

**[Implementierung ökologischer Nachhaltigkeit in Forschung, Entwicklung
und Lehre am Beispiel ionischer Flüssigkeiten]**

**Ökologische/Ökonomische Bewertung ionischer
Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen
Reaktionsmedien**



seit 1558

**Dipl. – Chem. Denise Reinhardt
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
FSU Jena**



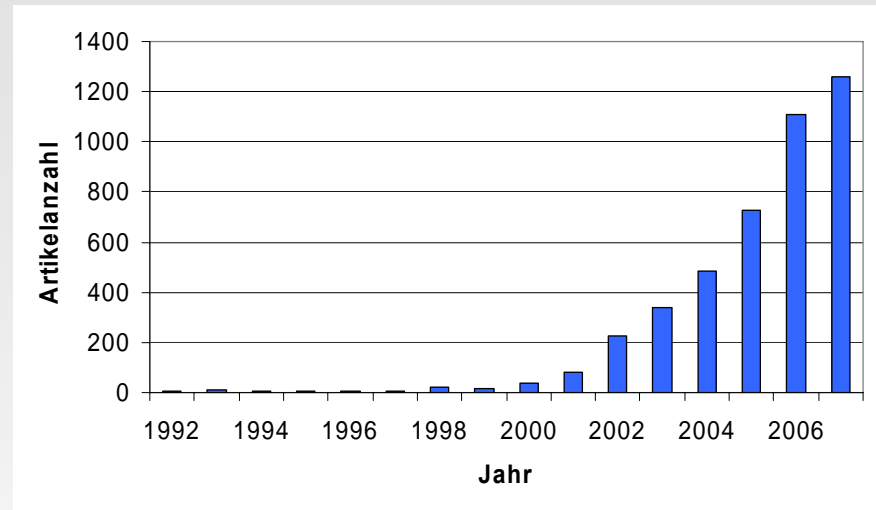
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**27. Osnabrücker Umweltgespräch
„Ionische Flüssigkeiten – Fortschritte bei der Anwendung“
ZUK, Deutsche Bundesstiftung Umwelt
24./25.06.2008, Osnabrück**

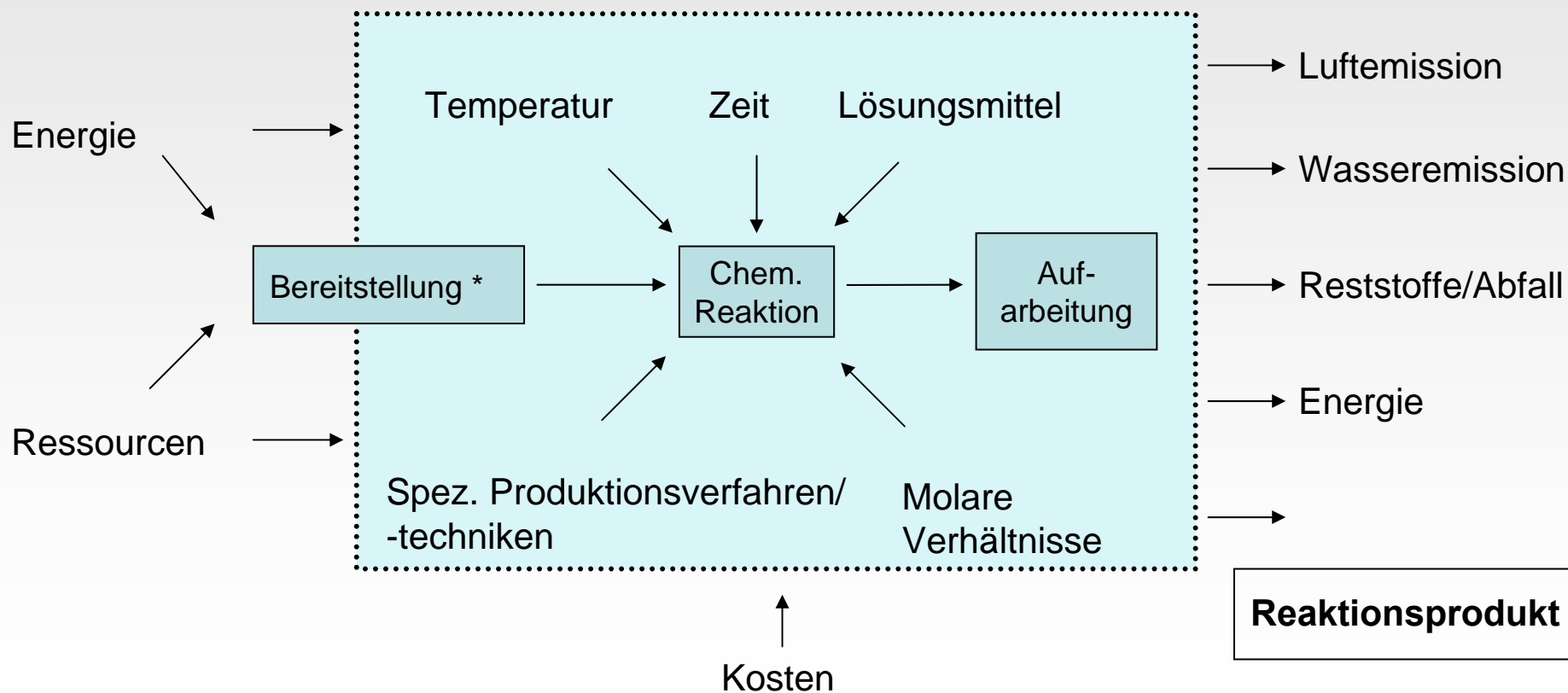
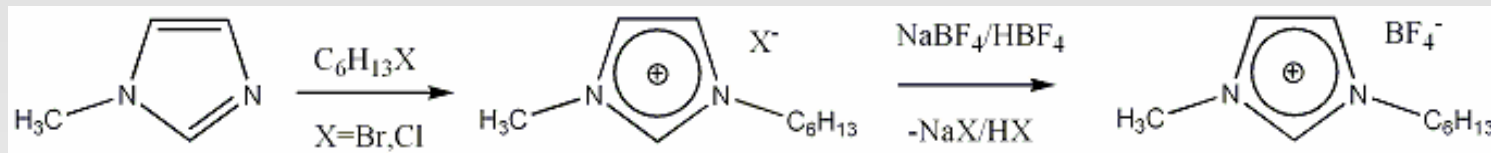
„Grüne“ Perspektiven



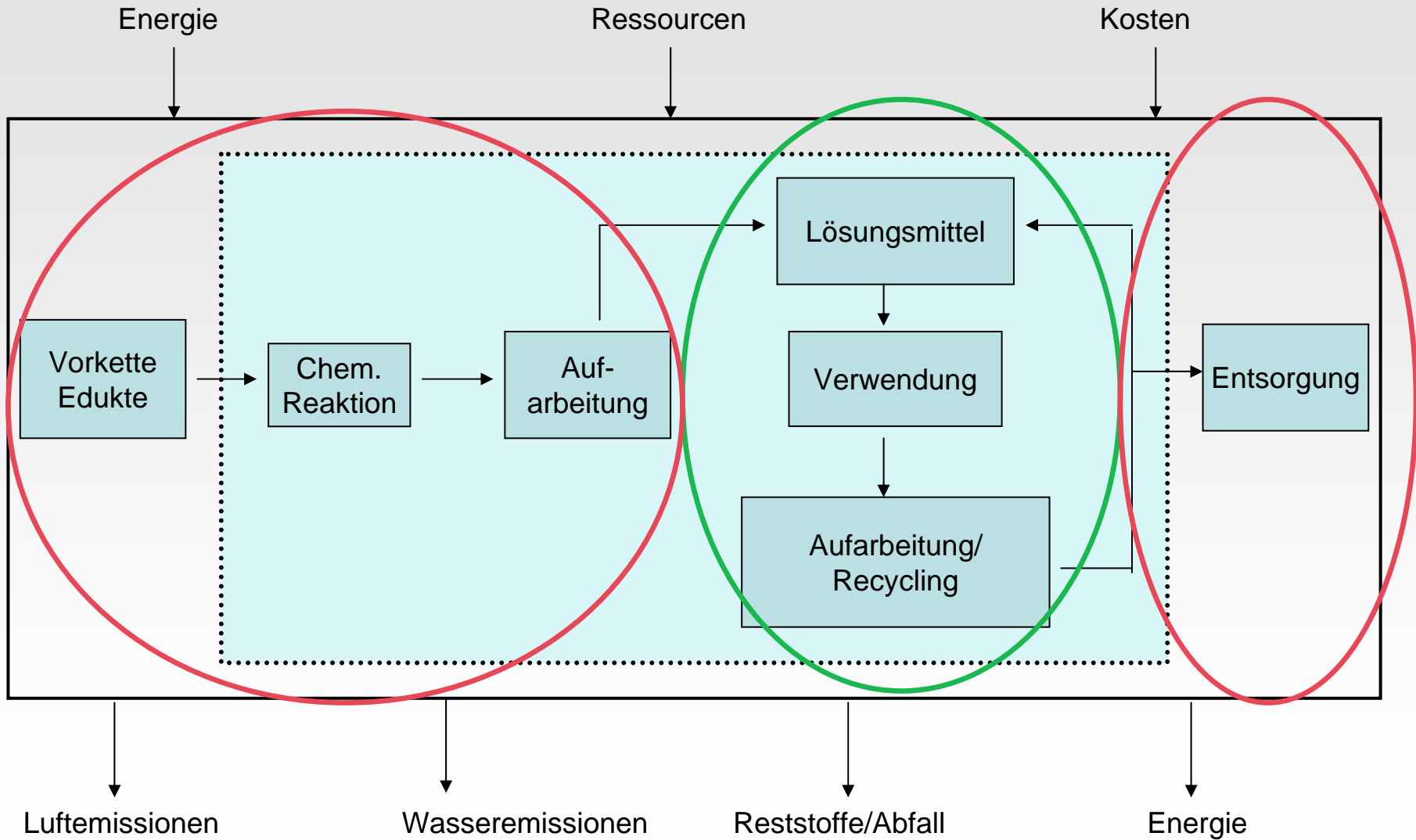
SciFinder Scholar, Stichwort „Ionic Liquid“, Juni 2008.



- Toxizität, Bioabbaubarkeit ionischer Flüssigkeiten
- partikelgebundener Eintrag in Atmosphäre, über Wasserpfad in die Umwelt gelangen
 - *Environmental fate?*
- Hohe Material- und Energieintensität während der Herstellungsphase ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln
 - z.B. oftmals organische Lösungsmittel als Additive notwendig
 - IL-Prozesse größerer *life cycle impact* als konventionelle Methoden



* Reaktanden, Katalysatoren, Lösungsmittel, Hilfsstoffe



Notwendigkeit der ökologischen Bewertung von Produkten und Prozessen

→ Erfassung von Schwachstellen im untersuchten Bilanzraum, Wissenserweiterung um *up- und downstream-Prozesse*

→ Ermittlung der Optimierungspotentials:

Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl von Alternativen,

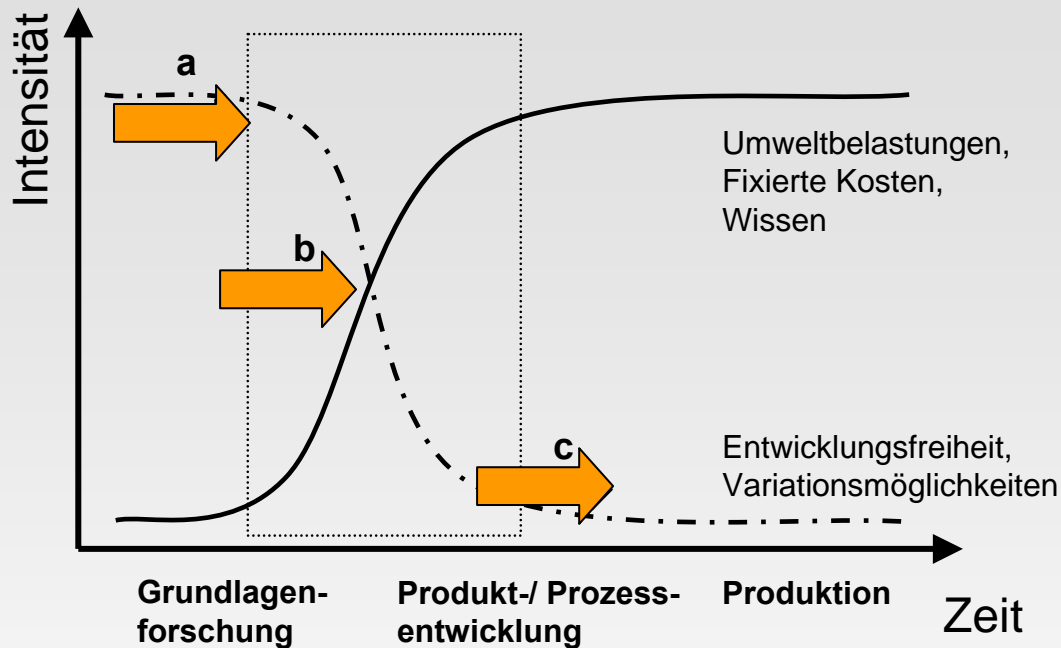
Auswahl von Chemikalien und Reaktionsparametern im Hinblick auf potentielle ökologische Auswirkungen

→ Kosteneinsparung durch

mögliche Reduktion des Rohstoffeinsatzes

Vermeidung von „Umweltkosten“ durch *end of pipe-Technologien*

Bewertung und Optimierung der einzelnen Prozessschritte sollte dabei im F&E-Stadium beginnen, da hier das höchste Optimierungspotential liegt und end of pipe – Lösungen vermieden werden können.



Darstellung der Entwicklungsfreiheit, Kosten und Umweltauswirkungen innerhalb der Forschung, Entwicklung und Produktion; abgeändert nach Biwer *et al.*

a
Begleitendes ökologisches Screening anhand lebenswegbasierter Kennzahlen zur Richtungsfindung und Aufdeckung sensitiver Parameter

b
Erhöhung der Genauigkeit und des Umfangs der Bilanzierung im Laufe der weiteren Entwicklung durch vereinfachte Ökobilanzierung

c
Durchführung einer detaillierten Ökobilanz nach Abschluss der Entwicklungsarbeiten und somit Quantifizierung möglicher ökologischer Vorteile der Neuentwicklung gegenüber Alternativen

Kralisch, D., Stark, A., Reinhardt, D.: Nachhaltigere Strategien in F&E durch begleitende ökologische Bewertung, DBU-Tagungsband zur 13. Internationalen Sommerakademie („Nachhaltige Chemie“), ISBN 978-3-503-11003-2, **2008**.

Biwer, A., Heinzle, E., Process simulation for early environmental evaluation of biotechnological processes as illustrated by citric acid, Chem. Ing. Tech. **2001**, 73, 1467-1471.

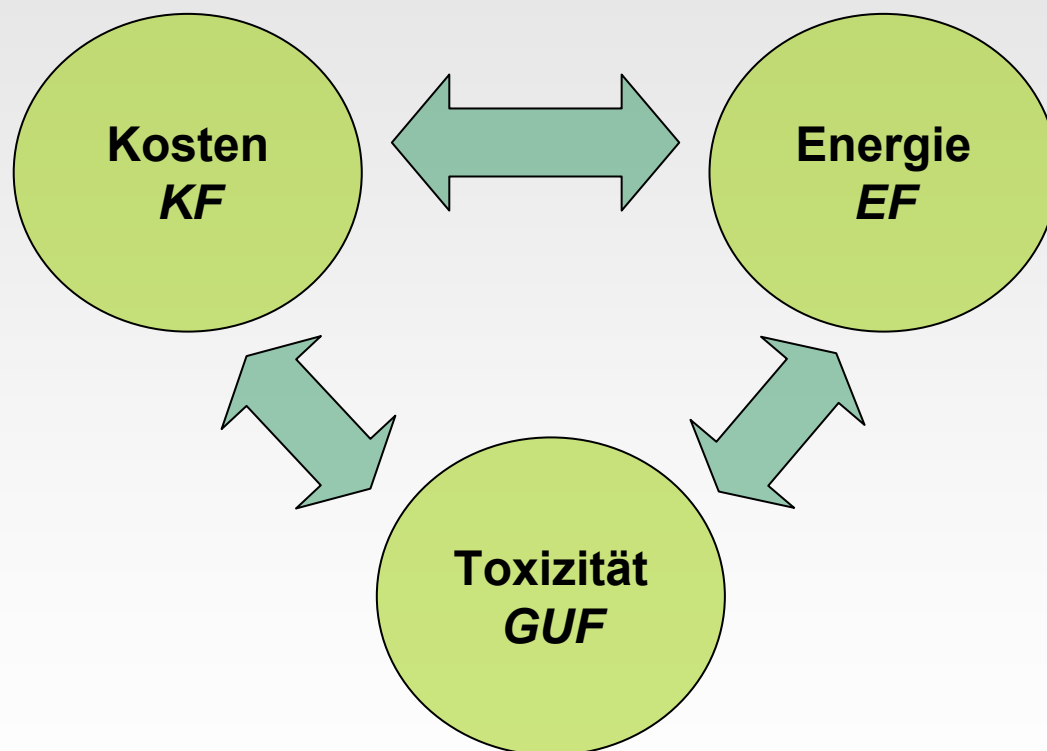
K. Christiansen, Simplifying LCA: Just a cut? Society of Environmental Toxicology and Chemistry SETAC, Europe; Brussels, Belgium, **1997**.

ECO-Methode

(Ecological and Economic Optimisation)

Screening-Methode zur Bewertung von Kriterien wie Umwelteinfluss, Toxizität der Substanzen, Kosten

Forschungs- und Entwicklungsstadium, Life-Cycle-Konzept beibehalten



Kralisch, D., Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.

Kralisch, D., Reinhardt, D., Kreisel, G., Implementing Objectives of Sustainability into Ionic Liquids Research and Development, Green Chemistry **2007**, 9, 1308-1318.

Energie → Energiefaktor EF
 (analog: KEA)
 Ecoinvent, Umberto

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^{x_S} E_i^B + \sum_{i=1}^{x_R} E_i^S + \sum_{i=1}^{x_W} E_i^A + \sum_{i=1}^{x_A} E_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} E_i^D}{n_{\text{Produkt}}}$$

**Toxizität → Faktor für
 Gesundheit und Umwelt GUF**

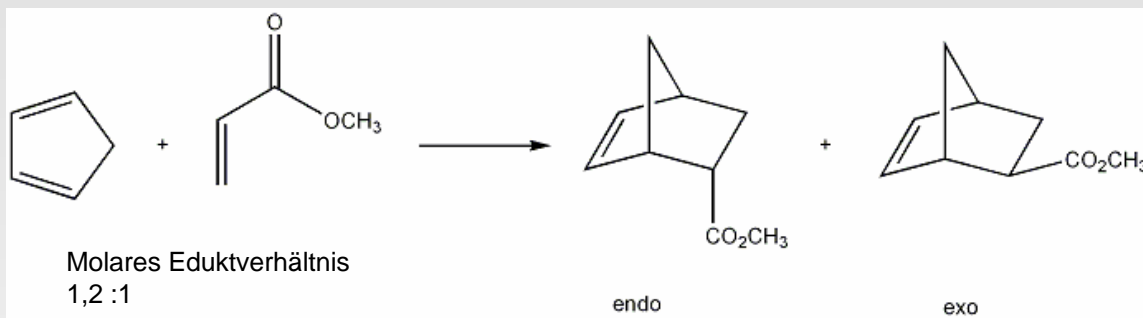
$$GUF(AcT) = \frac{\sum_{i=1}^{x_S} RPoD(AcT)_i^B + \sum_{i=1}^{x_R} RPoD(AcT)_i^S}{n_{\text{Produkt}}} + \frac{\sum_{i=1}^{x_W} RPoD(AcT)_i^A + \sum_{i=1}^{x_A} RPoD(AcT)_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} RPoD(AcT)_i^D}{n_{\text{Produkt}}}$$

Kosten → Kostenfaktor KF

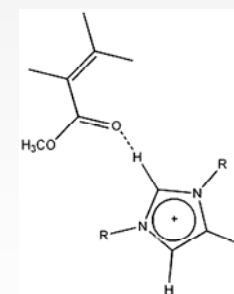
$$KF = \frac{\sum_{i=1}^{x_S} K_i^B + \sum_{i=1}^{x_R} K_i^S + \sum_{i=1}^{x_W} K_i^A + \sum_{i=1}^{x_A} K_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} K_i^D}{n_{\text{Produkt}}}$$

Umsatz, Ausbeute, Selektivität

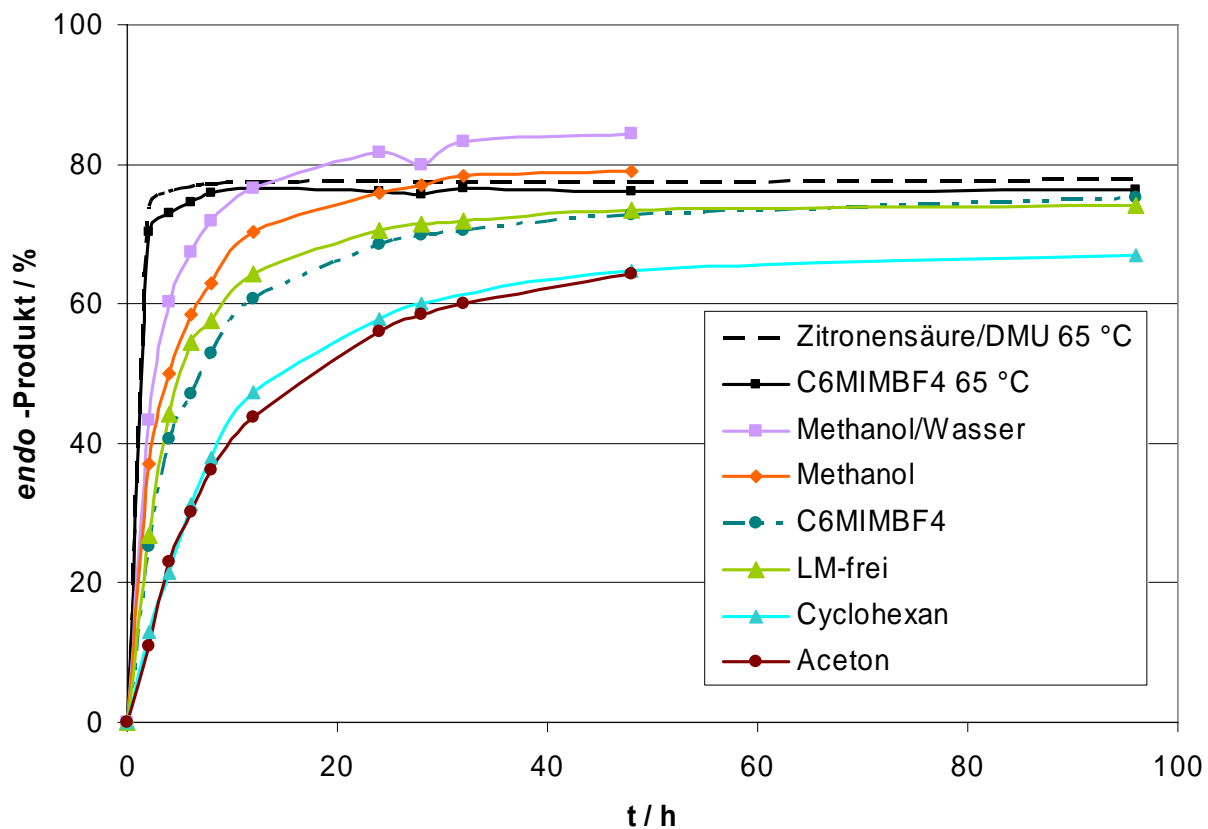
Beispiel: Diels-Alder-Reaktion



Lösungsmittel	Reaktions- temperatur [°C]	Umsatz Methylacrylat [%]		Endo/exo- Verhältnis
Methanol	25	48 h	95,3	4,9
Methanol:Wasser (v 1:1)	25	48 h	98,4	5,5
Aceton	25	48 h	83,5	3,3
Cyclohexan	25	48 h	89,8	2,6
[C ₆ MIM]BF ₄	25	48 h	92,4	3,8
Dimethylharnstoff/ Zitronensäure	65	8 h	98,9	3,7
LM-frei	25	48 h	98	2,9
[C ₆ MIM]BF ₄	65	8 h	97,6	3,3



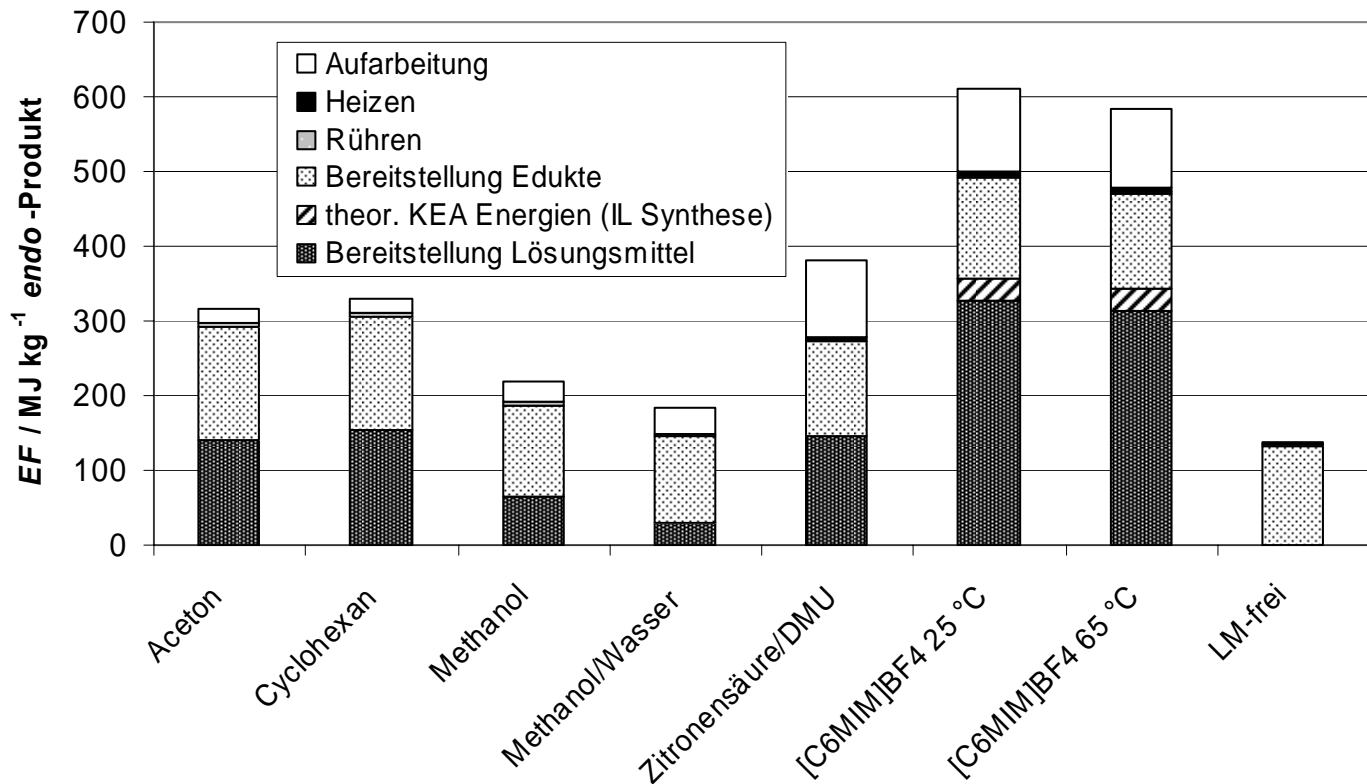
A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, T. Welton, *Green Chemistry* **2002**, 4, 517-520.



Zitronensäure/Harnstoff-Schmelze
(Kohlenhydrate/Urea-Schmelze)

G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, B. König, Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) **2005**, 1170-1172.
D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, B. König, G. Kreisel, Green Chemistry, **eingereicht April 2008**, B807379A .

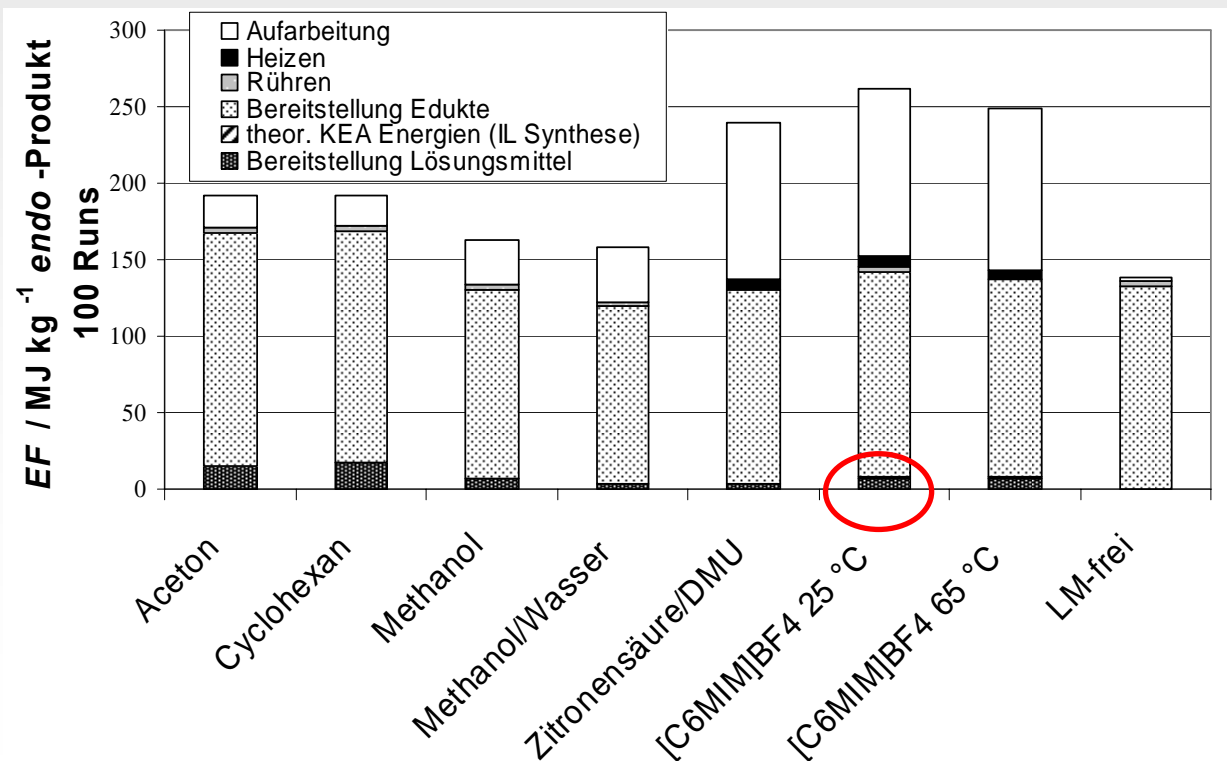
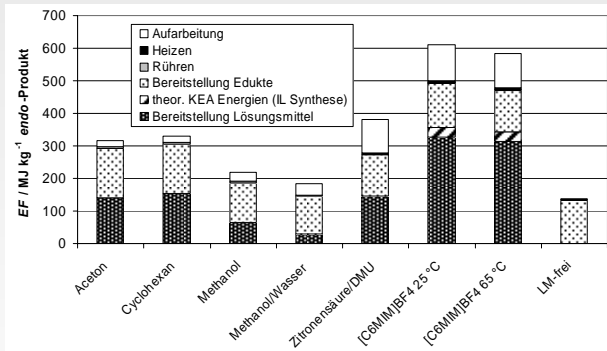
$$EF = \frac{\sum_{i=1}^{x_S} E_i^B + \sum_{i=1}^{x_R} E_i^S + \sum_{i=1}^{x_W} E_i^A + \sum_{i=1}^{x_A} E_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} E_i^D}{n_{\text{Produkt}}}$$



Recycling → EF ↓ ?

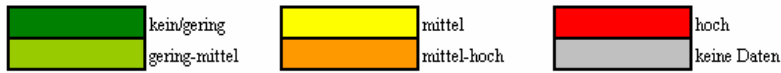
Recycling $[C_6MIM]BF_4$

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



100 Runs:

Reduktion von EF um 57 %

Lösungsmittel	Aceton	Cyclohexan	Methanol	Wasser	[C ₆ mim]BF ₄	DMU	Zitr.säure
Umwelteffekte							
Mobilität	Orange	Grün	Gelb	Dunkelgrün	Dunkelgrün	Dunkelgrün	Dunkelgrün
Akute Toxizität (Humantox.)	Grün	Gelb	Orange	Dunkelgrün	Grüßlich	Grün	Grün
Chronische Toxizität (Humantox.)	Dunkelgrün	Grün	Gelb	Dunkelgrün	Grüßlich	Dunkelgrün	Dunkelgrün
Akute Toxizität Wasserlebewesen	Grün	Orange	Grün	Dunkelgrün	Rot	Grün	Grün
Persistenz in der Umwelt	Grün	Orange	Grün	Dunkelgrün	Grüßlich	Dunkelgrün	Dunkelgrün
Bioakkumulation	Dunkelgrün	Gelb	Dunkelgrün	Dunkelgrün	Grüßlich	Dunkelgrün	Dunkelgrün
Farbdefinition (qualitativ)							
							
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, MAK, EC-Klassifikation (Xn, T, T+)						
Akute Toxizität Wasserorganismen	WGK, R-Sätze, EC50/LC50						
Persistenz in der Umwelt	OECD, EU-Klassifikation						
Bioakkumulation	log <i>k_{ow}</i> , qualitative Angaben						

Human- und Ökotoxizität

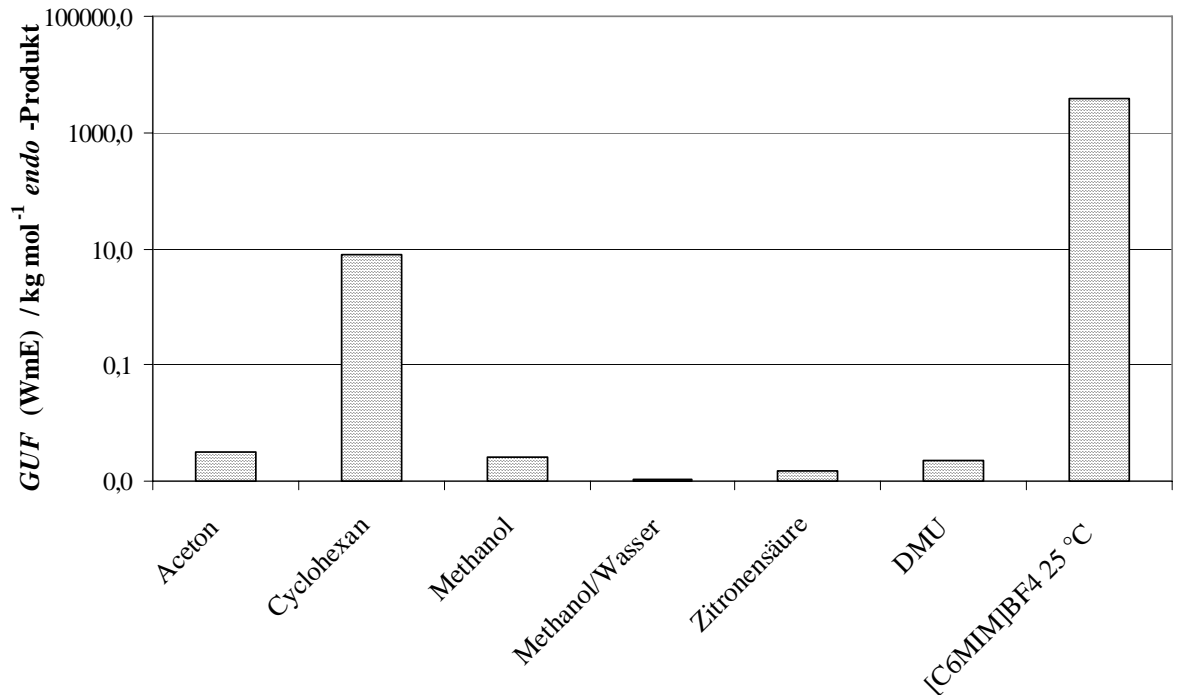
Lösungsmittel	Aceton	Cyclohexan	Methanol	Wasser	[C ₆ mim]BF ₄	DMU	Zitr.säure
Umwelteffekte							
Mobilität	orange	green	yellow	green	green	green	green
Akute Toxizität (Humantox.)	green	yellow	orange	green	grey	green	green
Chronische Toxizität (Humantox.)	green	green	yellow	green	grey	green	green
Akute Toxizität Wasserlebewesen	green	orange	green	green	red	green	green
Persistenz in der Umwelt	green	orange	green	green	grey	green	green
Bioakkumulation	green	yellow	green	green	green	green	green

$$GUF(WmE) = \frac{\sum_{i=1}^{x_S} RPoD(WmE)_i^S + \sum_{i=1}^{x_R} RPoD(WmE)_i^R}{n_{Produkt}} + \frac{\sum_{i=1}^{x_W} RPoD(WmE)_i^W + \sum_{i=1}^{x_A} RPoD(WmE)_i^A + \sum_{i=1}^{x_D} RPoD(WmE)_i^D}{n_{Produkt}}$$

Farbdefinition (qualitativ)

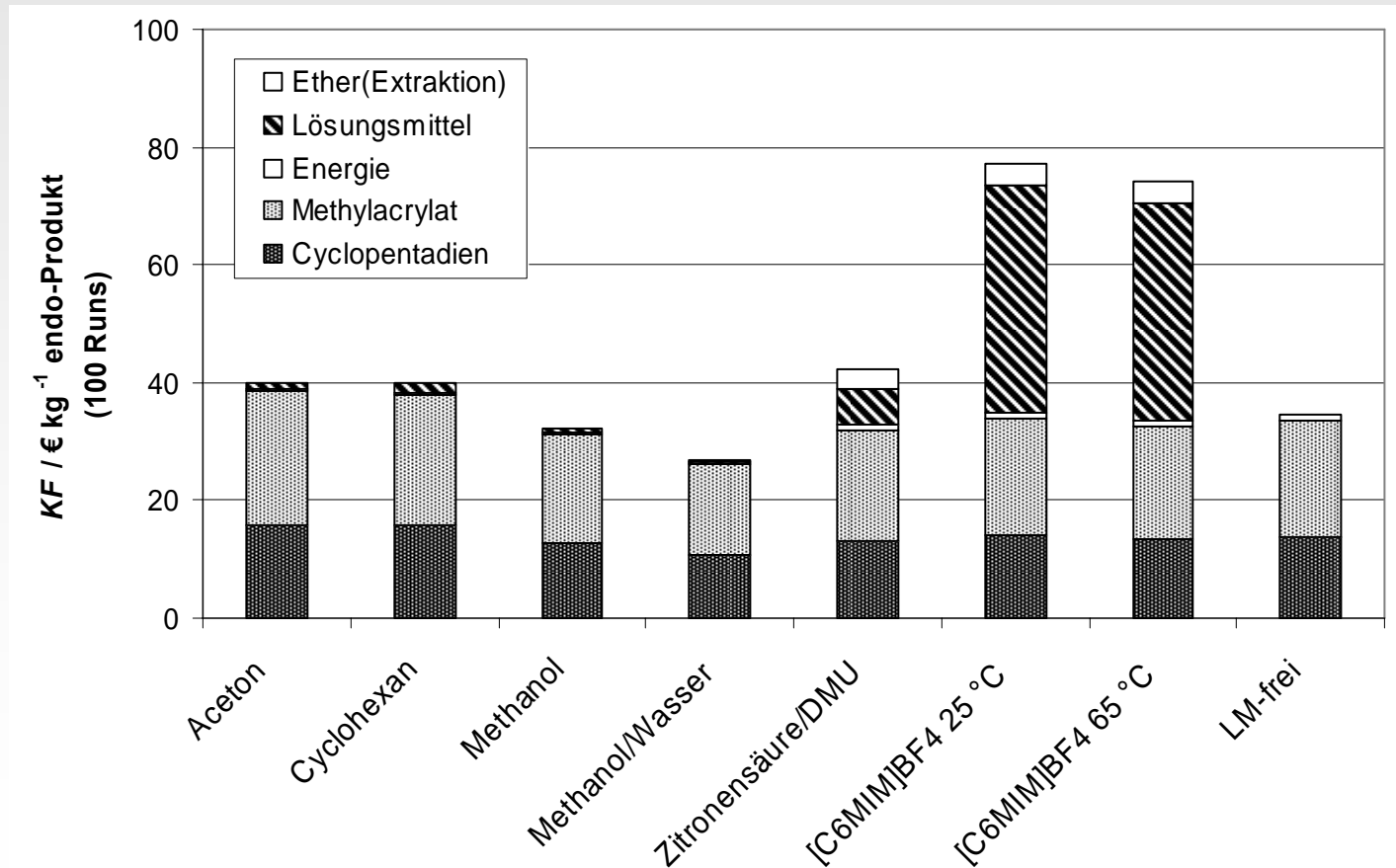
 kein/gering	 mittel
 gering-mittel	 mittel-h

Effekt	Datengrundlage
Mobilität	Siedepunkt, Temperaturdifferenz Sied
Akute Toxizität (Humantox.)	EC-Klassifikation (Xn, T, T+), GK, R
Chronische Toxizität (Humantox.)	Karzinogenität, Mutagenität <i>etc.</i> , R-S
Akute Toxizität Wasserorganismen	WGK, R-Sätze, EC50/LC50
Persistenz in der Umwelt	OECD, EU-Klassifikation
Bioakkumulation	log k _{ow} , qualitative Angaben

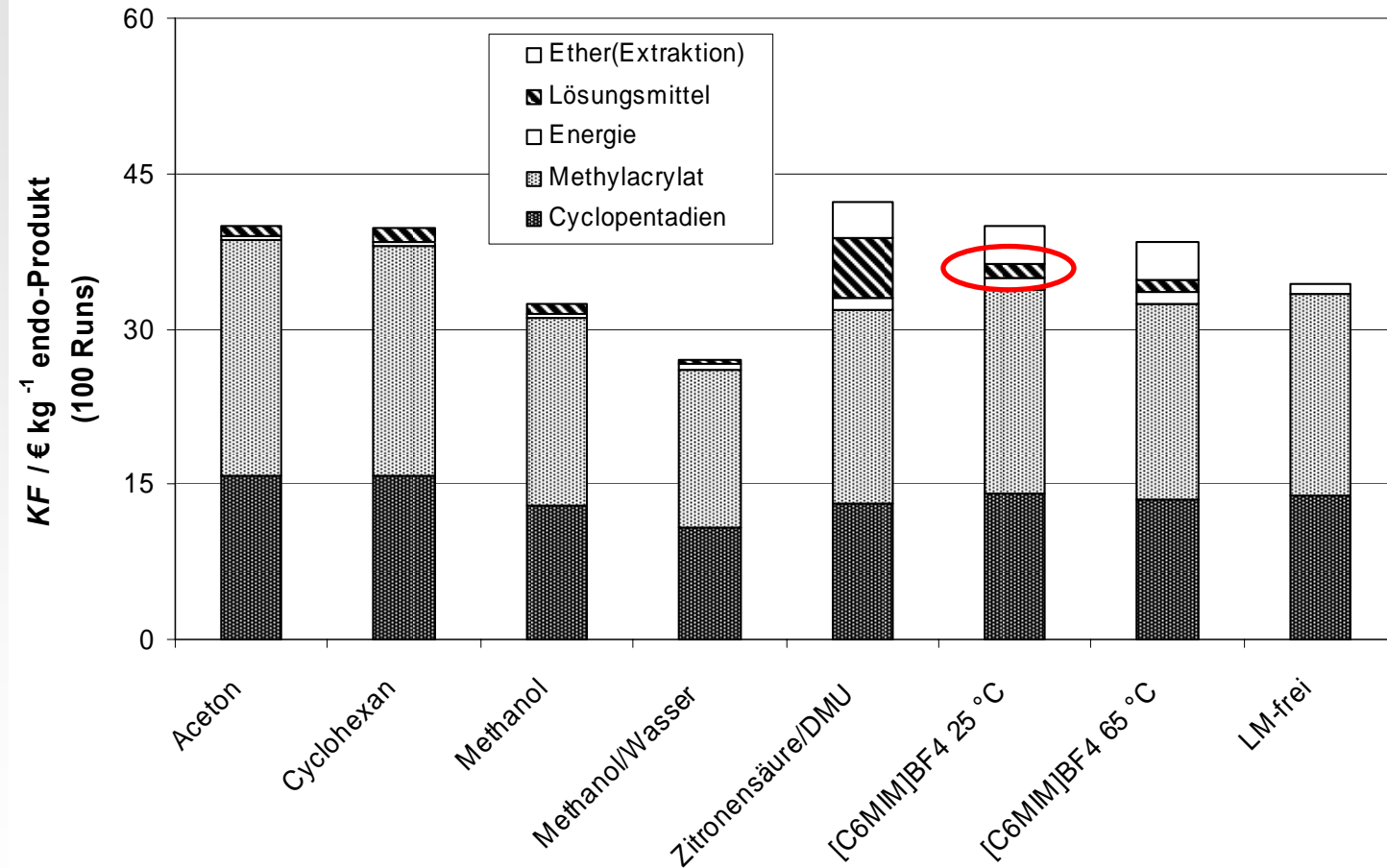


Solvent Innovation (April 2008):
[C₆MIM]BF₄ 670 €/kg

$$KF = \frac{\sum_{i=1}^{x_S} K_i^B + \sum_{i=1}^{x_R} K^S + \sum_{i=1}^{x_W} K_i^A + \sum_{i=1}^{x_A} K_i^V + \sum_{i=1}^{x_D} K_i^D}{n_{\text{Produkt}}}$$



KF: best case - Szenario 40 €/kg Produkt



obere Kostengrenze [C₆MIM]BF₄: 22 €/kg

Zusammenfassung

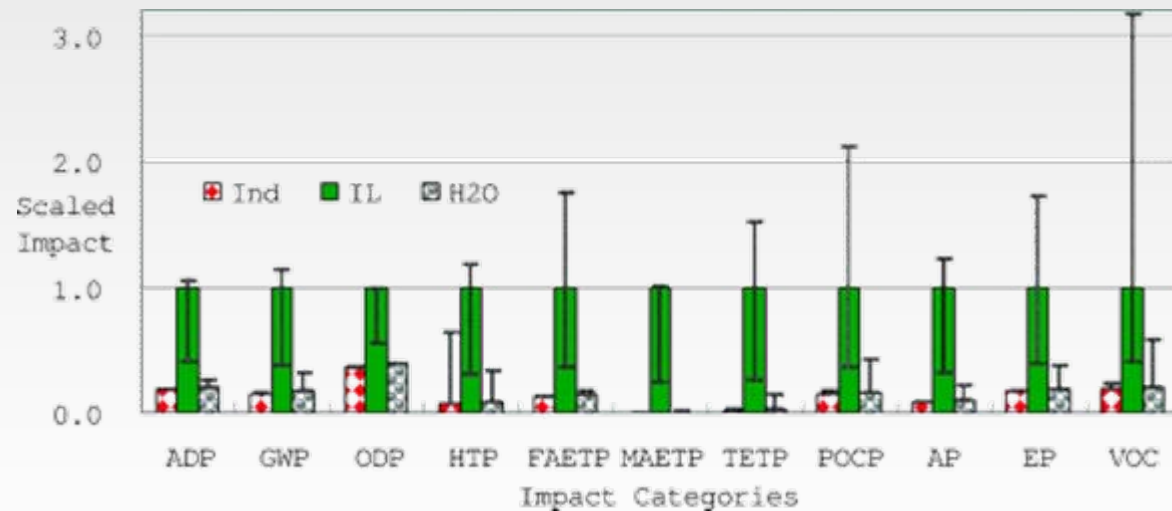
- iteratives Verfahren, Optimierung aller Prozessschritte mit Hilfe aller Wirkfaktoren → globales Optimum, „cradle-to-gate“ → „cradle-to-grave“
 - Durch eine schnelle ökologische Bewertung der Ergebnisse können alternative Prozessschritte verglichen und ökologische Schwachstellen eines Prozesses identifiziert werden
 - Eine frühzeitige Integration von ökologischen Bewertungsmethoden in die Prozessentwicklung führt zu einer Verbesserung der Nachhaltigkeit und steigert die Marktchancen eines Produktes oder Prozesses, insbesondere wenn gleichzeitig Methoden zur frühen ökonomischen Bewertung verwendet werden
- *schnelle Entscheidungsmethode im F&E-Stadium ionischer Flüssigkeiten*
- *Identifizierung von Schwachstellen und Herausforderungen der zukünftigen Entwicklung bezüglich ionischer Flüssigkeiten*

LCA-Bewertung ionischer Flüssigkeiten

Zhang *et al.*, 2008:

„cradle-to-gate LCA“

Cyclohexan-Produktion



Y. Zhang, B. R. Bakshi, E. S. Demessie, Environmental science & technology **2008**, 42 1724-1730.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dank an: Prof. Dr. G. Kreisel, Prof. Dr. B. Ondruschka
Dr. D. Kralisch, Dr. A. Stark



„Before we can say that ionic liquids are green, we have to look at their entire life cycle. People are calling ionic liquids green because they are not volatile, but we have to look at how they are made all the way through to recycling and disposal“

*Robin Rogers, Direktor „Center for Green Manufacturing“, Universität von Alabama/
Tuscaloosa.*