat	rein	fest >150 °C		
HOEtMe3N (Cholin)	Dihydrogenphosphat	90%	fest		
HOEtMe3N (Cholin)	Saccharinat	rein	fest 75 °C	fest	
HOEtMe3N (Cholin)	Saccharinat	90%	190	Glas	
HOEtMe3N (Cholin)	Saccharinat	50%	(3.7)	fest	
HOEtMe2NH	Lactat	rein	2400		
HOEtMe2NH	Lactat	90%	280		
HOEtMe2NH	Lactat	50%	(6.8)		
HOEtMe2NH	Glycolat	rein	2110	Glas	
HOEtMe2NH	Glycolat	90%	210	Glas	
HOEtMe2NH	Glycolat	50%	(5.1)	fest	
HOEtMe2NH	Formiat	rein	80	zäh	1.109
HOEtMe2NH	Formiat	90%	40	viskos	1.106
HOEtMe2NH	Formiat	50%	(3.7)	flüssig	1.067
HOEtMe2NH	Hydrosulfat	rein	5590		
HOEtMe2NH	Hydrosulfat	90%	200		
HOEtMe2NH	Dihydrogenphosphat	rein	>		
HOEtMe2NH	Dihydrogenphosphat	90%	3140		
HOEtMe2NH	Saccharinat	rein	fest 95 °C		
HOEtMe2NH	Saccharinat	90%	250		
(HOEt)2MeNH	Lactat	rein	4780		
(HOEt)2MeNH	Lactat	90%	550		
(HOEt)2MeNH	Glycolat	rein	>		
(HOEt)2MeNH	Glycolat	90%	430		
(HOEt)2MeNH	Formiat	rein	560		
(HOEt)2MeNH	Formiat	90%	125		
(HOEt)2MeNH	Hydrosulfat	rein	>		
(HOEt)2MeNH	Hydrosulfat	90%	250		
(HOEt)2MeNH	Dihydrogenphosphat	rein	fest 102 °C		
(HOEt)2MeNH	Dihydrogenphosphat	90%	fest		
(HOEt)2MeNH	Saccharinat	rein	>		

Substanz			dyn. Viskosität** 20 °C [cP] (Smp. falls fest)	Aggregatzust. bei -30°C	Dichte 20 °C [g/cm ³]
Kation	Anion	Gehalt			
(HOEt)2MeNH	Saccharinat	90%	470		
HOEtNH3	Lactat	rein	>		
HOEtNH3	Lactat	90%	430		
HOEtNH3	Glycolat	rein	fest 101 °C		
HOEtNH3	Glycolat	90%	fest		
HOEtNH3	Formiat	rein	300	zäh	1.204
HOEtNH3	Formiat	90%	70	viskos	1.183
HOEtNH3	Formiat	50%	(3.7)	flüssig	1.109
HOEtNH3	Hydrosulfat	rein	fest >150 °C		
HOEtNH3	Hydrosulfat	90%	fest		
HOEtNH3	Dihydrogenphosphat	rein	fest 74 °C		
HOEtNH3	Dihydrogenphosphat	90%	fest		
HOEtNH3	Saccharinat	rein	fest 90 °C		
HOEtNH3	Saccharinat	90%	fest		

Viskositäten: > extrem viskos, fast glasartig, daher nicht vermessen.

** Werte in Klammern liegen unterhalb des Messbereichs (min. 11 cP) und sind deswegen evtl. ungenau.

Rot: entspricht nicht den aufgestellten Kriterien. Grün: Kriterien erfüllt

Bezüglich der Struktur-Wirkungs-Prinzipien konnte festgestellt werden, dass mehr Wasserstoffbrückenbindungen in erster Linie zu höheren Viskositäten bzw. Schmelzpunkten führen. So sind z.B. Cholin- und Dimethylethanolammonium-Salze stets niederviskoser als die entsprechenden Ethanolammonium und Methyldiethanolammonium-Salze. Auf der Anionenseite zeigen Dihydrogenphosphate und Hydrosulfate besonders hohe Viskositäten und Schmelzpunkte, während die Formiate generell niedrige Viskositäten aufweisen.

Die so gefundenen Ionischen Flüssigkeiten wurden für die genaue Bestimmung des Stockpunkts, der Viskosität bei niedrigen Temperaturen und Korrosionstests an Tyforop versandt (siehe Kap. 3.3.2. , 3.3.3 und 3.3.5).

Darüber hinaus wurden Proben zum Screening von Thermostabilität und Toxizität ans UFT geschickt (siehe Kap.4.3).

3.3.2 Gefrierpunktsbestimmung nach ASTM 1177 (Tyforop)

Die Methode sieht vor, dass die Probe während der Messung permanent gerührt wird, um Unterkühlungseffekte zu vermeiden.

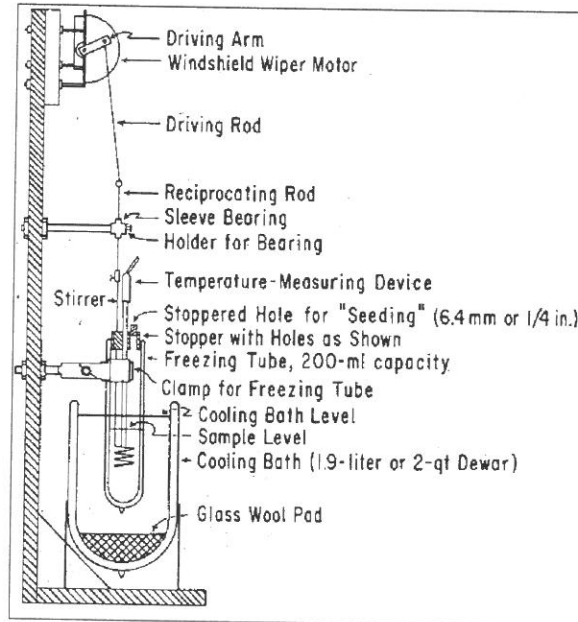


Abb. 16: Gefrierpunktsbestimmung nach ASTM 1177

Tab. 7: Ergebnisse der Gefrierpunktsbestimmung nach ASTM 1177

Verbindung	Pur	10% w/w H ₂ O	50% w/w H ₂ O
Dimethylethanolammonium-Formiat	< -50 °C*	< -50 °C*	-37.5 °C
Ethanolammonium-Formiat	< -50 °C*	< -50 °C*	-34.5 °C
Cholin-Lactat	n.b.	n. b.	-34.8 °C
Cholin-Glycolat	n.b.	n. b.	-38.9 °C

* Die mit < -50 °C gekennzeichneten Reinsubstanzen bzw. Mischungen zeigten bis zu dieser Temperatur keine Kristallisation / Ausscheidung von Eiskristallen. Wegen der zu hohen Viskositäten war jedoch ab etwa -20 °C das Rühren der Prüfflüssigkeiten nicht mehr möglich.

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Ionischen Flüssigkeiten in Mischung mit 50 Gewichtsprozent Wasser sind mit derjenigen von Monopropylenglykol vergleichbar bzw. geringfügig besser. Zum Vergleich: 51 % w/w MPG: Fp.: -35 °C, 54 % w/w: Fp.: -40 °C.

3.3.3 Viskositätsbestimmung nach DIN 51562 (Tyfoprop)

Die Viskositäten der 50 %igen Mischungen sind im Temperaturbereich von -20 °C bis +10 °C günstiger als bei 50 %igen MPG/Wassermischungen. Wie aufgrund der Ergebnisse der Gefrierpunktsbestimmungen zu erwarten, fallen die Ergebnisse der beiden Formiate *N*-Dimethyl-*N*-Hydroxyethyl-ammonium-Formiat und *N*-Hydroxyethyl-ammonium-Formiat deutlich niedriger aus als beim Cholin-Glycolat bzw. -Lactat.

Tab. 8: Viskositäten der 50 %igen Mischungen

T	HOEtMe ₂ NH- Formiat 50 % (Fp. -34.5 °C)	HOEtNH ₃ - Formiat 50 % (Fp. -34.5 °C)	Cholin- Lactat 50 % (Fp. -34.8 °C)	Cholin- Glycolat 50 % (Fp. -38.9 °C)	Referenz MPG 51 % (Fp. -35.0 °C)
+10 °C	4.88	4.69	8.49	6.94	10.6
0 °C	6.67	6.73	13.41	10.29	18.7
-10 °C	10.32	10.26	22.54	16.60	38
-20 °C	16.87	16.82	42.93	27.93	87

Alle Werte in mm²/s.

Die Viskosität des reinen *N*-Dimethyl-*N*-Hydroxyethylammonium-Formiat ist dabei mit der von reinem MPG vergleichbar, während die Viskosität des reinem Hydroxyethylammonium-Formiat deutlich höher ist. Durch den Zusatz von 10 % Wasser werden die Viskositäten in allen Fällen zwar deutlich verringert, sind aber für den praktischen Einsatz noch erheblich zu hoch.

Tab. 9 Viskositäten der reinen IL und 90 %igen Mischungen

T	HOEtMe ₂ NH- Formiat Pur	HOEtNH ₃ - Formiat Pur	HOEtMe ₂ NH- Formiat 90 %	HOEtNH ₃ - Formiat 90%	Referenz MPG Pur (Lit.)
+10 °C	90.83	387.81	38.66	79.86	89
0 °C	253.77	nicht bestimmbar	66.88	152.09	242
-10 °C	623.32	nicht bestimmbar	126.16	314.94	Keine Angabe
-20 °C	nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	262.27	773.44	Keine Angabe

Alle Werte in mm²/s.

3.3.4 Elektrochemisches Korrosions-Screening (iolitec)

Da für Korrosionstests nach ASTM-D 1384 bereits größere Mengen an IL gebraucht werden, wurde bei IOLITEC ein Screening anhand von elektrochemischen Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem Autolab Potentiostat/Galvanostat der Firma Metrohm durchgeführt. Die dabei ermittelten Korrosionswerte in mm/Jahr können keinesfalls als Absolutwerte aufgefasst werden, aber sie machen eine grobe Abschätzung und einen Vergleich unterschiedlicher Materialien möglich. Als Korrosionsinhibitor für Kupfer wurden 0,1 - 0,2 % 1,2,3-Benzotriazol zugegeben, welches auch in Propylenglykol/Wasser-Mischungen eingesetzt wird und von der Firma Tyforop zu Verfügung gestellt wurde. Die Wirkung dieses Korrosionsinhibitors beruht darauf, dass die Moleküle an der Kupferoberfläche koordinieren und zusätzlich untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden. Somit wird ein fest haftender Überzug gebildet, der die Kupferoberfläche schützt.

Tab. 10: Elektrochemische Korrosionsmessungen

Substanz	Cu	Cu Inhibitor	Messing	Alu	V2A
HOEtNH ₃ -Formiat rein	9*10 ⁻⁴	7*10 ⁻⁴	9*10 ⁻³	4*10 ⁻⁵	2*10 ⁻⁴
HOEtNH ₃ -Formiat 10 % H ₂ O	1*10 ⁻³	3*10 ⁻³			
HOEtNH ₃ -Formiat 50 % H ₂ O	7*10 ⁻²				
HOEtMe ₂ NH-Formiat rein	2*10 ⁻²		5*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴
HOEtMe ₂ NH-Formiat 10 % H ₂ O	6*10 ⁻³		3*10 ⁻⁴	4*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴
HOEtMe ₂ NH-Formiat 50 % H ₂ O	2*10 ⁻²	4*10 ⁻²			
Cholin-Formiat 10 % Wasser	1*10 ⁻³	2*10 ⁻⁴			
Cholin-Glycolat 50 % Wasser	7*10 ⁻³	1*10 ⁻³			
Cholin-Lactat 50 % Wasser	5*10 ⁻³	5*10 ⁻⁴			
Tyforoc [®] LS		5*10 ⁻⁵			
Salzwasser 250 ppm	6*10 ⁻³		1*10 ⁻²	2*10 ⁻²	3*10 ⁻³

Angaben in mm/Jahr rot: zu korrosiv orange: bedenklich grün: wenig korrosiv

Werte im Bereich von 10⁻³ mm/Jahr und darüber sind in jedem Fall bedenklich. Die Zugabe von Wasser hat einen großen Einfluss auf die Korrosivität der Ionischen Flüssigkeiten.

Zumeist wird dadurch eine Erhöhung der Werte bewirkt, ein Grund dafür könnte eine niedrigere Viskosität und damit höhere Leitfähigkeit der Flüssigkeiten sein. Die Messungen zeigen, dass in erster Linie Kupfer und kupferhaltige Werkstoffe mit ionischen Flüssigkeiten zu Korrosionsproblemen führen können. Diese Ergebnisse bestätigen bereits literaturbekannte Daten. Die Messungen mit Aluminium und V2A-Edelstahl zeigen, dass diese Materialien wesentlich beständiger und damit eher unproblematisch sind. Aus diesem Grund und da darüber hinaus die Korrosionsmessungen sehr zeitaufwendig sind, wurden weitere ionische Flüssigkeiten nur noch mit Kupferelektroden vermessen.

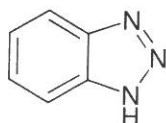


Abb. 17: 1,2,3-Benzotriazol

Der in handelsüblichen Propylenglycol/Wasser-Mischungen eingesetzte Korrosionsinhibitor für Kupfer (1,2,3-Benzotriazol) führt auch bei einigen ionischen Flüssigkeiten und deren Mischungen mit Wasser zu niedrigeren Korrosionswerten. Vor allem war dies bei den Cholin-Derivaten zu beobachten. Bei den durch Protonierung hergestellten ionischen Flüssigkeiten zeigt der Inhibitor eher keine Wirkung. Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte eine Umprotonierung vom Amin der ionischen Flüssigkeit zum Inhibitor (der ja auch ein Amin ist) sein. Somit wäre der Inhibitor nicht mehr in der Lage am Kupfer zu koordinieren.

Insgesamt konnten bei keiner der hier ausgewählten ionischen Flüssigkeiten so niedrige Korrosionswerte wie bei der fertigen Propylenglycol/Wassermischung Tyfocor® LS der Firma Tyforop erreicht werden.

3.3.5 Korrosionsmessungen (Tyforop)

In einem Vorversuch wurde das Korrosionsverhalten der o.g. ionischen Flüssigkeiten jeweils in Mischung mit 50 % w/w Wasser gegenüber Kupfer bei Raumtemperatur untersucht. Hierzu wurden exakt gewogene Kupfer-Prüfkörper (nicht vorgeschliffen) sechs Tage lang bei 20 °C in jeweils 30 ml Prüflösung gestellt. Die quantitative Auswertung erfolgt nach 28 Tagen.

Nach Versuchsende werden zunächst die Prüfkörper optisch bewertet. Anlauffarben sind zulässig, metallische Überzüge, Lochfraß und Ausblühungen dürfen nicht auftreten. Die untersuchte Lösung soll klar und frei von Ausfällungen und Korrosionsprodukten sein. Anschließend werden die Kupons nach einem standardisiertem Verfahren gereinigt und danach verwogen.

Als Grenzwerte für den zulässigen Materialabtrag unter **ASTM D 1384 -Bedingungen (336 Stunden bei +88 °C, Einleitung von 6 Litern Luft / h durch den Ansatz)** gelten für Kupfer 2 g/m^2 .

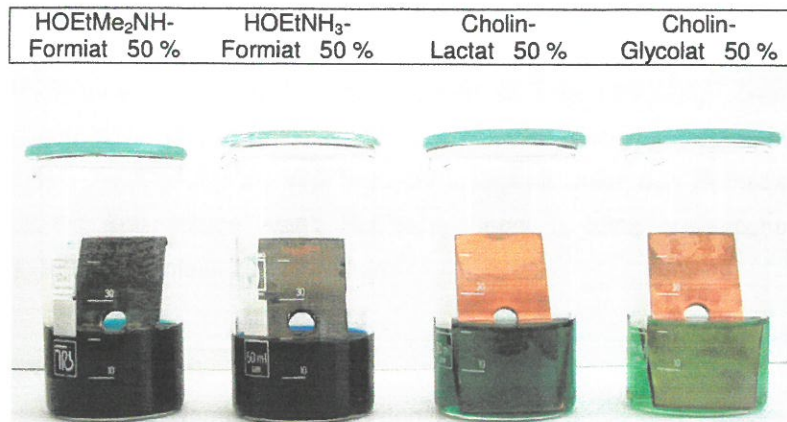


Abb. 18: Korrosionstest an Kupfer nach 672 Stunden (28 Tagen)



Abb. 19: Korrosionstest an Kupfer nach 672 Stunden (28 Tagen)

Tab. 11: Ergebnisse der Korrosionstests

Prüflösung	Gewichtsänderung	Aussehen von Prüfkörper und -lösung
Dimethylethanolammonium-Formiat; 50 % w/w Wasser	- 5.2 g/m ²	Dunkelblauer, schmieriger Belag oberhalb der Phasengrenze, darunter Korrosionsspuren, Ausblühungen. Lösung tief dunkelblau, klar.
Ethanolammonium-Formiat; 50 % w/w Wasser	- 5.5 g/m ²	Dunkelblauer, schmieriger Belag oberhalb der Phasengrenze, darunter Korrosionsspuren, Ausblühungen. Lösung tief dunkelblau, klar.
Cholin-Lactat; 50 % w/w Wasser	- 2.3 g/m ²	Oberhalb der Phasengrenze angelauten, Korrosionsspuren, Ausblühungen. Lösung grün, klar
Cholin-Glycolat; 50 % w/w Wasser	± 1.1 g/m ²	Oberhalb der Phasengrenze angelauten Korrosionsspuren, Ausblühungen. Lösung hellgrün, klar

Die enorme Korrosivität der 50 %igen (w/w) Mischung von Dimethylethanolammonium-Formiat und bes. Ethanolammonium-Formiat mit Wasser gegenüber Kupfer bereits bei Raumtemperatur wurde durch die Auswertung nach 28 Tagen bestätigt. Zwar sind Cholin-Lactat 50 % w/w bzw. Cholin-Glycolat 50 % w/w unter den Testbedingungen deutlich weniger korrosiv. Die Eignung als Wärmeträgerflüssigkeit unter den Betriebsbedingungen einer thermischen Solaranlage (van't Hoff'sche Regel !) ohne zusätzliche Korrosionsinhibierung ist jedoch ebenfalls zu bezweifeln.

3.3.6 Dampfdruck (iolitec)

Für die Messungen des Dampfdrucks wurden 2,5 ml der Ionischen Flüssigkeit bzw. der entsprechenden Mischung mit Wasser in ein Stahlgefäß mit Drucksensor gefüllt und fest verschlossen. Anschließend wurde das Gefäß stufenweise auf 25, 50, 100 und 150 °C temperiert und der Druckverlauf dabei aufgezeichnet.

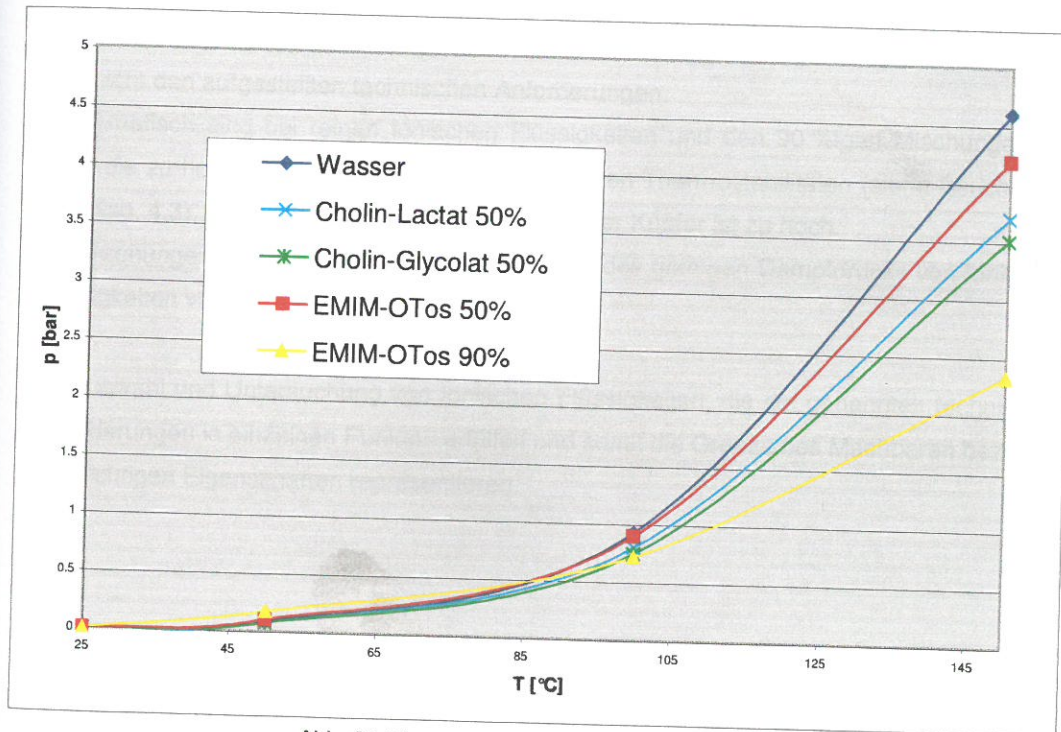


Abb. 20: Temperatur-Dampfdruck-Diagramm

Bei den Druckmessungen von Cholin-Formiat 90 %ig und Dimethylethanolammonium-Formiat 90 und 50 %ig (nicht ins Diagramm aufgenommen) wurden bei 100 °C langsame, aber stetige Druckzunahmen beobachtet, die sich bei 150 °C erheblich erhöhten. Diese Drucksteigerungen bei gleichbleibender Temperatur lassen sich, im Einklang mit den am UFT gemessenen Thermostabilitäten (siehe Kap. 4.3), durch die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeiten erklären.

Mischungen von Cholin-Lactat (hellblau), Cholin-Glycolat (grün) und EMIM-OTos (rot) mit 50 % Wasser zeigen bei 150 °C Dampfdrücke zwischen 3.5 und 4.2 bar und liegen damit wenig unterhalb bzw. im selben Bereich wie 50 %ige Propylenglykol/Wasser-Mischungen. Eine Mischung von EMIM-OTos mit 10 % Wasser (gelb) weist bei 150 °C einen Dampfdruck von 2.3 bar auf. Auch dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie eine 90 %ige Propylenglykol/Wasser-Mischung.

Da im Zuge der Messungen leider der Drucksensor defekt wurde, konnten keine weiteren Dampfdruckmessungen durchgeführt werden.

3.4 Zwischenbilanz

⇒ Unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten sind die ausgewählten ILs unbedenklich (siehe Bericht vom UFT Kap. 4.3), aber keine der ausgewählten und synthetisierten ILs entspricht den aufgestellten technischen Anforderungen.

Problematisch sind bei reinen Ionischen Flüssigkeiten und den 90 %igen Mischungen vor allem die zu hohen Viskositäten und die zu geringen Thermostabilitäten (siehe Bericht vom UFT Kap. 4.3). Aber auch die Korrosivität gegenüber Kupfer ist zu hoch.

Bei Mischungen mit 50 % Wasser geht der Vorteil des geringen Dampfdrucks von Ionischen Flüssigkeiten verloren.

⇒ Auswahl und Untersuchung von Ionischen Flüssigkeiten, die die genannten technischen Anforderungen in einzelnen Punkten erfüllen und somit die Grenze des Machbaren bezüglich der wichtigen Eigenschaften repräsentieren.

3.5 Neue Auswahl Ionischer Flüssigkeiten (iolitec)

Die im folgenden ausgeführten ionischen Flüssigkeiten sind im Hinblick auf ihre Eignung als Technicophor ausgewählt worden.

Hohe Thermostabilität und hohe Dichten sind von folgenden Ionischen Flüssigkeiten zu erwarten:

EMIM-OTos EMIM-OTf N₁₁₁₄-BTA BMPyrr-BTA

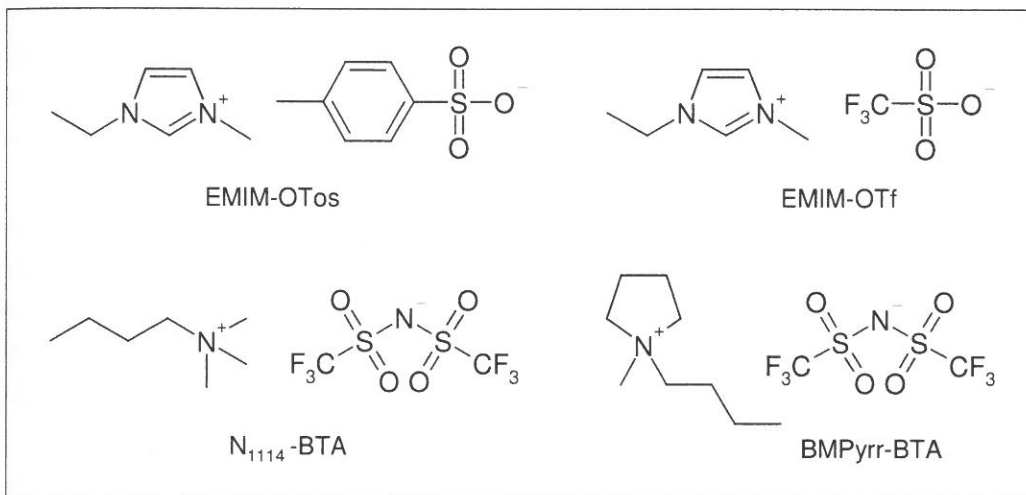


Abb. 21: Strukturen der neu ausgewählten ILs mit hohen Thermostabilitäten und Dichten.

Geringe Viskosität weisen die folgenden Ionischen Flüssigkeiten auf:

EMIM-SCN BMPyrr-DCN EMIM-DCN

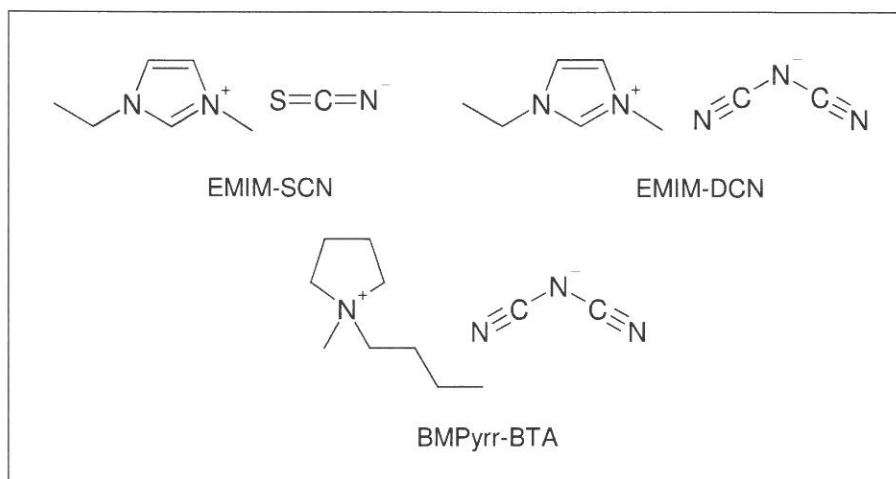


Abb. 22: Strukturen der neu ausgewählten ILs mit geringen Viskositäten.

3.5.1 Synthesevorschriften (iolitec)

EMIM-OTos (1-Ethyl-3-methylimidazolium-Tosylat)

188.83 g (2.30 mol) Methylimidazol werden langsam unter Rühren und Kühlen zu einer Lösung von 460.58 g (2.30 mol) Ethyltosylat in 200 ml Methylenchlorid getropft. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

EMIM-OTf (1-Ethyl-3-methylimidazolium-Triflat)

100.00 g (1.04 mol) Ethylimidazol werden langsam unter Rühren und Kühlen zu 170.72 g (1.04 mol) Methyltriflat in getropft. Nach vollständigem Umsatz wird das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

N₁₁₁₄-BTA (N-Butyl-N-trimethylammonium-Bistrifluormethylsulfonylimid)

162.00 g (1.60 mol) Dimethylbutylamin werden langsam und unter Rühren und Kühlen zu 222.0 g (1.76 mol) Dimethylsulfat getropft. Nach vollständigem Umsatz zum Butyl-trimethylammoniummethylsulfat werden 200 ml Wasser zugegeben und über Nacht refluxiert. Nach dem Abkühlen werden 505.3 g (1.76 mol) LiBTA in 100 ml Wasser und zusätzlich noch 100 ml Methylenchlorid zugegeben. Die organische Phase wird mit dest. Wasser Sulfat-frei gewaschen und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird am Hochvakuum getrocknet.

BMPyrr-BTA (N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-Bistrifluormethylsulfonylimid)

100.78 g (1.18 mol) Methylpyrrolidin werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 178.40 g (1.30 mol, 1.1 eq) Butylbromid in 200 ml Methylenchlorid getropft. Man lässt Rühren bis der Test auf freies Amin negativ ist und entfernt Methylenchlorid und überschüssiges Butylbromid am Rotationsverdampfer. Das Butylmethylpyrrolidiniumbromid wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 356.78 g (1.24 mol, 1.05 eq) LiBTA in Wasser versetzt. Das entstehende BMPyrr-BTA ist nicht wasserlöslich und setzt sich als viskose Flüssigkeit ab. Diese wird mit etwas Methylenchlorid verdünnt und mit dest. Wasser Bromid-frei gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die fertige IL anschließend am Hochvakuum getrocknet.

EMIM-SCN (1-Ethyl-3-methylimidazolium-Thiocyanat bzw. -Rhodanid)

43.21 g (0.53 mol) NaSCN und 100 g (0.52 mol) EMIM-Br werden in 500 ml Aceton suspendiert und 24 h gerührt. Das gebildete NaBr wird abfiltriert und mit wenig Aceton

nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zu Trockene eingengt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

BMPyrr-DCN (N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-Dicyanamid)

100.78 g (1.18 mol) Methylpyrrolidin werden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 178.40 g (1.30 mol, 1.1 eq) Butylbromid in 200 ml Methylenchlorid getropft. Man lässt Rühren bis der Test auf freies Amin negativ ist und entfernt Methylenchlorid und überschüssiges Butylbromid am Rotationsverdampfer und anschließend am HV.

107.40 g (1.20 mol) $\text{NaN}(\text{CN})_2$ und 263.08 g (1.18 mol) BMPyrr-Br werden in 1000 ml Aceton suspendiert und 24 h gerührt. Das gebildete NaBr wird abfiltriert und mit wenig Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zu Trockene eingengt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

EMIM-DCN (1-Ethyl-3-methylimidazolium-Dicyanamid)

47.50 g (0.53 mol) $\text{NaN}(\text{CN})_2$ und 100 g (0.52 mol) EMIM-Br werden in 500 ml Aceton suspendiert und 24 h gerührt. Das gebildete NaBr wird abfiltriert und mit wenig Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zu Trockene eingengt und das Produkt am Hochvakuum getrocknet.

3.6 Physikalisch-chemische und technologische Eigenschaften

3.6.1 Viskosität, Stockpunkt und Dichte (iolitec)

Tab. 12: Physikalisch-chemische Eigenschaften der neu hergestellten Ionischen Flüssigkeiten

Substanz			Wasser- mischbarkeit	Viskosität ** 20 °C [cP]	Aggregatzust. bei -30°C	Dichte 20 °C [g/ml]
Kation	Anion	Gehalt				
EMIM	OTos	pur	+	fest	fest	-
EMIM	OTos	50%	+	(4.4)	fest	1.107
EMIM	OTf	pur	+	46	fest	1.388
BMPyrr	BTA	pur	-	95	hochviskos	1.400
N ₁₁₁₄	BTA	pur	-	106	fest	1.398
EMIM	SCN	pur	+	25	fest	1.116
BMPyrr	DCN	pur	+	47	flüssig	1.023
EMIM	DCN	pur	+	17	fest	1.101

** Werte in Klammern liegen unterhalb des Messbereichs (min. 11 cP) und sind deswegen evtl. ungenau.

Die neu ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten erfüllen zwar fast alle das geforderte Viskositätskriterium (unter 100 cP bei Raumtemperatur), allerdings liegt der größte Teil von ihnen bei -30 °C bereits fest vor.

Für das Screening von der Thermostabilität und Toxizität wurden Proben von EMIM-OTos, EMIM-OTf, BMPyrr-BTA, N₁₁₁₄-BTA, EMIM-SCN und BMPyrr-DCN an das UFT, Uni Bremen geschickt (siehe Kap. 4.3).

Proben von EMIM-OTos, EMIM-OTf, N₁₁₁₄-BTA und EMIM-SCN wurden ans FHG ISE geliefert, um Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen (siehe Kapitel 2.2).

3.6.2 Elektrochemisches Korrosions-Screening (iolitec)

Tab. 13: Elektrochemische Korrosionsmessungen

Substanz	Cu	Cu mit Inhibitor
EMIM-OTos 50 % Wasser	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$
EMIM-OTf	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
BMPyrr-BTA	$9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
N ₁₁₁₄ -BTA	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
EMIM-SCN	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
BMPyrr-DCN	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
EMIM-DCN	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$

Angaben in mm/Jahr

Auch die neu ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten weisen fast alle (mit Ausnahme von BMPyrr-BTA) eine höhere Korrosivität gegenüber Kupfer auf als die Propylenglycol/Wasser-Mischung Tyfocor[®] LS von Tyforop ($5 \cdot 10^{-5}$ mm/Jahr). Ebenfalls kann man beobachten, dass der eingesetzte Korrosionsinhibitor nur bei einem Teil der Ionischen Flüssigkeiten eine positive Wirkung zeigt. Vor allem bei den stark koordinierenden Anionen (SCN⁻ und DCN⁻) konnte keine Korrosionsinhibierung festgestellt werden. Eine Erklärung dafür könnte die Verdrängung des Inhibitors von der Kupferoberfläche durch die stärker koordinierenden Anionen der Ionischen Flüssigkeit sein. Ionische Flüssigkeiten mit diesen stark koordinierenden Anionen scheinen auch insgesamt eine hohe Korrosivität aufzuweisen.

4 Abschlussbericht Universität Bremen UFT

4.1 Einleitung

Im Rahmen des Projekts „Ionische Flüssigkeiten als Medien für Wärmetransport und –speicherung“ (IOFLAW) wurde in der Abteilung Bioorganische Chemie des Zentrums für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT) der Universität Bremen mit den Auswahlsubstanzen ein Screening der Thermostabilität sowie der Toxizität auf subzellulärer und zellulärer Ebene durchgeführt.

Nachdem die ionischen Flüssigkeiten, die bis zum Zwischenbericht im Oktober 2005 untersucht wurden, allesamt eine unzureichende Thermostabilität für die Anwendung als Wärmeträgermedium aufwiesen, wurden vom Projektkoordinator IOLITEC weitere Substanzen für das Screening ausgewählt. Insgesamt wurden demnach 11 ionische Flüssigkeiten untersucht (siehe Ergebnisse Tab. 14).

Unter den ionischen Flüssigkeiten, die seit dem Zwischenbericht geprüft wurden, zeigten sich 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat, 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-thiocyanat und Butyl-trimethyl-ammonium-BTA als stabil innerhalb des von uns getesteten Temperaturbereichs von 80-140 °C in Anwesenheit von Sauerstoff (GC-Headspace) und 180-250 °C in Abwesenheit von Sauerstoff (GC mit Flüssigdosierung). Das Butyl-trimethyl-ammonium-BTA kann jedoch aus toxikologischer Sicht nicht empfohlen werden, da das BTA-Anion sich in den meisten unserer Testsysteme als kritisch herausgestellt hat.

Weitergehende ökotoxikologische Untersuchungen in komplexeren Testsystemen wurden wegen des hohen Aufwands nicht durchgeführt, da im Rahmen des Projekts zunächst Substanzen gefunden werden sollten, deren technicophile Eigenschaften den Zielvorgaben genügen.

4.2.2 Toxizität

⇐ Zellvitalitätstest

Die Cytotoxizität wurde mit dem WST-1 Assay gemessen. Hierbei handelt es sich um eine am UFT standardisierte Methode (siehe auch Ranke et al., 2004). In diesem Test wird die Zellvitalität anhand der enzymatischen Umsetzung des Indikators WST-1 (2-(4-Iodphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-(2,4-disulfophenyl)-2H-tetrazoliumnatrium-salz) zu einem gelben Formazan photometrisch bei 450 nm gemessen. Da nur lebensfähige Zellen den Indikator WST-1 umsetzen können, wird die Adsorption des Formazans mit der Anzahl der metabolisch aktiven Zellen korreliert. Aus der Farbintensität wird so auf die Cytotoxizität einer Chemikalie geschlossen.

Für die Messungen wurden Zellen der IPC-81-Zelllinie eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Leukämiezellen aus der Ratte.

⇐ Enzymhemmtest

Es wurde untersucht, ob die ausgewählten Substanzen die Aktivität des Enzym Acetylcholinesterase hemmen können. Die Acetylcholinesterase ist an der neuronalen Signalweiterleitung im zentralen und peripheren Nervensystem beteiligt. Sie katalysiert die Hydrolyse des Neurotransmitters Acetylcholin. Hierdurch wird eine Überreizung der Nerven verhindert. Da die Acetylcholinesterase nahezu ubiquitär in Organismen verschiedener trophischer Ebenen vorkommt, wird sie oft als Biomarker zur Untersuchung der Neurotoxizität von Chemikalien eingesetzt.

Bei dem hier eingesetzten Enzymhemmtest handelt es sich ebenfalls um eine im UFT etablierte und veröffentlichte Methode (siehe Stock et al., 2004). Die verwendete Acetylcholinesterase entstammte aus dem elektrischen Organ des Zitteraals (*Electrophorus electricus*). Die Enzymaktivität wird photometrisch gemessen. Hierfür wird Acetylthiocholin als Substrat eingesetzt, das durch die Acetylcholinesterase zu Acetat und Thiocholin gespalten wird. Das gebildete Thiol kann in einem zweiten – nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt – mit 5,5'-Dithio-bis-2-nitrobenzoate (DNTB) zu dem gelben Anion der Mercapto-2-nitrobenzoesäure reagieren. Die Aktivität des Enzyms wird als Zunahme der optischen Dichte bei dem Absorptionsmaximum (450 nm) des Farbstoffes bestimmt.

4.3 Ergebnisse

Für die Bewertung der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten für die Eignung als Wärmeträgermedium wurden die Testergebnisse auf Erfüllung der gesetzten Kriterien – eine ausreichende Thermostabilität bei niedriger Toxizität - geprüft.

Auf die Screening-Ergebnisse angewandt, bedeuten diese Kriterien konkret:

- ⇐ eine **Thermostabilität** von $\geq 140^\circ\text{C}$ in der GC-HS, sowie möglichst $\geq 250^\circ\text{C}$ in der GC-ALS.
- ⇐ eine möglichst niedrige **Cytotoxizität** mit Effektkonzentrationen (EC_{50}) $\gg 1000 \mu\text{M}$
- ⇐ eine möglichst niedrige **Enzymhemmung** mit Effektkonzentrationen (EC_{50}) $\gg 100 \mu\text{M}$

Hinsichtlich der Bewertung der Ergebnisse des Toxizitätsscreenings muss betont werden, dass diese nur eine Tendenz widerspiegeln und dass vor einer möglichen Anwendung einer Substanz weiterführende Tests sowie die Entwicklung von Expositionsszenarien nötig sind.

Im Gegensatz zu den ersten ionischen Flüssigkeiten, die im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie untersucht wurden (siehe Tab. 14, Nr. 1-5), waren unter den darauf folgenden Substanzen (Tab. 14, Nr. 6-11) durchaus Verbindungen mit positiven Ergebnissen hinsichtlich ihrer Thermostabilität (Nr. 7, 9 und 11). So konnten bei diesen Substanzen bis 140°C in der GC-HS und 250°C in der GC mit Flüssigdosierung keine Zerfallsprodukte detektiert werden. Bei einer Verbindung (Nr. 8) konnte aufgrund von Verunreinigungen in der Substanz keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Allerdings schnitten diese ionischen Flüssigkeiten im Toxizitätsscreening nicht so gut ab wie die erste Auswahl an Strukturen. Vor allem im Enzymhemmtest lagen die Effektkonzentrationen (EC_{50}) um etwa eine Größenordnung niedriger (um $100 \mu\text{M}$ im Vergleich zu $> 1000 \mu\text{M}$). Diese Effekte wurden jedoch als noch akzeptabel eingestuft.

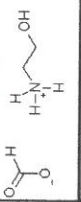
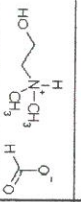
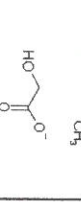
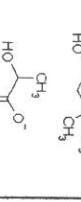
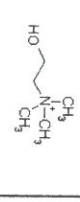
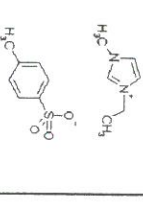
Beim Zellvitalitätstest zeigten die ausgewählten Substanzen größtenteils keine bedenkliche Toxizität ($\text{EC}_{50} \gg 1000 \mu\text{M}$). Eine Ausnahme stellt hier das Butyl-methyl-pyrrolidinium-BTA (Nr. 8, Tab. 14) dar, das einen EC_{50} -Wert von $\sim 1000 \mu\text{M}$ aufwies. Ebenfalls konnte Butyl-trimethyl-ammonium BTA (Nr.11, Tab. 14) das Kriterium für die Cytotoxizität nicht zufrieden stellend erfüllen. Zwar liegt der EC_{50} mit $4000 \mu\text{M}$ oberhalb des kritischen Schwellenwerts, allerdings ist dieses Ergebnis aufgrund der relativ hohen Variabilität der Daten mit Unsicherheit behaftet.

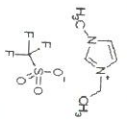
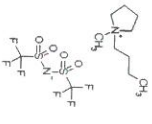
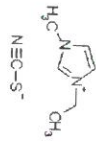
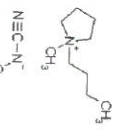
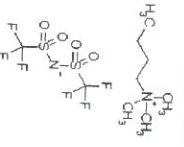
Insgesamt können das Butyl-methyl-pyrrolidinium-BTA (Nr. 8, Tab. 14) und das Butyl-trimethyl-ammonium BTA (Nr.11, Tab. 14) aus toxikologischer Sicht nicht empfohlen werden. Dies liegt einerseits in den Ergebnissen des Toxizitätsscreening begründet, andererseits geben Untersuchungen mit anderen Testsystemen in unserer Abteilung Indizien dafür, dass das BTA-Anion als toxikologisch kritisch einzustufen ist. Ein weiteres Argument gegen die Empfehlung dieser beiden Verbindungen ist die Länge der Seitenkette, die so kurz wie möglich sein sollte, da eine Zunahme der Toxizität von ionischen Flüssigkeiten mit Länge der Seitenkette in Testsystemen verschiedener biologischer Ebenen gefunden wurde (z.B. in Jastorff et al., 2005; Swatloski et al., 2004). Deshalb ist eine Ethyl-Seitenkette aus toxikologischer Sicht vorteilhafter gegenüber der Butyl-Seitenkette in Butyl-methyl-pyrrolidinium-BTA (Nr. 8, Tab. 14) und Butyl-trimethyl-ammonium BTA (Nr.11, Tab. 14).

Eine Übersicht über die geprüften ionischen Flüssigkeiten und deren Bewertung auf Grundlage des Thermostabilitäts- und Toxizitätsscreenings gibt Abb. 23.

Tab. 14: Übersicht über die untersuchten ionischen Flüssigkeiten und deren Ergebnisse im Screening der Thermostabilität und der Toxizität.

Grün kennzeichnet, dass die gestellten Anforderungen erfüllt werden, Gelb stellt nicht optimale aber noch akzeptable Eigenschaften dar, Rot signalisiert Mängel für die Eignung als Wärmeträgermedium.

Nr.	Kopfgruppe	Seitenkette	Anion	Struktur	Thermostabilität	Enzymhemmung EC ₅₀	Cytotoxizität EC ₅₀
1	Ammonium	2-Hydroxyethyl	Formiat		< 140 °C GC-HS < 205 °C GC	> 1000 µM	14200 µM (9280-26100)
2	Dimethyl- ammonium	2-Hydroxyethyl	Formiat		< 120 °C GC-HS < 250 °C GC	> 1000 µM	3680 µM
3	Trimethyl- ammonium	2-Hydroxyethyl	2-Hydroxyacetat		< 120 °C GC-HS < 250 °C GC	> 1000 µM	7820 µM (5730-11500)
4	Trimethyl- ammonium	2-Hydroxyethyl	D, L-Lactat		< 120 °C GC-HS < 205 °C GC	> 1000 µM	> 20000 µM
5	Trimethyl- ammonium	2-Hydroxyethyl	Hydroxid		< 120 °C GC-HS < 205 °C GC	> 1000 µM	> 15000 µM
6	Imidazolium	Ethyl	p-Toluolsulfonat		< 120 °C GC-HS ≥ 250 °C GC	167 µM (156-178)	6460 µM

Nr.	Kopfgruppe	Seitenkette	Anion	Struktur	Thermostabilität	Enzymhemmung EC ₅₀	Cytotoxizität EC ₅₀
7	Imidazolium	Ethyl	Trifluormethyl- sulfonat		≥ 140 °C GC-HS ≥ 250 °C GC	135 µM ⁺ (130-141)	12500 µM (11200-14000)
8	Pyrrolidinium	Butyl	1,1,1-trifluoro-N- [(trifluoromethyl)- sulfonyl]methane- sulfonamid (BTA)		? (nicht eindeutig -> Substanz war verunreinigt)	134 µM ⁺ (121-148)	1020 µM ⁺ (917-1150)
9	Imidazolium	Ethyl	Thiocyanat		≥ 140 °C GC-HS ≥ 250 °C GC**	133 µM (120-148)	16800 µM (15400-18500)
10	Pyrrolidinium	Butyl	Dicyanamid		< 120 °C GC-HS < 205 °C GC	95 µM (88-101)	17100 µM (15000-19900)
11	Trimethyl- ammonium	Butyl	BTA		≥ 140 °C GC-HS ≥ 250 °C GC**	401 µM ⁺ (368-439)	4089 µM ⁺ (3338-5021)

* Die Effektkonzentrationen befinden sich hier zwar noch im akzeptablen Bereich, die Verbindung wurde insgesamt jedoch wegen der Toxizität des BTA-Anions (s. Ergebnisse) für ungeeignet befunden.

** Bei 250 °C zeigten diese Substanzen Spuren flüchtiger Verbindungen, die aber noch keine signifikante thermische Zersetzung anzeigen

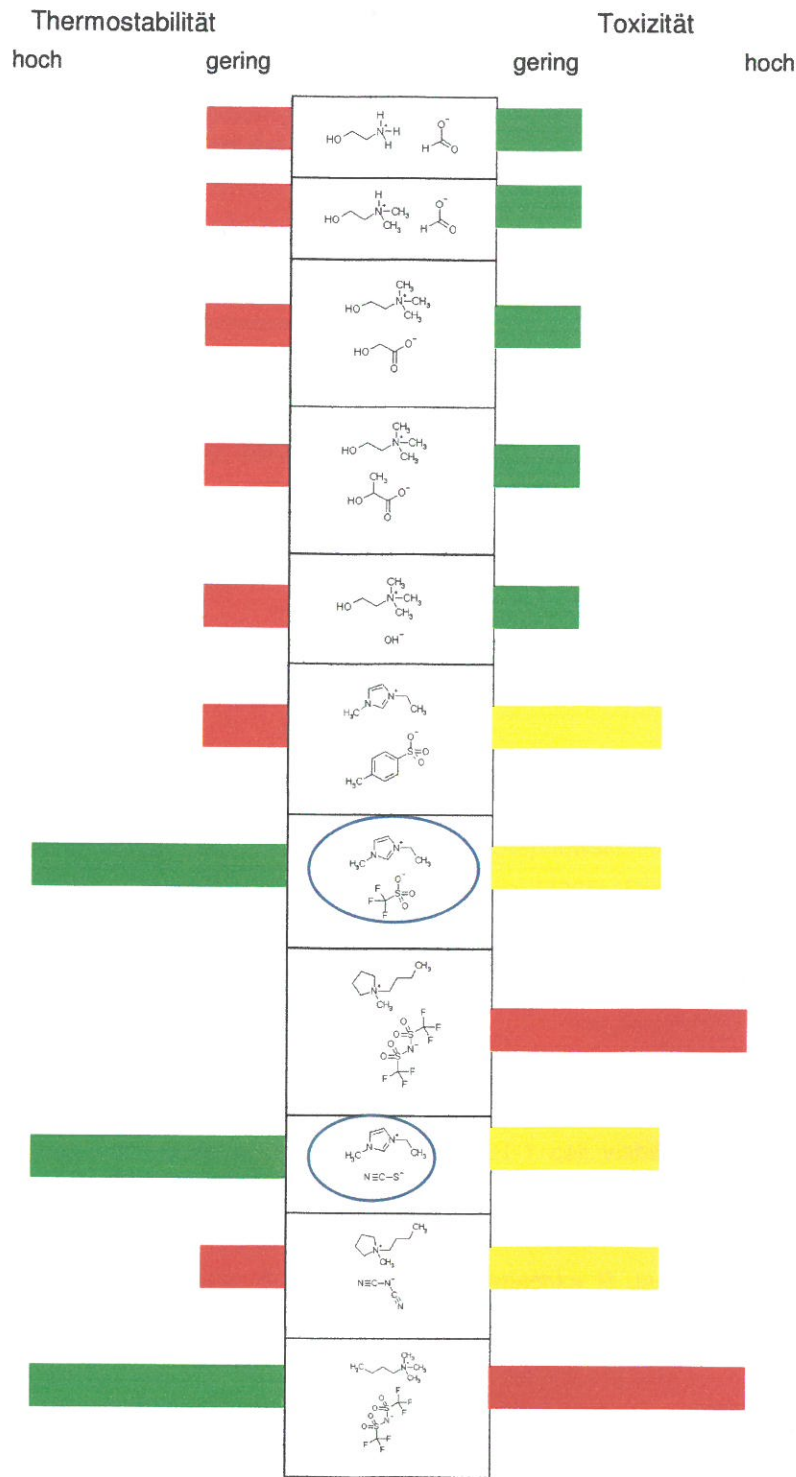


Abb. 23: Übersicht und Bewertung der ionischen Flüssigkeiten im Projekt "IOFLAW" auf Basis der Ergebnisse des Thermostabilitäts- und Toxizitätsscreenings

Grün kennzeichnet, dass die gestellten Anforderungen erfüllt werden, Gelb stellt nicht optimale aber noch akzeptable Eigenschaften dar, Rot signalisiert Mängel für die Eignung als Wärmeträgermedium. Die blau eingekreisten Verbindungen zeigen die beste Bilanz.

4.4 Schlussfolgerung und Empfehlungen

Als potentielle Wärmeträgermedien können von der Projektauswahl an ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat und 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-thiocyanat hinsichtlich ihrer Thermostabilität sowie ihrer toxikologischen Eigenschaften empfohlen werden.

Bei der Suche nach möglichst optimierten Substanzen ist die systematische Untersuchung von Strukturen notwendig. Ein iterativer, T-SAR basierter Prozess trägt am effektivsten dazu bei, Verbindungen zu finden, die technische Leistungsfähigkeit und biologische Verträglichkeit in sich vereinen.

Literatur

- Jastorff, B., K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Störmann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thöming. (2005). Progress in the evaluation of risk potential of ionic liquids - basis for an eco-design of sustainable products. *Green Chem.*, 7, 362-372
- Ranke, J., K. Mölter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff (2004). Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain length in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 58, No. 3: 396-404.
- Stock, F., J. Hoffmann, J. Ranke, R. Störmann, B. Ondruschka, B. Jastorff. (2004). Effects of ionic liquids on acetylcholinesterase - a structure-activity relationship consideration. *Green Chem.*, 6:286-290.
- Swatloski, R. P., J. D. Holbrey, S. B. Memon, G. A. Caldwell, K. A. Caldwell, R. D. Rogers (2004). Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids. *Chem. Commun.*, 6, 668-669.

5 Bewertung

Technische Anforderungen:

- Viskosität:
Die Forderung, bei Raumtemperatur hinsichtlich der Viskosität auf Werte unterhalb von 10 cP zu kommen, wurde von keiner reinen IL erfüllt. Auch die 90 %igen Mischungen mit Wasser weisen meistens noch zu hohe Viskositäten auf. ILs mit besonders niedrigen Viskositäten (Dicyanamide und Rhodanide) liegen bei -30 °C bereits kristallin vor. Zudem weisen sie eine zu hohe Korrosivität gegenüber Kupfer auf. Die untersuchten 50 %igen Mischungen mit Wasser liegen bezüglich Viskosität und Stockpunkt etwas günstiger als die Propylenglycol/Wasser-Mischung, allerdings ist ihre Korrosivität wesentlich höher.
- Thermostabilität:
Alle im ersten Block synthetisierten ILs mit erwartungsgemäß niedriger Toxizität besitzen eine zu geringe Thermostabilität. ILs mit hoher Thermostabilität sind entweder aus toxikologischer Sicht bedenklich (BTA) oder weisen eine zu hohe Korrosion gegenüber Kupfer und bekanntermaßen auch gegenüber eisenhaltigen Metallen auf (Rhodanid). Zudem können sie preislich nicht mit den auf dem Markt befindlichen Systemen konkurrieren.
- Dichte:
besonders hohe Dichten (bis $1,4\text{ g/cm}^3$) weisen hier nur die fluorhaltigen Verbindungen auf, die – wie erwähnt – aus toxikologischen Gesichtspunkten bedenklich sind.
- Korrosion:
Alle ausgewählten IL weisen gegenüber Kupfer eine höhere Korrosivität auf (auch mit Korrosionsinhibitor) als die fertige Propylenglycol/Wasser-Mischung Tyfocor[®] LS von Tyforop. Die einzige Ausnahme ist BMPyrr-BTA; dieses ist jedoch aus toxikologischen Gesichtspunkten bedenklich, hat eine zu hohe Viskosität, einen zu hohen Stockpunkt und ist preislich im Vergleich zu Tyfocor[®] LS nicht tolerabel.
- Dampfdruck:
Reine ILs besitzen zwar einen geringeren Dampfdruck als Tyfocor[®] LS, sind aber meistens zu viskos oder haben einen zu hohen Stockpunkt. Zugabe von Wasser führt zwar zu einer geringeren Viskosität, bewirkt aber zwangsläufig einen erhöhten Dampfdruck und fast immer eine Erhöhung der Korrosivität, d.h. keine Vorteile gegenüber Tyfocor LS.

- **Stockpunkte**

In diesem Punkt können einige IL/Wassermischungen durchaus mit Wasser/Propylen-glycol-Mischungen konkurrieren. Die niederviskosen ILs (Dicyanamide und Rhodanide) liegen bei -30 °C bereits kristallin vor. Hier könnte man aber evtl. durch eine Mischung von ILs zu einem niedrigeren Stockpunkt kommen.

- **Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit**

Die hier untersuchten reinen ILs können bei diesen Parametern aufgrund der sehr günstigen Fluidparameter von Wasser nicht mit Wasser/Propylenglycol-Mischungen konkurrieren. Die Zugabe von Wasser bewirkt zwar auch bei den ILs eine höhere Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit, aber gleichzeitig führt sie zu einen höheren Dampfdruck und höherer Korrosivität.

Ökotoxikologische Anforderungen:

Substanzen, die als Wärmeträgermedien in solarthermischen Hausanlagen zum Einsatz kommen, sollten weder Mensch noch Umwelt belasten.

Allgemein ist bekannt, dass thermisch (und somit meist auch chemisch) sehr stabile Verbindungen auch häufig ökotoxikologisch bedenklich sind, da sie oft biologisch nicht abbaubar sind (z.B. Chlor- oder Fluor-haltige Organische Verbindungen) oder sogar toxische Eigenschaften besitzen.

Die Annahme, dass bei ionische Flüssigkeiten aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften verschiedene technische Eigenschaften, wie z.B. Thermostabilität, hohe Wärmeleitfähigkeit mit ökologischer Unbedenklichkeit kombiniert werden könnten, wurde durch die im Rahmen des Projektes konzipierten ionischen Flüssigkeiten leider nicht bestätigt: Es war sehr wohl möglich, ökotoxikologisch unbedenkliche ionische Flüssigkeiten herzustellen, z.T. sogar aus nachwachsenden Rohstoffen. Jedoch konnten die technischen Rahmenparameter bei keiner dieser Verbindungen in einem vertretbaren Maße erreicht werden.

Im Umkehrschluss zeigten sich diejenigen ionischen Flüssigkeiten, die im Vergleich den technischen Anforderungen noch am ehesten nahe kamen, nicht tolerierbare Ökotoxizität.

Ökonomische Anforderungen:

Keine der Ionischen Flüssigkeiten, die hinsichtlich der technischen Anforderungen dem Anforderungsprofil nahe kommen, können nach dem derzeitigen Kenntnisstand zum Preis von Propylenglycol/Wasser-Mischungen produziert werden. Die Ionischen Flüssigkeiten, welche den (öko)toxikologischen Anforderungen gerecht werden, wären nach unserer

Preisprognose technisch sogar für Preise deutlich unter 10 €/kg herstellbar. Wie oben ausgeführt genügen diese Verbindungen allerdings nicht den wichtigsten technischen Parametern.

6 Fazit und Ausblick

Fazit: Ionische Flüssigkeiten als Wärmeträgermedien für solarthermische Hausanlagen

Die Ergebnisse der hier vorgelegten Machbarkeitsstudie legen den Schluss nahe, dass die im Rahmen dieses Projektes untersuchten Struktur motive Ionischer Flüssigkeiten, die einen Großteil derzeit bekannter Klassen abdecken und auch weitere Struktur motive berücksichtigt haben, zwar einzelne technische und auch (öko)toxikologische Anforderungen erfüllen können, jedoch kein einzelnes Strukturmotiv (= Ionische Flüssigkeit) gleichzeitig allen notwendigen Forderungen genügt. Insbesondere die (öko)toxikologisch gut geeigneten Stoffe zeigten bei vielen technischen Anforderungen z.T. erhebliche Defizite, insbesondere bei der Thermostabilität, der Viskosität und der Korrosivität.

Gleichzeitig konnten zwar einzelne technische Eigenschaften hinreichend maßgeschneidert werden, aber in keinem Fall in der Weise, dass gleichzeitig alle anderen Größen in ihren jeweiligen Sollfenstern lagen.

Die ökonomische Betrachtung der Ionischen Flüssigkeiten tritt folglich zum derzeitigen Zeitpunkt aufgrund der fehlenden technischen Performance in den Hintergrund.

In einer abschließenden Gesamtbetrachtung sind die im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie ausgewählten und untersuchten Ionischen Flüssigkeiten für die Anwendung als neuartige Medien zum Wärmetransport in solarthermischen Hausanlagen somit nicht geeignet.

Ausblick: Andere mögliche Anwendungsfelder

Obwohl die im Rahmen der Machbarkeitsstudie getesteten ionische Flüssigkeiten für den ursprünglich geplanten Einsatzbereich nach unsere Auffassung nicht geeignet sind, legen die im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie gewonnenen Erkenntnisse jedoch den Schluss nahe, dass es durchaus einige industrielle Anwendungsfelder für ionische Flüssigkeiten gibt, bei denen insbesondere die hohen Thermostabilitäten in Kombination mit dem geringen Dampfdruck einen Marktchancen aufgrund dieser technischen Alleinstellungsmerkmale ermöglichen: In diesem Zusammenhang sehen wir als mögliche Einsatzgebiete z.B. den Einsatz als High-Performance-Wärmeträger als Alternative zu den früher eingesetzten,

schwer abbaubaren chlorierten Biphenylen oder die Verwendung als (Kühl-)Schmierstoffe bzw. Schmierstoffadditive. Die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethansulfonat und unter Vorbehalt auch das *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid könnten in diesem Zusammenhang geeignete Materialien sein. Darüber hinaus gibt es erste Hinweise darauf, dass diese und ähnliche Verbindungen durchaus auch als hochtemperaturfeste Schmierstoffe in besonderen Anwendungen eingesetzt werden könnten.

Schließlich möchten wir anmerken, dass die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse, insbesondere was die Synthese und Charakterisierung einer ganzen Reihe von Materialien angeht, zukünftig sehr wertvoll in einer Reihe von verwandten Projekten eingesetzt werden können.

7 Zusammenfassung

Im Jahr 1997 erfolgte von der Europäischen Kommission die Verabschiedung des Weißbuch 'Erneuerbare Energien'. In diesem wurden insbesondere für die Solarwärme (oder Solarthermie) sehr hohe Ziele gesteckt: In Europa sollen bis zum Jahr 2010 100 Mio. m² Sonnenkollektoren installiert sein und umweltfreundlich Wärme bereitstellen. Dieses ehrgeizige Ziel war 2001 zu 10% erreicht, was einer installierten Kollektorfläche von 10 Mio. m² entspricht.

Im Rahmen des Projektes wurde in Form einer Studie untersucht, welche Ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer physikalisch-chemischen sowie technologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften als neue, effiziente und umweltverträgliche Wärmeträger- und Wärmespeichermedien in solarthermischen Hausanlagen eingesetzt werden können, welche Systemmöglichkeiten sich bieten und wie die Anwendungs- und Absatzmöglichkeiten im Vergleich mit herkömmlichen Medien eingeschätzt werden können.

Im Sinne des Nachhaltigkeitsprinzips sollten prospektiv von vornherein Medien entwickelt werden, die sich durch lange Verwendungszeiten und ein möglichst geringes (öko)-toxikologisches Potential auszeichnen, auf einfache Weise umweltfreundlich entsorgt oder nach Aufbereitung wiederverwendet werden können.

Zunächst war es erforderlich, durch entsprechende Literatur- und Datenbankrecherchen Informationen zum Anforderungsprofil zu sammeln und Vorschläge für eine Auswahl von Ionischen Flüssigkeiten abzuleiten. Hierbei wurden vor allem auch (öko)toxikologische Aspekte berücksichtigt. Diese so ausgewählten Substanzen wurden von IoLiTec synthetisiert und dann im Hinblick auf die geforderten Eigenschaften wie Viskosität, Stockpunkt, Korrosivität, Thermostabilität, Wärmespeicherdichte und auf ihr ökotoxikologisches Potential untersucht. Dabei wurde zunächst ein Screening von Viskosität und Stockpunkten durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass nur sehr wenige IL die geforderten Grenzen bezüglich der Viskosität einhalten. Aufgrund dessen wurden auch wässrige Lösungen in die weiteren Untersuchungen mit einbezogen.

Unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten waren alle zunächst ausgewählten ILs unbedenklich, aber keine der Substanzen entsprach in allen Punkten den aufgestellten technischen Anforderungen bezüglich Thermostabilität, Viskosität, Stockpunkt und Korrosivität. Bei Mischungen mit 50 % Wasser geht der Vorteil des geringen Dampfdrucks von Ionischen Flüssigkeiten verloren. Damit kämen auch hier die hohen technischen Anforderungen hinsichtlich der Druckbehälterverordnung zum Tragen und eine kostengünstigere und konstruktiv einfachere Konzeption solarthermischer Hausanlagen wäre nicht möglich.

Daraufhin wurde eine neue Auswahl von Ionischen Flüssigkeiten getroffen, die sich eher an dem technischen Anforderungsprofil orientierte. Hier konnten zwar einzelne technische Eigenschaften hinreichend maßgeschneidert werden, aber in keinem Fall in der Weise, dass gleichzeitig alle anderen Größen in ihren jeweiligen Sollfenstern lagen.

Die Ergebnisse der hier vorgelegten Machbarkeitsstudie legen den Schluss nahe, dass die untersuchten Struktur motive Ionischer Flüssigkeiten zwar einzelne technische und auch (öko)toxikologische Anforderungen erfüllen können, jedoch kein einzelnes Strukturmotiv gleichzeitig allen notwendigen Forderungen genügt. Insbesondere die (öko)toxikologisch gut geeigneten Stoffe zeigten bei vielen technischen Anforderungen z.T. erhebliche Defizite, insbesondere bei der Thermostabilität, der Viskosität und der Korrosivität.

Die ökonomische Betrachtung der Ionischen Flüssigkeiten tritt zum derzeitigen Zeitpunkt aufgrund der fehlenden technischen Performance in den Hintergrund.

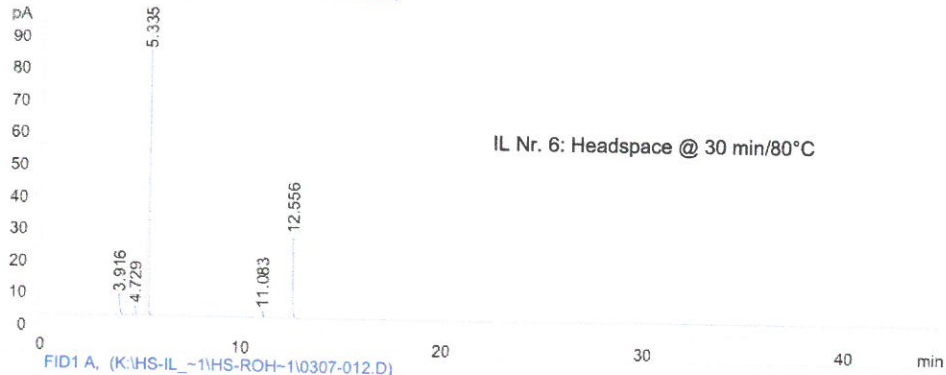
In einer abschließenden Gesamtbetrachtung sind die im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie ausgewählten und untersuchten Ionischen Flüssigkeiten für die Anwendung als neuartige Medien zum Wärmetransport in solarthermischen Hausanlagen nicht geeignet. Wir gehen davon aus, dass es einige industrielle Anwendungsfelder für ionische Flüssigkeiten gibt, bei denen die hohen Thermostabilitäten in Kombination mit dem geringen Dampfdruck einen Einsatz als High-Performance Thermoöl zulassen. In diesem Zusammenhang sehen wir die beiden ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethansulfonat und *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid als geeignete Materialien an. Darüber hinaus gibt es erste Hinweise darauf, dass diese und ähnliche Verbindungen durchaus auch als hochtemperaturfeste Schmierstoffe in besonderen Anwendungen eingesetzt werden könnten.

Schließlich möchten wir anmerken, dass die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse, insbesondere was die Synthese und Charakterisierung einer ganzen Reihe von Materialien angeht, zukünftig sehr wertvoll in einer Reihe von verwandten Projekten eingesetzt werden können.

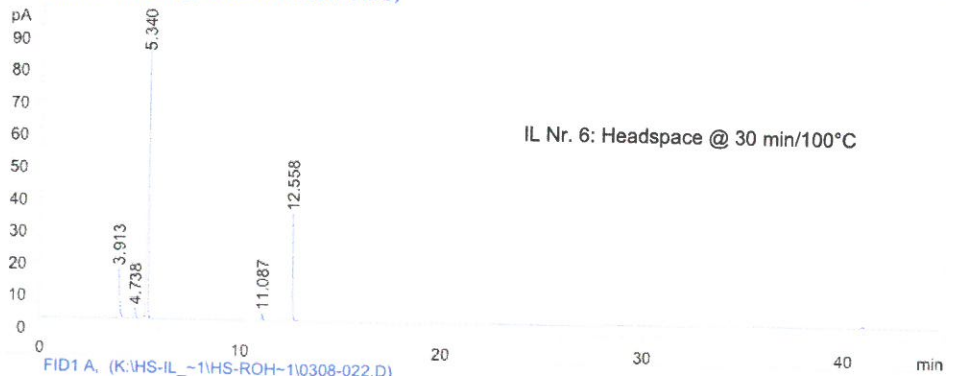
8 Anhang

8.1 Chromatogramme GC-Headspace und GC mit Flüssigdosierung

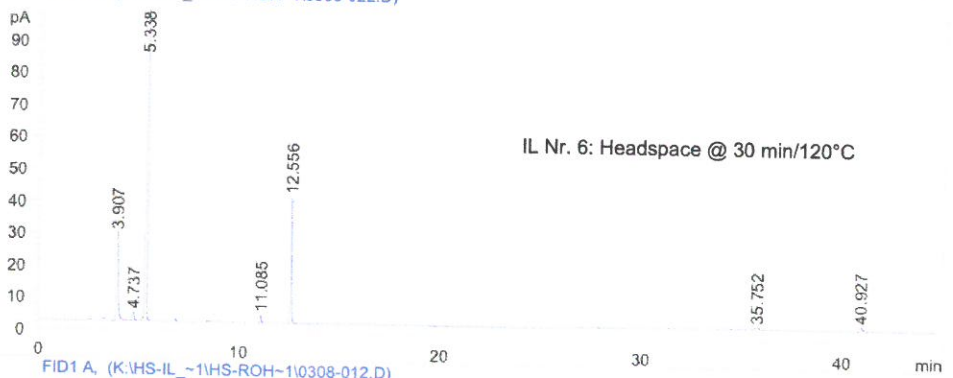
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0306-012.D)



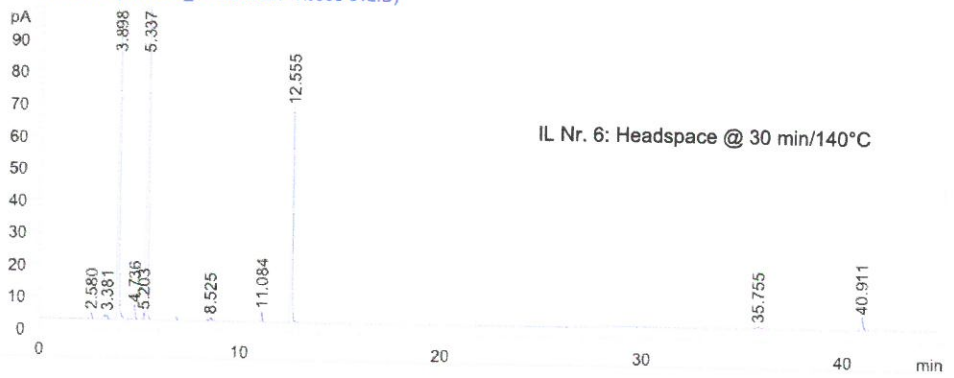
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0307-012.D)



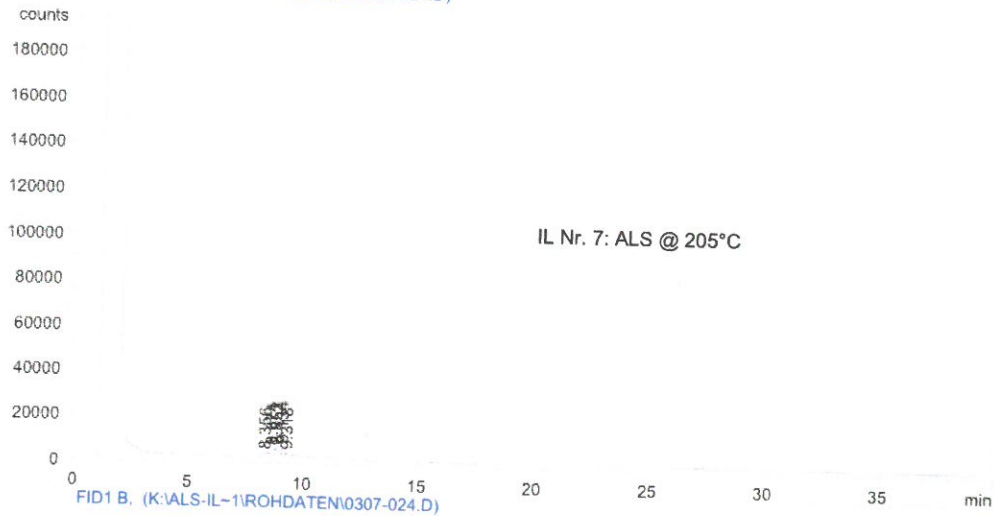
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0308-022.D)



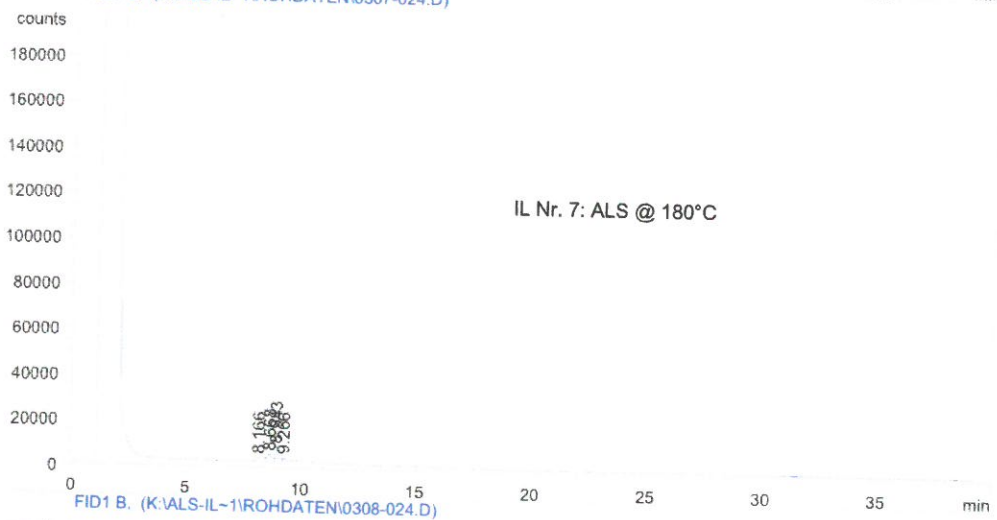
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0308-012.D)



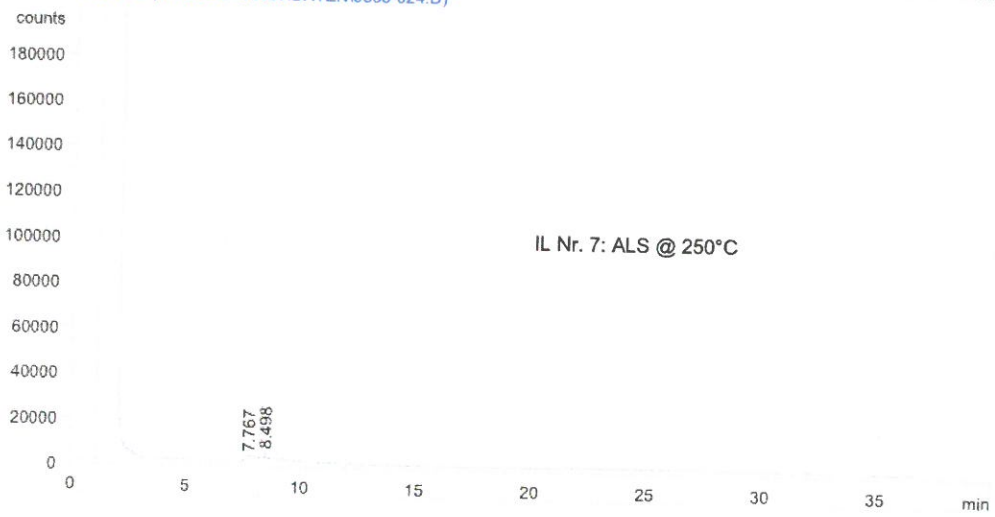
FID1 B, (K:\ALS-IL-1\ROHDATEN\0306-024.D)



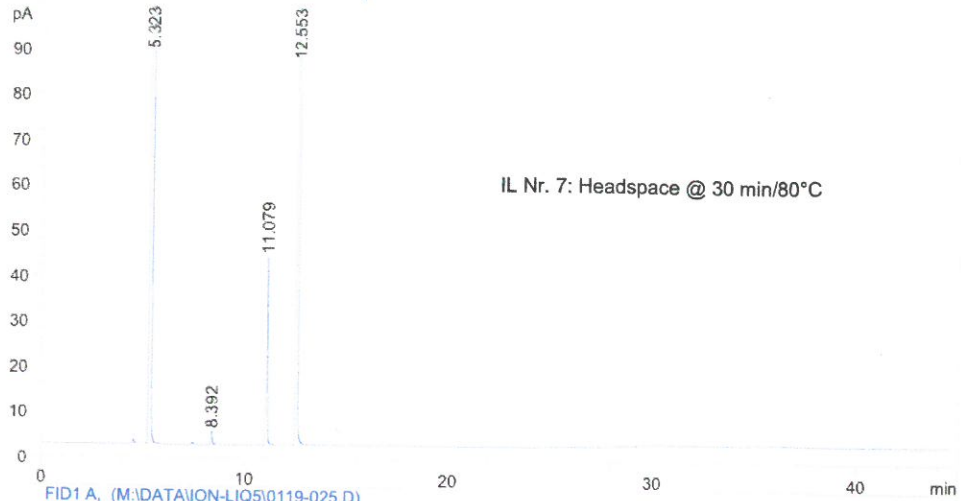
FID1 B, (K:\ALS-IL-1\ROHDATEN\0307-024.D)



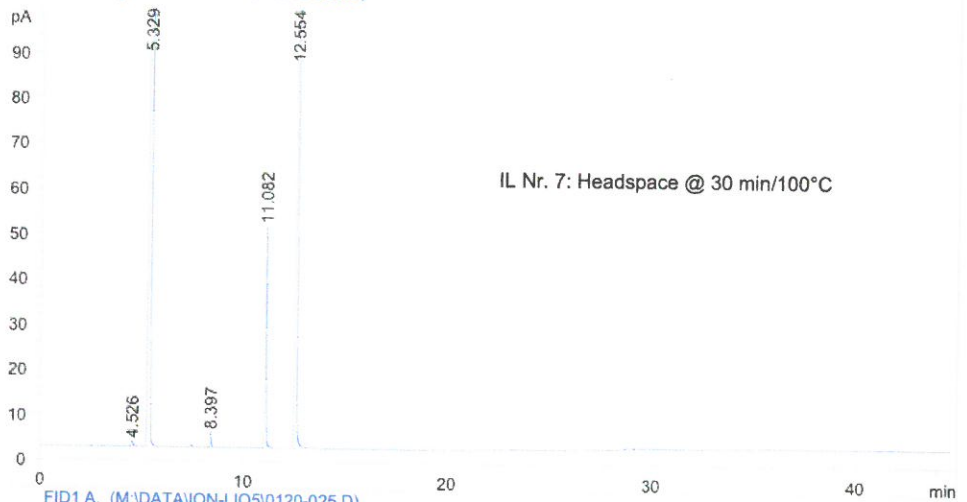
FID1 B, (K:\ALS-IL-1\ROHDATEN\0308-024.D)



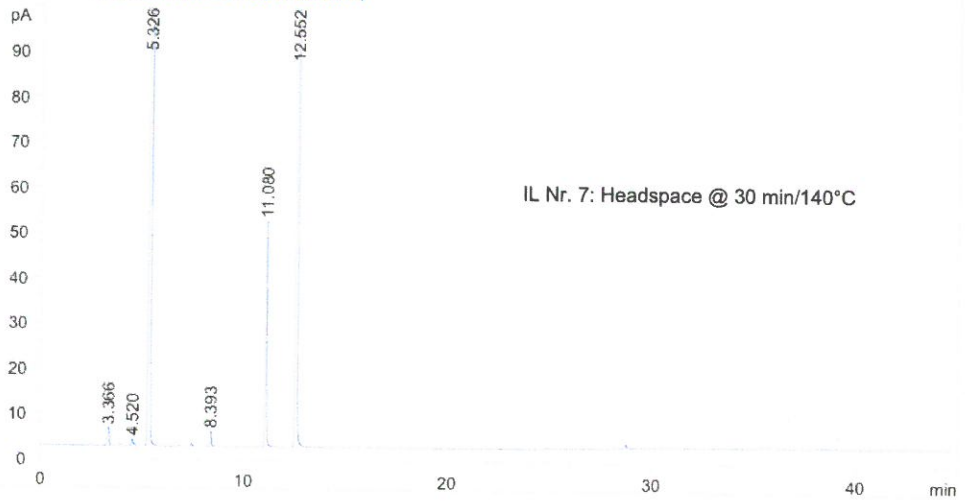
FID1 A, (M:\DATA\ION-LIQ5\0118-025.D)

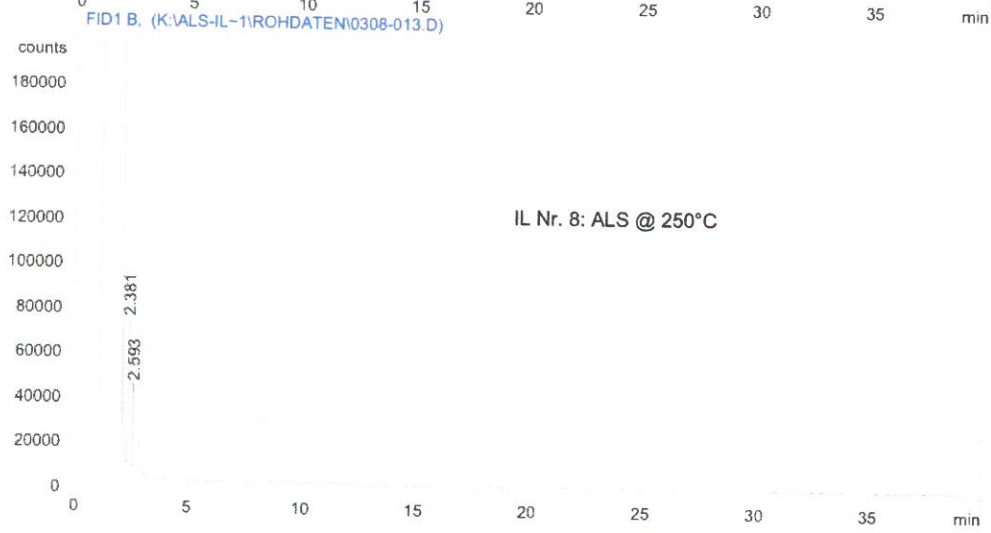
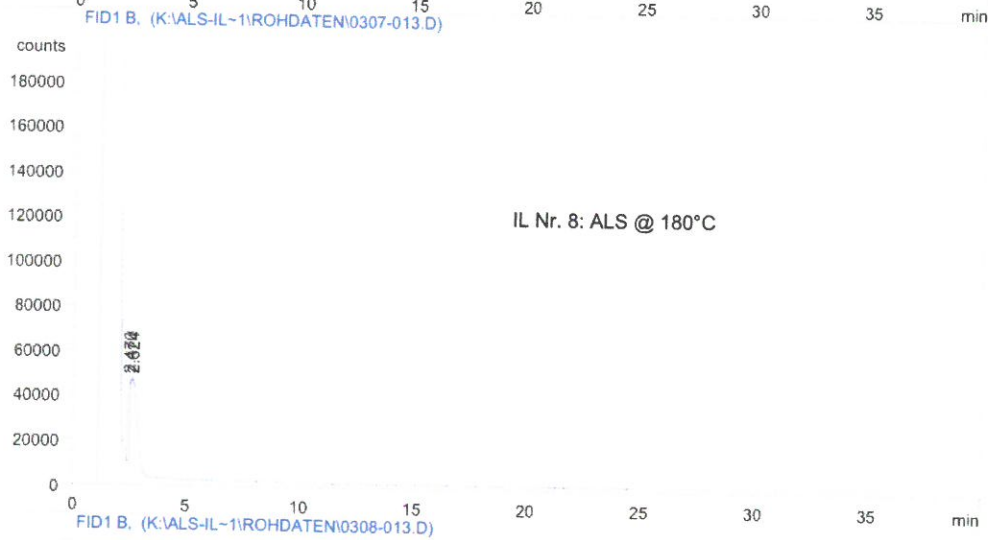
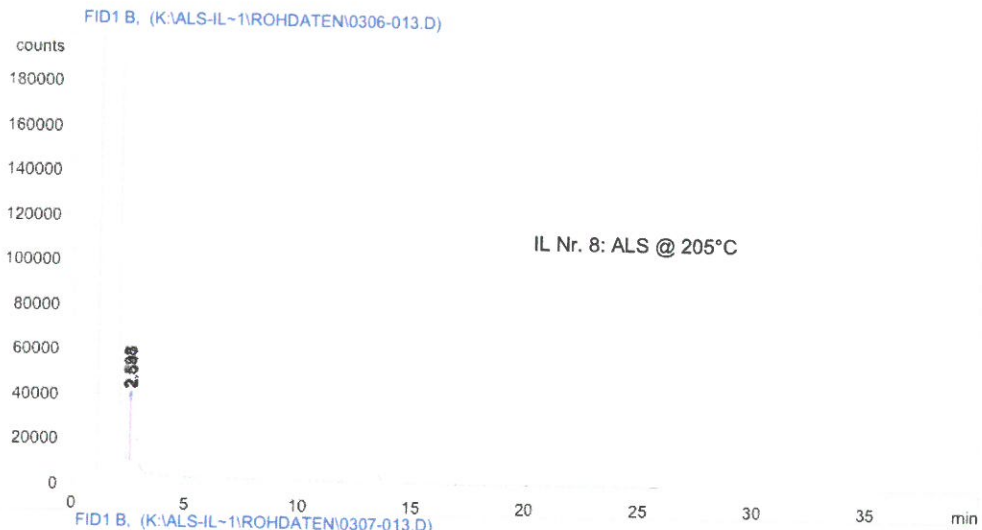


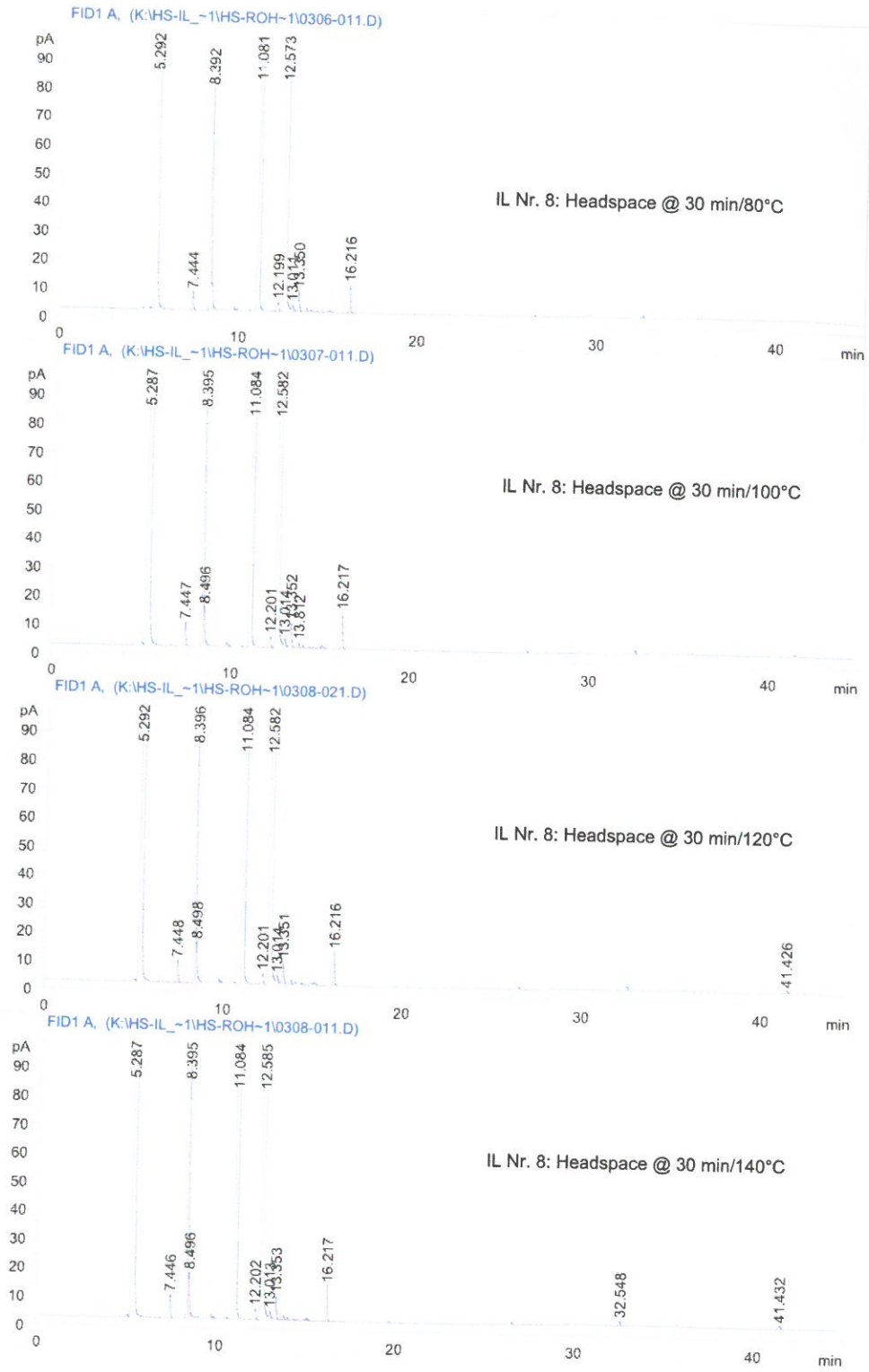
FID1 A, (M:\DATA\ION-LIQ5\0119-025.D)

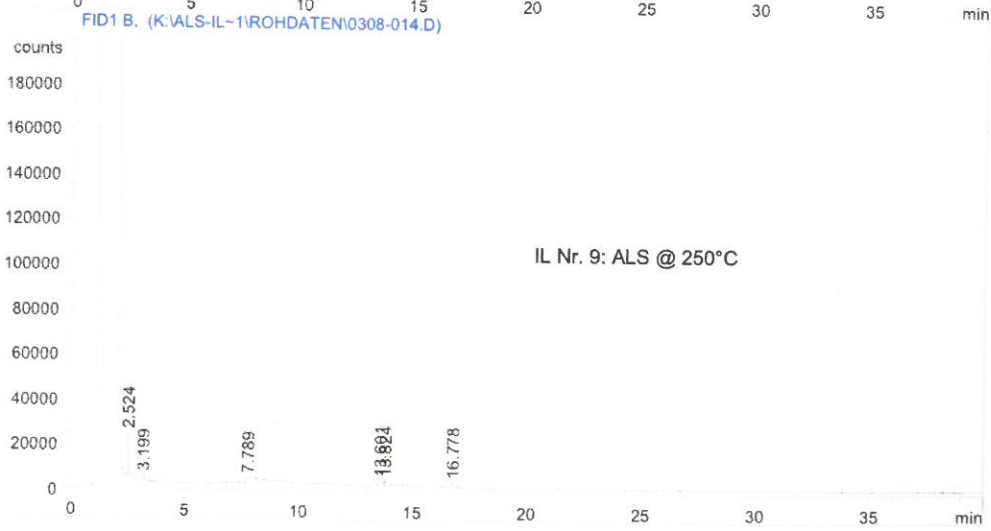
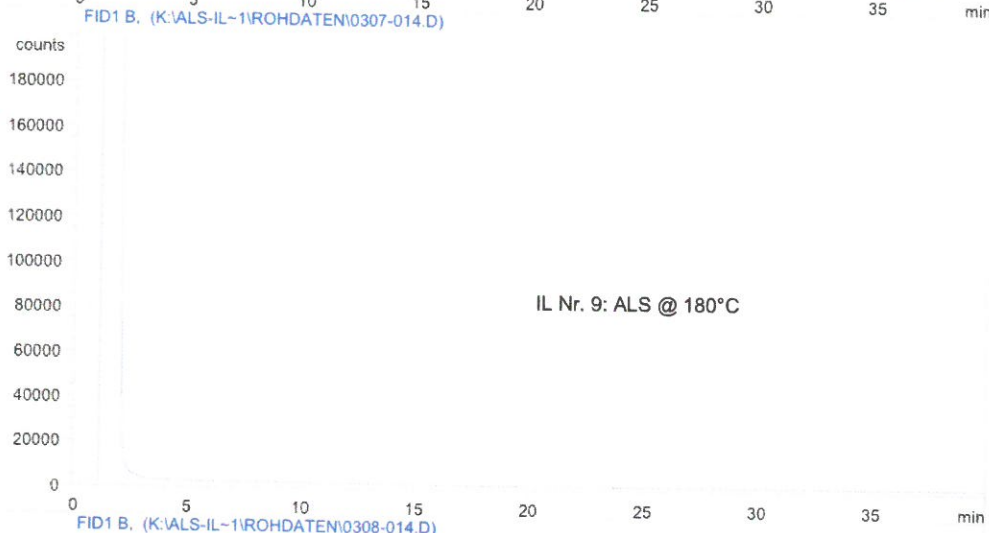
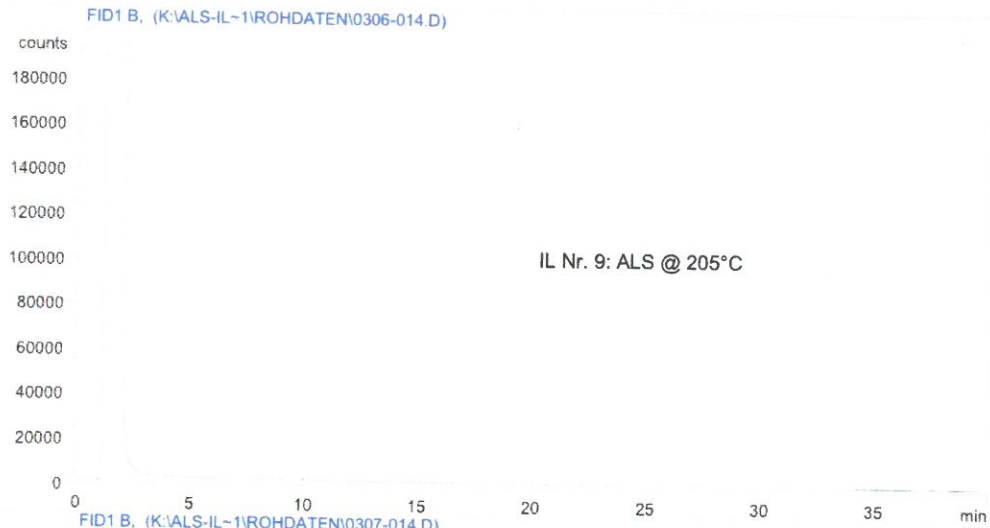


FID1 A, (M:\DATA\ION-LIQ5\0120-025.D)

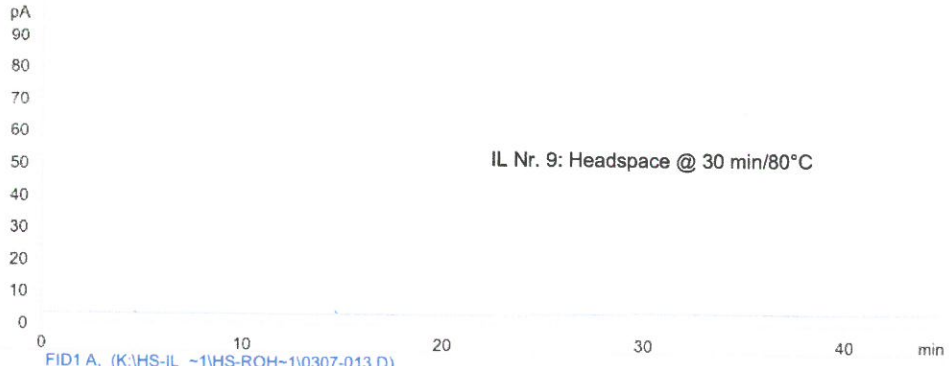




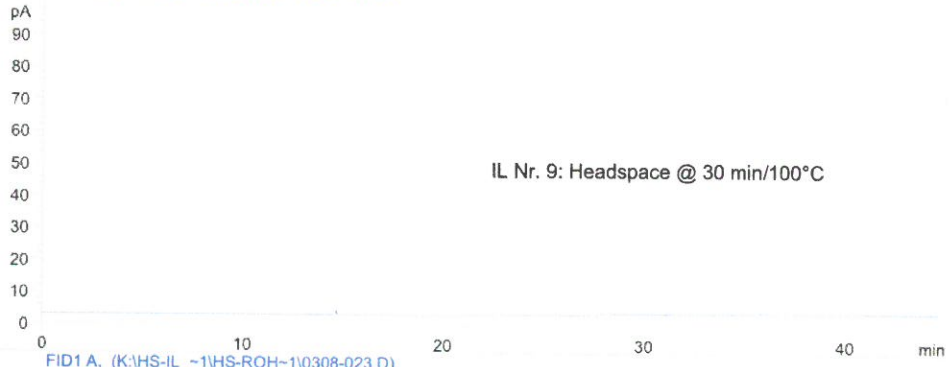




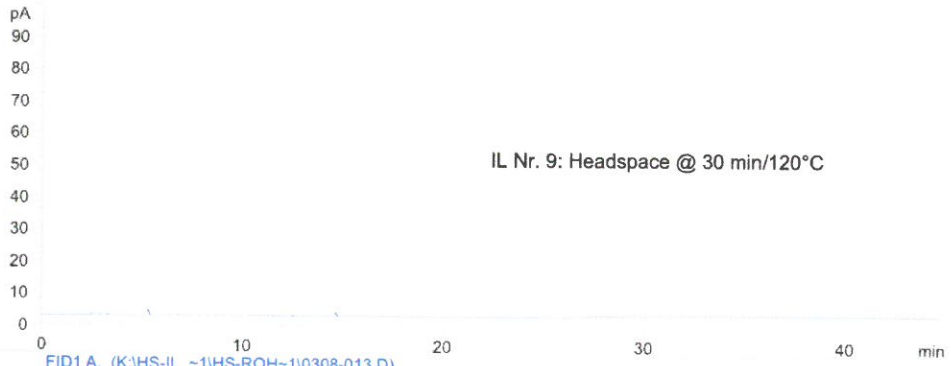
FID1 A, (K:\HS-IL_~1\HS-ROH~1\0306-013.D)



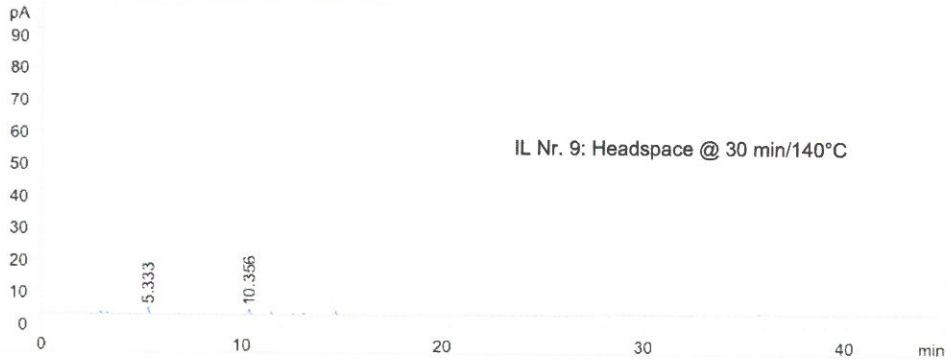
FID1 A, (K:\HS-IL_~1\HS-ROH~1\0307-013.D)

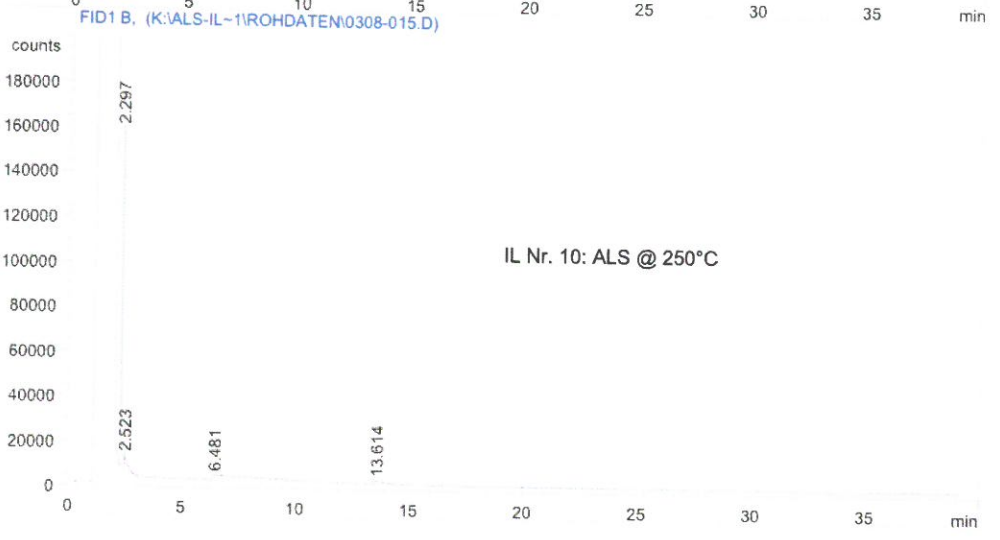
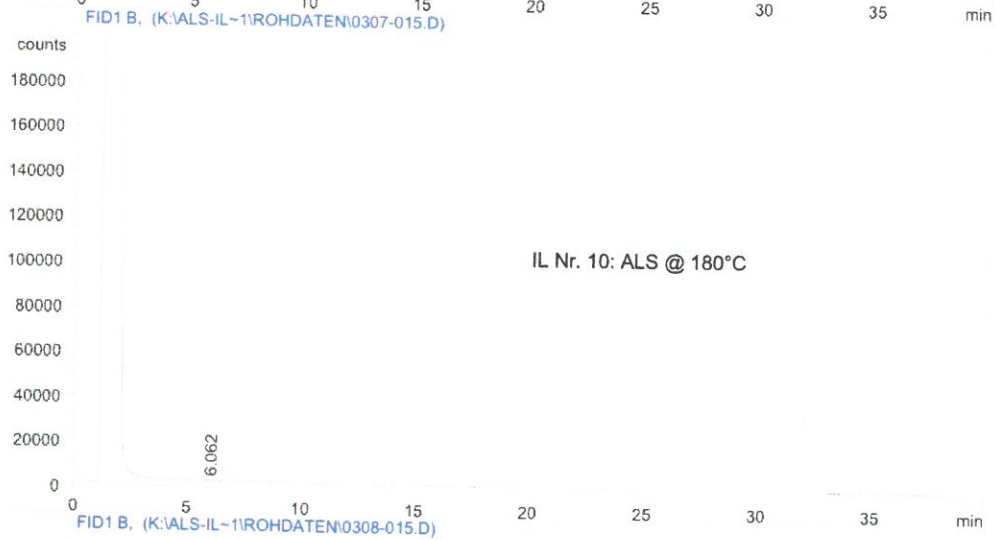
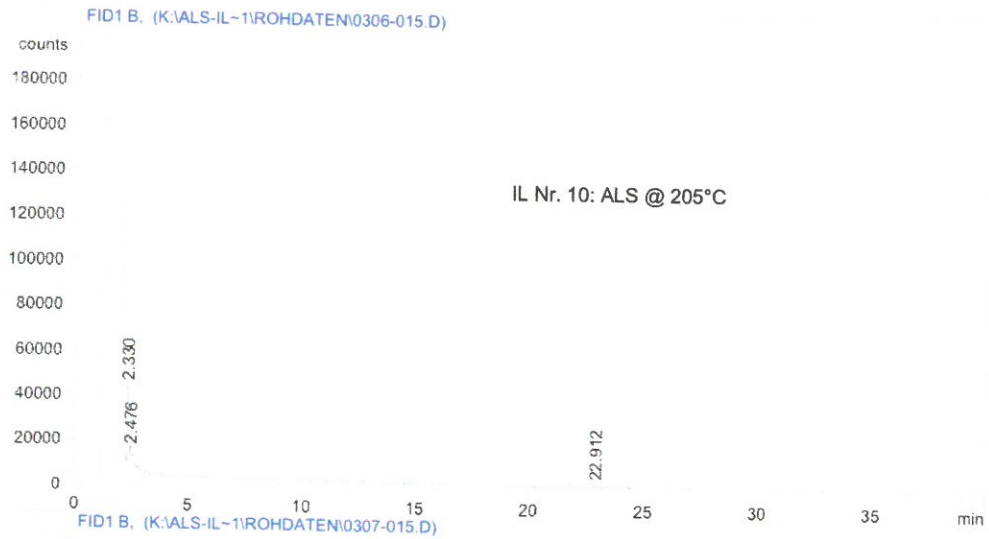


FID1 A, (K:\HS-IL_~1\HS-ROH~1\0308-023.D)

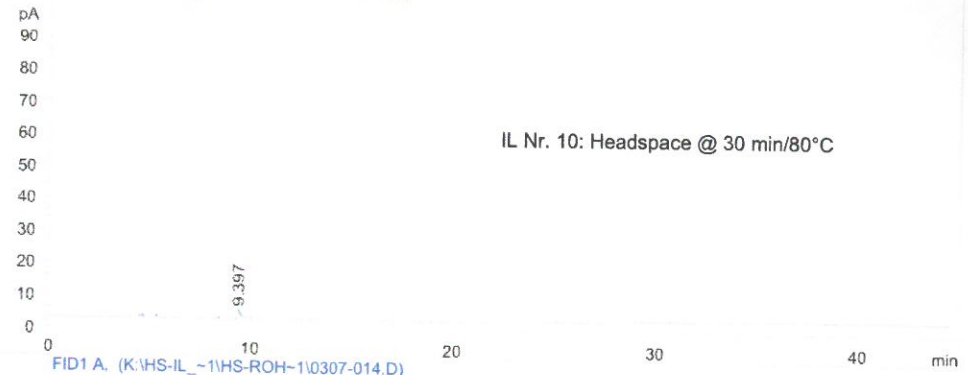


FID1 A, (K:\HS-IL_~1\HS-ROH~1\0308-013.D)

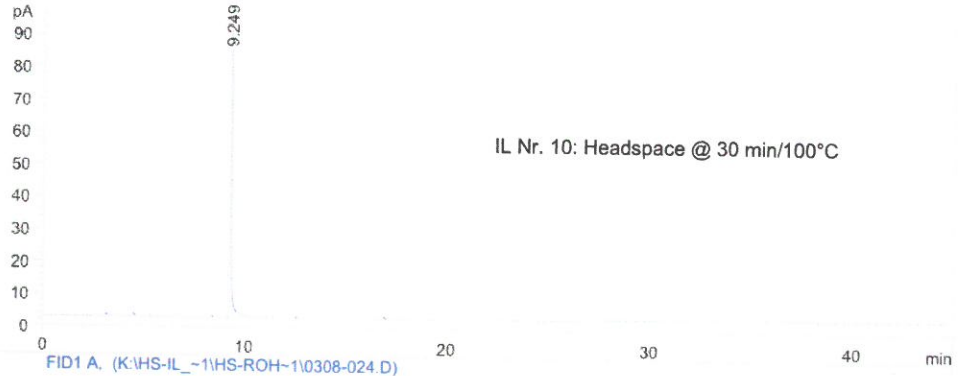




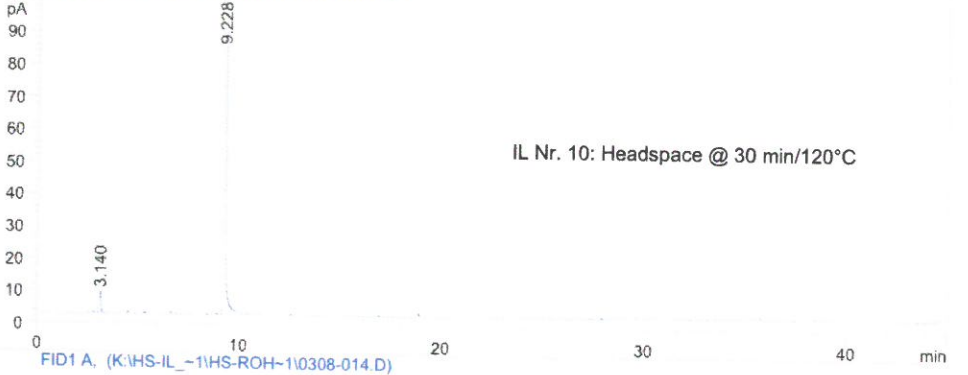
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0306-014.D)



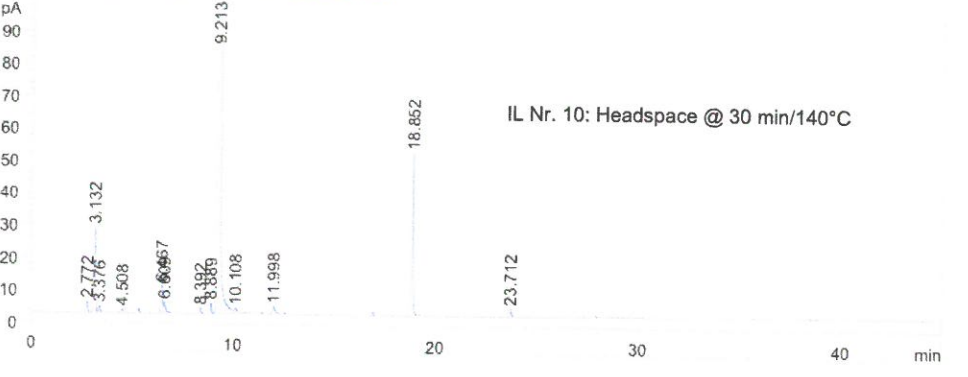
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0307-014.D)



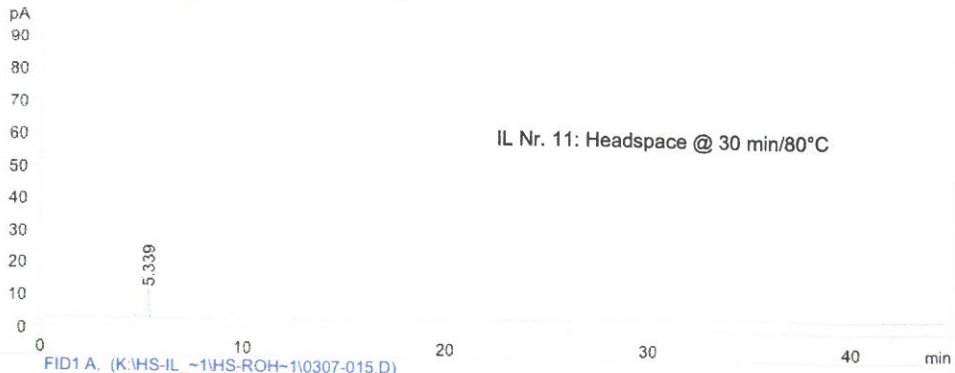
FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0308-024.D)



FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0308-014.D)

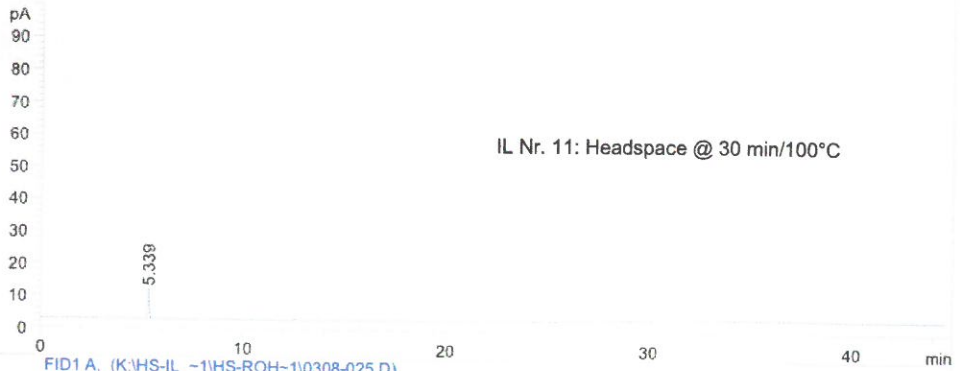


FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0306-015.D)



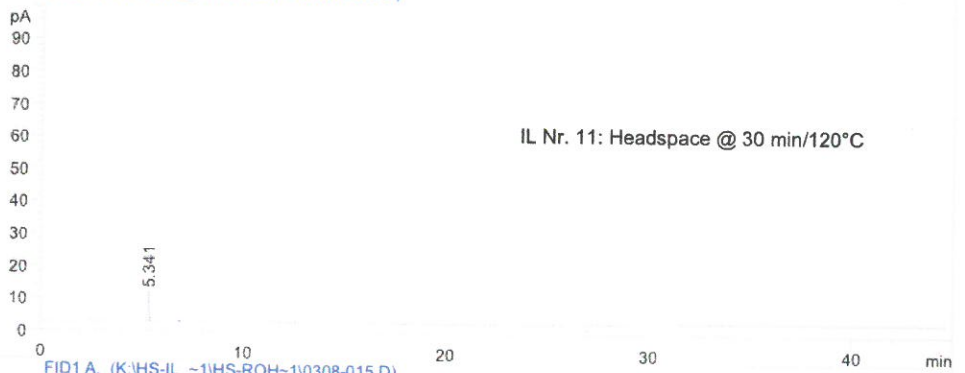
IL Nr. 11: Headspace @ 30 min/80°C

FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0307-015.D)



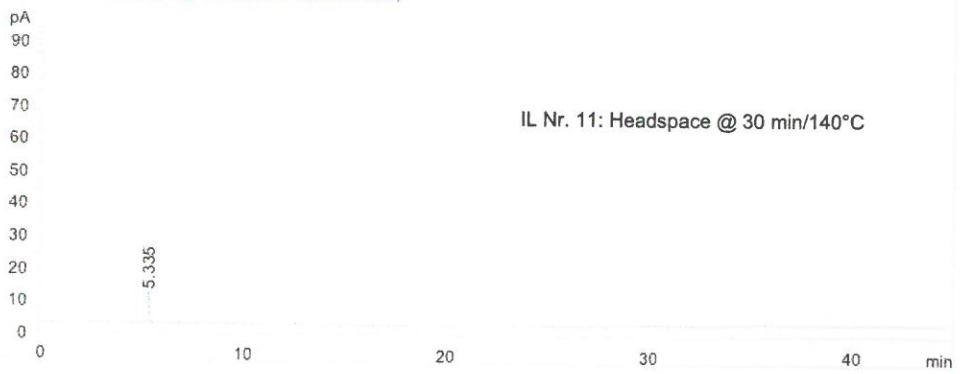
IL Nr. 11: Headspace @ 30 min/100°C

FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0308-025.D)



IL Nr. 11: Headspace @ 30 min/120°C

FID1 A, (K:\HS-IL_-1\HS-ROH-1\0308-015.D)



IL Nr. 11: Headspace @ 30 min/140°C