

Implementierung von Nachhaltigkeitskriterien in die chemische Forschung, Entwicklung und Lehre am Beispiel ionischer Flüssigkeiten



seit 1558

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Denise Reinhardt
geboren am 23.10.1981 in Mühlhausen/Thüringen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Burkhard König, Universität Regensburg

Tag der öffentlichen Verteidigung: 11.03.2009

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,
man muss sie für fertig erklären, wenn man nach
Zeit und Umständen das Möglichste getan hat.

J. W. von Goethe, Italienische Reise (über sein Drama *Iphigenie auf Tauris*), 1787

Bibliographische Beschreibung

Thema: Implementierung von Nachhaltigkeitskriterien in die chemische
Forschung, Entwicklung und Lehre am Beispiel ionischer Flüssigkeiten

Dissertation
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am: 06.02.2009

von: Denise Reinhardt
geb. am 23.10.1981
in Mühlhausen/Th.

Diese Arbeit besteht aus: 219 Seiten
 53 Abbildungen
 38 Tabellen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Integration von ökologischen und ökonomischen Nachhaltigkeitskriterien in die chemische Forschung, Entwicklung und Lehre. Im Fokus der Betrachtungen steht die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten. Es werden Aspekte der ganzheitlichen Bewertung der Synthese und Anwendung ionischer Flüssigkeiten im Forschungs- und Entwicklungsstadium betrachtet, um das Potential ionischer Flüssigkeiten als nachhaltige Substanzklasse zu charakterisieren. Ziel ist es, anhand dieses Exempels das Vorgehen einer ganzheitlichen und lebenswegbasierten Bewertung im Stadium der Forschung und Entwicklung und eine Möglichkeit der Integration nachhaltiger Aspekte in die chemische Lehre zu demonstrieren.

Jena, 06.02.2009

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Günter Kreisel danke ich für die gute Betreuung, ständige Gesprächsbereitschaft sowie das in mich gesetzte Vertrauen und seine Motivation. Ferner danke ich ihm für die Erstellung des Erstgutachtens.

Mein besonderer, herzlicher Dank gilt Frau Dr. Dana Kralisch für ihre stete Betreuung, zahlreichen Anregungen und Diskussionen. Ohne ihre Ideen, immerwährende Aufmunterung und optimistische Interpretation meiner Resultate wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Dr. Annegret Stark danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei fachlichen Fragestellungen sowie für die fruchtbare Zusammenarbeit, beispielsweise innerhalb des Abschnittes der Integration ionischer Flüssigkeiten in die Lehre, sowie für die Bereitstellung von Chemikalien. Ihre vielen wertvollen Anregungen, Hilfestellungen und die konstruktiven Gespräche haben unermüdlich zum Fortgang der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Burkhard König danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen dieser Arbeit.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, stellvertretend Herrn Dr. Maximilian Hempel, danke ich für die ideelle und finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka für seine stete, unterstützende Bereitschaft bezüglich fachlicher Gespräche und Zugang zu Messgeräten.

Ferner danke ich Dr. Dana Kralisch, Dr. Annegret Stark, Dipl.-Chem. Sabine Hübschmann und Dr. Andreas Kirsch für das zahlreiche Korrekturlesen und die hilfreichen Diskussionen. Den Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie sei für die nette Arbeitsatmosphäre und Hilfestellungen gedankt, stellvertretend Gisela Gottschalt, Claudia Palik und Dipl.-Ing. Marina Sammler. Dipl.-Ing. Renate Grunert danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor. Dipl.-Ing. Beate Fähndrich danke ich für die durchgeführten thermogravimetrischen Analysen. Ferner danke ich Martin Hahn für die durchgeführten Arbeiten zur Extraktion im Rahmen seiner hilfswissenschaftlichen Tätigkeit, und Dipl.-Chem. Martin Sellin, Dipl.-Chem. Michael Strümpel sowie E.L. Johannes Zimmermann für fachliche Hilfestellungen und Bereitstellung ionischer Flüssigkeiten. Dr. Wolfgang Fried und Dipl.-Ing. Julia Sorina-Müller danke ich für ihre Bemühungen, mich mit der Thematik der statistischen Versuchsplanung und –auswertung vertraut zu machen. Dipl.-Chem. Florian Ilgen danke ich für die nette Zusammenarbeit im Rahmen der Bewertung

alternativer Reaktionsmedien in der Diels-Alder-Reaktion. Stephan Reich bin ich für experimentelle Arbeiten im Rahmen der Entwicklung der Lehrversuche zu Dank verpflichtet.

Mein ganz besonderer Dank und meine Verbundenheit gilt meiner Familie, meinem Lebenspartner Marcel Ott und meinen Freunden für ihre Unterstützung, Kraft und Liebe. Danke!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Problem- und Zielstellung	18
3	Theoretische Grundlagen	21
3.1	Bewertung nachhaltiger Produkte, Prozesse und Prozessentwicklungen in der Forschung und Entwicklung.....	21
3.1.1	Qualitative und quantitative Implementierung ökologischer Kriterien in die Entwicklung und Bewertung von Produkten und Prozessen.....	23
3.1.2	Die Ökobilanzierung als Werkzeug zur ökologischen Bewertung von Produkten und Prozessen	29
3.1.3	Anwendung von Lebenszyklusanalysen für Produktdesign und Prozessoptimierung/Integration ökologischer und ökonomischer Kriterien in Forschung, Entwicklung und Produktion	30
3.2	Ionische Flüssigkeiten.....	48
3.2.1	Zu Historie, Eigenschaften und Verwendung ionischer Flüssigkeiten	48
3.2.2	Synthese ionischer Flüssigkeiten.....	52
3.2.3	Ionische Flüssigkeiten im Kontext „grüner“ Chemie: Chancen und Herausforderungen für die zukünftige Forschung und Entwicklung.....	55
3.3	Der Nachhaltigkeitsgedanke in der Ausbildung – Integration ionischer Flüssigkeiten in die Lehre	62
3.3.1	Nachhaltigkeit, nachhaltige Entwicklung und Bewertung von Prozessen in der Lehre	62
3.3.2	Ionische Flüssigkeiten in der Lehre	64
4	Aspekte der Bewertung nachhaltiger Produkt- und Prozessentwicklungen am Beispiel der Synthese ionischer Flüssigkeiten	66
4.1	Einführung.....	66
4.2	Zur Syntheseoptimierung N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten – Screening von Prozessparametern	69
4.2.1	Betrachtungen zur ökologischen und ökonomischen Effizienz der Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan.....	70
4.2.2	Zusammenfassung der Optimierungsprozedur.....	80
4.2.3	Weitere Aspekte zur Prozessoptimierung.....	81
4.3	Gegenüberstellung von Ökobilanz und ECO-Methode – Validierung des Energiefaktors EF	84
4.4	Erweiterung der ECO-Methode – Implementierung der statistischen Versuchsplanung	87
4.4.1	Einführung in die statistische Versuchsplanung	87
4.4.2	Anwendung der statistischen Versuchsplanung auf die Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid.....	89
5	Bewertung alternativer Reaktionsmedien im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion	100
5.1	Die Diels-Alder-Reaktion.....	101
5.1.1	Der Lösungsmittelleffekt in Diels-Alder-Reaktionen	101
5.1.2	Vergleich der eingesetzten Medien.....	104
5.1.3	Vergleich zu weiteren ionischen Flüssigkeiten	115
5.1.4	Zusammenfassung der Untersuchungen.....	119

5.1.5	Validierung der erhaltenen Ergebnisse	120
5.2	Ökobilanzieller Vergleich der Bereitstellung von [C ₆ mim][BF ₄] und 1,3-Dimethylharnstoff/Zitronensäure mit konventionellen Lösungsmitteln.....	125
6	Konzept für die Integration ionischer Flüssigkeiten und Prinzipien der Green Chemistry in das chemische Curriculum.....	127
7	Zusammenfassung und Ausblick	136
8	Literatur	142
9	Anhang.....	163
9.1	Verwendete Chemikalien und deren Herkunft	163
9.2	Verwendete Geräte und Software.....	164
9.2.1	Verwendete Software	164
9.2.2	Verwendete Geräte	166
9.3	Durchgeführte Reaktionen	167
9.3.1	Menschutkin-Reaktion.....	167
9.3.2	Halogenidaustausch.....	168
9.4	Zur Syntheseoptimierung ionischer Flüssigkeiten	168
9.4.1	Anmerkungen zum Dateninventar zur Ermittlung des Energiefaktors	168
9.4.2	Grundlagen zur Bestimmung der Toxizitätspotentiale	172
9.4.3	Verwendete Preise als Grundlagen zur Bestimmung des Kostenfaktors	173
9.4.4	Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse	174
9.4.5	Gegenüberstellung von Ökobilanz und ECO-Methode–Validierung des Energiefaktors EF	177
9.5	Zur statistischen Versuchsplanung	178
9.5.1	Statistische Versuchsplanung – ausgewählte Begriffsdefinitionen	178
9.5.2	Linearer Versuchsplan	182
9.5.3	Quadratischer Versuchsplan – Effekte, Regressionspolynome und Adäquatheit	190
9.6	Diels-Alder-Reaktion	191
9.6.1	Durchführung der Reaktionen, analytische Auswertung	191
9.6.2	Thermogravimetrische Analyse.....	193
9.6.3	Anmerkungen zum Dateninventar zur Ermittlung des Energiefaktors	194
9.6.4	Grundlagen zur Bestimmung der Toxizitätspotentiale und EHS-Indikatoren..	196
9.6.5	Verwendete Preise als Grundlagen zur Bestimmung des Kostenfaktors	199
9.6.6	Weitere getestete ionische Flüssigkeiten in der Beispielreaktion	199
9.6.7	Performancematrix zur Ermittlung der Präferenzreihenfolge	201
9.6.8	Ökobilanzieller Vergleich der Bereitstellung von [C ₆ mim][BF ₄] und 1,3-Dimethylharnstoff/Zitronensäure mit konventionellen Lösungsmitteln	201
9.7	Ionische Flüssigkeiten in der Lehre – Anleitungen zum Experimentalkurs	204
9.7.1	Experimente	204
9.7.2	Ermittlung der Kennzahlen in tabellarischer Form	211
Lebenslauf.....	215
Veröffentlichungen.....	217
Selbständigkeitserklärung.....	219

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1	Darstellung der ökologischen und ökonomischen Belastungen, Freiheitsgrade, des Prozesswissens und Optimierungspotentials in Abhängigkeit von der Zeit.....	32
Abbildung 3-2	Auszug aus GlaxoSmithKline <i>Solvent Selection Guide</i>	36
Abbildung 3-3	Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten	49
Abbildung 3-4	Reaktionsschema zur Darstellung N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten	53
Abbildung 3-5	Darstellung ionischer Flüssigkeiten nach der Eintopfsynthese bzw. Multikomponentenreaktion	55
Abbildung 4-1	Ganzheitliche Bewertung alternativer Prozesse und Produkte	67
Abbildung 4-2	Beispiele der die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit beeinflussenden Syntheseparameter	68
Abbildung 4-3	Synthesestufen zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten auf N-Methylimidazolbasis	69
Abbildung 4-4	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung des GUF(acT) und EF in Abhängigkeit der Lösungsmittelwahl	73
Abbildung 4-5	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung des GUF(WmE) in Abhängigkeit von der Lösungsmittelwahl	74
Abbildung 4-6	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung GUF(acT) und EF in Abhängigkeit von der Stoffmengenkonzentration....	76
Abbildung 4-7	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung der Temperaturabhängigkeit des KF und EF	77
Abbildung 4-8	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung der Zeitabhängigkeit des EF und KF	79
Abbildung 4-9	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung der Zeitabhängigkeit des EF und KF, Integration des Aufarbeitungsschrittes	80
Abbildung 4-10	Validierung des Energiefaktors	85
Abbildung 4-11	Suche nach lokalen/globalen Optima mit Hilfe der OFAT-Methode.	88
Abbildung 4-12	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Antwortgröße Ausbeute.....	92
Abbildung 4-13	Pareto-Diagramm für die Antwortfunktion Ausbeute.....	94
Abbildung 4-14	Pareto-Diagramm für die Antwortfunktion Energiefaktor.....	95
Abbildung 4-15	Effekt der Temperatur auf die Ausbeute	97
Abbildung 4-16	Effekt des Stoffmengenverhältnisses auf die Ausbeute.....	98
Abbildung 5-1	Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungsmodell der Reaktanden und Lösungsmittel während der Diels-Alder-Reaktion	102
Abbildung 5-2	Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in Zitronensäure/DMU (w/w, 40/60)	103
Abbildung 5-3	Reaktionsschema zur Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat	104
Abbildung 5-4	Umsatz von Methylacrylat, Bildung des endo-Produktes innerhalb der Diels-Alder-Reaktion mit 1,3-Cyclopentadien in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel	106
Abbildung 5-5	Energiefaktoren EF zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien.....	107
Abbildung 5-6	Energiefaktor EF zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien, Recycling	110
Abbildung 5-7	Qualitative Erfassung der (öko)toxischen Effekte der verwendeten Lösungsmittel	111
Abbildung 5-8	Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der akuten Toxizität, GUF(acT), zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels zur Synthese.....	112

Abbildung 5-9	Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der wasservermittelten Effekte, GUF(WmE), zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien für die verwendeten Lösungsmittelalternativen zur Synthese.....	113
Abbildung 5-10	Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der wasservermittelten Effekte, GUF(WmE), zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels....	114
Abbildung 5-11	Kostenfaktor KF unter Berücksichtigung eines 100 fachen Einsatzes.....	115
Abbildung 5-12	Aufteilung des kumulierten Energieaufwandes bezüglich Materialien und Entsorgung/Abwasserreinigung zur Bereitstellung von 1 kg [C ₆ mim][BF ₄]	118
Abbildung 5-13	Verknüpfung der EHS-Methode mit der Methode des kumulierten Energieaufwandes	124
Abbildung 5-14	Gegenüberstellung der ökobilanziellen Wirkkategorien verschiedener Lösungsmittelalternativen	126
Abbildung 6-1	Zusammenfassung der im vorgeschlagenen Kurs durchzuführenden Synthesen	128
Abbildung 6-2	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan in Abhängigkeit von der Zeit und vom Energieeintrag	131
Abbildung 6-3	Qualitative Erfassung der (öko)toxischen Effekte der verwendeten Substanzen und hergestellten ionischen Flüssigkeiten im Rahmen des Praktikums.	132
Abbildung 9-1	Exemplarische Umberto [®] -Stoff- und Energiestromnetze zur Darstellung von [C ₆ mim]Cl bzw. [C ₆ mim][BF ₄].....	165
Abbildung 9-2	Sich aus dem Regressionspolynom der Zielgröße Ausbeute ergebende Antwortfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Moläquivalenten	183
Abbildung 9-3	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Zielgröße Energiefaktor EF.	184
Abbildung 9-4	Sich aus dem Regressionspolynom der Zielgröße Energiefaktor EF ergebende Antwortfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Moläquivalenten.....	184
Abbildung 9-5	Isolinien der erwarteten Antwortfläche der Zielfunktion Energiefaktor EF bei Variation der Moläquivalente und Temperatur	185
Abbildung 9-6	Pareto-Chart für die Antwortfunktion Kostenfaktor KF	185
Abbildung 9-7	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Zielgröße Kostenfaktor KF ..	186
Abbildung 9-8	Sich aus dem Regressionspolynom der Zielgröße Kostenfaktor KF ergebende Antwortfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Moläquivalenten.....	186
Abbildung 9-9	Pareto-Chart für die Antwortfunktion Faktor für Gesundheit und Umwelt, akute Toxizität.....	186
Abbildung 9-10	Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Zielgröße Faktor für Gesundheit und Umwelt, akute Toxizität	187
Abbildung 9-11	Zeitabhängiger Umsatz von Methylacrylat in der Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat, Vergleich ionischer Flüssigkeiten.....	193
Abbildung 9-12	Thermogravimetrische Analyse von [C ₆ mim][BF ₄] im Vergleich zu Zitronensäure/DMU	193
Abbildung 9-13	Zeitabhängiger Umsatz von Methylacrylat in der Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat, Vergleich ionischer Flüssigkeiten.....	200
Abbildung 9-14	Experimenteller Aufbau des Praktikumsversuches	208
Abbildung 9-15	¹ H-NMR-Spektrum von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid.	209

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	E-Faktor und dessen Größenordnungen in Abhängigkeit vom Industriesektor	23
Tabelle 3-2	Bestimmung des Fate Index $F_{i,j}$	44
Tabelle 3-3	Eigenschaften und mögliche resultierende Vorteile ionischer Flüssigkeiten	50
Tabelle 4-1	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan, Variation des Stoffmengenverhältnis der Edukte, der Temperatur, Zeit, Lösungsmittelwahl, Molarität der Stickstoffbase	71
Tabelle 4-2	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan bzw. 1-Chlorbutan, Variation des Lösungsmittels, Stoffmengenverhältnis der Edukte, Molarität der Stickstoffbase	82
Tabelle 4-3	Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorbutan, 1-Chlorhexan bzw. 1-Chloroctan.....	83
Tabelle 4-4	Darstellung der Parameterkonstellationen des <i>Baseline</i> - bzw. <i>Best-Case</i> -Experimentes	84
Tabelle 4-5	Festlegung des Untersuchungsgebietes, der Einfluss- und Zielgrößen und Stufen.	90
Tabelle 4-6	2 ³ vollfaktorieller Versuchsplan, Resultate	91
Tabelle 4-7	Vergleich der experimentell und mittels Regressionspolynom ermittelten Antwortgröße Ausbeute.....	98
Tabelle 5-1	Beispiele möglicher Komponenten der Schmelzsysteme	103
Tabelle 5-2	Verwendete Lösungsmittel, Reaktionsbedingungen, Umsätze und endo/exo-Selektivitäten für die Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien	105
Tabelle 5-3	Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in [C ₆ mim][BF ₄], Berücksichtigung eines Recyclings	109
Tabelle 5-4	Weitere eingesetzte ionische Flüssigkeiten und deren Performance in der Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Dicyclopentadien	116
Tabelle 5-5	Parameter und Ergebnisse für <i>Best-Case</i> - im Vergleich zu <i>Baseline</i> -Szenarien	117
Tabelle 6-1	Kenngößen im Rahmen des Praktikumskonzeptes	129
Tabelle 6-2	Aufgabenstellung und Zeitplan des Kurses.....	135
Tabelle 9-1	Auflistung des in die Bewertung integrierten Energieverbrauches in Abhängigkeit von der Zeit.....	171
Tabelle 9-2	Gegenüberstellung der ermittelten Indexwerte $IndVal_{i,j}$ und Datenquellen zur Berechnung der Toxizitätspotentiale innerhalb der Synthesebewertung.....	172
Tabelle 9-3	Zusammenfassung der Faktoren EF, GUF(acT, chrT, WmE) und KF im Rahmen der Bewertung und Optimierung der Synthese ionischer Flüssigkeiten.....	175
Tabelle 9-4	Zusammenfassung der ermittelten Werte für KEA und ökobilanzielle Wirkkategorien für das <i>Baseline</i> - bzw. <i>Best-Case</i> -Experiment.	177
Tabelle 9-5	Mögliche Versuchsfehler.	181
Tabelle 9-6	2 ³ vollfaktorieller Versuchsplan, Resultate	182
Tabelle 9-7	Vergleich der experimentell aus den Stützpunkten und theoretisch aus dem Regressionspolynom erhaltenen Werte für die Antwortgrößen EF, KF und GUF (acT, chrT, WmE)	189
Tabelle 9-8	Orthogonal zusammengesetzter Versuchsplan, Resultate	190
Tabelle 9-9	Gegenüberstellung der ermittelten Indexwerte $IndVal_{i,j}$ und Datenquellen zur Berechnung der Toxizitätspotentiale innerhalb der Diels-Alder-Reaktion.....	197
Tabelle 9-10	Zeitabhängiger Umsatz von Methylacrylat in der Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat, Vergleich ionischer Flüssigkeiten.....	200

Tabelle 9-11	Performancematrix zur Ermittlung der Präferenzreihenfolge für die Lösungsmittelalternativen.....	201
Tabelle 9-12	Wirkpotentiale nach CML für verschiedene Lösungsmittelalternativen.....	202
Tabelle 9-13	Wirkpotentiale nach CML für [C ₆ mim][BF ₄], Anteile der Menschutkin-Reaktion bzw. des N-Methylimidazols als IL-Precursor	203
Tabelle 9-14	Benötigte Chemikalien und deren Eigenschaften	204
Tabelle 9-15	Auswertung der ¹ H-NMR-spektroskopischen Messung und Berechnung der Ausbeute.....	210
Tabelle 9-16	Protokoll zu Energieverbrauch, Produktmasse und Verunreinigungen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, exemplarische Ergebnisse.....	211
Tabelle 9-17	Protokoll zu den bestimmten Kennzahlen Ausbeute, Atomökonomie, RME, E-Faktor und Energieeffizienz; exemplarische Ergebnisse.....	212
Tabelle 9-18	Bestimmung der Kenngröße Kosten; exemplarische Ergebnisse.....	212
Tabelle 9-19	Handout für Studenten: Protokoll zu Energieverbrauch, Produktmasse und Verunreinigungen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen..	213
Tabelle 9-20	Handout für Studenten: Protokoll zu Ausbeute, Atomökonomie, RME, E-Faktor und Energieeffizienz.	213
Tabelle 9-21	Handout für Studenten: Bestimmung der Kenngröße Kosten.....	214

Abkürzungsverzeichnis

ADP	Verbrauch abiotischer Ressourcen
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
AP	Versauerungspotential
BASIL	Biphasic Acid Scavenging Utilising Ionic Liquids
c	Konzentration
CML	Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden
δ	Chemische Verschiebung
DMU	1,3-Dimethylharnstoff bzw. <i>N,N</i> '-Dimethylharnstoff („urea“)
DP	Dangerous Property
EATOS	Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses
E-Faktor	Environmental Factor
ECO	Ecological and Economic Optimisation
EDP	Effective Dangerous Property
EF	Energiefaktor
EHS	Environmental, Health, Safety
EP	Eutrophierungspotential
F	Fate Index
F&E	Forschung und Entwicklung
FE	Funktionelle Einheit
FAETP	Ökotoxizitätspotential in Süßgewässern
GK	Giftklasse
GUF(acT)	Faktor für Gesundheit und Umwelt, akute Toxizität
GUF(chrT)	Faktor für Gesundheit und Umwelt, chronische Toxizität
GUF(WmE)	Faktor für Gesundheit und Umwelt, wasservermittelte Effekte
GWP	Treibhauspotential
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HTP	Humantoxizitätspotential
IL	Ionic liquid, ionische Flüssigkeit
IndVal	Index Value
KEA	Kumulierter Energieaufwand
KF	Kostenfaktor
KF	Karl-Fischer-Titration
K_{ow}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LCA	Life Cycle Assessment
LCC	Life Cycle Costing
LM	Lösungsmittel

MAETP	Ökotoxizitätspotential in marinen Gewässern
m	Masse
MIM	N-Methylimidazol
MIPS	Material Intensity per Service Unit
n	Stoffmenge
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOP	Nachhaltigkeit im organisch-chemischen Praktikum
ODP	Ozonabbaupotential
OFAT	One-factor-at-a-time
p	Druck
PhysVal	Physical Value
POCP	Potential zur Bildung von Photooxidantien
POD	Potential of Danger
REACH	Registrierung, Evaluierung und Autorisierung chemischer Substanzen
RME	Reaction Mass Efficiency
RPOD	Remaining Potential of Danger
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
SLCA	Simplified Life Cycle Assessment
T	Temperatur
t	Zeit
TETP	Terrestrisches Ökotoxizitätspotential
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VOC	Volatile Organic Compound
v/v	Volumenanteil
WGK	Wassergefährdungsklasse
w/w	Massenanteil
x	Molenbruch
[C ₁ C ₆ pyr][BTA]	1-Hexyl-1-Methylpyrrolidiniumbis{(trifluormethyl)sulfonyl}amid
[C ₁ mim][BF ₄]	1,3-Dimethylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₄ C ₄ im][BF ₄]	1,3-Dibutylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₄ mim][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₄ mim][BTA]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis{(trifluormethyl)sulfonyl}amid
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat
[C ₄ mim]Cl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C ₄ mim][OTf]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat
[C ₆ C ₆ im][BF ₄]	1,3-Dihexylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₆ mim][BF ₄]	1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C ₆ mim]Cl	1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid

1 Einleitung

„Unsere größte Herausforderung im 21. Jahrhundert ist es, die einstweilen noch abstrakt erscheinende Idee einer nachhaltigen Entwicklung zur Realität für alle Menschen dieser Erde zu machen.“ Kofi Annan

Diese Arbeit widmet sich der Bedeutung von Nachhaltigkeitsbewusstsein und ganzheitlichem Denken in der Chemie, der Bewertung von Nachhaltigkeit und Nachhaltigkeitsentwicklungen sowie der Förderung der Aus- und Weiterbildung hinsichtlich dieser Aspekte. Es wird die Implementierung ökologischer und ökonomischer Nachhaltigkeitskriterien in die chemische Forschung, Entwicklung und Lehre am Beispiel ionischer Flüssigkeiten vorgestellt.

Im Zuge der Industrialisierung und Globalisierung und durch zunehmende Belastungen für Mensch und Umwelt intensivierten sich die Bestrebungen, nachhaltige Aspekte in die Forschung und Produktion zu integrieren. Vor allem der chemische Sektor kann einen wesentlichen Beitrag zu einer nachhaltigen Entwicklung leisten, indem energie- und materialeffiziente Produktionsverfahren unter Verminderung von Unfallrisiken und Emissionen in die Umwelt entwickelt werden. Die mit der Produktion chemischer Produkte einhergehende zunehmende regionale bis globale Umweltbelastung sowie Chemieunfälle, wie beispielsweise 1976 in Italien (Seveso, Dioxin) oder 1984 in Indien (Bhopal, Methylisocyanat), erforderten einen Strukturwandel, der ein vorausschauenderes Arbeiten hinsichtlich Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltaspekten bedingte. Die integrierte, nachhaltige Entwicklung und Bewertung von chemischen Produkten und Prozessen ist dabei eine wesentliche Verantwortung und ferner Herausforderung für die chemische Produktion, aber auch für die Forschung und Entwicklung.

Aus diesen Bestrebungen heraus bildete sich neben dem industriell etablierten *Responsible-Care-Prinzip* das Konzept der *Green Chemistry*. *„Green chemistry, environmentally benign chemical synthesis, alternative synthetic pathways for pollution prevention, benign by design: these phrases all essentially describe the same concept. Green chemistry is the utilization of a set of principles that reduces or eliminates the use or generation of hazardous substances in the design, manufacture and application*

of chemical products”.^[1] *Green Chemistry* dient dabei als Leitbild im Rahmen der chemischen Forschung und Entwicklung mit dem Ziel, Umweltrisiken über den gesamten Lebenszyklus eines Produktes oder Prozesses nachhaltig zu reduzieren oder eliminieren.

Schwerpunkte einer nachhaltigen Entwicklung in der Chemie sind vor allem in Innovationen für neue Produkte und Prozesse unter Verbesserung der Ressourcen- und Energieeffizienz zu suchen. Eine der größten Herausforderungen der zukünftigen Weiterentwicklung stellt die Endlichkeit fossiler Rohstoffe dar, welche bisher den stetig wachsenden Bedarf an Grundstoffen und Energie decken. Die Erschließung alternativer Rohstoffquellen, z.B. für die Energiegewinnung oder als Baustein für die zukünftige Chemikalienproduktion, soll im Zusammenspiel mit effizienteren Verfahren den zukünftigen Bedarf decken. Weitere Arbeitsfelder mit Potential zu Effizienzsteigerungen finden sich z.B. in den Bereichen der nachwachsenden Rohstoffe, der „weißen“ Biotechnologie, der Katalysatorentwicklung, der Entwicklung alternativer Synthesewege, Mikroverfahrenstechnik, Solar- und Brennstoffzellen, Nanotechnologie oder neuartigen Lösungsmitteln.^[2:3]

Von essentieller Bedeutung zur Implementierung von Nachhaltigkeitsaspekten in die aktuelle Forschung, Entwicklung und Produktion ist dabei eine interdisziplinäre und vor allem ganzheitliche Betrachtungsweise. Der Begriff der „Nachhaltigen Entwicklung“ muss verstärkt Eingang in das Bewusstsein der Menschheit finden. Eine nachhaltige Entwicklung nach dem Brundtland-Bericht ist als Entwicklung zu verstehen, "den Bedürfnissen der heutigen Generation zu entsprechen, ohne die Möglichkeiten künftiger Generationen zu gefährden, ihre eigenen Bedürfnisse zu befriedigen".^[4] Beispielhaft soll hier eine Umweltstudie der „Forschungsgruppe Umweltbewusstsein“, Phillips-Universität Marburg vorgestellt werden. Darin wurde die Bekanntheit des Leitbildes „Nachhaltige Entwicklung“ untersucht. Für das Jahr 2002 ergab die Studie, dass für 57 % der Bevölkerung in Deutschland der Begriff der „Nachhaltigen Entwicklung“ unbekannt ist, während lediglich 23 % mit dem Begriff bislang in Berührung standen. Für das Jahr 2006 ergaben sich kaum Änderungen an diesem Zustand (unbekannter Begriff für 60 %, bereits damit konfrontiert: 22 %) Lediglich 16 % der Bevölkerung kennen den Begriff der „Lokalen Agenda 21“.^[5]

Der *Green Chemistry*-Bewegung im letzten Jahrzehnt war vor allem mit der Suche nach alternativen Lösungsmitteln als Ersatz für konventionelle Lösungsmittel, meist VOCs (*Volatile Organic Compounds*), verbunden. Die aktuellen Aktivitäten umfassen u.a. superkritische Flüssigkeiten, fluorierte Lösungsmittel, Wasser oder die

lösungsmittelfreie Reaktionsführung. Die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten, die in den letzten Jahren auf Grund ihrer zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten im F&E-Stadium (Forschung und Entwicklung) wachsendes Interesse als Lösungsmittel oder Katalysator genießt und bereits Eingang in die industrielle Anwendung gefunden hat, ist eines der Forschungsgebiete mit großem Potential, zu nachhaltigen chemischen Prozessen beizutragen. Ionische Flüssigkeiten können im Vergleich zu konventionellen, meist flüchtigen organischen Lösungsmitteln Vorteile bezüglich der Verfahrenssicherheit, -effizienz und des Umweltschutzes besitzen. Dennoch hat der Einsatz ionischer Flüssigkeiten derzeit noch einige Nachteile, v.a. bezüglich einer oftmals noch unzureichenden Datenlage zu physikalisch-chemischen und (öko)toxikologischen Daten, der dem Nachhaltigkeitspotential innerhalb der Anwendung ionischer Flüssigkeiten durch deren fehlende Eigensicherheit entgegensteuert. Die Umweltverträglichkeit dieser Substanzklasse hängt nicht *per se* von deren Anwendung ab. Intrinsische Eigenschaften wie auch vor- und nachgeschaltete Prozessschritte müssen ebenso berücksichtigt und in die Bewertung einbezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung und Bewertung dieser Substanzklasse geleistet werden. Am Beispiel der Implementierung von ökologischen und ökonomischen Nachhaltigkeitskriterien soll das Vorgehen zur Bewertung der Synthese und Anwendung dieser Medien demonstriert sowie Chancen und Herausforderungen der zukünftigen Entwicklung bezüglich ionischer Flüssigkeiten herausgehoben werden.

Ionische Flüssigkeiten stellen ferner ein geeignetes Exempel zur Integration von potentiell nachhaltigen Innovationen und deren Bewertung in das chemische *Curriculum* dar. Die Entwicklung eines praktischen Exkurses zu *Green Chemistry* und ionischen Flüssigkeiten innerhalb dieser Arbeit soll einen Vorschlag zur Implementierung nachhaltiger Entwicklungen und Strategien in die Aus- und Weiterbildung leisten.

Das Umweltbewusstsein kann nur gefördert werden, wenn Maßnahmen zur Aus- und Weiterbildung hinsichtlich Nachhaltigkeit und Nachhaltigkeitskriterien sowie aktueller Problemstellungen in Forschung und Entwicklung ergriffen werden. Nur so kann das Bewusstsein für ein ganzheitliches Denken gefördert und dazu beigetragen werden, zukünftige Generationen besser auf die Aufgaben einer nachhaltigen Entwicklung vorzubereiten.

2 Problem- und Zielstellung

Ionische Flüssigkeiten gelten als vielversprechende Alternative zu konventionellen organischen Lösungsmitteln. Diese, oftmals auch als potentiell „grüne“ Chemikalien bezeichnete Substanzen können u.a. einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck und eine hohe thermische Stabilität aufweisen, siehe ^[6] und die darin enthaltenen Referenzen. Durch ihre intrinsischen Eigenschaften und zahlreichen Applikationspotentiale steigen die Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet dieser „neuartigen Lösungsmittelklasse“ seit den letzten Jahren rapide an. Gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln haben sich ionische Flüssigkeiten in vielen Anwendungsgebieten innerhalb der Forschung und Entwicklung als vorteilhaft erwiesen. Dennoch sind bislang nur wenige Prozesse unter Nutzung ionischer Flüssigkeiten kommerzialisiert.^[6] Trotz des hohen Potentials ist der Einsatz ionischer Flüssigkeiten durch zahlreiche Herausforderungen und Hindernisse für die zukünftige Forschung, Entwicklung und industrielle Applikation geprägt. So liegen oftmals nur unzureichend Daten zu physikalisch-chemischen und (öko)toxikologischen Parametern vor. Eine breite, vor allem industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten setzt aber voraus, dass diese Medien hinsichtlich ihrer Eigensicherheit und toxikologischen Risiken eingehend untersucht sind. Ferner bedarf die Bereitstellung dieser Medien oftmals ökologisch und ökonomisch effizientere Herstellungsverfahren und es existieren bislang kaum Entsorgungsstrategien.^[6;7]

Sollen ionische Flüssigkeiten bzw. deren Anwendung in Prozessen eine nachhaltige Perspektive zu konventionellen Flüssigkeiten und Verfahrenstechniken darstellen, so ist neben einer ausreichenden Kenntnis über ihre intrinsischen Eigenschaften eine eingehende Bewertung ihres Lebenszyklus nötig. Zum derzeitigen Kenntnisstand existieren neben Arbeiten von Kralisch *et al.* ^[8-10] sowie Zhang *et al.* ^[11;12] keine veröffentlichten Untersuchungen zur ökologischen und ökonomischen Bewertung ionischer Flüssigkeiten mit Hilfe des Instrumentes der Lebenswegbilanzierung.

Ziele der Dissertation sind zum einen weiterführende Arbeiten zur Bewertung der Synthese und Anwendung ausgewählter ionischer Flüssigkeiten. Anhand exemplarischer Vertreter soll das Optimierungspotential hinsichtlich der Synthese und Aufarbeitung dieser Medien unter ökologischen, ökonomischen und (öko)toxikologischen Aspekten umfassend untersucht werden.

Zum anderen sollen ionische Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln verglichen und Chancen, Risiken und Herausforderungen am Beispiel einer Anwendungsreaktion in der chemischen Forschung und Entwicklung untersucht werden. Ferner soll der Frage nachgegangen werden, ob sich durch die Anwendung ionischer Flüssigkeiten ökologische Vorteile ergeben können, und diese auch ökonomisch vertretbar sind. Die erhobenen ökologischen und ökonomischen Bewertungen sind dabei als Exempel zu verstehen, anhand derer Bewertungen chemischer Neuentwicklungen und ferner Optimierungspotentiale hinsichtlich dieser Verbindungsklasse im F&E-Stadium demonstriert und damit ein Beitrag zur aktuellen Forschung bezüglich ionischer Flüssigkeiten geleistet werden kann.

Als Instrument zur Bewertung und Optimierung wird dabei die von Kralisch entwickelte ECO-Methode (*Ecological and Economic Optimisation Method*) eingesetzt.^[10;13] Diese verfolgt während der Versuchsdurchführung, z.B. bezüglich der Syntheseoptimierung, bislang jedoch ein klassisches Vorgehen, wobei die Variation mehrerer Parameter meistens nicht simultan erfolgt. Im Gegensatz dazu würde die Kopplung mit einer statistischen Versuchsplanung ein effizienteres Vorgehen durch die gleichzeitige Variation mehrerer Parameter erlauben. Damit lassen sich Parametereffekte und Wechselwirkungseffekte der Parameter schnell identifizieren, was die Suche nach optimalen Prozessparametern erheblich beschleunigen und vereinfachen kann. Es soll daher geprüft werden, ob die ECO-Methode um das Instrument der statistischen Versuchsplanung erweitert werden kann.

Die Thematik der ionischen Flüssigkeiten sowie deren kritische Bewertung eignen sich außerdem zur Integration in die chemische Ausbildung. Einerseits können diese Medien und ihr Nachhaltigkeitspotential vorgestellt, andererseits aber auch auf die einhergehenden Problemstellungen und Bewertungsmöglichkeiten im Sinne der *Green Chemistry* und darüber hinaus aufmerksam gemacht werden. Ein weiteres Anliegen ist es daher, ein Praktikumskonzept zu entwerfen, welches am Beispiel der ionischen Flüssigkeiten Prinzipien der *Green Chemistry* lehrt und den Blick auf ein ganzheitlicheres Bewusstsein richtet.

Aus den Zielen dieser Arbeit lässt sich folgende Aufgabenstellung ableiten:

1. Untersuchungen zum Optimierungspotential der Synthese N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Nachhaltigkeitskriterien.
2. Validierung der Ergebnisse, die mit Hilfe der ECO-Methode erzielt wurden, hinsichtlich ihrer Aussagekraft mit der Methode der Ökobilanz.
3. Anwendung des Instrumentes der statistischen Versuchsplanung zur Syntheseoptimierung N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten. Identifizierung dominanter Reaktionsparameter.
4. Anwendung der Ergebnisse zur Bewertung der ökologischen und ökonomischen Performance von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen organischen Lösungsmitteln am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat.
5. Entwicklung eines Praktikumskonzeptes zur Implementierung ionischer Flüssigkeiten und Nachhaltigkeitskriterien in das chemische *Curriculum*. Dabei soll die Synthese ionischer Flüssigkeiten unter Variation der Prozessparameter Temperatur, Zeit, Eduktwahl und Variation des Energieeintrages, untersucht und hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Kriterien bewertet werden.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Bewertung nachhaltiger Produkte, Prozesse und Prozessentwicklungen in der Forschung und Entwicklung

Der Begriff „Nachhaltigkeit“ wurde bereits im 18. Jahrhundert in Bezug auf die nachhaltige Nutzung von Forstbeständen verwendet.^[14] Jedoch erlangte er erst Mitte des 20. Jahrhunderts, infolge des rasanten Bevölkerungswachstums sowie der durch die zunehmende Industrialisierung bedingten Eingriffe in den Naturhaushalt und das ökologische Gleichgewicht, die die Folgen für Mensch und Umwelt unabsehbar machten und zum Handeln zwangen, seine heutige Bedeutung.

Der *Club of Rome* ^[15] veröffentlichte 1972 den Bericht „Die Grenzen des Wachstums“, in welchem die anthropogenen Auswirkungen auf die zukünftige Entwicklung prognostiziert wurden. Dieser sagte voraus, dass die Wachstumsgrenzen innerhalb der nächsten 100 Jahre erreicht werden würden, sofern dem Zustand der rasant wachsenden Weltbevölkerung, Industrialisierung und Rohstoffausbeutung, und der sich ergebenden Belastung der Umwelt, nicht entgegengewirkt wird. Die Folgen der Industrialisierung, Globalisierung und der daraus erwachsenen Umweltprobleme erfordern einen Wandel in der Forschung und Entwicklung, der ein vorausschauendes Arbeiten und eine stärkere Integration ökologischer, ökonomischer und sozialer Aspekte notwendig macht. In dem 1987 erschienenen Bericht „Unsere gemeinsame Zukunft“ der Brundtland-Kommission (Weltkommission für Umwelt und Entwicklung) wird erstmals das Leitbild bzw. Konzept einer nachhaltigen Entwicklung definiert.^[4] Dieser Bericht reflektiert den globalen Handlungsbedarf und war maßgeblicher Auslöser für die Diskussion um Nachhaltigkeit und deren Umsetzung in der zukünftigen Entwicklung in den Bereichen Politik, Umweltschutz und Wirtschaft. Die folgende UN-Konferenz für „Umwelt und Entwicklung“ in Rio de Janeiro (1992) verankerte schließlich das Leitbild der Nachhaltigkeit in der Gründung der Agenda 21. Die Agenda 21 besteht aus einer lokalen und globalen Agenda.^[16] Die konkrete Umsetzung des Leitbildes Nachhaltigkeit wurde letztlich auf der Weltgipfel-Konferenz in Johannesburg, 2002, in einem Realisierungsplan verabschiedet, der die Wirtschaft als maßgeblichen Akteur zur Umsetzung nachhaltiger Entwicklungen einbezieht.

Die durch die Prozesse der Globalisierung und Industrialisierung verursachten anthropogenen Auswirkungen auf Ökosysteme und den Menschen, v.a. durch die

chemische Industrie, führten zur Entwicklung additiver Umweltschutztechnologien, auch *end of pipe*-Technologien genannt. Diese Lösungsstrategien waren in den 1960er und 1970er Jahren allgegenwärtig und sind durch der Produktion nachgeschaltete Prozessschritte zur Vermeidung von Emissionen umweltgefährdender Stoffe in die Umwelt gekennzeichnet. Diese Nachsorge minimierte nicht den stetig wachsenden Ressourcenverbrauch, sondern führte, bedingt durch einen zusätzlichen Ressourcenverbrauch und steigende Kosten, zu einer Umlagerung der Probleme. Daraus erwuchs das Bewusstsein, inhärent nachhaltige Maßnahmen in die Wirtschaft zu integrieren, die ökonomische, soziale und vor allem ökologische Bedürfnisse weitestgehend befriedigen. Dabei spielen innerhalb der Produkt- und Prozessentwicklung neben klassischen Auswahlkriterien wie Performance und Kosten, Anforderungen an das neue Produkt hinsichtlich Umweltverhalten, Lebensdauer und Recycling eine entscheidende Rolle. Hinzu kommen u.a. die Kriterien Sicherheit, gesetzliche Vorgaben sowie ökologische Performance des Prozesses. Diese Strategie der nachhaltigen Entwicklung setzt dabei die Integration von Instrumenten zur Bewertung von Produkten und Prozessen voraus, um so Schwachstellen zu identifizieren, zu optimieren, und ferner den Vergleich mit anderen Produkt- und Prozessalternativen zu ermöglichen und eventuell andere Wege, z.B. alternative Reaktionstechniken, Syntheserouten oder Neuentwicklungen einzuschlagen.

Um Nachhaltigkeitsentwicklungen zu bewerten und unter mehreren Alternativen die nachhaltigste Option auszuwählen, sind Instrumente notwendig, deren Einsatz möglichst in frühen Entwicklungsstadien beginnen sollte, um nachsorgende *end of pipe*-Lösungen zu vermeiden. Oftmals sind die sich ergebenden Problemstellungen sehr komplex, multikriteriell und folglich interdisziplinär. Neben ökonomischen sind ökologische und soziale Aspekte zu berücksichtigen, deren Bewertung einem ganzheitlichen Ansatz auf Basis einer *cradle to grave*-Bilanzierung folgen sollte. Nur so wird ein komplettes Verständnis über den Prozess erlangt und eine fundierte Entscheidungsfindung realisierbar. Auf Grund der Komplexität und mangelnden Datenlage, v.a. in frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien, ist es erforderlich, den Prozess der Bewertung und Optimierung als iterativen Screeningprozess zu verstehen, der es ermöglicht, den laufenden Informationszuwachs jederzeit in die Entscheidungsfindung einfließen zu lassen.^[17]

Im Folgenden werden aktuelle Entwicklungen zur Bewertung von Produkten und Prozessen im naturwissenschaftlichen Bereich vorgestellt. Dabei stellt, wie schon im Begriff der „Ökobilanz“ zum Ausdruck kommt, meist die Umwelt das oberste Schutzgut

dar, und Produkte und Prozesse werden vorrangig nach ökologischen Kriterien bewertet.^[18]

3.1.1 Qualitative und quantitative Implementierung ökologischer Kriterien in die Entwicklung und Bewertung von Produkten und Prozessen

Als einer der Vorreiter auf dem Gebiet der ökologischen Bewertung von Synthesealternativen gilt Sheldon, der im Jahre 1992 den sogenannten E-Faktor (*Environmental Factor*) publizierte. Dieser beschreibt das Verhältnis von entstandenem Abfall zur Masse an Reaktionsprodukt.^[19-23]

$$\text{E-Faktor} = \frac{\text{Masse Abfall}}{\text{Produktmasse}} \quad [\text{kg/kg}] \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Die Entwicklung des E-Faktors lässt sich auf das Abfallproblem der (Fein)Chemikalienindustrie zurückführen. In den frühen 1980er Jahren untersuchten Sheldon und seine Mitarbeiter die Phloroglucinol-Produktion aus TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), bei der pro kg Produkt ca. 40 kg fester Abfall bestehend aus $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl , FeCl_2 und KHSO_4 produziert werden. Auch für andere industrielle Prozesse konnten letztlich E-Faktoren ähnlicher Größenordnungen ermittelt und je nach Industriesektor klassifiziert werden. Die nachfolgende Tabelle 3-1 fasst die berechneten E-Faktoren in Abhängigkeit vom Industriesektor nach Sheldon zusammen.^[19;23]

Tabelle 3-1 E-Faktor und dessen Größenordnungen in Abhängigkeit vom Industriesektor, nach Sheldon^[19].

Industriesektor	Produktionsmaßstab [t]	E-Faktor [kg Abfall/kg Produkt]
Ölraffinerung	$10^6 - 10^8$	< 0,1
Basischemikalien	$10^4 - 10^6$	< 1-5
Feinchemikalien	$10^2 - 10^4$	5-50
Wirkstoffe	$10 - 10^3$	25-100

Aus dem E-Faktor lässt sich ferner der *Environmental Quotient* EQ bestimmen^[24]:

$$\text{EQ} = \text{E} \cdot \text{Q}, \quad \text{Gleichung 3-2}$$

wobei Q den Umweltverträglichkeitsfaktor charakterisiert, der sich aus der Toxizität der verwendeten Substanzen ergibt.

Nahezu zeitgleich veröffentlichte Trost sein Konzept zur Atomökonomie bzw. Atomeffizienz,^[25;26] ebenso von Sheldon *et al.* definiert,^[19;24] mit dessen Hilfe mit geringem zeitlichen Aufwand die Umweltakzeptanz von Prozessen in frühen Stadien eingeschätzt werden kann. Die Atomökonomie wird bestimmt nach

$$\text{Atomökonomie} = \frac{\text{Molekulargewicht des gewünschten Produktes}}{\sum \text{Molekulargewichte der eingesetzten Edukte}} \cdot 100\% . \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Während beispielsweise Additions- oder Umlagerungsreaktionen eine Atomökonomie von 100 % aufweisen, liegt die Atomökonomie von Substitutions- oder Eliminierungsreaktionen infolge der Reaktionsstöchiometrie zwischen 0 % und 100 %, da Nebenprodukte bzw. Abfälle entstehen, deren Molekulargewichte nicht in die obige Gleichung einfließen.^[26;27] Nachteilig ist, dass die Atomeffizienz nicht den realen Prozess widerspiegelt, da Ausbeute, und demzufolge Abfälle, Reagenzienüberschuss, Kühlwasserverbrauch, Lösungsmiteileinsatz etc. unberücksichtigt bleiben. Generell dient die Atomökonomie aber dazu, die inhärente Effizienz einer chemischen Reaktion zu charakterisieren. Nach Sheldon sind beide Kenngrößen zur Bestimmung der potentiellen Umweltakzeptanz chemischer Prozesse etabliert.^[23] Andraos beispielsweise nutzte beide Kennzahlen, um chemische Reaktionen zu analysieren. Dabei definierte er das Konzept der minimalen Atomökonomie (A_E)_{min} bzw. des maximalen E-Faktors E_{max} , und wendete es auf über 400 organische Namensreaktionen an.^[28;29]

In diesem Zeitraum entwickelte sich auch das Konzept der *Green Chemistry* durch Anastas *et al.* (*US Environmental Protection Agency EPA*, siehe beispielsweise^[1;30-33]), um Umweltaspekte chemischer Produkte und Prozesse zu adressieren.^[1]

Die von Anastas und Warner im Jahre 1998 vorgeschlagenen 12 *Principles of Green Chemistry* dienen als qualitative Handlungsempfehlungen, mit deren Hilfe die Ressourcen- und Energieeffizienz erhöht und Chemikalien mit möglichst geringem/keinen Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt eingesetzt werden bzw. entstehen sollen und die die chemischen Arbeiten bewusster gestalten sollen.^[1]

Diese Prinzipien lauten wie folgt:

1. *“Prevention. It is better to prevent waste than to treat or clean up waste after it has been created.*
2. *Atom Economy. Synthetic methods should be designed to maximize the incorporation of all materials used in the process into the final product.*

3. *Less Hazardous Chemical Syntheses.* Wherever practicable, synthetic methods should be designed to use and generate substances that possess little or no toxicity to human health and the environment.
4. *Designing Safer Chemicals.* Chemical products should be designed to effect their desired function while minimizing their toxicity.
5. *Safer Solvents and Auxiliaries.* The use of auxiliary substances (e.g., solvents, separation agents, etc.) should be made unnecessary wherever possible and innocuous when used.
6. *Design for Energy Efficiency.* Energy requirements of chemical processes should be recognized for their environmental and economic impacts and should be minimized. If possible, synthetic methods should be conducted at ambient temperature and pressure.
7. *Use of Renewable Feedstocks.* A raw material or feedstock should be renewable rather than depleting whenever technically and economically practicable.
8. *Reduce Derivatives.* Unnecessary derivatization (use of blocking groups, protection/deprotection, temporary modification of physical/chemical processes) should be minimized or avoided if possible, because such steps require additional reagents and can generate waste.
9. *Catalysis.* Catalytic reagents (as selective as possible) are superior to stoichiometric reagents.
10. *Design for Degradation.* Chemical products should be designed so that at the end of their function they break down into innocuous degradation products and do not persist in the environment.
11. *Real-time analysis for Pollution Prevention.* Analytical methodologies need to be further developed to allow for real-time, in-process monitoring and control prior to the formation of hazardous substances.
12. *Inherently Safer Chemistry for Accident Prevention.* Substances and the form of a substance used in a chemical process should be chosen to minimize the potential for chemical accidents, including releases, explosions, and fires.”

Neil Winterton (Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Liverpool) formulierte *Twelve More Green Chemistry Principles*, die neben den 12 *Green Principles* von Anastas und Warner zusätzlich Anwendung innerhalb der Planung und Durchführung von Synthesen, sowie als Hilfestellung zur Bewertung von Prozessen finden sollen. Winterton macht ferner darauf aufmerksam, dass zur Bewertung und zum Vergleich von Synthesealternativen eine Quantifizierung beispielsweise hinsichtlich chemischer Nebenprodukte oder der Performance unabdingbar ist.^[34]

1. *“Identify and quantify by-products.*
2. *Report conversions, selectivities and productivities.*
3. *Establish full mass balance for process.*
4. *Measure catalyst and solvent losses in air and aqueous effluent.*
5. *Investigate basic thermochemistry.*
6. *Anticipate heat and mass transfer limitations.*
7. *Consult a chemical or process engineer.*
8. *Consider effect of overall process on choice of chemistry.*
9. *Help develop and apply sustainability measures.*
10. *Quantify and minimise use of utilities.*
11. *Recognise where safety and waste minimisation are incompatible.*
12. *Monitor, report and minimise laboratory waste emitted.”*

Mit den aufgestellten Prinzipien wird eine qualitative Grundlage für „grüne“ Chemie geschaffen. Durch Quantifizierung der Umweltauswirkungen mit Hilfe von Kennzahlensystemen können die Umweltwirkungen quantifiziert und systematisch miteinander verglichen werden. In DIN EN ISO 14031 zur Gestaltung und Durchführung von Umweltleistungsbewertungen werden Umweltkennzahlen definiert und in Umweltzustandskennzahlen (Beeinflussung der umgebenden Umwelt durch Transportprozesse, Kühlwassereinleitungen etc.) und Umweltleistungskennzahlen unterteilt.^[35] Letztere werden nochmals differenziert in Managementleistungskennzahlen (bezüglich sozialer und ökonomischer Belange) und operative Leistungskennzahlen (Stoff- und Energiekennzahlen). Die Stoff- und Energiekennzahlen werden weiter in sogenannte Input- und Output-Kennzahlen unterschieden. Input-Kennzahlen beziehen sich auf den für einen Prozess oder ein Produkt bezogenen Eintrag an Energie, Material oder Wasser, während Output-Kennzahlen neben dem gewünschten Produkt die aus einem Prozess abgehenden Emissionen (Abluft, Abwasser) und Abfälle charakterisieren. Neben den oben genannten Faktoren der Atomeffizienz und des E-Faktors sowie den chemischen Kennzahlen Umsatz, Ausbeute und Selektivität zur Bestimmung und Bewertung einer Reaktionseffizienz sind weitere entwickelt worden, die in der Mehrheit der Faktoren massenbasiert sind und sich sowohl auf den Stoffeintrag als auch den Stoffaustrag, zumeist in Form von Abfällen, beziehen.^[36] Exemplarisch sollen hier die von Heinze *et al.* postulierten *Mass Loss Indices* (MLI) erwähnt werden, die im Rahmen der in der Entwicklung befindlichen chemischen Prozesse zum ökologischen und ökonomischen Screening eingesetzt können. Dabei wird die jeweilige Masse in Abhängigkeit von der Fragestellung, z.B. Lösungsmittel-, Katalysatorverbrauch oder nicht umgesetzte

Edukte, ins Verhältnis zur Produktmasse gesetzt. Nach dieser ersten ökologischen Orientierung erfolgen eine Wertung der einzelnen Massenströme mit Hilfe der ABC-Methode sowie ferner eine Gewichtung mit Hilfe des *Environmental Factors*, resultierend in den *Ecological/Environmental Indices* EI. Neben einer ökologischen Beurteilung von Prozessen kann nach Heinzle *et al.* auch eine ökonomische Wertung mit Hilfe der *Economic Indices* CI vorgenommen werden.^[37;38]

Ferner dient die ABC/XYZ-Methode zur Bewertung der ökologischen Verträglichkeit von Produkten und Prozessen zur Ableitung von Verbesserungsvorschlägen.^[39-41]

Zuerst erfolgt eine qualitative Abstufung von Umweltwirkungen in die Kategorien A, B und C:

A hohe Umweltbeeinträchtigung: akuter Handlungsbedarf,

B geringe Umweltbeeinträchtigung: Notwendigkeit von mittelfristig wirksamen Maßnahmen,

C kein unmittelbarer Handlungsbedarf.

Nach der Klassifizierung einzelner Produkt- und Prozessstufen (auch vor- und nachgeschalteter) erfolgt die Integration von Mengenangaben für umweltrelevante Stoffe und die Klassifizierung nach X, Y und Z-Kriterien:

X mengenmäßig hoher Verbrauch,

Y mengenmäßig mittlerer Verbrauch,

Z mengenmäßig geringer Verbrauch.

Nachteile einer ABC/XYZ-Bewertung sind oftmals unzureichende Objektivität, da die Klassifizierung und Gewichtung sowie eine spätere Aggregation verschiedener Subkriterien eines Kriteriums der Subjektivität des Bewerter unterliegt. Dies erschwert die Vergleichbarkeit mit den Bewertungsergebnissen anderer Akteure und damit die Vergleichbarkeit verschiedener Sachverhalte. Die ABC-Klassifizierungsmethode ist vorrangig für Unternehmen zum Umwelt-Monitoring auf freiwilliger Basis gedacht.

Die eingesetzten Bewertungskriterien für Stoffe nach der ABC-Methode wurden in späteren Veröffentlichungen innerhalb der Arbeitsgruppe um Heinzle um Techniken aus der klassischen Ökobilanzierung sowie der Risikoanalyse erweitert.^[42;43] Ferner ist die sogenannte *Reaction Mass Efficiency* RME (GlaxoSmithKline), die den Quotienten aus Produktmasse und Masse der eingesetzten Stoffe darstellt, entwickelt worden, die vor allem industriellen Einsatz findet.^[44;45] Eine weitere Option zur Bestimmung der RME ist die zusätzliche Multiplikation des Quotienten mit der Ausbeute. Die RME berücksichtigt die Atomökonomie, Reaktionsstöchiometrie und Ausbeute. Andraos nutzt daher diese Kennzahl und integriert diese zur Bewertung „grüner“ Prozesse in organische Praktika.^[46] Weiterhin führten Curzons *et al.* (GlaxoSmithKline) die *Carbon*

Efficiency ein, die den Kohlenstoffanteil im Produkt ins Verhältnis zu dem Kohlenstoffanteil in den Reaktanden stellt.^[44]

Eissen entwickelte im Rahmen seiner Promotion ein Tool, mit dessen Hilfe chemische Synthesen und Reaktionen im Labormaßstab im Hinblick auf ihren Ressourcenbedarf und ihre potentielle Umweltbelastung miteinander verglichen und ökologisch kritische Schritte einer chemischen Synthese identifiziert werden können.^[47;48] EATOS (*Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses*), eine im Internet frei verfügbare, einfach zu bedienende Software, integriert die Kennzahlen E-Faktor und Massenindex S^{-1} , mit

$$S^{-1} = \frac{\sum \text{Masse eingesetzte Materialien}}{\text{Masse Produkt}} \quad [\text{kg/kg}] \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Als benötigte Materialien gehen, neben den eingesetzten Edukten, der Verbrauch an Wasser zur Kühlung, Hilfsstoffen zur Produktisolation, Lösungsmitteln und Katalysatoren ein. Ähnlich der Methodik nach Heinzle *et al.* wird der potentielle Umwelteinfluss (*Potential Environmental Impact* PEI) der eingesetzten bzw. der erhaltenen Komponenten, $Q_{m,in}$, $Q_{n,out}$, quantifiziert. Dabei erfolgt ein Ranking auf einer Skala von 1 bis 10, mit Hilfe der R-Sätze bzw. öko- und humantoxischen Effekten. Letztlich erfolgt die Multiplikation mit dem Massenindex S^{-1} bzw. dem E-Faktor, um den In- bzw. Output-Strom hinsichtlich seiner ökologischen Auswirkungen zu quantifizieren. In EATOS können ebenso Wirkpotentiale einer Ökobilanz integriert werden.

Die Umsetzung der Prinzipien „grüner“ Chemie kann wesentlich zu einer nachhaltigen Entwicklung beitragen. Die Bewertung chemischer Produkte und Prozesse bedarf jedoch eines ganzheitlichen Ansatzes, um Schwachstellen entlang der gesamten Prozess- bzw. Produktkette zu ermitteln. Neben einer ganzheitlichen Betrachtung ist es ferner wichtig, Alternativen quantifizieren und miteinander vergleichen zu können, wie dies innerhalb der Anwendung von Ökobilanzen möglich ist. Anastas und Lankey verweisen in ihren Artikeln auf die Notwendigkeit der Kombination von *Green Chemistry* und Lebenszyklusanalysen, um Prozesse und Produkte ökologisch ganzheitlich zu charakterisieren und optimieren.^[49;50]

3.1.2 Die Ökobilanzierung als Werkzeug zur ökologischen Bewertung von Produkten und Prozessen

Ökobilanzen, nach DIN EN14040 und DIN EN 14044 definiert,^[51;52] sind wissenschaftliche Methoden, mit deren Hilfe Produkte, Prozesse oder Dienstleistungen bezüglich ihrer Umweltauswirkungen über den gesamten Lebensweg („von der Wiege bis zur Bahre“) entlang der Wertschöpfungskette, d.h. von der Rohstoffexploration und -bereitstellung, Verarbeitungsprozessen, Distribution, Herstellungsprozessen, Nutzung, bis hin zum Recycling, Wiederverwertung und Entsorgung charakterisiert werden können. Die innerhalb des Lebenszyklus auftretenden, anthropogen verursachten Umwelteinflüsse können mit Hilfe der Ökobilanzierung quantifiziert und objektiv beurteilt werden. Die Methodik wird angewandt, um Schwachstellen bezüglich der Umwelteigenschaften eines Produktes oder Prozesses entlang der Prozesskette zu identifizieren, ökologische Optimierungen vornehmen zu können, Alternativen miteinander zu vergleichen und die Entscheidung zwischen alternativen Prozessen und Prozessrouten zu unterstützen. Ökobilanzen fungieren daher als wichtige Planungs- und Entscheidungshilfe und können ferner als Informationsgrundlage zu Marketingzwecken dienen, z.B. indem ein Unternehmen mit der Umweltverträglichkeit seiner Produkte wirbt.

Das Vorgehen einer Ökobilanz umfasst nach den o.g. DIN-Normen vier Phasen. Zu Beginn werden *Ziel und Untersuchungsrahmen* der zu betrachtenden Fragestellung festgelegt. Dabei hängt der Untersuchungsrahmen einschließlich der Systemgrenze und des Detaillierungsgrades vom Untersuchungsgegenstand sowie der vorgesehenen Anwendung der Studie ab. Es erfolgt daher eine Festlegung der funktionellen Einheit sowie eine räumliche und zeitliche Begrenzung des Systems. Die funktionelle Einheit ist nach DIN EN ISO 14040 als quantifizierter Nutzen eines Produktsystems definiert, welcher als Vergleichseinheit/Bezugsbasis Verwendung findet.^[51]

Der zweite Schritt der Bilanzierung ist die *Erstellung einer Sachbilanz* unter Quantifizierung der In- und Outputströme (Energie- und Massenströme) über den gesamten Lebensweg, gefolgt von einer *Wirkungsabschätzung*, welche die potentiellen Auswirkungen dieser Material- und Energieströme auf die Umwelt in eingangs definierten Wirkkategorien quantifiziert. Die Umwelteffekte können dabei sowohl auf regionaler als auch auf globaler Ebene definiert sein. Nach den Vorgaben des *Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden*, Niederlande (CML) zählen zu diesen Wirkkategorien: Flächenverbrauch, Humantoxizitätspotential (HTP, *Human Toxicity Potential*), Treibhauseffekt (GWP, *Global Warming Potential*), Stratosphärischer

Ozonabbau (ODP, *Ozone Depletion Potential*), Ökotoxizitätspotential (ETP, *Ecotoxicity Potential*), Bildung von Photooxidantien (POCP, *Photochemical Ozone Creation Potential*), Verbrauch abiotischer Ressourcen (ADP, *Abiotic Resource Depletion Potential*), Versauerungspotential (AP, *Acidification Potential*) und Eutrophierungspotential (EP, *Eutrophication Potential*).^[53]

Die ISO-Normen definieren die Gewichtung von Kategorien als optionalen Schritt,^[51] und statt der CML-Methodik können auch Wirkungsabschätzungsmethoden wie *Ecoscarcity 97* oder *Ecoindicator 99* als Methoden eingesetzt werden.^[54:55] Der schadensorientierte Ansatz des *Ecoindicator 99* beispielsweise nimmt zur Einpunktbestimmung eine Gewichtung der Endpunkte menschliche Gesundheit, Ökosystem und natürliche Ressourcen vor. Diese Endpunkte stellen die Repräsentanten dar, in denen die Schäden direkt wahrgenommen werden.^[56]

Zuletzt erfolgt die Phase der *Auswertung*, in der die erhaltenen Resultate interpretiert, Schlussfolgerungen und Entscheidungen getroffen oder Handlungsempfehlungen abgeleitet werden.^[51]

3.1.3 Anwendung von Lebenszyklusanalysen für Produktdesign und Prozessoptimierung/Integration ökologischer und ökonomischer Kriterien in Forschung, Entwicklung und Produktion

Ursprünglich war die Methodik der Ökobilanz auf die Produktbewertung ausgerichtet. Sie wurde bzw. wird jedoch auch als Instrument zur Prozessauswahl, -optimierung sowie zum -design eingesetzt werden und dementsprechend modifiziert.^[57-66]

Schwierigkeiten ergaben sich hierbei insbesondere bei der Entwicklung einer Optimierungsstrategie und bei der Wahl der besten Alternative, wobei die Entscheidung von einer Vielzahl von oftmals in Konflikt stehenden Parametern abhängt, die ein multikriterielles Entscheidungsproblem verursachen. Um den Entscheidungsprozess zu unterstützen, wurden Methoden entwickelt, die eine multiobjektive Optimierung ermöglichen. Kniel *et al.* untersuchten als eine der ersten den Einsatz von Ökobilanzen in Kombination mit einer multiobjektiven Optimierung. Am Beispiel der Optimierung einer Salpetersäure-Produktionsanlage demonstrierten sie die Bewertungs- und Optimierungsmethode. Energie- und Massenströme wurden mit HYSIMTM modelliert. Die Ökobilanz wurde mit einer ökonomischen Betrachtung kombiniert, anschließend erfolgte eine multiobjektive Optimierung unter Zuhilfenahme von pareto-optimalen Graphen.^[66]

Ferner beschreiben Azapagic und Clift den Einsatz von LCA gekoppelt mit ökonomischen Zielfunktionen zur Prozessoptimierung unter Berücksichtigung einer multikriteriellen Optimierungsstrategie. Ziel ist es, die *best practicable environmental*

option (BPEO) sowie die *best available technique not entailing excessive cost* (BATNEEC) aus mehreren Alternativen zu ermitteln.^[59]

Weitere Beispiele zu multikriterieller Optimierung unter Berücksichtigung ökologischer und ökonomischer Kriterien finden sich in Abschnitt 3.1.3.1.

Die Ökoeffizienzanalyse der BASF AG wurde entwickelt, um Produkte und Verfahren ökologisch und ökonomisch zu evaluieren und zu vergleichen. Neben der ökonomischen Betrachtung unter Berücksichtigung aller Stoff- und Energieströme wird ein ökologischer Fingerabdruck des Produktes oder Verfahrens erstellt, welches die Kriterien Material- und Energieverbrauch, Emissionen, Toxizitäts- und Risikopotential beinhaltet. Dabei verknüpft die ökologische Bewertung ebenfalls Elemente der Lebenszyklusanalyse mit einer Risikobewertung. Die resultierende Ökoeffizienz entscheidet darüber, ob ökonomische und ökologische Verbesserungen realisierbar sind, um die Ökoeffizienz zu erhöhen und/oder ob alternative Wege eingeschlagen werden. So wurde die Ökoeffizienzanalyse bislang sowohl intern als auch extern genutzt, beispielsweise um den bisherigen Indigo-Färbeprozess von Blue Jeans auf eine ökoeffizientere Färbemethode sowie die Vitamin B2-Produktion auf ein abfall- und kostenreduziertes Verfahren umzustellen, oder um Mineralwasserverpackungen hinsichtlich ihrer Ökoeffizienz zu vergleichen.^[67-70]

Der Einsatz von Lebenszyklusanalysen ist oft mit hoher Komplexität und demzufolge hohem Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Innerhalb des Produkt- und Prozessentwicklung ist der Einsatz von Ökobilanzen auf Grund der geringen Datenlage und –unsicherheit über Prozessinformationen sowie des Anspruchs an Vollständigkeit und Komplexität nach den ISO-Normen oftmals nicht realisierbar.^[71] Dennoch ist es gerade im Forschungs- und Entwicklungsstadium notwendig, Bewertungen durchzuführen, die in Anlehnung an die Methodik der Ökobilanzierung einen ganzheitlichen Ansatz verfolgen, aber nicht deren Komplexität innehaben. Die nachfolgende Abbildung in Anlehnung an Biwer *et al.* demonstriert die Wechselwirkungen zwischen Entwicklungsfreiheit, Wissen, Umweltwirkungen und Kosten innerhalb eines Entwicklungsprozesses.^[72]

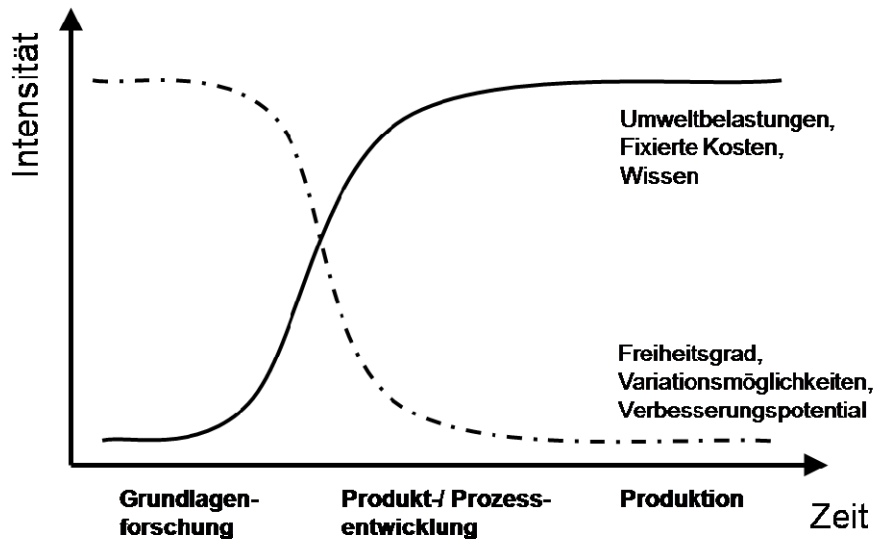


Abbildung 3-1 Darstellung der ökologischen und ökonomischen Belastungen, Freiheitsgrade, des Prozesswissens und Optimierungspotentials in Abhängigkeit von der Zeit; in Analogie zu Bower *et al.*^[72].

Durch den Einsatz von *end of pipe*-Technologien am Ende eines Produktionsprozesses werden zusätzlich Rohstoffe benötigt und verbraucht, infolge dessen werden erneut Emissionen und Abfälle gebildet. Dadurch erhöhen sich, neben der Material- und Kostenintensität, die Umweltauswirkungen. Mit Hilfe einer ökologisch und ökonomisch effizienten Produkt- und Prozessentwicklung unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Entwicklungs- und Entscheidungsmethoden können Rohstoffe hingegen effizienter genutzt und natürliche Ressourcen geschont werden; durch höhere Effektivität entstehen weniger Emissionen und Abfälle.

Nachteilig für ein Bewertungsverfahren innerhalb früher Stadien der Entwicklung ist jedoch die große Entwicklungsfreiheit bei minimalem Informationsgehalt, da das Wissen in diesem Stadium noch relativ gering ist. Trotzdem ist es entscheidend, bereits in frühen Stadien der Produkt- und Prozessentwicklung ökonomisch und ökologisch zu evaluieren, da sich die Kosten und Umweltbelastungen des zukünftigen Lebenszyklus des Produktes bereits hier fixieren und beeinflussen lassen.^[40;60;72-74]

Daher werden vereinfachte Bewertungssysteme benötigt. Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Daten können so beispielsweise Kenngrößen ermittelt werden, um Entwicklungschancen und –risiken zu erkennen bzw. Verfahren zu bewerten und Alternativen zu vergleichen. Dabei ist die Orientierung an einer ganzheitlichen Bewertung gefordert, weil die unter Berücksichtigung von *upstream*- und *downstream*-Prozessen optimierten Problemlösungen, ganzheitlich betrachtet, nachhaltiger sind. Neben *cradle to gate*-Analysen, die in der weiteren Produkt- und Prozessentwicklung in *cradle to grave*-Analysen münden können, können in Anlehnung an die Methodik der

Ökobilanz vereinfachte Ökobilanzen (*Simplified Life Cycle Assessment* oder *Streamlined LCA*, SLCA) als Screeningmethode fungieren.^[75]

Vereinfachte Ökobilanzen umfassen ebenso den gesamten Lebenszyklus eines Produktes oder Prozesses, es werden aber Vereinfachungen oder Annahmen getroffen.^[75] Hunt *et al.* beschreiben den Einsatz von *Cutt-off*-Methoden, nach denen *upstream*- und *downstream*-Komponenten teilweise oder ganz vernachlässigt werden können.^[76]

Eine vereinfachte Ökobilanz ist nach der SETAC Europe (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) durch drei Schritte charakterisiert:^[75]

1. Screening. Die Screeningmethode identifiziert Elemente der Lebenszyklusanalyse, die vernachlässigt werden können bzw. keinen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der Studie haben. Fokus der SLCA liegt auf wesentlichen Umweltaspekten, potentiellen Umwelteinflüssen und/oder Phasen des Lebenszyklus. Screeningindikatoren, wie z.B. der Energieaufwand, *Material Intensity per Service Unit MIPS* ^[77;78], semi-quantitative Methoden wie die ABC/XYZ-Bewertung oder die Konzentration auf die Wirkpotentiale ausschlaggebender Substanzen im Prozess können zur Ermittlung von „Hot Spots“ hilfreich sein (siehe auch Rebitzer *et al.* ^[79])
2. Vereinfachung. Anwendung der im Schritt 1 identifizierten Vereinfachungen, und
3. Bewertung der Verlässlichkeit der Resultate, Sensitivitätsanalyse.

Die vereinfachte Ökobilanz, insbesondere die Phase des Screenings ist als iterativer Prozess zu verstehen, der es ermöglicht, durch fortwährende Optimierung eines oder mehrerer sich als bedenklich herausgestellten Prozessschritte zeitnah Einfluss auf das Resultat der ökologischen Bewertung zu nehmen und die ökologische Nachhaltigkeit stetig zu verbessern. So mündet das Screening im Verlauf der Entwicklung mit zunehmender Spezifizierung und zunehmendem Informationsgehalt des Prozesses in eine vollständige Ökobilanz.^[40;71]

In dem Bericht der SETAC-Gruppe wird ferner der kumulierte Energieaufwand (KEA) als Screeningindikator zur Reduktion von Ökobilanzen, im Sinne einer Kurzökobilanz, diskutiert. Der Summenparameter „Kumulierter Energieaufwand“ eines Produktes oder Prozesses reflektiert den Energieumsatz über dessen gesamten Lebensweg. Dabei fließen sowohl direkte (z.B. während Reaktion und Aufarbeitung verbrauchte Energien) als auch indirekte Energien, die sich aus vor- und nachgeschalteten Prozessen ergeben (Primärenergien, die bei Erzeugung der Rohstoffe aus fossilen oder nicht-fossilen Rohstoffen und Energieträgern anfallen), in die Berechnung ein. Der KEA setzt sich aus dem Energiebedarf aus erneuerbaren und nicht erneuerbaren Energieträgern sowie energetisch genutzten Reststoffen zusammen. Die Methodik zum KEA ist

innerhalb der VDI-Richtlinie 4600 (Verein Deutscher Ingenieure) definiert, wobei das Vorgehen nicht vollständig detailliert beschrieben und Möglichkeiten zu methodischen Weiterentwicklungen offen gelassen werden.^[80]

Der kumulierte Energieaufwand wird von Klöpffer als wichtigstes aggregiertes Ergebnis des Dateninventars, welches zum Vergleich produktbezogener Systeme, v.a. zur Bewertung der Energieeffizienz, herangezogen werden kann, bezeichnet. Der direkte und indirekte Energieverbrauch spiegelt zugleich den (v.a. fossilen) Ressourcenverbrauch und andere energiebezogene Wirkkategorien wider.^[62;75;81]

Nach Fleischer und Schmidt beträgt der anthropogene Beitrag bezüglich energetischer Aktivitäten zum Treibhauspotential über 60 %, zu SO₂-Emissionen ca. 90 % und zu NO_x-Emissionen ca. 85 %.^[40;75] Daher wird der KEA oftmals als Screeningindikator zur Beurteilung des ökologischen Potentials eines Produktes oder Prozesses vorgeschlagen und untersucht.^[10;40;62;75;82;83]

In einem Arbeitspapier greift auch das Öko-Institut den kumulierten Energieaufwand als Screeningindikator auf und untersucht dessen Anwendbarkeit im Sinne von Kurzökobilanzen.^[71] Schlussfolgernd können KEA-Bilanzen als iterativer Teilschritt oder als Vereinfachung einer Ökobilanz aufgefasst werden. Die Autoren weisen ebenso wie die SETAC Europe darauf hin, dass der KEA als alleiniger Indikator zur Bewertung ökologischer Auswirkungen nur unzureichend zuverlässig ist und sich die Aussagekraft des Bewertungsergebnisses durch Kombination mehrerer Screeningindikatoren erhöht. Der KEA als autonomer Indikator stellt daher kein geeignetes Instrument dar.^[71;75]

Kralisch zeigte am Beispiel der Bewertung des ökologischen Potentials einer Beispielreaktion, durchgeführt mit Hilfe der Mikroreaktionstechnik, dass der KEA mit hinreichender Genauigkeit (durchschnittliche Abweichung von 11 %) als Leitindikator für die Wirkkategorien abiotischer Ressourcenverbrauch, Treibhauspotential, Ozonabbaupotential, Versauerungspotential, Eutrophierungspotential und Potential zur Bildung photochemischer Oxidantien angesehen werden kann, während die Wirkkategorien zur Human- und Ökotoxizität keine Korrelation zum KEA zeigten (durchschnittliche Abweichung von 153 %).^[10]

Huijbregts *et al.* untersuchten die Korrelation zwischen fossilem KEA und einigen Wirkkategorien einer Ökobilanz (Treibhauspotential, Stratosphärischer Ozonabbau, Versauerungspotential, Eutrophierungspotential, Potential zur Bildung photochemischer Oxidantien, Flächenverbrauch, abiotischer Ressourcenverbrauch und Humantoxizität) für 1218 Produkte. Aus den Studien schlussfolgern die Autoren, dass der fossile KEA ein wichtiger Indikator für den Umwelteinfluss von Produkten und Prozessen ist und als Screeningindikator für die ökologische Performance fungieren kann. Das Verbrennen fossiler Energieträger liefert einen wesentlichen Beitrag zu den

verursachten ökologischen Auswirkungen, und spiegelt sich vor allem im Treibhauspotential, Ressourcenverbrauch oder in der Bildung photochemischer Oxidantien wider. Dennoch machen die Autoren darauf aufmerksam, dass der Einsatz des fossilen KEA als alleiniger Indikator zur Bestimmung der ökologischen Performance eingeschränkt ist, da teilweise hohe Abweichungen auf Grund von nicht-fossil verursachten Emissionen oder Landnutzungen (Land- und Forstwirtschaft) zu berücksichtigen sind.^[82]

Fleischer und Schmidt beschreiben den Einsatz von *Screening* und *Simplified Life Cycle Assessment*-Methoden als *Eco-Design*-Tool innerhalb der Forschung und Entwicklung. Das *top-down*-Vorgehen, demonstriert an der Auswahl verschiedener Materialien und Kompositmaterialien für die Automobilindustrie, integriert die Kriterien technologische Machbarkeit, Wettbewerbsfähigkeit, Arbeitsbedingungen, Umweltaspekte, Recyclingfähigkeit und Konstruktion. Die ökologische Bewertung verfolgt eine iterative Screening-LCA. Alle Kriterien werden zuerst qualitativ mit Hilfe der ABC-Methode bewertet, um ökologische Schwachstellen zu identifizieren. Anschließend erfolgt die semiquantitative und teilquantitative Auswahl. In diesem Schritt werden Screeningindikatoren hinzugezogen und mit der ABC/XYZ-Bewertung gekoppelt. Als Screeningindikatoren können der kumulierte Energieaufwand, die Abfallproduktion oder Schlüsselsubstanzen (z.B. ozonabbauende Substanzen) eingesetzt werden. Im dritten Schritt werden alle Angaben zu den ökobilanziellen Wirkkategorien Treibhauspotential, Ressourcenverbrauch etc. berücksichtigt, und abschließend wird eine vollständige Ökobilanz unter Berücksichtigung aller Inputs und Outputs, unter Erweiterung der Systemgrenzen, durchgeführt. Das Vorgehen beschreiben Fleischer und Schmidt als iterativ und interaktiv, wobei nach jedem Bewertungsschritt Rücksprache mit den technischen Experten gehalten wird, um die möglichen Modifikationen auf ihre Umsetzung hin zu überprüfen.^[40]

Um ökologische Aspekte, vorrangig das Umweltverhalten von Chemikalien in die Bewertung zu integrieren, schlagen Herrchen und Klein eine Kombination der Lebenszyklusanalyse mit der Methodik der Risikobewertung vor. Die Ökobilanzierung wird als Screeningmethode eingesetzt, um umweltgefährdende Emissionen zu identifizieren, während die Risikobewertung, unter Berücksichtigung der stofflichen Eigenschaften der Substanzen (Toxizität, Bioakkumulation, Verteilung und Abbau) sowie Gewichtung dieser Kriterien nach ihrer Umweltrelevanz, das Umweltgefährdungspotential der emittierenden Substanzen bestimmt.^[84]

Ähnliche Ansätze finden sich auch unter den sogenannten *Solvent Selection Tools*, welche zur Entscheidungsunterstützung bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels fungieren sollen. Curzons *et al.* entwickelten einen semi-quantitativen Ansatz, wobei Lösungsmittel bezüglich der Kategorien Prozess- und Arbeitssicherheit, Einfluss auf Mensch und Umwelt und Abfall-/Entsorgungsproblematik auf einer Skala von 1 bis 10 bewertet und einer Farbkodierung zugeordnet werden.^[85] Dieses Tool wurde später von Jimenèz-González *et al.*, *GlaxoSmithKline*, um die Kategorie *LCA-Ranking* erweitert.^[86]

Abbildung 3-2 zeigt Beispiele aus den Lösungsmittelklassen der Alkohole, Ester und Aromaten sowie deren Klassifizierung nach den vier Schlüsselkriterien *Environmental Waste*, *Environmental Impact*, *Health*, *Safety* und *LCA ranking*.

SSG class	Solvent	Environmental - Waste	Environmental - Impact	Health	Safety	LCA ranking
Alcohols	Ethylene glycol	4	9	8	9	9
	1-Butanol	5	8	8	8	5
	Diethylene glycol butyl ether	5	7	10	9	7
	Isoamyl alcohol	7	7	7	8	6
	2-Ethylhexanol	9	6	8	7	6
	2-Butanol	4	7	7	7	6
	1-propanol	3	7	5	8	7
	Ethanol	3	8	10	7	9
	2-propanol	3	9	9	7	5
	t-butanol	3	10	7	7	8
Methanol	3	10	5	8	9	
Esters	t-butyl acetate	7	10	7	7	7
	Butyl Acetate	7	8	9	8	5
	n-Propyl acetate	6	7	8	7	5
	Isopropyl acetate	5	8	8	7	6
	Ethyl Acetate	4	8	8	4	6
	Methyl acetate	2	10	7	5	7
	Dimethyl carbonate	3	7	8	7	8
Aromatics	p-Xylene	8	2	7	5	7
	Toluene	7	3	6	4	7
	Fluorobenzene	4	2	4	5	1

Abbildung 3-2 Auszug aus *GlaxoSmithKline Solvent Selection Guide*, Jimenèz-González *et al.*^[86].

Ähnlich dazu entwickelten Alfonsi *et al.* vom Unternehmen *Pfizer Global Research and Development* ein Tool, in dem die Kriterien Arbeits- und Prozesssicherheit sowie Umweltaspekte und regulatorische Vorgaben im Vordergrund stehen. Zur Abschätzung der Arbeitssicherheit werden Kriterien wie Karzinogenität, Mutagenität, Hautsensibilisierung und Toxizität, im Falle der Prozesssicherheit Kriterien wie Brennbarkeit, Dampfdruck oder Geruchsbildung herangezogen. Unter dem Aspekt der regulatorischen Vorgaben und dem Umweltverhalten wurden sowohl EU- als auch US-Klassifikationen herangezogen, so die EU-Risiko-Sätze und die *US hazardous air pollutant and toxic chemical list (US HAPs Hazardous Airborne Pollutants)*. Dieses Tool ermöglicht dem Unternehmen die Ermittlung der Präferenz bei der Lösungsmittelwahl

und Ermittlung möglicher Alternativen zu unerwünschten Lösungsmitteln. Fortführend entwickelten Alfonsi *et al.* einen sogenannten *Reagent Guide* zur Bewertung von Reagenzien zur organischen Synthese. Das ideale Reagenz besitzt demzufolge drei charakteristische Eigenschaften: zum einen führt es zu einer hohen Performance und ist breit einsetzbar, zum anderen besitzt es „grüne“ Eigenschaften. Weiterhin ermöglicht es ein *Up-Scaling*, um Reaktionen im Labormaßstab entsprechend in den industriellen Maßstab zu übertragen.^[87]

Neben EHS-Aspekten (*Environmental, Health, Safety*) werden in jüngster Vergangenheit verstärkt LCA-Aspekte in die Tools integriert.^[86;88;89] Capello *et al.* beispielsweise setzen neben der in Abschnitt 3.1.3.2 erläuterten EHS-Methode die Methodik der Ökobilanz zur umfassenderen Abschätzung der ökologischen Auswirkungen eines Lösungsmittels ein.^[89] Die EHS-Methode dient dabei zur schnellen Identifizierung potentiell gefährlicher Substanzen und zur Wahl eines minder toxischen, sicheren und wenig umweltrelevanten Lösungsmittels. Als LCA-Kriterium verwenden Capello *et al.* dabei den kumulierten Energieaufwand, welcher einen geeigneten Screeningindikator bezüglich der Bewertung der Lösungsmittelproduktion, des Lösungsmittelrecyclings (Destillation) sowie der Lösungsmittelbeseitigung (Verbrennung) darstellt. So kann z.B. mit Hilfe des KEA entschieden werden, welches Lösungsmittel bezüglich seiner energetischen Bereitstellung zu favorisieren ist, und ferner, ob es nach dessen Einsatz durch Destillationsschritte recycelt oder der Abfallverbrennungsanlage zugeführt werden sollte. Das dafür entwickelte, sogenannte *Ecosolvent-Tool* ist im Gegensatz zu den oben genannten Bewertungsmethoden eine frei verfügbare, einfach zu bedienende Software.^[88] Capello *et al.* bewerteten mit Hilfe dieses Tools 26 organische Lösungsmittel hinsichtlich des kumulierten Energieaufwandes bezüglich ihrer Bereitstellung und Verwertung nach deren Einsatz (Verbrennung, Destillation) sowie hinsichtlich ihrer EHS-Kriterien.^[89]

Die in Unternehmen genutzten Methoden zum Ersatz von Lösungsmittel durch geeignetere Substitute sind im Wesentlichen computergestützt und basieren auf firmeninternen Datenbanken, die Angaben zu physikalisch-chemischen sowie human- und ökotoxischen Eigenschaften beinhalten, so zum Beispiel EPA's SAGE (*Solvent Alternative Guide*) für Oberflächenreinigungsprozesse^[90] und PARIS II (*Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents*)^[91]. Die Anwendung und Übertragung derartiger Tools in die eigene Forschung und Entwicklung ist daher oftmals erschwert. Außerdem spielen ökonomische Aspekte bei der Bewertung von Lösungsmitteln eine entscheidende Rolle. Elgue *et al.* beispielsweise treffen die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels sowie die Optimierung von Synthesen nach ökologischen und ökonomischen Kriterien.^[92;93]

3.1.3.1 Verknüpfung ökologischer, ökonomischer und sozialer Bewertungskriterien

Der Schwerpunkt von Bewertungskriterien bis in die 1970er Jahre lag vorrangig auf ökonomischen und sicherheitstechnischen Aspekten, während im Zuge der aufkommenden Umweltproblematik und Nachhaltigkeitsdiskussion zunehmend ökologische als auch soziale Kriterien ihre Berechtigung fanden. *End of pipe*-Strategien zur Kontrolle der Emissionen wurden durch Präventionsmaßnahmen ersetzt und die Minimierung des Energieverbrauchs oder Abfalles als wesentliche Ziele eines Prozesses definiert, ganzheitliche Ansätze unter Berücksichtigung des Lebenszyklus aber nicht berücksichtigt. So wurde beispielsweise die Theorie des *Waste Reduction Algorithm* von Hilaly und Sikdar entwickelt, um das Abfallaufkommen innerhalb von industriellen Herstellungsprozessen zu minimieren. Dazu wird ein *Pollution Index* eingeführt, der den Quotienten aus Abfallaufkommen und Produktmasse beschreibt.^[94] Die Methode wurde im Folgenden eingesetzt zur Prozessmodifizierung und zum Prozessdesign, so z.B. von Cabezas sowie Young *et al.*, die das Konzept der *Pollution Balance* zur Entwicklung des *Potential Environmental Impact* (PEI) nutzten.^[95-97] Damit ist es nicht nur möglich, Abfälle und Umweltauswirkungen aufzuspüren und zu quantifizieren, sondern ferner deren Umwelteinfluss zu quantifizieren. Cabezas *et al.* verweisen ebenso auf die Notwendigkeit der Integration ökonomischer Effekte. Durch Modifizierung von Prozessen hinsichtlich einer Reduktion des Energieverbrauches und Abfallaufkommens kommt es in Konsequenz zu einer Veränderung der ökonomischen Situation. Während sich Energieeinsparungen positiv auf die ökologische und ökonomische Situation auswirken, so muss sich eine Abfallreduktion nicht zwingend in einer ökologischen oder ökonomischen Verbesserung auswirken.^[97]

Alexander *et al.* verweisen auf die Notwendigkeit der Integration ökonomischer, ökologischer wie auch sozialer Aspekte, wobei die Befriedigung aller für gewöhnlich nicht möglich sei. Die Autoren nutzen, ähnlich wie Kniel *et al.*,^[66] die Methode der Ökobilanzierung als Tool zur Entwicklung ökologischer Kennzahlen zum Prozessdesign und -bewertung, und verknüpfen die erhaltenen Ergebnisse mit ökonomischen Funktionen anhand eines multikriteriellen Optimierungsalgorithmus unter Gewichtung der Kriterien. Der Prozess wird ebenfalls modelliert, mit Hilfe der Software HYSYS[®], und die erhaltenen Informationen zu Masse- und Energieströmen werden genutzt, um eine ökologische und ökonomische Bewertung vorzunehmen.^[58]

Hoffmann *et al.* schlagen eine Methode zum multiobjektiven Screening und zur Bewertung chemischer Prozesstechnologien in frühen Entwicklungsphasen hinsichtlich ökonomischer und ökologischer Kriterien vor. Da in frühen Stadien die Anzahl an Alternativen enorm und das Wissen gleichzeitig gering ist, sind stellvertretende Kennzahlen notwendig, mit denen eine Vorauswahl getroffen werden kann. Dies erfolgt mit Hilfe des *Total Annualized Profit per Service Unit* (TAPPS) sowie der *Material Intensity per Service Unit* (MIPS) als ökonomische bzw. ökologische Indikatoren.^[74] Später ersetzen die Autoren die MIPS zur ökologischen Bewertung durch den *Ecoindicator 99* und nutzen zusätzlich die Methode der Monte-Carlo-Simulation und Optimierung.^[74]

DIN-Norm ISO EN 14040 besagt, dass die Betrachtung ökonomischer und sozialer Aspekte außerhalb des Untersuchungsrahmens einer Ökobilanz liegt, dennoch aber andere Bewertungsinstrumente mit der Methodik der Ökobilanz kombiniert werden können.^[51] Weitere Beispiele der Verknüpfung von Lebenszyklusanalysen und ökonomischen Kriterien mit einer multikriteriellen Bewertung und Optimierung findet sich beispielsweise in ^[62;65;98;99].

Die Ökobilanz in ihrer traditionellen Form, deren Entwicklung ebenfalls in die 1970er Jahre zurückreicht,^[100] beschränkt sich auf die Bewertung der ökologischen Nachhaltigkeit von Produkten und Prozessen. Neben der ökologischen Bewertung besteht zudem ein wirtschaftliches Interesse an ganzheitlicher ökonomischer Bewertung von Produkten und Prozessen. Während in vorangegangenen Abschnitten bereits Beispiele der Integration ökonomischer Kriterien in die Bewertung vorgestellt wurden, und diese zumeist als Screeningindikatoren im Stadium der Forschung und Entwicklung eingesetzt werden, verfolgt die Methode des *Life Cycle Costing* (LCC), vergleichbar zur Methode der Ökobilanz, die Abschätzung der ökonomischen Auswirkungen über den gesamten Lebenszyklus.^[73] Blanchard und Fabrycky definierten LCC als „*life-cycle cost refers to all costs associated with the system as applied to the defined life cycle*“.^[101] Im Gegensatz zur LCA, welche die ökologischen Auswirkungen eines Produktes oder Prozesses über den gesamten physischen Lebenszyklus untersucht, betrachtet die LCC meist jedoch lediglich Aktivitäten, die den Entscheidungsträgern direkt Kosten oder Gutschriften auf Grund von Investitionen zukommen lassen. Die Methode des LCC wird demnach eingesetzt, um die Kosteneffizienz von Investitionen und Entscheidungen zu vergleichen.^[102] Der Zeithorizont ist im Vergleich zur LCA daher oftmals stark eingegrenzt und externe Kosten, die durch ökologische und soziale Effekte bedingt sind bzw. sich innerhalb der Systemgrenzen ökologischer und sozialer, kaum aber innerhalb der Systemgrenzen ökonomischer Lebenszyklusbewertungen befinden, werden teilweise nicht

berücksichtigt oder sind unbekannt.^[102] Shapiro beschreibt die Methode des *Environmental Accounting* zur Erfassung und Analyse des Umwelteinflusses sowie der Umweltkosten. Dabei wird eine qualitative und quantitative Erfassung der Material- und Energieflüsse (*Life Cycle Inventory*) vorgenommen, welche sowohl die ökologische als auch ökonomische Bewertung unter Berücksichtigung interner und externer Kosten ermöglichen soll und somit einen ganzheitlichen Ansatz verfolgt.^[103] Die LCC-Methodik ist bislang nicht standardisiert; die SETAC-Gruppe schlägt eine Methode in Anlehnung an die ISO-Normen zur Erstellung einer Ökobilanz unter Berücksichtigung des gesamten Lebenszyklus einschließlich Nutzungs- und Nachnutzungsphase vor.^[104]

Die Kopplung zwischen LCC und LCA, auch unter dem Begriff des *Life Cycle Management* zusammengefasst,^[105] dient dazu, ökonomische und gleichzeitig ökologische Fragestellungen zu beantworten.^[102;106;107] Im Sinne des Drei-Säulen-Modells zählt jedoch zu einer ganzheitlichen Bewertung neben der ökologischen und ökonomischen Komponente die Bewertung der sozialen Nachhaltigkeit.

Diese Beziehung fasst Klöpffer wie folgt in der Funktion *Life Cycle Sustainability Assessment* zusammen^[108]:

$$\text{LCSA} = \text{LCA} + \text{LCC} + \text{SLCA},$$

Gleichung 3-5

mit LCSEA *Life Cycle Sustainability Assessment*

LCA *Life Cycle Assessment*

LCC *Life Cycle Costing*

SLCA *Social Life Cycle Assessment*.

Soziale Aspekte finden bislang im *Life Cycle Management* kaum Berücksichtigung, und die Entwicklung einer produktbezogenen Sozialbilanz auf der Basis sozialer Indikatoren befindet sich noch im Anfangsstadium.^[106;109;110] Wenige Beispiele zur Entwicklung von Methoden für soziale Produktbilanzen finden sich in den Veröffentlichungen von O'Brien *et al.*,^[111] Dreyer *et al.*^[112] oder Jørgensen *et al.*^[113]. Jørgensen *et al.* lehnen die Entwicklung einer SLCA-Methodik ebenfalls an die ISO-Normen zur Erstellung von Ökobilanzen an. Zur Wirkungsabschätzung werden z. B. die Indikatoren Menschenrechte, Arbeitsbedingungen oder Produktverantwortung vorgeschlagen.^[113]

Die von Saling *et al.*, BASF AG, entwickelte Ökoeffizienzanalyse wurde ebenfalls um das Kriterium der sozialen Komponente erweitert. Diese als SEEBALANCE[®]

veröffentlichte Methode bildet soziale Auswirkungen in fünf Kategorien ab, welche z.B. die Kriterien Toxizitätspotential für Arbeitnehmer und Endverbraucher, Arbeitsunfälle, Löhne, Kinderarbeit, Gleichberechtigung und Familienunterstützung beinhalten.^[114;115]

Da in frühen Phasen der Forschung und Entwicklung soziale Folgen schwer absehbar sind, ist die Entwicklung von Methoden und Kennzahlen zur Bewertung und Optimierung von Produkten und Prozessen in der chemischen Forschung und Entwicklung im Wesentlichen auf ökologische und ökonomische Kriterien beschränkt.

Um Elemente der ökologischen und ökonomischen Bewertung und Optimierung bereits in frühe Stadien der Produkt- und Prozessentwicklung zu integrieren, entwickelte Kralisch die ECO-Methode (*Ecological and Economic Optimisation Method*) unter Berücksichtigung eines ganzheitlichen Ansatzes mit Hilfe einer vereinfachten Ökobilanz.^[10] Dieses Tool kann zur Suche nach optimalen Parameterkonfigurationen in einem iterativen Prozess fungieren und wurde im Rahmen dieser Arbeit zur ökologischen und ökonomischen Optimierung und Bewertung der Synthesewege für ionische Flüssigkeiten sowie deren Anwendung eingesetzt. Nachfolgend wird die Methode vorgestellt.

3.1.3.2 ECO-Methode

Um Prozesse und Produkte bereits in der Phase der Forschung und Entwicklung hinsichtlich der Kriterien Energie, Toxizität und Kosten ganzheitlich bewerten, optimieren und Alternativen vergleichen zu können, entwickelte Kralisch die ECO-Methode.^[10] Die Kriterien zur Formulierung der ökologischen und ökonomischen Nachhaltigkeit sind wie folgt definiert:

Energiefaktor EF

Der Energiefaktor EF ist kongruent zum oben beschriebenen kumulierten Energieaufwand KEA. Wie bereits erwähnt, reflektiert der KEA eine Reihe von, im Wesentlichen energiebezogenen und ressourcenbeschreibenden Wirkpotentialen einer Ökobilanz und kann als Leitindikator zur Beschreibung der ökologischen Nachhaltigkeit im F&E-Stadium eingesetzt werden.^[10]

Die Berechnung des Energiefaktors erfolgt aus der Summe des gesamten Energieaufwandes E entlang der Prozesskette: von der Bereitstellung B der Edukte, Lösungsmittel, Energien etc., über die Synthese S, Aufarbeitung A, Verwendung V des Produktes sowie die Entsorgung E – bezogen auf die Produktstoffmenge. Die Energie-

umsätze können hierbei über den Heizwert, Nutzungsgrad, Materialbedarf u.ä. beschrieben oder direkt gemessen werden (Gleichung 3-6).

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^{x_B} E_i^B + \sum_{i=1}^{x_S} E_i^S + \sum_{i=1}^{x_A} E_i^A + \sum_{i=1}^{x_V} E_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} E_i^E}{n_{\text{Produkt}}} \quad [\text{MJ/mol}] \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Die Kennzahl EF spiegelt implizit auch die Stoffbilanz wider. Ineffiziente Prozesse mit hohem Abfallaufkommen, Lösungsmittelbedarf etc. lassen sich eindeutig identifizieren. Zur Bestimmung des kumulierten Energieaufwandes bzw. EF ist eine fundierte Datengrundlage notwendig. Dazu können frei verfügbare oder kommerziell erhältliche Inventardatenbanken, wie beispielsweise die Ecoinvent-Datenbank,^[116] SimaPro^[117] oder ProBas^[118] genutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Wesentlichen die Ecoinvent Data v1.3-Datenbank genutzt.^[119] Zur Aufstellung und quantitativen Erfassung der Stoff- und Energiestromnetze wurde Umberto[®]5.0^[120] eingesetzt und in Kombination mit Ecoinvent Data v1.3 der kumulierte Energieaufwand bestimmt.

Der kumulierte Energieaufwand spiegelt im Wesentlichen expositionsunverbundene¹ Wirkkategorien einer Ökobilanz wider, so zum Beispiel Treibhauspotential, Ozonabbaupotential, Ressourcenbedarf oder Potential zur Bildung von Photooxidantien. Da toxikologische Wirkpotentiale teilweise nicht über den kumulierten Energieaufwand bzw. Energiefaktor repräsentiert werden können,^[10] werden zur Beschreibung der Human- und Ökotoxizität die Faktoren für Gesundheit und Umwelt, GUF, herangezogen. Auf diese Faktoren wird im Folgenden näher eingegangen.

Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF

Neben Energie und, wie später beschrieben, Kosten ist auch die Toxizität ein Hauptkriterium zur Bewertung und zum Vergleich verschiedener chemischer Synthesalternativen. Die Faktoren für Gesundheit und Umwelt sollen zum einen das Umweltverhalten aller eingesetzten Stoffe und Lösungsmittel, zum anderen deren Einfluss auf Mensch und Umwelt beschreiben. In frühen Prozessstadien ist die verfügbare Datenmenge und –qualität begrenzt. Bereits bestehende Methoden zur Bewertung, so z.B. *Dow's Fire & Explosion Hazard Classification Guide*^[122] oder METRIK^[123] lassen sich kaum auf andere Problemstellungen übertragen und sind meist auf spezifische Anlagen beschränkt.^[124]

¹ Die Begriffe *exposure-related* und *exposure-unrelated* sind in^[121] definiert.

Als Screeningmethode im F&E-Stadium wurde die EHS-Methode nach Koller genutzt [124;125] und soll nachfolgend erläutert werden.

Diese Methode dient der Identifizierung, Analyse und dem Management von potentiellen Risiken bezüglich Gesundheit, Umwelt und Sicherheit. Die primären Ziele der Methode sind:

- Identifikation von SHE-Problemstellungen eines sich in der Entwicklung befindlichen chemischen Prozesses,
- Abschätzung des Ausmaßes der SHE-Problemstellung zur Fokussierung dominanter Probleme,
- SHE-Problemstellungen analysieren, um Ursachen sowie mögliche Lösungen zu finden.

Dabei wird zuerst über die Größen *Index Value* $IndVal_{i,j}$ oder *Physical Value* $PhysVal_{i,j}$ die potentielle Gefahr i einer Substanz j für bestimmte Kategorien (z.B. Mobilität, akute Toxizität, Abbaubarkeit) spezifiziert. Die Indexgröße $PhysVal_{i,j}$ berechnet sich aus dem $IndVal_{i,j}$ nach

$$PhysVal_{i,j} = 10^{a \cdot IndVal_{i,j} - b} \quad [\text{Einheit/kg}] \quad \text{Gleichung 3-7}$$

und beschreibt die physikalische Größe eines EHS-Effektes $IndVal_{i,j}$ mit einer definierten Einheit.

Die Grundlage zur Bestimmung des Gefahrenpotentials bilden Angaben zu physikalisch-chemischen Eigenschaften, Toxizität sowie Umwelt- und Sicherheitsaspekten der zu bewertenden Stoffe. Diese können Sicherheitsdatenblättern entnommen werden. Sind keine Angaben vorhanden, so kann auf Vorhersagemethoden, z.B. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zurückgegriffen werden. Nach Koller erfolgt die Bestimmung über ein hierarchisch geordnetes System. So haben beispielsweise zur Bestimmung des *Physical Value* wasservermittelter Effekte Angaben zu LC50/EC50-Werten eine höhere Priorität als R-Sätze oder die Wassergefährdungsklasse einer Substanz. Sind keine Angaben zu diesen Werten erhältlich oder die Datenqualität schlecht, so kann auf Werte niedrigerer Priorität zurückgegriffen werden. Die hierfür benötigten Daten wurden in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich mit Hilfe von Sicherheitsdatenblättern ermittelt.

Die EHS-Aspekte Sicherheit, Gesundheit und Umwelt sind nach Koller durch die folgenden drei Kriterien und elf Effektkategorien näher beschrieben:

Sicherheit: Mobilität, Feuer/Explosion, Reaktion/Zersetzung, akute Toxizität,

Gesundheit: Irritation, chronische Toxizität, und

Umwelt: Luft- und wasservermittelte Effekte, feste Abfälle, Abbaubarkeit, Akkumulation.

Im nächsten Schritt erfolgt die Summation des $IndVal_{i,j}$ mit einem sogenannten *Fate Index* $F_{i,j}$, der das Umweltschicksal des Stoffes beschreibt. Ist ein Stoff, sobald er beispielsweise in den Luft- oder Wasserpfad eingetragen wird, gut abbaubar, so reduziert sich der entsprechende Umwelteffekt, während sich dieser im Falle eines erhöhten Akkumulationspotentials erhöht. Bestimmt wird dieser Index auf Basis der Mobilität bzw. anhand der Abbaubarkeit und des Akkumulationsverhaltens der Stoffe, wie aus Tabelle 3-2 ersichtlich. Die Summe beider Indizes ergibt die *Effective Dangerous Property* $EDP_{i,j}$.

$$EDP_{i,j} = IndVal_{i,j} + F_{i,j} \quad [0 \dots 1,5] \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Tabelle 3-2 Bestimmung des Fate Index $F_{i,j}$ für alle $DP_{i,j}$ (Dangerous Property) nach Koller.^[125]

DP _{i,j}	Berechnung von F _{i,j}	Bereich von F _{i,j}
Mobilität, Reaktion/Zersetzung, feste Abfälle, Abbaubarkeit, Akkumulation, Feuer/Explosion, Irritation	0	0
Akute/Chronische Toxizität	$0,1 * \log(\text{PhysVal}_{\text{mobility},j})$	-0,4...0,2
Luft- und wasservermittelte Effekte, organische Stoffe	$0,2 * \log(\text{PhysVal}_{\text{mobility},j})$	-0,8...0,2
Luft- und wasservermittelte Effekte, anorganische Stoffe	$0,25 * \log(\text{PhysVal}_{\text{degradation},j} * \text{PhysVal}_{\text{accumulation},j})$	-0,5...0,5
	$0,25 * \log(\text{PhysVal}_{\text{accumulation},j})$	0...0,5

$EDP_{i,j}$ wird nun verrechnet mit der eingesetzten Masse des zu betrachtenden Stoffes und bildet das *Potential of Danger* $PoD_{i,j}$.

$$PoD_{i,j} = m_{i,j} \cdot 10^{a_i \cdot EDP_{i,j} - b_i} \quad [\text{Einheit}] \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Zuletzt kann man noch vorhandene Technologien oder Verfahrenstechniken in die Bewertung einfließen lassen. Diese Technologiefaktoren T beinhalten bestimmte Sicherheitsvorkehrungen oder Techniken, um Gesundheits- oder Umweltrisiken oder Umwelteffekte zu minimieren (Rückflussapparatur, explosionsssicheres Equipment, keine brennbaren Materialien im Einsatz, Abwasserbehandlungen etc.). Die Summe aller Technologiefaktoren einer Verfahrenstechnik kann in Abhängigkeit von der Effektivität der Technologie das $PoD_{i,j}$ enorm senken. Daraus ergibt sich letztlich das Gefährdungspotential *Remaining Potential of Danger* $RPoD_i$.

$$RPoD_i = \left(\sum_j PoD_{i,j} \cdot \prod_k T_{i,j,k} \right) \quad [\text{Einheit}] \quad \text{Gleichung 3-10}$$

Die EHS-Methode nach Koller wurde genutzt, um das verbleibende Gefahrenpotential $RPoD_i$ der eingesetzten Edukte, Hilfsstoffe, Lösungsmittel u.a. zu bestimmen. Dabei wurde, in Analogie zu den Wirkpotentialen der Human- und Ökotoxizität einer Ökobilanz, auf die Effektkategorien der akuten Toxizität, chronischen Toxizität und wasservermittelten Effekte zurückgegriffen und diese in die ECO-Methode integriert. Durch Division der Gefahrenpotentiale $RPoD_i$ mit der Produktstoffmenge werden so die Wirkfaktoren für Gesundheit und Umwelt $GUF(acT)$, $GUF(chrT)$ und $GUF(WmE)$ gebildet.²

Nachfolgend ist exemplarisch die Berechnung des $GUF(acT)$ aufgeführt; diese erfolgt analog zu den übrigen Faktoren über die Summation aller auftretenden Gefahrenpotentiale über den gesamten Lebensweg, bezogen auf die funktionelle Einheit.

$$GUF(acT) = \frac{\sum_{j=1}^{x_B} RPoD(acT)_j^B + \sum_{j=1}^{x_S} RPoD(acT)_j^S}{n_{\text{Produkt}}} + \frac{\sum_{j=1}^{x_A} RPoD(acT)_j^A + \sum_{j=1}^{x_V} RPoD(acT)_j^V + \sum_{j=1}^{x_D} RPoD(acT)_j^E}{n_{\text{Produkt}}} \quad [\text{kg/kg}]$$

Gleichung 3-11

Kostenfaktor KF

Um Produkte und Verfahren miteinander vergleichen und in der industriellen Produktion etablieren zu können, ist deren ökonomische Wettbewerbsfähigkeit von essentieller Bedeutung. Diese kann über den Kostenfaktor KF ermittelt werden. Die Berechnung der Kosten, die während der Bereitstellung B der Edukte, Auxiliare,

² Die Abkürzungen stehen für: akute Toxizität (acT , *acute toxicity*), chronische Toxizität ($chrT$, *chronic toxicity*), wasservermittelte Effekte (WmE , *water mediated effects*).

Lösungsmittel, Energien (oder aber auch der Bereitstellung des Equipments), der Synthese S, Aufarbeitung A, Verwendung V des Produktes sowie Entsorgung E entstehen, werden im Kostenfaktor zusammengefasst und auf die Produktstoffmenge bezogen (Gleichung 3-12). Der Kostenfaktor kann Personalkosten integrieren und dient somit neben dem Screening nach Ressourcenaufwand zum Screening nach zeitaufwändigen Prozessschritten. Obwohl die Übertragung der erhaltenen Ergebnisse auf einen späteren Produktionsprozess nicht sinnvoll ist, liefern sie jedoch wertvolle Erkenntnisse zur Prozess- bzw. Produktoptimierung im F&E-Stadium.

$$KF = \frac{\sum_{i=1}^{x_B} K_i^B + \sum_{i=1}^{x_S} K_i^S + \sum_{i=1}^{x_A} K_i^A + \sum_{i=1}^{x_V} K_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} K_i^E}{n_{\text{Produkt}}} \quad [€/mol] \quad \text{Gleichung 3-12}$$

Anmerkung zur Bestimmung aller Wirkfaktoren: Statt der Produktstoffmenge kann alternativ die Produktmasse als funktionelle Einheit im Nenner fungieren. Der Einsatz massenbasierter Kennzahlen kann zum Vergleich verschiedener Synthesealternativen herangezogen werden, während stoffmengenbasierte Kennzahlen den Vergleich verschiedener Produkte unterschiedlicher molarer Masse ermöglichen.

Entscheidungsfindung und Optimierung des Prozesses

Nach Kralisch werden für alle gewählten Syntheseparametervariationen die daraus resultierenden Ergebnisse hinsichtlich der Kriterien EF, KF und GUF bewertet. Darauf aufbauend erfolgt die Auswahl der hinsichtlich der ermittelten Kriterien nachhaltigsten Alternativen mit Hilfe von *Outranking*-Verfahren. Es werden zu diesem Zweck alle Kriterien in einer Matrix zusammengetragen, gewichtet und nach einem *Outranking*-Verfahren bewertet. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Verfahren PROMETHEE (*Preference Ranking Organisation Method for Enrichment Evaluations*)^[126] berechnet die positiven und negativen Präferenzflüsse für jede Alternative; der positive Fluss drückt dabei aus, wie stark eine Alternative andere dominiert, während die negativen Ströme ausdrücken, wie sehr eine Alternative von anderen dominiert wird. Auf Grund dieser Berechnungen wird letztlich eine Reihenfolge aller Alternativen aufgestellt. Dieses Ranking ist stark abhängig von der Gewichtung, die den einzelnen Kriterien zugeordnet wird. Das Ranking kann unter Zuhilfenahme von Softwareprogrammen erfolgen, beispielsweise mit Decision Lab 2000^[127].

Dieses Ranking ermöglicht die multikriterielle Optimierung und Suche hinsichtlich optimaler Parameterkonfigurationen eines Prozesses im Forschungs- und

Entwicklungsstadium. Der Optimierungsprozess ist dabei durch ein iteratives Vorgehen charakterisiert, der es ermöglicht, den laufenden Informationszuwachs jederzeit in die weitere Entscheidungsfindung einfließen zu lassen. Optimierung und Gewichtung aller Kriterien bilden hierbei einen essentiellen Bestandteil der ECO-Methode. Im letzten Schritt wird nach Abschluss der Entwicklungsarbeiten die Methodik der Ökobilanzierung zur Validierung der erhaltenen Resultate eingesetzt.

3.2 Ionische Flüssigkeiten

3.2.1 Zu Historie, Eigenschaften und Verwendung ionischer Flüssigkeiten³

Die Entdeckung ionischer Flüssigkeiten (*Ionic Liquids*, ILs) geht in das Jahr 1914 zurück. Walden entdeckte und untersuchte das bei Raumtemperatur flüssige Salz Ethylammoniumnitrat $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$.^[130]

Hurley und Wier entwickelten Alkylpyridiniumchloroaluminat als Badflüssigkeiten zum Elektroplatinieren von Aluminium, siehe z.B. ^[131;132]. Bis Ende der siebziger Jahre konzentrierten sich die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten vor allem auf Applikationen innerhalb der Elektrochemie, da die eingesetzten Chloroaluminat-Schmelzen luft- und wasserempfindlich sind und deren Einsatz als Lösungsmittel zur Katalyse eingeschränkt ist.^[133;134] Wilkes *et al.* entwickelten 1982 1,3-dialkylimidazoliumbasierte Chloroaluminat-Systeme, die die Forschung auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten erheblich vorantrieb.^[135] Ursache dafür war das größere elektrochemische Fenster im Vergleich zu pyridiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. Dies führte zu einem breiteren elektrochemischen Einsatz sowie der weiteren Erforschung des möglichen synthesechemischen Einsatzes ionischer Flüssigkeiten.^[135] In den 80er Jahren wurden erstmals Arbeiten publiziert, in denen ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren und Reaktionsmedien für organische Synthesen eingesetzt wurden.^[136;137]

Ionische Flüssigkeiten werden in größerem Maße seit 1992 erforscht. Zaworotko und Wilkes publizierten Verbindungen, die im Gegensatz zu ionischen Flüssigkeiten erster Generation aus hydrolysestabileren Anionen bestehen, so z.B. Acetat- oder Tetrafluorboratanionen.^[138] Ferner weisen diese im Vergleich zu Chloroaluminat-Systemen eine geringere Interaktion mit funktionellen Gruppen auf. Diese Arbeiten legten den Grundstein für die weitere Entwicklung und systematische Variation von Anionen und Kationen auf diesem Gebiet. Dabei ist besonders die Darstellung von ionischen Flüssigkeiten basierend auf halogenfreien Anionen hervorzuheben.^[139-142]

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich seitdem als Substanzklasse mit äußerst hohem Innovationspotential aus.^[143] Ionische Flüssigkeiten sind definitionsgemäß nichtmolekulare Flüssigkeiten, die bei Temperaturen $T < 100\text{ °C}$ schmelzen und aus Ionen bestehen.^[144] Formal bauen sie sich aus großen organischen Kationen (z.B.

³ Fortführende Literatur zur Historie ionischer Flüssigkeiten: Wilkes „*A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents*“,^[128] Plechkova und Seddon „*Applications of liquids in the chemical industry*“^[129].

N-Alkylpyridinium-, 1,3-Dialkylimidazolium-, Pyrrolidiniumkationen) und relativ kleinen, organischen oder anorganischen Anionen (z.B. Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Ethylsulfat-, Acetat-, Lactatanionen) auf. Die Größenunterschiede und dadurch erzeugten Asymmetrien erschweren die Kristallbildung, so dass sehr niedrige Schmelzpunkte erzielt und diese Salze als Lösungsmittel in Reaktionen verwendet werden können. Die nachfolgende Abbildung zeigt einige gebräuchliche Anionen und Kationen.

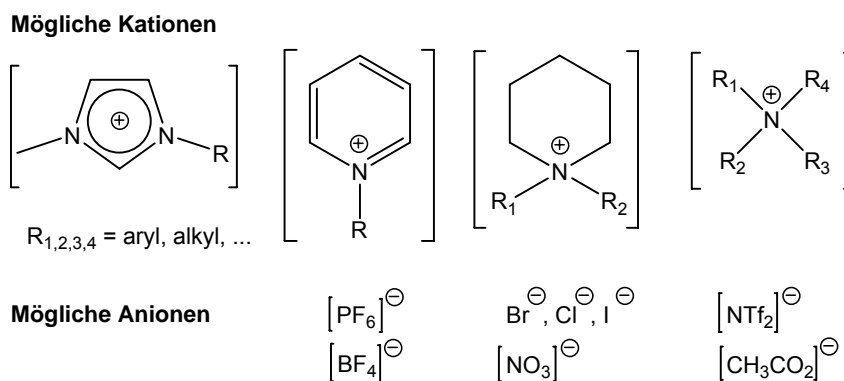


Abbildung 3-3 Mögliche und oft verwendete Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeiten besitzen unterhalb ihrer thermischen Zersetzungstemperatur keinen Dampfdruck, wodurch im Gegensatz zu konventionellen organischen Lösungsmitteln kein direkter Eintrag in die Umwelt über den Luftpfad stattfinden kann. Ferner können sich ionische Flüssigkeiten als schwer entflammbar und unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur als nicht brennbar auszeichnen, und somit zu einer verbesserten Arbeitssicherheit beitragen. In diesem Zusammenhang wurden ionische Flüssigkeiten in der Vergangenheit oft als umweltfreundliche oder „grüne Lösungsmittel“ diskutiert oder mit dem Begriff der *Green Chemistry* in Verbindung gebracht,^[145-151] da sie im Vergleich zu konventionellen VOCs eine umweltfreundliche Alternative darstellen können. Auf Grund der geringen Flüchtigkeit ionischer Flüssigkeiten können Produkte, Hilfsstoffe oder auch nicht umgesetzte Edukte durch Destillation, Sublimation, Pervaporation, oder, im Falle von Mehrphasigkeit, durch Abdekantieren von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt werden. Ferner weisen ionische Flüssigkeiten einen breiten Flüssigkeitsbereich auf und besitzen hohe thermische Stabilitäten. In Abhängigkeit des Anions, Kations und der Seitenkette am Kationengrundkörper können neben den genannten Eigenschaften physikalisch-chemische Parameter wie Dichte, Viskosität, Polarität, Hydrophobie/Hydrophilie eingestellt werden, so dass ionische Flüssigkeiten oftmals als *designer solvents* bezeichnet werden.^[145;152]

Ionische Flüssigkeiten können beispielsweise innerhalb der Durchführung organischer Reaktionen oder Übergangsmetallkatalyse Vorteile gegenüber konventionellen

organischen Lösungsmitteln aufweisen.^[153-157] Ionische Flüssigkeiten können metallorganische Verbindungen wie Übergangsmetallkatalysatoren sehr gut lösen und auf Grund geringer koordinativer Bindung zum Katalysator eine hohe Katalysatoraktivität garantieren. Der Katalysator kann unter Umständen in der Phase der ionischen Flüssigkeit immobilisiert werden, so dass das System wiederverwendet werden kann. Dieser Umstand wird begünstigt durch die oftmals höheren Katalysatorstabilitäten in ionischen Flüssigkeiten. Wasserscheid fasst die möglichen Vorteile ionischer Flüssigkeiten in der nachstehenden Tabelle wie folgt zusammen:^[157]

Tabelle 3-3 Eigenschaften und mögliche resultierende Vorteile ionischer Flüssigkeiten, nach Wasserscheid.^[157]

Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten	mögliche resultierende Vorteile
nicht flüchtig	kein unkontrolliertes Abdampfen keine Lösungsmittelverunreinigungen im Produkt
sehr gute Lösungseigenschaften	Reduzierung des Lösungsmittelbedarfs Reduzierung der Anlagengröße
erlauben oftmals höhere Reaktivität	Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute
erlauben oftmals höhere Selektivität	Reduzierung der benötigten Rohstoffmenge Reduzierung der anfallenden Nebenprodukte
erlauben oftmals höhere Stabilität der eingesetzten Katalysatoren	Reduzierung der benötigten Katalysatormenge
erlauben oftmals mehrphasige Reaktionsführung	einfachere Produktabtrennung durch Phasentrennung Möglichkeit zur Wiederverwendung des Katalysators

Ionische Flüssigkeiten sind bislang vielfach als Lösungsmittel und Auxiliare in zahlreichen Anwendungen untersucht worden, so innerhalb organischer und (metall)katalytischer Synthesen wie Stille- oder Heck-Reaktionen, Hydrierungen, Diels-Alder-Reaktionen, katalytischer Oxidation oder Hydroformylierung.^[153;154;156;158-165] Die Anwendung geträgerter ionischer Flüssigkeiten, auch unter Immobilisierung eines homogenen Katalysators, stellt ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet dar und schafft neue Perspektiven im Vergleich zur konventionellen Zweiphasenkatalyse (SILP, *supported ionic liquid phase*).^[166-168] Ferner finden ionische Flüssigkeiten beispielsweise als alternative Extraktionsmittel^[169;170] oder in *Supported Liquid*

Membranes^[171;172] innerhalb von Separationsprozessen Anwendung. Weitere Beispiele des breiten Anwendungspotentials ionischer Flüssigkeiten finden sich innerhalb der Biokatalyse,^[173-175] elektrochemischen Applikationen (z.B. Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Elektrolytmaterialien zur Metallabscheidung,^[176;177] in Batterien,^[178;179] in Sensoranwendungen^[180;181]) und Analytik (z.B. stationäre Phase für Gaschromatographie)^[182].

Trotz des großen akademischen und auch industriellen Interesses gibt es bislang nur wenige kommerzielle Prozesse unter Einsatz ionischer Flüssigkeiten.^[6] Plechkova und Seddon geben ein umfangreiches Review zum industriellen Einsatz ionischer Flüssigkeiten.^[129]

In den letzten Jahren wurde die Erforschung von Anwendungspotentialen ionischer Flüssigkeiten sowie deren Kommerzialisierung stetig vorangetrieben.^[129;183] Industriellen Einsatz finden ionische Flüssigkeiten beispielsweise im Difasol-Prozess (*Institut Français du Pétrole*, IFP) als Lösungsmittel zur Dimerisierung von Alkenen,^[184] dem ersten industriellen Prozess unter Einsatz ionischer Flüssigkeiten. Das BASILTM-Verfahren (*Biphasic Acid Scavenging Utilising Ionic Liquids*) der BASF AG, Ludwigshafen dient der Herstellung von Alkoxyphenylphosphinen.^[185] Alkoxyphenylphosphine stellen wichtige Precursoren für Photoinitiatoren zur UV-Härtung von Lacken dar. Weitere, innerhalb der BASF AG in Entwicklung und bereits Kommerzialisierung befindliche Verfahren sind z.B. der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Solvens zur Lösung von Cellulose und zur Aluminiumabscheidung auf Stahl.^[186] Auch IoLiTec GmbH & Co. KG ist auf dem Gebiet der Erforschung industrieller Applikationen aktiv. So sind Applikationen wie die Anwendung als Sensoren, Materialien für Gaschromatographie-Säulen, Lösungsmittel für organische Reaktionen oder zur Nanopartikel-Darstellung bereits kommerzialisiert, während sich beispielsweise die Erforschung auf den Gebieten der funktionalen Flüssigkeiten (z.B. als hydraulische Öle, Schmierstoffe), elektrochemischen Anwendung (Metallabscheidung, Batterien, farbstoffsensibilisierte Solarzellen) oder Prozesstechnologie (Tiefenentschwefelung, Gasseparation) im Forschungs- und Entwicklungsstatus oder Pilotmaßstab befinden.^[187]

Atkins *et al.* haben 2004 einen Strategieplan entworfen, der die industrielle Implementierung ionischer Flüssigkeiten unterstützen soll.^[188] In diesem Report werden Vorteile, innovative Anwendungsgebiete und Herausforderungen ionischer Flüssigkeiten vorgestellt, um einem potentiellen Anwender innovative Technologien zu vermitteln und Anreize für eine Umsetzung zu schaffen. Dabei wird auch auf die Herausforderung während der Produktion ionischer Flüssigkeiten eingegangen.

Nachdem der Prozess definiert, genügend Prozesswissen vorhanden ist und eine ionische Flüssigkeit mit den gewünschten Eigenschaften gewählt wurde, können die Optimierung sowie das *Scale-up* der Synthese erfolgen. Zeitlich wird für den Optimierungsprozess ein Rahmen von 1-2 Jahren angenommen, während das *Scale-up* ein Jahr in Anspruch nimmt. Generell nehmen die Autoren einen Zeitraum von drei bis vier Jahren von dem Konzept bis zur kommerziellen Implementierung an.

3.2.2 Synthese ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten können auf verschiedenen Wegen generiert werden. Die gängigste Methode zur Synthese ionischer Flüssigkeiten erfolgt über zwei Stufen, der Menshutkin-Reaktion und der sich anschließenden Finkelstein-Reaktion.^[6;154;189;190]

Innerhalb der Menshutkin-Reaktion zur Darstellung der IL-Precursoren findet unter nukleophiler Substitution eine Quarternisierungsreaktion der entsprechenden N-Base oder auch des Alkylphosphins mit einem Alkylhalogenid, meist unter Einsatz von Chloriden, statt. Waterkamp *et al.* demonstrierten ferner die stark exotherme Synthese von [C₄mim]Br mit Hilfe eines kontinuierlich betriebenen Mikroreaktors bei hohen Temperaturen ohne Lösungsmittelzusatz.^[191] Ferner nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge die Reaktivität ab.^[190] Neben der klassischen Reaktionsführung kann die Alkylierung mittels alternativen Energieeintrages per Mikrowelleneinstrahlung erfolgen.^[192-196] Dabei konnten höhere Reaktionsraten festgestellt werden und die Reaktionszeit von einigen Tagen auf wenige Stunden bis Minuten reduziert werden. Die Reaktion wurde bislang unter Maßstabsvergrößerung (bis zu 2 mol) durchgeführt. Formal erhält man nach der Quaternisierungsreaktion eine ionische Flüssigkeit, deren Einsatz aber, v.a. in der Organometallkatalyse, auf Grund der Nukleophilie des Halogenidanions eingeschränkt ist. Ferner sind mit Halogeniden oftmals Korrosions- und Entsorgungsprobleme verbunden. Daher erfolgt in einer zweiten Reaktion, der Finkelstein-Reaktion, der Austausch des Halogenids gegen ein anderes organisches oder anorganisches Anion, so zum Beispiel Trifluoromethansulfonat, Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat. Der Anionenaustausch kann durch Zugabe eines Metallsalzes, z.B. NaBF₄, oder einer Brönsted-Säure, z.B. HBF₄ erfolgen. Möglich ist auch der Einsatz von Ionenaustauschern oder der Zusatz einer Lewis-Säure, z.B. unter Bildung von [AlCl₄]-Anionen. Nach erfolgter Synthese muss das freigesetzte Halogenid oder die nicht umgesetzte ionische Flüssigkeit durch zumeist langwierige wässrige Extraktion oder unter Zuhilfenahme organischer Lösungsmittel entfernt werden. Ferner wird in der Literatur auch die Finkelstein-Reaktion mit Hilfe von Silbertetrafluoroborat AgBF₄ (*in situ* aus Silberoxid und Tetrafluorborsäure hergestellt) vorgestellt, welches

zur Ausfällung des entsprechenden Silberhalogenides führt und somit die Aufarbeitung vereinfachen könnte. Allerdings ist diese Methode preisintensiv und erfordert einen zusätzlichen Reinigungsschritt zur Abtrennung des Silbersalzes.

Die nachfolgende Abbildung fasst übliche Synthesewege zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten am Beispiel von N-Methylimidazol zusammen (in Analogie zu ^[6;197]).

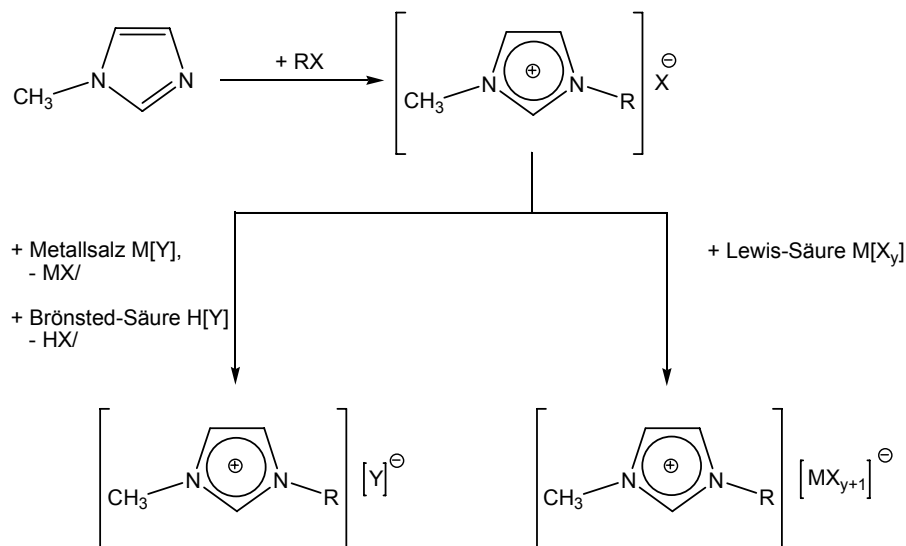


Abbildung 3-4 Reaktionsschema zu Quarternisierung und Anionenaustausch N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten.

Mittels der Quarternisierung und des sich anschließenden Halogenidaustausches kann eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten gewonnen werden, deren Eigenschaften von der Wahl des Kationengrundkörpers, dessen Substituenten, und des Anions abhängen. Durch unterschiedliche Kation/Anion-Kombinationen können Flüssigkeiten mit sehr unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften erhalten werden. So kann durch geeignete Modifikation des Kations oder Anions z.B. gezielt Hydrophobie bzw. Hydrophilie erzeugt werden. Der Fokus vieler Untersuchungen liegt dabei auf dem Einsatz von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen, auf die sich auch diese Arbeit im Wesentlichen stützt.

Die Synthese hochreiner ionischer Flüssigkeiten stellt besondere Anforderungen an das präparative Arbeiten; die Reinheit dieser Verbindungen kann maßgeblich deren Anwendung sowie deren physikalisch-chemische Eigenschaften bestimmen. Während organische Lösungsmittel destillativ gereinigt werden können, ist dies bei ionischen Flüssigkeiten wegen ihres vernachlässigbar geringen Dampfdruckes kaum realisierbar. Die im System auf Grund des Halogenidaustausches verbleibenden Säuren bzw. Anionen müssen jedoch entfernt werden, um unerwünschte chemische Reaktivitäten und Eigenschaften zu vermeiden.^[197] Auch nach der ersten Synthesestufe, der

Alkylierung, müssen nicht umgesetzte Ausgangsstoffe aus dem Reaktionsmedium entfernt werden. Dies geschieht in der Regel durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Ether, Chloroform oder Essigsäureethylester.

Um die Abfall- und Aufarbeitungsproblematik zu umgehen, wird in der Literatur ferner die direkte Alkylierung von z.B. N-Alkylimidazol mit Alkylsulfaten ^[198] oder N-Methylimidazol bzw. Pyridin mit Trifluormethansulfonaten ^[199] beschrieben. Carmichael *et al.* beschreiben die Darstellung halogenfreier ionischer Flüssigkeiten mit Hilfe von Trifluoressigsäure. Diese wird verestert und mit N-Methylimidazol zum entsprechenden 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtrifluoacetat umgesetzt. Anschließend erfolgt der Austausch des Trifluoacetatanions mittels einer Säure zur gewünschten ionischen Flüssigkeit. Die dabei entstehende Trifluoressigsäure kann durch Destillation zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden.^[200]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung halogenfreier ionischer Flüssigkeiten erfolgt über die Carben-Route. Dazu werden 1,3-dialkylimidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten nach der Menschutkin-Reaktion (Precursoren mit Chloridanion) in einem Kugelrohrapparat mit Hilfe einer starken Base, z.B. Kalium-*tert*-butanolat bei 150-200 °C erhitzt. Das sich bildende Carben kann mittels Destillation isoliert werden, um anschließend mit Hilfe von Säuren oder Alkoholen z.B. zum 1,3-Dialkylimidazoliumacetat, -alkoholat oder -hexafluorophosphat umgesetzt zu werden.^[200;201]

Eine Alternative zur zweistufigen Synthese ionischer Flüssigkeiten ist die von De Souza *et al.* vorgestellte Multikomponentenreaktion⁴ von Formaldehyd, Glyoxal, Alkylaminen und Tetrafluorborsäure zu 1,3-Dialkylimidazoliumtetrafluoroboraten (Abbildung 3-5).^[203] Hierbei erübrigt sich einerseits die Halogenidproblematik, andererseits entsteht ein statistisches Produktgemisch. Die Autoren setzten ein Gemisch aus [C₄mim][BF₄], [C₁mim][BF₄] und [C₄C₄im][BF₄] zur Ruthenium-katalysierten Hydrierung von Nitrilkautschuk ein; dabei konnten sie im Vergleich zu [C₄mim][BF₄] ähnliche bis leicht verringerte Umsätze erzielen.

⁴ Die Begriffe „Mehr-/Multikomponentenreaktion“ bzw. „*Multicomponent Reaction*“ sind in ^[202] definiert.

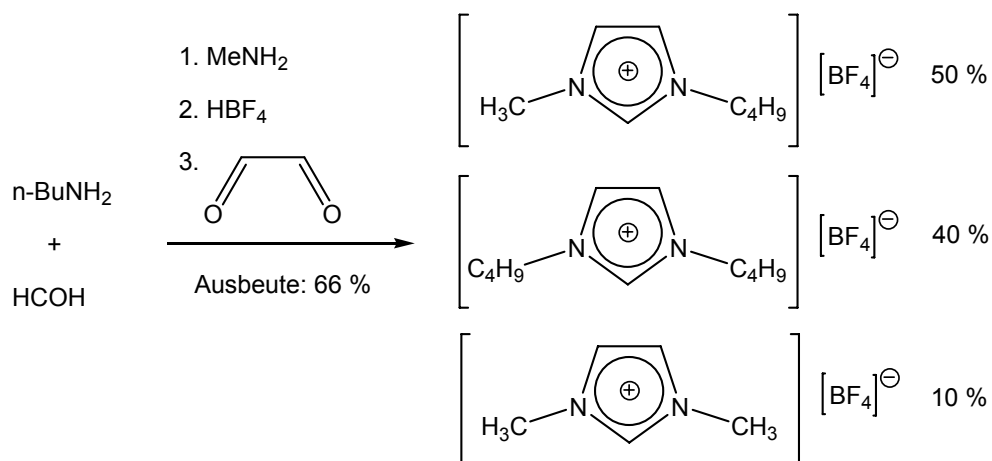


Abbildung 3-5 Darstellung ionischer Flüssigkeiten nach der Eintopf- bzw. Multikomponentenreaktion, nach De Souza *et al.* [203].

3.2.3 Ionische Flüssigkeiten im Kontext „grüner“ Chemie: Chancen und Herausforderungen für die zukünftige Forschung und Entwicklung

Ionische Flüssigkeiten werden in zahlreichen Anwendungen bezüglich ihres Potentials, organische, zumeist flüchtige Lösungsmittel zu ersetzen, studiert. Dabei wurden sie in der Vergangenheit oftmals mit dem Begriff der *Green Chemistry* in Verbindung gebracht oder als umweltfreundliche bzw. „grüne“ Lösungsmittel bezeichnet.^[145-151] Verantwortlich dafür sind im Wesentlichen ihre bereits erwähnten möglichen charakteristischen physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie hohe thermische Stabilität oder geringer Dampfdruck (*zero VOCs*), sowie ihr Beitrag zu Synthesen und Separationsprozessen, die in erhöhten Effizienzen oder reduziertem Abfallaufkommen resultieren können. Vor allem ein geringer Dampfdruck und die Nicht-Brennbarkeit können wichtige verfahrenstechnische Vorteile ionischer Flüssigkeiten sein, da sie in einem verminderten Gefahrenpotential und erhöhter Arbeitssicherheit resultieren können; gleichzeitig kann die Nicht-Flüchtigkeit aber auch eine potentielle Herausforderung bezüglich der Produktisolierung und Lösungsmittelaufreinigung darstellen.

Nelson ist der Frage nachgegangen, ob ionische Flüssigkeiten „grüne“ Lösungsmittel sind und hat dabei charakteristische, immanente Kriterien angeführt, die im Allgemeinen ein „grünes“ Lösungsmittel kennzeichnen sollten^[204]:

- geringe Abfallproduktion (innerhalb der Produktion, Anwendung und Entsorgung),
- relativ ungefährlich,
- während ihrer Herstellung Einsatz erneuerbarer Ressourcen,
- Selektivität, Reaktionseffizienz, effiziente Separation, und
- bekanntes Gefährdungspotential, bekannte Umwelt- und Gesundheitseffekte.

Um „grüne“ Lösungsmittel nachhaltig zu entwickeln und einzusetzen, schlägt Nelson folgende Aspekte, die berücksichtigt werden bzw. bekannt sein sollten, vor:

- Wirkungsmechanismen,
- Struktur-Aktivitätsbeziehungen,
- Eliminierung toxischer, funktioneller Gruppen,
- Reduktion der Bioverfügbarkeit, Umweltverhalten, und
- Minimierung des Energieverbrauches.

Obwohl ionische Flüssigkeiten in vielen Anwendungsgebieten, wie oben dargestellt, große Vorteile gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gezeigt haben, ist ihr Einsatz in kommerziellen Anwendungen bisher noch auf wenige Verfahren limitiert.^[6] So liegen oftmals nur unzureichend Daten zu physikalisch-chemischen und (öko)toxikologischen Parametern vor. Die Datenerhebung wird auf Grund der Größe der Substanzklasse sowie dem Mangel an systematischen Reinheitsanforderungen erheblich erschwert. Werden diese Substanzen in den Wasserpfad emittiert oder gelangen partikelgebunden in den Luftpfad, so sind bislang nur unzureichend Informationen über ihr Umweltverhalten, die Bioabbaubarkeit oder Bioakkumulation bekannt. Die meisten ionischen Flüssigkeiten sind bislang nicht im EINECS (*European Inventory of Existing Chemical Substances*) aufgenommen, und die Erfassung toxikologischer Daten ist nur mit hohem ökonomischem Aufwand möglich.^[6] Eine breite, vor allem industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten setzt aber voraus, dass diese Medien hinsichtlich ihrer Eigensicherheit und toxikologischen Risiken eingehend untersucht werden. Die Agenda 21 fordert die Entwicklung und Nutzung nachhaltiger Produkte, und durch die am 01.06.2007 in Kraft getretene EU-Verordnung REACH (Registrierung, Evaluierung und Autorisierung von chemischen Substanzen) wird gefordert, dass für Chemikalien einer Jahresmengenproduktion > 1 t ausreichend Kenntnisse hinsichtlich ihrer (Öko)Toxizität vorliegen.

Auf dem Gebiet der Erforschung des (Öko)Toxizitätspotentials ionischer Flüssigkeiten gibt es zahlreiche Bestrebungen (siehe z.B. ^[205-215]). Die Gruppe um Jastorff und Thöming beispielsweise untersucht das Risikopotential ionischer Flüssigkeiten mit Hilfe einer Testbatterie für verschiedene Organismen, gekoppelt mit T-SAR/SAR-Methoden (*Thinking in terms of Structure Activity Relationships*) zur Beurteilung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Dabei ist das Design nachhaltiger Chemikalien, am Beispiel ionischer Flüssigkeiten, nach Jastorff *et al.* durch drei verschiedene Kriterien geprägt: Gefahrenpotential für die Umwelt (*Ecotoxicophore*), Mensch (*Toxicophore*) und durch das *Technicophore*, welches die physikalisch-chemischen, anwendungsbestimmenden

Eigenschaften, das technische Leistungsprofil, sowie die Wirtschaftlichkeit beschreibt.^[207;208]

Ranke veröffentlichte im Jahre 2007 eine Übersicht zu bis dato publizierten (öko)-toxikologischen Daten ionischer Flüssigkeiten.^[212] So konnte festgestellt werden, dass einige ionische Flüssigkeiten toxisch relevante Eigenschaften besitzen und eine zu konventionellen organischen Lösungsmitteln vergleichbare Toxizität aufweisen können. Die Toxizität ionischer Flüssigkeiten wird im Wesentlichen durch das Kation, insbesondere durch langkettige Alkylsubstituenten am Kationengrundkörper, beeinflusst. Je länger die Seitenkette, desto größer ist die auftretende Toxizität. Gleichzeitig nimmt die Hydrophobie zu und die Aufnahme der ionischen Flüssigkeit über Zellmembranen ist vereinfacht. Das Design anwendungsspezifischer ionischer Flüssigkeiten mit einem reduzierten (öko)toxikologischen Gefahrenpotential kann ferner durch die Wahl des Anions beeinflusst werden, da dieses die hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften mit bestimmt.^[6;215] Gleichzeitig ist das Design leicht bioabbaubarer ionischer Flüssigkeiten von essentieller Bedeutung, um so bei einem möglichen Eintrag in die Umwelt die Aufnahme ionischer Flüssigkeiten durch Organismen zu verhindern. Ferner gibt es bislang keine Studien zur subletalen oder chronischen Toxizität ionischer Flüssigkeiten auf biologische Organismen, welche vor allem bei dem Eintrag großer Mengen in die Umwelt relevant werden könnte.^[212] Weiterhin existieren bislang kaum Studien zu Entsorgungsstrategien^[6;7] oder Abtrennungs- bzw. Rückgewinnungsmöglichkeiten ionischer Flüssigkeiten aus dem Abwasserstrom^[216].

Ferner bedarf die Bereitstellung dieser Medien, wie eingangs erläutert, oftmals ökologisch und ökonomisch effizientere Herstellungsverfahren. Diese sind teilweise mit einem hohen Energie-, Material-, Zeit- und damit Kostenaufwand verbunden, und es werden während ihrer Produktion, aber auch innerhalb der Anwendung relevante Mengen an organischen Lösungsmitteln und/oder destillative Schritte eingesetzt, um die Medien von Verunreinigungen (Wasser, Halogenide, nicht umgesetzten Edukte) zu trennen.

Welton,^[217] Swatloski *et al.*^[218] sowie Rogers und Gurau^[219] weisen ebenfalls auf die kontroverse Diskussion über ionische Flüssigkeiten als „grüne“ Lösungsmittel hin. Welton macht beispielsweise auf die ökologischen Nachteile, die im Wesentlichen aus deren Herstellungsprozess sowie immanenten Toxizitätseigenschaften resultieren können, aufmerksam. Um die ökologische Nachhaltigkeit ionischer Flüssigkeiten im Gegensatz zu konventionellen Lösungsmitteln bewerten zu können, hält Welton den Einsatz von *cradle to grave*-Lebenszyklusanalysen für ungeeignet, da sie kosten- und

zeitintensiv sind, die Datengrundlage bezüglich ionischer Flüssigkeiten gering und Informationen über den Prozess (Performance, Recycling, Entsorgung) zumeist noch unzureichend sind.^[217] Auf Grund der großen Anzahl an Freiheitsgraden bezüglich des breiten Anwendungspotentials sowie der Vielzahl an möglichen ionischen Flüssigkeiten sei es ferner schwierig, LCA als Prozessentwicklungstool einzusetzen. Um eine Präklassifizierung des ökologischen („grünen“) Potentials des chemischen Prozesses vornehmen zu können, schlägt Welton vor, auf die 12 *Green Principles* ^[1] zurückzugreifen. Dies demonstriert er am Beispiel der Anwendung ionischer Flüssigkeiten in der Katalyse.^[217]

Zu einer umfangreichen ökologischen Bewertung ist dennoch ein ganzheitlicher Ansatz unter Berücksichtigung möglichst aller Prozessschritte erforderlich. Die unzureichenden Kenntnisse über chemisch-physikalische Eigenschaften, das Umweltgefährdungspotential ionischer Flüssigkeiten, die häufig mangelnde Energie-, Material- und Kosteneffizienz innerhalb der Herstellung verstärken die Notwendigkeit einer umfassenderen Bewertung, bevor pauschale Aussagen, basierend auf Kriterien wie Ausbeute, Selektivität oder Nicht-Flüchtigkeit, getroffen werden können. Auch Clark und Tavener machen in ihrem Artikel *Alternative Solvents: Shades of Green* auf die Notwendigkeit von Lebenszyklusbewertungen zum Vergleich alternativer Lösungsmittel aufmerksam.^[220]

Kralisch *et al.* ^[8-10] untersuchten den ökologischen und ökonomischen Einfluss der Variation von Syntheseparametern innerhalb der Darstellung von [C₄mim]Cl bzw. [C₆mim]Cl. Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe eines ökologischen und ökonomischen Screenings auf Basis des kumulierten Energieaufwandes, qualitativen Kriterien zur Human- und Ökotoxizität, Persistenz und Bioabbaubarkeit sowie ferner auf der Ermittlung der Kosten für Personal, benötigte Materialien und Energien. Dieses Screening wurde später zur bereits erwähnten ECO-Methode ausgebaut. Zur Bestimmung des Energiefaktors bzw. kumulierten Energieaufwandes verwenden die Autoren die Software Umberto[®]4.3 sowie die integrierte Datenbank Ecoinvent Data v1.0. Die Alkylierung von N-Methylimidazol wurde zuerst unter Variation des Lösungsmittels durchgeführt. Zur Darstellung von [C₄mim]Cl wurde der Zusatz der Lösungsmittel Wasser, Acetonitril, Dichlormethan, Toluol und Cyclohexan untersucht, während zur Darstellung von [C₆mim]Cl Cyclohexan, n-Heptan und o-Xylol sowie eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung zur Steigerung der ökologischen und ökonomischen Performance getestet wurden. Die Reaktionstemperaturen wurden

hierbei auf 80 °C,⁵ eingestellt. Es konnte festgestellt werden, dass der Zusatz polarer oder aromatischer Lösungsmittel nur marginale Ausbeuten liefert. In den unpolaren Lösungsmitteln Cyclohexan und n-Heptan hingegen, aber auch im lösungsmittelfreien System konnten höhere Ausbeuten erzielt werden. Hochkonzentrierte Lösungen⁶ sind zudem als ökologisch vorteilhaftere Alternative im Vergleich zur niedrig konzentrierten Zugabe an N-Methylimidazol ermittelt wurden. Darüber hinaus brachte eine Verlängerung der Reaktionszeit im Falle des hochkonzentrierten Reaktionsansatzes zur Darstellung von [C₄mim]Cl eine Verbesserung der ökologischen und ökonomischen Effizienz der Reaktion. Bezogen auf den untersuchten Energiefaktor war dies aber limitiert durch die Verschlechterung der Energiebilanz, während sich die ökonomischen Auswirkungen auch über eine Reaktionszeit von 21 h hinaus verbessert haben.

Der Einfluss des Alkylhalogenides wurde im Rahmen der Untersuchungen nicht näher betrachtet. Ferner wurde die Bewertung der sich an die Alkylierung anschließenden Extraktion nicht für alle Wirkfaktoren integriert bzw. im Sinne eines ersten Screenings abgeschätzt. Zur Abschätzung des kumulierten Energieaufwandes der Bereitstellung von N-Methylimidazol verwenden die Autoren ferner den Ecoinvent-Datensatz zu Benzimidazol.

Außerdem prüften Kralisch *et al.* den Einsatz der ionischen Flüssigkeit [C₄mim][BF₄] in der Metathese von 1-Octen im Vergleich zu den konventionellen Lösungsmitteln Dichlormethan, n-Hexan, o-Xylol und einer lösungsmittelfreien Alternative. Aus den Ergebnissen konnten hohe Umweltlasten und Kosten, die im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln aus der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit resultieren, abgeleitet werden. So konnten trotz einer zweiphasigen Reaktionsführung während der Metathese und vergleichsweise hohen Ausbeuten zum bestehenden Entwicklungsstand keine ökologischen und ökonomischen Vorteile aus der Anwendung ionischer Flüssigkeiten in der Metathese gewonnen werden. Ein Recycling der ionischen Flüssigkeit wurde jedoch als eine Möglichkeit zur Verbesserung der ökonomischen und ökologischen Effizienz beschrieben.

Zhang *et al.* ^[11;12] führten eine *cradle to gate*-Lebenszyklusbewertung der Darstellung und Anwendung (bei der Diels-Alder-Reaktion und Cyclohexanproduktion) von [C₄mim][BF₄] durch. Die Autoren betonten die Herausforderungen und Schwierigkeiten

⁵ Abweichende Reaktionstemperaturen im Falle von Dichlormethan und Toluol; molares Eduktverhältnis N-Methylimidazol:1-Chlorbutan 1.1,2 bzw. N-Methylimidazol:1-Chlorhexan 1:1,6; Konzentration von N-Methylimidazol im Reaktionsgemisch für die Darstellung von [C₄mim]Cl 1 mol/L, Darstellung von [C₆mim]Cl 3 mol/L bzw. lösungsmittelfreie Alternative 4 mol/L; Reaktionszeit 5,75 h.

⁶ „Hochkonzentriert“ bezieht sich hier auf die Zugabe an N-Methylimidazol im Vergleich zum gesamten Reaktionsansatz (3 bzw. 4 mol/L).

einer Bewertung von Produkten, die sich in frühen Entwicklungsstadien befinden. In ihren Studien stellten sie fest, dass die Bereitstellung von $[C_4mim][BF_4]$ die größte Umweltbelastung bezüglich der betrachteten Wirkkategorien⁷ im Vergleich zur Bereitstellung der übrigen untersuchten Lösungsmittel Wasser, $LiClO_4$ /Diethylether, Aceton und Benzol darstellt. Die Studie verdeutlicht unter anderem den hohen Verbrauch an im Wesentlichen organischen Lösungsmitteln und fossilen Energieträgern, die zur Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten notwendig sind und spiegelt die umfangreiche Produktion der ionischen Flüssigkeit wider. Im ökologischen Vergleich zum konventionellen Verfahren der Cyclohexanproduktion (Gasphasenhydrierung von Benzol) sowie dem Einsatz von Wasser als Reaktionsmedium stellte die ionische Flüssigkeit, auch unter Berücksichtigung eines zwanzigfachen Wiedereinsatzes, keine vielversprechende Alternative dar. Bei der Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Ethylacrylat erfolgte der Vergleich der Lösungsmittel $[C_4mim][BF_4]$, $LiClO_4$ /Diethylether und Wasser. Hierbei zeigten alle Lösungsmittel eine vergleichbare Performance, und durch die Möglichkeit des Recycling stellte auch die ionische Flüssigkeit eine vergleichbare Alternative dar. Die Autoren schlussfolgerten, dass ionische Flüssigkeiten mit einem großen ökologischen Rucksack womöglich nur dann attraktive Alternativen darstellen können, wenn sie im Bereich der Feinchemikalienproduktion und Herstellung von Pharmazieprodukten eingesetzt werden. Ferner argumentieren sie, dass alternative Prozesse konventionelle Verfahren lediglich dann ersetzen und zu größerer Umweltfreundlichkeit führen können, wenn die Herstellung des Lösungsmittels einen geringen Einfluss auf die Umweltbelastungspotentiale innerhalb des Lebenszyklus ausübt, das Lösungsmittel eine Wiederverwendung ermöglicht sowie dessen Anwendung ferner zu hohen Ausbeuten und einfachen Separationsschritten nach der Reaktion führt.^[12]

Auch dieses Beispiel zeigt, dass die Erkenntnisse, die man durch Berücksichtigung von Lebenszyklusanalysen gewinnt, wesentlich für eine ganzheitliche Einschätzung und Kategorisierung eines Lösungsmittels bezüglich seines Umweltpotentials sind.

Die ökologische Bewertung sollte dabei mit einer ökonomischen Betrachtung gekoppelt sein, denn nur ökonomisch konkurrenzfähige Verfahren können sich im weiteren Verlauf ihrer Entwicklung auch industriell etablieren. Darin liegt eine weitere Herausforderung des industriellen Einsatzes ionischer Flüssigkeiten, denn zum momentanen Zeitpunkt sind diese signifikant preisintensiver als konventionelle organische Lösungsmittel. Die Preise ionischer Flüssigkeiten werden von einer Vielzahl

⁷ Betrachtete Wirkkategorien: ADP, GWP, ODP, HTP, FAETP, MAETP, TETP, POCP, AP, EP, VOC-Emission; Ausnahmen: $LiClO_4$ /Diethylether dominiert POCP, Benzol dominiert ODP.

von Parametern bestimmt und spiegeln zum momentanen Zeitpunkt im Wesentlichen die Rohstoff- und Zeitintensität sowie logistische Aspekte wider. Hilgers und Wasserscheid gehen davon aus, dass bei der Überführung in einen *Large Scale*-Ansatz (Tonnenmaßstab) die Preise im Wesentlichen durch den Preis der Anionen- und Kationenquelle bestimmt werden. Die Autoren nehmen an, dass einige ionische Flüssigkeiten dann für 25-50 €/L verfügbar sein werden.^[221]

3.3 Der Nachhaltigkeitsgedanke in der Ausbildung – Integration ionischer Flüssigkeiten in die Lehre

Nachfolgend sollen die Grundlagen für das in Kapitel 6 vorgestellte Konzept zur Integration ionischer Flüssigkeiten in die Lehre vermittelt werden.

3.3.1 Nachhaltigkeit, nachhaltige Entwicklung und Bewertung von Prozessen in der Lehre

Eine wichtige Aufgabe, um den Anforderungen einer nachhaltigen Entwicklung gerecht zu werden, ist die verstärkte Integration von Nachhaltigkeit und Nachhaltigkeitsaspekten in die schulischen und akademischen Lehrveranstaltungen. Die Agenda 21 und die durch Empfehlungen des Weltgipfels in Johannesburg entstandene UN-Dekade „Bildung für nachhaltige Entwicklung“ (2002) beschreiben den Handlungsbedarf und die Möglichkeiten sowie die Instrumente, die Bildung für eine nachhaltige Entwicklung in die Ausbildung (schulische und berufliche Ausbildung, Fortbildung) zu integrieren. Auf diese Weise soll das Bewusstsein für Nachhaltigkeit gestärkt und ein Verständnis für Nachhaltigkeit und Nachhaltigkeitsentwicklungen generiert werden.^[222]

Nachhaltige Chemie erfordert das (Re-)Design chemischer Produkte und Prozesse, wobei mögliche Risiken für Mensch und Umwelt von Anfang an eliminiert werden. Zur Realisierung ist ein Umdenken innerhalb der Chemie erforderlich, und es müssen Methoden, Techniken und Prinzipien innerhalb der schulischen und akademischen Ausbildung vermittelt werden. Die Prinzipien „grüner“ und nachhaltiger Chemie sollten einen integralen Bestandteil der chemischen Ausbildung und Praxis darstellen. Das verfügbare Lehrmaterial zur didaktischen Ausbildung hinsichtlich *Green Chemistry* hat in den letzten Jahren starken Zuwachs erhalten und umfasst u.a. Lehrbücher, Laborexperimente, Angebote zu Sommerschulen, Lehrerfortbildungen und Workshops (siehe beispielsweise die Literaturstellen ^[1;46;223-236] und die darin enthaltenen Referenzen). Die angebotenen Experimentalkurse basieren auf der Vermittlung „grüner“ Prinzipien, wie Ressourcenschonung und Abfallvermeidung, sowie auf der Einführung von Kennzahlen zur Bewertung chemischer Reaktionen. Einen weiteren wesentlichen Schwerpunkt stellt die Integration von Umweltaspekten als Entscheidungskriterium innerhalb der Produkt- und Prozessentwicklung dar. Das ACS *Green Chemistry Institute*[®] widmet sich beispielsweise in den USA der Implementierung der 12 *Green Principles*^[1] sowohl in die Lehre als auch in industrielle Prozesse.^[237] Auch Diehlmann stellte Regeln auf, die Optimierungspotentiale von Reaktionen im Labormaßstab

aufzeigen (SUSOR–*Sustainable Synthesis Optimisation Rules*) und helfen sollen, Aspekte des Energie- und Stoffstrommanagements, die großtechnisch von wesentlicher Bedeutung sind, bereits im Praktikum kennenzulernen.^[238;239]

Eine Ausgabe der Zeitschrift „Praxis der Naturwissenschaften“ widmet sich dem Schwerpunkt der Integration von *Green Chemistry* in die schulische Ausbildung.^[240]

Das Heft soll sowohl Wissen vertiefen als auch Anregungen und neue Aspekte einer nachhaltigen Chemie übermitteln, die die Lehrenden in den Unterricht einfließen lassen. Dabei werden u.a. Grundlagen zu nachhaltiger Chemie und REACH,^[241] ionischen Flüssigkeiten,^[242] Bioenergie,^[243] mikrowellenassistierten Reaktionen^[244] und Mülltrennung^[245] thematisiert.

Das Praktikumskonzept „Nachhaltigkeit im organisch-chemischen Praktikum“ (NOP) als ein weiterer Vertreter dieses breiten Lehrangebotes ist ein von der DBU gefördertes, von mehreren Universitäten (Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Technische Universität München, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Universität Regensburg, Universität Bremen) geschaffenes, frei zugängliches und interaktives Internet-Lehrwerk, welches Studierende mit Praktikumsanleitungen zur organischen Synthesechemie auf die Bewertung chemischer Synthesewege (z.B. mit Kennzahlen wie Atomökonomie, Energieeffizienz oder auch mit Hilfe toxikologischer Parameter) aufmerksam macht. Das NOP wird bereits vielfach von angehenden Chemikern und Biologen verwendet und kann um Praktikumsvorschläge bereichert werden.^[27;246-248]

Ähnlich dem NOP wurde an der Universität von Oregon eine im Internet verfügbare Datenbank entwickelt (GEMs-Datenbank, *Greener Education Materials for Chemists*). Diese interaktive Datenbank beinhaltet auf *Green Chemistry* fokussierte Lehrmaterialien.^[249;250] Um nachhaltige Aspekte in das *Curriculum* zu integrieren, schlägt Bennett vor, solche Grundlagen (GEMs-Datenbank, *Journal of Chemical Education*, etc.) zu nutzen und in eigene Lehrveranstaltungen zu implementieren.^[251] Alternativ könne man in einer Praktikumsaufgabe in der Fachliteratur vorgestellte Reaktionen heranziehen, bezüglich ihres nachhaltigen Potentials untersuchen und optimieren. Diese Vorgehensweise demonstriert Bennett am Beispiel der „grünen“ enantioselektiven Aldolkondensation.^[252] Somit kann die Vermittlung von Basiswissen und Bewertung bzw. Optimierung chemischer Reaktionen miteinander verknüpft werden.

3.3.2 Ionische Flüssigkeiten in der Lehre

Wie in Abschnitt 3.2 erörtert, werden ionische Flüssigkeiten in einer Vielzahl von Anwendungen untersucht und bereits industriell eingesetzt. Auf Grund ihres Potentials, zu nachhaltigen Technologien und Reaktionen beitragen und somit als Beispiel für das Design nachhaltiger chemischer Produkte und Prozesse fungieren zu können, ist ihre Implementierung in die Lehre ein geeignetes Instrument, Nachhaltigkeit und Nachhaltigkeitsstrategien zu vermitteln. Bezüglich der akademischen Ausbildung gibt es allerdings bislang nur wenige Veröffentlichungen, in denen ionische Flüssigkeiten als Lehrinhalt behandelt werden, obwohl sie an zahlreichen Universitäten in das *Curriculum* aufgenommen sind und auf internationalen Konferenzen Praktikumsvorschlüsse diesbezüglich präsentiert werden.^[253-257]

Endres' Übersichtsartikel in der Zeitschrift „Praxis der Naturwissenschaften“ gibt eine sehr gute theoretische Einführung zu ionischen Flüssigkeiten und kann als Grundlage zur Einführung in die schulische Ausbildung fungieren.^[242] Darin werden ionische Flüssigkeiten und deren physikalisch-chemische Eigenschaften kurz vorgestellt und deren Anwendungspotential als Lösungsmittel am Beispiel der Elektroabscheidung von Aluminium auf Stahl sowie der Verarbeitung und Verformung von Cellulose demonstriert. Ferner verdeutlicht die Erläuterung des BASIL-Verfahrens die bereits erfolgreiche Integration ionischer Flüssigkeiten in industrielle Prozesse und die einhergehenden verfahrenstechnischen Vorteile. Einfache Experimente, so am Beispiel der Celluloselöslichkeit in ionischen Flüssigkeiten und Verarbeitungsmöglichkeiten bei Zugabe von Wasser (z.B. Fasern durch Verspinnen, Abdrücke), können den praktischen Umgang mit diesen Medien ermöglichen und ihre Bedeutung als Substituent z.B. statt der Verwendung von Schwefelkohlenstoff, CS₂, in der Viskoseproduktion verdeutlichen.

Bowman nutzte die Theorie zu Lösungsmittelleffekten innerhalb von S_N2-Reaktionen, um ionische Flüssigkeiten im ersten Studienjahr in organischer Chemie vorzustellen.^[150] In diesem Zusammenhang werden ionische Flüssigkeiten unkritisch als innovative und umweltfreundliche Alternative zu VOCs vorgestellt.

Mak *et al.* veröffentlichten einen Praktikumsvorschlag zur Synthese der ionischen Flüssigkeit [C₄mim][BF₄] und deren Anwendung als Lösungsmittel in der Mannich-Reaktion. Das umfangreiche Skript enthält ausführliche Instruktionen zur Vorgehensweise sowie Material zur qualitativen Analyse der erhaltenen Substanzen über ¹H-NMR, Massenspektroskopie und Infrarotspektroskopie. Zum Vergleich ionischer Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln wurden die Performances von [C₄mim][BF₄] und Ethanol innerhalb der Mannich-Reaktion gegenübergestellt;

ferner wird die eingesetzte ionische Flüssigkeit einem Recycling unterzogen. Die Autoren machen darauf aufmerksam, dass unbedingt eine kritische Betrachtung hinsichtlich der Klassifizierung als umweltfreundliches Lösungsmittel vorzunehmen ist und dieser den Studenten vermittelt werden muss. Dies begründen sie u.a. mit der unzureichenden Kenntnis über Umwelteinfluss und Toxizität dieser Medien, dem Einsatz organischer Lösungsmittel zum Recycling sowie deren Preisintensität.^[258]

4 Aspekte der Bewertung nachhaltiger Produkt- und Prozessentwicklungen am Beispiel der Synthese ionischer Flüssigkeiten

4.1 Einführung

Ionische Flüssigkeiten können in ihrer Anwendungsphase deutliche Vorteile im Gegensatz zu konventionellen Reaktionsmedien aufweisen. Dennoch ist die großtechnische Darstellung dieser Medien bislang kaum untersucht bzw. Optimierungsstrategien unterworfen worden. Die Reinheit ionischer Flüssigkeiten ist ein dominantes Kriterium für die Anwendung dieser Medien. Auf Grund der Nicht-Flüchtigkeit und geringen Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten sind Aufreinigungsschritte wie Destillation oder Kristallisation nicht bzw. nur begrenzt einsetzbar, und oftmals sind organische Lösungsmittel notwendig, um Verunreinigungen zu entfernen. Ferner wird während der zumeist eingesetzten Syntheseroute zur Generierung ionischer Flüssigkeiten, der Menschutkin-Reaktion zur Quarternisierung eines Amins oder Phosphans, häufig mit einem Überschuss an Alkylierungsmittel gearbeitet, um höhere Umsätze zu erzielen, und es sind, v.a. bei Alkylchloriden, lange Reaktionszeiten erforderlich. Die Synthese ionischer Flüssigkeiten ist oftmals durch eine im Vergleich zu konventionellen Reaktionsmedien erhöhte Material- und Energieintensität und damit verbunden höheren ökologischen und ökonomischen Belastungen gekennzeichnet, so dass neben der Produktreinheit und Ausbeutesteigerung vor allem der Prozess des *Scale-ups* eine besondere Herausforderung darstellt.^[190;221;259]

Die ganzheitliche Bewertung der Nachhaltigkeit alternativer Lösungsmittel sollte neben der Bewertung der Performance sowie deren intrinsischen Eigenschaften auch vor- und nachgeschaltete Prozessschritte integrieren. Dabei muss, bevor eine Pauschalisierung als umweltfreundliches oder „grünes“ Lösungsmittel getroffen wird, klar dokumentiert werden, welcher Prozessschritt als ökologisch vorteilhaft zu bezeichnen ist. Zu *up-* und *downstream*-Prozessen zählen beispielsweise die Bereitstellung der Edukte, Lösungsmittel, Auxiliare zur Generierung dieser Medien, die Berücksichtigung von Aufarbeitungsstrategien und Synthesealternativen sowie ferner Recycling- und Entsorgungsstrategien. Diese variablen Größen beeinflussen maßgeblich den benötigten Input und Output, d.h. die benötigten Energien, Rohstoffe und

Ressourcen sowie die das System verlassenden Emissionen, Abfälle und Energien. Neben ökologischen Antwortgrößen spielen ferner ökonomische Auswirkungen der Parametervariation eine entscheidende Rolle innerhalb des Vergleiches alternativer Prozesse und Produkte. Abbildung 4-1 fasst diesen Sachverhalt zusammen.

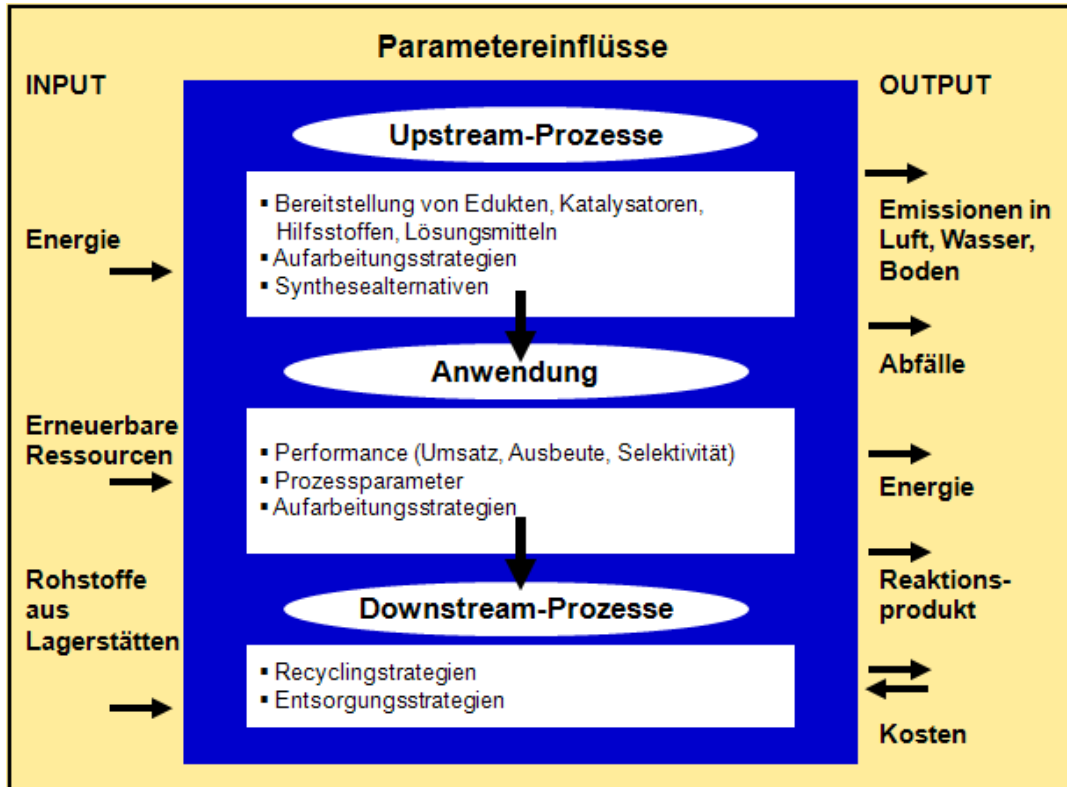


Abbildung 4-1 Ganzheitliche Bewertung alternativer Prozesse und Produkte.

Diverse Syntheseparameter können die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit beeinflussen. Diese finden sich in der Bereitstellung der Edukte zur Synthese, der chemischen Reaktion sowie der Aufarbeitung und Abfallbehandlung. Betrachtet man die chemische Reaktion zur Darstellung der ionischen Flüssigkeit, so können Reaktionsparameter wie Temperatur, Zeit, Lösungsmittelzusatz, Eduktstöchiometrie oder Auswahl des Equipments entscheidenden Einfluss auf die Reaktion und damit auf den benötigten Input und den Output haben (Abbildung 4-2).

Daher wurde nachfolgend der Frage nachgegangen, inwiefern die Synthese ionischer Flüssigkeiten bezüglich Kriterien der ökologischen Nachhaltigkeit optimiert werden kann. Da neben ökologischen vor allem ökonomische Aspekte den zukünftigen Einsatz dieser Medien entscheidend beeinflussen, sollten diese ebenso in die Fragestellung aufgenommen werden. Bewertet man die Synthese unter qualitativen Gesichtspunkten, so können beispielsweise die 12 *Green Principles* nach Anastas und Warner genutzt werden oder quantitative Kriterien wie Atomökonomie oder E-Faktor die Entscheidungsfindung unterstützen, siehe Abschnitt 3.1.1. Im Rahmen dieser Arbeit

wurde die ECO-Methode genutzt. Dadurch ist zusätzlich die Berücksichtigung der Vorketten der eingesetzten Stoffe gewährleistet und die Problemstellung wird unter einem ganzheitlicheren Ansatz diskutiert.

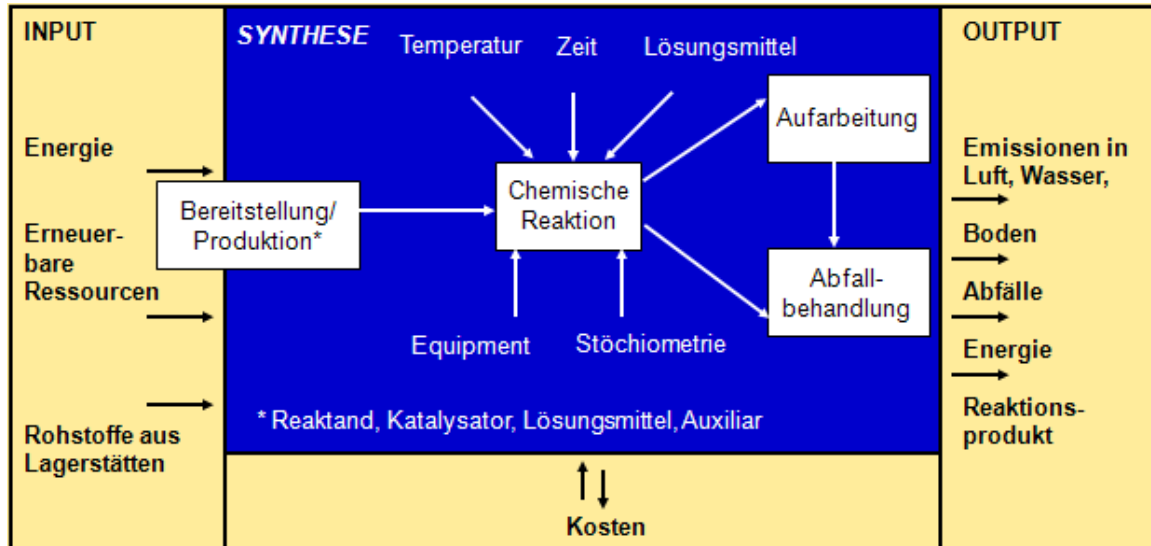


Abbildung 4-2 Beispiele der die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit beeinflussenden Syntheseparameter.

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Untersuchung und Bewertung des Optimierungspotentials der Synthese ionischer Flüssigkeiten. Dabei wurde vorrangig die Synthese N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten untersucht, welche über die Syntheseroute der Menschutkin-Reaktion und der sich optional anschließenden Finkelstein-Reaktion hergestellt werden. Die Menschutkin-Reaktion ist dabei im Vergleich zur Finkelstein-Reaktion (Halogenidaustausch) der Syntheseschritt, der auf Grund der hohen Material-, Zeit- und Energieintensität die ökologischen und ökonomischen Auswirkungen wesentlich beeinflusst. Daher spielte vor allem die Quarternisierung und die damit verbundene Variation der Parameter Zeit, Eduktkonzentration, Temperatur sowie die Wahl des Lösungsmittels zur Reaktion in den durchgeführten Arbeiten eine zentrale Rolle. Ferner wurde das Instrument der statistischen Versuchsplanung eingesetzt, um die die Quarternisierung beeinflussenden Parametereffekte zu ermitteln. Die Anwendung der statistischen Versuchsplanung sollte auf ihre Eignung als Instrument zur Syntheseplanung, -auswertung und Entscheidungsfindung im Rahmen der forschungsbegleitenden Bilanzierung und Bewertung anhand dieser Aufgabenstellung überprüft werden.

4.2 Zur Syntheseoptimierung N-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten – Screening von Prozessparametern

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten erfolgt, wie eingangs beschrieben, typischerweise in einer zweistufigen Prozedur (siehe Abschnitt 3.2.2). Dem Syntheseschritt der Quarternisierung der Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelkomponente (z.B. 1-Methylimidazol, Pyridin, Alkylphospine) mit einem Alkylhalogenid, folgt optional der Anionenaustausch mit einer Brönsted-Säure bzw. deren Salz (Abbildung 4-3).

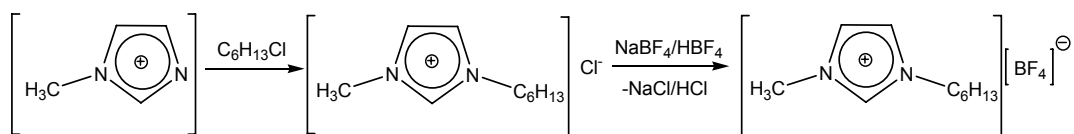


Abbildung 4-3 Synthesestufen zur Darstellung von ionischen Flüssigkeiten auf N-Methylimidazolbasis, am Beispiel des 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorides/-tetrafluoroborates.

In den meisten Fällen werden N-Alkylimidazole zur Quarternisierung eingesetzt. Die eingesetzten Alkylhalogenide weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf, wobei diese in der Reihenfolge Chloralkan, Bromalkan, Iodalkan zunimmt.^[190] Die Reaktionszeiten und -temperaturen hängen von der Wahl des Alkylierungsmittels ab, und bei Einsatz von Brom- und Iodalkanen werden zumeist Lösungsmittel eingesetzt, um die stark exothermen Reaktionen besser kontrollieren zu können. Um N-Methylimidazol mit Chloralkanen umzusetzen, sind Reaktionszeiten von 2-3 Tagen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C beschrieben, während die äquivalente Reaktion mit Bromalkanen innerhalb von 24 Stunden bei 50-60 °C abläuft.^[190] Die Reaktionstemperatur darf nicht zu hoch gewählt werden, um Zersetzungen bzw. Reaktionsumkehr zu vermeiden. Kärkkäinen *et al.* beschreiben ferner den Effekt der Temperatur auf die Reinheit innerhalb der mikrowellenassistierten Synthese von 1-butyl-3-methylimidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten; demnach nimmt der Grad der Verunreinigungen mit Zunahme der Reaktionstemperatur zu.^[260]

Allein aus der Perspektive der 12 *Green Principles* ist die Darstellung ionischer Flüssigkeiten mit einem großen Spielraum für zukünftige Optimierung versehen, so beispielsweise hinsichtlich eines effizienteren Energieeintrages, der Variation von Syntheseparametern oder auch der Reduktion des Einsatzes organischer Lösungsmittel.

Um die Entwicklung ökologisch nachhaltiger Syntheserouten für ionische Flüssigkeiten zu unterstützen bzw. das Optimierungspotential bei Variation der Syntheseparameter und deren Auswirkungen auf ökologische und ökonomische Fragestellungen zu

verdeutlichen, soll im Folgenden exemplarisch die Darstellung ionischer Flüssigkeiten anhand der Quarternisierung des N-Methylimidazols mit Alkylchloriden, im Wesentlichen 1-Chlorhexan, betrachtet werden. Dabei wurde der konventionelle Energieeintrag über ein Ölbad gewählt.

4.2.1 Betrachtungen zur ökologischen und ökonomischen Effizienz der Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan

4.2.1.1 Methodik und Untersuchungsrahmen der ökologischen und ökonomischen Bewertung

Die ökologische und ökonomische Bewertung am Beispiel der Darstellung von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 3.1.3.2 beschriebenen ECO-Methode. Die explorativen Arbeiten von Kralisch *et al.* bildeten dabei die Grundlage. Im Folgenden wird die Variation weiterer Syntheseparameter präsentiert. Der hier betrachtete Bilanzierungsraum umfasst die Bereitstellung der Edukte, Energien und Hilfsstoffe zur Synthese sowie ferner die Entsorgung von Reaktionsabfällen. Außerdem wurden Aufarbeitungsaspekte, siehe Anhang, Abschnitt 9.4.1.3, in die Bewertung integriert. Dabei wurde von einem Reinheitsanspruch bezüglich $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ von > 98 % ausgegangen. Der kumulierte Energieaufwand zur Bereitstellung des N-Methylimidazols wurde über die Radziszewski-Reaktion ermittelt, siehe Anhang, Abschnitt 9.4.1.1.^[261]

4.2.1.2 Fallbeispiele

Im Folgenden sind die im Rahmen des Untersuchungsgegenstandes durchgeführten Reaktionen aufgeführt. Auf einzelne signifikante Ergebnisse und deren Auswertung wird in diesem Abschnitt eingegangen, während sich die Auswertung der übrigen Experimente und Kriterien im Anhang, Abschnitt 9.4.4 befindet.

Tabelle 4-1 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan, $n_{\text{N-Base}} = 0,21$ mol, Variation des Stoffmengenverhältnis der Edukte, der Temperatur, Zeit, Lösungsmittelwahl, Molarität der Stickstoffbase.

Exp.	$n_{\text{N-Base}}/n_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}}$	T [°C]	t [h]	Lösungs- mittel	$c_{\text{N-Base}}$ [mol/L]	Ausbeute [%]
1	1:1,6	80	30	n-Heptan	1,6	27
2	1:1,6	80	30	o-Xylol	1,6	16
3	1:1,6	80	30	Cyclohexan	1,6	20
4	1:1,6	80	30	Ethanol	1,6	25
5	1:1,6	80	30	Ethanol	3,0	61
6	1:1,6	80	30	Ethanol	1	14
7	1:1,2	80	30	n-Heptan	2,5	46
8	1:1,6	80	30	-	3,3	73
9	1:1	80	30	-	4,6	77
10	1:0,8	80	30	-	5,3	74
11	1:0,5	80	30	-	6,7	50
12	1:3	80	30	-	2,0	52
13	1:4	80	30	-	1,6	40
14	1:1	70	30	-	4,6	49
15	1:1,2	70	30	-	4,1	45
16	1:2	70	30	-	2,8	37
17	1:1	90	30	-	4,6	94
18	1:2	90	30	-	2,8	92
19	1:1	100	30	-	4,6	98
20	1:1	70	10	-	4,6	18
21	1:1	70	19	-	4,6	35
22	1:1	70	72	-	4,6	78
23	1:1	70	144	-	4,6	87

4.2.1.3 Variation des Parameters Lösungsmittel

Zunächst wurde von einem *Baseline*-Experiment ausgegangen, welches die Alkylierung von N-Methylimidazol und 1-Chlorhexan in n-Heptan beschreibt. N-Heptan wurde in vorhergehenden Studien von Kralisch unter den getesteten Lösungsmitteln als eines der ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittel in der Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorbutan bzw. 1-Chlorhexan ermittelt.^[10] Im Folgenden wurde die Variation des Lösungsmittels fortführend getestet. Auf den Zusatz eines Lösungsmittels sollte zunächst nicht verzichtet werden, da dieses die Reaktion maßgeblich beeinflussen kann. Quarternisierungsreaktionen können stark exotherme Reaktionen

sein (v.a. bei Einsatz von Alkylbromiden oder -iodiden), so dass Lösungsmittel eine bessere Wärmeabfuhr unterstützen können. Ferner können vor allem bei stark viskosen Medien Lösungsmittel eine bessere Durchmischung gewährleisten. Die Reaktionszeit wurde auf 30 h festgelegt. Analog zu Kralisch wurde von einer Reaktionstemperatur von 80 °C sowie einem Stoffmengenverhältnis der Edukte n(N-Methylimidazol):n(1-Chlorhexan) von 1:1,6 ausgegangen. In Tabelle 4-1 sind die Variationen des Lösungsmittels ausgehend vom *Baseline*-Experiment unter Einsatz von n-Heptan zusammengefasst (Experimente 1 bis 4) Es wurden die Lösungsmittelalternativen o-Xylol, Cyclohexan und Ethanol bezüglich ihrer Performance innerhalb der Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan untersucht, wobei im Vergleich zum *Baseline*-Experiment schlechtere Ausbeuten ermittelt wurden. Um den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses der Edukte und ferner die Molarität der Stickstoffbase auf die Performance zu untersuchen, wurden diese am Beispiel der Lösungsmittel Ethanol und n-Heptan, in denen die vergleichsweise besseren Performances ermittelt wurden, variiert (Experimente 1, 4-7).

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass mit zunehmender Molarität von N-Methylimidazol die Ausbeute steigt. Daher wurde die Reaktion unter Ausschluss eines Lösungsmittels erneut durchgeführt, welche in einer weiteren Ausbeutesteigerung resultierte (Experiment 8). Die getesteten Lösungsmittel können nach diesen Experimenten nicht favorisiert werden, und die hochkonzentrierte bzw. lösungsmittelfreie Synthese ist zu bevorzugen. Exemplarisch soll die ökologische Bewertung der Lösungsmittelalternativen und der lösungsmittelfreien Variante anhand des Energiefaktors EF und des Faktors für Gesundheit und Umwelt, GUF(acT), erläutert werden.

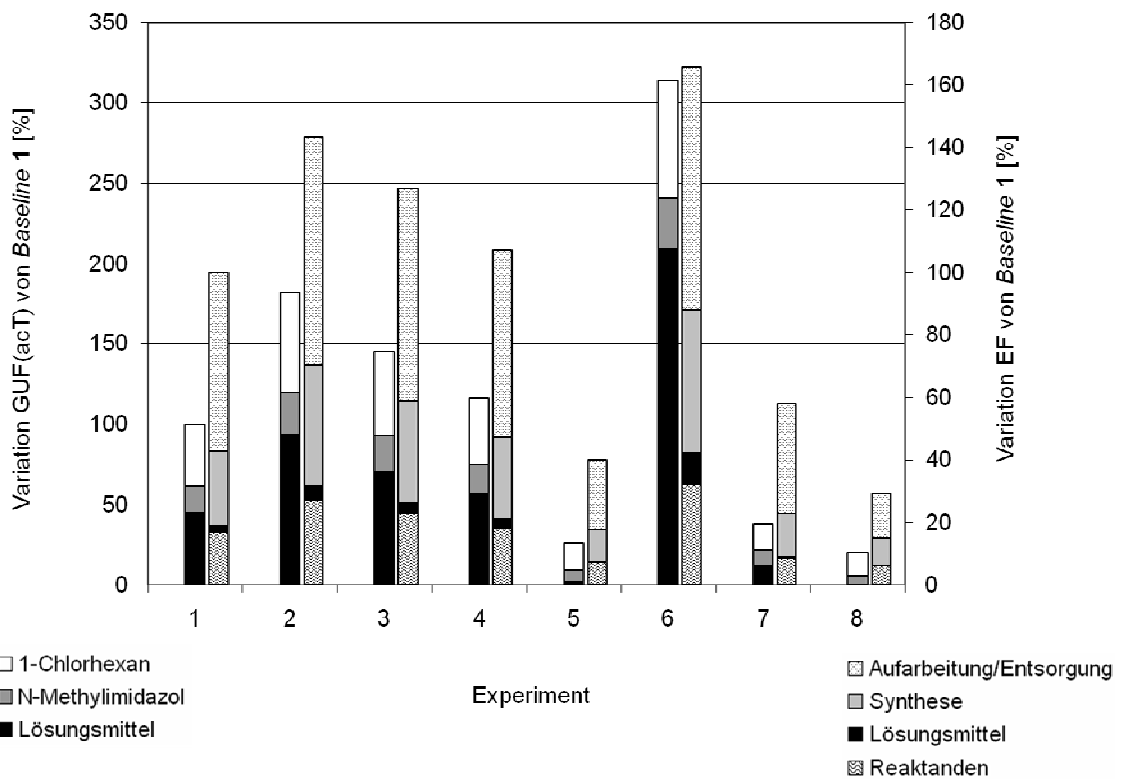


Abbildung 4-4 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung des GUF(acT) und EF in Abhängigkeit der Lösungsmittelwahl, $T = 80\text{ °C}$, $t = 30\text{ h}$, $c(\text{MIM}) = 1, 1,6, 2,5, 3\text{ mol/L}$, siehe Experimente 1-8 in Tabelle 4-1.

Da auf Grund der verminderten Ausbeuten der Reaktionen in *o*-Xylol, Cyclohexan und Ethanol (Experimente 2-4 unter gleichen Reaktionsbedingungen wie im *Baseline*-Experiment) der Ressourcenverbrauch bezüglich Lösungsmittel zur Synthese und Reaktanden sowie ferner der Einsatz eines Extraktionsmittels zur Aufreinigung der ionischen Flüssigkeit zunimmt, ergeben sich höhere Toxizitätspotentiale sowie ferner schlechtere Energieeffizienzen. Selbst unter Vernachlässigung des Aufarbeitungsschrittes sind schlechtere Energieeffizienzen zu verzeichnen. Verringert man die Molarität von N-Methylimidazol im Reaktionsgemisch durch zusätzliche Lösungsmittelzugabe (Verdünnung der Lösung), so ist im Vergleich zum *Baseline*-Experiment eine Erhöhung des GUF(acT) bzw. EF um ca. 300 % bzw. 160 % zu verzeichnen (Experiment 6). Erhöht man allerdings die Molarität von N-Methylimidazol im Reaktionsgemisch (Experiment 5, 7), so können verbesserte ökologische Auswirkungen erhalten werden.

In die Betrachtung bezüglich des GUF(acT) ist das Toxizitätspotential des Diethylethers nicht integriert. Würde man dieses zusätzlich berücksichtigen, so wird das Kriterium GUF(acT) im Wesentlichen von diesem dominiert, die Gesamtaussage bleibt aber bestehen (siehe Anhang, Abschnitt 9.4.4). Vergleicht man die Effekte auf

aquatische Lebewesen, dargestellt im Faktor GUF(WmE), so ist auch hier der potentielle Einfluss des Extraktionsmittels bei Eintrag in den Wasserpfad dominant. Cyclohexan und n-Heptan sind jedoch hochtoxisch für aquatische Organismen und können Langzeiteffekte auf den aquatischen Lebensraum haben. Im Falle der wasservermittelten Effekte schneiden die Alternativen Cyclohexan und n-Heptan daher, auch trotz verbesserter Ausbeute und vermindertem Lösungsmiteleininsatz bei Wechsel von Synthesealternative 1 zu 7 am schlechtesten ab. Zu beachten ist, dass hierbei die Gefährdungspotentiale bei einer 100 %igen Emission in die Umwelt ermittelt wurden, die es bei entsprechender Vorsorge zu vermeiden gilt.

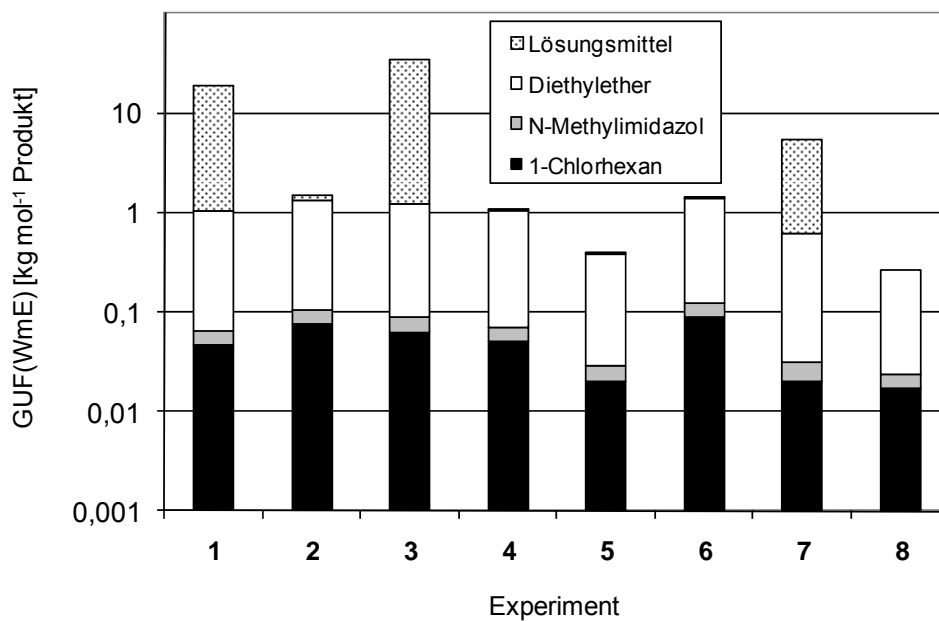


Abbildung 4-5 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung des GUF(WmE) in Abhängigkeit von der Lösungsmittelwahl, $T = 80\text{ °C}$, $t = 30\text{ h}$, $c(\text{MIM}) = 1, 1,6, 2,5, 3\text{ mol/L}$, siehe Experimente 1-8 in Tabelle 4-1.

Aus den Erkenntnissen resultiert, dass unbedingt eine Ausbeutesteigerung zu erzielen ist, um mögliche negative Gesundheits- und auch Umwelteffekte durch den Umgang mit dem Extraktionsmittel zu verringern. Der Einfluss des Lösungsmittels selbst kann marginal sein, sofern dieses keine Ausbeuteminderung bewirkt. Bezüglich des Kostenfaktors KF ist der Anteil des Lösungsmittels für alle Synthesealternativen $< 1\%$, da eine Rückführung von 90 % angenommen wurde. Somit ist auch der ökonomische Einfluss des Lösungsmittels vernachlässigbar gering. Der Einsatz von Lösungsmitteln kann sich daher als sinnvoll erweisen, sofern man geeignete, die Ausbeute steigernde Lösungsmittelsysteme findet. Generell sind Lösungsmittel daher auch bezüglich der ökonomischen Situation nicht *a priori* auszuschließen, und die Wahl polarer, aprotischer Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Acetonitril könnten die hier

diskutierte S_N2 -Reaktion günstig beeinflussen.^[262] Im Vergleich zu den von Kralisch *et al.* durchgeführten Versuchen^[9] allerdings kann diese Aussage nicht bestätigt werden; hier erwiesen sich die unpolaren, aprotischen Medien Cyclohexan und n-Heptan im Vergleich zu den übrigen untersuchten Lösungsmitteln (o-Xylol, Wasser, Dichlormethan, Toluol), auch gegenüber Acetonitril, sowie der lösungsmittelfreien Reaktionsführung als günstiger im Hinblick auf die Ausbeute und ferner ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit der Reaktion. In den hier durchgeführten Untersuchungen konnten das protisch polare Lösungsmittel Ethanol und das aprotisch unpolare Lösungsmittel n-Heptan als bevorzugt hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels ermittelt werden; spätere Erkenntnisse (siehe Abschnitt 4.2.3) zeigen, dass Acetonitril zu verbesserten Ausbeuten führen kann, dennoch aber die lösungsmittelfreie Reaktionsführung zu bevorzugen ist.

In Analogie zur Ausbeuteerhöhung und damit einhergehend einer verbesserten Material- und Energieeffizienz sowie einer Reduktion des Abfallaufkommen und des Toxizitätspotentials im Falle des Verzichts auf organische Lösungsmittel zur Synthese, zeigt sich, dass die hochkonzentrierte (3 M) bzw. lösungsmittelfreie Alternative den getesteten Lösungsmitteln unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten zu bevorzugen ist (Experimente 5, 8). Diese führen auf Grund der Reduktion des Einsatzes von Hilfsstoffen zu einer Reduktion des E-Faktors und ferner zur Vermeidung energieintensiver Destillationsschritte sowie zu einem verminderten Toxizitätspotential.

4.2.1.4 Die lösungsmittelfreie Synthese

Variation des Parameters Stoffmengenverhältnis der Edukte

Im Folgenden wurde die lösungsmittelfreie Synthese, Experiment 8, als Startpunkt der weiteren Variation der Stoffmengenkonzentration gewählt. Die Darstellung 1-alkyl-3-methylimidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten erfolgt typischerweise unter Reaktion von N-Methylimidazol mit einem Überschuss an Alkylhalogenid, siehe beispielsweise^[263-265]. Der Überschuss an Alkylhalogenid führt zu einer vermehrten Abfallproduktion. Dies resultiert in energie- und zeitaufwändigen Entsorgungs- bzw. Abtrennungsschritten zur Rückgewinnung nicht umgesetzter Alkylhalogenide. Im Folgenden sollte daher getestet werden, ob und inwiefern die Stoffmengenkonzentration an Alkylhalogenid die Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan beeinflusst. Dazu wurde das Stoffmengenverhältnis der Edukte n(N-Methylimidazol):n(1-Chlorhexan) entsprechend variiert (Experimente 8-13). Dabei konnten Ausbeutesteigerungen beobachtet werden, sofern man ein äquimolares oder

annähernd äquimolares Verhältnis der Edukte wählt. Ähnliches konnte auch von Kärkkäinen *et al.* bei der mikrowellenassistenten Synthese von $[C_4mim]Cl$ festgestellt werden.^[260] Die nachfolgende Abbildung 4-6 demonstriert die Auswertung hinsichtlich der Wirkkategorien GUF(acT) und EF. Durch den reduzierten Einsatz an 1-Chlorhexan bei gleichzeitiger Ausbeutesteigerung sind ein verminderter Energieeinsatz sowie ein reduziertes Toxizitätspotential zu erwarten. Unter Berücksichtigung des Einsatzes von Diethylether zur Extraktion ist ferner mit abnehmender Ausbeute ein erhöhtes Toxizitätspotential zu verzeichnen (siehe Anhang, Abschnitt 9.4.4).

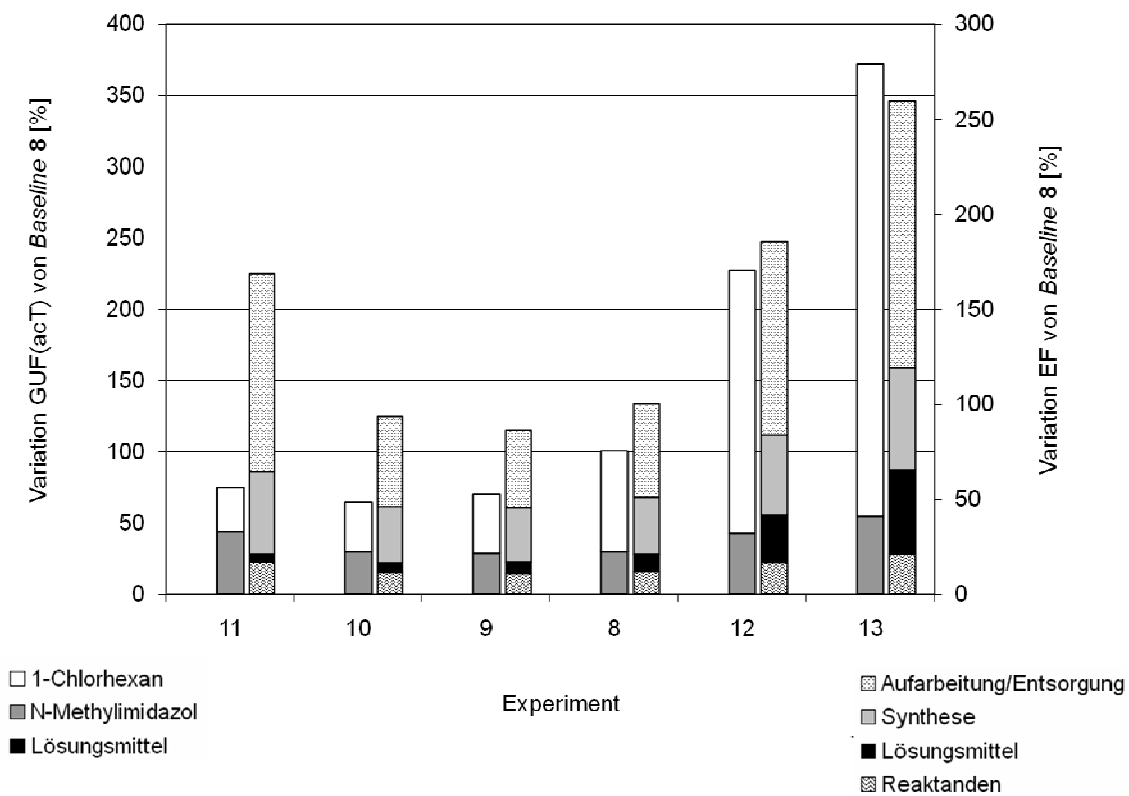


Abbildung 4-6 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung GUF(acT) und EF in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis der Edukte, $n(MIM):n(C_6H_{13}Cl) = 1:0,5, 1:0,8, 1:1, 1:1,6, 1:3, 1:4$, $T = 80\text{ °C}$, $t = 30\text{ h}$, siehe Experimente 8-13 in Tabelle 4-1.

Die Wahl des äquimolaren oder leicht unter- bzw. überstöchiometrischen Ansatzes hat hier im Vergleich zu den anderen Synthesealternativen die größte Effizienz hinsichtlich Ausbeute und aller Wirkfaktoren. Für eine Reaktionstemperatur von 70 °C und 90 °C (Experimente 14-18) konnten ähnliche Erkenntnisse gewonnen werden; zusätzlich ist eine starke Temperaturabhängigkeit erkennbar.

Variation des Parameters Temperatur

Auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit und des signifikanten Effektes der Temperatur auf die Energieeffizienz erfolgen nun ausgewählte Betrachtungen zur Variation des Parameters Temperatur. Experiment 9 wurde als Startexperiment gewählt, und der Temperaturbereich auf 70 °C bis 100 °C ausgedehnt (Experimente 14, 17 und 19). Während eine Temperaturerniedrigung zu schlechteren Ausbeuten führt, konnten bei höheren Temperaturen bessere Ausbeuten an $[C_6mim]Cl$ erzielt werden. Dies wirkt sich auf Grund des verminderten Materialverbrauches wiederum positiv auf die Ressourceneffizienz und ferner die (öko)toxischen Auswirkungen aus, wodurch eine weitere Reduktion des Kostenfaktors und der Faktoren für Gesundheit und Umwelt erreicht werden konnte. Abbildung 4-7 demonstriert die Veränderung des Kosten- und Energiefaktors bei Temperaturvariation ausgehend vom Startexperiment 9, während die Angaben zu den Faktoren für Gesundheit und Umwelt in Abschnitt 9.4.4 aufgeführt sind.

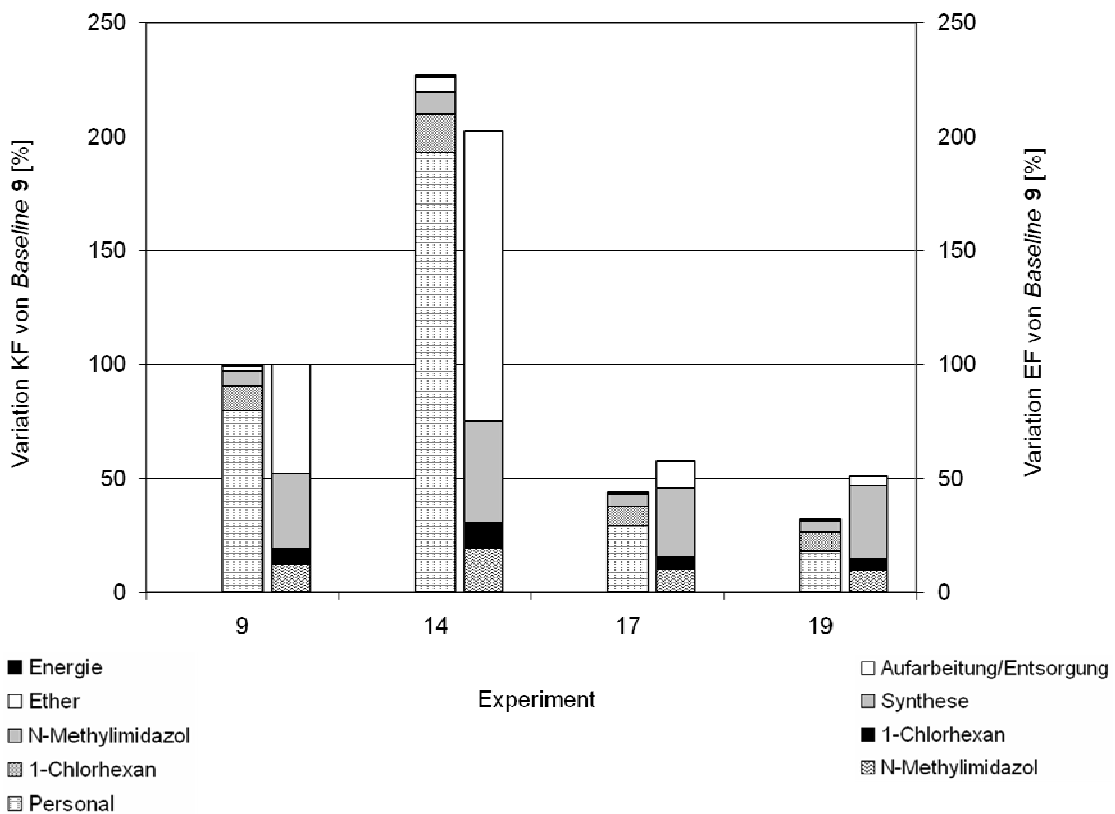


Abbildung 4-7 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung der Temperaturabhängigkeit des KF und EF, T = 80, 70, 90, 100 °C, äquimolares Eduktverhältnis, t = 30 h, siehe Experimente 9, 14, 17, 19 in Tabelle 4-1.

Der zusätzliche Energiebedarf zur Synthese bei 80 °C bzw. 90 °C wirkt sich nicht negativ auf den Energiefaktor aus, da die Ausbeuten wesentlich höher sind als im Falle der Synthese bei 70 °C (siehe Anhang, Abschnitt 9.4.4). Vergleicht man hingegen die Ausbeuten bei $T = 90\text{ °C}$ bzw. 100 °C , so konnten nur geringfügige Verbesserungen verzeichnet werden, welche das Energieaufwand/Nutzen-Verhältnis übersteigen und somit mit einer leichten Verschlechterung der Energieeffizienz einhergehen. Berücksichtigt man allerdings die sich anschließende Aufarbeitung, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eingehend optimiert wurde, so ist, zum momentanen Entwicklungsstand eine Ausbeutemaximierung anzustreben. Die sich anschließende Extraktion zur Generierung reiner ionischer Flüssigkeiten ist daher ein wesentliches Performancekriterium aller Synthesealternativen.

Variation des Parameters Zeit

In Untersuchungen zur ökologischen Bewertung der Zeitabhängigkeit der lösungsmittelfreien Alkylierung von N-Methylimidazol und 1-Chlorbutan ermittelte Kralisch für den Labormaßstab eine optimale Reaktionszeit von 30 h;⁸ zu diesem Zeitpunkt ist eine höhere Energieeffizienz im Vergleich zu kürzeren oder längeren Reaktionszeiten gegeben. Das Kosten-Nutzen-Verhältnis sinkt mit zunehmender Reaktionszeit weiter ab. Aus Sicht der Energieeffizienz ist eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht zu empfehlen, da der Energieaufwand den Nutzen übersteigt. Ähnliche Erkenntnisse bezüglich der Zeitabhängigkeit der Reaktion resultieren auch aus eigenen Untersuchungen, dargestellt in Abbildung 4-8 (siehe Experimente 14, 20-23, Tabelle 4-1).

⁸ Auf Basis von Arbeiten nach Große Böwing und Jess; 4,47 mol/L N-Methylimidazol, 6,18 mol/L 1-Chlorbutan, $T = 70\text{ °C}$.^[266]

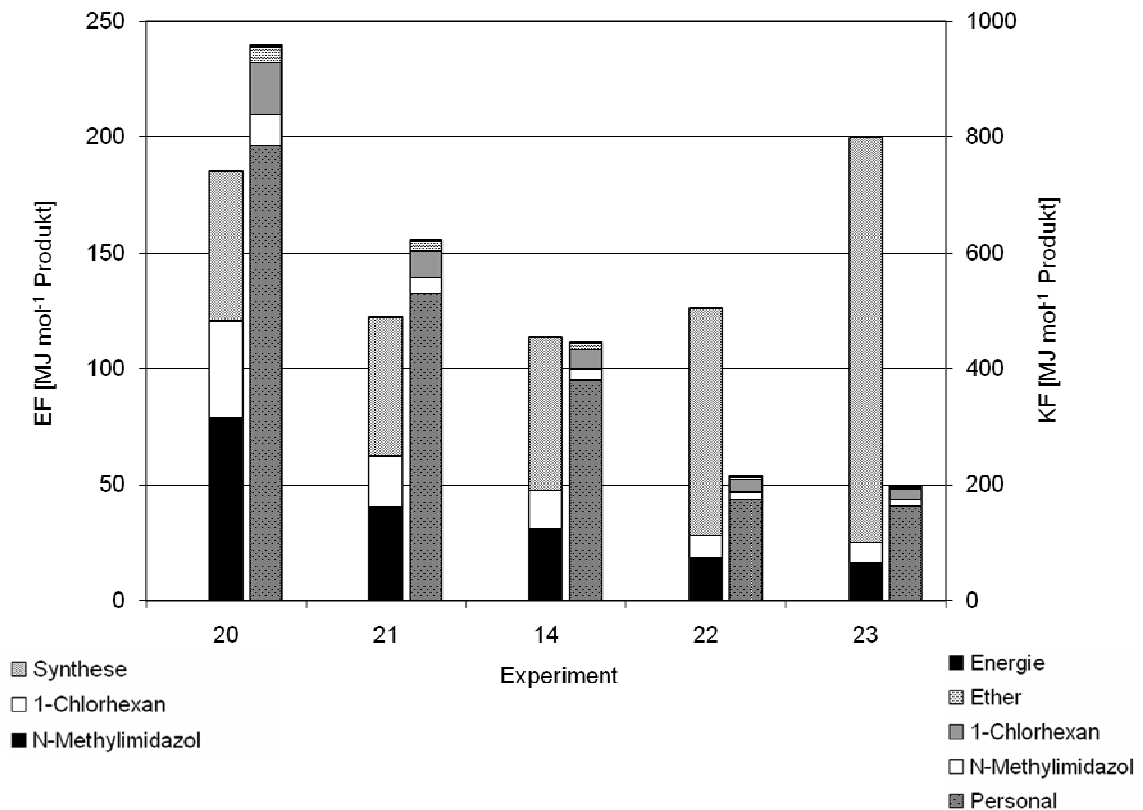


Abbildung 4-8 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung der Zeitabhängigkeit des EF und KF, $T = 70\text{ °C}$, $t = 10, 19, 30, 72, 144\text{ h}$, äquimolares Eduktverhältnis, siehe Experimente 14, 20-23 in Tabelle 4-1.

Bei Berücksichtigung der sich anschließenden Aufarbeitung nimmt die Energieeffizienz zu höheren Reaktionszeiten hin weiter zu. Die Aufarbeitung stellt damit, wie auch am Beispiel der Temperaturvariation gezeigt werden konnte, zum derzeitigen Entwicklungsstand eine wesentliche Schwachstelle im Prozess dar; es sollten hohe Ausbeuten an ionischer Flüssigkeit erzielt werden, um den Einsatz an Extraktionsmittel und den nachfolgenden Destillationsaufwand minimal zu halten. Der Einfluss des Diethylethers sowie der benötigten Energie auf den Kostenfaktor ist hingegen marginal; der Kostenfaktor wird im Wesentlichen durch den Zeitaufwand (Personal) und die Kosten der Chemikalien N-Methylimidazol und 1-Chlorhexan dominiert (siehe Abbildung 4-9).

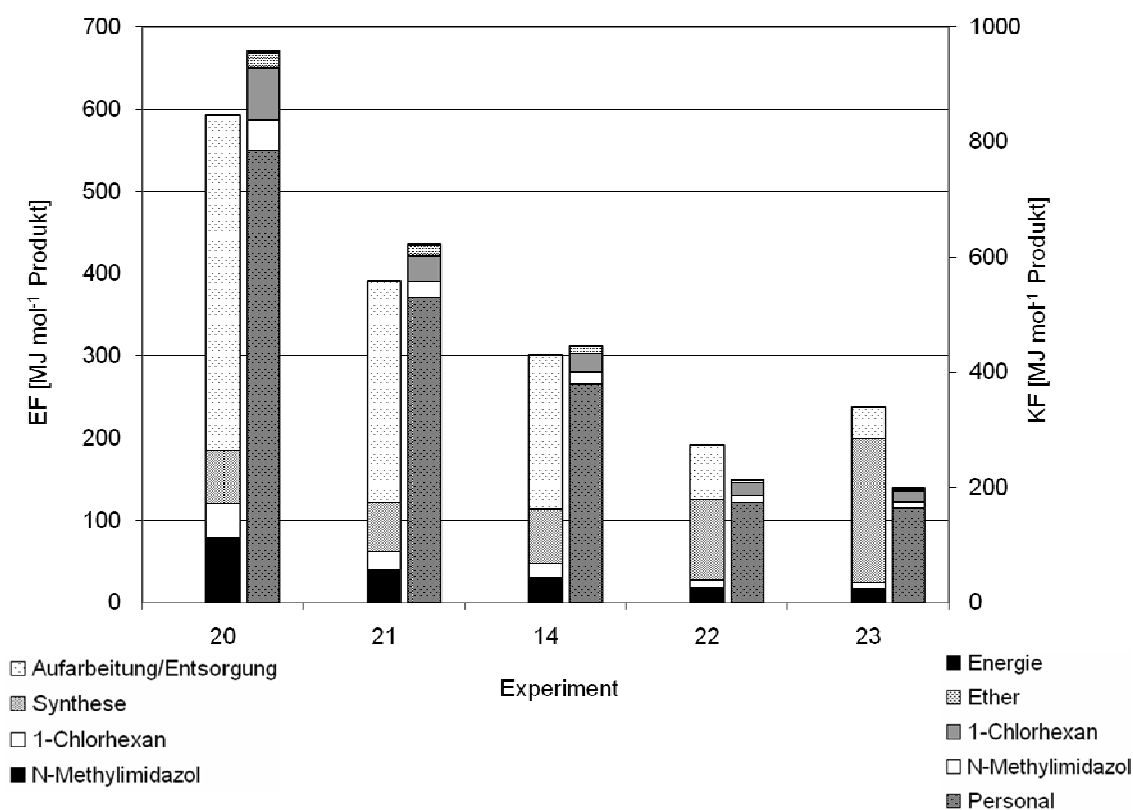


Abbildung 4-9 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan. Darstellung der Zeitabhängigkeit des EF und KF, Integration des Aufarbeitungsschrittes zur Ermittlung des EF, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10, 19, 30, 72, 144\text{ h}$, äquimolares Eduktverhältnis, siehe Experimente 14, 20-23 in Tabelle 4-1.

4.2.2 Zusammenfassung der Optimierungsprozedur

Bezieht man in die Bewertung die 12 *Green Principles* nach Anastas und Warner ^[1] ein, so können hinsichtlich der Syntheseoptimierung ionischer Flüssigkeiten Handlungsempfehlungen abgeleitet werden, so beispielsweise hinsichtlich der Material- und Energieeffizienz, aber auch in Bezug auf toxikologische Aspekte (Prinzipien 1, 2, 3, 5 und 6). Um das Optimierungspotential zu quantifizieren, vor- und nachgeschaltete Prozessschritte zu integrieren und Schwachstellen im Prozess zu identifizieren, wurde die ECO-Methode angewandt. Innerhalb der durchgeführten Experimente konnte die lösungsmittelfreie Prozessführung im Vergleich zum Einsatz eines Lösungsmittels zur Synthese als ökologisch und ökonomisch nachhaltigste Alternative ermittelt werden. Der Einfluss des Lösungsmittels hinsichtlich (öko)toxikologischer, energetischer und ökonomischer Kriterien ist allerdings marginal, sofern dessen Anwendung keine Ausbeuteminderung bewirkt. Findet man also ein Lösungsmittel, welches maßgeblich zur Ausbeutesteigerung beiträgt, so ist dieses trotz seines zusätzlichen Gefährdungspotentials nicht *a priori* auszuschließen.

Im Rahmen dieser Untersuchung konnte jedoch kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, das dieses Kriterium erfüllt. Ferner konnte die Aufarbeitung als dominanter Prozessschritt identifiziert werden. Dieser bedarf einer eingehenden Optimierung. Zum momentanen Entwicklungsstand haben die Ausbeute und die damit verbundene Reinheit der untersuchten ionischen Flüssigkeit maßgeblichen Einfluß auf die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit.

Bezüglich der Zeitabhängigkeit konnte eine Verlängerung der Reaktionszeit sowohl als ökonomisch als auch ökologisch vorteilhaft ermittelt werden. Unter Vernachlässigung des Aufarbeitungsaspektes wird die Energieeffizienz ab einem bestimmten Zeitpunkt maßgeblich von dem benötigten Energiebedarf zur Synthese bestimmt, weniger von der erhaltenen Ausbeute. Die Berücksichtigung eines ganzheitlicheren Ansatzes ist daher von entscheidender Bedeutung, um Schwachstellen im Prozess aufzudecken.

Anhand des Vergleiches der Performancematrizen aller Synthesealternativen bezüglich der Kriterien EF, KF und GUF unter Anwendung des *Outranking*-Verfahrens PROMETHEE zur Entscheidungsunterstützung konnte folgende optimale Parameterkonfiguration ermittelt werden: $T = 100\text{ °C}$, $t = 30\text{ h}$, äquimolares Eduktverhältnis, lösungsmittelfrei.

Diese Konditionen, als *Best-Case-Experiment* bezeichnet, fanden Eingang in die Bewertung ionischer Flüssigkeiten innerhalb der Diels-Alder-Reaktion und wurden als Bilanzierungsgrundlage verwendet, siehe Kapitel 5.

4.2.3 Weitere Aspekte zur Prozessoptimierung

Im Folgenden werden weitere Aspekte der Syntheseoptimierung ionischer Flüssigkeiten diskutiert. Diese besitzen nicht die gleiche Detailtiefe wie im vorangegangenen Abschnitt, könnten jedoch für spätere Fragestellungen relevant sein. Wie in Abschnitt 4.2.1.3 festgestellt, sind Lösungsmittel sowohl bezüglich der ökonomischen als auch ökologischen Nachhaltigkeit nicht grundsätzlich auszuschließen. Im Folgenden wurden unter Variation des Lösungsmittels, aber auch der Alkylkettenlänge des 1-Chloralkans, die in Tabelle 4-2 aufgeführten Experimente durchgeführt.

Tabelle 4-2 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan bzw. 1-Chlorbutan, $n_{\text{N-Base}} = 0,21$ mol, $T = 80$ °C, $t = 30$ h. Variation des Lösungsmittels, Stoffmengenverhältnis der Edukte, Molarität der Stickstoffbase.

Alkylierungs- mittel	$n_{\text{N-Base}}/n_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}}$	Lösungs- mittel	$c_{\text{N-Base}}$ [mol/L]	Ausbeute [%]
C ₄ H ₉ Cl	1:1	Acetonitril	3	58
C ₄ H ₉ Cl	1:1,2	Acetonitril	2,5	54
C ₆ H ₁₃ Cl	1:1,2	Acetonitril	2,5	64
C ₄ H ₉ Cl	1:1,2	Ethanol	2,5	37
C ₄ H ₉ Cl	1:1,2	n-Heptan	2,5	45
C ₆ H ₁₃ Cl	1:1,2	n-Heptan	2,5	46

Es können analoge Aussagen zu 4.2.1.3 getroffen werden; obwohl Acetonitril ein günstigeres Lösungsmittel zur Alkylierung von N-Methylimidazol mit den untersuchten Alkylchloriden zu sein scheint, konnten trotzdem nur geringere Ausbeuten im Vergleich zur lösungsmittelfreien Synthese gewonnen werden.

Ferner wurde der Effekt der Variation der Alkylkettenlänge am Beispiel des [C₄mim]Cl, [C₆mim]Cl und [C₈mim]Cl näher untersucht.⁹ Die Bereitschaft zur chemischen Reaktion, d.h die Reaktivität der 1-Chloralkane sinkt mit steigender Alkylkettenlänge;^[190] demnach sind verminderte Umsätze in der Reihenfolge 1-Chlorbutan, 1-Chlorhexan, 1-Chloroctan zu erwarten. Diese Annahme konnte in den Untersuchungen bestätigt werden. Der Trend hinsichtlich des Stoffmengenverhältnis der Edukte, wie in 4.2.1.4 festgestellt, konnten unter Anwendung aller untersuchten Alkylchloride beobachtet werden (siehe Tabelle 4-3).

⁹ Die Versuche wurden in der in Tabelle 4-3 angegebenen Parameterkonstellation durchgeführt, um sie später mit der innerhalb der statistischen Versuchsplanung erhaltenen Zielfunktion und Parametereffekte, siehe Abschnitt 4.4, auf Konvergenz vergleichen zu können.

Tabelle 4-3 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorbutan, 1-Chlorhexan bzw. 1-Chloroctan, $n_{\text{N-Base}} = 0,21 \text{ mol}$, $T = 80 \text{ °C}$. Variation der Zeit, Stoffmengenverhältnis der Edukte, Molarität der Stickstoffbase.

Alkylierungs- mittel	$n_{\text{N-Base}}/n_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}}$	t [h]	$C_{\text{N-Base}}$ [mol/L]	Ausbeute [%]
C ₄ H ₉ Cl	1:0,8	25	5,3	75
C ₆ H ₁₃ Cl	1:0,8	25	5,3	70
C ₄ H ₉ Cl	1:0,8	35	5,3	76
C ₆ H ₁₃ Cl	1:0,8	35	5,3	77
C ₈ H ₁₇ Cl	1:0,8	35	5,3	68
C ₄ H ₉ Cl	1:1	25	4,6	86
C ₄ H ₉ Cl	1:1	35	4,6	91
C ₆ H ₁₃ Cl	1:1	35	4,6	82
C ₈ H ₁₇ Cl	1:1	35	4,6	68
C ₄ H ₉ Cl	1:2	25	3,8	75
C ₆ H ₁₃ Cl	1:2	25	3,8	60
C ₄ H ₉ Cl	1:2	35	3,8	78
C ₆ H ₁₃ Cl	1:2	35	3,8	74
C ₈ H ₁₇ Cl	1:2	35	3,8	48

Auf die Auswertung hinsichtlich der Faktoren EF, GUF und KF wurde im Rahmen dieser Studie verzichtet. Es ist aber festzuhalten, dass auf Grund der verminderten Reaktivität in dieser Reihenfolge erhöhte Energie- und Materialeffizienzen zur Synthese der entsprechenden ionischen Flüssigkeit wahrscheinlich sind. Außerdem nehmen mit zunehmender Alkylkettenlänge die Toxizitäten der erhaltenen ionischen Flüssigkeit, aber auch deren Bioabbaubarkeit zu.^[7] Daher müssen für den jeweiligen Anwendungsfall in Abhängigkeit von der Performance der ionischen Flüssigkeiten die Präferenzen nach eingehender Bewertung hinsichtlich ökonomischer und ökologischer Aspekte abgewogen werden.

4.3 Gegenüberstellung von Ökobilanz und ECO-Methode – Validierung des Energiefaktors EF

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 diskutiert, stellt der kumulierte Energieaufwand einen wichtigen Indikator dar, welcher die Wirkkategorien einer Ökobilanz, vor allem den Ressourcenverbrauch und andere energiebezogene Wirkkategorien, widerspiegelt. Da der kumulierte Energieaufwand bzw. der im Rahmen der ECO-Methode eingesetzte äquivalente Energiefaktor EF als Leitindikator für ökobilanzielle Wirkkategorien fungieren und damit eine vereinfachte Ökobilanz ermöglichen soll, wurde im Folgenden die Validierung dieses Faktors vorgenommen. Dazu wurden das *Baseline*-Experiment dem im Laufe der Optimierungsprozedur in Abschnitt 4.2 ermittelten *Best-Case*-Experiment gegenübergestellt. Die Konditionen und Ausbeuten dieser sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan, $n_{N-Base} = 0,21$ mol. Darstellung der Parameterkonstellationen des *Baseline*- bzw. *Best-Case*-Experimentes, siehe Experimente 1 und 19, Tabelle 4-1.

Experiment	T [°C]	Lösungsmittel	c_{N-Base} [mol/L]	$n_{N-base}/n_{C_6H_{13}Cl}$	Ausbeute [%]
<i>Baseline</i>	80	n-Heptan	1,6	1:1,6	27
<i>Best-Case</i>	100	-	4,6	1:1	98

Dabei erfolgt, sofern man die Darstellung von 1 mol $[C_6mim]Cl$ nach den o.a. Konditionen des *Best-Case*-Experimentes favorisiert, eine Reduktion des Energiefaktors um 87 %. Um die Funktion des Energiefaktors als Screeningindikator ökobilanzieller Wirkkategorien zu prüfen, wurden die resultierenden Abweichungen innerhalb der Wirkkategorien abiotischer Ressourcenverbrauch (ADP), Treibhauspotential (GWP), Ozonabbaupotential (ODP), Versauerungspotential (AP), Eutrophierungspotential (EP), Potential zur Bildung von Photooxidantien (POCP), Humantoxizitätspotential (HTP) sowie die Süßwasser-, marinen und terrestrischen Ökotoxizitätspotentiale (FAETP, MAETP und TETP) ermittelt.

Die nachfolgende Abbildung 4-10 reflektiert die Reduktion des kumulierten Energieaufwandes bzw. Energiefaktors EF im Vergleich zur Reduktion der Wirkpotentiale einer Ökobilanz bei Wechsel vom *Baseline*-Experiment 1 zum *Best-Case*-Experiment 19.

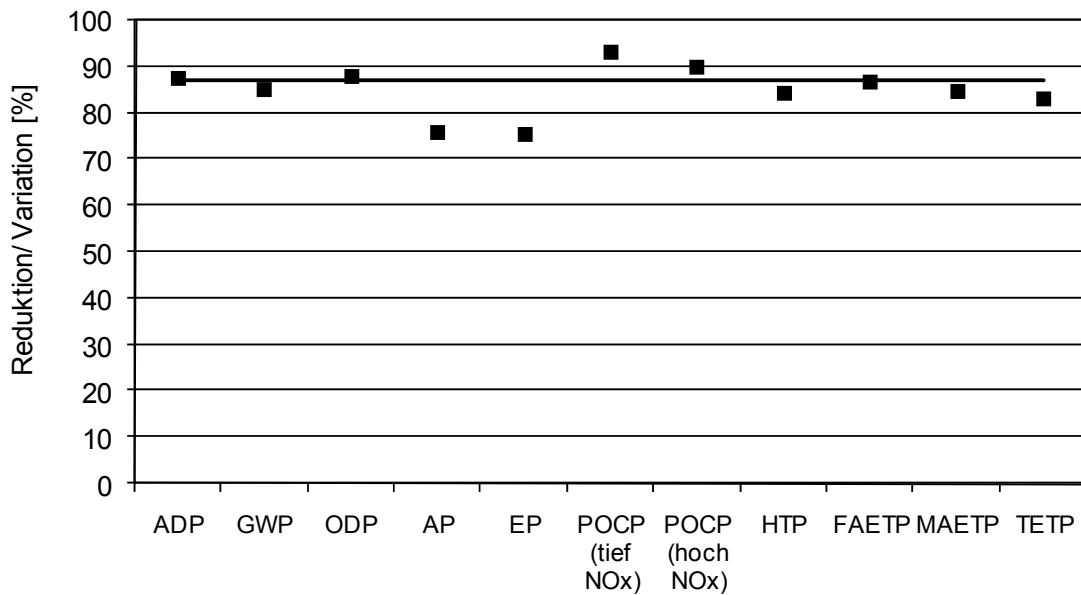


Abbildung 4-10 Validierung des Energiefaktors (prozentuale Reduktion als schwarze Linie gekennzeichnet) als Indikator der Variation ökobilanzieller Wirkkategorien nach CML ^[53].

Es erfolgt eine Änderung des kumulierten Energieaufwandes um 87 % (siehe schwarze Linie in Abbildung 4-10), während die Reduktionen innerhalb der Wirkkategorien nach CML ^[53] eine durchschnittliche Abweichung von 4 % gegenüber der Reduktion des kumulierten Energieaufwandes aufweisen. Die Standardabweichung vom kumulierten Energieaufwand beträgt hingegen ca. 6 %.

Aus diesen und vorhergehenden Untersuchungen resultiert, dass der kumulierte Energieaufwand als Screeningindikator innerhalb der ECO-Methode eingesetzt werden kann und andere Umwelteffekte sehr gut reflektiert.^[10;13] Diese Aussage bezieht sich vor allem auf energie- und ressourcenbezogene Wirkkategorien wie das Treibhauspotential oder das Potential des abiotischen Ressourcenverbrauches. Damit kann der Einsatz des kumulierten Energieaufwandes, respektive Energiefaktors EF im Rahmen der ECO-Methode zur ökologischen Bewertung bestätigt werden.

Der kumulierte Energieaufwand weist, wie in anderen Studien festgestellt,^[10;40;62;75;82;83] bezüglich des Human- und Ökotoxizitätspotentials nur eine begrenzte Eignung als Leitindikator auf. Obwohl in diesem Beispiel der kumulierte Energieaufwand auch human- und ökotoxikologische Wirkkategorien reflektiert, ist dennoch anzumerken, dass zu diesem Zeitpunkt der ökologischen Bewertung, welche als Screeningmethode im Forschungs- und Entwicklungsstadium zu verstehen ist, nur unzureichend Daten vorliegen, um die Korrelation zu bestätigen. So sind weder ein möglicher Austrag sowie Entsorgungsstrategien der ionischen Flüssigkeit, Toxizitätspotentiale der eingesetzten

und entstehenden Chemikalien selbst, noch das technische Equipment zur Synthese in der Kalkulation berücksichtigt. Es wurde daher ein schadensorientierter Ansatz unter Berücksichtigung der Toxizitätspotentiale der Chemikalien über die Bestimmung der Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF gewählt. Zur Validierung der dabei verwendeten EHS-Methode soll hier auf die Arbeiten von Koller verwiesen werden.^[125] Nach Abschluss der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten und vor der industriellen Implementierung eines Verfahrens gilt es, die gewonnenen Aussagen hinsichtlich des Energiefaktors als Leitindikator zu überprüfen und eine vollständige Lebenszyklusanalyse zur Validierung der Ergebnisse vorzunehmen.

Eine umfangreiche *Life Cycle Costing*-Analyse und damit die Validierung des Kostenfaktors KF ist zum derzeitigen Entwicklungsstand, so zum Beispiel auf Grund fehlender Angaben zur Peripherie, damit verbundenen Investitionen und zum Personalaufwand nicht möglich und muss zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt werden.

4.4 Erweiterung der ECO-Methode – Implementierung der statistischen Versuchsplanung

4.4.1 Einführung in die statistische Versuchsplanung¹⁰

Wie in Abschnitt 4.2 ersichtlich, ist die Suche nach einem lokalen und möglicherweise globalen Optimum einer gegebenen Problemstellung im Rahmen der Prozessentwicklung und Prozessoptimierung meist sehr zeit-, material- und damit kostenintensiv. Für die betrachtete Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten, deren Synthesemöglichkeiten auf Grund der großen Vielfalt an Anionen und Kationen eine große Anzahl an Freiheitsgraden aufweisen, ist ein sehr komplexer Sachverhalt zu erwarten, wobei sich die für ein System erhaltenen Ergebnisse nur bedingt auf andere Systeme übertragen lassen werden. Im Allgemeinen verursachen die stetigen Entwicklungen, v.a. im Bereich der Naturwissenschaften, die Entstehung und Untersuchung immer komplexerer Aufgabenstellungen, die gleichzeitig eine rationelle Gestaltung der wissenschaftlichen Experimente bedingen. Innerhalb der letzten 50 Jahre wurden daher mathematische Methoden mit dem Ziel der Steigerung der Effektivität der durchzuführenden Experimente entwickelt. Die statistische Versuchsplanung und Versuchsauswertung, auch DoE genannt (*Design of Experiments*), stellt dabei ein Instrument dar, mit dessen Hilfe Experimente rational und effektiv unter maximalem Informationsgewinn durchgeführt und ausgewertet, Forschungsergebnisse schneller interpretiert und optimale Prozessbedingungen und damit Anlagenparameter definiert werden können. Weitere Vorteile der statistischen Versuchsplanung sind die Ermittlung von signifikanten Einflussgrößen und ferner der Identifikation von Zusammenhängen bzw. Wechselwirkungen zwischen den Einflussgrößen. Die mögliche gleichzeitige Variation von Einflussgrößen stellt einen weiteren wesentlichen Vorteil im Gegensatz zu herkömmlichen Arbeitsmethoden, bei dem ein Optimum meist nur durch langwieriges Suchen gefunden werden kann und Parametereffekte bzw. Wechselwirkungseffekte meist unbekannt bleiben (*One-factor-at-a-time*, OFAT), dar.^[270] Die prinzipiell übliche Vorgehensweise in Laboratorien zur Versuchsoptimierung verdeutlicht Abbildung 4-11 (zweidimensionale Darstellung). Durch Variation eines Parameters, hier durch x_1 symbolisiert, unter Konstanz der

¹⁰ Anmerkung: Die hier aufgeführten theoretischen Grundlagen sind aus den Literaturquellen ^[267-269] zusammengestellt, in denen sich auch der ausführliche mathematische Hintergrund zur statistischen Auswertung mit Tabellenmaterial befindet. Auf Grund der Komplexität wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Herleitung der statistischen Auswertungsmethoden und mathematischen Funktionen nicht näher eingegangen.

übrigen Parameter, $x_2 \dots x_n$, bewegt man sich auf einer Linie parallel zur x_1 -Achse. Dadurch lassen sich optimale Bereiche identifizieren, die als Startpunkte für die Variation eines neuen Parameters x_2 unter Konstanz anderer Parameter $x_1, x_3 \dots x_n$ fungieren. Durch konsequentes Vorgehen und Variation aller für ein gegebenes System zu betrachtenden Parameter gelangt man so zu einem Optimum, welches ein lokales, in seltenen Fällen ein globales Optimum darstellt.

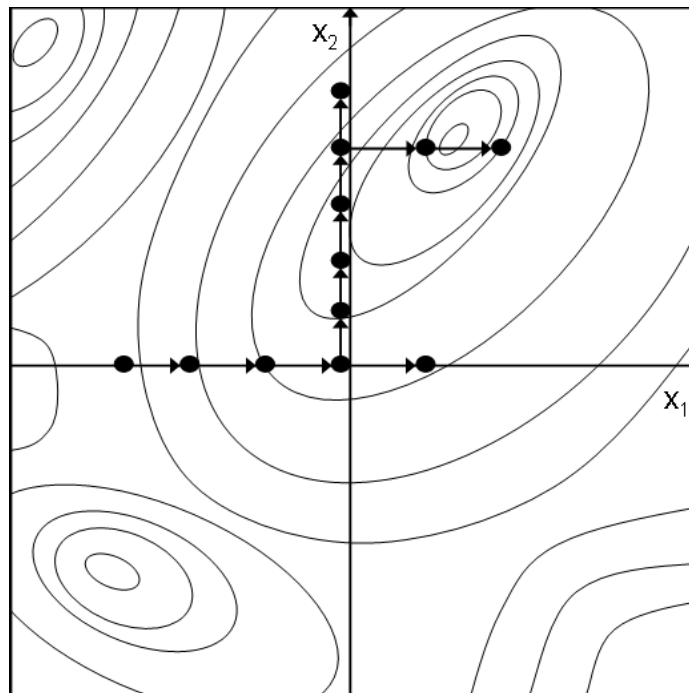


Abbildung 4-11 Suche nach lokalen/globalen Optima mit Hilfe der OFAT-Methode ^[270].

Methoden der statistische Versuchsplanung und –auswertung finden Einsatz in Forschung, Entwicklung und Produktion. So können sie als Tool fungieren, um in Forschungs- und Entwicklungsstadien Beiträge zur Produkt- und Prozessentwicklung durch Identifikation von Ursache- und Wirkungsbeziehungen (Einflussgrößensuche) zu leisten. In der Produktionsphase kann DoE einen Beitrag zu Produkt- und Prozessoptimierungen (Einstellung von Prozess- und Designparametern) unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten leisten. Zahlreiche Anwendungen finden sich v.a. im naturwissenschaftlichen und technischen Bereich, so zum Beispiel innerhalb der Biotechnologie,^[271;272] in der Brennstoffzellenforschung,^[273-275] Fertigungstechnik der Halbleiterindustrie ^[276;277] oder Automobilindustrie.^[278;279] Innerhalb des chemischen Sektors werden statistische Versuchsmethoden vor allem angewandt, um den Einfluss von Faktoren wie Druck, Temperatur, Zeit oder Hilfsstoffen auf einen chemischen Prozess zu untersuchen.^[280;281]

Um die durchgeführten Versuche, deren Auswertung und die dabei auftretenden Begrifflichkeiten verständlich zu machen, ist im Anhang, Abschnitt 9.5.1 eine Übersicht über ausgewählte Schlagworte aus der statistischen Versuchsplanung gegeben.

4.4.2 Anwendung der statistischen Versuchsplanung auf die Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid

Im Folgenden soll die statistische Versuchsplanung und -auswertung genutzt werden, um effektiver Aussagen über ein mögliches Optimierungspotential der Alkylierung von Stickstoffbasen mit Alkylhalogeniden unter Bildung ionischer Flüssigkeiten zu treffen. Die statistische Versuchsplanung und -auswertung soll im Folgenden genutzt werden, um Parameter bzw. Parameterwechselwirkungen zu identifizieren, die signifikant auf die Alkylierung von N-Methylimidazol Einfluss nehmen. Es soll versucht werden, für die Darstellung von $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ unter den Gesichtspunkten der Zielgrößen Ausbeute, Energiefaktor, Faktoren für Gesundheit und Umwelt und Kostenfaktor ein globales Optimum bzw. optimale Parameterbereiche zu detektieren. Das lokalisierte Optimum kann ferner als richtungsweisendes Optimum bzw. als Ausgangspunkt für die Synthese weiterer ionischer Flüssigkeiten unter Variation des Kationengrundkörpers, des Kations selbst sowie des Anions fungieren.

Zur Erstellung eines statistischen Modells sind die in der Tabelle 4-5 aufgeführten Parameterbereiche sowie ein vollfaktorieller 2^k -Versuchsplan gewählt worden, welcher die Variation der Parameter k auf zwei Stufen erlaubt. Durch die umfangreichen Vorkenntnisse bzw. Voruntersuchungen kann ein kleinerer Stufenabstand gewählt werden, der eine gute Näherung an das Optimum liefern sollte. Als die auf die Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan im Wesentlichen Einfluss nehmenden Reaktionsparameter wurden Temperatur, Moläquivalente der Edukte, $n(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl})/n(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$, sowie die Reaktionsdauer festgelegt.

Tabelle 4-5 Festlegung des Untersuchungsgebietes, der Einfluss- und Zielgrößen und Stufen.

Einflussgrößen		
	1. Stufe (untere Stufe) „-“	2. Stufe (obere Stufe) „+“
x₁ – Temperatur	80 °C	100 °C
x₂ – Moläquivalente	0,8	2,0
x₃ – Reaktionsdauer	25 h	35 h
Zielgrößen		
y₁	– Ausbeute	
y₂	– Energiefaktor EF	
y₃	– Kostenfaktor KF	
y₄, y₅, y₆	– Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF(acT, chrT, WmE)	

Die zusätzlich durchgeführten Experimente (z.B. weitere Variation des Stoffmengenverhältnisses, Ausdehnung des Temperaturbereiches etc., siehe Abschnitt 4.2) können als Stützpunkte für das berechnete Regressionsmodell dienen und sollen, neben Signifikanz- und Adäquatheitstests, dessen Gültigkeit belegen. Zusätzlich können Stützpunkte eine Aussage über die Gültigkeit des Regressionspolynoms über die Grenzen des Parameterbereiches hinaus liefern.

Für die hier gewählten drei Einflussfaktoren Temperatur, Zeit und Stoffmengenverhältnis der Edukte ist der Aufbau einer Planmatrix in Tabelle 4-6 zu sehen. Prinzipiell sind $2^3 = 8$ Versuche nötig, wobei alle Faktoren auf zwei Stufen variiert und mit den anderen Faktoren kombiniert werden. Jeder Versuch wurde doppelt durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit des Prozesses zu überprüfen (in Tabelle 4-6 sind die Mittelwerte der Antwortgrößen abgebildet, der vollständige Plan befindet sich im Anhang, Tabelle 9-6). Zusätzlich wurden die Versuche des Planes randomisiert, um eine Verfälschung der Effekte durch verbliebene unbekannte, nicht kontrollierbare Veränderungen zu vermeiden. Als direkte Antwortgröße wurde nach Aufarbeitung die Ausbeute gravimetrisch bestimmt; die weiteren, indirekten Antwortgrößen KF, EF und GUF(acT, chrT, WmE) wurden nach Gleichungen 3-6, 3-11 und 3-12 bestimmt. Da es sich um Synthesen im Optimierungsprozess handelt und Aussagen über den zukünftig benötigten Energiebedarf sowie Kostenaufwand für Energien und Personal schwierig zu treffen sind, flossen in die Bewertung zunächst lediglich die eingesetzten Materialien ein. Dadurch sollen generelle Aussagen zum Einfluss der Parameter Temperatur, Zeit und Eduktkonzentration getroffen werden.

Tabelle 4-6 2^3 vollfaktorieller Versuchsplan, Variation aller Einflussgrößen auf zwei Stufen unter Doppelbestimmung der Zielgrößen Ausbeute, Energiefaktor EF, Kostenfaktor KF und Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF (akute und chronische Toxizität, wasservermittelte Effekte).

T [°C]	Mol- äquiv.	Zeit [h]	Ausbeute [%]	EF [MJ/mol]	KF [€/mol]	GUF (acT) [kg/mol]	GUF (chrT) [kg/mol]	GUF (WmE) [kg/mol]
x_1	x_2	x_3	\bar{y}_1	\bar{y}_2	\bar{y}_3	\bar{y}_4	\bar{y}_5	\bar{y}_6
-	-	-	69,6	65,1	38,7	2,02E-02	4,55E-03	2,89E-01
+	-	-	80,0	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
-	+	-	59,8	101,4	79,0	2,89E-02	6,50E-03	4,23E-01
+	+	-	99,2	31,3	42,6	7,50E-04	1,93E-04	3,04E-02
-	-	+	76,8	52,5	34,0	1,47E-02	3,31E-03	2,13E-01
+	-	+	80,0	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
-	+	+	73,7	70,8	62,1	1,70E-02	3,84E-03	2,57E-01
+	+	+	98,0	32,9	43,4	1,44E-03	3,48E-04	4,00E-02

Die Auswertung der Experimente soll am Beispiel der Zielgrößen „Ausbeute“ und „Energiefaktor“ anhand einiger Graphiken demonstriert werden; zu den übrigen Zielgrößen finden sich Ausführungen im Text sowie Diagramme im Anhang, Abschnitt 9.5.

Zu Beginn werden die einzelnen Effekte der Temperatur (A), Moläquivalente (B), Zeit (C), bzw. Wechselwirkungseffekte AB, AC, BC und ABC ausgerechnet. Die Haupteffekte einer Einflussgröße lassen sich wie folgt bestimmen:

$$\text{Effekt}_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{i,j} \cdot y_{k,j}}{N/2}$$

mit $x_{i,j}$ = Vorzeichen der Variable in der Planmatrix

$y_{k,j}$ = Antwortgröße

N = Anzahl der Versuche.

Gleichung 4-1

Der Effekt A sowie der Wechselwirkungseffekt AB auf die Zielgröße Ausbeute errechnet sich exemplarisch zu:

$$\text{Effekt A} = \frac{(-69,6 + 80,0 - 59,8 + 99,2 - 76,8 + 80,0 - 73,8 + 98,0)\%}{4} = 19,3 \%$$

Gleichung 4-2

$$\begin{aligned} \text{Effekt AB} &= \frac{\{(-1) \cdot (-1) \cdot 69,6 + (+1) \cdot (-1) \cdot 80,0 + (-1) \cdot (+1) \cdot 59,8 + (+1) \cdot (+1) \cdot 99,2\} \%}{4} \\ &+ \frac{\{(-1) \cdot (-1) \cdot 76,8 + (+1) \cdot (-1) \cdot 80,0 + (-1) \cdot (+1) \cdot 73,8 + (+1) \cdot (+1) \cdot 98,0\} \%}{4} \\ &= 12,6 \%. \end{aligned}$$

Gleichung 4-3

Nachfolgend sind die Haupteffekte A, B und C (Abbildung 4-12a) und Wechselwirkungseffekte AB und AC (Abbildung 4-12b), die die Ausbeute maßgeblich beeinflussen, aufgeführt.

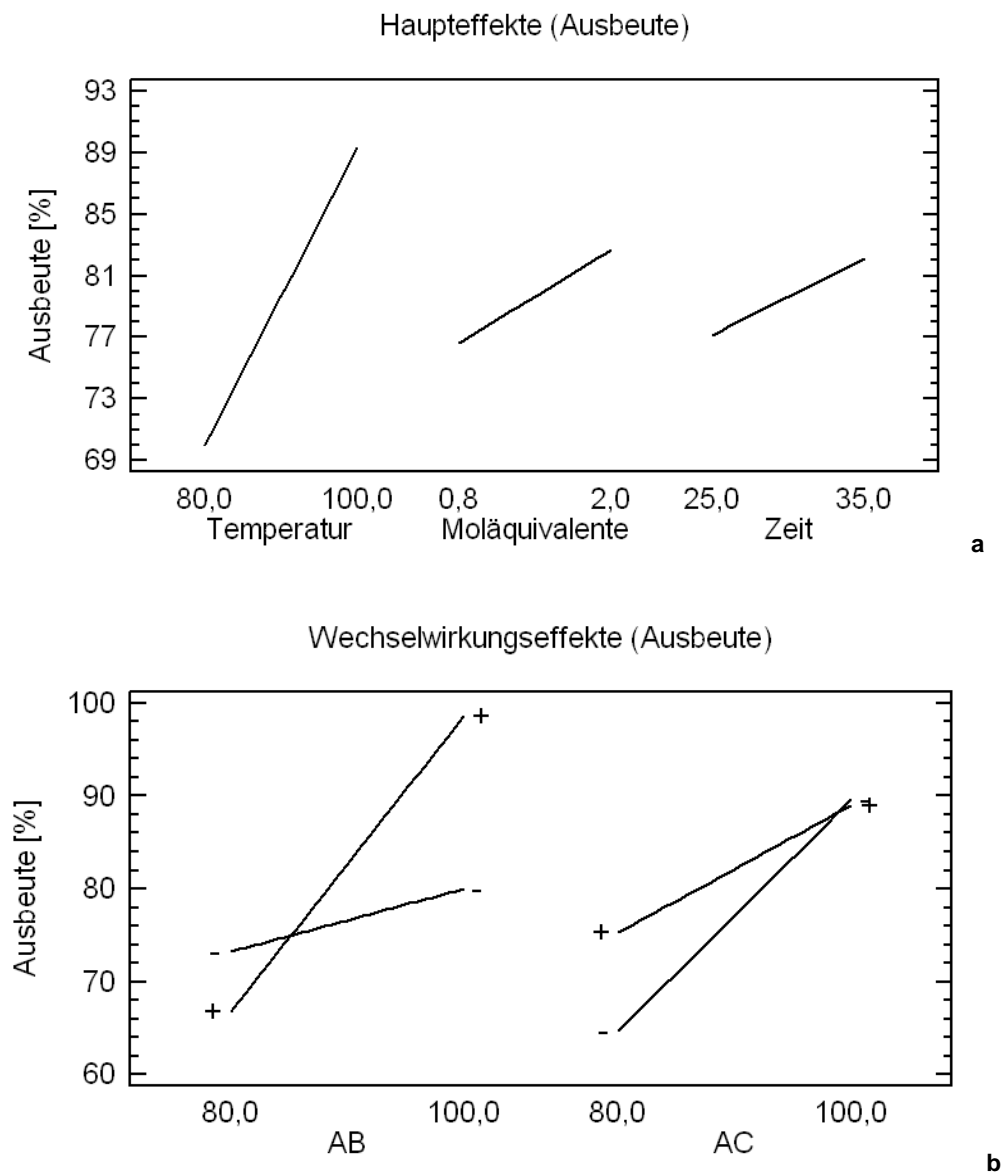


Abbildung 4-12 a, b Haupt- und Wechselwirkungseffekte auf die Antwortgröße Ausbeute.

Dabei hat, wie später auch aus dem Pareto-Diagramm ersichtlich, welches die Dominanz der Effekte beschreibt, die Temperatur den Haupteinfluss und übt den stärksten Effekt auf die Zielgröße Ausbeute aus.

Generell scheint durch eine Erhöhung der Parametergrößen, d.h. höhere Temperatur, höheres Moläquivalent an $C_6H_{13}Cl$ sowie eine längere Reaktionszeit im untersuchten Parameterbereich eine Ausbeuteerhöhung zu resultieren. Während der Effekt der Temperaturerhöhung von $80\text{ }^\circ\text{C}$ auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ für die gewählten Experimente $19,3\%$ beträgt, sind die Effekte Moläquivalente bzw. Zeit (Erhöhung von $0,8$ Moläquivalenten auf $2,0$ Moläquivalente bzw. 25 h auf 35 h) auf die Ausbeute nur ca. 6% bzw. 5% groß. Für den Effekt der Temperatur bedeutet dies exemplarisch, dass bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ die Ausbeute im Mittel um ca. 19% höher ist als bei $80\text{ }^\circ\text{C}$. Die Dominanz der Einflussgröße Temperatur spiegelt sich auch in den Wechselwirkungseffekten wider, in denen lediglich die unter Beteiligung des Parameters Temperatur entstehenden Effekte AB, AC und ABC signifikant sind, wie nachfolgend im Pareto-Diagramm ersichtlich wird. Der Effekt der Temperatur beispielsweise innerhalb der Wechselwirkung AB ergibt sich aus dem Mittelwert der Temperatureffekte bei $0,8$ bzw. $2,0$ Moläquivalenten (Bezeichnung im Diagramm als „-“ bzw. „+“; der Effekt der Temperatur bei $0,8$ Moläquivalenten beträgt ca. 7% , bei $2,0$ Moläquivalenten ca. 32%); dieser beträgt ca. 20% und entspricht dem Temperatureffekt. Der Effekt der Wechselwirkung zwischen A und B entspricht graphisch der Hälfte der Differenz der Temperatureffekte bei $0,8$ bzw. 2 Moläquivalenten (siehe Abbildung 4-12 b) und mathematisch dem o.a. Wert von $12,6\%$ und ist ein Maß dafür, wie stark die Wirkung des Faktors A von Faktor B abhängt. Aus den Wechselwirkungseffekten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: bei 2 Moläquivalenten $C_6H_{13}Cl$ ist der Effekt der Temperatur um ca. 25% höher als bei $0,8$ Moläquivalenten. Ferner ist bei einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ der Effekt der Moläquivalente um ca. 25% größer als bei $80\text{ }^\circ\text{C}$. Somit ist bei einer Temperatur- und gleichzeitiger Stoffmengenerhöhung von 1-Chlorhexan ein zunehmender Effekt auf die Antwortgröße Ausbeute zu erwarten. Der Wechselwirkungseffekt von AC (Temperatur, Zeit) hingegen ist relativ gering; es ist ein abnehmender Effekt der erhöhten Reaktionszeit bei erhöhten Temperaturen ersichtlich.

Das nachfolgende Pareto-Diagramm in Abbildung 4-13 zeigt die Dominanz der einzelnen Parametereffekte und deren Wechselwirkungseffekte auf die Ausbeute. Das Pareto-Diagramm stellt die Häufigkeit von klassierten Daten dar, wobei die Klasse mit der größten Häufigkeit zuerst dargestellt wird und die Signifikanz nach unten immer weiter abnimmt. Nicht-signifikante Effekte (deren Größe den eingezeichneten vertikalen Balken, das sogenannte Signifikanzlevel, nicht erreicht), können aus dem

Modell gestrichen werden, da die Größe der Effekte sich nicht vom Versuchsfehler unterscheidet. Das Signifikanzlevel wurde im Rahmen dieser Untersuchungen mit der Irrtumswahrscheinlichkeit α von 5 % ausgerechnet. Erkennbar ist, dass der Wechselwirkungseffekt BC, d.h. die Wechselwirkung der Parameter Moläquivalente und Zeit, keinen signifikanten Einfluss auf die Antwortgröße Ausbeute darstellt. Dieser Effekt kann somit in den weiteren statistischen Betrachtungen aus dem Regressionspolynom gestrichen werden.

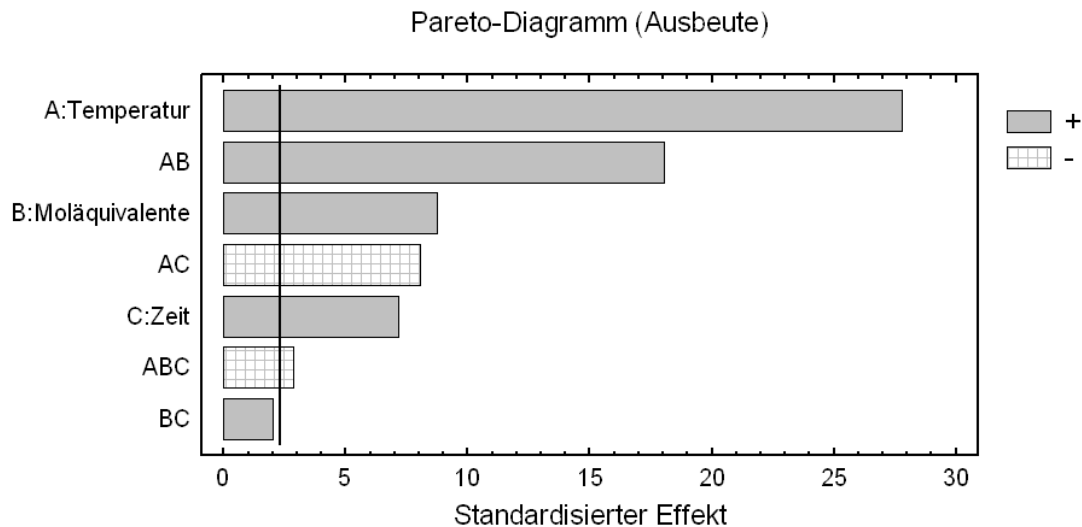


Abbildung 4-13 Pareto-Diagramm für die Antwortfunktion Ausbeute.

Temperatur und Stoffmengenverhältnis bzw. deren Wechselwirkung sind auch bezüglich der Antwortgrößen Energiefaktor, Kostenfaktor und Faktoren für Gesundheit und Umwelt die dominanten Einflussgrößen, wie aus den Pareto-Diagrammen für EF in Abbildung 4-14 und GUF am Beispiel der akuten Toxizität ersichtlich (siehe Anhang, Abschnitt 9.5.2) ersichtlich ist.

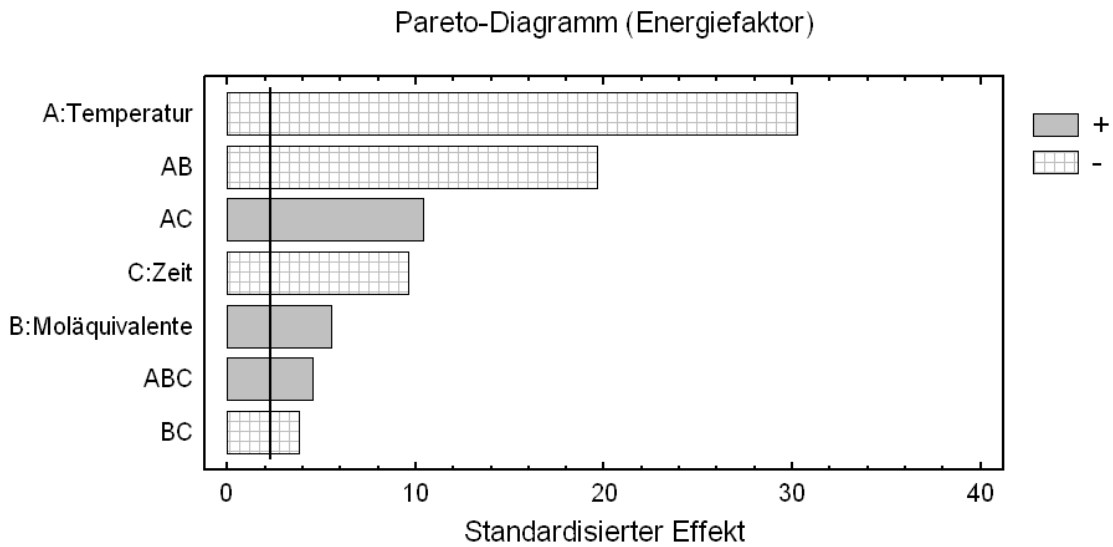


Abbildung 4-14 Pareto-Diagramm für die Antwortfunktion Energiefaktor.

Der Energiefaktor sinkt bzw. die Energieeffizienz steigt mit zunehmender Temperatur, aber auch zunehmender Reaktionsdauer auf Grund einer Ausbeuteerhöhung. Die Erhöhung der Moläquivalente hingegen beeinflusst EF negativ; dies ist im Wesentlichen auf den höheren Materialbedarf zurückzuführen (siehe Haupteffekte, Anhang Abbildung 9-3 a, b). Allerdings ist durch die Kombination der Moläquivalentenerhöhung und gleichzeitigen Temperaturerhöhung ein positiver Effekt auf den Energiefaktor zu erwarten. Der Effekt der Zeiterhöhung in Kombination mit einer Temperatur- oder Moläquivalenterhöhung ist relativ marginal (siehe Wechselwirkungseffekte EF, Anhang, Abbildung 9-3 b). Für den Kostenfaktor KF wurden ähnliche Erkenntnisse bezüglich Temperatur, Moläquivalente und Zeit gewonnen; den dominantesten Einfluss auf die Kosten hat hier jedoch der Parameter „Moläquivalente“. Der Einfluss der Moläquivalente auf die Ausbeute (siehe Abbildung 4-12 a) ist minimal, so dass die zusätzlich entstehenden Kosten den Nutzen überschreiten würden. In diesem Falle empfiehlt sich nach dem berechneten Regressionspolynom eher ein äquimolarer bzw. unterstöchiometrischer Einsatz von $C_6H_{13}Cl$.

Weitere mit STATGRAPHICS Centurion XV entworfenen Abbildungen zu Pareto-Diagrammen und Haupt- und Wechselwirkungseffekten befinden sich im Anhang 9.5.

Die statistische Auswertung lieferte schließlich die im Anhang befindlichen Regressionskoeffizienten (siehe Anhang, Abschnitt 9.5.2.2), die in einer Regressionsgleichung abgebildet werden können. Durch einen Adäquatheitstest (Test von Fisher nach STATGRAPHICS Centurion, Version XV, StatPoint, Inc.; Ermittlung

des Bestimmtheitsmaßes nach Scheffler ^[282]¹¹ lässt sich die Adäquatheit des Modells prüfen bzw. die Aussage treffen, wie gut die experimentell gebildete Antwortfläche abgebildet wird und somit ob das verwendete Modell die experimentellen Ergebnisse realitätsnah widerspiegelt. Das ermittelte Modell zeigte für alle sechs Zielgrößen Adäquatheit und kann daher zur weiteren Analyse herangezogen werden, u.a. zur Ermittlung von Prognosewerten für die Zielgrößen oder optimalen Einstellbedingungen der Einflussgrößen. Das Optimum für Ausbeute, EF und GUF(acT, chrT, WmE) konnte nach dem Regressionspolynom für folgende Parameterkonstellationen ermittelt werden:

Temperatur	100 °C
Moläquivalente 1-Chlorhexan	2
Zeit	25 h,

während im Falle des Kostenfaktors KF folgende Vorhersage getroffen werden konnte:

Temperatur	100 °C
Moläquivalente 1-Chlorhexan	0,8
Zeit	25 h.

Dies beruht auf dem erhöhten Materialaufwand und den damit verbundenen Kosten, die durch eine erhöhte Ausbeute nicht kompensiert werden können.

Das weitere Vorgehen besteht nun in der Überprüfung der Regressionsgleichungen mit Hilfe von Stützpunkten, die innerhalb des untersuchten Parameterbereiches liegen sollten. Ferner können Zentralpunktversuche hinzugezogen werden. Stimmen die experimentell ermittelten Größen mit den theoretisch ermittelten Antwortgrößen aus dem Regressionspolynom überein, so wird die Annahme des linearen Ansatzes des Modells bestätigt. Dabei zeigte sich, dass Stützpunkte innerhalb des Parameterbereiches mit nur hinreichend genügender Genauigkeit mit den Regressionsmodellen beschrieben werden können (siehe Anhang, Tabelle 9-7). Stützpunkte außerhalb des Parameterbereiches hingegen lieferten keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den aus dem Regressionspolynom erhaltenen Werten für die Antwortgrößen Ausbeute, EF, KF, GUF(acT), GUF(chrT) und GUF(WmE). Das Optimum liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen 1 bzw. 2 Moläquivalenten 1-Chlorhexan, wie aus den experimentellen Stützpunkten erkennbar, so dass die Wahl eines linearen Ansatzes nicht geeignet zu sein scheint. Das Polynom liefert allerdings eine lineare Abhängigkeit für alle Zielgrößen; diese scheint aber für die realen Werte nicht gegeben zu sein. Um dies statistisch abzusichern, wurden

¹¹ Ein Adäquatheitstest mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes wurde zusätzlich durchgeführt, weil nach der Durchführung des Signifikanztests sich alle Effekte als signifikant erwiesen haben und kein Fisher-Test durchgeführt werden konnte.

Zentralpunktversuche hinzugezogen ($T = 90\text{ °C}$, 1,4 Moläquivalente 1-Chlorhexan, $t = 30\text{ h}$). Die Differenz zwischen dem Mittelwert aller Versuchspunkte und dem Mittelwert der Zentralpunktversuche wurde auf Signifikanz überprüft.¹² Dabei ergab sich für alle Zielgrößen eine signifikante Differenz, die ein lineares Polynom unzulänglich macht. Somit sind quadratische Glieder nicht vernachlässigbar, und ein Modell zweiten Grades unter Berücksichtigung dieser ist unbedingt erforderlich.

Die ermittelten Effekte besitzen dennoch Aussagekraft, und es ist aus den Experimenten ersichtlich, dass sich mit zunehmender Temperatur der negative Einfluss der erhöhten Moläquivalente relativiert und sich ein Überschuss an 1-Chlorhexan als vorteilhaft erweisen kann. Dies wird am Beispiel der Ausbeute anhand von vier Stützpunkten bei 70 °C bzw. 90 °C (siehe Anhang, Tabelle 9-7) demonstriert. Mit zunehmender Temperatur steigt der Effekt auf die Ausbeute, während mit zunehmenden Moläquivalenten an 1-Chlorhexan die Ausbeute sinkt (Abbildung 4-15).

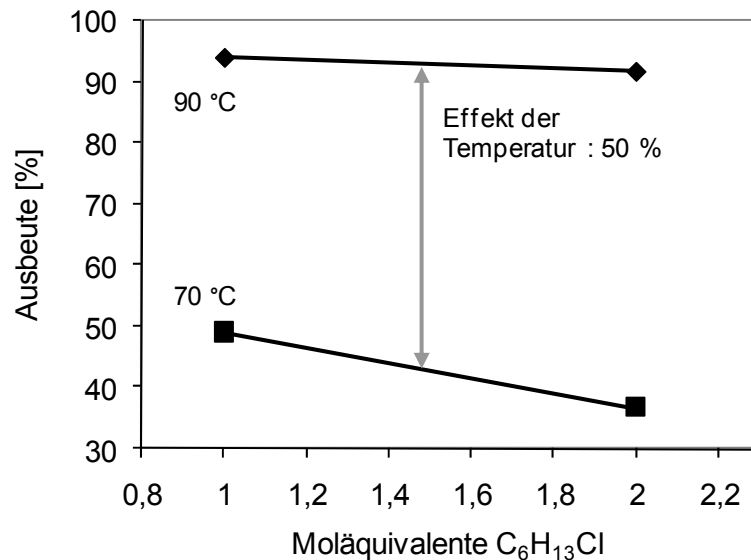


Abbildung 4-15 Effekt der Temperatur auf die Ausbeute, Parameterbereich:
Temperatur $T = 70\text{ °C}$, 90 °C , 1 bzw. 2 Moläquivalente an 1-Chlorhexan.

Der Effekt der Temperatur beträgt dabei ca. 50 %, während der Effekt des Stoffmengenverhältnisses, siehe Abbildung 4-16, lediglich ca. 7 % beträgt. Dennoch, es ist erkennbar, dass sich der Effekt des größeren Stoffmengenverhältnisses bei zunehmender Reaktionstemperatur dem Effekt des äquimolaren Stoffmengenverhältnisses annähert (Abbildung 4-16).

¹² Die Prüfung auf Vernachlässigbarkeit der quadratischen Glieder erfolgte nach Scheffler, S. 184 ff. ^[268] Dazu wurden die Versuche im Zentralpunkt (Anhang, Tabelle 9-8 (Run 15-18)) hinzugezogen. Siehe auch ^[267].

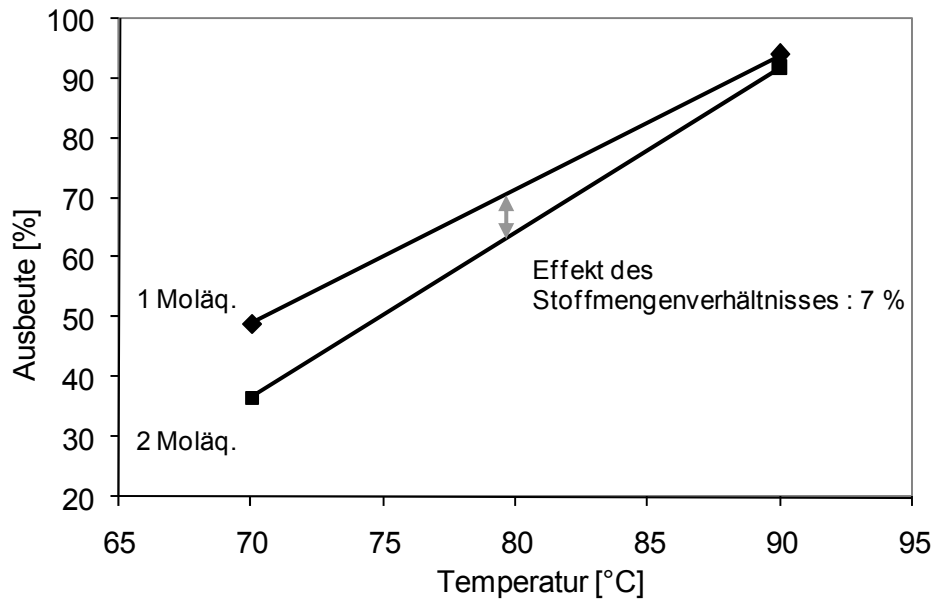


Abbildung 4-16 Effekt des Stoffmengenverhältnisses auf die Ausbeute, Parameterbereich: Temperatur $T = 70\text{ °C}$, 90 °C , 1 bzw. 2 Moläquivalente an 1-Chlorhexan.

Zusätzliche Experimente bei 100 °C um den Bereich des ermittelten Optimums belegen, dass eine überstöchiometrische Zugabe von 1-Chlorhexan für diese Reaktionstemperatur, bei $t = 25\text{ h}$, am günstigsten ist. Selbst innerhalb der Grenzen des gewählten Parameterbereiches spiegelt das Regressionspolynom, in Tabelle 4-7 für die Ausbeute dargestellt, jedoch nicht die realen Werte wider.

Tabelle 4-7 Vergleich der experimentell und mittels Regressionspolynom ermittelten Antwortgröße Ausbeute.

T [°C]	Mol- äq.	t [h]	Ausbeute [%] Exp.	Ausbeute [%] Polynom
100	1,0	25	97,2	82,7
100	1,2	25	quant.	86,2
100	2,0	25	99,5	99,9

Um die Experimente besser beschreiben zu können, wurde im Folgenden ein 2^3 -Versuchsplan mit sogenannten *Center Points* (Zentralpunktversuche, in der Mitte des Würfels, siehe oben) und *Star Points* (Sternpunktversuche, außerhalb des Würfels) gewählt, mit dessen Hilfe die Effekte der drei Faktoren Temperatur, Zeit und Stoffmengenverhältnis in 18 Versuchen untersucht werden können (Verwendung eines orthogonal zusammengesetzten, quadratischen Versuchsplanes, siehe Anhang, Tabelle 9-8).

Das quadratische Modell zeigte für alle Antwortgrößen Adäquatheit (mittels Methode des Bestimmtheitsmaßes). Die Polynome lieferten keine zufriedenstellende Aussage und Übereinstimmung der theoretisch mit den experimentell erhaltenen Daten. Trotz Adäquatheit zeigen die Polynome teilweise Abweichungen von bis zu ca. 10 % vom Realwert. Die Effekte wiesen allerdings darauf hin, dass ein optimaler Bereich für alle Zielgrößen zwischen 0,8 und 2,0 Moläquivalenten zu erwarten ist.

Aus den Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass die ausgewählten Einflussgrößen die Zielgrößen nichtlinear beeinflussen und quadratische Glieder berücksichtigt werden müssen. Zur Verbesserung des Modells müssen allerdings mehr Versuche realisiert werden, oder ein neuer Versuchsplan mit einem engeren Parameterbereich ausgeführt werden. Dies wurde auf Grund der Komplexität für die gegebene Fragestellung dieser Arbeit als nicht zielführend erachtet. Das Ziel bestand darin, wichtige, die Antwortgrößen beeinflussende Parameter sowie deren Wechselwirkungen zu ermitteln, Bereiche globaler Optima zu lokalisieren und auf die Synthese anderer ionischer Flüssigkeiten zu übertragen. Während Faktorenpläne erster und zweiter Ordnung zur Suche nach dem globalen Optimum nicht erfolgreich eingesetzt werden konnten und sich im späteren Verlauf der Arbeiten zeigte, dass sich die erhaltenen Regressionspolynome kaum auf andere Systeme übertragen lassen (siehe Abschnitt 4.2), war es dennoch möglich, wesentliche, die Zielgrößen beeinflussende Faktoren sowie deren Haupt- und Wechselwirkungseffekte zu lokalisieren. Dabei haben vor allem die Parameter Temperatur und Moläquivalente an 1-Chlorhexan sowie deren Wechselwirkung einen dominanten Effekt auf die Zielgrößen.

Mit dem demonstrierten Beispiel sollten grundsätzliche Aussagen hinsichtlich dieser Aspekte getroffen und geprüft werden, ob es möglich ist, die statistische Versuchsplanung in das ökologische und ökonomische Screening einzubeziehen. Die Ermittlung von Parameterdominanzen kann hinsichtlich eines neuen Optimierungsschwerpunktes hilfreich sein, und die ermittelten Effekte können somit von Anfang an als richtungsweisend in dieses Optimierungsproblem integriert werden.

Generell dient die statistische Versuchsplanung dazu, mit geringerem Aufwand ein Maximum an Informationsgehalt zu erzielen, der im Rahmen der Prozessentwicklung von wesentlicher Bedeutung ist. Durch Integration statistischer Versuchsplanung werden wertvolle Informationen für das Prozessdesign und die Planung von Anlagen gewonnen. Gerade in frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien bietet sich die Methodik an, um sensitive Parameter zu identifizieren und Prozessschritte zu optimieren.

5 Bewertung alternativer Reaktionsmedien im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion

Ionische Flüssigkeiten sind bislang in zahlreichen Studien als Alternative zu konventionellen Lösungsmitteln getestet wurden, siehe dazu Abschnitt 3.2. Vorteilhaft sind u.a. ein kaum vorhandener Dampfdruck und Nicht-Brennbarkeit, welche zur Verfahrenssicherheit beitragen können. Dennoch bedarf ein Vergleich und Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Alternative zu konventionellen organischen Lösungsmitteln einer umfangreicheren Studie, v.a. im Hinblick auf deren Toxizität und vor- und nachgeschalteten Prozessschritten.

Innerhalb der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für einen Prozess oder während der Suche nach alternativen Technologien müssen eine Vielzahl von Kriterien berücksichtigt werden, die neben einfachen physikalisch-chemischen, den Prozess beeinflussenden Eigenschaften des Lösungsmittels, Prozesssicherheit und der Performance auch ökologische (Energie, Human- und Ökotoxizität) und ökonomische Aspekte möglichst über den gesamten Lebensweg reflektieren sollten. In der Literatur finden sich zahlreiche *Solvent Selection Tools/Solvent Guides*, deren Entwicklungen mit dem Ziel angestrebt wurden, diverse Lösungsmittel zu eliminieren, zu ersetzen oder deren Einsatz zu minimieren. Die methodischen Ansätze sind dabei sowohl qualitativer als auch semi-quantitativer Natur, reichen aber teilweise bis hin zu komplexen *Life cycle*-Ansätzen. Die Integration derartiger Tools zur Optimierung und Bewertung sollte, wie eingangs erläutert, so früh wie möglich innerhalb des Stadiums der Forschung und Entwicklung geschehen und dabei neben EHS-Aspekten ebenso energetische und ökonomische Kriterien beinhalten. Die in Abschnitt 3.1.3.2 beschriebene ECO-Methode wurde im Folgenden genutzt, um Lösungsmittelalternativen am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion zu vergleichen und bewertend gegenüberzustellen. Dabei eignet sich die Methode insbesondere im Stadium der Forschung und Entwicklung, um Chancen und Herausforderungen eines industriellen Einsatzes sowie Optimierungspotentiale aufzudecken.

Nachfolgend soll ein kurzer Abriss zur Diels-Alder-Reaktion gegeben und der untersuchte Bilanzraum sowie die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt werden.

5.1 Die Diels-Alder-Reaktion

5.1.1 Der Lösungsmittelleffekt in Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder-Reaktion, eine [4+2]-Cycloaddition eines konjugierten Diens mit einem Dienophil, benannt nach deren Entdeckern Otto Diels und Kurt Alder, stellt eine wichtige Reaktion zur Gewinnung von Naturstoffen bzw. bioaktiven Molekülen dar.^[283]

Die Reaktion durchläuft einen perizyklischen Übergangszustand, wobei bei möglichen Diastereomeren durch kinetische Kontrolle bevorzugt das *endo*-Produkt gebildet, thermodynamisch jedoch das *exo*-Produkt bevorzugt wird. Die Stereochemie der Reaktion lässt sich mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln erklären.

Diels-Alder-Reaktionen wurden bislang in zahlreichen Medien untersucht, z.B. Wasser,^[284] LiClO₄/Ether,^[285;286] Lithiumamiden^[287] oder auch Tensiden in wässrigen Lösungen,^[288] wobei Studien zu finden sind, in denen der Lösungsmittelleffekt, vor allem die Polarität des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, auf die Stereoselektivität und Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden.^[289-293] Mit zunehmender Polarität konnte eine Zunahme der *endo/exo*-Selektivität festgestellt werden,^[293] während Experimente in wässrigen Reaktionsmedien zusätzlich eine starke Reaktionsbeschleunigung auf Grund „erzwungener hydrophober Wechselwirkungen zwischen Dien und Dienophil“ zeigten.^[284;294;295;295] Dabei wird davon ausgegangen, dass zwei relativ unpolare Reaktanden „gezwungen“ sind, einen solvophoben Bindungsprozess einzugehen, und dass dies in Wasser oder wässrigen, polaren Medien stärker favorisiert wird als in konventionellen organischen Lösungsmitteln.

Ionische Flüssigkeiten werden in zahlreichen Studien als Reaktionsmedien und Katalysatoren für Diels-Alder-Reaktionen untersucht.^[296-301] Sie können sich als vorteilhaft gegenüber konventionellen Lösungsmitteln erweisen, da vor allem feuchtigkeits- und luftempfindliche sowie gegenüber starken Lewis-Säuren empfindliche Reagenzien eingesetzt werden können. Auch im Falle der ionischen Flüssigkeiten konnte mit zunehmender Polarität eine Zunahme des *endo/exo*-Verhältnisses verzeichnet werden.^[298;301] Aggarwal *et al.* untersuchten die Abhängigkeit der Selektivität von möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Edukten und Solvens (ionischer Flüssigkeit). Das Imidazolium-Proton an C2 weist Lewis-aciden Charakter auf und ist in der Lage, den Carbonylsauerstoff am Methylacrylat zu koordinieren. Die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Kation der

ionischen Flüssigkeit und dem Dienophil ist eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung (siehe Abbildung 5-1), stabilisiert den Übergangszustand des Cycloadduktes und führt zur bevorzugten Bildung des endo-Produktes. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ionischer Flüssigkeit und Substrat werden maßgeblich von den Wasserstoffbrückendonorfähigkeiten des Kations sowie ferner den Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeiten des Anions bestimmt. Mit Zunahme der Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit des Anions nimmt die Wechselwirkung zur Carbonylgruppe ab, resultierend in einer verringerten endo/exo-Selektivität.^[298]

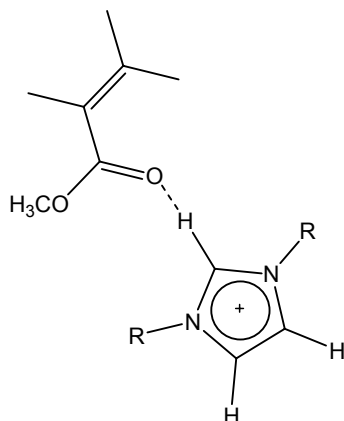


Abbildung 5-1 Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungsmodell der Reaktanden und Lösungsmittel während der Diels-Alder-Reaktion, nach Aggarwal *et al.*^[298].

Andere, neuartige Medien wurden von der Gruppe um König, Universität Regensburg, publiziert.^[302;303] Hier werden Schmelzen basierend auf Harnstoff(derivaten), Kohlenhydrate (oder Zitronensäure) und anorganischen Salzen als Lösungsmittelsysteme für organische Reaktionen eingesetzt, so z.B. für Diels-Alder- oder Stille-Reaktionen.^[302;304;305]

Diese Systeme bestehen aus Komponenten mit geringem (öko)toxischen Effekt, sind leicht zugänglich, teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen. Die nachfolgende Tabelle 5-1 fasst einige Schmelzsysteme, deren Zusammensetzung und ermittelte Schmelzpunkte nach Imperato *et al.* zusammen.^[302]

Tabelle 5-1 Beispiele möglicher Komponenten der Schmelzsysteme, nach Imperato *et al.* ^[302].

Schmelzpunkt	Kohlenhydrate/ Zitronensäure	Harnstoff	Salz
65 °C	Fructose (60 %) ^a	Harnstoff (40 %)	-
67 °C	Sorbitol (70 %)	Harnstoff (20 %)	NH ₄ Cl (10 %)
75 °C	Glucose (50 %)	Harnstoff (40 %)	CaCl ₂ (10 %)
77 °C	Sorbitol (40 %)	DMU ¹³ (60 %)	-
65 °C	Zitronensäure (40 %)	DMU (60 %)	-
77 °C	α-Cyclodextrin (30 %)	DMU (70 %)	-
88 °C	Lactose (60 %)	DMU (30 %)	NH ₄ Cl (10 %)

a Massenanteil der Komponente im Stoffgemisch.

Wie über Leitfähigkeitsmessungen binärer und ternärer Mischungen innerhalb der Arbeitsgruppe König festgestellt wurde, bauen binäre Mischungen keine ionische Struktur auf, während die Leitfähigkeit ternärer Mischungen verschwindend gering ist. Der flüssige Aggregatzustand kommt im Gegensatz zu ionischen Flüssigkeiten nicht durch das Verhältnis der Anionen- und Kationengröße zustande; es bilden sich sog. eutektische Gemische aus, die zu einer Schmelzpunktdepression der Komponenten führen. Ursache dafür ist eine Senkung der Gitterenergie infolge der Einlagerung von Harnstoffderivaten zwischen die Kohlenhydrate-Moleküle und damit einer Störung der intermolekularen Wasserstoffbrücken.^[306] Nachteile dieser Medien können in ihrer geringeren Temperaturstabilität liegen (siehe Abschnitt 9.6.2).

Nachfolgend ist die Reaktionslösung vor und während der Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien am Beispiel des Systems Zitronensäure/DMU (w/w, 40/60) dargestellt.

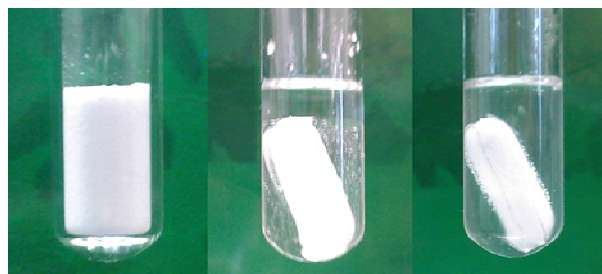


Abbildung 5-2 Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in Zitronensäure/DMU (w/w, 40/60). Links: festes Gemisch aus Zitronensäure und 1,3-Dimethylharnstoff, Raumtemperatur, Mitte: Zugabe von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien, zweiphasiges System, T = 65 °C, rechts: homogene Mischung nach 5 min Rühren, T = 65 °C.^[307]

¹³ DMU entspricht *N,N'*-Dimethylharnstoff bzw. 1,3-Dimethylharnstoff (englisch: *N,N'*-Dimethylurea).

5.1.2 Vergleich der eingesetzten Medien

5.1.2.1 Ausbeuten und Selektivitäten der ausgewählten Reaktionsmedien

Im Folgenden wurde die Performance ausgewählter Lösungsmittel in der Diels-Alder-Reaktion zwischen Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien untersucht und verglichen. Als konventionelle Lösungsmittel wurden die Medien Methanol, Methanol/Wasser (v/v, 1/1), Cyclohexan und Aceton gewählt. Ferner kam eine lösungsmittelfreie Alternative zum Einsatz. Als repräsentativer Vertreter der ionischen Flüssigkeiten wurde $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ eingesetzt, welches im Vorfeld umfangreich hinsichtlich seiner Bereitstellung untersucht wurde. In fortführenden Untersuchungen wurden weitere ionische Flüssigkeiten eingesetzt; diese werden in Abschnitt 5.1.3 diskutiert. Das eingesetzte $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ wurde einerseits selbst hergestellt, andererseits wurde ein von Merck als hochrein spezifiziertes $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ gewählt. Da sich zwischen beiden keine Unterschiede in Selektivitäten und Ausbeuten ergaben (siehe Anhang 9.6.1), wurde im Folgenden mit der von Merck kommerziell erworbenen ionischen Flüssigkeit weiter gearbeitet. Ziel war es ferner, diese einer Recyclingprozedur zu unterwerfen und die erhaltenen Reaktivitäten und Selektivitäten in die ökologische und ökonomische Bewertung einfließen zu lassen.

Außerdem wurden die von der Arbeitsgruppe um König erstmals publizierte sog. *sugar-urea-salt mixtures* im Rahmen einer Zusammenarbeit in die vergleichende Bewertung einbezogen. Ziel war es dabei vor allem, diese alternativen Reaktionsmedien auf ihrem derzeitigen Entwicklungsstand zu bewerten und Schwachstellen aufzudecken, die im Hinblick auf einen späteren großtechnischen Einsatz einer Optimierung bedürfen. Es wurde daher ein repräsentativer Vertreter der Harnstoff-Schmelzen, Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff (w/w 40:60), verwendet.

Als Modellsynthese wurde die Reaktion zwischen 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat zu endo/exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester gewählt (Abbildung 5-3).

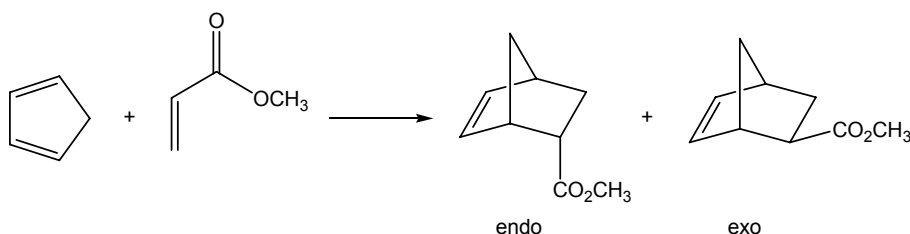


Abbildung 5-3 Reaktionsschema zur Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat.

In Tabelle 5-2 sind die Reaktionsbedingungen, der Umsatz von Methylacrylat (der bei Umsatzkonstanz erhalten wurde) sowie die erhaltenen endo/exo-Verhältnisse aufgetragen. Stereoselektivität und Umsatz wurden über gaschromatographische Messungen (siehe Anhang 9.6.1) bestimmt. Die Reaktion in der Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Schmelze fand bei 65 °C statt, da hier die Schmelztemperatur des Gemisches liegt. Vergleichend dazu wurde die Diels-Alder-Reaktion in [C₆mim][BF₄] bei 65 °C durchgeführt.

Tabelle 5-2 Verwendete Lösungsmittel, Reaktionsbedingungen, Umsätze und endo/exo-Selektivitäten für die Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien, n(Methylacrylat):n(1,3-Cyclopentadien) = 1:1,2, n(Methylacrylat) = 59 mmol.

Lösungsmittel	Reaktions- temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz Methylacrylat ^a [%]	Endo/exo- Verhältnis ^a
Methanol	25	48	95	4,9
Methanol:Wasser, v/v 1/1 ¹⁴	25	48	98	5,5
Aceton	25	48	83	3,3
Cyclohexan	25	48	90	2,6
[C ₆ mim][BF ₄]	25	48	92	3,8
Zitronensäure/ 1,3-Dimethylharnstoff	65	8	99	3,7
[C ₆ mim][BF ₄]	65	8	98	3,3
LM-frei	25	48	98	2,9

a Bestimmt per gaschromatographischer Analyse.

Das kinetisch bevorzugte endo-Produkt bildet sich bei tieferen Temperaturen, während sich bei höheren Temperaturen das thermodynamisch begünstigte exo-Produkt bildet. Damit erklärt sich das abnehmende endo/exo-Verhältnis bei Temperaturerhöhung im Falle von [C₆mim][BF₄]. Generell verläuft die Reaktion aber, ähnlich wie in der Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Schmelze, schneller.

Die endo/exo-Selektivitäten werden ferner durch die Polaritäten der Medien beeinflusst. Die Polarität der konventionellen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische nimmt in der Reihenfolge Wasser, Methanol, Aceton, Cyclohexan ab.^[308] Mit Zunahme der Polarität konnte eine Zunahme der endo/exo-Selektivität verzeichnet werden.

¹⁴ Wasser als alleiniges Reaktionsmedium wurde nicht eingesetzt, da es galt, zweiphasige Reaktionssysteme zu vermeiden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die zeitabhängige Bildung des endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester unter Einsatz der Lösungsmittel Aceton, Cyclohexan, Methanol, Methanol/Wasser, [C₆mim][BF₄], Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff sowie einer lösungsmittelfreien Variante. Generell zeigt sich, dass die ionische Flüssigkeit im Vergleich zu den übrigen Lösungsmitteln gut abschneidet, während die bei Raumtemperatur eingesetzten Lösungsmittel Methanol bzw. Methanol/Wasser (v:v 1:1) am besten für die untersuchte Diels-Alder-Reaktion geeignet zu sein scheinen.

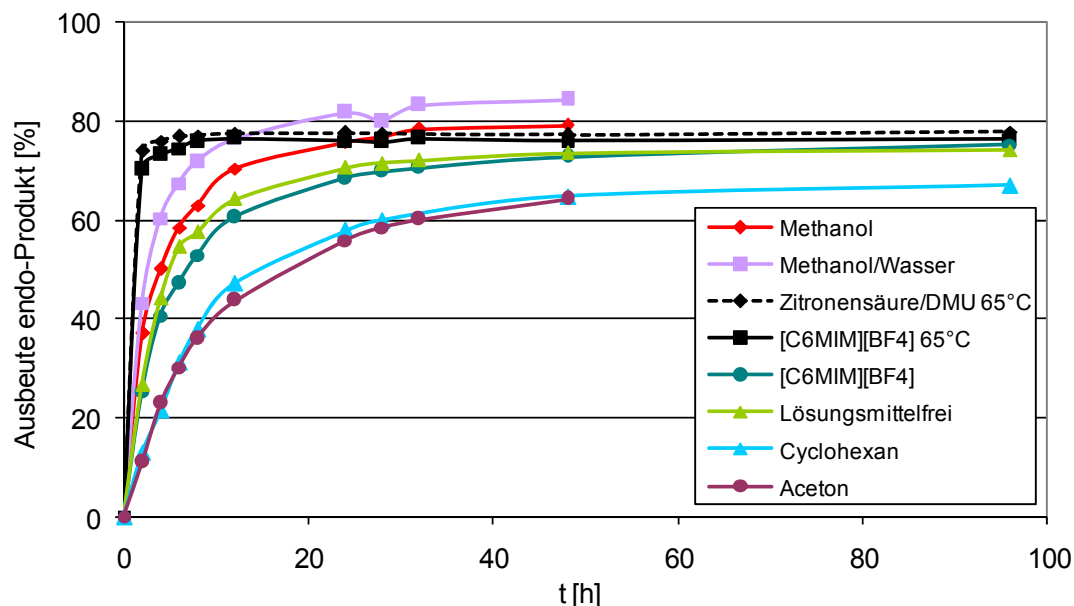


Abbildung 5-4 Umsatz von Methylacrylat innerhalb der Diels-Alder-Reaktion zu endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, $n(\text{Methylacrylat}) = 59 \text{ mmol}$, vgl. Tabelle 5-2.

5.1.2.2 Ökologische und ökonomische Bewertung mit Hilfe der ECO-Methode

Methodik und Untersuchungsrahmen der ökologischen und ökonomischen Bewertung

Um neben der reaktionsbezogenen Performance die ökologischen und ökonomischen Auswirkungen der Lösungsmittelvariationen auf die Diels-Alder-Reaktion zu bewerten und zu vergleichen, wurde im Folgenden die ECO-Methode genutzt. Dabei wurde die Reaktion und Aufarbeitung unter Berücksichtigung der Bereitstellung der Reaktanden, Lösungsmittel zur Synthese und Extraktion sowie Energien für Rühr-, Heiz- und Destillationsprozesse in die Bewertung integriert. Diese Betrachtungen verfolgen allerdings noch keinen vollständigen *cradle to grave*-Ansatz; so wurden die Auftrennung des endo/exo-Gemisches nach erfolgter Abtrennung vom Lösungsmittel und unumgesetzten Reaktanden nicht in die Bewertung aufgenommen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Wirkkategorien Energiefaktor EF, Faktoren für

Gesundheit und Umwelt GUF(akute und chronische Toxizität, wasservermittelte Effekte) und Kostenfaktor KF vorgestellt.

Energiefaktor EF

Nachfolgend sind die Energiefaktoren EF für die Synthese von 1 kg endo-Bicyclo-[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester aufgetragen.

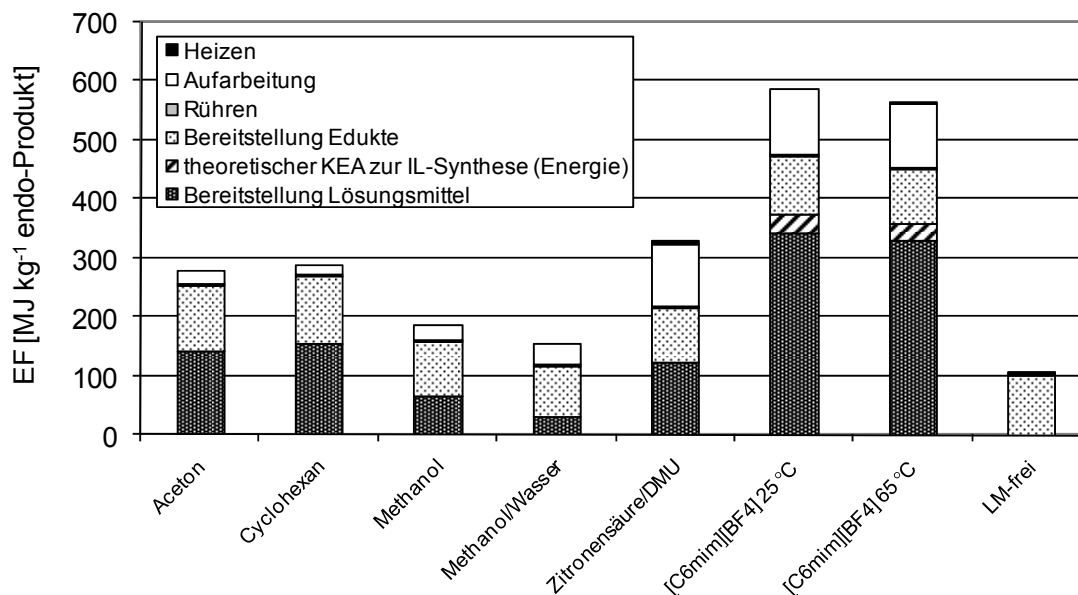


Abbildung 5-5 Energiefaktoren EF zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, ohne Recycling, vgl. Tabelle 5-2.

Die lösungsmittelfreie Variante schneidet trotz der gering verminderten Reaktionsraten und Selektivitäten auf Grund des nicht benötigten zusätzlichen Lösungsmittels am besten ab, gefolgt von den Alternativen „Methanol/Wasser“ und „Methanol“. Die Bereitstellung von Methanol bzw. Methanol/Wasser erfordert einen geringeren kumulierten Energieaufwand als die Bereitstellung der übrigen Lösungsmittel, so dass neben der besseren Performance auch dieser Aspekt einen positiven Beitrag zum Energiefaktor liefert. Aceton und Cyclohexan schneiden auf Grund der verminderten Reaktivität und Selektivität sowie einem erhöhten Energiebedarf der Lösungsmittelbereitstellung im Vergleich zu Methanol und Methanol/Wasser schlechter ab (siehe Anhang, Abschnitt 9.6.3).

Die ionische Flüssigkeit und Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Schmelze weisen teilweise deutlich höhere Energiefaktoren auf. Dies beruht zum einen auf dem höheren Energiebedarf, v.a. zur Bereitstellung von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat. Die eingesetzte ionische Flüssigkeit wurde im Labormaßstab produziert, so dass der Vergleich zu bulk-Lösungsmitteln schwer zu ziehen ist. Um diese Problematik zu umgehen, wurde der Energiebedarf zur Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit aus

dem Materialbedarf zur Synthese sowie aus dem mittels thermodynamischer Daten theoretisch bestimmten Energiebedarf für Rühr-, Heiz-, und Destillationsprozesse während der Synthese ermittelt (siehe Abbildung 5-5).

Der kumulierte Energieaufwand zur Herstellung des 1,3-Dimethylharnstoff lässt sich im Wesentlichen auf das dabei benötigte Methylamin zurückführen. Bezüglich der Bereitstellung von Zitronensäure, welche fermentativ aus Saccharose gewonnen werden kann, stellen vor allem der Prozessschritt des Zuckerrübenanbaus sowie ferner der Einsatz des Nährsalzes Ammoniumnitrat, welches dem Gärmedium zur Produktion von Zitronensäure aus Saccharose zugesetzt wird, die ökologisch bzw. den kumulierten Energieaufwand belastenden Kriterien dar.

Ferner sind in dem hier gewählten Anwendungsbeispiel zusätzliche Aufarbeitungsaspekte zu berücksichtigen. Während die konventionellen Lösungsmittel und nicht umgesetzten Edukte durch Destillation vom Produktgemisch entfernt werden können und dies entsprechend in der Bewertung simuliert wurde, bedarf es im Falle der Schmelze und ionischen Flüssigkeit, die einen verschwindend geringen Dampfdruck besitzen, zusätzlicher Extraktionsmittel, um die Produkte von der „stationären Phase“ zu isolieren.

Ferner lässt sich festhalten, dass ohne Berücksichtigung eines Recyclings die Alternative „Ionische Flüssigkeit [C₆mim][BF₄]“ aus energetischer Sicht ungünstig erscheint. Daher wurde im Folgenden ein Recycling angestrebt, um die Energieeffizienz des Moduls „Bereitstellung Lösungsmittel“ zu erhöhen.

Energiefaktor EF nach Recycling der Medien

Studien zur Diels-Alder-Reaktion in ionischen Flüssigkeiten zeigen, dass sich diese Medien nach Recycling erneut einsetzen lassen.^[309-311] Nachfolgend wurde daher die Performance von [C₆mim][BF₄] nach mehrfachem Recycling und erneutem Einsatz untersucht. [C₆mim][BF₄] wurde dreifach recycelt, indem Produkte und Edukte mit Cyclohexan (alternativ Diethylether) extrahiert wurden. Dabei wurde die Extraktion im Reaktionsgefäß durchgeführt, um den Masseverlust so gering wie möglich zu halten; nach Phasentrennung erfolgte ein Abdekantieren des überstehenden Extraktionsmittels und Trocknen der ionischen Flüssigkeit im Vakuum. Mittels gaschromatographischer Messungen der Cyclohexanphase wurde der Extraktionsverlauf verfolgt. Nachfolgend finden sich die ermittelten Masseverluste nach der Extraktion. Die Stereoselektivitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten veränderten sich dabei kaum (Annahme zur Berechnung: keine Effizienzverschlechterung).

Tabelle 5-3 Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, $n(\text{Methylacrylat}) = 59\text{ mmol}$, Masseverlust und Veränderung von Selektivität und Umsatz nach Recycling von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$.

Run	Masse- verlust [g]	Proz. Abweichung [%]	endo/exo- Selektivität	Umsatz Methylacrylat [%]
1			3,8	92,4
2	0,52	3	3,7	95,8
3	0,72	4	3,7	97,3
4	0,84	5	3,7	97,8

Unter Berücksichtigung eines vierfachen Einsatzes von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ und einem Masseverlust von 5 % ergibt sich die nachfolgende Abbildung 5-6, in der ein 100 faches Recycling aller Lösungsmittel simuliert wurde. Dabei wurde im Falle der konventionellen Lösungsmittel auf Grund ihres Dampfdruckes und ihrer typischen Nutzungsweise im Labormaßstab von einem 10 %igen Masseverlust ausgegangen, während für $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ die in Tabelle 5-3 dargestellten Masseverluste als Berechnungsgrundlage dienten. Die Schmelzsysteme können durch Zugabe von Wasser von organischen Produkten und Edukten abgetrennt werden; innerhalb dieser Arbeit sollte allerdings die Möglichkeit der Wiederverwendung des Schmelzsystems, analog zur Recyclingstrategie der ionischen Flüssigkeit, verfolgt werden. Erste Recyclingversuche zeigten keine Veränderung der Selektivitäten und Ausbeuten.^[312] Daher wurde als Berechnungsgrundlage Ausbeute- und Selektivitätskonstanz angenommen. Ferner wurde von einem Masseverlust von 5 % in Analogie zur ionischen Flüssigkeit ausgegangen. Innerhalb dieser Studie konnte keine Zersetzung des Gemisches festgestellt werden, da während der Reaktion und Aufarbeitung unterhalb der Zersetzungstemperatur gearbeitet wurde. Das Trocknen vor dem erneuten Einsatz der Schmelze erfolgte im Wasserbad bei $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$.

Unter Berücksichtigung dieses Recyclingszenarios ist der Einfluss des Lösungsmittels $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ bzw. Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff auf den Energieaufwand vergleichbar zu dem konventioneller Lösungsmittel. Es erfolgt eine Reduktion des Energiefaktors und damit eine Erhöhung der Energieeffizienz um 62 % bzw. 37 % im Falle der ionischen Flüssigkeit bzw. Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Systems. Problematisch gestaltet sich jedoch der zusätzliche Aufarbeitungsaufwand, der Lösungsmitteladditive und energieintensive Destillationsschritte erfordert. Würde man diesen vernachlässigen können, beispielsweise im Falle einer möglichen Phasen-

separation und einfachem Abdekantieren der Produkte bzw. Edukte, so wären diese alternativen Reaktionsmedien eine zu den eingesetzten konventionellen Lösungsmitteln vergleichbare energieeffiziente oder möglicherweise energieeffizientere Variante. Da sich vor allem ionische Flüssigkeiten durch ihre mehrphasige Reaktionsführung auszeichnen können, ist dieser Ansatz unbedingt weiter zu verfolgen.

Die Lösungsmittelfreie Synthese erfordert den geringsten Energiebedarf, da zusätzliche Lösungsmittelzusätze bzw. Lösungsmitteldestillationen entfallen.

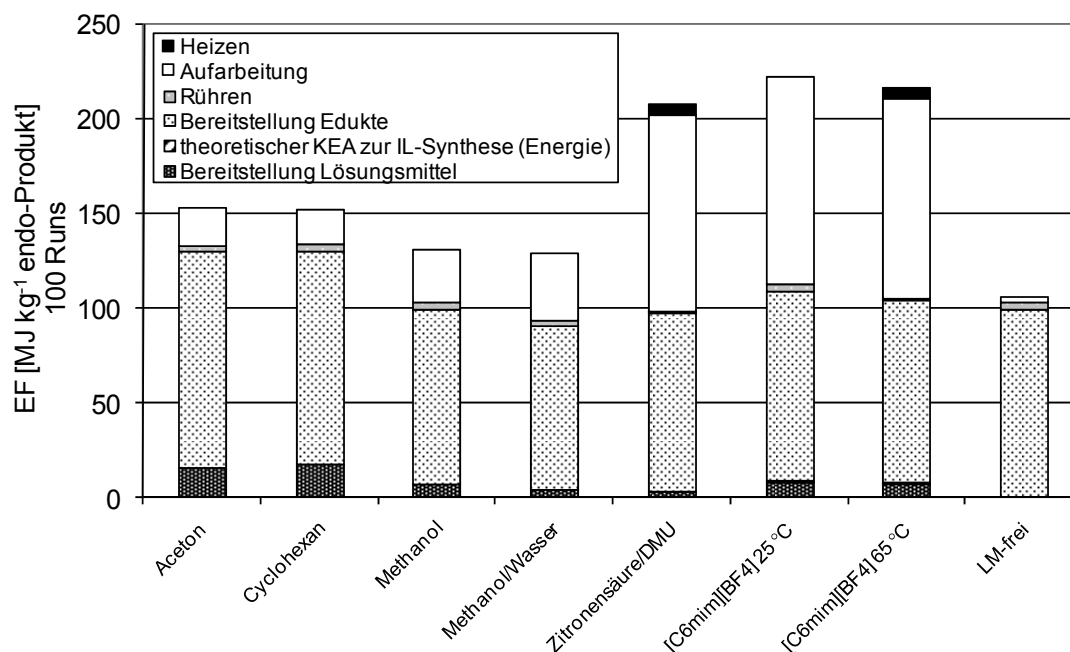


Abbildung 5-6 Energiefaktor EF zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien, n(Methylacrylat):n(1,3-Cyclopentadien) = 1:1,2, 100 facher Einsatz von [C₆mim][BF₄].

Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF

Die nachfolgende Abbildung 5-7 verdeutlicht qualitativ die Umwelteffekte der eingesetzten Lösungsmittel. In die Bewertung wurden die Kriterien Mobilität (abhängig vom Siedepunkt und der Prozesstemperatur), akute/chronische Humantoxizität, akute Toxizität für Wasserlebewesen, Persistenz in der Umwelt und Bioakkumulation integriert und mit Hilfe einer Farbkodierung eine Differenzierung des Toxizitätspotentials vorgenommen. Wasser ist das toxisch unbedenklichste und ungefährlichste Lösungsmittel, gefolgt von 1,3-Dimethylharnstoff und Zitronensäure. Für [C₆mim][BF₄] bzw. ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen gibt es bislang nur unzureichende Angaben bezüglich der Human- und Ökotoxizität, vor allem in Sicherheitsdatenblättern.^[313;314] [C₆mim][BF₄] ist der höchsten Wassergefährdungsklasse, WGK 3, zugeordnet, und stellt damit eine besondere Gefahr für Wasserorganismen dar. Als Abbauprodukt bildet sich neben Borsäure Flusssäure, welche korrosiv und toxisch ist.^[315] Weitere Angaben, z.B. bezüglich human- und ökotoxischer

Effekte, log K_{OW} -Werten oder Resultaten zur Bioabbaubarkeit liegen bislang kaum vor.^[6;208;212] Prinzipiell sind nach Stolte *et al.* imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten schlechter bioabbaubar als pyridiniumbasierte ionische Flüssigkeiten, während mit zunehmender Kettenlänge die Bioabbaubarkeit steigt.^[7] Getestet wurden in dieser Studie bislang 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogenide, N-Alkylpyridiniumchloride sowie N-Alkyl-4-(dimethylamino)-pyridiniumhalogenide.^[7] Auf Grund fehlender Daten zur Humantoxizität, Persistenz und Bioabbaubarkeit sind in der Abbildung die Felder grau schraffiert. Für die nachfolgende Quantifizierung der ökologischen Effekte wurde für diese Kategorien von einer maximalen Belastung ausgegangen. Hinweise zur Ermittlung der (öko)toxischen Effekte finden sich in Abschnitt 9.6.4.

Lösungsmittel	Aceton	Cyclohexan	Methanol	Wasser	[C ₆ mim]BF ₄	DMU	Zitr.säure
Umwelteffekte							
Mobilität	mittel-hoch	gering-mittel	mittel	kein/gering	kein/gering	kein/gering	kein/gering
Akute Toxizität (Humantox.)	gering-mittel	mittel	mittel-hoch	kein/gering	keine Daten	gering-mittel	gering-mittel
Chronische Toxizität (Humantox.)	kein/gering	gering-mittel	mittel	kein/gering	keine Daten	kein/gering	kein/gering
Akute Toxizität Wasserlebewesen	gering-mittel	mittel-hoch	gering-mittel	kein/gering	hoch	gering-mittel	gering-mittel
Persistenz in der Umwelt	gering-mittel	mittel-hoch	gering-mittel	kein/gering	keine Daten	kein/gering	kein/gering
Bioakkumulation	kein/gering	mittel	kein/gering	kein/gering	keine Daten	kein/gering	kein/gering
Farbdefinition							
Effekt	Datengrundlage						
Mobilität	Siedepunkt, Temperaturdifferenz Siedepunkt-Prozesstemperatur, Dampfdruck						
Akute Toxizität (Humantox.)	EC-Klassifikation (Xn, T, T+), GK, R-Sätze, LD50 (inhal., oral, dermal)						
Chronische Toxizität (Humantox.)	Karzinogenität, Mutagenität <i>etc.</i> , R-Sätze, AGW, EC-Klassifikation (Xn, T, T+)						
Akute Tox. Wasserorganismen	WGK, R-Sätze, EC50/LC50						
Persistenz in der Umwelt	OECD, EU-Klassifikation						
Bioakkumulation	log k_{ow} , qualitative Angaben						

Abbildung 5-7 Qualitative Erfassung der (öko)toxischen Effekte der verwendeten Lösungsmittel.

Nachfolgend sind die betrachteten Wirkfaktoren GUF(acT), GUF(ChrT) und GUF(WmE) nach der in Abschnitt 3.1.3.2 beschriebenen EHS-Methode nach Koller^[124;125] berechnet und für jedes Lösungsmittelszenario diskutiert. Ziel war es dabei, vor allem Schwachstellen bzw. Datenlücken hinsichtlich der Toxizität ionischer Flüssigkeiten einzuschätzen und deren Stand im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln zu verdeutlichen. Das verwendete Extraktionsmittel bleibt in dieser Betrachtung der Lösungsmittelalternativen selbst vorerst unberücksichtigt, stellt

allerdings ein zusätzliches (öko)toxikologisches Risikopotential dar. Abbildung 5-8 zeigt die Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der akuten Toxizität. Methanol ist als toxisch eingestuft, so dass das akute Toxizitätspotential für Methanol im Vergleich zu den übrigen Reaktionsmedien wesentlich höher ausfällt. Der Einfluss von Wasser im Falle des Lösungsmittelgemisches Methanol/Wasser ist dabei neutral. Zur Berechnung des akuten Toxizitätspotentials der ionischen Flüssigkeit wurde, wie oben beschrieben, das höchste Gefährdungspotential angenommen. Da als Berechnungsgrundlage weiterhin auch die Mobilität, respektive der Dampfdruck, eine entscheidende Rolle spielen, fällt der Faktor GUF(acT) für die nicht-flüchtigen Medien, vor allem für $[C_6mim][BF_4]$, jedoch geringer aus. Das Toxizitätspotential der eingesetzten Edukte hängt wesentlich von der Performance des Lösungsmittels ab; je größer Ausbeute und Selektivität sind, desto weniger Edukte werden benötigt. Andererseits minimiert sich das Gefährdungspotential, sofern zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Im Falle der erhöhten Reaktionstemperatur von $T = 65\text{ °C}$ wurde ein Technikfaktor in die Berechnung integriert, der den benötigten Rückfluss berücksichtigt. Die Rückflussapparatur gewährleistet einen höheren Sicherheitsstandard, so dass das akute Toxizitätspotential abnimmt.

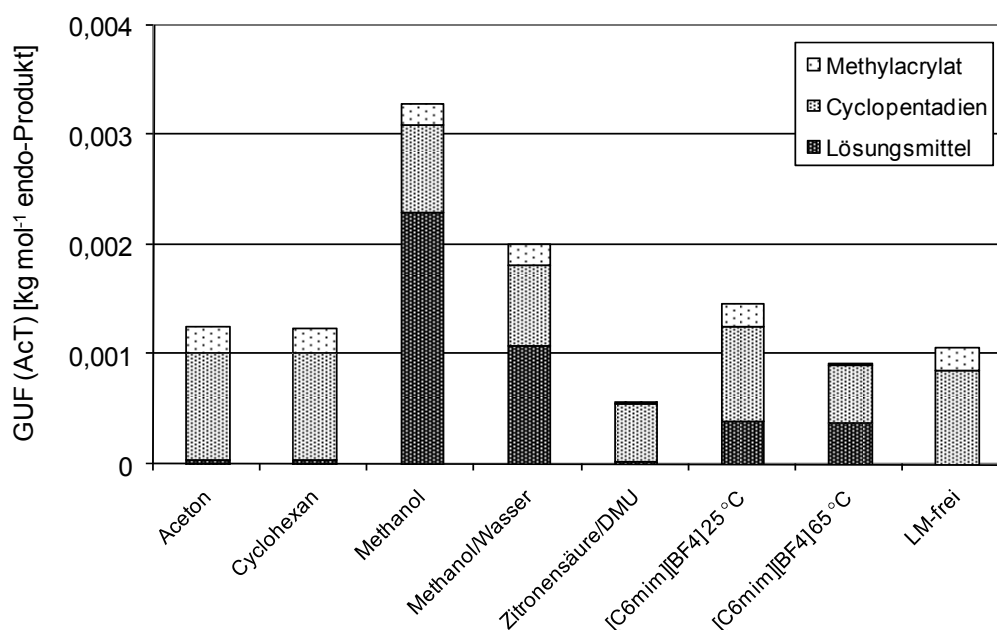


Abbildung 5-8 Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der akuten Toxizität, GUF(acT), zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels zur Synthese, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, vgl. Tabelle 5-2.

Wie in Abbildung 5-7 demonstriert, ist bei einem potentiellen Eintrag von $[C_6mim][BF_4]$ in den Wasserpfad auf Grund der Wassergefährdungskategorie das höchste Toxizitätspotential für aquatische Lebewesen im Vergleich zu den übrigen

Lösungsmitteln zu erwarten. Die Quantifizierung der Umwelteffekte (Abbildung 5-9) hinsichtlich der Toxizität auf Wasserorganismen liefert ein ähnliches Resultat. Cyclohexan ist der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet, und zudem als umweltgefährlich eingestuft. Der Einfluss der übrigen Medien auf Wasserorganismen ist im Vergleich dazu relativ gering.

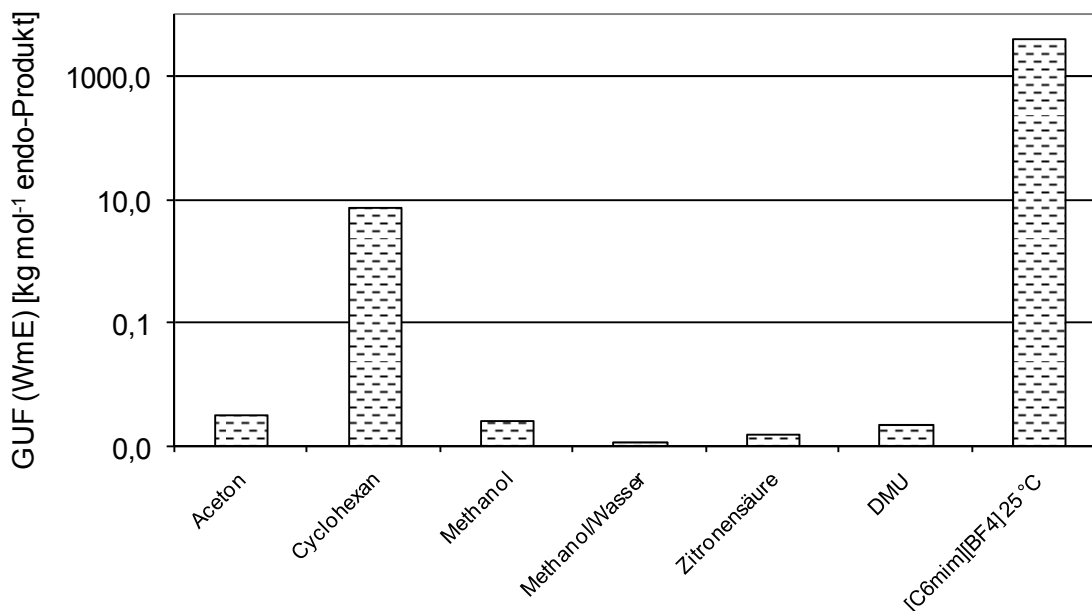


Abbildung 5-9 Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der wasservermittelten Effekte, GUF(WmE), zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien für die verwendeten Lösungsmittelalternativen zur Synthese, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, vgl. Tabelle 5-2.

Berücksichtigt man die eingesetzten Edukte, so ist der Anteil der Reaktionsmedien Aceton, Methanol, Methanol/Wasser und Zitronensäure/DMU auf das gesamte Toxizitätspotential vernachlässigbar gering.

Abbildung 5-10 zeigt die GUF(WmE) für Aceton, Methanol, Methanol/Wasser, Zitronensäure/DMU und der lösungsmittelfreien Alternative, während die Alternativen Cyclohexan und [C₆mim][BF₄] auf Grund der signifikant höheren Umwelteffekte in dieser Graphik nicht aufgeführt sind.

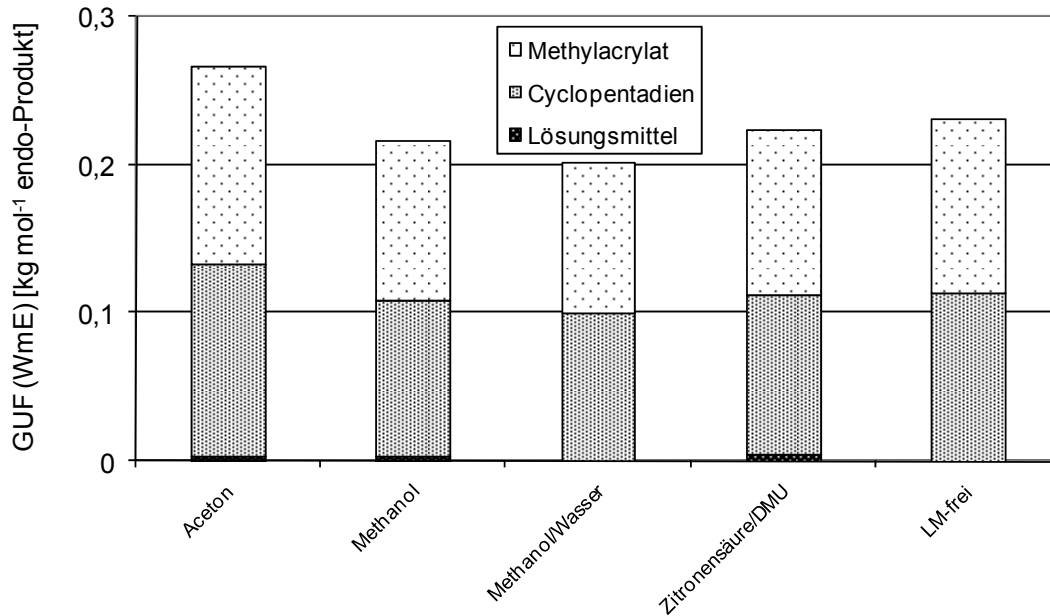


Abbildung 5-10 Faktoren für Gesundheit und Umwelt im Falle der wasservermittelten Effekte, GUF(WmE), zur Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien in Abhängigkeit von der Wahl des Lösungsmittels zur Synthese, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, vgl. Tabelle 5-2.

Kostenfaktor *KF*

Abbildung 5-11 repräsentiert die Kostenfaktoren *KF* unter Berücksichtigung eines 100 fachen Einsatzes der Medien. Dabei wurden neben der Bereitstellung der Edukte und Lösungsmittel zur Reaktion bzw. Aufarbeitung die benötigten Energiekosten in die Berechnung einbezogen. Personalkosten wurden im Rahmen dieser Studie nicht berücksichtigt.

Da die konventionellen Lösungsmittel gut verfügbar und relativ preisgünstig sind, wird der Kostenfaktor im Wesentlichen durch die Bereitstellung der Edukte, und damit über die Lösungsmittelperformance, bestimmt. Im Falle von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ sowie der Zitronensäure/DMU-Schmelze sind einerseits zusätzliche Kosten zur Bereitstellung des Extraktionsmittels, ferner aber auch zur Bereitstellung der Medien an sich zu leisten.

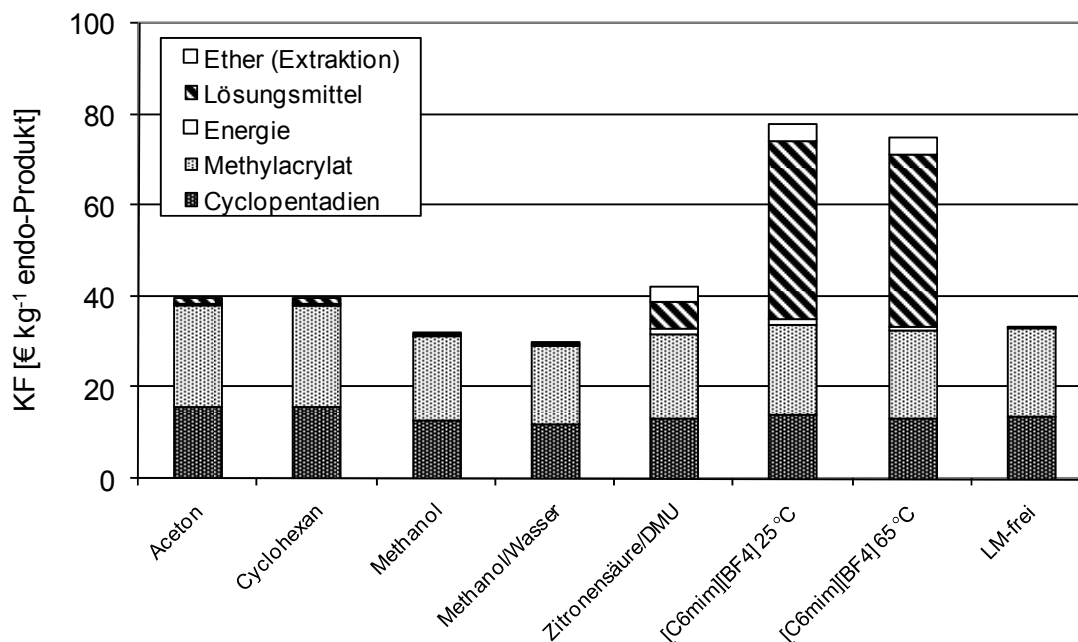


Abbildung 5-11 Kostenfaktor KF unter Berücksichtigung eines 100 fachen Einsatzes aller Medien in Abhängigkeit von der Lösungsmittelwahl, Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, vgl. Tabelle 5-2.

Darüber hinaus wurde der Frage nachgegangen, wie hoch der Preis der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion sein darf, um im Vergleich zu den eingesetzten konventionellen Lösungsmitteln wettbewerbstauglich zu sein. Dafür wurde von einem maximalen Kostenfaktor KF von 40 €/kg endo-Produkt ausgegangen. Um dieses Preislimit einzuhalten, darf die ionische Flüssigkeit, selbst nach 100 fachem Recycling, einen Preis von 22,1 €/kg nicht überschreiten.

5.1.3 Vergleich zu weiteren ionischen Flüssigkeiten

Das Anwendungsbeispiel demonstriert, welche ökologischen und ökonomischen Herausforderungen beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in chemischen Reaktionen zu bewältigen sind und möglicherweise auch eine industrielle Implementierung dieser Medien erschweren. Um die Bewertung ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen Reaktionsmedien innerhalb der Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien nicht auf eine ionische Flüssigkeit zu beschränken, wurden in Folge die Performance weiterer ionischer Flüssigkeiten unter Variation des Kations und Anions untersucht. Dabei sollte außerdem die These von Aggarwal *et al.* bezüglich des Einflusses von Wasserstoffbrückendonorfähigkeiten des Anions bzw. Kations ^[298] untersucht werden und die Berücksichtigung derartiger Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in die Prozessentwicklung integriert werden. Tabelle

5-4 fasst die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten und deren Performance in der untersuchten Diels-Alder-Reaktion zusammen.

Tabelle 5-4 Weitere eingesetzte ionische Flüssigkeiten und deren Performance in der Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Dicyclopentadien.

	[C ₄ mim][BTA]	[C ₄ mim][OTf]	[C ₁ C ₆ pyr][BTA]	[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]
Endo/exo- Selektivitäten	4,0	4,8	3,8	3,6
Endo/exo- Selektivitäten, Aggarwal <i>et al.</i> ^[298]	4,3	4,5	-	4,0

Es können zu Aggarwal *et al.* vergleichbare Aussagen getroffen werden. Der Einfluss des Kations und Anions ist entscheidend in Hinblick auf die Selektivität der Reaktion. Während die Anionen Bis{(trifluormethyl)sulfonyl}amid [BTA]⁻ (bzw. [NTf₂]⁻) und [OTf]⁻ sehr schlechte Wasserstoffbrückenakzeptoren darstellen und damit erhöhte Selektivitäten zu erwarten sind, zeigt das Anion [CF₃CO₂]⁻ auf Grund der höheren Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit eine verringerte endo/exo-Selektivität. Die Anwendung der ionischen Flüssigkeit [C₁C₆pyr][BTA] hingegen resultiert trotz des als schlechter Wasserstoffbrückenakzeptor fungierenden Anions [NTf₂]⁻ in einer ähnlich schlechten Selektivität innerhalb der Reaktion, da das Kation [C₁C₆pyr]⁺ eine im Vergleich zu dem getesteten Kation [C₄mim]⁺ schlechtere Wasserstoffbrückendonorfähigkeit aufweist.

Da die untersuchten Systeme in keiner deutlichen Performancesteigerung im Vergleich zu [C₆mim][BF₄] resultierten und einen vergleichbaren energetischen Bereitstellungsaufwand der ionischen Flüssigkeiten, Aufarbeitungsaufwand innerhalb der Diels-Alder-Reaktion, ein vergleichbares Toxizitätspotential sowie ferner ein ähnliches Kosten-Nutzen-Verhältnis erwarten lassen, wurde auf deren ökologische und ökonomische Bewertung verzichtet. Es wurde allerdings im Falle von [C₆mim][BF₄] (zu welchem auf Grund der einhergehenden Untersuchungen zur Syntheseoptimierung ausreichend Sachbilanzdaten zur Verfügung standen) überprüft, inwiefern eine weitere Selektivitätssteigerung die Energieeffizienz verbessern könnte. Dazu wurde davon ausgegangen, dass eine vergleichbar hohe Selektivität wie unter Anwendung von [C₄mim][OTf] realisierbar sei. Für dieses *Best-Case*-Szenario würden sich die in Tabelle 5-5 angegebenen Verbesserungen der Energieeffizienzen ergeben.

Tabelle 5-5 Parameter und Ergebnisse für *Best-Case*- im Vergleich zu *Baseline*-Szenarien.

Szenario	Reaktions- und Bewertungsparameter	Selektivität/ Ausbeute [%]	EF(gesamt) [MJ/kg endo- Produkt]	EF(Bereitstellung [C ₆ mim][BF ₄] [MJ/kg endo- Produkt]
<i>Baseline 1</i>	[C ₆ mim][BF ₄], 25 °C	3,8/92,4	586	373
<i>Baseline 2</i>	[C ₆ mim][BF ₄], 25 °C, 100 facher Einsatz	3,8/92,4	222	8
<i>Best-Case 1</i>	[C ₆ mim][BF ₄], 25 °C	4,5/92,4	565	360
<i>Best-Case 2</i>	[C ₆ mim][BF ₄], 25 °C, 100 facher Einsatz	4,5/92,4	214	8

Wie bereits diskutiert, verbessert sich die Energieeffizienz zwar um ca. 62 %, wählt man eine 100 fache Wiederverwendung der ionischen Flüssigkeit. Dies gilt sowohl für das *Baseline*- als auch *Best-Case*-Szenario. Geht man von einer höheren Performance, respektive höheren endo/exo-Selektivität aus, so konnte jedoch lediglich eine weitere Energieeffizienzsteigerung um ca. 4 % ermittelt werden. Die erhöhte Selektivität hat lediglich eine Ausbeuteerhöhung an endo-Produkt von ca. 4 % zur Folge, welche sich nur marginal auf das Gesamtergebnis auswirkt. Ferner bleiben die Problematik der Aufarbeitung und des hohen Energieaufwandes zur Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten bestehen.

Die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit hat neben der Aufarbeitung im Anschluss an die Diels-Alder-Reaktion entscheidenden Einfluss auf die Energieeffizienz innerhalb dieses Anwendungsbeispiels. Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht, dass vor allem die Reaktanden N-Methylimidazol sowie 1-Chlorhexan diese Effizienz maßgeblich beeinflussen. Der Energieaufwand zur Alkylierung von N-Methylimidazol trägt dabei zu ca. 90 % zum kumulierten Energieaufwand bei.

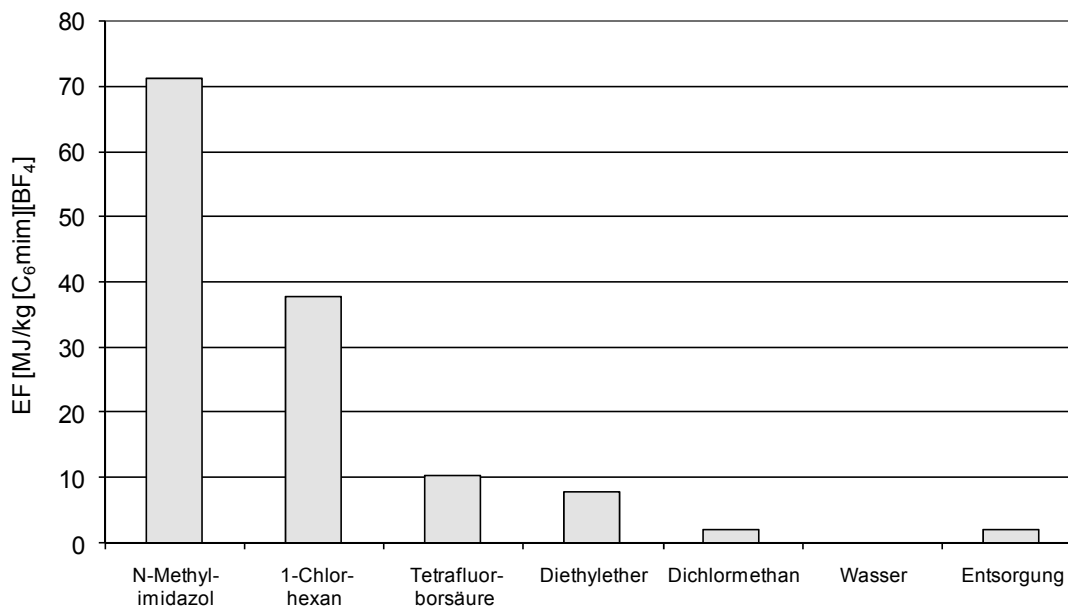


Abbildung 5-12 Aufteilung des kumulierten Energieaufwandes bezüglich Materialien und Entsorgung/Abwasserreinigung zur Bereitstellung von 1 kg [C₆mim][BF₄] (der theoretische Energiebedarf für Rühr-, Heiz- und Destillationsprozesse, hier nicht aufgetragen, beträgt ca. 12 MJ/kg [C₆mim][BF₄]).

Zur Erhöhung der Energieeffizienz der Synthese ionischer Flüssigkeiten können alternative Synthesewege eingeschlagen werden. Eine dieser Alternativen ist die Darstellung über die nach De Souza *et al.* ^[203] vorgestellte Multikomponentenreaktion aus Alkylaminen, Formaldehyd, Glyoxal und Säure.

Es wurde am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat getestet, ob diese Systeme vergleichbare Effizienzen zum herkömmlich dargestellten [C₆mim][BF₄] zeigen. Es wurden die nach dieser Methode präparierten ionischen Flüssigkeiten [C₄C₄im][BF₄] sowie das statistische Gemisch [C₆mim][BF₄]/[C₁mim][BF₄]/[C₆C₆im][BF₄] zur Diels-Alder-Reaktion eingesetzt. Es konnten vergleichbare Performances festgestellt werden, siehe Abschnitt 9.6.6.

Zum momentanen Entwicklungsstand ist allerdings auf Grund der bei dieser Multikomponentenreaktion resultierenden Ausbeute (ca. 60 %) ^[316] von keiner Verbesserung des kumulierten Energieaufwandes auszugehen. Geht man in einem fiktiven *Best-Case*-Szenario von einer quantitativen Darstellung am Beispiel von [C₄C₄im][BF₄] aus, so könnte jedoch im Vergleich zur eingangs beschriebenen, optimierten Synthese von [C₆mim][BF₄] hinsichtlich der Materialeffizienz eine Reduktion des kumulierten Energieaufwandes von ca. 42 % erreicht werden. Berücksichtigt man zusätzlich den Energiebedarf zur Synthese, v.a. im Hinblick auf die Alkylierung von N-Methylimidazol, so ist eine weitere Verbesserung der Energieeffizienz zu erwarten, so

dass diese Darstellung ionischer Flüssigkeiten eine energie- und materialeffizientere Alternative darstellen kann und deren Optimierung weiter verfolgt werden sollte.

Die verwendeten Systeme wiesen vergleichbare Effizienzen zu [C₆mim][BF₄] innerhalb der Diels-Alder-Reaktion auf, siehe Abschnitt 9.6.6. Da am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion der Energiefaktor EF im Falle dieses *Best-Case*-Szenarios zwar um ca. 29 % reduziert werden kann,¹⁵ sich für die Faktoren GUF(acT), GUF(chrT), GUF(WmE) und KF kaum Änderungen im Vergleich zu den untersuchten konventionellen Systemen ergeben werden,¹⁶ wurde dieser Ansatz nicht näher untersucht.

5.1.4 Zusammenfassung der Untersuchungen

Obwohl die alternativen Lösungsmittelsysteme „ionische Flüssigkeiten“ sowie „Harnstoff-Schmelzsysteme“ zu konventionellen organischen Lösungsmitteln vergleichbare Performances zeigten, erwiesen sich die Resultate hinsichtlich ökonomischer und energetischer Kriterien zum momentanen Entwicklungsstand für das hier betrachtete Beispiel als unvorteilhaft. Dies resultierte zum einen aus der energie- und kostenintensiveren Bereitstellung der alternativen Medien, welcher prinzipiell mittels Recycling entgegengesteuert werden kann. Zum anderen besitzen die Lösungsmittel Zitronensäure/DMU bzw. [C₆mim][BF₄] jedoch einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck, so dass zusätzliche organische Lösungsmittel eingesetzt werden mussten, um das Recycling zu gewährleisten und die Reaktionsmedien vom Reaktionsprodukt zu entfernen. Einerseits erweist sich somit ein verminderter Dampfdruck unter toxikologischen und arbeitstechnischen Aspekten als vorteilhaft; andererseits können dadurch aber zusätzliche Nachteile hinsichtlich Abtrennung und Aufreinigung der Medien resultieren. Obwohl die Toxizität der eingesetzten Komponenten 1,3-Dimethylharnstoff sowie Zitronensäure vergleichsweise gering ist, können sich so bezüglich des Einsatzes organischer Lösungsmittel zur Extraktion neue Probleme ergeben. Bezüglich des [C₆mim][BF₄] ist vor allem in Hinblick auf aquatische Lebewesen ein erhöhtes Toxizitätspotential zu erwarten, so dass der Austrag unbedingt verhindert werden sollte.

Zur Entscheidungsunterstützung wurden die Ergebnisse bezüglich der getesteten Reaktionsalternativen abschließend einem *Outranking* unter Verwendung der Software

¹⁵ Bezogen auf einen einmaligen Einsatz der Medien.

¹⁶ Es konnten keine Sicherheitsdatenblätter oder Preise dieser Systeme ermittelt werden. Es werden vergleichbare Toxizitäten und kommerzielle Verfügbarkeiten wie für [C₆mim][BF₄] angenommen.

Decision Lab unterworfen, wonach folgende Präferenzreihenfolge der Alternativen ermittelt werden konnte:

Lösungsmittelfrei \geq Methanol/Wasser > Methanol > Aceton > Cyclohexan > Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff > [C₆mim][BF₄].

Die Anwendung der untersuchten alternativen Reaktionsmedien ist unbedingt an ein effizientes Recyclingverfahren zu koppeln. Ökologische Vorteile könnten sich ferner durch eine mehrphasige Reaktionsführung ergeben, welche so beispielsweise den Aufarbeitungsaufwand reduziert.

Die Anwendung weiterer ionischer Flüssigkeiten unter Berücksichtigung von Struktureigenschaftsbeziehungen brachte keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn bezüglich der Energie- oder Kosteneffizienz der Reaktion. Unter Anwendung eines alternativen Syntheseverfahrens ionischer Flüssigkeiten nach DeSouza *et al.* ^[203] kann allerdings eine Effizienzsteigerung hinsichtlich der Energieeffizienz im Vergleich zum Einsatz von [C₆mim][BF₄] erwartet werden, sofern dieses Syntheseverfahren weiteren Optimierungen unterzogen wird.

Sollen ionische Flüssigkeiten in Zukunft eine Alternative zu konventionellen Lösungsmitteln repräsentieren, so müssen sie, wenn sich deren Einsatz in einem bestimmten Anwendungsfall nicht als ökologisch vorteilhafter und unverzichtbar im Vergleich zu herkömmlichen Systemen herausstellt, vor allem ökonomisch wettbewerbsfähig sein. Die Implementierung ionischer Flüssigkeiten in industrielle Prozesse gestaltet sich schwierig, sofern deren Herstellungskosten auf ihrem jetzigen Level verbleiben.^[317] Ökonomische Vorteile könnten sich beispielsweise durch das Leasing ionischer Flüssigkeiten ergeben, siehe z.B. ^[318].

Betrachtungen zum Einsatz eines Katalysators wurden nicht in diese Studie einbezogen, da der generelle Einfluss der Medien untersucht werden sollte. Dennoch könnten sich ionische Flüssigkeiten und die vorgestellten Harnstoff-Schmelzen v.a. im Hinblick auf den Einsatz von Lewis-sauren Katalysatoren als vorteilhaft erweisen, sofern der Katalysator im Reaktionsmedium verbleibt.

5.1.5 Validierung der erhaltenen Ergebnisse

Nachfolgend sollen die gewonnenen Erkenntnisse mit bereits bestehenden ökologischen und ökonomischen Bewertungen der Anwendung ionischer Flüssigkeiten sowie weiteren Bewertungsmethoden verglichen werden.

Vergleich zu Arbeiten von Kralisch et al. ^[9;10]

Die Studien von Kralisch *et al.* zur Bewertung der Synthese und Anwendung ionischer Flüssigkeiten involvierten den Einsatz von [C₄mim][BF₄], Dichlormethan, o-Xylol, n-Hexan sowie einer lösungsmittelfreien Prozessführung in der Metathese von 1-Octen zu 7-Tetradecen.^[9;10] Dabei zeigte die ionische Flüssigkeit eine vergleichbar gute Performance zum Einsatz von Dichlormethan. Im Rahmen einer Bewertung mittels der ECO-Methode wurde festgestellt, dass trotz dieses Performancevorteils die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit zum derzeitigen Entwicklungsstand nachteilig ist und diese die Energieeffizienz maßgeblich negativ beeinflusst. Ein sechsmaliges Recycling hingegen zeigte, dass hierdurch erhebliche Energieeffizienzsteigerungen zu erwarten sind und den Einsatz ionischer Flüssigkeiten begünstigen können.^[10] Dies kann durch die vorliegende Arbeit am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion ebenfalls belegt werden. Trotz der intensiven Optimierungsarbeiten hinsichtlich der Bereitstellung von [C₆mim][BF₄] blieb auch im Rahmen dieser Arbeit der Nachteil der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit bestehen. Ein entsprechendes Recycling kann die Energieeffizienz allerdings entscheidend verbessern. Dabei konnte jedoch gezeigt werden, dass sich ein kaum vorhandener Dampfdruck nachteilig auf die Energieeffizienz auswirken kann, sofern zusätzliche Extraktionsmittel zur Aufreinigung erforderlich sind. Im Falle der von Kralisch *et al.* untersuchten Metathese bildete sich ein zweiphasiges System, welches die Abtrennung der Produktphase erlaubte.^[9;10] Die Vorteilhaftigkeit der mehrphasigen Reaktionsführung bei Anwendung ionischer Flüssigkeiten, so zum Beispiel auch in der Diels-Alder-Reaktion,^[319] sollte daher weiter verfolgt werden.

Hinsichtlich des akuten und chronischen Humantoxizitätspotentials von [C₄mim][BF₄] stellten die Autoren fest, dass ein zu organischen Lösungsmitteln vergleichbares oder vermindertes Risikopotential zu erwarten ist. Dies resultiert aus dem kaum vorhandenen Dampfdruck der ionischen Flüssigkeit, welcher ein Expositionsrisiko über den Luftpfad reduziert. Hingegen ist ein Eintrag über den Wasserpfad denkbar, und führt auf Grund des potentiell hohen Risikos zu erhöhten Toxizitätspotentialen.^[10] Diese Resultate bestätigen die hier vorliegenden Ergebnisse am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion. Hinsichtlich der Kosteneffizienz haben die Untersuchungen von Kralisch *et al.* am Beispiel der Metathese von 1-Octen ergeben, dass zum derzeitigen Entwicklungsstand der Einsatz der ionischen Flüssigkeit aus ökonomischer Sicht nicht sinnvoll ist.^[10] Auch am Beispiel der Diels-Alder-Reaktion kann diese Kostenineffizienz bestätigt werden. Durch ein effizientes Recycling allerdings kann diesem Nachteil entgegengewirkt werden. Aus den Untersuchungen resultiert, dass, sofern kein Einsatz

zusätzlicher Extraktionsmittel erforderlich ist, die Anwendung ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen Systemen durchaus ökologisch und ökonomisch vertretbar sein kann.

Vergleich zu Arbeiten von Zhang et al. ^[12]

Ferner führten Zhang *et al.* Lebenszyklusbetrachtungen zur Hydrierung von Benzen zur Darstellung von Cyclohexan sowie zur Diels-Alder-Reaktion von Ethylacrylat und 1,3-Cyclopentadien durch.^[12] Der Einsatz von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ wurde im Vergleich zum industriellen Cyclohexan-Prozess sowie unter Anwendung von Wasser bewertet, während im Falle der Diels-Alder-Reaktion der Einsatz dieser ionischen Flüssigkeit dem Einsatz von Wasser und 5 M Lithiumperchlorat/Diethylether-Mischung gegenübergestellt wurde. In die Betrachtungen wurden in einer Sensitivitätsanalyse eine Emission von 10 % durch Verluste im Prozess (z.B. Lösungsmittelverluste oder unumgesetzte Reaktanden) sowie ein zwanzigfaches Recycling berücksichtigt. Aus ihren Untersuchungen bezüglich der Cyclohexanproduktion konnten die Autoren schlussfolgern, dass der industrielle Prozess ökologisch zu bevorzugen ist und, obwohl von vergleichbaren Ausbeuten für den Einsatz von Wasser und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ausgegangen wurde, die ionische Flüssigkeit in allen untersuchten Wirkpotentialen auf Grund ihres material- und energieintensiven Herstellungsprozesses schlechter abschneidet und eine lange Wiederverwendungsphase erforderlich ist, um den Einfluss signifikant zu reduzieren.^[12] Die Autoren vermuteten, dass neben dem betrachteten $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ auch andere ionische Flüssigkeiten auf Grund der materialintensiven Herstellung adverse Umwelteffekte besitzen. Diese Aussage kann durch eigene Untersuchungen am Beispiel des kumulierten Energieaufwandes bzw. Energiefaktors zur Bereitstellung von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ zur Diels-Alder-Reaktion gestützt werden, und wurde ferner im Rahmen eines ökobilanziellen Vergleiches von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ mit konventionellen Lösungsmitteln geprüft (siehe Abschnitt 5.2).

Bezüglich der untersuchten Diels-Alder-Reaktion integrierten die Autoren in die Bewertung die Bereitstellung der Ausgangsmaterialien und Extraktionsmittel (Diethylether zur Extraktion des Produktes vom Lösungsmittel), während nachfolgende Prozessschritte nicht berücksichtigt wurden. Zhang *et al.* schätzten die Präferenz in der Reihenfolge Wasser, Lithiumperchlorat/Diethylether-Mischung, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ab, wobei keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Umwelteffektes bei Einsatz der Medien zu verzeichnen waren.^[12] Geht man allerdings von einem 10 %igen Verlust im Prozess aus, so schneidet der Einsatz der ionischen Flüssigkeit schlechter ab, da diese Alternative durch eine materialintensivere Vorkette, v.a. hinsichtlich des Einsatzes organischer Stoffe gekennzeichnet ist. Die Autoren konnten zeigen, dass mit

Zunahme des Wiedereinsatzes des Lösungsmittels das endo/exo-Verhältnis den dominierenden Faktor innerhalb der ökologischen Auswirkungen darstellt.^[12] In dem im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten *Best-Case-Szenario*, welches einen 100 %igen Wiedereinsatz der Medien berücksichtigt, kann diese Aussage prinzipiell bestätigt werden. Dennoch wirkt sich auch in diesem Fall die Anwendung zusätzlicher Extraktionsmittel nachteilig auf die Energieeffizienz aus. Ferner machen die Autoren darauf aufmerksam, dass die ökologische Performance der ionischen Flüssigkeiten verbessert werden kann, falls die organische Phase durch Abdekantieren ohne zusätzlichen Lösungsmittelzusatz abgetrennt wird.^[12] Dies bestätigt die oben getroffene Aussage hinsichtlich mehrphasiger Reaktionssysteme. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Zhang *et al.* wurden in dieser Arbeit außerdem der Umwelteinfluss der Lösungsmittelsysteme und Reaktanden sowie ferner ökonomische Betrachtungen in die Bewertung integriert. Dadurch konnten ganzheitlichere Aussagen zum Einsatz ionischer Flüssigkeiten getroffen und Schwachstellen im Prozess aufgezeigt werden.

Vergleich zu Capello et al. ^[89]

Nachfolgend wurde in Analogie zu Capello *et al.* eine Verknüpfung der EHS-Methode und Methodik des kumulierten Energieaufwandes, KEA, hinsichtlich des Vergleiches ionischer Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln vorgenommen, siehe Abbildung 5-13 (siehe hierzu auch Abschnitt 3.1.3). Die ökologische Nachhaltigkeit nimmt dabei mit Reduktion des KEA und der EHS-Indikatoren zu.

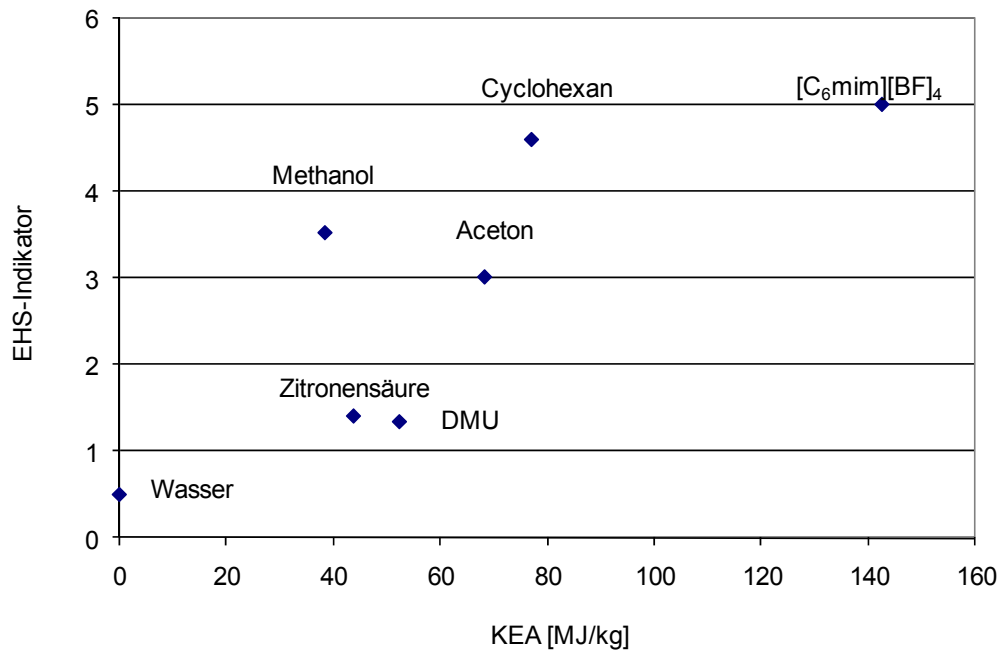


Abbildung 5-13 Verknüpfung der EHS-Methode mit der Methode des kumulierten Energieaufwandes nach Capello *et al.*,^[89] Vergleich der eingesetzten Lösungsmittelalternativen bzw. Komponenten.

Es können bei Anwendung dieser Bewertungsmethodik folgende Erkenntnisse in Analogie zur oben genutzten ECO-Methode gewonnen werden: Es ist ersichtlich, dass ionische Flüssigkeiten nur dann eine unter energetischen und ökologischen Gesichtspunkten sinnvolle Alternative zu konventionellen Medien darstellen, wenn die Möglichkeit eines energieeffizienten Recyclings besteht und der Austrag an ionischer Flüssigkeit dabei minimal gehalten wird.

Die betrachtete Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Schmelze bzw. deren Komponenten weisen im Vergleich zu den konventionellen Lösungsmitteln vergleichbare ökologische Effizienzen hinsichtlich des kumulierten Energieaufwandes auf, während das Toxizitätspotential vergleichsweise gering ist. Dennoch erwies sich bei Einsatz der ECO-Methode und unter Berücksichtigung der anwendungsspezifischen Resultate in der Diels-Alder-Reaktion der Einsatz der Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Schmelze zum momentanen Zeitpunkt als ökologisch und ökonomisch ineffizient.

5.2 Ökobilanzieller Vergleich der Bereitstellung von [C₆mim][BF₄] und 1,3-Dimethylharnstoff/Zitronensäure mit konventionellen Lösungsmitteln

Nachfolgend sind die ökobilanziellen Wirkpotentiale, die aus der Bereitstellung der alternativen Lösungsmittel [C₆mim][BF₄] sowie der Kohlenhydrate/Harnstoff-Schmelze 1,3-Dimethylharnstoff/Zitronensäure resultieren, denen konventioneller Lösungsmittel, am Beispiel von Aceton, Methanol, Toluol, Benzol und Wasser, gegenübergestellt. Die für [C₆mim][BF₄] eingezeichneten Fehlerbalken charakterisieren den zusätzlichen theoretisch kalkulierten Energiebedarf für Heiz-, Rühr- und Destillationsprozesse während der Synthese, siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.2.2.

Im Vergleich zu den getesteten konventionellen Lösungsmitteln sind für die untersuchten alternativen Medien in nahezu allen Wirkkategorien ungünstigere ökologische Effekte zu erwarten. Im Falle der ionischen Flüssigkeit korreliert dies im Wesentlichen mit der aufwändigen Herstellungsprozedur und der daraus resultierenden Materialintensität, wie auch von Zhang *et al.* ermittelt.^[12] Dabei hat vor allem der Alkylierungsschritt, speziell die Bereitstellung von N-Methylimidazol maßgeblichen Einfluss auf die ökologische Effizienz (siehe Abschnitt 9.6.8). Eine Abschätzung des Umweltgefährdungspotentials ionischer Flüssigkeiten selbst ist mit Hilfe der Methodik der Ökobilanz bislang nicht möglich, da die (öko)toxikologischen Wirkfaktoren dieser Substanzen bislang nicht festgelegt worden sind.

Ferner weisen die Komponenten zur Herstellung der Schmelzen teilweise deutliche ökologische Defizite auf, welche sich in Analogie zum in Abschnitt 5.1.2.2 ermittelten Energiefaktor EF auf die Bereitstellung von Methylamin, das Nährsalz Ammoniumnitrat sowie den Zuckerrübenanbau zurückführen lassen. Die Anwendung der alternativen Medien kann sich, wie bereits am Beispiel des Energiefaktors bzw. kumulierten Energieaufwandes ersichtlich, aus ökologischer Sicht nur dann etablieren, sofern hohe Performances aus der Anwendung resultieren und ferner geeignete Recyclingstrategien, die einen längerfristigen Einsatz ohne Performanceverlust ermöglichen, existieren. Dadurch können möglicherweise die während der Herstellung resultierenden Umweltbelastungen kompensiert werden.

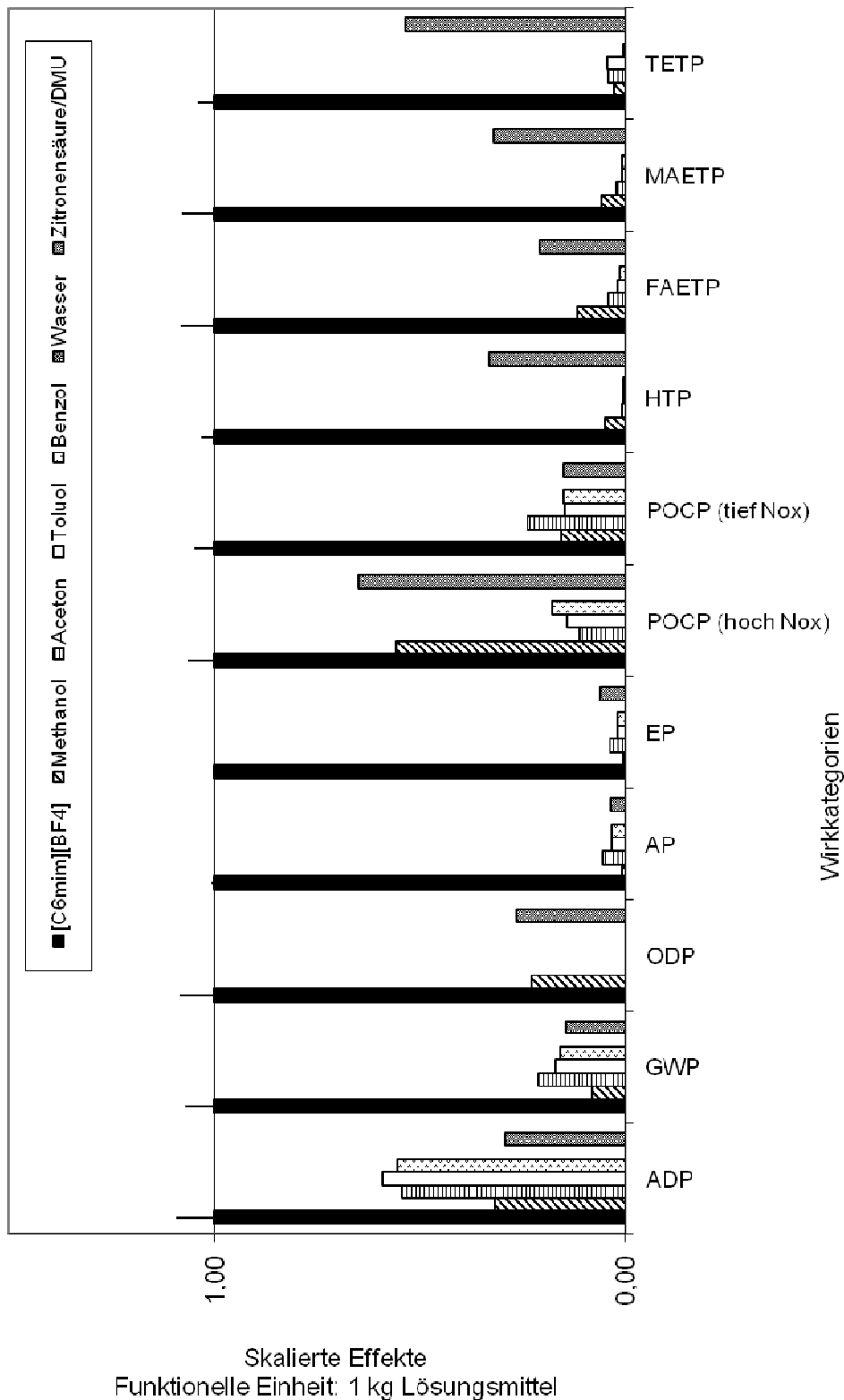


Abbildung 5-14 Gegenüberstellung der ökobilanziellen Wirkkategorien abiotischer Ressourcenverbrauch ADP, Treibhaus- (GWP), Ozonabbau- (ODP), Versauerungs- (AP), Eutrophierungspotential (EP), Potential zur Bildung von Photooxidantien (POCP), Humantoxizitätspotential (HTP) und Ökotoxizitätspotentiale (Süßwasser (FAETP), marine Gewässer (MAETP), Boden (TETP)), skaliert auf [C₆mim][BF₄].

6 Konzept für die Integration ionischer Flüssigkeiten und Prinzipien der *Green Chemistry* in das chemische *Curriculum*

Um Studenten der Chemie neben Kriterien wie Ausbeute, Selektivität und Umsatz ein ganzheitlicheres Bewusstsein zu einer nachhaltigeren Bewertung von Lösungsmitteln zu vermitteln, ist die Erweiterung des Lehrinhaltes um Nachhaltigkeitsaspekte sowie der Bewertung von nachhaltigen Prozessen und Produkten essentiell. Da gerade ionische Flüssigkeiten oftmals im Kontext der *Green Chemistry* diskutiert werden und ihre Anwendungsmöglichkeiten teilweise ein vielversprechendes Potential im Bezug auf nachhaltige Entwicklungen darstellen, sollten sie verstärkt in die Lehre aufgenommen werden. Ein interessanter, interdisziplinärer Lehransatz besteht daher in der Verknüpfung dieser Substanzklasse mit ökologischen Bewertungsmethoden im Sinne „grüner“ Chemie.

Im Folgenden wird ein Praktikumskonzept vorgestellt, welches einerseits nützlich sein kann, ionische Flüssigkeiten als neue Substanzklasse begleitend zur theoretischen Ausbildung praktisch einzuführen. Andererseits vermittelt es Grundsätze „grüner“ und nachhaltiger Chemie und ermöglicht die ökologische Bewertung ionischer Flüssigkeiten, vorrangig deren Synthese, mit Hilfe einfacher und oft angewendeter Kennzahlen.

Es wird die Synthese ionischer Flüssigkeiten unter Variation der Reaktionsparameter Temperatur, Zeit und Wahl des Alkylierungsmittels untersucht; zusätzlich erfolgt die Durchführung der Synthese ionischer Flüssigkeiten mit Hilfe von Mikrowellenenergieeintrag und soll mit klassischen Methoden des Energieeintrages verglichen werden. Ziel ist es, Studenten neben ionischen Flüssigkeiten, deren Synthese und Anwendung, gleichzeitig alternative Synthesetechniken und den Umgang mit Mikrowellengeräten näher zu bringen. Durch die Beurteilung der Reaktionen nach toxikologischen, energetischen und ökonomischen Aspekten soll den Studenten ein tiefgründigeres Verständnis zu Nachhaltigkeitsbewertungen und Entscheidungsfindungen vermittelt werden.

Das Praktikum spricht Studenten im Grundstudium an und dient als Basis, die durch zusätzliche Versuche beliebig erweitert oder variiert werden kann. So können beispielsweise weitere Versuche zur Variation der Reaktionsparameter durchgeführt, der Anionenaustausch betrachtet oder Anwendungsbeispiele praktisch untersucht oder theoretisch diskutiert werden. Die für die Entwicklung des Praktikumskonzeptes

exemplarisch gewählten Synthesen von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid bzw. -bromid können um weitere Verbindungen ergänzt werden, die dann, je nach Schwerpunkt des Praktikums, in eine spezifische Anwendungsreaktion münden. So kann der Kurs auch in vertiefende Praktika des Masterstudiums aufgenommen werden. In Abbildung 6-1 sind die vorgesehenen Reaktionen aufgeführt. Diese ermöglichen den Vergleich der

- Wahl des Energieeintrages (Reaktionen I und II),
- Wahl des Alkylierungsmittels (Reaktionen III und IV),
- Wahl der Reaktionszeit (Reaktionen I und V) sowie der
- Wahl der Reaktionstemperatur (Reaktionen III und V).

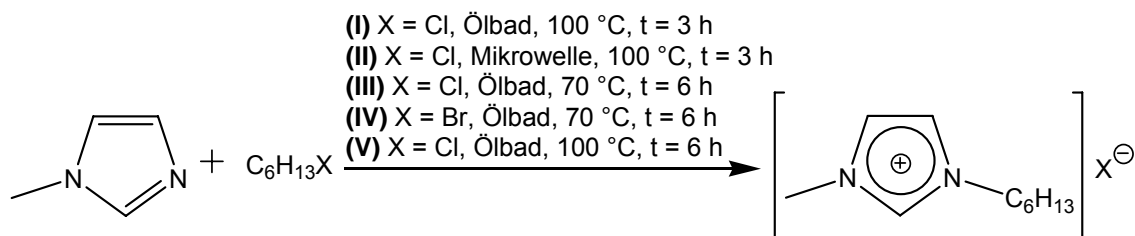


Abbildung 6-1 Zusammenfassung der im vorgeschlagenen Kurs durchzuführenden Synthesen.

Die Reaktionen sollen einerseits konventionell hinsichtlich ihrer Ausbeute verglichen und bewertet werden. Andererseits kommen Bewertungskriterien ökologischer und ökonomischer Natur hinzu. Die Rohstoffeffizienz kann mit Hilfe der Kennzahlen Atomökonomie, RME (*reaction mass efficiency*) und E-Faktor beschrieben werden, während der Energieverbrauch der Reaktionen über die entsprechende Kenngröße „Energieeffizienz“ wiedergespiegelt wird. Aspekte der Umweltverträglichkeit werden zum einen durch diese Kennzahlen, zum anderen mit Hilfe der Ermittlung (öko)toxischer Eigenschaften der eingesetzten Edukte und Hilfsstoffe sowie entstehenden Produkte in die Bewertung integriert. Ökonomische Aspekte werden vereinfacht mittels Chemikalienpreise repräsentiert. In Tabelle 6-1 sind die verwendeten Kennzahlen sowie deren Definitionen aufgeführt. Die Kriterienauswahl wird teilweise im NOP bereits erfolgreich in der Vermittlung von Bewertungsaspekten chemischer Synthesen eingesetzt.

Tabelle 6-1 Kenngrößen im Rahmen des Praktikumskonzeptes.

Kennzahlen	Definition, Datenbasis	[Einheit]
Ausbeute	$\text{Ausbeute} = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Edukt})} \cdot \frac{v_{\text{Edukt}}}{v_{\text{Produkt}}} \cdot 100$ <p>v ... stöchiometrische Koeffizienten "Edukt" stellt dabei die Schlüsselkomponente dar</p>	[%]
Atomökonomie	$\text{Atomökonomie} = \frac{M(\text{Produkt})}{\sum M(\text{Ausgangsstoffe})} \cdot 100$	[%]
RME	$\text{RME} = \frac{m(\text{Produkt})}{\sum m(\text{eingesetzte Chemikalien})}$	[kg/kg]
E-Faktor	$\text{E-Faktor} = \frac{m(\text{Abfall})}{m(\text{Produkt})}$	[kg/kg]
Energieeffizienz	$\text{Energieeffizienz} = \frac{m(\text{Produkt})}{\text{Energieverbrauch (Synthese, Aufarbeitung)}}$	[kg/kJ]
Chemikalienpreise	$\text{Kosten} = \frac{\text{Preise der eingesetzten Chemikalien}}{m(\text{Produkt})}$ <p>(Datengrundlage: Chemikalienkatalog)</p>	[€/kg]
Angaben zur (Öko)Toxizität	<p>z.B. LC50, EC50, log K_{OW}, WGK, Sicherheitsvorkehrungen, R/S-Sätze (Datengrundlage: Sicherheitsdatenblatt)</p>	qualitativ

Die erhaltenen Resultate sind im Anhang 9.7.2 (Tabelle 9-17 und Tabelle 9-18) zusammengefasst. Unabhängig von den erhaltenen Ausbeuten betragen die Atomeffizienzen aller Reaktionen 100 %, da formal keine Nebenprodukte gebildet werden. Die Studenten erkennen in der fortführenden Bewertung, dass der Einsatz dieser Kennzahl im Rahmen dieser Untersuchungen ungeeignet zu sein scheint. Mit Hilfe der Atomökonomie lassen sich generell verschiedene organische Reaktionen miteinander vergleichen und nach ihrer Umweltlast auf Grund von Nebenprodukten klassifizieren. Um konkretere Aussagen zur Umweltlast der einzelnen Reaktionen unter Berücksichtigung der Ausbeute und Materialeffizienz treffen zu können, sollen ferner die Kennzahlen RME und E-Faktor bestimmt werden. Reaktion III (siehe Abbildung

6-1) schneidet dabei am ungünstigsten im Vergleich zu den übrigen Reaktionen ab, da hier die Ausbeute am geringsten und somit der Anteil an entstehendem Abfall und benötigten Menge an Ausgangstoffen am größten ist. Dadurch steigt der E-Faktor; während die Kennzahl RME abnimmt. Dieser Zusammenhang zwischen E-Faktor und RME lässt sich mathematisch in folgender Funktion beschreiben:

$$\text{RME} = \frac{1}{1+\text{E-Faktor}} \cdot \quad [\text{kg/kg}] \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Neben der Materialeffizienz werden Kriterien der Energieeffizienz, Toxizität und Ökonomie der durchgeführten Reaktionen in die Bewertung einbezogen. Die Bestimmung der Energieeffizienz wird dabei vereinfacht über die Messung der benötigten Energien für die Reaktion (Ölbad, Mikrowelle) und Aufarbeitung (Rotationsverdampfer) realisiert. Die Energieeffizienz der konventionell geführten Reaktionen steigt mit zunehmender Ausbeute. Bei Vergleich der mikrowellenassistierten und konventionell betriebenen Reaktionen (Reaktionen I und II, siehe Abbildung 6-1) ist ersichtlich, dass die mikrowellenassistierte Reaktion trotz größerer Ausbeute eine schlechtere Energieeffizienz aufweist. Dies kann einerseits auf die Peripherie der Mikrowellengeräte und die dadurch zusätzlich benötigte Energie (für Steuerung, Kühlprozesse etc.), andererseits auf den geringen Wirkungsgrad bezogen auf den Reaktionsansatz zurückgeführt werden. Zudem konnte in fortführenden, nicht in das Praktikum integrierten Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan unter konventionellem (Ölbad) und alternativem (Mikrowelle) Energieeintrag festgestellt werden, dass beide Reaktionen unter gleicher Kinetik ablaufen (Abbildung 6-2).

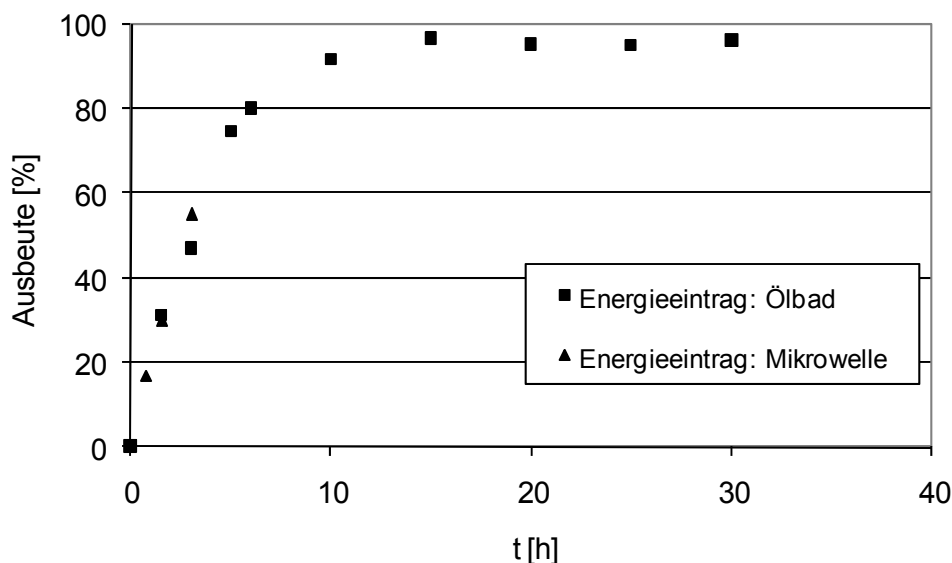


Abbildung 6-2 Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Chlorhexan, äquimolares Eduktverhältnis, lösungsmittelfrei, $T = 100\text{ °C}$; Vergleich der Ausbeute in Abhängigkeit von der Zeit und vom Energieeintrag (Mikrowelle, konventionelles Heizen mittels Heiztisch und Ölbad).

Ferner wurden die Parameter Temperatur und Zeit variiert (vgl. Reaktionen I/V, III/V, siehe Abbildung 6-1). Dabei kann mit zunehmender Reaktionsdauer und Temperatur eine Zunahme der Ausbeute beobachtet werden, aus der eine Erhöhung der Energieeffizienz resultiert, die sich ebenfalls positiv auf die Kennzahlen RME und E-Faktor auswirkt. Auf Grund der Gegenüberstellung der Wahl der Alkylhalogenide 1-Chlorhexan bzw. 1-Bromhexan (vgl. Reaktionen III und V), ist die Reaktion unter Einsatz des Bromides zu favorisieren, da höhere Ausbeuten sowie Stoff- und Energieeffizienzen erreicht werden können und der ökonomische Aufwand (bedingt durch die bessere Performance und den Bezugspreis der Chemikalie 1-Chlorhexan) vergleichsweise gering ist. Unter Berücksichtigung der (öko)toxischen Effekte der Chemikalien verdeutlicht sich dennoch die Notwendigkeit einer umfassenderen Bewertung. Der Umgang mit 1-Bromhexan statt 1-Chlorhexan ist nicht *a priori* zu favorisieren. Einerseits sind größere human- und ökotoxische Effekte zu erwarten, da 1-Bromhexan einen größeren Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten aufweist und zudem schlechter bioabbaubar im Vergleich zu 1-Chlorhexan ist. 1-Bromhexan ist als stark wassergefährdend und toxisch für Wasserorganismen eingestuft, und kann sich über lange Zeiten hinweg negativ auf die aquatische Umwelt auswirken. Andererseits verläuft die Reaktion stark exotherm und die Gefahr einer möglichen Exposition auf Grund eines Unfalls oder nicht sachgemäßer Handhabung ist größer.

Abbildung 6-3 verdeutlicht den Sachverhalt anhand einer farblichen Charakterisierung der Gefahrenpotentiale der verwendeten Edukte, Lösungsmittel und entstehenden Produkte, wie dies auch im Rahmen des Praktikums realisiert werden kann. Alternativ

kann auch eine verbale Beschreibung oder eine tabellarische Zusammenfassung der gesammelten (öko)toxikologischen Daten angefertigt werden.

Chemische Substanz	1-Methylimidazol	1-Chlorhexan	1-Bromhexan	Wasser	Diethylether	[C ₆ mim]Cl	[C ₆ mim]Br
Umwelteffekte							
Akute Toxizität (Humantox.)	gelb	hellgrün	gelb	hellgrün	gelb	hellgrün	hellgrün
Chronische Toxizität (Humantox.)	hellgrün	hellgrün	hellgrün	hellgrün	hellgrün	grau	grau
Akute Toxizität Wasserlebewesen	hellgrün	gelb	orange	hellgrün	hellgrün	rot	grau
Persistenz in der Umwelt	rot	hellgrün	rot	hellgrün	gelb	grau	grau
Bioakkumulation	hellgrün	orange	orange	hellgrün	hellgrün	grau	grau
Farbdefinition (qualitative, relative Bewertung aller Substanzen)							
Effekt							
Datengrundlage							
Akute Toxizität (Mensch)	EC-Klassifikation (Xn, T, T+), GK, R-Sätze, LD50 (inhal., oral, dermal)						
Chronische Toxizität (Mensch)	Karzinogenität, Mutagenität etc., R-Sätze, AGW, EC-Klassifikation (Xn, T, T+)						
Akute Toxizität (Wasserlebewesen)	WGK, R-Sätze, EC-Klassifikation (N)						
Persistenz in der Umwelt	OECD, EU-Klassifikation						
Bioakkumulation	Log k_{ow} , qualitative Angaben						

Abbildung 6-3 Qualitative Erfassung der (öko)toxischen Effekte der verwendeten Substanzen und hergestellten ionischen Flüssigkeiten im Rahmen des Praktikums.

Neben den ausgewählten Kennzahlen zur einfachen ökologischen sowie ökonomischen Bewertung der durchgeführten Reaktionen im Labormaßstab ist es notwendig, die Studenten auf eine ganzheitliche Bewertung im Sinne von Lebenszyklusanalysen aufmerksam zu machen. Diese Betrachtungsweise ist essentiell, denn möglicherweise ergeben sich Schwachstellen eines Produktes oder Prozesses an einer anderen Stelle innerhalb der Prozesskette. Es wurden daher Fragen zur Nachbereitung des Kurses konzipiert, die die Studenten einerseits zu einem ganzheitlichen Denken anregen sollen. Andererseits sollen weitere Fragen helfen, die erworbenen Kenntnisse zu ionischen Flüssigkeiten, mikrowellenassistierten Reaktionen und zur Bewertung mit Hilfe von Kennzahlen zu festigen und zu vertiefen. Die Fragen, unterteilt in chemische, technische und ökologische Fragestellungen, lauten beispielsweise wie folgt:

- Was sind ionische Flüssigkeiten? Recherchieren Sie Anwendungsbeispiele und erläutern Sie die Funktion ionischer Flüssigkeiten dabei. Existieren Vorteile im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln? Welche Nachteile können möglicherweise aus der Anwendung ionischer Flüssigkeiten resultieren?
- Welcher Reaktionstyp wird im Praktikum untersucht? Welche Faktoren beeinflussen die Reaktion?
- Erläutern Sie die Funktion von Mikrowellenstrahlung in chemischen Reaktionen. Welche Vorteile/Nachteile der Anwendung von Mikrowellen sind denkbar? Recherchieren Sie Beispiele mikrowellenassistierter Reaktionen!
- Recherchieren Sie Reaktionen, in denen die Atomökonomie nicht 100 % beträgt!
- Beschreiben Sie den mathematischen Zusammenhang zwischen den Kennzahlen RME und E-Faktor!
- Welche Parameter beeinflussen die Kennzahlen RME und E-Faktor. Wie können die Kennzahlen optimiert werden?
- Formulieren Sie Regeln, die zu einem sicheren und nachhaltigeren Arbeiten im Labor beitragen!
- Welche Einflüsse, im Bezug auf vor- und nachgeschaltete Prozesse, sind bei der ökologischen Bewertung nicht berücksichtigt worden? Nennen Sie einige Beispiele.
- Der kumulierte Energieaufwand, KEA, summiert den über den gesamten Lebensweg benötigten Energieaufwand. Welche Energieaufwendungen sind neben den hier berücksichtigten noch denkbar? Nennen Sie Beispiele.
- Der Energieverbrauch für Reaktion und Aufarbeitung kann, unter der Annahme, dass die benötigte elektrische Energie nur aus der Oxidation von Methan (Gleichung 6-2) gewonnen wird, in Methanäquivalenten ausgedrückt werden.



Die maximal nutzbare Wärme wird beschrieben über den Heizwert bzw. die Verbrennungswärme, die bei vollständiger Verbrennung des Gases frei wird. Der Heizwert errechnet sich aus der Differenz zwischen Brennwert und Verdampfungsenthalpie des Wassers. Der Heizwert von Methan beträgt etwa 50 MJ/kg.^[320]

Berechnen Sie die Stoffmenge an Methan, die für die Bereitstellung der in den betrachteten Reaktionen verbrauchten Energie benötigt wird. Recherchieren Sie den Wirkungsgrad zur Bereitstellung von elektrischer Energie und berücksichtigen Sie diesen in der Berechnung. Formulieren Sie die Kennzahl „Energieinduzierte Methanäquivalente“ K_M nach

$$K_M = \frac{n(\text{Methan})}{n(\text{Produkt})}$$

Gleichung 6-3

Ziel dieser letztgenannten Aufgabe ist es, die verwendete Energieeinheit [kWh] anschaulich zu demonstrieren und den Studenten ein Gefühl für die Umweltlast von chemischen Reaktionen zu vermitteln, da hier eine direkte Verknüpfung zur Nutzung fossiler Energieträger gegeben ist. Ferner kann man eine Aussage zum anthropogen verursachten Treibhauseffekt treffen. Die Kennzahl „Energieinduzierte Methan-äquivalente“ wurde bereits im NOP beschrieben.^[248]

Abschließend sollen die erworbenen theoretischen Kenntnisse, durchgeführten Experimente sowie die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse in Protokollform zusammengetragen werden. Tabelle 6-2 fasst die Aufgabenstellungen und geplanten Bearbeitungszeiten zusammen. Der einzuplanende Zeitaufwand beträgt 5x8 Stunden. Dieser kann alternativ erweitert oder eingekürzt werden. So können zusätzliche Experimente hinsichtlich der Parametervariation, weiterer ionischer Flüssigkeiten sowie deren Anwendung integriert werden; alternativ können Versuchsergebnisse durch den Praktikumsassistenten zur Verfügung gestellt werden oder theoretische Aspekte bereits in der Vorlesung abgehandelt werden.

Tabelle 6-2 Aufgabenstellung und Zeitplan des Kurses.^[321] Die Kästchen symbolisieren jeweils eine Stunde Arbeitszeit, wobei die tatsächlich benötigte Zeit grau hinterlegt ist.

Tag 1: Theorie, Vorbereitung Grundlagen zu ionischen Flüssigkeiten Grundlagen zu Mikrowellenenergieeintrag/ Beispiele mikrowellenassistierter Reaktionen Sicherheitsdatenblätter der verwendeten/resultierenden Chemikalien (R/S-Sätze) Recherche: Nukleophile Substitution Recherche: Toxizität der Chemikalien Recherche: Katalogpreise der Chemikalien Laborvorbereitungen	
Tag 2: Reaktionen I, III, IV und V (Reaktionen im Ölbad) Vorbereitung und Durchführung der Reaktionen Aufarbeitung nach den Reaktionen Probenvorbereitung für Analyse, Analyse ($^1\text{H-NMR}$ /HPLC, KF)	
Tag 3: Reaktion II (Reaktion unter Mikrowelleneintrag) Instruktionen zum Mikrowellengerät Vorbereitung und Durchführung der Reaktion Aufarbeitung der Reaktion Probenvorbereitung zur Analyse, Analyse ($^1\text{H-NMR}$ /HPLC, KF)	
Tag 4: Auswertung der Ergebnisse Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC-Daten Berechnungen der Ausbeuten auf Grundlage der Analysen Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse in Tabellenform	
Tag 5: Protokoll	

Im Anhang 9.7 befinden sich weiterführende Informationen und Hinweise zum Praktikum (Liste benötigter Chemikalien und Geräte, Reaktionsvorschriften, Sicherheitshinweise, analytische Charakterisierung über $^1\text{H-NMR}$ und HPLC) sowie zur Auswertung (tabellarische Zusammenfassung der experimentell erhaltenen Resultate).

7 Zusammenfassung und Ausblick

*„Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“ Marie Curie*

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, verstärkt Nachhaltigkeitskriterien in die chemische F&E sowie die Lehre zu implementieren. Dies wurde am Beispiel ionischer Flüssigkeiten, einer vielversprechenden und innovativen Verbindungsklasse, demonstriert. Ionische Flüssigkeiten wurden gewählt, da diese Verbindungsklasse in den letzten Jahren stark an wissenschaftlichem Interesse gewonnen hat und ein hohes Potential, zu nachhaltigen chemischen Prozessen beizutragen, besitzen kann. Sie können beispielsweise als Substitute für VOCs zur Reduktion oder Vermeidung umweltgefährdender Emissionen beitragen. Dennoch kann diese Substanzklasse ökologische und ökonomische Nachteile aufweisen, die eingehend untersucht und ganzheitlich bewertet werden müssen, um die Eigensicherheit und ökologische bzw. ökonomische Vorteilhaftigkeit dieser in allen Phasen des Lebenszyklus zu gewährleisten.

Auf dem Gebiet der ökologischen Bewertung ionischer Flüssigkeiten hinsichtlich Synthese und Anwendung sind bislang wenig Forschungsarbeiten geleistet worden, dazu zählen Arbeiten am hiesigen Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, welche entsprechend als Grundlage zur fortführenden Bewertung dienen konnten.^[8-10] Ziel der Arbeit war es, weiterführende Aspekte der Bewertung alternativer Medien sowie ferner die Integration einer solchen in das chemische *Curriculum* zu untersuchen bzw. vorzunehmen.

Es wurde die von Kralisch entwickelte, am Beispiel der Bewertung ionischer Flüssigkeiten validierte ECO-Methode genutzt, welche in Anlehnung an die Methodik der Ökobilanzierung die ökologische und ökonomische Bewertung und Optimierung von Produkten und Prozessen im Forschungs- und Entwicklungsstadium erlaubt.^[10;13] Das Screening von Prozess- bzw. Synthesealternativen wird dabei anhand lebenswegbasierter Kennzahlen (Kostenfaktor KF; Energiefaktor EF; Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF bezüglich akuter, chronischer Toxizität und wasser-vermittelter Effekte) durchgeführt.

Um sich der Problematik zu widmen, wurde zunächst damit begonnen, die Synthese ionischer Flüssigkeiten sowie das dabei vorhandene Optimierungspotential näher zu beleuchten. Dadurch sollten, bevor ionische Flüssigkeiten in einer Anwendung getestet und konventionellen Lösungsmitteln gegenübergestellt wurden, vorgeschaltete Prozesse und deren Einfluss auf die ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit untersucht werden. Die Optimierungsprozedur wurde anhand des zumeist genutzten Darstellungsweges ionischer Flüssigkeiten via Quarternisierung von Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelbasen mit Alkylchloriden – im Rahmen der Arbeit am Beispiel des N-Methylimidazols mit 1-Chlorhexan – unter Variation diverser Reaktionsparameter (Stoffmengenverhältnis der Edukte, Temperatur, Zeit, Lösungsmittelwahl, Stoffmengenkonzentration von N-Methylimidazol im Reaktionsgemisch) demonstriert. Es konnte festgestellt werden, dass der Einsatz von organischen Lösungsmitteln sowie ein Überschuss an Alkylierungsmittel im Hinblick auf die ökologische und ökonomische Zielfunktion nicht zu empfehlen sind. Dies ist ebenso in Übereinstimmung zu den 12 *Green Principles* nach Anastas und Warner,^[1] welche als qualitative Handlungsempfehlungen im chemischen Laboratorium dienen können. Im Rahmen der untersuchten Synthesealternativen unter Einsatz eines Lösungsmittels konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, welches die Performance und untersuchten Nachhaltigkeitskriterien im Vergleich zur lösungsmittelfreien Prozessführung verbessern konnte; durch Quantifizierung mit Hilfe der ECO-Methode konnte dennoch festgestellt werden, dass der Einfluss des Lösungsmittels hinsichtlich toxikologischer, energetischer als auch ökonomischer Aspekte marginal sein kann, sofern ein Lösungsmittel gefunden wird, welches die Performance der Alkylierungsreaktion erheblich steigern kann. Unter Gewichtung der erhaltenen ökologischen und ökonomischen Nachhaltigkeitskriterien EF, KF und GUF konnte folgende Parameterkonfiguration als *Best-Case-Szenario* unter den untersuchten Synthesealternativen ermittelt werden:

Temperatur	100 °C
Moläquivalente 1-Chlorhexan	1,0
Zeit	30 h.

Zum momentanen Entwicklungsstand wird die ökologische Nachhaltigkeit am Beispiel der Darstellung von $[C_6mim]Cl$ im Wesentlichen von der resultierenden Ausbeute und geforderten Reinheit bestimmt. Der Einsatz zusätzlicher Extraktionsmittel und sich anschließender Destillationsschritte zur Aufreinigung der ionischen Flüssigkeit sollte daher minimal gehalten werden.

Da die demonstrierte Optimierungsprozedur recht zeit-, energie- und materialintensiv ist, wurden im Folgenden Elemente der statistischen Versuchsplanung integriert. Es

konnten dadurch dominante Parametereffekte sowie Wechselwirkungseffekte detektiert werden, so vor allem die Dominanz der Parameter Temperatur und Stoffmengenverhältnis bzw. deren Wechselwirkung bezüglich der Zielgrößen Ausbeute, EF, KF und GUF.

Generell kann die statistische Versuchsplanung innerhalb der chemischen Forschung und Entwicklung genutzt werden, um eine zeitnahe Implementierung von im Forschungs- und Entwicklungsstadium befindlichen Prozessen in den industriellen Maßstab zu erzielen. Damit kann die übliche *One-factor-at-a-time*-Optimierungsprozedur durch eine zeit-, material- und energieeffizientere Vorgehensweise ersetzt werden. Da sich in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des gewählten Alkylchlorides als Alkylierungsmittel differente Performances ergeben haben, stellt sich hier wieder ein neues Optimierungsproblem, zu welchem die erhaltenen Erkenntnisse hinsichtlich der Parametereffekte und deren Wechselwirkung bezüglich der Darstellung von $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ genutzt werden können, v.a. im Hinblick auf die Variation der Seitenkette am Kationengrundkörper. Neuen Optimierungsproblemen, zu denen bisher wenige Vorarbeiten hinsichtlich optimaler Parameterbereiche geleistet wurden, so zum Beispiel unter Variation der Stickstoffbase, kann mit Optimierungsmethoden der statistischen Versuchsplanung begegnet werden, z.B. der Methode des steilsten Anstieges (Methode von Box und Wilson).^[322]

Am Beispiel der Bewertung der Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ konnte gezeigt werden, dass die sich an die Alkylierung von N-Methylimidazol anschließende Aufarbeitung zum momentanen Entwicklungsstand ökologisch unvorteilhaft ist und die Effizienz der Darstellung ionischer Flüssigkeiten maßgeblich beeinflussen kann. Daher sollte der Schwerpunkt zukünftiger Forschungsarbeiten verstärkt auf diesem Aspekt liegen. Der Einsatz organischer Lösungsmittel während der Synthese und Aufreinigung muss weitestgehend minimiert werden und/oder es müssen ökologisch nachhaltige Lösungsmittel gefunden werden, die vor allem die Extraktionseffizienz wesentlich verbessern. Erste Extraktionsuntersuchungen am Beispiel der Systeme $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}/\text{N-Methylimidazol}/\text{Diethylether}$ und $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}/\text{N-Methylimidazol}/\text{Ethylacetat}$ zeigen, dass unter Zuhilfenahme von Ethylacetat statt Diethylether eine kleinere Mischungslücke sowie ein größerer Austrag an ionischer Flüssigkeit zu verzeichnen ist, und sich dieses daher als Extraktionsmittel nur bedingt eignet. Auch hier muss wieder eine Bewertung durchgeführt werden, die toxikologische, energetische und ökonomische Aspekte vergleichend gegenüberstellt.

Weitere Aspekte, vor allem die Anwendung der Mikroreaktionstechnik zur Synthese ionischer Flüssigkeiten sowie alternative Syntheseverfahren sollen in weiteren Arbeiten

verstärkt untersucht und bewertet werden, da diese die Material- und Energieeffizienz der Synthese ionischer Flüssigkeiten wesentlich verbessern könnten.

Nach abschließendem Screening alternativer Synthesewege unter Variation der Reaktionsparameter erfolgte die Validierung des Energiefaktors bzw. kumulierten Energieaufwandes als Leitindikator zur Beschreibung ökobilanzieller Wirkpotentiale. Dabei konnten Korrelationen im Falle aller Wirkkategorien nach CML ^[53] festgestellt werden; die Eignung des kumulierten Energieaufwandes als Screeningindikator innerhalb der ECO-Methode konnte somit bestätigt werden. Der kumulierte Energieaufwand weist jedoch, wie in anderen Studien festgestellt (siehe Abschnitt 3.1.3), bezüglich des Human- und Ökotoxizitätspotentials nur begrenzte Funktion als Leitindikator auf. Es ist daher anzumerken, dass zu diesem Zeitpunkt der ökologischen Bewertung, welche als Screeningmethode zur forschungsbegleitenden Bilanzierung zu verstehen ist, nur unzureichend Daten vorliegen, um die Korrelation zu toxisch relevanten Auswirkungen zu bestätigen. So sind weder ein möglicher Austrag sowie Entsorgungsstrategien der ionischen Flüssigkeit, Toxizitätspotentiale aller eingesetzten und entstehenden Chemikalien selbst, noch das technische Equipment zur Synthese in der Kalkulation berücksichtigt. Daher wurde ein schadensorientierter Ansatz zur Bewertung des Toxizitätspotentials dieser Chemikalien gewählt und die Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF eingesetzt. Nach Abschluss der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten und vor der industriellen Implementierung des Verfahrens gilt es, die gewonnenen Aussagen hinsichtlich des Energiefaktors als Leitindikator zu überprüfen und eine vollständige Lebenszyklusanalyse zur Validierung der Ergebnisse vorzunehmen.

In fortführenden Untersuchungen wurde die Methodik der Ökobilanz eingesetzt, um die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit mit konventionellen Lösungsmitteln am Beispiel von Aceton, Methanol, Toluol, Benzol und Wasser zu vergleichen. Im Vergleich zu den getesteten Lösungsmitteln sind für die untersuchte ionische Flüssigkeit höhere Umwelteffekte zu erwarten. Dies korreliert im Wesentlichen mit der aufwändigen Herstellungsprozedur und daraus resultierenden Materialintensität. Dabei haben vor allem der Alkylierungsschritt, insbesondere die Bereitstellung von N-Methylimidazol, maßgeblichen Einfluss auf die ökologische Effizienz.

Nach Betrachtung vorgeschalteter Prozesse wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Anwendung ionischer Flüssigkeiten anhand eines Anwendungsbeispiels, der Diels-Alder-Reaktion, getestet. Dabei wurde das eingangs hinsichtlich seiner vorgeschalteten Prozessschritte ausführlich untersuchte $[C_6mim][BF_4]$ im Vergleich zu konventionellen

Lösungsmitteln bezüglich seiner Performance und ökologischen sowie ökonomischen Nachhaltigkeit bewertet. Ferner wurde aus der Reihe der Schmelzsysteme, welche innerhalb der Arbeitsgruppe um König, Universität Regensburg, intensiv studiert werden, das System Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff als weiteres alternatives Medium zu konventionellen Lösungsmitteln herangezogen. Ziel war es dabei, diese alternativen Reaktionsmedien auf ihrem derzeitigen Entwicklungsstand zu bewerten und momentane Schwachstellen aufzudecken, die im Hinblick auf einen späteren großtechnischen Einsatz einer Optimierung bedürfen. Trotz vergleichbarer Performances der betrachteten alternativen Lösungsmittel im Vergleich zu den Reaktionsalternativen Aceton, Cyclohexan, Methanol, Methanol/Wasser und einer lösungsmittelfreien Prozessführung konnte festgestellt werden, dass die Vorteile dieser Medien durch erhöhte ökologische und ökonomische Auswirkungen im Rahmen der Anwendung nicht zum Tragen kommen können. Dies bezieht sich maßgeblich auf den kumulierten Energieaufwand und die Kosten zu deren Bereitstellung sowie ferner auf die zur Aufarbeitung und Aufreinigung benötigten organischen Lösungsmittel. Die untersuchte ionische Flüssigkeit $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ sowie das Schmelzsystem weisen zwar keinen messbaren Dampfdruck auf und können somit einen Beitrag zur Prozesssicherheit leisten; dies kann aber auch zu Nachteilen während der Produktabtrennung und Reinigung dieser Medien führen. Die Anwendung weiterer ionischer Flüssigkeiten brachte keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn bezüglich der ökologischen und ökonomischen Effizienz der Reaktion. Bezüglich der betrachteten alternativen Syntheseprozedur nach De Souza *et al.* ^[203] lassen sich zum momentanen Entwicklungsstand keine Aussagen bezüglich einer Verbesserung der Energie- und Materialeffizienz treffen. Dabei ist das Optimierungspotential dieser Syntheseprozedur nicht ausgeschöpft und eine ökologische Bewertung konnte demonstrieren, dass zukünftige Forschungsarbeit auf diesem Gebiet die Energieeffizienz zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten maßgeblich steigern kann. Die Schmelzsysteme können, auf Grund ihrer vergleichbar guten Performance und geringen (öko)toxischen Eigenschaften, ebenfalls vielversprechende Alternativen zu herkömmlichen Systemen darstellen; hier gilt es, weitere Anwendungsgebiete dieser Systeme im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Hinsichtlich ökologischer Kriterien ist die Anwendung von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ in der Diels-Alder-Reaktion von Methylacrylat und 1,3-Cyclopentadien nur dann zu empfehlen, sofern hohe Performances aus der Anwendung ionischer Flüssigkeiten resultieren und ferner effiziente Recyclingstrategien, die einen längerfristigen Einsatz ohne Performanceverlust ermöglichen, existieren. Dadurch können möglicherweise die aus

der Herstellung resultierenden Umweltbelastungen kompensiert werden. Arbeiten von Zhang *et al.* sowie Kralisch *et al.* bestätigen diese Ergebnisse.^[9;10;12]

Aus diesen Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass ein nachhaltiges Prozessdesign bzw. die Aussage, ob ein Lösungsmittel als „grün“ oder „nachhaltig“ eingestuft werden kann, generell einen ganzheitlicheren Blick unter Berücksichtigung von Lebenszyklusansätzen erfordert.

Um einer nachhaltigen Entwicklung gerecht zu werden, ist ferner die Integration von Nachhaltigkeitsaspekten in die Lehre von essentieller Bedeutung. Um nachkommende Generationen für das Thema Nachhaltigkeit zu sensibilisieren und Nachhaltigkeitskriterien zu vermitteln, und um ferner diese in die zukünftige Forschung und Entwicklung verstärkt integrieren zu können, bedarf es einem Umdenken, welches innerhalb der Aus- und Weiterbildung erlernt werden muss.

Auf Grund der mit ionischen Flüssigkeiten verbundenen Potentiale, aber auch Nachteile, stellt die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten ein interessantes Anschauungsbeispiel dar. Durch Verknüpfung der Synthese ionischer Flüssigkeiten mit quantitativen und qualitativen Kennzahlen – Ausbeute, Energieeffizienz, *Reaction Mass Efficiency*, Atomökonomie, E-Faktor, Chemikalienpreise und (Öko)Toxizität – kann das Vorgehen einer kritischen Bewertung neuer Reaktionsmedien exemplarisch demonstriert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Praktikumskonzept entwickelt, welches Prinzipien der *Green Chemistry* aktiv einsetzt und dazu beitragen soll, das Nachhaltigkeitsbewusstsein zukünftiger Chemiker zu schärfen. Die entworfenen Praktikumsanleitungen sollen im *Journal of Chemical Education* publiziert werden; weiterhin bietet sich der Internetauftritt des NOP als Plattform an, diesen Praktikumskurs einer breiten Öffentlichkeit für akademische Praktika zur Verfügung zu stellen. Dies soll in fortführenden Arbeiten realisiert werden.

Mit diesen Arbeiten soll ein Beitrag zu einer ganzheitlicheren Bewertung alternativer Reaktionsmedien geleistet werden, welcher zur Übertragung auf andere Prozess- oder Produktentwicklungen motivieren soll. Das Beispiel der ionischen Flüssigkeiten soll in weiteren Arbeiten fortführend untersucht werden. Vor allem die Bewertung sich im Pilotmaßstab befindlicher oder industrieller Prozesse unter Einsatz ionischer Flüssigkeiten wäre von bedeutendem Interesse für die zukünftige Forschung und Entwicklung an dieser Verbindungsklasse.

8 Literatur

- [1.] P. T. Anastas, J. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York **1998**.
- [2.] K. O. Henseling. In *Nachhaltige Chemie-Erfahrungen und Perspektiven* Eds.: M. Angrick, K. Kümmerer, Meinzer), Metropolis-Verlag, Marburg **2006**.
- [3.] C. Tsoka, W. R. Johns, P. Linke, A. Kokossis. Towards sustainability and green chemical engineering: tools and technology requirements *Green Chemistry* **2004**, 6 401-406.
- [4.] *Unsere gemeinsame Zukunft. Der Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung*, Ed.: Volker Hauff, Eggenkamp Verlag, Greven **1987**.
- [5.] Umweltbewusstsein in Deutschland - Klimawandel, Klimabewusstsein.
<http://www.umweltbewusstsein.de>, letzter Zugriff November 2008.
- [6.] A. Stark, K. R. Seddon. Ionic Liquids in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (5th Edition)*, Ed. A. Seidel **2007**, 26 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey) 836-920.
- [7.] S. Stolte, S. Abdulkarim, J. Arning, A. K. Blomeyer-Nienstedt, U. Bottin-Weber, M. Matzke, J. Ranke, B. Jastorff, J. Thoeming. Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds *Green Chemistry* **2008**, 10 214-224.
- [8.] D. Kralisch, A. Stark, S. Koersten, G. Kreisel, B. Ondruschka. Consistent implementation of green chemistry by reaction-guiding balancing and evaluation of synthesis routes of ionic liquids *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76 1307-1308.
- [9.] D. Kralisch, A. Stark, S. Koersten, G. Kreisel, B. Ondruschka. Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency *Green Chemistry* **2005**, 7 301-309.
- [10.] D. Kralisch. *Dissertation, Ökologische Nachhaltigkeit im Fokus der chemischen Forschung und Entwicklung*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.
- [11.] Y. Zhang, B. Bakshi, E. Sahle-Demessie. Evaluating the greenness of ionic liquids via life cycle assessment *Abstracts of Papers, 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, United States, March 26-30* **2006**, IEC-175.
- [12.] Y. Zhang, B. R. Bakshi, E. S. Demessie. Life Cycle Assessment of an Ionic Liquid versus Molecular Solvents and Their Applications *Environmental science & technology* **2008**, 42 1724-1730.
- [13.] D. Kralisch, D. Reinhardt, G. Kreisel. Implementing objectives of sustainability into ionic liquids research and development *Green Chemistry* **2007**, 9 1308-1318.
- [14.] Hannß Carl von Carlowitz. *Sylvicultura oeconomica oder Hauswirthliche Nachricht und Naturgemäße Anweisung zur Wilden Baum-Zucht. - Reprint der Ausg. Leipzig, Braun, 1713 / bearb. von Klaus Irmer und Angela Kießling*, TU Bergakademie Freiberg und Akademische Buchhandlung, Freiberg **2000**.

- [15.] Deutsche Gesellschaft Club of Rome. <http://www.clubofrome.de/home/index.html>; letzter Zugriff Oktober 2008..
- [16.] Agenda 21. <http://www.agenda21-treffpunkt.de/>; letzter Zugriff Oktober 2008.
- [17.] A. Azapagic. An integrated sustainability decision-support framework Part I: Problem structuring *International Journal of Sustainable Development & World Ecology* **2005**, 12 98-111.
- [18.] I. Renner, W. Klöpffer. Untersuchung der Anpassung von Ökobilanzen an spezifische Erfordernisse biotechnischer Prozesse und Produkte. Umweltbundesamt. **2005**. Berlin.
- [19.] R. A. Sheldon. Organic synthesis - past, present and future *Chemistry & Industry (London, United Kingdom)* **1992**, 903-906.
- [20.] R. A. Sheldon. Catalysis and pollution prevention *Chemistry & Industry (London)* **1997**, 12-15.
- [21.] R. A. Sheldon. Catalysis: the key to waste minimization *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, 68 381-388.
- [22.] R. A. Sheldon. Atom efficiency and catalysis in organic synthesis *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72 1233-1246.
- [23.] R. A. Sheldon. The E Factor: fifteen years on *Green Chemistry* **2007**, 9 1273-1283.
- [24.] R. A. Sheldon. Consider the environmental quotient *CHEMTECH* **1994**, 24 38-47.
- [25.] B. M. Trost. The atom economy: a search for synthetic efficiency *Science (Washington, DC, United States)* **1991**, 254 1471-1477.
- [26.] B. M. Trost. Atom economy - a challenge for organic synthesis: homogeneous catalysis leads the way *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1995**, 34 259-281.
- [27.] M. Bahadir, H. Hopf, B. König. Nachhaltigkeit beginnt im ersten Semester - neue Unterrichtsmaterialien für die Chemieausbildung *Carolo-Wilhelmina* **2003**, 1 44-49.
- [28.] J. Andraos. Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry: Applications to Reaction Analysis *Organic Process Research & Development* **2005**, 9 149-163.
- [29.] J. Andraos. Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry II: Evaluation of Named Organic Reactions and Application to Reaction Discovery *Organic Process Research & Development* **2005**, 9 404-431.
- [30.] P. T. Anastas, T. C. Williamson. Frontiers in green chemistry *Green Chemistry* **1998**, 1-26.
- [31.] P. T. Anastas, T. C. Williamson, Editors., *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*, **1998**.
- [32.] P. T. Anastas, L. G. Heine, T. C. Williamson. Green chemical syntheses and processes: introduction *ACS Symposium Series* **2000**, 767 1-6.
- [33.] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff. Origins, current status, and future challenges of green chemistry *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35 686-694.
- [34.] N. Winterton. Twelve more green principles *Green Chemistry* **2001**, 3 G73-G75.

- [35.] DIN EN ISO 14031: Umweltmanagement-Umweltleistungsbewertung-Leitlinien. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. **2000**. Berlin, Beuth-Verlag.
- [36.] Industrial environmental performance metrics: challenges and opportunities. Committee on Industrial Environmental Performance Metrics, National Academy of Engineering National Research Council. **1999**. National Academy Press, Washington, D.C.
- [37.] E. Heinzle, D. Weirich, F. Brogli, V. H. Hoffmann, G. Koller, M. A. Verduyn, K. Hungerbuehler. Ecological and Economic Objective Functions for Screening in Integrated Development of Fine Chemical Processes. 1. Flexible and Expandable Framework Using Indices *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37* 3395-3407.
- [38.] G. Koller, D. Weirich, F. Brogli, E. Heinzle, V. H. Hoffmann, M. A. Verduyn, K. Hungerbuehler. Ecological and Economic Objective Functions for Screening in Integrated Development of Fine Chemical Processes. 2. Stream Allocation and Case Studies *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37* 3408-3413.
- [39.] V. Stahlmann. In *Ökobilanzierung im betrieblichen Management* Ed.: M. Beck, Vogel-Verlag, Würzburg **1993**.
- [40.] G. Fleischer, W. P. Schmidt. Iterative screening LCA in an eco-design tool *International Journal of Life Cycle Assessment* **1997**, *2* 20-24.
- [41.] W. Staber. Folien zur Vorlesung, <http://iae.unileoben.ac.at/download/skripten/lca/teil5.pdf>, letzter Zugriff Oktober 2008.
- [42.] A. Biwer, E. Heinzle. Environmental assessment in early process development *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004**, *79* 597-609.
- [43.] E. Heinzle, A. Biwer, M. Eissen, M. A. Kholiq. Evaluation of biotechnological processes in early phases of development in relation to risks to the environment, safety, and health *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78* 301-305.
- [44.] A. D. Curzons, D. N. Mortimer, D. J. C. Constable, V. L. Cunningham. So you think your process is green, how do you know? - Using principles of sustainability to determine what is green - a corporate perspective *Green Chemistry* **2001**, *3* 1-6.
- [45.] D. J. C. Constable, A. D. Curzons, V. L. Cunningham. Metrics to 'green chemistry' - which are the best? *Green Chemistry* **2002**, *4* 521-527.
- [46.] J. Andraos, M. Sayed. On the use of "Green" metrics in the undergraduate organic chemistry lecture and lab to assess the mass efficiency of organic reactions *Journal of Chemical Education* **2007**, *84* 1004-1010.
- [47.] M. Eissen, J. O. Metzger. Environmental performance metrics for daily use in synthetic chemistry *Chemistry* **2002**, *8* 3580-3585.
- [48.] M. Eissen. *Dissertation*, Bewertung der Umweltverträglichkeit organisch-chemischer Synthesen, Universität Oldenburg, **2001**.
- [49.] P. T. Anastas, R. L. Lankey. Life cycle assessment and green chemistry: the yin and yang of industrial ecology *Green Chemistry* **2000**, *2* 289-295.
- [50.] R. L. Lankey, P. T. Anastas. Life-Cycle Approaches for Assessing Green Chemistry Technologies *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* 4498-4502.
- [51.] ISO 14040: 2006, Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. 2006. Brussels, Belgium, European Committee for Standardization.

-
- [52.] ISO 14044: 2006, Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. 2006. Brussels, Belgium, European Committee for Standardization.
- [53.] Life cycle assessment - an operational guideline to the ISO standards - part 2b. Guinée, J. B. 2001. Leiden, The Netherlands, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science - Leiden University.
- [54.] M. Bengtsson, B. Steen. Weighting in LCA - approaches and applications *Environmental Progress* **2000**, 19 101-109.
- [55.] D. W. Pennington, J. Potting, G. Finnveden, E. Lindeijer, O. Jolliet, T. Rydberg, G. Rebitzer. Life cycle assessment part 2: current impact assessment practice *Environ Int* **2004**, 30 721-739.
- [56.] Goedkoop, M. Spiensmaa R. The Ecoindicator 99 - A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment. Methodology Report. PRè Consultants. **2000**. Amersfort, The Netherlands.
- [57.] A. Azapagic. Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimization *Chemical Engineering Journal (Lausanne)* **1999**, 73 1-21.
- [58.] B. Alexander, G. Barton, J. Petrie, J. Romagnoli. Process synthesis and optimization tools for environmental design: methodology and structure *Computers & Chemical Engineering* **2000**, 24 1195-1200.
- [59.] A. Azapagic, R. Clift. The application of life cycle assessment to process optimisation *Computers & Chemical Engineering* **1999**, 23 1509-1526.
- [60.] G. S. Bhandar, M. Hauschild, T. McAloone. Implementing life cycle assessment in product development *Environmental Progress* **2003**, 22 255-267.
- [61.] D. Kralisch. In *Green Chemistry Metrics: Measuring and Monitoring Sustainable Processes* Eds.: A. Lapkin, D. Constable, Wiley-Blackwell, **2008**.
- [62.] H. Sugiyama, M. Hirao, R. Mendivil, U. Fischer, K. Hungerbuhler. A hierarchical activity model of chemical process design based on life cycle assessment *Process Safety and Environmental Protection* **2006**, 85 63-74.
- [63.] R. Bretz, P. Fankhauser. Life-cycle assessment of chemical production processes. A tool for ecological optimization *Chimia* **1997**, 51 213-217.
- [64.] S. K. Stefanis, A. G. Livingston, E. N. Pistikopoulos. Minimizing the environmental impact of process plants: a process systems methodology *Comput.Chem.Eng.* **1995**, 19 S39-S44.
- [65.] S. K. Stefanis, A. G. Livingston, E. N. Pistikopoulos. Environmental impact considerations in the optimal design and scheduling of batch processes *Comput.Chem.Eng.* **1997**, 21 1073-1094.
- [66.] G. E. Kniel, K. Delmarco, J. G. Petrie. Life cycle assessment applied to process design: environmental and economic analysis and optimization of a nitric acid plant *Environ.Prog.* **1996**, 15 221-228.
- [67.] R. Landsiedel, P. Saling. Assessment of toxicological risks for life cycle assessment and eco-efficiency analysis *International Journal of Life Cycle Assessment* **2002**, 7 261-268.

- [68.] D. R. Shonnard, A. Kicherer, P. Saling. Industrial Applications Using BASF Eco-Efficiency Analysis: Perspectives on Green Engineering Principles *Environmental Science and Technology* **2003**, 37 5340-5348.
- [69.] J. F. Jenck, F. Agterberg, M. J. Droscher. Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects *Green Chemistry* **2004**, 6 544-556.
- [70.] BASF-Gruppe: Ökoeffizienz-Analyse.
http://www.corporate.basf.com/de/sustainability/oekoeffizienz/?id=V00-cq8sdD9Hvbcp*q*, letzter Zugriff November 2008.
- [71.] C. Hochfeld, W. Jenseit. Allokation in Ökobilanzen und bei der Berechnung des Kumulierten Energieaufwandes (KEA), Erarbeitung von Basisdaten zum Energieaufwand und der Umweltbelastung von energieintensiven Produkten und Dienstleistungen für Ökobilanzen und Öko-Audits, Arbeitspapier im Rahmen des UBA-F&E-Vorhabens Nr. 104 01 123. Öko-Institut. **1998**. Darmstadt.
- [72.] A. Biwer, E. Heinzle. Process simulation for early environmental evaluation of biotechnological processes as illustrated by citric acid *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, 73 1467-1472.
- [73.] M. Hauschild, J. Jeswiet, L. Alting. From Life Cycle Assessment to Sustainable Production: Status and Perspectives *CIRP Annals - Manufacturing Technology* **2005**, 54 1-21.
- [74.] V. H. Hoffmann, G. J. McRae, K. Hungerbuehler. Methodology for Early-Stage Technology Assessment and Decision Making under Uncertainty: Application to the Selection of Chemical Processes *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43 4337-4349.
- [75.] Final Report of the SETAC-Europe Screening and Streamlining Working-Group, Society of Environmental Chemistry and Toxicology SETAC. Simplifying LCA: just a cut? **1997**. Brussels, Belgium.
- [76.] R. G. Hunt, T. K. Boguski, K. Weitz, A. Sharma. Case studies examining LCA Streamlining Techniques *International Journal of Life Cycle Assessment* **1998**, 3 36-42.
- [77.] F. Schmidt-Bleek. MIPS: a universal ecological measure? *Fresenius Environ.Bull.* **1993**, 2 306-311.
- [78.] F. Schmidt-Bleek. Wieviel Umwelt braucht der Mensch MIPS das Maß für ökologisches Wirtschaften. <http://www.wissenschaft-online.de/artikel/822380>; letzter Zugriff November 2008.
- [79.] G. Rebitzer, T. Ekvall, R. Frischknecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W. P. Schmidt, S. Suh, B. P. Weidema, D. W. Pennington. Life cycle assessment. Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications *Environment International* **2004**, 30 701-720.
- [80.] VDI-Richtlinie 4600: Cumulative Energy Demand - Terms, Definitions, Methods of Calculation. Verein Deutscher Ingenieure. **1997**. Düsseldorf.
- [81.] W. Klöpffer. In Defense of the Cumulative Energy Demand *International Journal of Life Cycle Assessment* **1997**, 2 61.
- [82.] M. A. J. Huijbregts, L. J. A. Rombouts, S. Hellweg, R. Frischknecht, A. J. Hendriks, D. Van de Meent, A. M. J. Ragas, L. Reijnders, J. Struijs. Is Cumulative Fossil Energy

- Demand a Useful Indicator for the Environmental Performance of Products?
Environmental Science and Technology **2006**, *40* 641-648.
- [83.] W. Walk, J. Buchgeister, L. Schebek. Verification of the Cumulative Energy Demand (CED) as a Simplified Indicator for LCA in *15th Annual Meeting of SETAC Europe*, 22.05.-25.05.2005, (Lille, France).
- [84.] M. Herrchen, W. Klein. Use of the life-cycle assessment (LCA) toolbox for an environmental evaluation of production processes *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72* 1247-1252.
- [85.] A. D. Curzons, D. C. Constable, V. L. Cunningham. Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents *Clean Products and Processes* **1999**, *1* 82-90.
- [86.] C. Jimenez-Gonzalez, A. D. Curzons, D. J. C. Constable, V. L. Cunningham. Expanding GSK's Solvent Selection Guide-application of life cycle assessment to enhance solvent selections *Clean Technologies and Environmental Policy* **2005**, *7* 42-50.
- [87.] K. Alfonsi, J. Colberg, P. J. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. A. Johnson, H. P. Kleine, C. Knight, M. A. Nagy, D. A. Perry, M. Stefaniak. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation *Green Chemistry* **2008**, *10* 31-36.
- [88.] C. Capello, S. Hellweg, K. Hungerbuehler. The Ecosolvent Tool ETH Zürich Safety & Environmental Technology Group Zürich 2006. <http://www.sust-chem.ethz.ch/tools/ecosolvent/>; letzter Zugriff Dezember 2008.
- [89.] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbuehler. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents *Green Chemistry* **2007**, *9* 927-934.
- [90.] C. H. Darvin, K. Monroe. SAGE Solvent Alternatives Guide: system improvements for selecting industrial surface cleaning alternatives *Metal Finishing* **1997**, *95* 24-25.
- [91.] H. Cabezas, R. Zhao, J. C. Bare, S. R. Nishtala. Designing environmentally benign solvent substitutes *NATO Science Series, 2: Environmental Security* **1999**, *62* 317-331.
- [92.] S. Elgue, L. Prat, P. Cognet, M. Cabassud, J. M. Le Lann, J. Cezerac. Influence of solvent choice on the optimization of a reaction-separation operation: application to a Beckmann rearrangement reaction *Separation and Purification Technology* **2004**, *34* 273-281.
- [93.] S. Elgue, L. Prat, M. Cabassud, J. Cezerac. Optimisation of solvent replacement procedures according to economic and environmental criteria *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)* **2006**, *117* 169-177.
- [94.] A. K. Hilaly, S. K. Sikdar. Pollution balance: a new methodology for minimizing waste production in manufacturing processes *Air & Waste* **1994**, *44* 1303-1308.
- [95.] H. Cabezas, J. C. Bare, S. K. Mallick. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm *Computers & Chemical Engineering* **1997**, *21* S305-S310.
- [96.] D. M. Young, H. Cabezas. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm *Computers & Chemical Engineering* **1999**, *23* 1477-1491.

- [97.] H. Cabezas, J. C. Bare, S. K. Mallick. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm-full version *Computers & Chemical Engineering* **1999**, 23 623-634.
- [98.] J. R. Liu, G. P. Peters, R. S. Wang, J. X. Yang. Hybrid life-cycle analysis and its applications in sustainable consumption researches *Shengtai Xuebao* **2007**, 27 5331-5336.
- [99.] A. Hugo, C. Ciumei, A. Buxton, E. N. Pistikopoulos. Environmental impact minimization through material substitution: a multi-objective optimization approach *Green Chemistry* **2004**, 6 407-417.
- [100.] Methodik der produktbezogenen Ökobilanzen - Wirkungsbilanz und Bewertung, UBA-Texte 23/95. Umweltbundesamt. **1995**. Berlin.
- [101.] B. S. Blanchard, W. J. Fabrycky. *Systems engineering and analysis*, Prentice-Hall International Series in Industrial and Systems, New York **1998**.
- [102.] G. A. Norris. Integrating life cycle cost analysis and LCA *International Journal of Life Cycle Assessment* **2001**, 6 118-120.
- [103.] K. G. Shapiro. Incorporating costs in LCA *International Journal of Life Cycle Assessment* **2001**, 6 121-123.
- [104.] W. Klöpffer, I. Renner. Lebenszyklusbasierte Nachhaltigkeitsbewertung von Produkten, (TECHNIKFOLGENABSCHÄTZUNG - Theorie und Praxis, Nr. 3, 16. Jahrgang). 32-38. **2007**. Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS).
- [105.] G. Rebitzer, D. Hunkeler, O. Jolliet. LCC - the economic pillar of sustainability: Methodology and application to wastewater treatment *Environmental Progress* **2003**, 22 241-249.
- [106.] G. Rebitzer, D. Hunkeler. Life cycle costing in LCM: Ambitions, opportunities, and limitations - Discussing a framework *International Journal of Life Cycle Assessment* **2003**, 8 253-256.
- [107.] W. P. Schmidt. Life cycle costing as part of design for environment - Environmental business cases *International Journal of Life Cycle Assessment* **2003**, 8 167-174.
- [108.] W. Klöpffer. Life-Cycle Based Methods for Sustainable Product Development. Editorial for the Life Cycle Management, Section in *International Journal of Life Cycle Assessment* 8, 157-159. 157-159. **2003**.
- [109.] W. Klöpffer. Life cycle assessment as part of sustainability assessment for chemicals *Environmental Science and Pollution Research International* **2005**, 12 173-177.
- [110.] M. Finkbeiner, K. Reimann, R. Ackermann. Life Cycle Sustainability Assessment (LCSA) for products and processes, Technische Universität Berlin, SETAC Europe 18th Annual Meeting, 25.-29.05. **2008**, Warsaw, Poland; <http://se.setac.org/files/lc01-1.pdf>; letzter Zugriff Januar 2009.
- [111.] M. O'Brien, A. Doig, R. Clift. Social and Environmental Life Cycle Assessment *International Journal of Life Cycle Assessment* **1996**, 1 231-237.
- [112.] L. Dreyer, M. Hauschild, J. Schierbeck. A Framework for Social Life Cycle Impact Assessment *International Journal of Life Cycle Assessment* **2006**, 11 88-97.
- [113.] A. Jørgensen, A. Le Bocq, L. Nazarkina, M. Hauschild. Methodologies for Social Life Cycle Assessment *International Journal of Life Cycle Assessment* **2008**, 13 96-103.

- [114.] P. Saling, C. Gensch, D. Kölsch, G. Kreisel, D. Kralisch, A. Diehlmann, D. Preuße, M. Meurer, I. Schmidt. Entwicklung der Nachhaltigkeitsbewertung SEEBALANCE® im BMBF-Projekt "Nachhaltige Aromatenchemie". **2007**. Karlsruher Schriften zur Geographie und Geoökologie, Band 22.
- [115.] BASF-Gruppe: Was ist SEEBALANCE®?
http://www.corporate.basf.com/de/sustainability/oekoeffizienz/seebalance.htm?id=cq8sdD9Hvbcq*, letzter Zugriff November 2008.
- [116.] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H. J. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hirschler, T. Nemecek, G. Rebitzer, M. Spielmann. The ecoinvent database: Overview and methodological framework *International Journal of Life Cycle Assessment* **2005**, 10 3-9.
- [117.] SimaPro v.7, 2006, PRé Consultants, Netherlands.
- [118.] PROBAS - Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente.
<http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php>; letzter Zugriff Januar 2006.
- [119.] Ecoinvent database by Frischknecht *et al.*, v1.3, 2006, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Switzerland.
- [120.] Umberto v5.0, 2005. ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg; ifeu Institut für Energie- und Umweltforschung, Heidelberg; Germany.
- [121.] B. Grahl, E. Schmincke. Evaluation and decision-making processes in life cycle assessment *Int.J.Life Cycle Assess.* **1996**, 1 32-35.
- [122.] Dow Chemicals. *Dow's Fire & Explosion Hazard Classification Guide*, AIChE Technical Manual. 1994. American Institute of Chemical Engineers: New York.
- [123.] K. A. Ruppert. Vereinfachte Risikobewertung *Chemie Ingenieur Technik* **1999**, 71 30-31.
- [124.] G. Koller, U. Fischer, K. Hungerbuehler. Assessing Safety, Health, and Environmental Impact Early during Process Development *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39 960-972.
- [125.] G. Koller. *Dissertation*, Identification and Assessment of Relevant Environmental, Health and Safety Aspects During Early Phases of Process Development, Technische Universität Graz, **2000**.
- [126.] J. P. Brans, P. H. Vincke. A Preference Ranking Organization Method - (the Promethee Method for Multiple Criteria Decision-Making) *Management Science* **1985**, 31 647-656.
- [127.] Decision Lab 2000, v 1.01.0386, 2005, Visual Decision Inc. **2008**.
- [128.] J. S. Wilkes. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents *Green Chemistry* **2002**, 4 73-80.
- [129.] N. V. Plechkova, K. R. Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry *Chemical Society Reviews* **2008**, 37 123-150.
- [130.] P. Walden. Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze *Bull.Acad.Imper.Sci.St.Petersburg* **1914**, 8 405-422.
- [131.] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr. Electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature *Journal of the Electrochemical Society* **1951**, 98 207-212.

- [132.] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts *Journal of the Electrochemical Society* **1951**, 98 203-206.
- [133.] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97 3264-3265.
- [134.] J. Robinson, R. A. Osteryoung. An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101 323-327.
- [135.] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis *Inorganic Chemistry* **1982**, 21 1263-1264.
- [136.] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes. Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts *Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51 480-483.
- [137.] S. E. Fry, N. J. Pienta. Effects of molten salts on reactions. Nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107 6399-6400.
- [138.] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 965-967.
- [139.] P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Boesmann. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate - an even 'greener' ionic liquid *Green Chemistry* **2002**, 4 400-404.
- [140.] P. Wasserscheid, M. Sessing, W. Korth. Hydrogen sulfate and tetrakis(hydrogen sulfato)borate ionic liquids: synthesis and catalytic application in highly Bronsted-acidic systems for Friedel-Crafts alkylation *Green Chemistry* **2002**, 4 134-138.
- [141.] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions *Green Chemistry* **2002**, 4 407-413.
- [142.] P. Wasserscheid, B. Driessen-Hoelscher, R. van Hal, H. C. Steffens, J. Zimmermann. New, functionalized ionic liquids from Michael-type reactions - a chance for combinatorial ionic liquid development *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2003**, 2038-2039.
- [143.] J. F. Brennecke, E. J. Maginn. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing *AIChE Journal* **2001**, 47 2384-2389.
- [144.] P. Wasserscheid, W. Keim. Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39 3773-3789.
- [145.] M. Freemantle. Designer solvents - Ionic liquids may boost clean technology development *Chemical & Engineering News* **1998**, 76 32-37.
- [146.] M. Freemantle. Ionic liquids prove increasingly versatile *Chemical & Engineering News* **1999**, 77 23-24.
- [147.] M. Freemantle. Eyes on ionic liquids *Chemical & Engineering News* **2000**, 78 37-50.

- [148.] M. J. Earle, K. R. Seddon. Ionic liquids. Green solvents for the future *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72 1391-1398.
- [149.] M. J. Earle, K. R. Seddon. Ionic liquids: green solvents for the future *ACS Symposium Series* **2002**, 819 10-25.
- [150.] D. C. Bowman. Teaching solvent effects on SN2 reactions by the introduction of ionic liquids *Chemical Educator* **2006**, 11 64-66.
- [151.] S. Mallakpour, Z. Rafiee. Ionic liquids as novel and green media for clean synthesis of soluble aromatic-aliphatic poly(amide-ester)s containing hydroxynaphthalene urazole moiety *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19 1015-1023.
- [152.] M. Freemantle. New horizons for ionic liquids - Green 'designer solvents' find additional effective uses, now for enzyme catalysis and in classic organic synthesis *Chemical & Engineering News* **2001**, 79 21-25.
- [153.] R. A. Sheldon. Catalytic reactions in ionic liquids *Chem. Commun.* **2001**, 23 2399-2407.
- [154.] P. Wasserscheid, W. Keim. Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, 39 3772-3789.
- [155.] P. Wasserscheid, M. Haumann. Catalyst recycling using ionic liquids *Catalysis by Metal Complexes* **2006**, 30 183-213.
- [156.] R. Sheldon. Catalytic reactions in ionic liquids *Chemical Communications* **2001**, 2399-2407.
- [157.] P. Wasserscheid. Innovative solvents for two phase catalysis. Ionic liquids *Chemie in Unserer Zeit* **2003**, 37 52-63.
- [158.] T. Welton. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis *Chemical Reviews* **1999**, 99 2071-2083.
- [159.] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon. Diels-Alder reactions in ionic liquids *Green Chemistry* **1999**, 1 23-25.
- [160.] S. T. Handy, X. Zhang. Organic synthesis in ionic liquids: the Stille coupling *Organic Letters* **2001**, 3 233-236.
- [161.] K. R. Seddon, A. Stark. Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids *Green Chemistry* **2002**, 4 119-123.
- [162.] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki. Immobilization of Pd(OAc)₂ in Ionic Liquid on Silica: Application to Sustainable Mizoroki-Heck Reaction *Organic Letters* **2004**, 6 2325-2328.
- [163.] T. Welton. Ionic liquids in catalysis *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 2459-2477.
- [164.] P. J. Dyson, D. Zhao. Hydrogenation *Multiphase Homogeneous Catalysis* **2005**, 2 494-511.
- [165.] E. Janus, I. Goc-Maciejewska, M. Lozynski, J. Pernak. Diels-Alder reaction in protic ionic liquids *Tetrahedron Letters* **2006**, 47 4079-4083.
- [166.] M. Haumann, A. Riisager. Hydroformylation in room temperature ionic liquids (RTILs): Catalyst and process developments *Chemical Reviews* **2008**, 108 1474-1497.

- [167.] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann. Propene and 1-octene hydroformylation with silica-supported, ionic liquid-phase (SILP) Rh-phosphine catalysts in continuous fixed-bed mode *Catalysis Letters* **2003**, *90* 149-153.
- [168.] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann. Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts *Journal of Catalysis* **2003**, *219* 452-455.
- [169.] M. L. Dietz. Ionic liquids as extraction solvents: where do we stand? *Separation Science and Technology* **2006**, *41* 2047-2063.
- [170.] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C7, C12, and C16) using the ionic liquid [C8mim][BF4] *Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* 966-972.
- [171.] M. Matsumoto, M. Mikami, K. Kondo. Separation of organic nitrogen compounds by supported liquid membranes based on ionic liquids *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2006**, *49* 256-261.
- [172.] P. Izak, M. Kockerling, U. Kragl. Stability and selectivity of a multiphase membrane, consisting of dimethylpolysiloxane on an ionic liquid, used in the separation of solutes from aqueous mixtures by pervaporation *Green Chemistry* **2006**, *8* 947-948.
- [173.] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedragger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon. Biocatalysis in ionic liquids *Green Chemistry* **2002**, *4* 147-151.
- [174.] D. Weuster-Botz. Process intensification of whole-cell biocatalysis with ionic liquids *Chemical Record* **2007**, *7* 334-340.
- [175.] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedragger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon. Biocatalysis in ionic liquids *Green Chemistry* **2002**, *4* 147-151.
- [176.] F. Endres. Ionic liquids for metal deposition *Nachrichten aus der Chemie* **2007**, *55* 507-511.
- [177.] A. P. Abbott, K. J. McKenzie. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8* 4265-4279.
- [178.] H. Sakaebe, H. Matsumoto. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery *Electrochemistry Communications* **2003**, *5* 594-598.
- [179.] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp. High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, *7* A97-A101.
- [180.] D. Wei, A. Ivaska. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors *Anal Chim Acta* **2008**, *607* 126-135.
- [181.] D. S. Silvester, R. G. Compton. Electrochemistry in room temperature ionic liquids: a review and some possible applications *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)* **2006**, *220* 1247-1274.
- [182.] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G. T. Wei. Ionic liquids in analytical chemistry *Analytical Chemistry* **2006**, *78* 2892-2902.
- [183.] P. L. Short. Out of the Ivory Tower *Chem.Eng.News* **2006**, *84* 15-21.

- [184.] H. Olivier-Bourbigou, F. Hugues. In *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, ed. R.D. Rogers, K. R. Seddon, S. Volkov, *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, Kluwer, Dordrecht. 92, 67-84. 2002.
- [185.] M. Freemantle. BASF's smart ionic liquids process scavenges acid on a large scale without producing solids *Chemical & Engineering News* **2003**, 81 9.
- [186.] Basionics: Ionic Liquids Applications. <http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/applications/>; letzter Zugriff Februar 2009.
- [187.] T. J. S. Schubert, A. Reisinger. The commercialization of ionic liquids: The view of an established start-up company *Abstracts of Papers, 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 17-21, 2008* **2008**, IEC-187.
- [188.] M. P. Atkins, P. Davy, G. Fitzwater, O. Rouher, K. R. Seddon, Swindall, J. Ionic Liquids: A Map for Industrial Innovation, Report Q001, January 2004, QUILL, Belfast. 2004.
- [189.] N. Menshutkin. *Z.Phys.Chem.* **1890**, 6 41-57.
- [190.] C. M. Gordon, M. J. Muldoon. Synthesis and purification: synthesis of ionic liquids *Ionic Liquids in Synthesis (2nd Edition)* **2008**, 1 7-25.
- [191.] D. A. Waterkamp, M. Heiland, M. Schlueter, J. C. Sauvageau, T. Beyersdorff, J. Thoeming. Synthesis of ionic liquids in micro-reactors-a process intensification study *Green Chemistry* **2007**, 9 1084-1090.
- [192.] R. S. Varma, V. V. Namboodiri. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, 643-644.
- [193.] R. S. Varma, V. V. Namboodiri. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 1309-1331.
- [194.] M. C. Law, K. Y. Wong, T. H. Chan. Solvent-free route to ionic liquid precursors using a water-moderated microwave process *Green Chemistry* **2002**, 4 328-330.
- [195.] M. Deetlefs, K. R. Seddon. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation *Green Chemistry* **2003**, 5 181-186.
- [196.] T. Erdmenger, R. M. Paulus, R. Hoogenboom, U. S. Schubert. Scaling-up the Synthesis of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride under Microwave Irradiation *Australian Journal of Chemistry* **2008**, 61 197-203.
- [197.] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72 2275-2287.
- [198.] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions *Green Chemistry* **2002**, 4 407-413.
- [199.] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts *Inorganic Chemistry* **1996**, 35 1168-1178.
- [200.] A. J. Carmichael, M. Deetlefs, M. J. Earle, U. Froehlich, K. R. Seddon. Ionic liquids: Improved syntheses and new products *ACS Symposium Series* **2003**, 856 14-31.

- [201.] M. J. Earle, K. R. Seddon. Preparation of imidazole carbenes and the use thereof for the synthesis of ionic liquids. (Queen's University of Belfast, UK. 2001-GB1487[2001077081], 21. 18-10-2001. WO. 5-4-2001.
- [202.] I. Ugi, A. Domling, W. Horl. Multicomponent reactions in organic chemistry *Endeavour* **1994**, 18 115-122.
- [203.] R. Fernando De Souza, V. Rech, J. Dupont. Alternative synthesis of a dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid mixture and its use in poly(acrylonitrile-butadiene) hydrogenation *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, 344 153-155.
- [204.] W. M. Nelson. Are ionic liquids green solvents? *ACS Symposium Series* **2002**, 818 30-41.
- [205.] K. M. Docherty, C. F. Kulpa, Jr. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids *Green Chemistry* **2005**, 7 185-189.
- [206.] M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells. Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology *Green Chemistry* **2005**, 7 9-14.
- [207.] B. Jastorff, R. Stoermann, J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nuechter, B. Ondruschka, J. Filser. How hazardous are ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation *Green Chemistry* **2003**, 5 136-142.
- [208.] B. Jastorff, K. Moelter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroeder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stoermann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoeming. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products *Green Chemistry* **2005**, 7 362-372.
- [209.] K. J. Kulacki, G. A. Lamberti. Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae *Green Chemistry* **2008**, 10 104-110.
- [210.] C. Pretti, C. Chiappe, D. Pieraccini, M. Gregori, F. Abramo, G. Monni, L. Intorre. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*) *Green Chemistry* **2006**, 8 238-240.
- [211.] J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays *Ecotoxicology and environmental safety* **2004**, 58 396-404.
- [212.] J. Ranke, S. Stolte, R. Stoermann, J. Arning, B. Jastorff. Design of Sustainable Chemical Products - The Example of Ionic Liquids *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2007**, 107 2183-2206.
- [213.] F. Stock, J. Hoffmann, J. Ranke, R. Stoermann, B. Ondruschka, B. Jastorff. Effects of ionic liquids on the acetylcholinesterase - a structure-activity relationship consideration *Green Chemistry* **2004**, 6 286-290.
- [214.] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke. Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids *Green Chemistry* **2006**, 8 621-629.
- [215.] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Boeschen, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke. Effects of different head groups and functionalized side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids *Green Chemistry* **2007**, 9 1170-1179.

- [216.] J. F. Fernandez, D. Waterkamp, J. Thoeming. Recovery of ionic liquids from wastewater: Aggregation control for intensified membrane filtration *Desalination* **2008**, 224 52-56.
- [217.] T. Welton. Is catalysis in ionic liquids a potentially green technology? *Green Chem.* **2008**, 10 483.
- [218.] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate *Green Chemistry* **2003**, 5 361-363.
- [219.] R. D. Rogers, G. Gurau. On the green? *Materials World* **2007**, 15 25-27.
- [220.] J. H. Clark, S. J. Tavener. Alternative Solvents: Shades of Green *Organic Process Research & Development* **2007**, 11 149-155.
- [221.] C. Hilgers, P. Wasserscheid. Quality aspects and other questions related to commercial ionic liquid production *Ionic Liquids in Synthesis* **2003**, 21-33.
- [222.] Agenda 21, Kapitel 36. <http://www.agenda21-treffpunkt.de/archiv/ag21dok/kap36.htm>; letzter Zugriff Februar 2009.
- [223.] T. J. Collins. Introducing green chemistry in teaching and research *Journal of Chemical Education* **1995**, 72 965-966.
- [224.] M. C. Cann. Bringing state-of-the-art, applied, novel, green chemistry to the classroom by employing the Presidential Green Chemistry Challenge Awards *Journal of Chemical Education* **1999**, 76 1639-1641.
- [225.] D. L. Hjeresen, D. L. Schutt, J. M. Boese. Green chemistry and education *Journal of Chemical Education* **2000**, 77 1543-1544, 1547.
- [226.] S. M. Reed, J. E. Hutchison. Green chemistry in the organic teaching laboratory: an environmentally benign synthesis of adipic acid *Journal of Chemical Education* **2000**, 77 1627-1629.
- [227.] A. S. Matlack. *Introduction to Green Chemistry*, Marcel Dekker Inc, New York **2001**.
- [228.] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff. Origins, current status, and future challenges of green chemistry *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35 686-694.
- [229.] A. Diehlmann, G. Kreisel, R. Gorges. Contribution to "developing sustainability" in chemical education *Chemical Educator* **2003**, 8 102-106.
- [230.] H. J. Bader, M. Bahadir, D. Lenoir. *Green Chemistry - Nachhaltigkeit in der Chemie*, Ed.: Gesellschaft deutscher Chemiker (GDCh), Wiley-VCH Weinheim, **2003**.
- [231.] M. C. Cann, T. A. Dickneider. Infusing the chemistry curriculum with green chemistry using real-world examples, web modules, and atom economy in organic chemistry courses *Journal of Chemical Education* **2004**, 81 977-980.
- [232.] Y. m. Song, Y. c. Wang, Z. y. Geng. Some exercises reflecting green chemistry concepts *Journal of Chemical Education* **2004**, 81 691-692.
- [233.] E. S. Santos, I. C. G. Garcia, E. F. L. Gomez. Caring for the environment while teaching organic chemistry *Journal of Chemical Education* **2004**, 81 232-238.
- [234.] E. S. Uffelman. News from online: Green Chemistry *Journal of Chemical Education* **2004**, 81 172, 174-172, 176.

- [235.] J. A. Haack, J. E. Hutchison, M. M. Kirchhoff, I. J. Levy. Going green: lecture assignments and laboratory experiences for the college curriculum *Journal of Chemical Education* **2005**, 82 974-976.
- [236.] Green Chemistry Organic Laboratory, Universität Oregon.
<http://www.uoregon.edu/~hutchlab/greenchem/organiclab.html>; letzter Zugriff September 2008.
- [237.] ACS Green Chemistry Institute®. www.acs.org/greenchemistry; letzter Zugriff Januar 2009.
- [238.] A. Diehlmann. *Dissertation*, Beitrag zur Implementierung des Leitbildes "Nachhaltige Entwicklung" in die Chemieausbildung, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2002**.
- [239.] A. Diehlmann, G. Kreisel, R. Gorges. Contribution to "developing sustainability" in chemical education *Chem.Educ.* **2003**, 8 102-106.
- [240.] Green Chemistry - Clean Chemistry? *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule* **2007**, 5.
- [241.] K. G. Steinhäuser. Sustainable chemistry and REACH. Did it achieve its goal? *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule* **2007**, 56 6-9.
- [242.] F. Endres. Ionic liquids. New solvents for chemistry and electrochemistry *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule* **2007**, 56 9-12.
- [243.] B. Kirschenmann, C. Bolte. Chemistry (in) the extra-class on the subject of bioenergy. Conception of an educational provision in secondary education II *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule* **2007**, 56 25-30.
- [244.] I. Kaufmann, P. Menzel. Chemistry with microwave. New potentials and ways *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule* **2007**, 56 31-34.
- [245.] G. Leerhoff, I. Eilks. What belongs into what barrel. A group puzzle on the subject "garbage" for elementary instructions *Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule* **2007**, 56 46-47.
- [246.] J. Ranke, B. Koenig, A. Diehlmann, G. Kreisel, M. Nuechter, R. Stoermann, H. Hopf. Sustainability via Internet. NOP - a new organic chemical fundamental practice *Chemie in Unserer Zeit* **2004**, 38 258-266.
- [247.] J. Ranke, M. Bahadir, M. Eissen, B. Koenig. Developing and disseminating NOP: an online, open-access, organic chemistry teaching resource to integrate sustainability concepts in the laboratory *Journal of Chemical Education* **2008**, 85 1000-1005.
- [248.] NOP - Nachhaltigkeit im Organisch-Chemischen Praktikum. <http://www.oc-praktikum.de>; letzter Zugriff Januar 2009.
- [249.] GEMs (Greener Educational Materials for Chemists).
<http://greenchem.uoregon.edu/gems.html>; letzter Zugriff Januar 2009.
- [250.] J. A. Haack, J. E. Hutchison. GEMs: A database of Greener Education Materials for chemists. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, 2005, CHED-1360. 2005.
- [251.] G. D. Bennett. Incorporating green chemistry into the undergraduate curriculum: The development process *Abstracts of Papers, 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 17-21, 2008* **2008**, CHED-010.

- [252.] G. D. Bennett. A green enantioselective aldol condensation for the undergraduate organic laboratory *Journal of Chemical Education* **2006**, 83 1871-1872.
- [253.] B. F. Forfeke, M. J. Campbell. Ionic liquids in undergraduate organic laboratory. Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28-April 1, **2004**, CHED-775. 2004.
- [254.] O. Fai-Yengo, A. Chumbow, M. J. Campbell. Ionic liquids in the undergraduate laboratory. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, **2005**, IEC-085. 2005.
- [255.] O. Fai-Yengo, A. Chumbow, M. J. Campbell. Synthesis of ionic liquids as an undergraduate laboratory experiment. Abstracts of Papers, 229th ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17, **2005**, CHED-710. 2005.
- [256.] T. H. Chan. Ionic liquids and education: Where teaching and research intersect *Abstracts of Papers, 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, United States, March 26-30, 2006* **2006**, IEC-242.
- [257.] M. M. Kirchhoff. Ionic liquids in chemistry education: What role? *Abstracts of Papers, 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, United States, March 26-30, 2006* **2006**, IEC-245.
- [258.] K. K. W. Mak, J. Siu, Y. M. Lai, P. k. Chan. Mannich reactions in room temperature ionic liquids (RTILs): An advanced undergraduate project of green chemistry and structural elucidation *Journal of Chemical Education* **2006**, 83 943-946.
- [259.] A. Große Böwing. *Dissertation, Zur Kinetik und Reaktionstechnik der Synthese Ionischer Flüssigkeiten*, Universität Bayreuth, **2006**.
- [260.] J. Kaerkkäinen, J. Asikkala, R. S. Laitinen, M. K. Lajunen. Effect of temperature on the purity of product in the preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **2004**, 59 763-770.
- [261.] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Eds.: E. Bartholomè, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1975**.
- [262.] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim **2000**.
- [263.] S. Carda-Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 375 191-199.
- [264.] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. De Souza. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids *Organic Syntheses* **2003**, 79 236-243.
- [265.] A. Große Böwing, A. Jess. Kinetics of single- and two-phase synthesis of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride *Green Chemistry* **2005**, 7 230-235.
- [266.] A. Grosse Boewing, A. Jess. Kinetics of single- and two-phase synthesis of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride *Green Chemistry* **2005**, 7 230-235.
- [267.] J. Sorina-Müller, W. Fried. Fernstudium "Innovative Produktentwicklung", Modul "Versuchsplanung". **2003**. Technische Universität Ilmenau, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- [268.] E. Scheffler. *Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung*, Ed.: E. Scheffler, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1986**

- [269.] W. Kleppmann. *Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren. Praxisreihe Qualitätswissen, 2.*, erweiterte Auflage ed., Ed.: F. J. Brunner, Carl Hanser Verlag München Wien, **2001**
- [270.] V. Czitrom. One-factor-at-a-time versus designed experiments *American Statistician* **1999**, 53 126-131.
- [271.] M. Lim, H. Ye, E. M. Drakakis, X. Yue, A. E. G. Cass, N. Panoskaltis, A. Mantalaris. Towards information-rich bioprocessing: Generation of spatio-temporal profiles through the use of design of experiments to determine optimal number and location of sensors-An example in thermal profiles *Biochemical Engineering Journal* **2008**, 40 1-7.
- [272.] K. M. Lee, D. F. Gilmore. Statistical experimental design for bioprocess modeling and optimization analysis. Repeated-measures method for dynamic biotechnology process *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2006**, 135 101-115.
- [273.] W. L. Yu, S. J. Wu, S. W. Shiah. Parametric analysis of the proton exchange membrane fuel cell performance using design of experiments *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33 2311-2322.
- [274.] M. F. Torchio, M. G. Santarelli, A. Nicali. Experimental analysis of the CHP performance of a PEMFC stack by a 24 factorial design. *Journal of Power Sources* 149, 33-43. **2005**.
- [275.] R. C. Dante, J. L. Escamilla, V. Madrigal, T. Theuss, J. de Dios Calderon, O. Solorza, R. Rivera. Fractional factorial design of experiments for PEM fuel cell performances improvement *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 28 343-348.
- [276.] Y. K. Yang. Optimization of a photoresist coating process for photolithography in wafer manufacturing via design of experiments method *Microelectronics International* **2006**, 23 26-32.
- [277.] H. Lu, L. He, J. Liu. Optimal process parameter design of CMP based on DOE *Bandaoti Jishu* **2008**, 33 401-403.
- [278.] Fachartikel Motorenentwicklung. <http://www.reithofer-partner.at/Texte/Fachartikel-Motorenentwicklung.doc>; letzter Zugriff August 2008.
- [279.] P. Dimopoulos, C. Rechsteiner, P. Soltic, C. Laemmle, K. Boulouchos. Increase of passenger car engine efficiency with low engine-out emissions using hydrogen-natural gas mixtures: A thermodynamic analysis *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32 3073-3083.
- [280.] W. Schmid. Statistical planning of experiments. Examples of applications from the chemical industry *Chemie Ingenieur Technik* **1971**, 43 583-590.
- [281.] G. Lewandowski, J. Cwirko. Uncommon applications of statistical methods of the design of experiments in chemical technology and environment protection *Polish Journal of Chemical Technology* **2007**, 9 63-67.
- [282.] E. Scheffler. *Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung*, Ed.: E. Scheffler, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1974**.
- [283.] O. Diels, K. Alder. Syntheses in the hydroaromatic series. I. Addition of "diene" hydrocarbons *Justus Liebigs Ann.Chem.* **1928**, 460 98-122.
- [284.] D. C. Rideout, R. Breslow. Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102 7816-7817.

- [285.] P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul. Dramatic rate accelerations of Diels-Alder reactions in 5 M lithium perchlorate-diethyl ether: the cantharidin problem reexamined *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* 4595-4596.
- [286.] P. A. Grieco, J. L. Collins, S. T. Handy. Acid catalyzed ionic Diels-Alder reactions in concentrated solutions of lithium perchlorate in diethyl ether *Synlett* **1995**, 1155-1157.
- [287.] S. T. Handy, P. A. Grieco, C. Mineur, L. Ghosez. Lithium trifluoromethanesulfonimide in acetone or diethyl ether as a safe alternative to lithium perchlorate in diethyl ether for effecting Diels-Alder reactions. Unexpected influence of the counterion on exo/endo selectivity *Synlett* **1995**, 565-567.
- [288.] M. J. Diego-Castro, H. C. Hailes. Studies on the use of surfactants in aqueous Diels-Alder reactions *Tetrahedron Letters* **1998**, *39* 2211-2214.
- [289.] J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller. The correlation of solvent effects on the stereoselectivities of Diels-Alder reactions by means of linear free energy relationships. A new empirical measure of solvent polarity *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84* 297-304.
- [290.] C. Cativiela, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, A. Avenoza, J. M. Peregrina, M. A. Roy. Development of a model to explain the influence of the solvent on the rate and selectivity of Diels-Alder reactions *Journal of Physical Organic Chemistry* **1991**, *4* 48-52.
- [291.] C. Cativiela, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, A. J. Royo, L. Salvatella, X. Assfeld, M. F. Ruiz-Lopez. Experimental and theoretical study of the influence of the solvent on asymmetric Diels-Alder reactions *Journal of Physical Organic Chemistry* **1992**, *5* 230-238.
- [292.] C. Cativiela, J. I. Garcia, J. Gil, R. M. Martinez, J. A. Mayoral, L. Salvatella, J. S. Urieta, A. M. Mainar, M. H. Abraham. Solvent effects on Diels-Alder reactions. The use of aqueous mixtures of fluorinated alcohols and the study of reactions of acrylonitrile *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry* **1997**, 653-660.
- [293.] C. Cativeia, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, L. Salvatella. Modeling of solvent effects on the Diels-Alder reaction *Chemical Society Reviews* **1996**, *25* 209-218.
- [294.] R. Breslow. Hydrophobic effects on simple organic reactions in water *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24* 159-164.
- [295.] W. Blokzijl, M. J. Blandamer, J. B. F. N. Engberts. Diels-Alder reactions in aqueous solutions. Enforced hydrophobic interactions between diene and dienophile *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* 4241-4246.
- [296.] T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf. Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids *Tetrahedron Letters* **1999**, *40* 793-796.
- [297.] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon. Diels-Alder reactions in ionic liquids *Green Chemistry* **1999**, *1* 23-25.
- [298.] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, T. Welton. The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids *Green Chemistry* **2002**, *4* 517-520.
- [299.] E. Janus, I. Goc-Maciejewska, M. Lozynski, J. Pernak. Diels-Alder reaction in protic ionic liquids *Tetrahedron Letters* **2006**, *47* 4079-4083.

- [300.] G. Silvero, M. J. Arevalo, J. L. Bravo, M. Avalos, J. L. Jimenez, I. Lopez. An in-depth look at the effect of Lewis acid catalysts on Diels-Alder cycloadditions in ionic liquids *Tetrahedron* **2005**, 61 7105-7111.
- [301.] R. A. Bartsch, S. V. Dzyuba. Polarity variation of room temperature ionic liquids and its influence on a Diels-Alder reaction *ACS Symposium Series* **2003**, 856 289-299.
- [302.] G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, B. Koenig. Low-melting sugar-urea-salt mixtures as solvents for Diels-Alder reactions *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, 1170-1172.
- [303.] G. Imperato. *Dissertation*, New organic solvents based on carbohydrates, Universität Regensburg, **2007**.
- [304.] G. Imperato, R. Vasold, B. Koenig. Stille reactions with tetraalkylstannanes and phenyltrialkylstannanes in low melting sugar-urea-salt mixtures *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, 348 2243-2247.
- [305.] G. Imperato, S. Hoeger, D. Lenoir, B. Koenig. Low melting sugar-urea-salt mixtures as solvents for organic reactions-estimation of polarity and use in catalysis *Green Chemistry* **2006**, 8 1051-1055.
- [306.] Mündliche Mitteilung, Florian Ilgen (Regensburg), Juni 2008.
- [307.] D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, B. Koenig, G. Kreisel. Evaluating the greenness of alternative reaction media *Green Chemistry* **2008**, 10 1170-1181.
- [308.] C. Reichardt. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1994**, 94 2319-2358.
- [309.] X. Han, D. W. Armstrong. Using geminal dicationic ionic liquids as solvents for high-temperature organic reactions *Organic letters* **2005**, 7 4205-4208.
- [310.] G. Silvero, M. J. Arevalo, J. L. Bravo, M. Avalos, J. L. Jimenez, I. Lopez. An in-depth look at the effect of Lewis acid catalysts on Diels-Alder cycloadditions in ionic liquids *Tetrahedron* **2005**, 61 7105-7111.
- [311.] A. Vidis, C. A. Ohlin, G. Laurency, E. Kuesters, G. Sedelmeier, P. J. Dyson. Rationalisation of solvent effects in the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and methyl acrylate in room temperature ionic liquids *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, 347 266-274.
- [312.] Mündliche Mitteilung, Florian Ilgen (Regensburg), Februar **2008**.
- [313.] Sicherheitsdatenblätter zu ionischen Flüssigkeiten. <http://www.iolitec.de/>; letzter Zugriff Februar 2009.
- [314.] Sicherheitsdatenblätter zu ionischen Flüssigkeiten. <http://www.merck-chemicals.com/>; letzter Zugriff Februar 2009.
- [315.] P. Wasserscheid. Transition metal catalysis in ionic liquids *Ionic Liquids in Synthesis* **2003**, 213-257.
- [316.] J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark. MiMiLe - Middle-German Cluster of Microreaction Teaching Experiments, Multi-Component-Reaction (MCR) to yield Imidazolium-based Ionic Liquids (ILs) with Microreaction Technology (MRT): An eco-friendly and economical access to promising media", Postersession anlässlich der Preisverleihung "Paul Walden Lecture Award", Leipzig, **2008**.

- [317.] Accelerating ionic liquid commercialization. Technical report, BCS Incorporate **2004**. www.chemicalvision2020.org/pdfs/ionicliquid_commercialization.pdf; letzter Zugriff Februar 2009.
- [318.] G. Miglierini. Ionic liquids: not only green chemistry, but with a great potential *Chimica Oggi* **2005**, 23 24-26.
- [319.] T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf. Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids *Tetrahedron Letters* **1999**, 40 793-796.
- [320.] The Engineering Toolbox, Fuel Gases Heating Values. http://www.engineeringtoolbox.com/heating-values-fuel-gases-d_823.html; letzter Zugriff Oktober 2008.
- [321.] D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, B. Ondruschka, A. Stark. Ionic Liquids and Green Chemistry: A Lab Experiment *eingereicht in: Journal of Chemical Education (August 2008)* **2009**.
- [322.] G. E. P. Box, K. B. Wilson. On the experimental attainment of optimum conditions *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)* **1951**, 13 1-45.
- [323.] Decison Lab 2000.v1.01.0386, 2005 Visual Decision Inc. <http://www.visualdecision.com/dlab.htm>; letzter Zugriff Februar 2009.
- [324.] W. R. A. Vauck, H. A. Müller. *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim **1988**
- [325.] A. Biwer. *Dissertation*, Modellbildung, Simulation und ökologische Bewertung in der Entwicklung biotechnologischer Prozesse, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [326.] Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“ vom 09. Dezember 2006 - BMAS (IIIb3-35125-5). BArbBl. **2006**, Nr. 1, S. 41-55.
- [327.] U. Stieglitz, D. Kralisch. Abschlussbericht: Industriereiniger für Metalle aus nachwachsenden Rohstoffen *Förderung durch Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Aktenzeichen 22446-31* **2008**.
- [328.] G. Garcia-Miaja, J. Troncoso, L. Romani. Excess properties for binary systems ionic liquid+ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 274 59-67.
- [329.] D. Waliszewski. Heat capacities of the mixtures of ionic liquids with methanol at temperatures from 283.15K to 323.15K *Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, 40 203-207.
- [330.] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., Ed.: David R. Lide, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1992**.
- [331.] T. Von Kreybig, R. Preussmann, I. Von Kreybig. Chemical structure and teratogenic effect in the rat. II. N-Alkylureas, N-alkylsulfonamides, N,N-dialkylacetamides, N-methylthioacetamide, and chloroacetamide *Arzneimittel-Forschung* **1969**, 19 1073-1076.
- [332.] S. Teramoto, M. Kaneda, H. Aoyama, Y. Shirasu. Correlation between the molecular structure of N-alkylureas and N-alkylthioureas and their teratogenic properties *Teratology* **1981**, 23 335-342.

- [333.] Sicherheitsdatenblatt, Merck KGaA. <http://www.merck-chemicals.com/>; letzter Zugriff Januar 2009.
- [334.] Sicherheitsdatenblatt, TCI Europe. <http://www.tcieurope.eu/>; letzter Zugriff Januar 2009.
- [335.] H.Sugiyama, U. Fischer K. Hungerbuehler. and The EHS Tool, ETH Zürich Safety & Environmental Technology Group Zürich **2006**. <http://sust-chem.ethz.ch/tools/EHS>; letzter Zugriff Dezember 2008.
- [336.] Platts. <http://www.platts.com/>; letzter Zugriff Juli 2008.
- [337.] A. Stark, P. Behrend, O. Braun, A. Mueller, J. Ranke, B. Ondruschka, B. Jastorff. Purity specification methods for ionic liquids *Green Chemistry* **2008**, *10* 1152-1161.

9 Anhang

9.1 Verwendete Chemikalien und deren Herkunft

Acetonitril	VWR, Chromanorm, gradient grade (99,9 %)
Aceton	Brenntag AG Mülheim/Ruhr, z. S.
1-Bromhexan	Aldrich, 98 %
1-Chlorbutan	Merck, ≥ 99 %, z. S.
1-Chlorhexan	Merck, ≥ 99 %, z. S.
1-Chloroctan	Merck, ≥ 98 %, z. S.
Cyclohexan	Fluka, puriss., p.a., $\geq 99,5$ %
Cyclohexanon	Fluka, puriss., p.a., standard for GC, $\geq 99,9$ %
Deuteriertes Chloroform, CDCl_3	Merck, $\geq 99,8$ %
Deuterowasser, D_2O	CIL (Cambridge Isotope Laboratories), 99,9 %
Dichlormethan	VWR-Prolabo, stabilisiert 0,15 % EtOH, 98 %
Dicyclopentadien	Fluka, purum, ≥ 95 %
Diethylether	VWR-Prolabo, Normapur
<i>N,N'</i> -Dimethylharnstoff	Sigma, ~ 98 %
Ethanol	Brenntag AG Mülheim/Ruhr, z. S., 1 % MEK, 99 %
Formaldehyd	Fluka, ~ 36 % (in Wasser)
Glyoxal	Fluka, ~ 40 % (in Wasser)
n-Heptan	Fluka, puriss., $\geq 99,5$ %
Hexylamin	Fluka, ≥ 98 %
Methanol	VWR, Chromanorm, gradient grade (99,8 %)
Methylacrylat	Merck-Schuchardt, z. S., 99 %
Methylamin	Fluka, 41 % (in Wasser)
N-Methylimidazol	Fluka, puriss., ≥ 99 %
Natriumtetrafluoroborat	Fluka, purum, p.a., ≥ 97 %
Silbernitrat	Feinchemikalien Sebnitz, p.a.
Tetrafluorborsäure	Fluka, ~ 50 % (in Wasser)
o-Xylol	Merck, z. S., ≥ 98 %
Zitronensäure	VWR-Prolabo 99,8 %

Ionische Flüssigkeiten:

kommerziell bezogen: [C₁C₆pyr][BTA] (Merck, zur Synthese, EQ 514700), [C₄mim][CF₃CO₂] (Merck, zur Synthese, EQ 508558 616), [C₄mim][OTf] (Merck, hochrein, EQ 521024), [C₆mim][BF₄] (Merck, hochrein, EQ 519364); eigensynthetisierte ionische Flüssigkeiten: [C₆mim]Cl, [C₆mim][BF₄], [C₄mim][BTA] (Arbeitsgruppe Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena), [C₄C₄im][BF₄] (Arbeitsgruppe Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena)







9.2 Verwendete Geräte und Software

9.2.1 Verwendete Software

9.2.1.1 Umberto[®], Ecoinvent Data v1.3-Datenbank

Umberto[®] ist eine Software zur Aufstellung von Energie- und Stoffstromnetzen und dient der Erstellung von Ökobilanzen. In Kombination mit der Datenbank Ecoinvent Data v1.3, welche ein umfangreiches Inventar zu den Vorketten zur Bereitstellung von Chemikalien, Energien, Hilfsstoffen, Materialien etc. enthält, wurde diese Software zur Ermittlung des kumulierten Energieaufwandes KEA, respektive Energiefaktors EF, und der ökobilanziellen Wirkkategorien nach CML^[53] genutzt. Zur Bestimmung des kumulierten Energieaufwandes wurde, wenn nachfolgend nicht anders verzeichnet, auf die Input/Output-Bilanzen der in Umberto[®]5.0^[120] vorhandenen Ecoinvent Data v1.3-Datenbank^[119] zurückgegriffen, über die Vorkette der Ausgangsstoffe abgeschätzt oder chemisch ähnliche Substanzen eingesetzt.

Folgende Symbole werden im Netzwerk verwendet:

-  *Transition* – Umwandlung oder Transport eines Gutes
-  *Subnet* – Subnetz
-  *Input* - Stoffe und/oder Energien werden dem betrachteten Prozess zugeführt.
-  *Output* – Stoffe und/oder Energien verlassen den betrachteten Prozess.
-  *Connection* - Verknüpfung zwischen zwei Transitionen
-  Weiterleitung der Stoff- und Energieströme

Nachfolgend sind exemplarisch die Umberto[®]-Stoff- und Energiestromnetze für die Synthese des 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid bzw. -tetrafluorborat dargestellt.

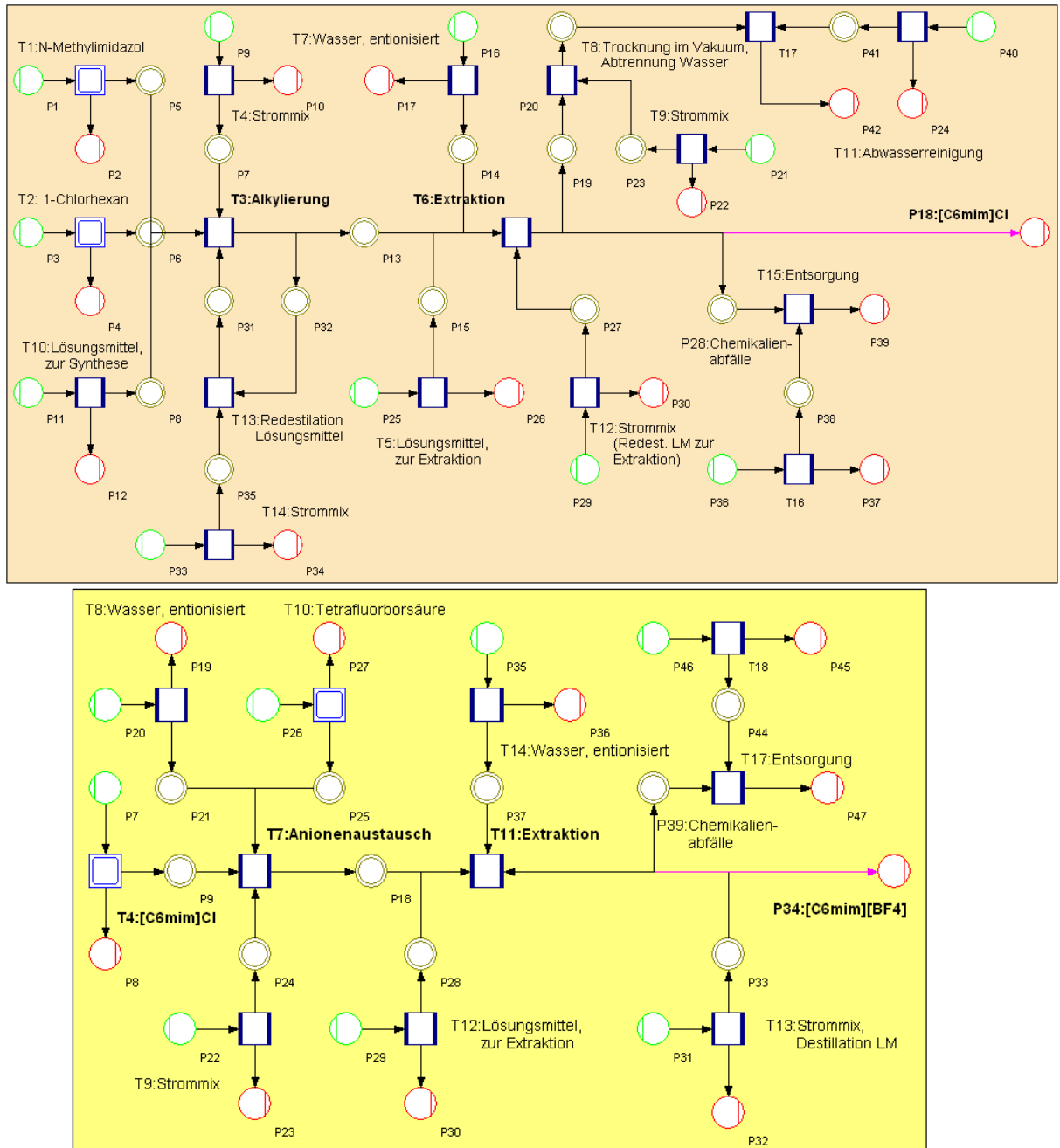


Abbildung 9-1 Exemplarische Umberto[®]-Stoff- und Energiestromnetze zur Darstellung von [C₆mim]Cl bzw. [C₆mim][BF₄].

9.2.1.2 Decision Lab – Entscheidungsunterstützung

Das multikriterielle Ranking der Alternativen erfolgte mit Hilfe der Entscheidungsunterstützungs-Software Decision Lab 2000, Version 1.01.0386, Firma Visual Decision Inc. ^[323] Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte das Ranking mit Hilfe folgender Eingaben:

minimise EF, GUF(acT), GUF(chrT), GUF(WmE), KF, weight: 33:11:11:33, preference function: linear, treshold unit: percent.

9.2.1.3 Statgraphics – Statistische Versuchsplanung

Zur Festlegung und Auswertung der Versuchspläne wurde die Software STATGRAPHICS Centurion, Version XV, StatPoint, Inc. eingesetzt.

9.2.2 Verwendete Geräte

9.2.2.1 Energiebedarfsmessungen

Alle benötigten Energiebedarfsmessungen erfolgten unter Verwendung des Energiemessgerätes *Energy Monitor 3000* der Firma Voltcraft.

9.2.2.2 Mehrfachreaktor, Ölheizbad

Um mehrere Ansätze parallel verfolgen zu können, wurde ein Mehrfachreaktor der Firma Radleys Discovery Technologies (Mehrfachreaktor *Caroussel 6 Place Reaction Station*, Radleys Discovery Technologies, Shire Hill, Saffron Walden, Essex CB11 3AZ, UK) genutzt. Damit ist es möglich, sechs Reaktionen simultan durchzuführen und somit die Vergleichbarkeit zu verbessern. Als Probengefäße liegen 250 mL Rundkolben vor; die Reaktionsgemische wurden über Rückflusskühler gekühlt.

Es wurden gleichzeitig äquivalente Ansätze durchgeführt (Probengefäße 250 mL Rundkolben), in denen als Wärmequelle ein Heiztisch mit Ölbad diente (250 mL Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Thermometer, Rührer), und mit den Ausbeuten, die im Mehrfachreaktor erhalten wurden, verglichen. Es konnten keine Ausbeutedifferenzen festgestellt werden, so dass die Ausbeuten, die im Mehrfachreaktor erhalten wurden, auf die Reaktionen im Ölbad übertragen werden können. Alle Ausbeutebestimmungen basieren auf Doppelbestimmungen.

9.2.2.3 Karl-Fischer-Titration

Um den Wassergehalt der Proben zu bestimmen, wurden Karl-Fischer-Titrationen am Karl-Fischer-Titrator Aqua 30.00, Elektrochemie Halle, durchgeführt.

9.2.2.4 ¹H-NMR

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem NMR-Gerät der Firma BRUKER Avance 200 aufgenommen; die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in deuteriertem Chloroform, wenn nicht anders spezifiziert. Die ¹H-NMR-Analyse wurde zur Produktcharakterisierung und Bestimmung der Reinheit der ionischen Flüssigkeiten (Verunreinigung mit Edukten, im Wesentlichen Stickstoffbasen wie N-Methylimidazol) genutzt.

9.2.2.5 Gaschromatographische Messungen

Zur gaschromatographischen Analyse wurde das Gerät Hewlett Packard, 5890 Series II genutzt.

9.2.2.6 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Messungen wurden am Gerät Shimadzu TGA-50 durchgeführt; Stickstoffstrom 30 mL/min, Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min auf 600 °C, Platintiegel; Probemenge: [C₆mim][BF₄]: 17,4 mg; Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff (w/w 40/60): 16,9 mg.

9.3 Durchgeführte Reaktionen

9.3.1 Menschutkin-Reaktion

Darstellung von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumchloriden

0,21 mol N-Methylimidazol (17,24 g) wurden vorgelegt, 1-Chlorbutan bzw. 1-Chlorhexan (äquimolar, 1,2 bzw. 1,6 Moläquivalente) sowie die Lösungsmittel Ethanol, o-Xylol, Cyclohexan, n-Heptan und Acetonitril je nach Stoffmengenverhältnis und Molarität zugegeben. Unter Rühren wurde auf die Reaktionstemperatur (T = 80 °C) unter Rückfluss erhitzt und diese nach Erreichen für t = 30 h gehalten.

Im Falle der lösungsmittelfreien Synthese wurden 0,21 mol N-Methylimidazol (17,24 g) vorgelegt, 1-Chlorbutan oder -octan (0,8, 1, 2 Moläquivalente) zugegeben. Unter Rühren wurde auf die Reaktionstemperatur T = 80 °C unter Rückfluss erhitzt und diese für vorgegebene Zeiten gehalten. 1-Chlorhexan wurde zu 0,5 bis 4 Moläquivalenten zu 0,21 mol N-Methylimidazol (17,24 g) zugegeben und nach Erreichen der Reaktionstemperatur (T = 70-100 °C) für t = 10-144 h gehalten.

Nach Ablauf der Reaktionszeit und Abkühlen wurden die Reaktionsgemische mit ca. 20 mL destilliertem Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Anschließend erfolgte die destillative Abtrennung aller flüchtigen Komponenten und Trocknung im Vakuum (T = 80 °C, t = 1,5 h, p = 10 mbar). Die Reinheit wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Karl-Fischer-Titration überprüft. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Versuchen und erhaltenen Ausbeuten finden sich in den Tabellen 4-1 bis 4-3. Die Durchführung der Experimente im Rahmen der statistischen Versuchsplanung erfolgte in Analogie.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 0,79 (t, term. CH₃), 1,20 (m, (CH₂)₃), 1,80 (m, NCH₂CH₂), 4,02 (s, CH₃N), 4,21 (t, NCH₂), 7,38 (dd, NCHCHN), 7,58 (dd, NCHCHN), 10,44 (s, NCHN)

9.3.2 Halogenidaustausch

[C₆mim][BF₄] wurde *via* Reaktion von [C₆mim]Cl mit HBF₄ dargestellt. Dazu wurden 0,1 mol [C₆mim]Cl (20,27 g) in ca. 30 mL destilliertem Wasser gelöst und mit 0,1 mol HBF₄ (48 %ige wässrige Lösung) tropfenweise unter Rühren versetzt. Dabei entsteht eine leichte Wärmetönung, so dass unter Umständen gekühlt werden muss. Es wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 150 mL Dichlormethan aufgenommen und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis mittels Silbernitrat (0,1 M AgNO₃) kein AgCl-Niederschlag mehr nachweisbar war. Anschließend erfolgte die destillative Abtrennung von Dichlormethan und Trocknung des Produktes *in vacuo* (T = 80 °C, t = 1,5 h, p = 10 mbar). Ausbeute: ca. 80 %. Die Reinheit wurde zusätzlich durch Karl-Fischer-Titration und mit Hilfe eines automatisierten AgNO₃-Tests (0,1 M AgNO₃, Mettler Toledo-Titrator) spezifiziert (Wasser 0,02 m-%, Chlorid < 200 ppm). Versuche unter Variation des Agens (Verwendung von NaBF₄), Variation des molaren Eduktverhältnisses ($n([\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}):n(\text{HBF}_4) = 1:1$ bzw. $1:2$) sowie Variation der Zeit (t = 3, 6, 15 h) lieferten keine signifikanten Ausbeuteverbesserungen.

9.4 Zur Syntheseoptimierung ionischer Flüssigkeiten

9.4.1 Anmerkungen zum Dateninventar zur Ermittlung des Energiefaktors

9.4.1.1 Radziszewski-Reaktion zur Darstellung von N-Methylimidazol

Die Input/Output-Bilanz von N-Methylimidazol wurde über die Radziszewski-Reaktion abgeschätzt.^[261] Die Radziszewski-Reaktion beschreibt die Synthese von Imidazol und seinen Derivaten unter Verwendung von 1,2-Dicarbonylverbindungen, Aldehyden und Ammoniak. Im Falle der Darstellung von N-Methylimidazol sind die Ausgangsstoffe Glyoxal, Formaldehyd, Ammoniak und Methylamin notwendig. Der kumulierte Energieaufwand zur Bereitstellung von Glyoxal wurde aus der Reaktion von Acetaldehyd und Salpetersäure abgeschätzt, während die Berechnung des kumulierten Energieaufwandes zur Bereitstellung von Methylamin aus der Reaktion von Ammoniak und Methanol erfolgte. Datengrundlage bildeten die Angaben in ^[261]; die benötigten Syntheseenergien wurden wie folgt abgeschätzt:

Die zum Aufheizen benötigte Wärmemenge Q_{Heiz} unter Berücksichtigung der Massen und Wärmekapazitäten der Edukte wird bestimmt nach:

$$Q_{\text{Heiz}} = \sum_i^j m_{i,j} \cdot c_{p,i,j} \cdot \Delta T, \quad [\text{kJ/mol}] \quad \text{Gleichung 9-1}$$

wobei ΔT die Differenz zwischen Reaktions- und Raumtemperatur bezeichnet.

Unter der Berücksichtigung der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$,

$$\Delta_R H = \sum_i^j v_{i,j} \cdot \Delta_B H_{i,j}(\text{Produkte}) - \sum_i^j v_{i,j} \cdot \Delta_B H_{i,j}(\text{Edukte}), \quad [\text{kJ/mol}] \quad \text{Gleichung 9-2}$$

ergibt sich die gesamte benötigte Wärmemenge zu:

$$Q_{\text{Ges}} = \Delta_R H + Q_{\text{Heiz}} \quad [\text{kJ/mol}]. \quad \text{Gleichung 9-3}$$

Es wurde davon ausgegangen, dass diese Wärmemenge über Wasserdampf mit Hilfe von Wärmetauschern mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 80 \%$ bereitgestellt wird. Der Wasserdampf kann maximal die während der Kondensation freiwerdende Wärmemenge bereitstellen, die nach Gleichung 10-4:

$$Q_{\text{Übertragung}} = m_{\text{Dampf}} \cdot h_{k,150^\circ\text{C}}(\text{Wasser}) \quad [\text{kJ/mol}] \quad \text{Gleichung 9-4}$$

beträgt.

Die Kondensationsenthalpie des Wasserdampfs bei 150°C beträgt 2115 kJ/kg ^[324] Um die benötigte Menge an Wasserdampf zu berechnen, wurde analog zu Biwer ^[325] folgende Gleichung angewendet:

$$m_{\text{Dampf}} = \frac{Q_{\text{Ges}}}{\eta \cdot h_{k,150^\circ\text{C}}(\text{Wasser})} \quad [\text{kg}] \quad \text{Gleichung 9-5}$$

Zur Simulation der Energiebereitstellung in industriellen Prozessen wurde das Modul „Dampf, zur chemischen Produktion“ in Ecoinvent Data v1.3 verwendet. Dieses Modul kann genutzt werden, um Wasserdampf einerseits als Prozessreaktand, andererseits als Wärmeträger für chemische Prozesse abzubilden. Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe/Reaktionsabfälle wurden im Rahmen der Bewertung dem Modul „Entsorgung Lösemittelmischung, 16,5 % Wasser“, Wasser dem Modul „Behandlung Abwasser, in Abwasserreinigung, Gr. Kl. 3“ zugeführt.

Der kumulierte Energieaufwand zur Bereitstellung von 1 kg N-Methylimidazol beträgt nach Grundlage dieser Berechnungen 173 MJ/kg .

9.4.1.2 Energiebedarfsmessungen

Die Energiebedarfsmessungen hinsichtlich Synthese und Aufarbeitung zur Bewertung der Synthesealternativen wurden im Labormaßstab unter Anwendung eines Ölbad- bzw. Rotationsverdampfers durchgeführt. Diese Vereinfachung ist allerdings bei Maßstabsvergrößerung nicht zulässig und thermochemische Daten, wie spezifische

Wärmekapazitäten der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien sowie Reaktionsenergien und -enthalpien müssen dementsprechend berücksichtigt werden. Diesem Aspekt wurde im Abschnitt 5.1, dem Vergleich ionischer Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln, entsprechend Rechnung getragen.

Um den Syntheseenergiebedarf des Alkylierungsschrittes zu bestimmen, wurde das Reaktionsgemisch in einem der Größe angemessenen Ölbad bis zu einer vorgegebenen Temperatur erhitzt und diese Temperatur anschließend für die vorgegebene Reaktionszeit, meistens über ein Zeitintervall von 1800 min, gehalten. Die Lösungen wurden dabei mit Hilfe eines Magnetrührers unter Rückfluss gerührt, das Ölbad mit Hilfe von Aluminiumfolie wärmeisoliert. Die benötigten Energien wurden über ein Energiemessgerät aufgezeichnet und durch Mehrfachbestimmungen abgesichert. Da der Einfluss der Reaktionslösung auf den Energiebedarf in dem durchgeführten Reaktionsmaßstab (0,21 mol N-Methylimidazol, 250 mL-Reaktionskolben) im Vergleich zum Energiebedarf des Ölbad marginal ist, wurde von einem exemplarischen Gemisch ausgegangen. Die nachfolgenden linearen Regressionsgleichungen konnten erhalten werden.

$$y (T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 3,133\text{E-}04x + 1,960\text{E-}02, R^2 \approx 1 \quad \text{Gleichung 9-6}$$

$$y (T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 3,556\text{E-}04x + 2,618\text{E-}02, R^2 \approx 1 \quad \text{Gleichung 9-7}$$

$$y (T = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 3,991\text{E-}04x + 2,786\text{E-}02, R^2 \approx 1 \quad \text{Gleichung 9-8}$$

Die Energiemessungen und -extrapolationen aus den erhaltenen Regressionsgleichungen in Tabelle 9-1 bildeten die Grundlage zur Berechnung des kumulierten Energieaufwandes hinsichtlich der Synthese.

Tabelle 9-1 Auflistung des in die Bewertung integrierten Energieverbrauches in Abhängigkeit von der Zeit.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Energie [kWh]
70	10/19/27/	0,21/0,38/0,55/
	30/72/144	0,58/1,37/2,73
76	30	0,63
80	25/30/35	0,56/0,67/0,77
90	22,9/30/37	0,58/0,75/0,92
100	25/30/35	0,69/0,83/0,96
104	30	0,86

Die Aufarbeitung wurde wie folgt simuliert: 500 g des jeweils zur Synthese bzw. Extraktion verwendeten Lösungsmittels wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers im Vakuum destilliert. Die Temperatur des Wasserbades wurde dabei je nach Lösungsmittel unterschiedlich gewählt (Lösungsmittel Ethanol, n-Heptan, Cyclohexan, o-Xylol: 65°C; Wasser: 80 °C, Diethylether: 40°C), der Druck entsprechend angepasst. Bestimmt wurde der Energiebedarf der Steuereinheit, der Vakuumpumpe, des Wasserbades, sowie zur Kondensation des Lösungsmittels mit Hilfe eines Kryostaten. Es konnten für die Destillation der verwendeten Lösungsmittel folgende Energien ermittelt werden:

Cyclohexan	0,63 kWh/kg	Ethanol	0,96 kWh/kg
n-Heptan	0,69 kWh/kg	Wasser	1,861 kWh/kg
o-Xylol	0,65 kWh/kg	Diethylether	0,57 kWh/kg

Für die verwendeten Lösungsmittel zur Synthese wurde eine Rückführung von 90 % angenommen und in die Berechnung einbezogen. Die Lösungsmittel Cyclohexan, n-Heptan und Ethanol wurden auf Basis des Ecoinvent Data v2.0-Datensatzes in die Berechnungen aufgenommen.

9.4.1.3 Entfernung von Stickstoffbasen-Rückständen durch Extraktion

Zur Simulation der Extraktion nach erfolgter Quarternisierungsreaktion zum Erhalt von [C₆mim]Cl mit einer Reinheit > 98 % wurden experimentelle Erkenntnisse aus der Arbeitsgruppe Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena, genutzt; in Extraktionsexperimenten bezüglich mit N-Methylimidazol verunreinigtem [C₆mim]Cl konnte folgender linearer Zusammenhang der Massenbeladung an 1-Methylimidazol $y(x)$ und der Extraktionsschritte x ermittelt werden: $y(x) = -0,2814x + 10,045$.

Die Aufarbeitung wurde in Analogie wie folgt simuliert: Pro Mol ionische Flüssigkeit werden 20 g destilliertes Wasser hinzugesetzt und mit 300 mL Diethylether pro Extraktionsschritt extrahiert. Es wurde eine Rückgewinnung des Diethylethers durch Destillation von 95 % angenommen. Die Bestimmung des kumulierten Energieaufwandes der Bereitstellung von Diethylether erfolgte auf Basis des Ecoinvent Data v1.3-Datensatzes von Dimethylether.

9.4.2 Grundlagen zur Bestimmung der Toxizitätspotentiale

Im Folgenden sind die zur Bestimmung der Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF(acT), GUF(chrT) und GUF(WmE) benötigten Indexwerte $IndVal_{i,j}$ für die verwendeten Lösungsmittel und Edukte aufgeführt. Zur Bestimmung der chronischen Toxizität wurden, falls vorhanden, die in stoffspezifischen Sicherheitsdatenblättern aufgeführten MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) verwendet. Diese, sowie die TRK-Werte (Technische Richtkonzentration) sind nach den neuen „Technischen Regeln für Gefahrstoffe“, TRGS, durch die sogenannten Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) ersetzt.^[326] Die im Rahmen der Arbeit genutzte EHS-Methode^[124;125] nutzt MAK-Werte; nach Überprüfung mit den veröffentlichten AGW für die relevanten Stoffe konnte festgestellt werden, dass die MAK-Werte dieser übernommen worden. Dies gilt ebenso für Abschnitt 9.6.4.

Tabelle 9-2 Gegenüberstellung der ermittelten Indexwerte $IndVal_{i,j}$ und Datenquellen zur Berechnung der Toxizitätspotentiale der eingesetzten Lösungsmittel (a) und Ausgangsstoffe bzw. Extraktionsmittel (b) innerhalb des Alkylierungsschrittes von N-Methylimidazol.

(a)	o-Xylol	Quelle	n-Heptan	Quelle	Cyclohexan	Quelle	Ethanol	Quelle
$IndVal_{mob}$	0,54	ΔSp	0,73	ΔSp	0,80	ΔSp	0,81	ΔSp
$IndVal_{acTox}$	0,22	LD50 oral, LD50 inhal, R, EG	0,25	LD50 oral, LD50 inhal, GK, EG	0,25	LD50 oral, R, EG	0,20	LD50 oral, R
$IndVal_{chrTox}$	0,30	MAK	0,14	MAK	0,30	MAK	0,20	MAK
$IndVal_{WmE}$	0,50	WGK, LC50	0,75	EC50, LC50, R	0,75	EC50, R	0,00	EC50, WGK
$IndVal_{degr}$	0,40	BioWin	0,40	BioWin	1,00	OECD	0,28	OECD
$IndVal_{acc}$	0,05	$\log K_{ow}$	0,76	$\log K_{ow}$	0,20	$\log K_{ow}$	0,00	$\log K_{ow}$

(b)	N-Methyl- imidazol	Quelle	1-Chlor- hexan	Quelle	1-Brom- hexan	Quelle	Diethyl- ether	Quelle
IndVal _{mob}	0,29/0,33/ 0,37/0,41*	ΔSp	0,52/0,59/ 0,63/0,67*	ΔSp	0,74**	ΔSp	0,74	p _i , ΔSp
IndVal _{acTox}	0,31	LD50 oral, R, EG	0,18	LD50 oral, R, EG	0,31	LD50 oral, R, EG	0,31	LD50 oral, R, EG, GK
IndVal _{chrTo} x	0,00	EG	0,00	Muta- genität	0,00	Muta- genität	0,18	MAK, EG
IndVal _{WmE}	0,20	EC50, WGK	0,45	LC50, WGK	0,75	EC50, WGK	0,22	EC50, WGK
IndVal _{degr}	1,00	EG	0,25	EG	1,00	OECD	0,75	EU
IndVal _{acc}	0,00	log K _{ow}	0,25	log K _{ow}	0,40	log K _{ow}	0,00	log K _{ow}

Erklärungen:

mob Mobilität
acTox akute Toxizität
chrTox chronische Toxizität
WmE wasservermittelte Effekte (water mediated effects)
degr Abbau
acc Akkumulation

* Reaktionsführung bei Annahme einer Rückflusskühlung und einer Reaktionstemperatur von 70/80/90/100 °C

** Reaktionsführung bei Annahme einer Rückflusskühlung und einer Reaktionstemperatur von 140 °C

p_i Dampfdruck bei gegebener Prozesstemperatur

ΔSp Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur

LD50 letale Dosis, bei der 50 % aller Versuchstiere, denen eine bestimmte Giftmenge verabreicht wurde, sterben; Ratte (oral)

R R-Sätze nach EG-Richtlinien, Hinweise auf besondere Gefahren

EG Klassifizierung nach EG-Richtlinien

GK Giftklasse

MAK maximale Arbeitsplatzkonzentration

WGK Wassergefährdungsklasse

EC50 mittlere effektive Konzentration, die bei 50 % aller Versuchstiere, denen eine bestimmte Giftmenge verabreicht wurde, eine Wirkung auslöst (nicht letal)

LC50 letale Konzentration, bei der 50 % aller Versuchstiere, denen eine bestimmte Giftmenge verabreicht wurde, sterben

BioWin Abschätzung mit der Software BioWin

OECD Bioabbaubarkeit in 28 Tagen

K_{ow} n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

9.4.3 Verwendete Preise als Grundlagen zur Bestimmung des Kostenfaktors

Der Kostenfaktor ist in die nachfolgenden Subkriterien unterteilt: Kosten, die aus Energieverbräuchen resultieren, Chemikalienpreise (Reaktanden, Lösungsmittel etc.) sowie Personalkosten.

Die Chemikalienpreise im Rahmen der Parametervariation, einschließlich des Abschnittes der statistischen Versuchsplanung, wurden über ein Angebot (VWR International GmbH, April 2007) erhoben.

1-Chlorhexan (zur Synthese)	1 L	117,60 €
1-Methylimidazol (zur Synthese)	1 L	123,00 €
Diethylether (stabilisiert, zur Synthese)	25 L	190,00 €

Die folgenden Marktpreise der verwendeten Lösungsmittel zur Reaktion wurden der Berechnung zugrunde gelegt (nach Merck Chemikalienkatalog):

Ethanol	2,5 L	36,00 €	n-Heptan	2,5 L	65,30 €
Cyclohexan	2,5 L	63,40 €	Xylol	2,5 L	53,00 €

Die Bezugspreise können in Abhängigkeit von der Packungsgröße, der Chemikalienspezifikation, des Beziehers und der Zeit variieren. Daher sind in den jeweiligen Abschnitten die auf den Berechnungen basierenden Chemikalienpreise jeweils gesondert aufgeführt. Generell sind die angegebenen Marktpreise als Orientierung innerhalb des Screeningprozesses zu verstehen.

Energiekosten wurden zu 0,16 €/kWh angenommen.^[13] Energiebezogene Kosten beziehen sich auf Energieverbräuche für Rühr-, Heiz- und Destillationsprozesse im Rahmen der Synthese bzw. Aufarbeitung.

Personalkosten, d.h. Kosten für Vorbereitung der Reaktionen, Monitoring und Aufarbeitung, wurden wie nachfolgend dargestellt angenommen.^[13] Dabei ist anzumerken, dass diese Angaben lediglich eine Orientierung darstellen sollen, um vor allem kostenintensive Arbeitsschritte zu identifizieren. Das Bruttogehalt wurde zu 20 €/h festgelegt. Der Vorbereitungsaufwand wurde zu 30 min pro Reaktion, Monitoringaufwand zu 3 % der Reaktionszeit, Aufarbeitung 10 min pro Extraktionszyklus angenommen.

9.4.4 Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

Nachfolgend sind in Tabelle 9-3 alle erhaltenen Faktoren EF, GUF(acT, chrT, WmE) und KF, teilweise aufgeschlüsselt in einzelne Module, aufgetragen.

Tabelle 9-3 Zusammenfassung der Faktoren EF, GUF(acT, chrT, WmE) und KF im Rahmen der Bewertung und Optimierung der Synthese ionischer Flüssigkeiten.

Exp.	EF [MJ/mol] gesamt	EF [MJ/mol] Aufarbeitung	KF [€/mol] gesamt	KF [€/mol] Personal	KF [€/mol] Lösungsmittel	GUF (acT) [kg/mol] gesamt	GUF (acT) [kg/mol] Diethylether
1	580,9	338,1	814,4	651,6	3,26	7,11E-02	7,09E-02
2	833,4	437,0	1078,2	824,1	4,28	9,08E-02	9,05E-02
3	736,7	402,9	984,8	767,5	4,31	8,43E-02	8,40E-02
4	623,4	360,1	858,5	684,0	1,95	7,48E-02	7,45E-02
5	232,2	128,9	335,6	267,6	0,08	2,73E-02	2,72E-02
6	963,3	492,3	1170,7	872,9	7,18	9,66E-02	9,60E-02
7	338,0	205,1	490,6	410,3	0,89	4,35E-02	4,34E-02
8	170,1	83,3	237,3	181,9	-	1,75E-02	1,75E-02
9	146,6	69,9	196,6	157,2	-	1,47E-02	1,47E-02
10	158,0	80,2	214,1	176,9	-	1,69E-02	1,69E-02
11	287,0	178,0	412,9	363,6	-	3,82E-02	3,81E-02
12	316,0	173,8	476,6	351,3	-	3,68E-02	3,67E-02
13	441,2	239,0	674,8	472,0	-	5,06E-02	5,04E-02
14	297,7	186,9	447,1	379,6	-	4,00E-02	4,00E-02
15	328,5	205,9	495,4	415,4	-	4,41E-02	4,40E-02
16	428,2	259,8	650,1	515,5	-	5,55E-02	5,54E-02
17	85,0	17,6	86,9	57,5	-	3,38E-03	3,36E-03
18	101,4	24,2	117,2	69,1	-	4,71E-03	4,68E-03
19	75,2	6,3	63,3	35,9	-	9,21E-04	9,00E-04
20	592,8	407,6	958,8	784,2	-	8,74E-02	8,73E-02
21	391,2	269,0	623,2	528,6	-	5,77E-02	5,76E-02
22	191,9	65,9	214,0	174,6	-	1,38E-02	1,38E-02
23	237,3	37,6	198,9	164,0	-	7,70E-03	7,68E-03

Exp.	GUF (chrT) [kg/mol] gesamt	GUF (chrT) [kg/mol] Diethylether	GUF (WmE) [kg/mol] gesamt	GUF (WmE) [kg/mol] Diethylether	GUF (WmE) [kg/mol] Lösungsmittel
1	1,61E-02	1,59E-02	1,88E+01	9,56E-01	1,77E+01
2	2,06E-02	2,03E-02	1,47E+00	1,22E+00	1,40E-01
3	1,91E-02	1,88E-02	3,45E+01	1,13E+00	3,33E+01
4	1,69E-02	1,67E-02	1,09E+00	1,01E+00	1,07E-02
5	6,14E-03	6,09E-03	3,96E-01	3,67E-01	4,41E-04
6	2,21E-02	2,15E-02	1,46E+00	1,30E+00	3,94E-02
7	9,80E-03	9,73E-03	5,44E+00	5,86E-01	4,82E+00
8	3,95E-03	3,91E-03	2,60E-01	2,36E-01	-
9	3,31E-03	3,29E-03	2,15E-01	1,98E-01	-
10	3,81E-03	3,79E-03	2,44E-01	2,28E-01	-
11	8,56E-03	8,54E-03	5,32E-01	5,14E-01	-
12	8,31E-03	8,22E-03	5,50E-01	4,96E-01	-
13	1,14E-02	1,13E-02	7,70E-01	6,81E-01	-
14	8,99E-03	8,94E-03	5,65E-01	5,39E-01	-
15	9,90E-03	9,85E-03	6,25E-01	5,94E-01	-
16	1,25E-02	1,24E-02	8,03E-01	7,47E-01	-
17	7,73E-04	7,51E-04	5,90E-02	4,53E-02	-
18	1,08E-03	1,05E-03	8,55E-02	6,31E-02	-
19	2,22E-04	2,01E-04	2,52E-02	1,21E-02	-
20	1,97E-02	1,95E-02	1,25E+00	1,18E+00	-
21	1,30E-02	1,29E-02	8,14E-01	7,77E-01	-
22	3,12E-03	3,09E-03	2,03E-01	1,86E-01	-
23	1,74E-03	1,72E-03	1,18E-01	1,04E-01	-

9.4.5 Gegenüberstellung von Ökobilanz und ECO-Methode–Validierung des Energiefaktors EF

Nachfolgend sind die erhaltenen Werte des kumulierten Energieaufwandes und der ökobilanziellen Wirkkategorien nach CML,^[53] bezogen auf die funktionelle Einheit FE (1 mol [C₆mim]Cl), aufgeführt.

Tabelle 9-4 Zusammenfassung der ermittelten Werte für KEA und ökobilanzielle Wirkkategorien für das *Baseline*- bzw. *Best-Case*-Experiment.

	<i>Best-Case</i>	<i>Baseline</i>
KEA [MJ/FE]	75,2	580,9
ADP [kg Sb/FE]	3,17E-02	2,49E-01
GWP 100a [kg CO ₂ /FE]	4,51E+00	3,01E+01
ODP 20a [kg FCKW11/FE]	2,89E-07	2,35E-06
AP [kg SO ₂ /FE]	5,15E-02	2,14E-01
EP [kg PO ₄ ³⁻ /FE]	9,08E-03	3,70E-02
POCP (tief NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	2,00E-04	2,83E-03
POCP (hoch NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	3,56E-04	3,45E-03
HTP 100a [kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	4,77E-01	3,02E+00
FAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,44E-01	1,08E+00
MAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	7,64E-01	4,91E+00
TETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	7,38E-04	4,30E-03

9.5 Zur statistischen Versuchsplanung

Nachfolgend werden die im Rahmen des Abschnittes 4.4 genutzten Begriffe näher erläutert sowie weitere Ergebnisse aus dem linearen bzw. quadratischen Versuchsplan vorgestellt.

9.5.1 Statistische Versuchsplanung – ausgewählte Begriffsdefinitionen

Zielgröße, Antwortgröße

Die Zielgröße oder Antwortgröße stellt die zu optimierende Größe, das Endergebnis eines Versuches dar und kann sowohl qualitativer als auch quantitativer Natur sein, z.B. Qualitätsmerkmale, Ausbeute oder Kosten. Es kann sich dabei direkt um Messwerte handeln; die Zielgröße kann sich aber auch indirekt aus der mathematischen Verknüpfung mindestens zweier Messwerte ergeben.

Zielfunktion

Die Zielfunktion verknüpft Zielgrößen miteinander. Im Rahmen dieser Arbeit setzt sich die Zielfunktion aus den ökologischen und ökonomischen Zielgrößen Ausbeute, Energiefaktor, Faktoren für Gesundheit und Umwelt und Kostenfaktor zusammen. Ziel ist es, diese Zielfunktion zu optimieren, wobei die Kriterien auch einer zusätzlichen Gewichtung unterzogen werden können.

Einflussgröße, Faktor, Parameter, Variable

Unter Einflussgrößen werden diejenigen Größen zusammengefasst, die die Antwortgröße möglicherweise beeinflussen. Die für einen Versuchsplan ausgewählten Einflussgrößen werden als Faktoren, Parameter oder Variablen bezeichnet. Durch deren Variation soll die Zielgröße optimiert werden. Die Einflussgrößen sind dabei unabhängig voneinander im untersuchten Bereich einstellbar; sofern Abhängigkeiten auftreten, werden sie zu einer gemeinsamen Variable zusammengefasst.

Störgrößen

Störgrößen sind Größen, die neben den Einflussgrößen auch einen Einfluss auf die Antwortgröße haben, aber unbeabsichtigt und nicht kontrollierbar Einfluss nehmen.

Statistisches Modell, Grad des Polynoms

Der funktionelle Zusammenhang zwischen Einflussgröße x und Zielgröße y spiegelt sich in einem Modell, dem Regressionspolynom, wider. Sind Einfluss- und Zielgröße linear voneinander abhängig, so erhält man ein lineares Modell (Faktorenplan 1. Ordnung) mit:

$$y = b_0 + b_1x_1 \quad (b = \text{Regressionskoeffizienten}). \quad \text{Gleichung 9-9}$$

Für mehrere Einflussgrößen $x_1 \dots x_n$ linearer Abhängigkeit gilt demzufolge (hier für drei Faktoren demonstriert):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (\text{ohne Wechselwirkung der Faktoren}) \quad \text{Gleichung 9-10}$$

bzw.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{mit Wechselwirkung der Faktoren}). \quad \text{Gleichung 9-11}$$

Durch die Variation der Parameter auf lediglich zwei Niveaus (obere und untere Stufe, d.h. „ ± 1 “) wird eine lineare Abhängigkeit der Ziel- und Antwortgrößen angenommen und man kann Rückschlüsse auf Haupt- und Nebeneffekte ziehen. Liegt keine Linearität vor bzw. entspricht die lineare Anpassung nur einer ungenügenden Näherung, so werden nichtlineare Versuchspläne und Polynome eingesetzt, die die Wechselwirkungen der Parameter, hier für drei Einflussgrößen dargestellt, untereinander berücksichtigen:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2.$$

$$\text{Gleichung 9-12}$$

Dabei treten demzufolge drei Haupteffekte x_1, x_2, x_3 , drei 2-Faktor-Wechselwirkungen x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 und eine 3-Faktor-Wechselwirkung $x_1x_2x_3$ auf, während x_1^2, x_2^2 und x_3^2 die quadratischen Komponenten des Polynoms repräsentieren. Quadratische Regressionspolynome basieren in der Regel auf ≥ 3 Stützpunkten bzw. Niveaus.

Im Folgenden werden die Begriffe Effekte und Wechselwirkungen näher erläutert.

Effekte und Wechselwirkungen

Das Ausmaß der Beeinflussung der Zielgröße durch einen Faktor x bzw. dessen Variation bezeichnet man als Effekt. Diese Änderung der Antwortgröße y um den Betrag Δy hat die gleiche Dimension wie die Antwortgröße selbst. Haupteffekte entstehen durch Variation einer einzigen Variablen, während Wechselwirkungseffekte kombinierte Einflüsse auf die Zielgröße darstellen, die sich letztlich in der Änderung des Versuchsergebnisses widerspiegeln. Die Anzahl der möglichen Wechselwirkungen richtet sich nach der Anzahl der Faktoren. Bei der Untersuchung von k Einflussgrößen gibt es, für einen linearen Plan (Anzahl der Stufen $m = 2$), 2^k Einflüsse, davon

k	Haupteffekte	Gleichung 9-13
$\frac{k(k-1)}{1 \cdot 2}$	2-Faktor-Wechselwirkungen	Gleichung 9-14
$\frac{k(k-1)(k-2)}{3!}$	3-Faktor-Wechselwirkungen	Gleichung 9-15
$\frac{k(k-1)(k-2)\dots(k-h+1)}{h!}$	h -Faktor-Wechselwirkungen.	Gleichung 9-16

Versuchsplan

Die benötigten Versuche bzw. deren Umfang (Wiederholung) werden in einem Versuchsplan zusammengefasst. Dabei werden innerhalb der Einzelversuche die Faktoren auf definierten Stufen variiert und mit anderen Faktoren kombiniert (Stufenkombinationen). Ein solcher Faktorenplan bzw. faktorieller Versuchsplan enthält für alle Faktoren Stufenkombinationen. Je mehr Faktoren untersucht werden, umso umfangreicher gestaltet sich ein solcher Versuchsplan. Die Anzahl der Versuche eines vollfaktoriellen Planes (s.u.) ergibt sich z.B. aus:

$$N = m^k, \quad \text{Gleichung 9-17}$$

(dies entspricht der Versuchsanzahl im Falle eines linearen Planes)

mit N = Anzahl der Versuche

m = Anzahl der Stufen

k = Anzahl der Faktoren.

Vollfaktorielle Pläne, bei denen alle Faktoren auf allen Stufen variiert werden, dienen zur Optimierung wesentlicher Parameter sowie zur Identifikation von Effekten und Wechselwirkungen. Neben vollfaktoriellen Versuchsplänen können, vor allem bei einer

Vielzahl von Parametern, auch teilfaktorielle Pläne eingesetzt werden, um den generellen Einfluss von Parametern zu studieren.

Prüfung auf Signifikanz und Adäquatheit

Um die aus dem Regressionspolynom erhaltenen Regressionskoeffizienten auf Signifikanz zu überprüfen, können Signifikanztests mit Hilfe der t-Verteilung durchgeführt werden. Nicht-signifikante Regressionskoeffizienten können aus dem Polynom gestrichen werden, da ihr Einfluss auf die Zielgröße nicht als signifikant einzustufen ist.

Neben Experimentalfehlern (systematische und zufällige Fehler), die die Aussagefähigkeit eines Polynoms einschränken, kann das gewählte Polynom einen Anpassungsdefekt aufweisen, d.h. der Modellansatz weicht von den realen Verhältnissen ab. Tabelle 9-5 fasst die Versuchsfehler sowie ihre Prüfung innerhalb der statistischen Auswertung zusammen. Die Prüfung auf Präzision muss innerhalb der experimentellen Arbeiten sichergestellt werden und kann zusätzlich durch Ermittlung der Abweichung und Streuung statistisch analysiert werden. Der Anpassungsdefekt wird mittels Adäquatheitstest überprüft, wobei die Prüfverteilung nach Fisher (F-Verteilung) zur statistischen Analyse genutzt werden kann und in die benutzte Software integriert ist. Die statistische Versuchsplanung und Versuchsauswertung wurde mit Hilfe der Software STATGRAPHICS Centurion, Version XV, StatPoint, Inc., vollzogen.

Tabelle 9-5 Mögliche Versuchsfehler, nach ^[267;268].

Richtigkeit (systematische Fehler)	Präzision (zufällige Fehler)	Adäquatheit (Anpassungsdefekt)
Experimentalfehler: systematische Unzulänglich- keiten von Apparatur, Experimentator, Methode	Experimentalfehler: Störeinflüsse, zufällige Schwankungen des Messprozesses	Modellfehler: Wahl eines ungenügenden Modells
Abweichung des Mittelwertes einer Antwortgröße vom wahren Mittelwert	Abweichung des Einzelwertes einer Antwortgröße vom Mittelwert	Abweichung des Modellwertes vom Realwert
Die statistische Analyse liefert		
-	Versuchsstreuung s^2	Anpassungsdefekt

Nachfolgend werden die erhaltenen Resultate aufgeführt. Die Ermittlung der Wirkfaktoren EF, KF und GUF erfolgte in Analogie und unter Anwendung der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Datengrundlage. Da es sich um Synthesen im Optimierungszustand handelt und Aussagen über den benötigten Energiebedarf sowie Kostenaufwand für Energien und Personal schwierig zu treffen sind, flossen in die ökonomische Bewertung zunächst lediglich die eingesetzten Materialien ein, während die Bewertung der Energieeffizienz unter Ausschluss der im Labormaßstab gemessenen Energieverbräuche, *i.e.* lediglich auf Basis der eingesetzten Materialien, erfolgte. Dadurch sollten generelle Aussagen zum Einfluss der Parameter Temperatur, Zeit und Eduktkonzentration getroffen werden.

9.5.2 Linearer Versuchsplan

Tabelle 9-6 2^3 vollfaktorieller Versuchsplan, Variation aller Einflussgrößen auf zwei Stufen unter Doppelbestimmung der Zielgrößen Ausbeute, Energiefaktor EF, Kostenfaktor KF und Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF (akute und chronische Toxizität, wasservermittelte Effekte).

T [°C]	Mol- äquiv.	Zeit [h]	Ausbeute [%]	EF [MJ/mol]	KF [€/mol]	GUF (acT) [kg/mol]	GUF (chrT) [kg/mol]	GUF (WmE) [kg/mol]
80	0,8	25	68,5	67,3	39,5	2,12E-02	4,76E-03	3,02E-01
100	0,8	25	80,0	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
80	2	25	58,7	104,2	80,6	2,99E-02	6,74E-03	4,38E-01
100	2	25	98,4	31,8	43,0	9,18E-04	2,31E-04	3,29E-02
80	0,8	35	77,3	51,8	33,7	1,44E-02	3,23E-03	2,08E-01
100	0,8	35	80,0	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
80	2	35	74,2	69,9	61,7	1,67E-02	3,77E-03	2,52E-01
100	2	35	100,0	30,7	42,2	5,81E-04	1,55E-04	2,80E-02
80	0,8	25	70,8	63,0	37,9	1,93E-02	4,34E-03	2,76E-01
100	0,8	25	80,0	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
80	2	25	60,9	98,6	77,4	2,78E-02	6,27E-03	4,08E-01
100	2	25	100,0	30,7	42,2	5,81E-04	1,55E-04	2,80E-02
80	0,8	35	76,4	53,2	34,2	1,50E-02	3,38E-03	2,17E-01
100	0,8	35	80,0	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
80	2	35	73,3	71,6	62,6	1,74E-02	3,92E-03	2,62E-01
100	2	35	95,9	35,1	44,5	2,30E-03	5,41E-04	5,20E-02

9.5.2.1 Ausgewählte Resultate im Rahmen des linearen Versuchsplanes

Nachfolgend sind ausgewählte Ergebnisse der mit Hilfe der Software STATGRAPHICS Centurion, Version XV, StatPoint, Inc. erhaltenen Pareto-Diagramme, Haupt- und Wechselwirkungseffekten und Antwortflächen bei Variation der Parameter Temperatur, Zeit und Moläquivalente dargestellt.

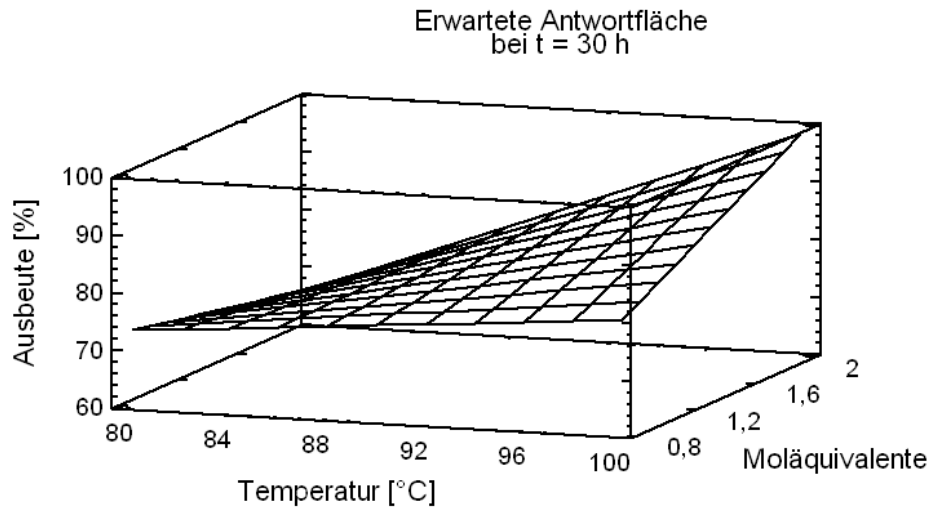
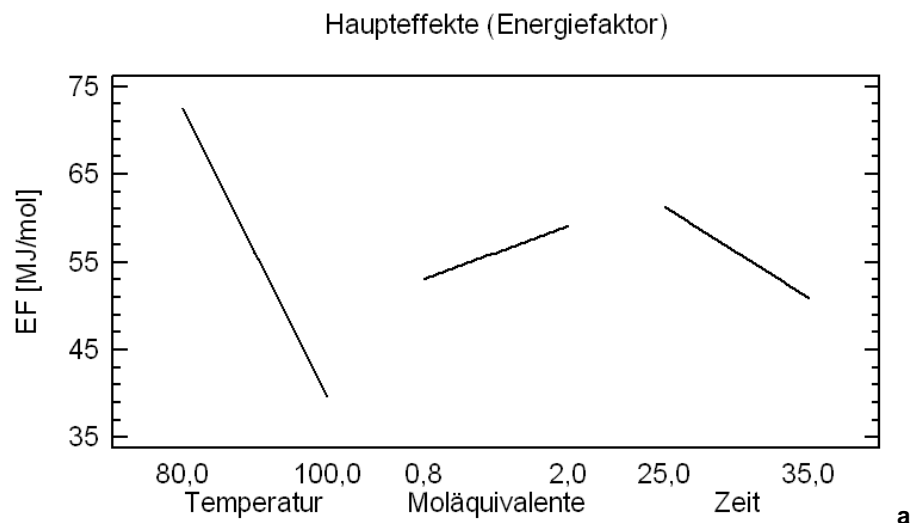


Abbildung 9-2

Sich aus dem Regressionspolynom der Zielgröße Ausbeute ergebende Antwortfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Moläquivalenten, bei $t = 30$ h.



Wechselwirkungseffekte (Energiefaktor)

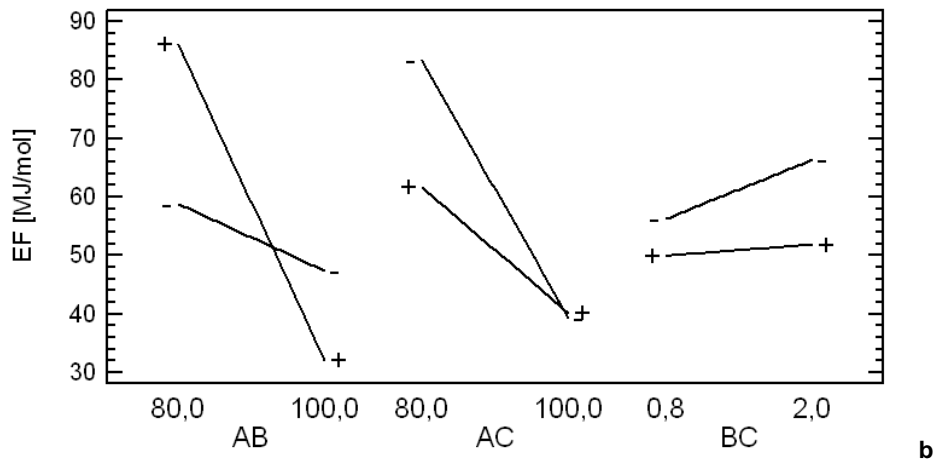


Abbildung 9-3 a, b Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Parameter A (Temperatur), B (Moläquivalente) und C (Zeit) auf die Zielgröße Energiefaktor EF.

erwartete Antwortfläche bei $t = 30$ h

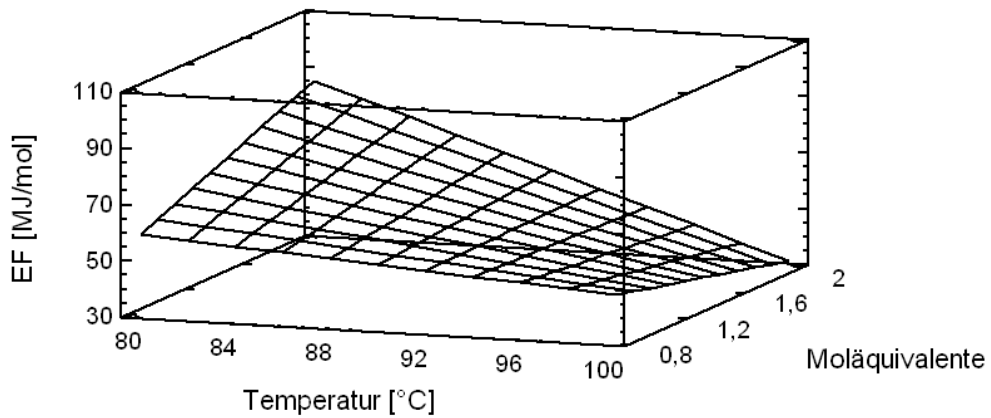
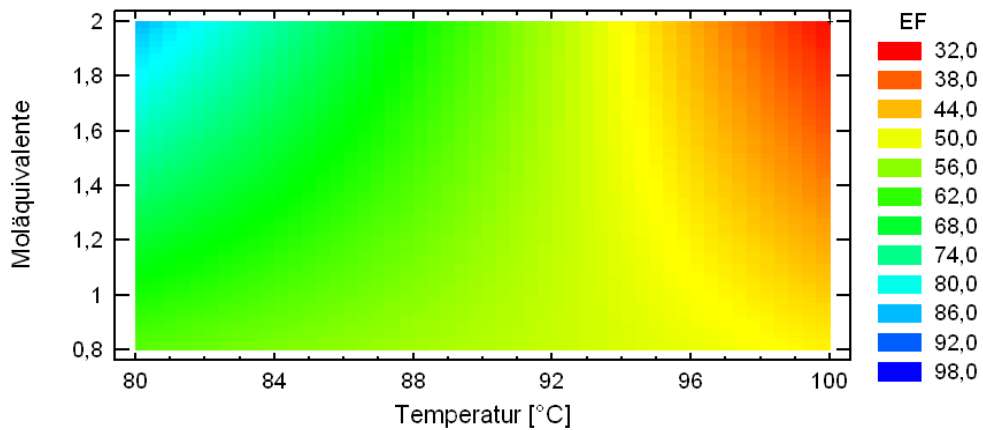


Abbildung 9-4 Sich aus dem Regressionspolynom der Zielgröße Energiefaktor EF ergebende Antwortfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Moläquivalenten, bei $t = 30$ h.

Konturen der erwarteten Antwortfläche bei $t = 30$ h



a

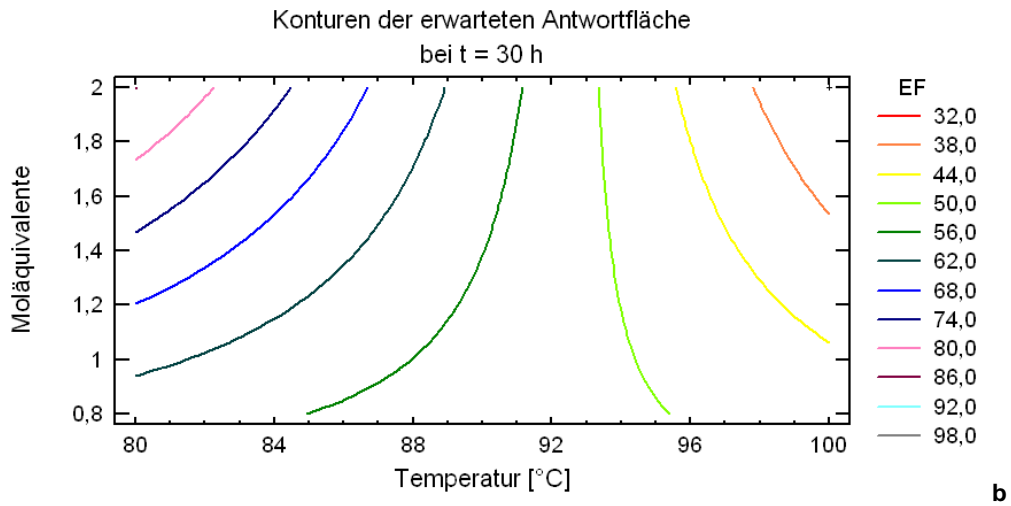


Abbildung 9-5 a, b Isolinen der erwarteten Antwortfläche der Zielfunktion Energiefaktor EF bei Variation der Moläquivalente und Temperatur, bei $t = 30$ h.

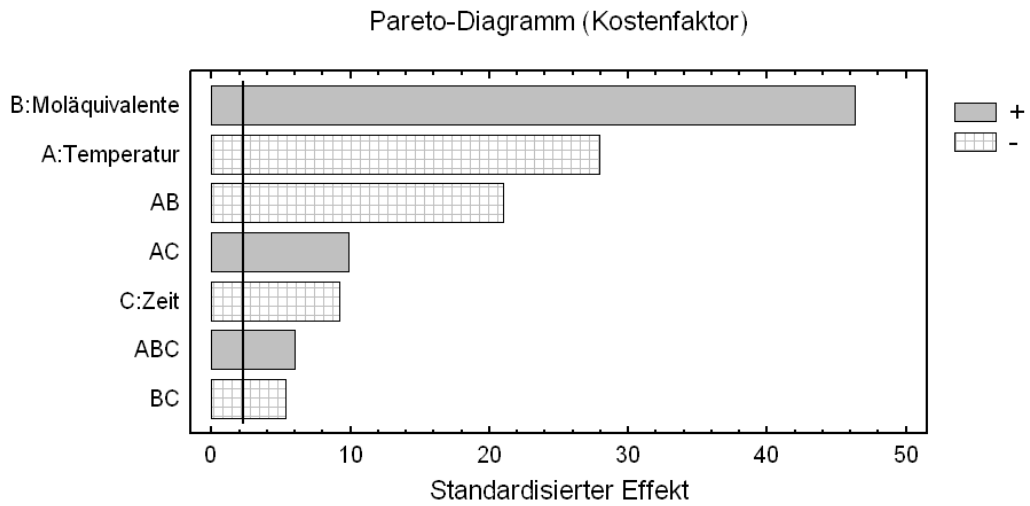
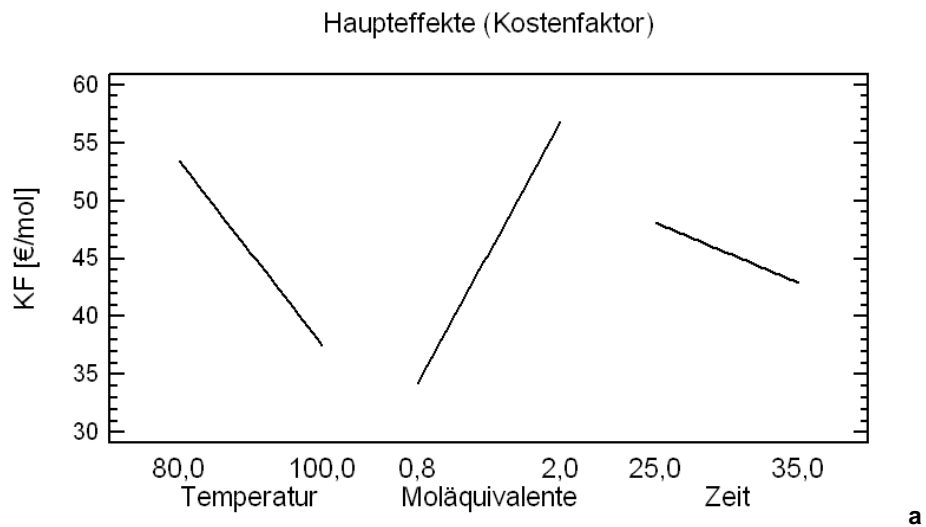


Abbildung 9-6 Pareto-Chart für die Antwortfunktion Kostenfaktor KF.



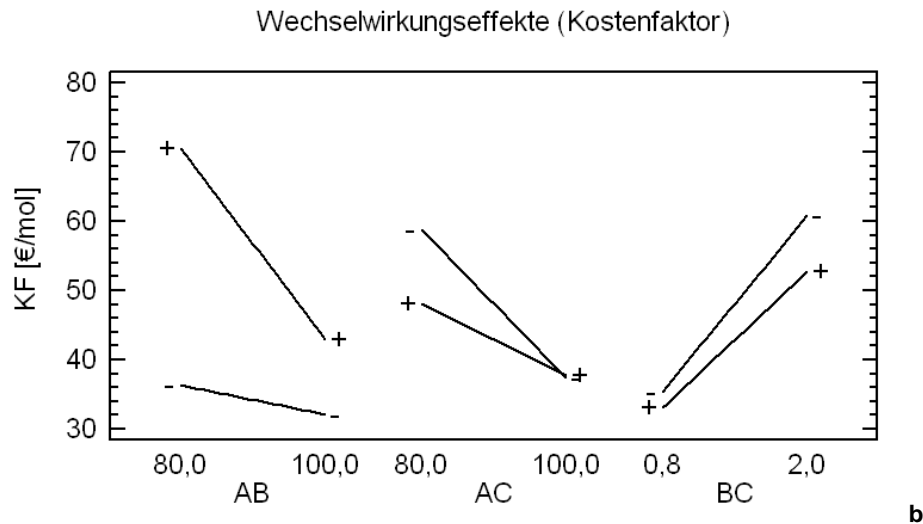


Abbildung 9-7 a, b Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Parameter A (Temperatur), B (Moläquivalente) und C (Zeit) auf die Zielgröße Kostenfaktor KF.

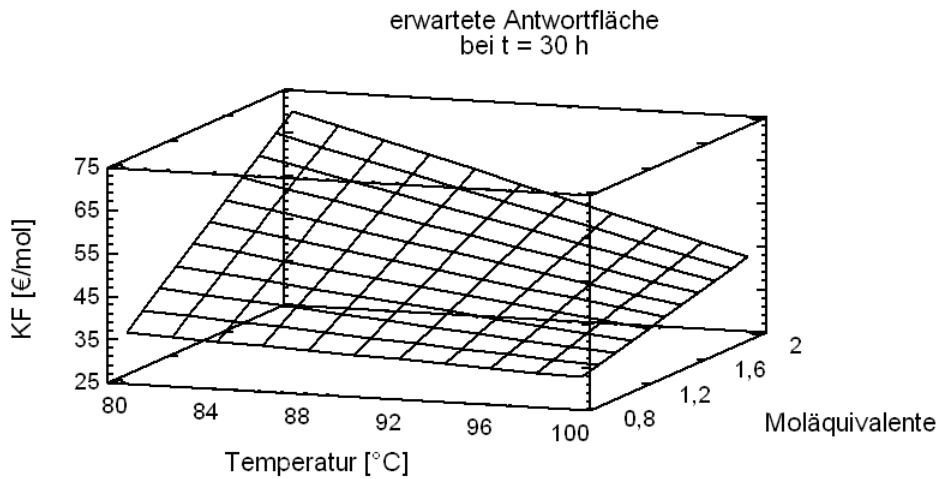


Abbildung 9-8 Sich aus dem Regressionspolynom der Zielgröße Kostenfaktor KF ergebende Antwortfläche in Abhängigkeit von Temperatur und Moläquivalenten, bei t = 30 h.

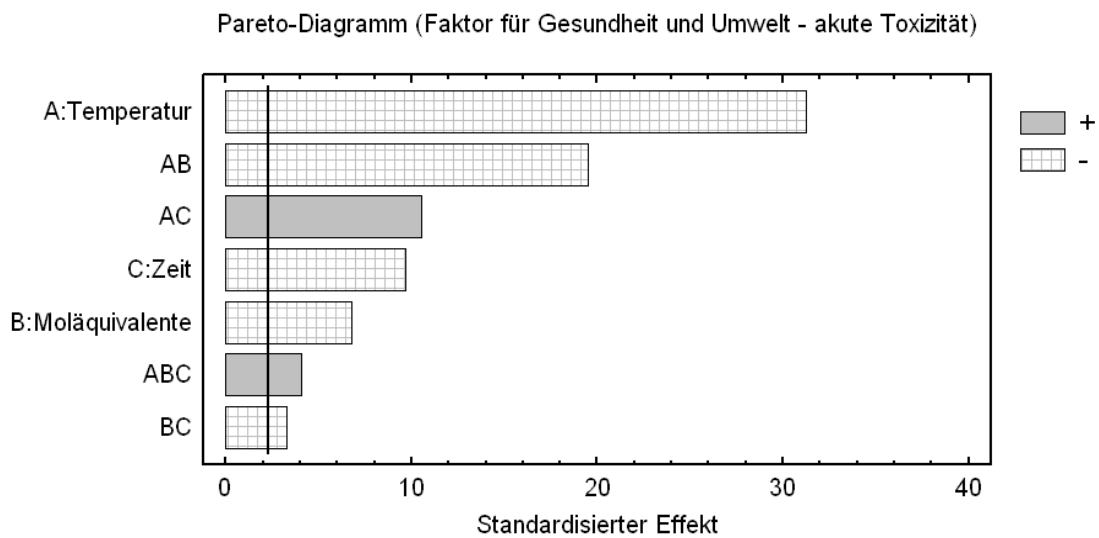


Abbildung 9-9 Pareto-Chart für die Antwortfunktion Faktor für Gesundheit und Umwelt, akute Toxizität.

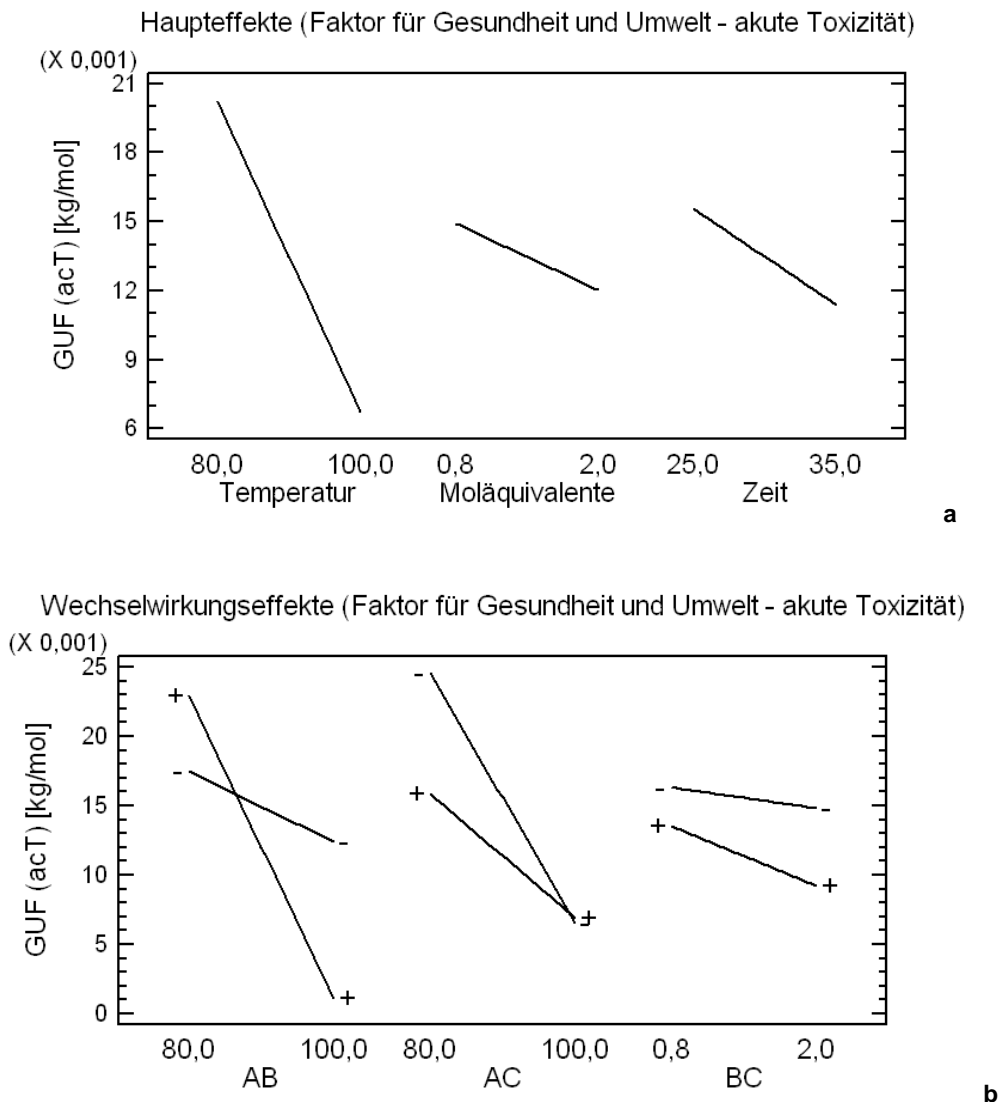


Abbildung 9-10 a, b Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Parameter A (Temperatur), B (Moläquivalente) und C (Zeit) auf die Zielgröße Faktor für Gesundheit und Umwelt, akute Toxizität.

9.5.2.2 Regressionspolynome

Nachfolgend sind die Regressionspolynome der Antwortgrößen Ausbeute (y_1), Energiefaktor (y_2), Kostenfaktor (y_3), Faktoren für Gesundheit und Umwelt (akute Toxizität y_4 , chronische Toxizität y_5 , wasservermittelte Effekte y_6) für das Modell linearer Abhängigkeit dargestellt. Die Parameter Temperatur (x_1), Moläquivalente an 1-Chlorhexan (x_2) und Zeit (x_3) sind dabei in ihren Originalgrößen ($^{\circ}\text{C}$; mol/mol; h) einzusetzen.

$$y_1 = 77,3133 - 0,218292 \cdot x_1 - 178,517 \cdot x_2 + 1,33025 \cdot x_3 + 2,03958 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,00925833 \cdot x_1 \cdot x_3 \\ + 2,98875 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,0332083 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

$$y_2 = -30,5241 + 0,912927 \cdot x_1 + 405,964 \cdot x_2 + 0,121591 \cdot x_3 - 4,22732 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,00229487 \cdot x_1 \cdot x_3 \\ - 8,04935 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,0818419 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

$$y_3 = -88,6162 + 1,14954 \cdot x_1 + 265,711 \cdot x_2 + 1,89081 \cdot x_3 - 2,58511 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,0194063 \cdot x_1 \cdot x_3 \\ - 5,3103 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,05327257 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

$$y_4 = 0,00379639 + 0,000175183 \cdot x_1 + 0,146249 \cdot x_2 - 0,000483752 \cdot x_3 - 0,00157396 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ + 0,00000437653 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,00285735 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,0000291497 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

$$y_5 = 0,000798325 + 0,0000398599 \cdot x_1 + 0,0328725 \cdot x_2 - 0,000107118 \cdot x_3 - 0,00035362 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ + 9,67758E-7 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,00064232 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,00000655247 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

$$y_6 = 0,00965662 + 0,00287882 \cdot x_1 + 2,07833 \cdot x_2 - 0,0055752 \cdot x_3 - 0,0222387 \cdot x_1 \cdot x_2 \\ + 0,0000493613 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,0406639 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,000414628 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

9.5.2.3 Stützpunkte innerhalb und außerhalb des Parameterbereiches

Tabelle 9-7 Vergleich der experimentell aus den Stützpunkten und theoretisch aus dem Regressionspolynom erhaltenen Werte für die Antwortgrößen EF, KF und GUF (acT, chrT, WmE); Schriftart fett entspricht den Versuchen innerhalb des Parameterbereiches.

T [°C]	Mol- äq.	t [h]	Ausbeute [%] Exp.	Ausbeute [%] Polynom	EF [MJ/mol] Exp.	EF [MJ/mol] Polynom	KF [€/mol] Exp.	KF [€/mol] Polyn.
70	1,0	30	49,0	66,7	116,1	72,6	64,9	45,1
70	1,2	30	45,5	63,5	130,4	80,7	77,3	52,6
70	2,0	30	36,7	50,9	180,7	113,1	131,2	82,5
80	0,5	30	50,0	74,8	103,5	52,0	46,8	27,2
80	0,8	30	73,9	73,2	57,6	58,8	35,8	35,5
80	1,0	30	76,8	72,1	54,6	63,4	38,2	40,9
80	1,6	30	73,1	68,9	67,6	77,0	54,0	57,4
80	3	30	51,8	61,4	138,5	108,8	122,9	95,8
80	4	30	40,3	56,0	204,1	131,5	199,5	123,3
90	1,0	30	94,1	77,6	29,1	54,1	28,6	36,7
90	2,0	30	91,9	82,7	40,8	59,1	47,2	54,3
100	1,0	30	98,4	83,1	23,7	44,8	26,6	32,6

T [°C]	Mol- äq.	t [h]	GUF (acT) Exp.	GUF (acT) [kg/mol] Polynom	GUF (chrT) [kg/mol] Exp.	GUF (chrT) [kg/mol] Polynom	GUF (WmE) [kg/mol] Exp.	GUF (WmE) [kg/mol] Polynom
70	1,0	30	4,00E-02	2,23E-02	8,99E-03	5,02E-03	5,65E-01	3,20E-01
70	1,2	30	4,41E-02	2,46E-02	9,90E-03	5,54E-03	6,25E-01	3,54E-01
70	2,0	30	5,55E-02	3,39E-02	1,25E-02	7,63E-03	8,03E-01	4,92E-01
80	0,5	30	3,82E-02	1,61E-02	8,56E-03	3,62E-03	5,32E-01	2,28E-01
80	0,8	30	1,69E-02	1,75E-02	3,81E-03	3,93E-03	2,44E-01	2,51E-01
80	1,0	30	1,47E-02	1,84E-02	3,31E-03	4,14E-03	2,15E-01	2,66E-01
80	1,6	30	1,75E-02	2,11E-02	3,95E-03	4,76E-03	2,60E-01	3,10E-01
80	3	30	3,68E-02	2,75E-02	8,31E-03	6,21E-03	5,50E-01	4,14E-01
80	4	30	5,06E-02	3,21E-02	1,14E-02	7,25E-03	7,70E-01	4,89E-01
90	1,0	30	3,38E-03	1,44E-02	7,73E-04	3,25E-03	5,90E-02	2,11E-01
90	2,0	30	4,71E-03	1,20E-02	1,08E-03	2,72E-03	8,55E-02	1,88E-01
100	1,0	30	9,21E-04	1,05E-02	2,22E-04	2,37E-03	2,52E-02	1,57E-01

9.5.3 Quadratischer Versuchsplan – Effekte, Regressionspolynome und Adäquatheit

9.5.3.1 Versuchsplan und Ermittlung der Antwortgrößen

Tabelle 9-8 Orthogonal zusammengesetzter Versuchsplan, Variation aller Einflussgrößen auf drei Stufen unter Doppelbestimmung der Zielgrößen Ausbeute, Energiefaktor EF, Kostenfaktor KF und Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF (akute und chronische Toxizität, wasservermittelte Effekte).

Temp. [°C]	Mol-äquiv.	Zeit [h]	Ausbeute [%]	EF [MJ/mol]	KF [€/mol]	GUF (acT) [kg/mol]	GUF (chrT) [kg/mol]	GUF (WmE) [kg/mol]
80	0,8	25	69,6	65,1	38,7	2,02E-02	4,55E-03	2,89E-01
100	0,8	25	80	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
80	2	25	59,8	101,4	79,0	2,89E-02	6,50E-03	4,23E-01
100	2	25	99,2	31,3	42,6	7,50E-04	1,93E-04	3,04E-02
80	0,8	35	76,8	52,5	34,0	1,47E-02	3,31E-03	2,13E-01
100	0,8	35	80	47,4	32,1	1,24E-02	2,79E-03	1,81E-01
80	2	35	73,7	70,8	62,1	1,70E-02	3,84E-03	2,57E-01
100	2	35	98	32,9	43,4	1,44E-03	3,48E-04	4,00E-02
75,86	1,4	30	63,4	85,0	58,7	2,55E-02	5,75E-03	3,69E-01
104,14	1,4	30	100	25,9	32,5	5,74E-04	1,48E-04	2,34E-02
90	0,55	30	55	93,1	44,1	3,35E-02	7,53E-03	4,69E-01
90	2,25	30	91,9	42,9	51,5	4,69E-03	1,08E-03	8,72E-02
90	1,4	22,93	90,2	41,7	38,3	7,86E-03	1,78E-03	1,23E-01
90	1,4	37,07	97,5	28,1	33,6	1,40E-03	3,34E-04	3,49E-02
90	1,4	30	96,7	29,1	34,1	1,88E-03	4,42E-04	4,15E-02
90	1,4	30	96,6	29,3	34,1	1,93E-03	4,53E-04	4,23E-02
90	1,4	30	96,7	29,1	34,1	1,88E-03	4,42E-04	4,15E-02
90	1,4	30	96,4	29,4	34,2	2,01E-03	4,70E-04	4,33E-02

9.6 Diels-Alder-Reaktion

9.6.1 Durchführung der Reaktionen, analytische Auswertung und Recyclingversuche

Der Ausgangsstoff 1,3-Cyclopentadien unterliegt bereits während der Lagerung einer Umwandlung durch Diels-Alder-Reaktion; dabei entsteht Dicyclopentadien. Vor dem Einsatz in den Reaktionen muss dieses daher zunächst unter Erhitzen auf 180°C thermisch gecrackt und sofort destilliert werden (Siedepunkt ca. 40°C). Das Monomer wurde bei -18 °C über mehrere Tage aufbewahrt, ohne dass eine Dimerisierung zum Dicyclopentadien festgestellt werden konnte. Methylacrylat wurde vor Gebrauch nicht destilliert, da mittels gaschromatographischer Analyse keine Verunreinigungen festzustellen waren.

Es wurden 15 mL Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch oder kein Lösungsmittel vorgelegt; danach erfolgte die Zugabe von 1 mL Cyclohexanon (interner GC-Standard) und 5,34 mL (59 mmol) Methylacrylat. Zur Bestimmung der Startkonzentration an Methylacrylat wurde eine Probe zur gaschromatographischen Analyse entnommen. Anschließend wurden 5,85 ml (71 mmol, 1,4 Moläquivalente) 1,3-Cyclopentadien zugegeben und die Mischung bei 25 °C (gesteuert über Kryostaten) bzw. 65 °C (Temperaturkontrolle im Wasserbad) gerührt. In späteren Versuchsdurchführungen wurde das Reaktionsvolumen auf 5 mL Lösungsmittel beschränkt, die Menge an Edukten und Cyclohexanon entsprechend angepasst. Zu bestimmten Zeiten erfolgten Probenentnahmen und sofortige Messungen am Gaschromatographen (bzw. eine Lagerung der Proben im Trockeneis und spätere Messung). In späteren Versuchen wurde die Ansatzgröße auf ein Drittel minimiert, um vor allem den Gebrauch an ionischer Flüssigkeit zu minimieren.

Zur Probennahme wurden 30-100 µl Probe entnommen und mit ca. 500 µl Lösungsmittel versetzt; als Lösungsmittel wurden die zur Reaktion eingesetzten Lösungsmittel verwendet (Methanol, Aceton, Cyclohexan).

Die Proben aus den ionischen Flüssigkeiten ($[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{C}_4\text{im}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{C}_1\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{C}_6\text{im}][\text{BF}_4]$) und Zitronensäure/1,3-Dimethylharnstoff-Schmelze wurden vor der Messung mit Cyclohexan extrahiert.

GC-Messungen (Hewlett Packard, 5890 Series II):

Säule HP 5 (Chrompack), 30 m * 0,32 mm * 0,25 µm

Säulenvordruck 5 psi, Split 75 ml/min

Temperaturprogramm:

Injektortemperatur: 200°C

Detektortemperatur: 250°C

Ofenprogramm: 50°C für 6 min

15 °C/min auf 110 °C, für 10 min Halten

25 °C/min auf 250 °C, für 2 min Halten

Gesamte Analysendauer: 27,6 min

Zur Auswertung nötige Retentionszeiten:

Methylacrylat 1,3 min, Cyclohexanon 4,5 min,

exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester 9,9 min,

endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester 10,1 min.

Die Reaktionen wurden jeweils in einer Doppelbestimmung durchgeführt und es konnten keine signifikanten Abweichungen festgestellt werden.

Das Recycling von [C₆mim][BF₄] erfolgte durch Zugabe von Cyclohexan oder Diethylether nach beendeter Reaktion. Die Extraktphase wurde anschließend abdekantiert. Der Extraktionsverlauf wurde gaschromatographisch überprüft, bis keine Produkte und Edukte in der ionischen Flüssigkeit mehr nachweisbar waren. Insgesamt wurden dabei ca. 5x30 mL Lösungsmittel verbraucht.

Die kommerziell eingesetzte ionische Flüssigkeit [C₆mim][BF₄] (Merck, EQ519364) war als hochrein spezifiziert, und mittels AgNO₃-Test (0,1 M AgNO₃, Mettler Toledo-Titrator) konnte kein Halogenid nachgewiesen werden (Chlorid < 200 ppm). Die Wassergehaltsbestimmung erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration (Wasser 0,05 m-%). Diese wurde ohne weitere Vorbehandlung direkt eingesetzt.

Die mittels Quarternisierung und Finkelstein-Reaktion synthetisierte ionische Flüssigkeit [C₆mim][BF₄] wies ebenfalls keine Halogenid-Verunreinigungen auf; der Wassergehalt wurde zu 0,02 m-% ermittelt. Nachfolgend sind die Performances beider Systeme in der Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat aufgeführt, die endo/exo-Selektivität beträgt in beiden Fällen 3,8 (Abbildung 9-11).

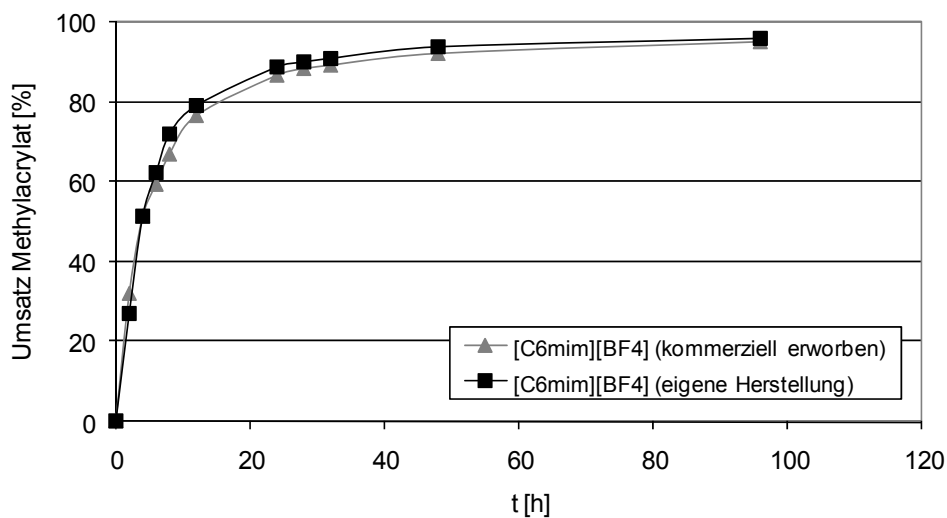


Abbildung 9-11 Zeitabhängiger Umsatz von Methylacrylat in der Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, $n(\text{Methylacrylat}) = 59\text{ mmol}$.

9.6.2 Thermogravimetrische Analyse

Nachfolgend sind die TGA-Messungen von Zitronensäure/DMU (w/w, 40/60) im Vergleich zu $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ dargestellt.

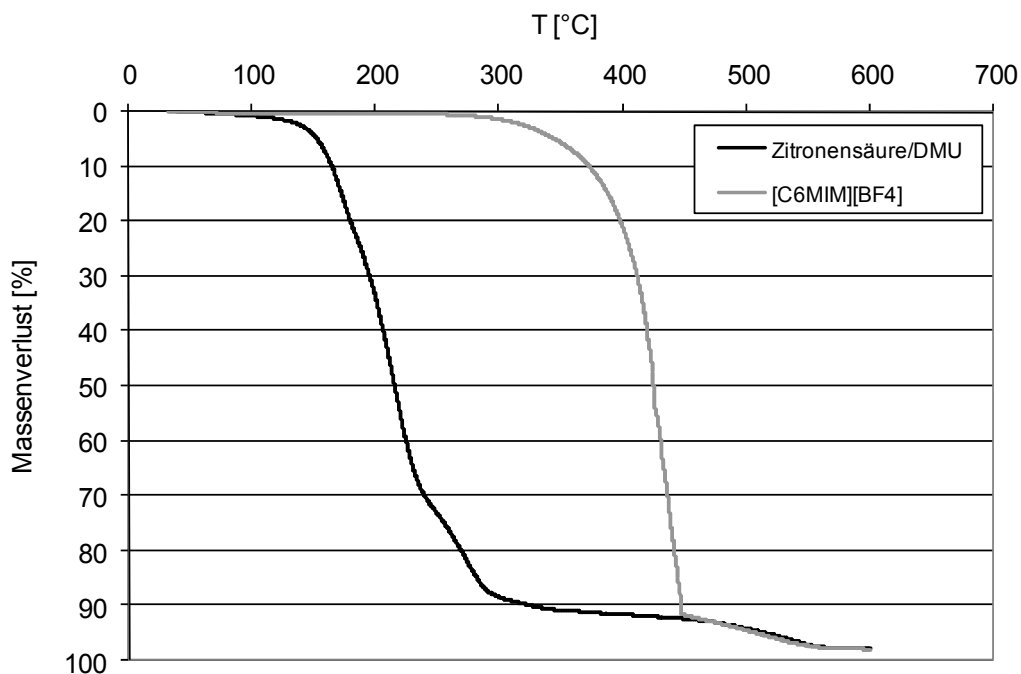


Abbildung 9-12 Thermogravimetrische Analyse von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ im Vergleich zu Zitronensäure/DMU (w/w, 40/60), Versuchsbedingungen siehe Abschnitt 9.2.2.6.

9.6.3 Anmerkungen zum Dateninventar zur Ermittlung des Energiefaktors

Die Input/Output-Bilanz von Methylacrylat wurde in Umberto[®] 5.0 aus den Ausgangsstoffen Methanol und Acrylsäure abgeschätzt,^[261] während die Bewertung der Bereitstellung von 1,3-Cyclopentadien über das Modul „Chemikalien, organisch, ab Werk“ erfolgte. Dieses Modul bildet einen Mittelwert über die Input- und Output-Bilanzen von 20 organischen, in der Ecoinvent-Datenbank vorhandenen Chemikalien und repräsentiert eine grobe Abschätzung.

Die Input/Output-Bilanzen der Schmelzkomponenten 1,3-Dimethylharnstoff und Zitronensäure wurden ebenfalls über die Vorketten ihrer Ausgangsstoffe abgeschätzt. 1,3-Dimethylharnstoff wurde dabei über die Reaktion von Methylamin und Kohlenstoffdioxid bilanziert.^[261] Methylamin wird ferner aus Methanol und Ammoniak gewonnen. Zitronensäure kann fermentativ aus Saccharose (aus Rohr- bzw. Rübenzucker) unter Zusatz des Mikroorganismus *Aspergillus niger* gewonnen werden (Oberflächenverfahren).^[261;327] Die Aufstellung der Sachbilanz zu Zitronensäure erfolgte unter Zuhilfenahme des Dateninventars zur Zuckerproduktion aus Zuckerrüben in ProBas.^[118]

Das Dateninventar zur Bereitstellung von Cyclohexan wurde der Version Ecoinvent Data v2.0 entnommen. Dateninventare zu allen übrigen konventionellen Lösungsmitteln wurden der Datenbank Ecoinvent Data v1.3 entnommen. Der kumulierte Energieaufwand beträgt: Aceton: 68,2 MJ/kg, Cyclohexan: 77,0 MJ/kg, Methanol: 38,4 MJ/kg, entionisiertes Wasser: 0,02 MJ/kg, 1,3-Dimethylharnstoff: 52,3 MJ/kg, Zitronensäure: 43,8 MJ/kg. Die Bestimmung des kumulierten Energieaufwandes für die Bereitstellung von $[C_6mim][BF_4]$ wird im nachfolgenden Abschnitt erläutert.

9.6.3.1 Bestimmung des kumulierten Energiebedarfs der Bereitstellung von $[C_6mim][BF_4]$

Während die Inventardaten der benötigten Materialien zur Synthese auf Basis der Ecoinvent Data v1.3-Datenbank zur Bestimmung des kumulierten Energieaufwandes erhoben wurden, wurden die innerhalb der Abschätzung des theoretischen Energiebedarfs der Synthese von $[C_6mim][BF_4]$ zu berücksichtigenden Operationen Heizen, Rühren und Destillationsprozesse mit Hilfe von Wärmekapazitäten und Verdampfungsenthalpien (für Destillationsschritte) bzw. Wärmekapazitäten, Bildungs- und Reaktionsenthalpien (für Heizprozessen) abgeschätzt. Als Versuchsvorschrift zur Alkylierung von N-Methylimidazol wurde die äquimolare Reaktion von N-Methylimidazol und 1-Chlorhexan bei $T = 100\text{ °C}$, $t = 30\text{ h}$ gewählt, welche in einer Ausbeute von 98 % resultierte. Diese bildete auch die Datengrundlage für den in Abschnitt 9.6.8

beschriebenen ökobilanziellen Vergleich. Der Anionenaustausch wurde wie folgt in die Bilanz integriert: 1 mol $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ wird in 150 mL Wasser aufgenommen, mit 1 mol HBF_4 (48 %ige wässrige Lösung) versetzt und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 150 mL Dichlormethan versetzt und mit 500 mL destilliertem Wasser extrahiert. Ausbeute: 80 %. Die Rückgewinnung von Dichlormethan wurde, in Analogie zum Extraktionsmittel Diethylether, zu 95 % simuliert. Die Bereitstellung von Tetrafluorborsäure wurde aus den Ausgangsstoffen Fluorwasserstoff und Borsäure abgeschätzt.

Die zum Aufheizen innerhalb der Alkylierung von N-Methylimidazol benötigte Energie wurde unter Berücksichtigung thermodynamischer Daten analog zu Abschnitt 9.4.1.1 bestimmt.

Zur Ermittlung der benötigten Energie für Rührvorgänge (Menschutkin-Reaktion, Finkelstein-Reaktion) wurden Erfahrungswerte aus der Literatur, in Analogie zu Biber,^[325] entnommen. Diese Werte bewegen sich, je nach Rührintensität und Viskositäten, zwischen 0,1 und 3,2 kW/m^3 . Dieser Wert wurde im Rahmen der vorliegenden Abschätzung zu 0,6 kW/m^3 angenommen und als Grundlage zur Berechnung der Rührenergie festgelegt.

Die Bestimmung der Energien für Destillationsprozesse bezüglich der eingesetzten Extraktionsmittel (Diethylether, Wasser, Methylenchlorid) erfolgte vereinfacht über die Wärmekapazitäten und Verdampfungsenthalpien der Medien, bezogen auf die zu destillierenden Mengen an Lösungsmitteln.

Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe/Reaktionsabfälle wurden im Rahmen der Bewertung dem Modul „Entsorgung Lösemittelmischung, 16,5 % Wasser“, Wasser dem Modul „Behandlung Abwasser, in Abwasserreinigung, Gr. Kl. 3“ zugeführt.

Insgesamt ergab sich ein theoretischer kumulierter Energieaufwand von ca. 12 MJ/kg $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$, während der gesamte kumulierte Energieaufwand zur Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ ca. 143 MJ/kg beträgt.

9.6.3.2 Weitere Anmerkungen

Die Energieverbräuche während der Diels-Alder-Reaktion (Rühren und Heizen) und Aufarbeitung wurden mit einem Energiemessgerät aufgezeichnet. Die zum Rühren benötigte Energie pro Stunde beträgt 0,006 kWh. Zur Simulation des Heizenergiebedarfs wurde ein Heizpilz eingesetzt, in welchem 1 kg des reinen Lösungsmittels auf 65 °C erwärmt wurde. Als Lösungsmittel wurde ersatzweise das zu der Wärmekapazität von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ ^[328;329] vergleichbare Lösungsmittel Toluol ^[330] eingesetzt.

Die Destillationsenergien der verwendeten Lösungsmittel zur Synthese bzw. Aufarbeitung sowie der Edukte betragen:

Wasser	1,86 kWh/kg	Methanol	1,35 kWh/kg
Cyclohexan	0,63 kWh/kg	Diethylether	0,57 kWh/kg
Aceton	0,69 kWh/kg		
Methylacrylat	0,41 kWh/kg	1,3-Cyclopentadien	0,46 kWh/kg

In die Bewertung wurden vorgeschaltete Prozessschritte zur Bereitstellung der Chemikalien und Energien, die Diels-Alder-Reaktion selbst sowie die Abtrennung der Edukte und Lösungsmittel vom endo/exo-Produktgemisch aufgenommen. Es wurde davon ausgegangen, dass die konventionellen Lösungsmittel und nicht umgesetzten Edukte durch Destillation aus dem Produktgemisch¹⁷ entfernt werden können. Die Abtrennung des endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

9.6.4 Grundlagen zur Bestimmung der Toxizitätspotentiale und EHS-Indikatoren

Im Folgenden sind die zur Bestimmung der Faktoren für Gesundheit und Umwelt GUF(acT), GUF(chrT) und GUF(WmE) benötigten Indexwerte $IndVal_{i,j}$ für die verwendeten Lösungsmittel und Edukte aufgeführt.

Zur Bestimmung der EHS-Indikatoren in Abschnitt 5.1.5 sind zusätzlich die Indexwerte der Kategorien Feuer/Explosion, Reaktion/Zersetzung, Luftvermittelte Effekte und Irritation bestimmt worden. Die EHS-Indikatoren wurden durch Summation der Indexwerte für Sicherheit, Gesundheit und Umwelt (Mobilität, Feuer/Explosion, Reaktion/Zersetzung, akute Toxizität, Irritation, chronische Toxizität, Abbau, luft- und wasservermittelte Effekte) bestimmt.

¹⁷ Siedepunkt:

SciFinder Scholar: 195,8 ± 19 °C, 760 Torr (keine Angabe zur Isomerie).

Beilstein CrossFire Online:

exo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carbonsäuremethylester	70,5 °C, 11 Torr,
endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carbonsäuremethylester	70-71 °C, 12 Torr.

Tabelle 9-9 Gegenüberstellung der ermittelten Indexwerte $IndVal_{i,j}$ und Datenquellen zur Berechnung der Toxizitätspotentiale der eingesetzten Lösungsmittel zur Synthese (a) und Ausgangsstoffe (b) innerhalb der untersuchten Diels-Alder-Reaktion.

(a)	Cyclohexan	Quelle	Wasser	Quelle	DMU	Quelle	[C ₆ mim][BF ₄]	Quelle
$IndVal_{mob}$	0,58	ΔSp	0,50	ΔSp	0,00*	ΔSp	0,00*	ΔSp
$IndVal_{acTox}$	0,25	LD50 oral, EG	0,00	k.A.	0,16	LD50 oral	1,00	Annahme
$IndVal_{chrTox}$	0,30	MAK, EG	0,00	k.A.	0,00	k.A.**	1,00	Annahme
$IndVal_{WmE}$	0,75	R, EC50, WGK	0,00	k.A.	0,00	EC50, WGK	1,00	WGK
$IndVal_{degr}$	1,00	OECD	0,00	k.A.	0,25	EG	1,00	Annahme
$IndVal_{acc}$	0,20	$\log K_{ow}$	0,00	k.A.	0,00	$\log K_{ow}$	1,00	Annahme
$IndVal_{fire/Exp}$	0,79	ΔFp	0,00	k.A.	0,36	ΔFp	0,00	Annahme
$IndVal_{reac/de}$	0,00	NFPA-R	0,00	k.A.	0,58	$\Delta T(\text{decomp.})$	0,00	$\Delta T(\text{decomp.})$
$IndVal_{irrit}$	0,63	R	0,00	k.A.	0,00	k.A.	1,00	Annahme
$IndVal_{AmE}$	0,30	$IndVal_{chrTox}$	0,00	k.A.	0,00	$IndVal_{chrTox}$	0,00	Annahme

(a)	Me- thanol	Quelle	Zitronen- säure	Quelle	Aceton	Quelle
$IndVal_{mob}$	0,64	ΔSp	0,00*	ΔSp	0,68	ΔSp
$IndVal_{acTox}$	0,55	LD50 oral, EG, GK	0,20	LD50 oral, EG, GK	0,16	LC50 inhal, LD50 oral, EG, GK
$IndVal_{chrTox}$	0,40	MAK, EG	0,00	k.A.	0,18	MAK
$IndVal_{WmE}$	0,00	EC50, WGK	0,00	EC ₅₀ , WGK	0,00	EC50, WGK
$IndVal_{degr}$	0,50	EG	0,10	EG	0,40	OECD, EG
$IndVal_{acc}$	0,00	$\log K_{ow}$	0,00	$\log K_{ow}$	0,00	$\log K_{ow}$
$IndVal_{fire/Exp}$	0,93	ΔFp	0,00	ΔFp	0,78	ΔFp
$IndVal_{reac/de}$	0,00	NFPA-R	0,48	$\Delta T(\text{decomp.})$	0,00	NFPA-R
$IndVal_{irrit}$	0,10	LD50 dermal	0,63	EC, R	0,63	R
$IndVal_{AmE}$	0,40	$IndVal_{chrTox}$	0,00	$IndVal_{chrTox}$	0,18	$IndVal_{chrTox}$

(b)	Methyl- acrylat	Quelle	Dicyclo- penta- dien***	Quelle
IndVal _{mob}	0,58/0,74*	ΔSp	0,74/0,90*	ΔSp
IndVal _{acTox}	0,47	LC50 inhal, LD50 oral, EG, GK	0,44	LC50 inhal, LD50 oral, EG, GK, R
IndVal _{chrTox}	0,40	MAK, EG, R, Sens. möglich	0,34	MAK, EG
IndVal _{WmE}	0,70	LC50, EC50, WGK	0,63	LC50, EC50, WGK, R
IndVal _{degr}	0,60	EG	0,75	EG
IndVal _{acc}	0,00	log K _{ow}	0,00	log K _{ow}

Erklärungen:

mob	Mobilität
acTox	akute Toxizität
chrTox	chronische Toxizität
WmE	wasservermittelte Effekte (water mediated effects)
degr	Abbau
acc	Akkumulatiom
fire/exp	Feuer/Explosion
reac/de	Reaktion/Zersetzung
irrit	Irritation
AmE	luftvermittelte Effekte (air mediated effects)

* Reaktionsführung bei Annahme einer Rückflusskühlung und einer Reaktionstemperatur von 25 °C bzw. 65 °C

** 1,3-Dimethylharnstoff ist in teratogenen Listen als teratogene Substanz verzeichnet. Von Kreybig *et al.* konnten zeigen, dass die teratogene Aktivität der Harnstoffderivate mit zunehmender Kettenlänge ansteigt. 1,3-Dimethylharnstoff wies in den Untersuchungen von Teramoto *et al.* keine teratogenen Eigenschaften in Ratten auf.^[331;332] ferner konnten keine Angaben in den Sicherheitsdatenblättern^[333;334] für 1,3-Dimethylharnstoff gefunden werden.

*** Zur Bestimmung des Toxizitätspotentials von 1,3-Cyclopentadien wurden die Datenlage zu Dicyclopentadien genutzt. Da keine Angaben zum AWG ermittelt werden konnten, wurde der MAK-Wert zur Bestimmung des chronischen Toxizitätspotentials eingesetzt.

ΔFp	Differenz zwischen Flammpunkt und Prozesstemperatur
ΔSp	Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur
ΔT(decomp.)	Differenz zwischen Zersetzungs- und Prozesstemperatur
LD50	letale Dosis, bei der 50 % aller Versuchstiere, denen eine bestimmte Giftmenge verabreicht wurde, sterben
EG	Klassifizierung nach EG-Richtlinien
GK	Giftklasse
R	R-Sätze nach EG-Richtlinien, Hinweise auf besondere Gefahren
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
WGK	Wassergefährdungsklasse
EC50	mittlere effektive Konzentration, die bei 50 % aller Versuchstiere, denen eine bestimmte Giftmenge verabreicht wurde, eine Wirkung auslöst (nicht letal)
LC50	letale Konzentration, bei der 50 % aller Versuchstiere, denen eine bestimmte Giftmenge verabreicht wurde, sterben
OECD	Bioabbaubarkeit in 28 Tagen
K _{ow}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
NFPA-R	US National Fire Protection Agency, reactivity hazard class; Angaben zu den jeweiligen Lösungsmitteln wurden dem EHS-Assessment Tool ^[335] entnommen.

Im Rahmen der in Abschnitt 5.1.5 erfolgten Bewertungen hinsichtlich der EHS-Methode und des kumulierten Energieaufwandes, wurden Betrachtungen zu Energieaufwendungen bzw. -gewinnen bezüglich nachgeschalteter Prozessschritte (Verbrennung oder Destillation) der Lösungsmittel auf Grund fehlender Daten bezüglich der alternativen Reaktionsmedien nicht berücksichtigt. Über das *Ecosolvent-Tool* lassen sich diese für gängige Lösungsmittel bestimmen.^[88]

9.6.5 Verwendete Preise als Grundlagen zur Bestimmung des Kostenfaktors

Die Preise der Lösungsmittelalternativen und eingesetzten Edukte wurden nicht über aktuelle Handelspreise, wie z.B. über Platts^[336] bestimmt, da nicht alle Stoffe dort zu finden waren. Um einen fundierteren Vergleich der Lösungsmittelalternativen anzustreben, wurden daher zur Ermittlung der Lösungsmittel- und Eduktpreise Marktpreise eingeholt (über Merck KGaA, Februar 2008).

Aceton	25 L	87,00 €	Cyclohexan	25 L	132,00 €
Methanol	25 L	86,80 €	Wasser	1kg	0,002 € ¹⁸
[C ₆ mim][BF ₄]	1 kg	667,20 € ¹⁹	Zitronensäure	5 kg	69,80 €
1,3-Dimethylharnstoff	1 kg	25,40 €			
Methylacrylat	1 L	24,20 €	Dicyclopentadien	1 L	15,60 €
Diethylether	25 L	123,00 €			

Energiekosten wurden zu 0,16 €/kWh angenommen.^[13]

9.6.6 Weitere getestete ionische Flüssigkeiten in der Beispielreaktion

Die Versuchsvorschriften zur Diels-Alder-Reaktion sind analog zu der in Abschnitt 9.6.1 beschriebenen. Die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten [C₄mim][OTf] (0,02 m-% H₂O; hochrein, EQ521024), [C₁C₆pyr][BTA] (0,04 m-% H₂O; zur Synthese, EQ514700) sowie [C₄mim][CF₃CO₂] (0,02 m-% H₂O; zur Synthese EQ508558) wurden von Merck bereitgestellt. [C₄mim][BTA] (0,16 m-% H₂O) wurde von der Arbeitsgruppe Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena, erhalten. Die ermittelten Wassergehalte dieser ionischen Flüssigkeiten und Spezifikationen der kommerziell erworbenen ionischen Flüssigkeiten sind jeweils in Klammern aufgeführt. Die ionischen Flüssigkeiten wiesen mittels AgNO₃-Test keine Halogenid-Verunreinigungen auf und wurden ohne Vorbehandlung eingesetzt.

¹⁸ BASF AG, nach ^[10].

¹⁹ April 2008.

Die aus der Multikomponentenreaktion resultierende ionische Flüssigkeit $[C_4C_4im][BF_4]$ **(1)** wurde ebenfalls von der Arbeitsgruppe Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena erhalten. Das Gemisch bestehend aus $[C_6mim][BF_4]$, $[C_1mim][BF_4]$ und $[C_6C_6im][BF_4]$, **(2)**, welches unter Einsatz von Methylamin, Hexylamin, Tetrafluorborsäure, Glyoxal und Formaldehyd aus der Multikomponentenreaktion resultiert, wurde analog zu DeSouza *et al.* hergestellt.^[203] Es konnten folgende Selektivitäten und Umsätze erzielt werden.

Tabelle 9-10 Zeitabhängiger Umsatz von Methylacrylat in der Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat, $T = 25\text{ °C}$, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, $n(\text{Methylacrylat}) = 59\text{ mmol}$, Lösungsmittel: $[C_4C_4im][BF_4]$, **(1)**, $[C_6mim][BF_4]/[C_1mim][BF_4]/[C_6C_6im][BF_4]$, **(2)**.

	(1)	(2)
Endo/exo-Selektivitäten	3,9	3,5
Umsatz Methylacrylat [%], 48 h	94	96

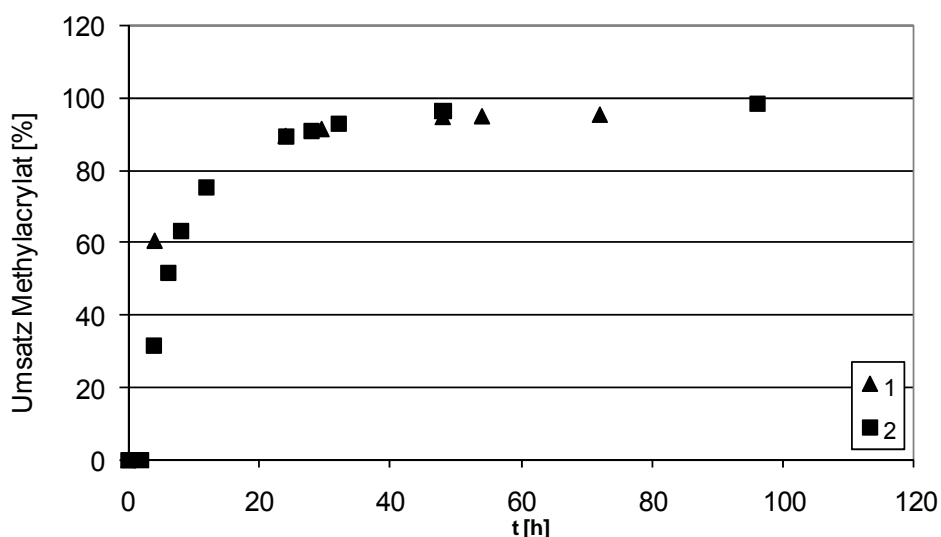


Abbildung 9-13 Zeitabhängiger Umsatz von Methylacrylat in der Reaktion von 1,3-Cyclopentadien und Methylacrylat, $T = 25\text{ °C}$, $n(\text{Methylacrylat}):n(1,3\text{-Cyclopentadien}) = 1:1,2$, $n(\text{Methylacrylat}) = 59\text{ mmol}$, Lösungsmittel: $[C_4C_4im][BF_4]$, **(1)**, $[C_6mim][BF_4]/[C_1mim][BF_4]/[C_6C_6im][BF_4]$, **(2)**.

Es wurden die nach Zimmermann *et al.* bislang optimierten Reaktionsbedingungen als Grundlage der Bewertung des Energiefaktors für $[C_4C_4im][BF_4]$ angenommen:

0,05 mol Butylamin (Eisbad) und 0,05 mol Formaldehyd werden vereint und für $t = 30\text{ min}$ bei einer Temperatur $T < 10\text{ °C}$ gerührt. 0,05 mol Butylamin (Eisbad) werden mit 0,06 mol HBF_4 versetzt und zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei einer Temperatur $T < 10\text{ °C}$ erfolgt die Zugabe von 0,05 mol Glyoxal. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionslösung für $t = 6\text{ h}$ bei Raumtemperatur gerührt. Die Extraktion des Produktes erfolgt mit Diethylether; anschließend erfolgt die

Abtrennung flüchtiger Komponenten ($T = 60\text{ °C}$, $t = 45\text{ min}$, $p = 20\text{ mbar}$) und Trocknung im Vakuum ($T = 60\text{ °C}$, $t = 12\text{ h}$, $p = 3\text{ mbar}$). Ausbeute: 60 %.^[316]

9.6.7 Performancematrix zur Ermittlung der Präferenzreihenfolge der Alternativen mit Hilfe von Decision Lab

Nachfolgend sind die zur Ermittlung der Präferenzreihenfolge benötigten Daten zu EF, GUF und KF für die Alternativen Aceton **(1)**, Cyclohexan **(2)**, Methanol **(3)**, Methanol/Wasser **(4)**, Zitronensäure/DMU **(5)**, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ 25 °C **(6)**, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ 65 °C **(7)** und die lösungsmittelfreie Variante **(8)** aufgeführt (unter Berücksichtigung von 100 Runs). Die funktionelle Einheit bezeichnet jeweils 1 mol bzw. 1 kg endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester.

Tabelle 9-11 Performancematrix zur Ermittlung der Präferenzreihenfolge für die Lösungsmittelalternativen.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
EF [MJ/kg]	152,7	151,4	130,9	129,0	207,3	221,7	216,0	105,1
KF [€/kg]	39,6	39,8	32,3	30,1	42,3	78,0	74,8	33,5
GUF (acT) [kg/mol]	1,27E-03	1,25E-03	3,30E-03	2,01E-03	5,75E-04	1,48E-03	9,28E-04	1,07E-03
GUF (chrT) [kg/mol]	4,77E-04	4,88E-04	2,53E-01	1,19E-01	2,13E-04	7,66E-04	5,59E-04	3,65E-04
GUF (WmE) [kg/mol]	2,67E-01	7,96E+00	2,17E-01	2,02E-01	2,23E-01	3,98E+03	3,82E+03	2,30E-01

9.6.8 Ökobilanzieller Vergleich der Bereitstellung von $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ und 1,3-Dimethylharnstoff/Zitronensäure mit konventionellen Lösungsmitteln

Nachfolgend sind die ermittelten Wirkpotentiale nach CML^[53] für die Bereitstellung der Lösungsmittelalternativen, bezogen auf die funktionelle Einheit FE von 1 kg Lösungsmittel, aufgeführt.

Tabelle 9-12 Wirkpotentiale nach CML ^[53] für die Lösungsmittelalternativen Aceton **(1)**, Methanol **(2)**, Wasser **(3)**, [C₆mim][BF₄] **(4)**, [C₆mim][BF₄] **(5)**, Benzol **(6)**, Toluol **(7)**, 1,3-Dimethylharnstoff **(8)**, Zitronensäure **(9)**.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
ADP [kg Sb/FE]	3,15E-02	1,84E-02	5,07E-06	5,79E-02	6,33E-02
GWP 100a [kg CO ₂ /FE]	2,05E+00	7,86E-01	9,73E-04	9,69E+00	1,04E+01
ODP 20a [kg FCKW11/FE]	1,00E-10	2,54E-07	6,06E-10	1,12E-06	1,22E-06
AP [kg SO ₂ /FE]	1,43E-02	2,06E-03	3,67E-06	2,54E-01	2,55E-01
EP [kg PO ₄ ³⁻ /FE]	1,66E-03	2,57E-04	2,84E-07	4,38E-02	4,39E-02
POCP (tief NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	6,17E-05	3,04E-04	1,07E-07	5,46E-04	5,82E-04
POCP (hoch NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	4,19E-04	2,73E-04	2,00E-07	1,76E-03	1,83E-03
HTP 100a [kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,57E-02	9,85E-02	2,63E-04	1,99E+00	2,09E+00
FAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,60E-02	4,39E-02	1,02E-04	3,72E-01	3,83E-01
MAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	5,14E-02	1,42E-01	4,34E-04	2,44E+00	2,63E+00
TETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,10E-04	6,79E-05	6,88E-07	2,63E-03	2,84E-03

	(6)	(7)	(8)	(9)
ADP [kg Sb/FE]	3,21E-02	3,43E-02	2,42E-02	5,97E-03
GWP 100a [kg CO ₂ /FE]	1,53E+00	1,63E+00	1,92E+00	6,06E-01
ODP 20a [kg FCKW11/FE]	2,64E-11	3,96E-11	4,13E-07	1,21E-07
AP [kg SO ₂ /FE]	8,28E-03	8,38E-03	5,22E-03	1,42E-02
EP [kg PO ₄ ³⁻ /FE]	8,16E-04	8,04E-04	4,76E-04	5,93E-03
POCP (tief NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	9,73E-05	7,73E-05	4,30E-04	2,40E-04
POCP (hoch NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	2,63E-04	2,59E-04	3,49E-04	1,38E-04
HTP 100a [kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	8,82E-03	9,11E-03	7,74E-01	4,96E-01
FAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	5,00E-03	6,48E-03	8,06E-02	7,38E-02
MAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,55E-02	2,15E-02	9,42E-01	5,37E-01
TETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,38E-05	1,21E-04	9,16E-04	2,14E-03

Dabei sind die Wirkpotentiale der [C₆mim][BF₄]-Alternative **(4)** ohne theoretischen Energiebedarf bestimmt, während für Alternative **(5)** die theoretisch ermittelten Energieverbräuche für Heiz-, Rühr- und Destillationsprozesse während der Synthese der ionischen Flüssigkeit berücksichtigt wurden und zur Orientierung mit aufgeführt ist. Ferner finden sich in der nachstehenden Tabelle die Anteile der Durchführung der Menshutkin-Reaktion und der Bereitstellung von N-Methylimidazol an den Wirkpotentialen für **(4)**.

Tabelle 9-13 Wirkpotentiale nach CML^[53] für Alternative **(4)**, hier dargestellt die Anteile der Menshutkin-Reaktion bzw. der Chemikalie N-Methylimidazol als IL-Precursor, funktionelle Einheit FE: 1 kg [C₆mim][BF₄].

	Menschutkin-Reaktion	N-Methylimidazol
ADP [kg Sb/FE]	5,25E-02	3,24E-02
GWP 100a [kg CO ₂ /FE]	8,03E+00	6,75E+00
ODP 20a [kg FCKW11/FE]	1,05E-06	4,30E-07
AP [kg SO ₂ /FE]	2,33E-01	2,27E-01
EP [kg PO ₄ ³⁻ /FE]	4,26E-02	4,21E-02
POCP (tief NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	4,71E-04	2,91E-04
POCP (hoch NO _x) [kg C ₂ H ₄ /FE]	8,14E-04	5,11E-04
HTP 100a [kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,52E+00	1,24E+00
FAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	2,48E-01	1,79E-01
MAETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	1,89E+00	1,57E+00
TETP 100a [C ₆ H ₄ Cl ₂ /FE]	2,25E-03	1,59E-03

9.7 Ionische Flüssigkeiten in der Lehre – Anleitungen zum Experimentalkurs

9.7.1 Experimente

9.7.1.1 Benötigte Geräte und Chemikalien zu den Versuchen I-V

- I, III, IV, V 250 mL Zweihals-Rundkolben, Ölbad, Thermometer, Magnetrührer, Rückflusskühler, Scheidetrichter, Messzylinder, 100 mL Rundkolben, Rotationsverdampfer, Energiemessgerät.
- II 250 mL Zweihals-Rundkolben, Mikrowellengerät²⁰, interner Temperatursensor, Magnetrührer, Rückflusskühler, Scheidetrichter, Messzylinder, 100 mL Rundkolben, Rotationsverdampfer, Energiemessgerät.

Tabelle 9-14 Benötigte Chemikalien und deren Eigenschaften (CAS, Mengen, R/S-Sätze).

Versuche	Chemikalien	CAS-Nr.	Menge	R-Sätze	S-Sätze
I, II, III, V	N-Methylimidazol	616-47-7	17,24 g	21/22-34	26-36-45
	1-Chlorhexan	544-10-5	25,33 g	10	24
IV	N-Methylimidazol		17,24 g		
	1-Bromhexan	111-25-1	34,66 g	10-38-51/53	25-61
Extraktion	Diethylether	60-29-7	75 mL	12-19-22-66-67	9-16-29-33
	Wasser (dest.)		20 mL		
¹ H-NMR	D ₂ O	7789-20-0			
HPLC	Acetonitril	75-05-8		11-20/21/22-36	16-36/37
	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	13472-35-0		-	-

²⁰ Verwendung technisch ausgelegter Mikrowellengeräte, z.B. START (MLS GmbH, Deutschland).

9.7.1.2 Versuchsvorschriften zur Darstellung von $[C_6mim]Cl$ and $[C_6mim]Br$

Anmerkungen:

Die Experimente sollten im gleichen Maßstab und in Reaktionsgefäßen ähnlicher Geometrien durchgeführt werden, da dies für die Vergleichbarkeit und Bewertung der Reaktionen von entscheidender Bedeutung ist. Um die Vergleichbarkeit, besonders im Hinblick auf die Energieeffizienz zu gewährleisten, sollten die Reaktions- und Aufarbeitungsprozeduren, z.B. Rührergeschwindigkeit, Kryostattemperatur etc. konstant gehalten werden. Ferner sollte das Ölbad in verhältnismäßiger Größenordnung zum Reaktionsgefäß stehen, und unter Umständen mit Aluminiumfolie thermisch isoliert werden, um Wärmeverluste weitestgehend zu vermeiden.

Die Studenten sollten vor Aufnahme der praktischen Arbeiten über die Sicherheitsvorkehrungen instruiert werden und sich im Vorfeld über die möglichen Gefahren im Umgang mit den verwendeten Chemikalien informieren.

Die Alkylierung von N-Methylimidazol mit 1-Bromhexan verläuft exotherm, so dass hier auf besondere Vorsicht während der Durchführung zu achten ist: das Reaktionsgemisch sollte langsam bis zur Reaktionstemperatur von $T = 70\text{ °C}$ erhitzt werden, danach beginnt die vorgesehene Reaktionszeit. Temperaturen sollten generell über ein Innenthermometer kontrolliert werden.

Abbildung 6-1 fasst die durchzuführenden Reaktionen zusammen. Diese Reaktionen ermöglichen den Vergleich von

- Wahl des Energieeintrages: Mikrowelle, konventionell unter Einsatz von Heiztisch und Ölbad (Reaktionen I und II),
- Wahl des Alkylierungsmittels: 1-Chlorhexan, 1-Bromhexan (Reaktionen III und IV),
- Wahl der Reaktionszeit: 3 h, 6 h (Reaktionen I und V) sowie
- Wahl der Reaktionstemperatur: 70 °C , 80 °C (Reaktionen III und V).

Konventioneller Energieeintrag (Heiztisch, Ölbad); Experimente I, III, V

[C₆mim]Cl: 0,21 mol (17,24 g) N-Methylimidazol und 0,21 mol (25,33 g) 1-Chlorhexan werden in einem 250 mL-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Thermometer, für 3 h (100 °C, Reaktion I), 6 h (100 °C, Reaktion IV), bzw. 6 h (70 °C, Reaktion III) erhitzt. Ein Energiemessgerät wird an den Heiztisch angeschlossen, um den Energiebedarf während der Reaktion aufzuzeichnen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 mL Wasser versetzt und in einem Scheidetrichter mit Diethylether (3x25 mL)²¹ extrahiert, um nicht umgesetztes N-Methylimidazol zu entfernen. Die Ausbeute wird nach der Trocknung im Vakuum (Rotationsverdampfer, Wasserbad: T = 80 °C, t = 1,5 h, p = 10 mbar) bestimmt. Anmerkung: Da nach der Extraktion geringe Mengen an Diethylether im Reaktionsgemisch verbleiben, sollte der Druck zu Beginn der Destillation nicht niedriger als 600 mbar eingestellt werden. Der Druck sollte in kleinen Schritten (ca. 10 mbar) angepasst werden, um einen Siedeverzug des Wassers zu vermeiden. Nachdem ein Druck von 10 mbar eingestellt ist, erfolgt der Anschluss eines Energiemessgerätes, um die benötigte Energie zur Trockung innerhalb von 1,5 h zu ermitteln.

Nach der Trocknung wird der verbleibende Wassergehalt über Karl-Fischer-Titration und die Reinheit der ionischen Flüssigkeiten mittels ¹H-NMR oder HPLC bestimmt.

Konventioneller Energieeintrag (Heiztisch, Ölbad); Experiment IV

[C₆mim]Br: 0,21 mol (34,66 g) N-Methylimidazol und 0,21 mol (25,33 g) 1-Chlorhexan werden in einem 250 mL-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Thermometer für 6 h (70 °C, Reaktion IV) erhitzt. Ein Energiemessgerät wird an den Heiztisch angeschlossen, um den Energiebedarf während der Reaktion aufzuzeichnen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 mL Wasser versetzt und in einem Scheidetrichter mit Diethylether (3x25 mL) extrahiert,²¹ um nicht umgesetztes N-Methylimidazol zu entfernen. Die Ausbeute wird nach der Trocknung im Vakuum (Rotationsverdampfer, Wasserbad: T = 80 °C, t = 1,5 h, p = 10 mbar) bestimmt. Anmerkung: Da nach der Extraktion geringe Mengen an Diethylether im Reaktionsgemisch verbleiben, sollte der Druck zu Beginn der Destillation nicht niedriger als 600 mbar eingestellt werden. Der Druck sollte in kleinen Schritten (ca. 10 mbar) angepasst werden, um einen Siedeverzug des Wassers zu vermeiden. Nachdem ein Druck von 10 mbar eingestellt

²¹ Die Extraktion mit insgesamt 75 mL Diethylether reicht praktisch nicht aus, um die Verunreinigungen an N-Methylimidazol zu entfernen und reine ionische Flüssigkeiten zu erhalten. Daher soll die Extraktion in einer späteren Praktikumsvorschrift abgehandelt werden.

ist, erfolgt der Anschluss eines Energiemessgerätes, um die benötigte Energie zur Trocknung innerhalb von 1,5 h zu ermitteln.

Nach der Trocknung wird der verbleibende Wassergehalt über Karl-Fischer-Titration und die Reinheit der ionischen Flüssigkeiten mittels $^1\text{H-NMR}$ oder HPLC bestimmt.

Energieeintrag über Mikrowelle: Experiment II

$[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$: 0,21 mol (17,24 g) N-Methylimidazol und 0,21 mol (25,33 g) 1-Chlorhexan werden in einem 250 mL-Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Thermometer, für 3 h (100 °C, Reaktion II) im Mikrowellenofen erhitzt. Ein Energiemessgerät wird an das Mikrowellengerät angeschlossen, um den Energiebedarf während der Reaktion aufzuzeichnen. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 mL Wasser versetzt und in einem Scheidetrichter mit Diethylether (3x25 mL)²¹ extrahiert, um nicht umgesetztes N-Methylimidazol zu entfernen. Die Ausbeute wird nach der Trocknung im Vakuum (Rotationsverdampfer, Wasserbad: T = 80 °C, t = 1,5 h, p = 10 mbar) bestimmt. Anmerkung: Da nach der Extraktion geringe Mengen an Diethylether im Reaktionsgemisch verbleiben, sollte der Druck zu Beginn der Destillation nicht niedriger als 600 mbar eingestellt werden. Der Druck sollte in kleinen Schritten (ca. 10 mbar) angepasst werden, um einen Siedeverzug des Wassers zu vermeiden. Nachdem ein Druck von 10 mbar eingestellt ist, erfolgt der Anschluss eines Energiemessgerätes, um die benötigte Energie zur Trocknung innerhalb von 1,5 h zu ermitteln.

Nach der Trocknung wird der verbleibende Wassergehalt über Karl-Fischer-Titration und die Reinheit der ionischen Flüssigkeiten mittels $^1\text{H-NMR}$ oder HPLC bestimmt.

Mikrowellenprogramm: (für Multimode-Modus, Typ "Start", Mikrowellen Laborsysteme MLS GmbH): Aufheizen auf 100 °C bei 500 W (ca. 1 min); Halten der Reaktionstemperatur für 3 h bei 300 W.

Abbildung 9-14 zeigt den experimentellen Aufbau der mikrowellenassistierten und konventionell betriebenen Reaktion. Alternativ zum Ölheizbad kann der Einsatz eines Heizpilzes erfolgen.



Abbildung 9-14 Experimenteller Aufbau. Links: konventioneller Energieeintrag (Reaktionen: I, III – V); rechts: Mikrowellenenergieeintrag (Reaktion II), nach ^[321].

9.7.1.3 Messung des Energieverbrauchs (Synthese und Aufarbeitung)

Alle Energiebedarfsmessungen können unter Verwendung eines Energiemessgerätes erfolgen (hier eingesetzt *Energy Monitor 3000* der Firma Voltcraft).

Die Ermittlung des Energieverbrauches für Heiz- und Rührvorgänge kann wie folgt simuliert werden: das Reaktionsgemisch wird auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht (Ölbad, Mikrowelle) und die Temperatur die vorgegebene Reaktionszeit über gehalten. Dabei wird der Verbrauch zur Einstellung des Betriebszustandes (Aufheizen) und zum Halten der Temperatur über die gesamte Reaktionsdauer aufgezeichnet.

Die Aufarbeitung/Recycling des Diethylethers kann wie folgt simuliert werden: 500 g des Lösungsmittels werden in einen 1000 mL Rundhalskolben gegeben und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers destilliert. Die Temperatur des Wasserbades sollte nicht größer als $T = 40\text{ °C}$ eingestellt werden, der Druck wird entsprechend angepasst. Bestimmt wird der Energiebedarf der Steuereinheit, der Vakuumpumpe, des Wasserbades, sowie des Kryostaten. Es wird eine Rückführung des Diethylethers von 90 % angenommen und somit lediglich 10 % des eingesetzten Diethylethers in die Input-Analyse einbezogen.

Der Energiebedarf zum Trocknen im Vakuum wird mit Hilfe des realen Reaktionsgemisches bestimmt. Das Gemisch wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers destilliert. Die Temperatur des Wasserbades wird auf 80 °C eingestellt, der Druck entsprechend angepasst. Der Druck sollte in kleinen Schritten (ca. 10 mbar) angepasst werden, um einen Siedeverzug des Wassers zu vermeiden. Nachdem ein Druck von 10 mbar eingestellt ist, erfolgt der Anschluss eines Energiemessgerätes, um den

benötigten Energiebedarf der Steuereinheit, der Vakuumpumpe, des Wasserbades, sowie des Kryostaten zur Trockung über einen Zeitraum von 1,5 h zu ermitteln. Der Energiebedarf zum Erreichen des Betriebszustandes wird nicht in die Kalkulation mit aufgenommen, da dieser in allen Fällen gleich ist.

9.7.1.4 Analytische Charakterisierung

In eigenen Versuchen wurden klare, leicht gelbe, viskose Flüssigkeiten mit den in Tabelle 9-17 angegebenen Ausbeuten erhalten. Die Ausbeuten wurden nach Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl-Fischer-Titration und Bestimmung des N-Methylimidazol-Gehaltes mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt. Die Ermittlung des N-Methylimidazol-Gehaltes ist nachfolgend an einem Beispiel veranschaulicht.

Produktcharakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Probenvorbereitung: ca. 0,1 g ionische Flüssigkeit werden mit 0,7 mL D_2O aufgenommen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Exemplarisch ist hier das Spektrum und die Zuordnung der Signale für $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$ (mit N-Methylimidazol-Verunreinigung) dargestellt.

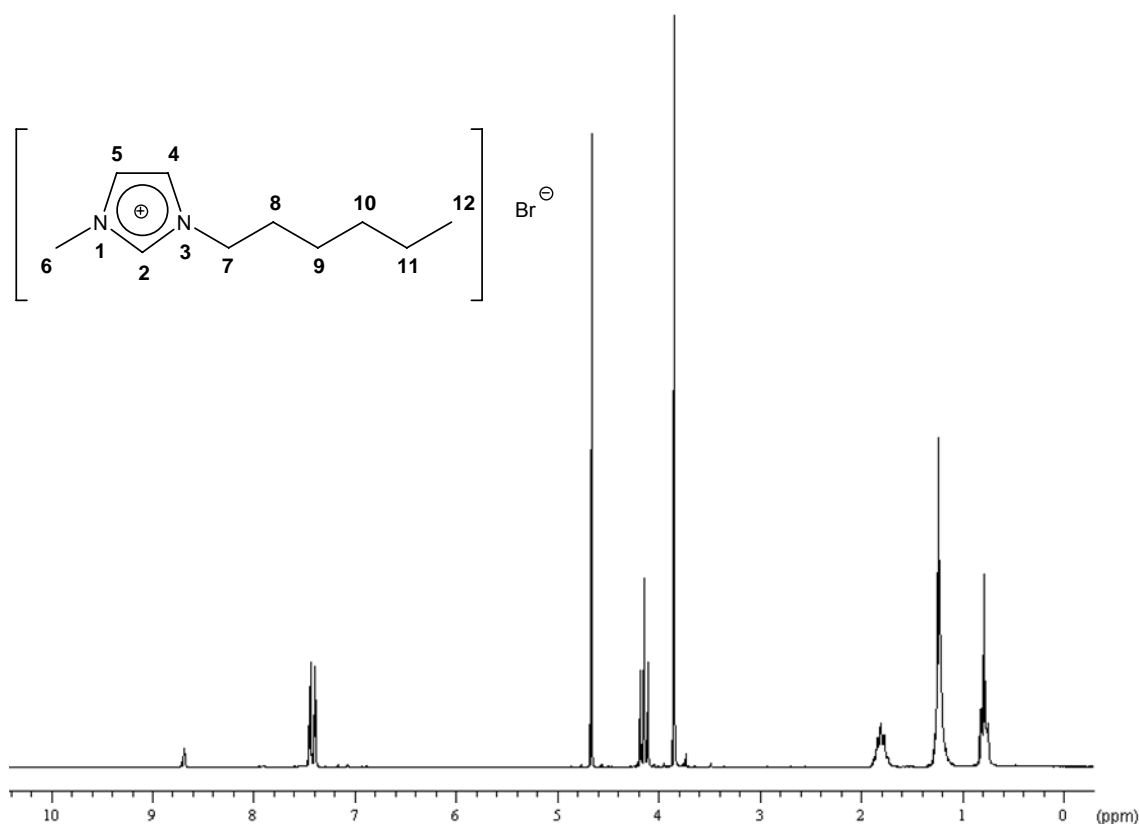


Abbildung 9-15 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid.

Es lassen sich die folgenden Signale für [C₆mim]Br zuordnen:

¹H-NMR (200 MHz, D₂O, δ [ppm]): 0,78 (t, 3H, **12**), 1,24 (m, 6H, **9/10/11**), 1,81 (m, 2H, **8**), 3,85 (s, 3H, **6**), 4,14 (t, 2H, **7**), 7,40 (dd, 2H, **4/5**), 8,68 (s, 1H, **2**).

Zusätzlich finden sich Signale bei den Verschiebungen von 4,66 ppm (D₂O, DHO) und 3,73 ppm (s, 3H, N-CH₃ von N-Methylimidazol).

Um den in der ionischen Flüssigkeit verbleibenden Gehalt an N-Methylimidazol zu berechnen, werden die Signale bei den Verschiebungen von 3,73 ppm und 3,85 ppm integriert und der Molenbruch x von Methylimidazol in der ionischen Flüssigkeit nach Gleichung 9-18 bestimmt.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad \text{Gleichung 9-18}$$

Die nachfolgende Tabelle demonstriert den Berechnungsvorgang.

Tabelle 9-15 Auswertung der ¹H-NMR-spektroskopischen Messung und Berechnung der Ausbeute.

Peakintegral (MIM)	Peak-integral (IL)	x (MIM)	x (IL) ^a	m (Rohprodukt) ^a [g]
δ 3,73 ppm	δ 3,85 ppm			
7	300	0,023 =7/(7+300)	0,977 =300/(300+7)	50,22

M (Gemisch) ^b [g/mol]	n (Gemisch) ^b [mol]	n (IL) [mol]	Ausbeute [%]
243,370	0,206	0,201	96
=0,023*82,102 g/mol	=50,22 g/243,37	=0,206	=(100*0,201
+0,977*247,166 g/mol	g/mol	mol*0,977	mol)/0,21mol

^a Masse des Rohproduktes nach Abzug des Wassergehaltes (Bestimmung durch Karl-Fischer-Titration).

^b Gemisch aus N-Methylimidazol und 1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid.

Produktcharakterisierung mittels HPLC-Analytik

Die Produktcharakterisierung bzw. Bestimmung der Verunreinigung an N-Methylimidazol kann alternativ mittels HPLC-Analytik erfolgen, näheres hierzu siehe ^[337].

9.7.2 Ermittlung der Kennzahlen in tabellarischer Form

Nachfolgend sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten experimentellen Werte und deren Auswertung exemplarisch erfasst. Ferner können die vorgefertigten Tabellen als Handout für Studenten genutzt werden.

Tabelle 9-16 Protokoll zu Energieverbrauch, Produktmasse und Verunreinigungen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, exemplarische Ergebnisse.

Reaktion	Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Energieeintrag, Alkylhalogenid)	Energie- verbrauch (Reaktion) [kWh] ([MJ])	Energieverbrauch (Destillation Diethylether) (3*25 mL) [kWh] ([MJ])	Energie- verbrauch (1,5 h Vakuum) [kWh] ([MJ])
I	100 °C, 3 h, Ölbad, 1-Chlorhexan	0,083 (0,30)	0,023 (0,083)	0,875 (3,15)
II	100 °C, 3 h, Mikrowelle, 1-Chlorhexan	0,943 (3,39)	0,023 (0,083)	0,875 (3,15)
III	70 °C, 6 h, Ölbad, 1-Chlorhexan	0,124 (0,45)	0,023 (0,083)	0,875 (3,15)
IV	70 °C, 6 h, Ölbad, 1-Bromhexan	0,117 (0,42)	0,023 (0,083)	0,875 (3,15)
V	100 °C, 6 h, Ölbad, 1-Chlorhexan	0,165 (0,59)	0,023 (0,083)	0,875 (3,15)

Reaktion	m (Roh- produkt) [g]	Wasser- gehalt (KF) [%]	MIM- Gehalt (¹ H-NMR) [g]	m (Produkt) [g]	m (Edukte, Lösungsmittel zur Extraktion) [g]	m (nicht umgesetzte Ausgangsstoffe, Lösungsmittel) [g]
I	25,60	2,68	4,92	19,99	67,89	47,90
II	29,35	1,65	5,63	23,24	67,89	44,65
III	8,80	0,20	5,68	3,10	67,89	64,79
IV	50,57	0,69	0,39	49,83	77,22	27,39
V	38,27	3,70	2,75	34,10	67,89	33,79

Tabelle 9-17 Protokoll zu den bestimmten Kennzahlen Ausbeute, Atomökonomie, RME, E-Faktor und Energieeffizienz; exemplarische Ergebnisse.

Reaktion	Ausbeute [%]	Atom-ökonomie [%]	RME [kg/kg]	E-Faktor [kg/kg]	Energieeffizienz [10^{-3} kg/MJ]
I	47	100	0,29	2,4	5,7
II	55	100	0,34	1,9	3,5
III	7	100	0,05	20,9	0,8
IV	96	100	0,65	0,5	13,6
V	80	100	0,50	1,0	8,9

Tabelle 9-18 Bestimmung der Kenngröße Kosten; exemplarische Ergebnisse.

Reaktion	m (MIM) [g]	m (C ₆ H ₁₃ X) X = Cl, Br [g]	m (Diethylether) [g]	Preis (MIM) ^a [€]	Preis (C ₆ H ₁₃ X) ^a [€]	Preis (Diethylether) ^a [€]	Chemikalienpreise (Summation) [€/kg] ^a
I	17,24	25,33	5,33	2,68	2,73	0,04	5,45 €/20 g 272,5 €/kg
II	17,24	25,33	5,33	2,68	2,73	0,04	5,45 €/23,4 g 232,9 €/kg
III	17,24	25,33	5,33	2,68	2,73	0,04	5,45 €/3 g 1816,7 €/kg
IV	17,24	34,66	5,33	2,68	1,77	0,04	4,49 €/49,9 g 90,0 €/kg
V	17,24	25,33	5,33	2,68	2,73	0,04	5,45 €/34,1 g 159,8 €/kg

^a Preise über www.sigma-aldrich.com angefragt (Juni 2008) bzw. Merck KGaA (Februar 2008):

C ₆ H ₁₃ Cl	500 mL	47,40 € (Aldrich)	Dichte 0,88 g/mL
C ₆ H ₁₃ Br	500 g	25,60 € (Aldrich)	Dichte 1,18 g/mL
Diethylether	25 L	123,00 € (Merck)	Dichte 0,71 g/mL
N-Methylimidazol	500 mL	80,10 € (Aldrich)	Dichte 1,03 g/mL

Tabelle 9-19 Handout für Studenten: Protokoll zu Energieverbrauch, Produktmasse und Verunreinigungen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Reaktion	Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Energieeintrag, Alkylhalogenid)	Energie- verbrauch (Reaktion) [kWh] ([MJ])	Energieverbrauch (Destillation Diethylether) (3*25 mL) [kWh] ([MJ])	Energie- verbrauch (1,5 h Vakuum) [kWh] ([MJ])
I	100 °C, 3 h, Ölbad, 1-Chlorhexan			
II	100 °C, 3 h, Mikrowelle, 1-Chlorhexan			
III	70 °C, 6 h, Ölbad, 1-Chlorhexan			
IV	70 °C, 6 h, Ölbad, 1-Bromhexan			
V	100 °C, 6 h, Ölbad, 1-Chlorhexan			

Reaktion	m (Roh- produkt) [g]	Wasser- gehalt (KF) [%]	MIM- Gehalt (¹ H-NMR) [g]	m (Produkt) [g]	m (Edukte, Lösungsmittel zur Extraktion) [g]	m (nicht umgesetzte Ausgangsstoffe, Lösungsmittel) [g]
I						
II						
III						
IV						
V						

Tabelle 9-20 Handout für Studenten: Protokoll zu Ausbeute, Atomökonomie, RME, E-Faktor und Energieeffizienz.

Reaktion	Ausbeute [%]	Atom- ökonomie [%]	RME [kg/kg]	E-Faktor [kg/kg]	Energie- effizienz [10 ⁻³ kg/MJ]
I					
II					
III					
IV					
V					

Tabelle 9-21 Handout für Studenten: Bestimmung der Kenngröße Kosten.

Reaktion	m (MIM) [g]	m (C ₆ H ₁₃ X) X = Cl, Br [g]	m (Diethyl-ether) [g]	Preis (MIM) [€]	Preis (C ₆ H ₁₃ X) [€]	Preis (Diethyl-ether) [€]	Preis der Chemikalien (Summation) [€/kg]
I							
II							
III							
IV							
V							

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Denise Reinhardt
Geburtsdatum: 23.10.1981
Geburtsort: Mühlhausen
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Ledig

Ausbildung

09/1988 – 07/1990 Oberschule „Friedrich-Schiller“ Jena
09/1990 – 07/1992 Polytechnische Oberschule „Dr. Friedrich Wolff“/12. Grundschule Jena
09/1992 – 06/2000 Staatliches Gymnasium „Ernst-Abbe-Gymnasium“ Jena
10/2000 – 10/2004 Diplomstudiengang Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
11/2004 – 7/2005 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Thema: Aufbau heterosupramolekularer Aggregate und ihre Charakterisierung

Berufliche Tätigkeit

8/2005 – 9/2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
10/2005 – 9/2008 Promotionsstudium am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, im Rahmen eines DBU-Promotionsstipendiums AZ 20005/780 (01.10.2005-30.09.2008)
seit 10/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Beschäftigungen

- 2003/2004 Studentische Hilfskraft, Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Kreisel,
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-
Schiller-Universität Jena
- 10/2007-02/2008 Lehrauftrag Fachhochschule Jena, Fachbereich SciTec, Umwelt-
chemie: Übungen für Werkstofftechniker

Jena, 06.02.2009

Denise Reinhardt

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit an der Friedrich-Schiller-Universität Jena:

Artikel

D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, B. Ondruschka, A. Stark, *Ionic Liquids and Green Chemistry: A Lab Experiment*, Journal of Chemical Education, eingereicht August 2008.

D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, B. König, G. Kreisel, *Evaluating the Greenness of Alternative Reaction Media*, Green Chemistry 2008, 10(11), 1170-1181.

D. Kralisch, D. Reinhardt, G. Kreisel, *Integration ökologischer Nachhaltigkeitskriterien in die chemische Prozessentwicklung*, Beitrag zur Aktuellen Wochenschau der GDCh, 2008: Jahr der Nachhaltigen Chemie, Internetauftritt, Woche 23, Juni 2008.

D. Reinhardt, S. Brodmann, A. K. Rumpf, *Befragung der Referenten im Rahmen der 13. Internationalen Sommerakademie zum Thema „Nachhaltigkeit in der Chemie“*, DBU-Tagungsband zur 13. Internationalen Sommerakademie St. Marienthal, „Nachhaltigkeit in der Chemie“, Hrsg. Dr.-Ing. E. h. Fritz Brickwedde, Dr. Rainer Erb, Dr. Maximilian Hempel, Dr. Michael Schwake, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, 2008, 361-369.

D. Kralisch, A. Stark, D. Reinhardt, *Nachhaltigere Strategien in F&E durch begleitende ökologische Bewertung*, DBU-Tagungsband zur 13. Internationalen Sommerakademie St. Marienthal, „Nachhaltigkeit in der Chemie“, Hrsg. Dr.-Ing. E. h. Fritz Brickwedde, Dr. Rainer Erb, Dr. Maximilian Hempel, Dr. Michael Schwake, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, 2008, 98-106.

D. Kralisch, D. Reinhardt, G. Kreisel, *Implementing Objectives of Sustainability into Ionic Liquids Research and Development*, Green Chemistry 2007, 9(12), 1308-1318.

D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, *Ökologisch nachhaltige Synthesewege ionischer Flüssigkeiten*, Chemie Ingenieur Technik 2006, 78 (9), 1368.

Vorträge

D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, *Ecological Assessment of Ionic Liquids` Synthesis and Application*, International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, 13.10.-16.10.2008, München.

D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, G. Kreisel, B. König, *New Reaction Media and their Assessment regarding Objectives of Sustainability*, Green Solvents – Progress in Science and Application, 28.09.-01.10.2008, Friedrichshafen.

D. Reinhardt, D. Kralisch, F. Ilgen, G. Kreisel, B. König, *Ionic Liquids as Green Solvents: an Ecological Assessment*, 236th ACS National Meeting, 17.08.-21.08.2008, Philadelphia PA, USA.

D. Reinhardt, *Ökologische/Ökonomische Bewertung ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen Reaktionsmedien*, 27. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten – Fortschritte bei der Anwendung“, 24.06.-25.06.2008, ZUK/DBU, Osnabrück.

D. Reinhardt, *Ionische Flüssigkeiten im Kontext ökologischer Nachhaltigkeit*, 26. Osnabrücker Umweltgespräch „Ionische Flüssigkeiten – Anwendungen für den Umweltschutz“, 17.01.-18.01.2007, ZUK/DBU, Osnabrück.

D. Kralisch, G. Kreisel, D. Reinhardt, *Ökologische Nachhaltigkeit im Fokus der chemischen Forschung und Entwicklung*, GDCh-Jahrestagung „Quo Vadis Umweltforschung“, 4.10.-6.10.2006, Halle.

Poster

D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, *Ionic Liquids as Green Designer Solvents - Improvement of Ionic Liquids Preparation*, Green Solvents for Processes, 08.10.-11.10.2006, Friedrichshafen.

D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, *Nachhaltigkeit im Forschungs- und Entwicklungsstadium*, GVC/DECHEMA-Jahrestagung 2006, Generalthema: Verantwortungsvoller Umgang mit Ressourcen, 26.09.-29.09.2006, Wiesbaden.

D. Reinhardt, D. Kralisch, G. Kreisel, *The Way Forward to Green Ionic Liquid Synthesis*, 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, 10.09.-15.09.2006, Dresden.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 06.02.2009

Denise Reinhardt