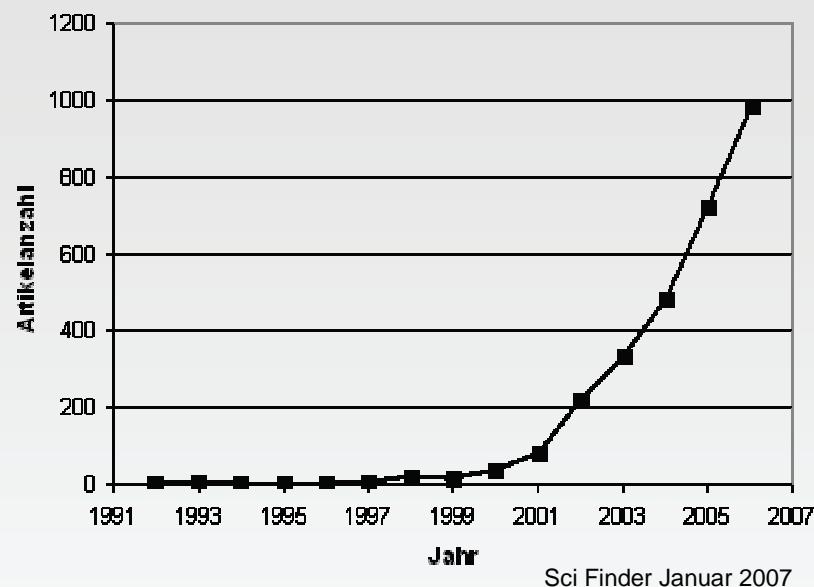


Ionische Flüssigkeiten im Kontext ökologischer Nachhaltigkeit

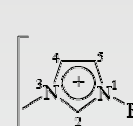
**Dipl. – Chem. Denise Reinhardt
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
FSU Jena**

***26. Osnabrücker Umweltgespräch
„Ionische Flüssigkeiten – Anwendungen für den Umweltschutz“
ZUK, Deutsche Bundesstiftung Umwelt
17./18. Januar 2007, Osnabrück***

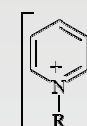


- Physikalisch – chem. Eigenschaften
- Anwendung
- Vielfalt → *designer solvents*

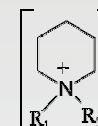
Most commonly used cations:



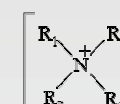
1-alkyl-3-methyl-imidazolium



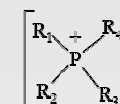
N-alkyl-pyridinium



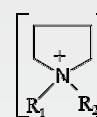
N-alkyl-N-methyl-piperidinium



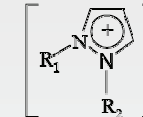
Tetraalkyl-ammonium



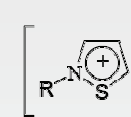
Tetraalkyl-phosphonium



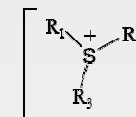
N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium



1,2-dialkyl-pyrazolium



N-alkyl-thiazolium



Trialkyl-sulfonium

 $R_{1,2,3,4} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1, 3, 5, 7, 9$); aryl; etc.

Some possible anions:

water-immiscible

[PF₆]⁻[NTf₂]⁻[BR₁R₂R₃R₄]⁻[BF₄]⁻[OTf]⁻[N(CN)₂]⁻

water-miscible

[CH₃CO₂]⁻[CF₃CO₂]⁻, [NO₃]⁻Br⁻, Cl⁻, F⁻[Al₂Cl₇]⁻, [AlCl₄]⁻ (decomp.)

[1] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72 2275-2287

In diesem Zusammenhang werden ionische Flüssigkeiten oft mit **Green Chemistry** (*green solvents*) in Verbindung gebracht.

Was sind die „grünen“ Perspektiven?

- Eigenschaften: thermische Stabilität, nicht entflammbar, „zero VOC“
- Aus zahlreichen weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften folgen anwendungsbezogene „grüne“ Perspektiven



- Umwelteinfluss, Toxizität oder Bioabbaubarkeit ionischer Flüssigkeiten bislang wenig untersucht
- ILs zwar nicht flüchtig, damit keine Emissionen in Luft, Eintrag in Wasserpfad möglich
- Zudem hoher Energie- und Chemikalienaufwand während der Synthese ionischer Flüssigkeiten

Nelson „What is a green solvent“ [2]

Kriterien

- wenig Abfall (in Produktion, Anwendung und Beseitigung)
- ungefährlich bzw. wenig gefährlich
- erneuerbare Ressourcen in LM-Synthese
- Selektivität, Reaktionseffizienz
- bekanntes Risikopotential
- bekannte Effekte auf Gesundheit und Umwelt

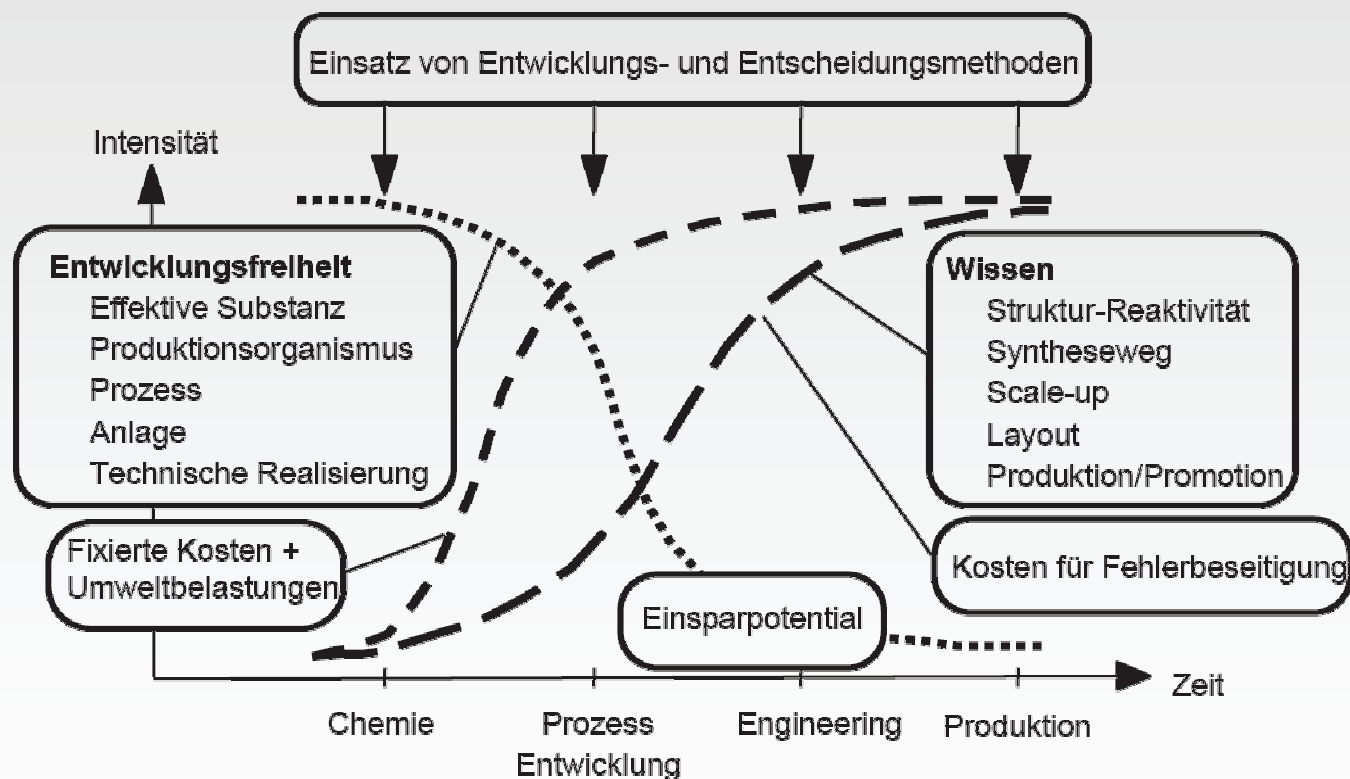
[2] **Are ionic liquids green solvents?** Waste Management and Research Center, Champaign, IL, USA.
ACS Symposium Series **2002**, 818(Ionic Liquids) 30-41.

zu berücksichtigende Faktoren für Design und Anwendung

- Struktur-Aktivitäts-Beziehungen
- Eliminierung toxischer funktioneller Gruppen
- reduzierte Bioverfügbarkeit
- Unbedenklichkeit in der Umwelt
- Minimierung des Energieverbrauchs

Die Bewertung und Optimierung hinsichtlich dieser Kriterien erfolgt dabei im Forschungs- und Entwicklungsstadium, da hier das höchste Optimierungspotential liegt und „end of pipe“ - Lösungen vermieden werden können.

Entwicklungsfreiheit, Prozesswissen, fixierte Umweltwirkungen und Kosten im Entwicklungsprozess.



[3] A. Biwer, E. Heinzle, *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, 73 1467-1472

Allgemein

Seit Beginn der 90er Jahre: Green Chemistry als Ansatz, ökologische Schwachstellen während der Produkt- und Prozessentwicklung zu identifizieren und zu vermeiden

„12 Principles of Green Chemistry“ [4] als qualitative Handlungsempfehlungen

Kennzahlen

Trost

$$\text{Atomökonomie} = \frac{M_{\text{Zielprodukt}}}{\sum_{i=1}^n M_{\text{Edukte}_i}}$$

Eissen, Metzger

$$\text{Massenindex } S^{-1} = \frac{\sum \text{Rohstoffe [kg]}}{\text{Produkt [kg]}} \quad \text{Environ. Factor } E = \frac{\sum \text{Abfall [kg]}}{\text{Produkt [kg]}}$$

Bewertung der Umweltverträglichkeit org. – chem. Synthesen

Ionische Flüssigkeiten

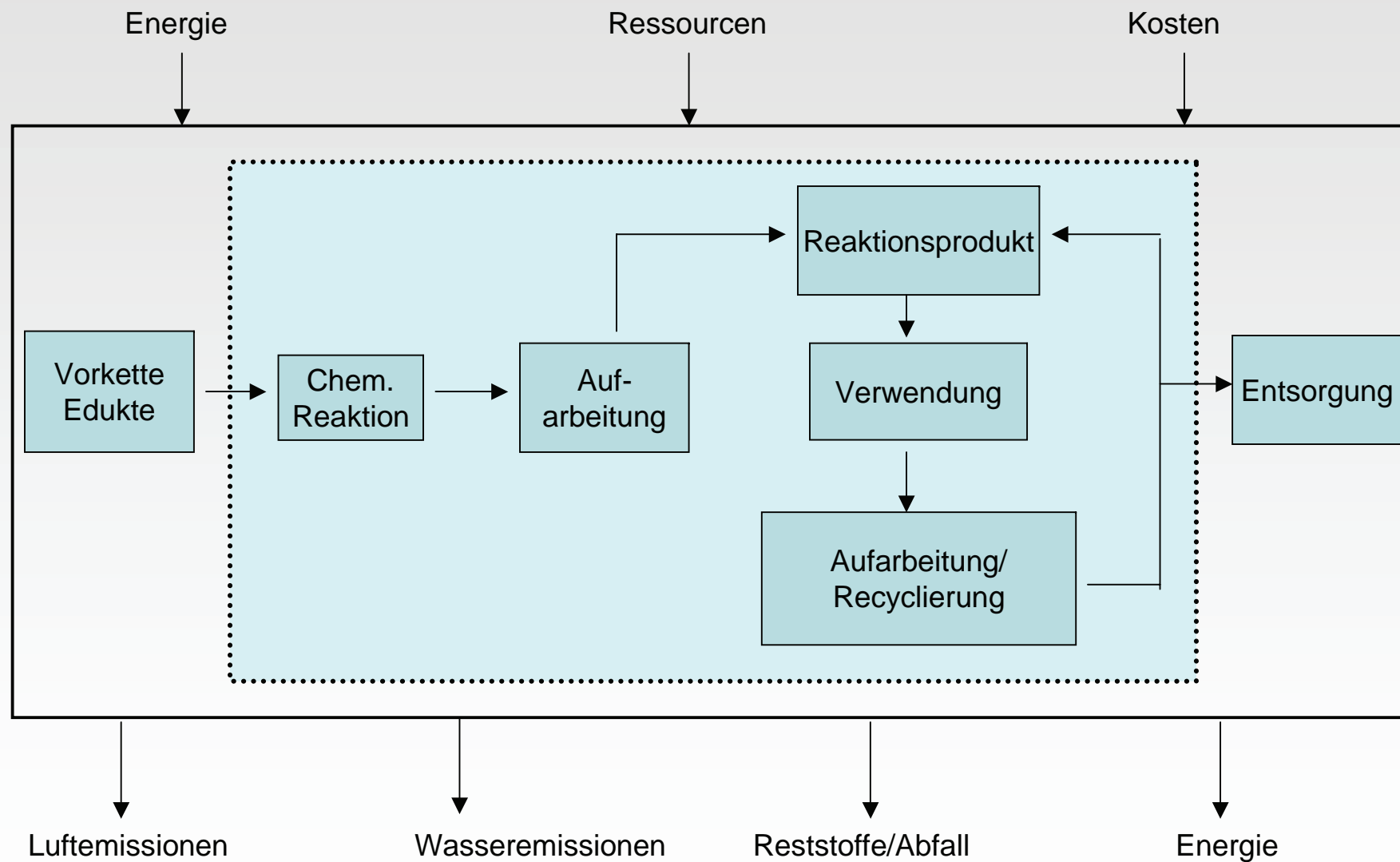
Jastorff et al.

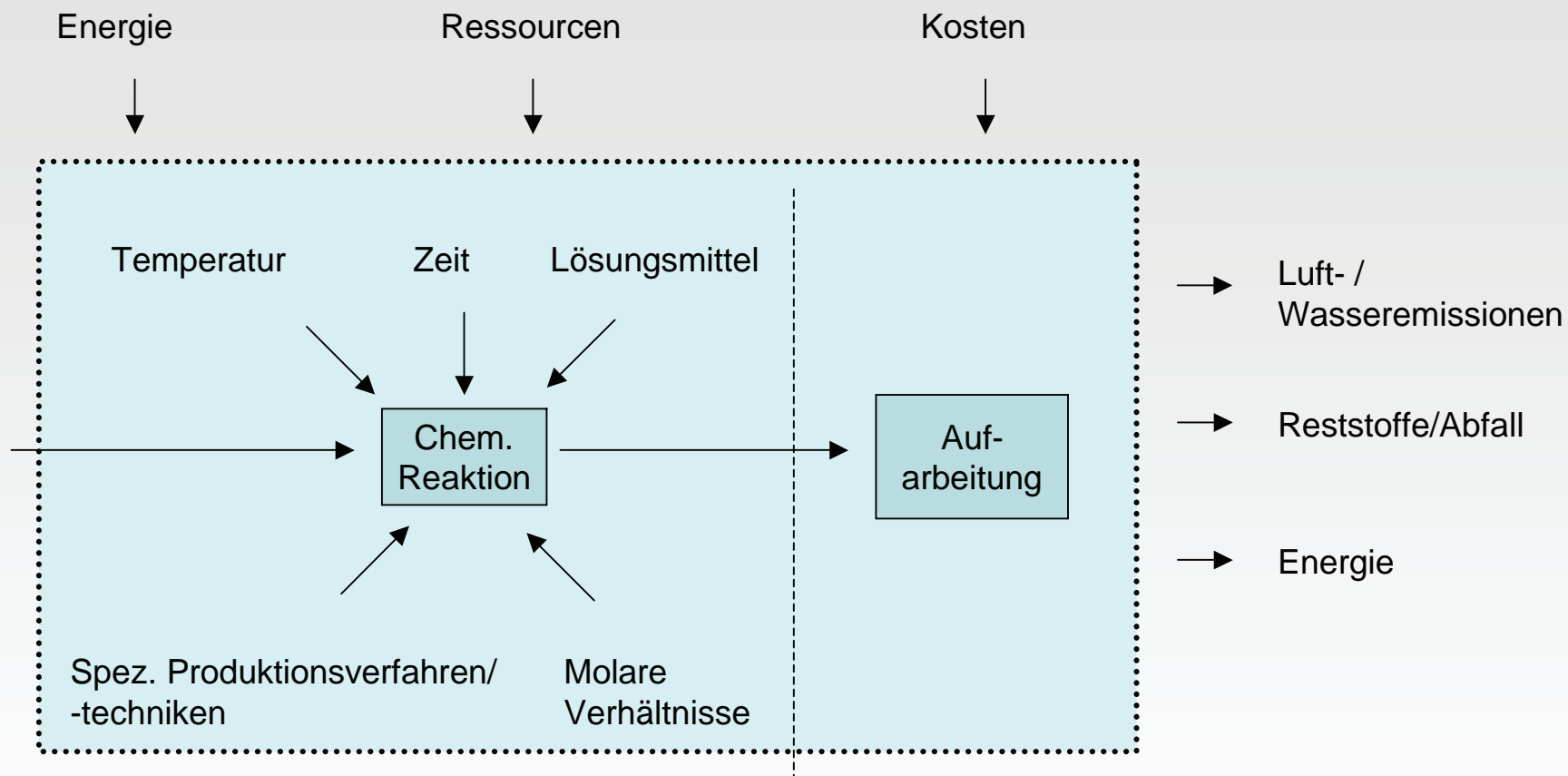
Bewertung des Risikopotentials ionischer Flüssigkeiten als Basis des Ökodesigns für nachhaltige Produkte

Struktur-Aktivitätsbeziehungen, Tests und Modellierung

Garcia et al., Gathergood et al.

[4] P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York **1998**.





→ *multikriterielles Entscheidungs- und Optimierungsproblem*

→ *ganzheitlich optimierte Problemlösungen sind nachhaltiger*

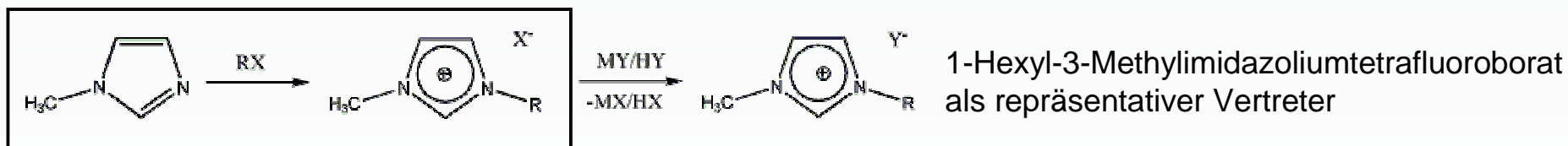
Dr. Dana Kralisch (FSU Jena)

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

Life-Cycle-Konzept beibehalten, Vereinfachung notwendig (Ökobilanz zu komplex; Datenlage zu gering)

Voraussetzungen: einfach handhabbar, schnell, hohe Aussagekraft sowie Richtigkeit
Integration eines großen Bereiches ökologisch relevanter
Fragestellungen
zugänglich in F&E – Phase
dabei ein geringer Verlust an Informationen im Vergleich zu einer
Ökobilanz

Übertragung auf die Syntheseoptimierung ionischer Flüssigkeiten



Eingereicht in *Green Chemistry*, Dezember 2006

Special Issue bezüglich „Green Solvents for Processes“-Tagung, Oktober 2006

Energieeffizienzfaktor

abgeleitet vom kumulierten Energieaufwand einer Ökobilanz

KEA reflektiert Wirkungspotentiale einer Ökobilanz sehr gut

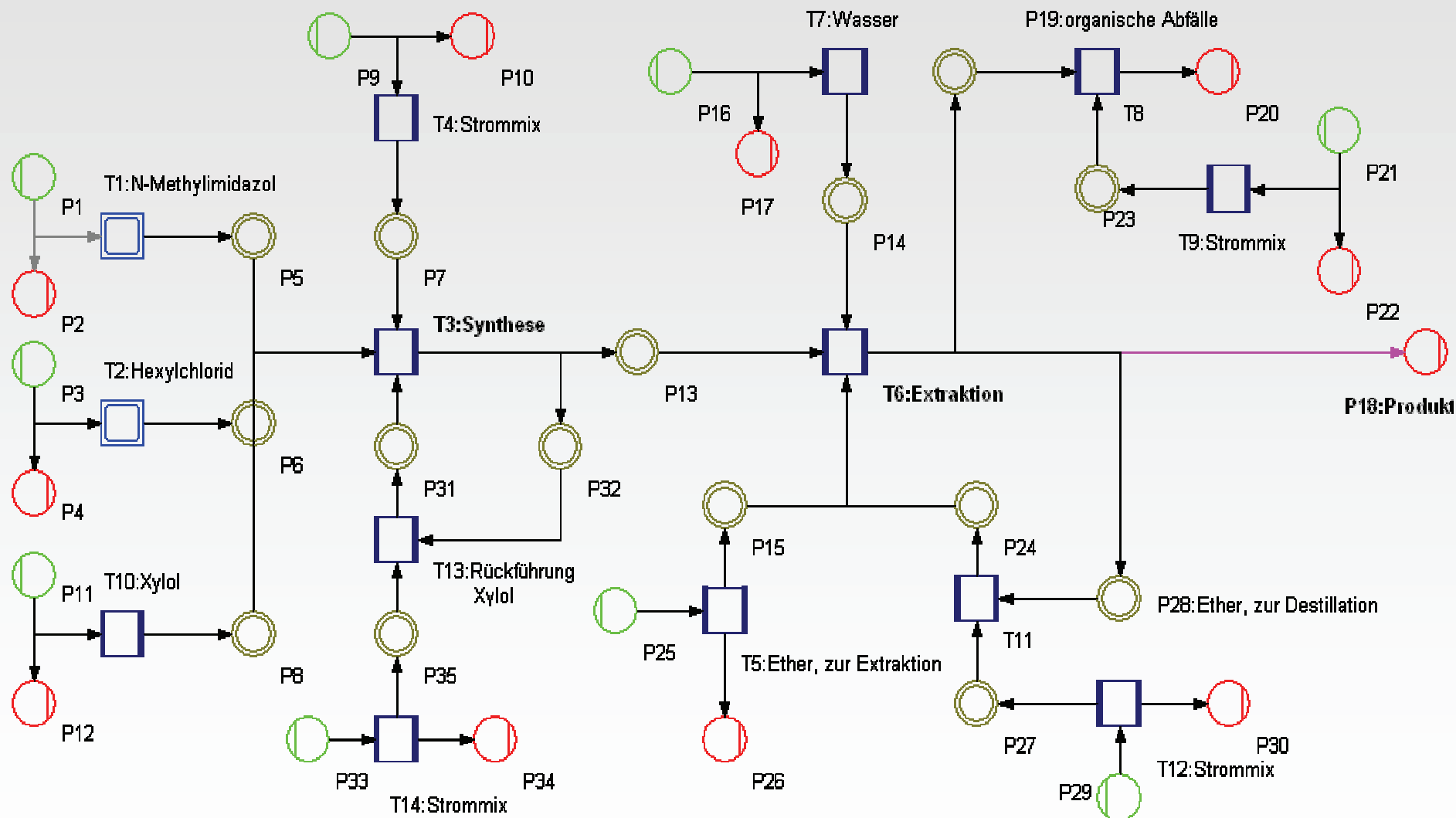
$$E_{EF} = \frac{\left\{ \sum_{j=1}^n E_{B,j} + \sum_{u=1}^n E_{S,u} + \sum_{x=1}^n E_{A,x} + \sum_{y=1}^n E_{V,y} + \sum_{z=1}^n E_{D,z} \right\}}{m_{\text{Produkt}}}$$

n (Produkt)

Hohe Relevanz für ökologische Nachhaltigkeit, ausgenommen Toxizität und Ökotoxizität

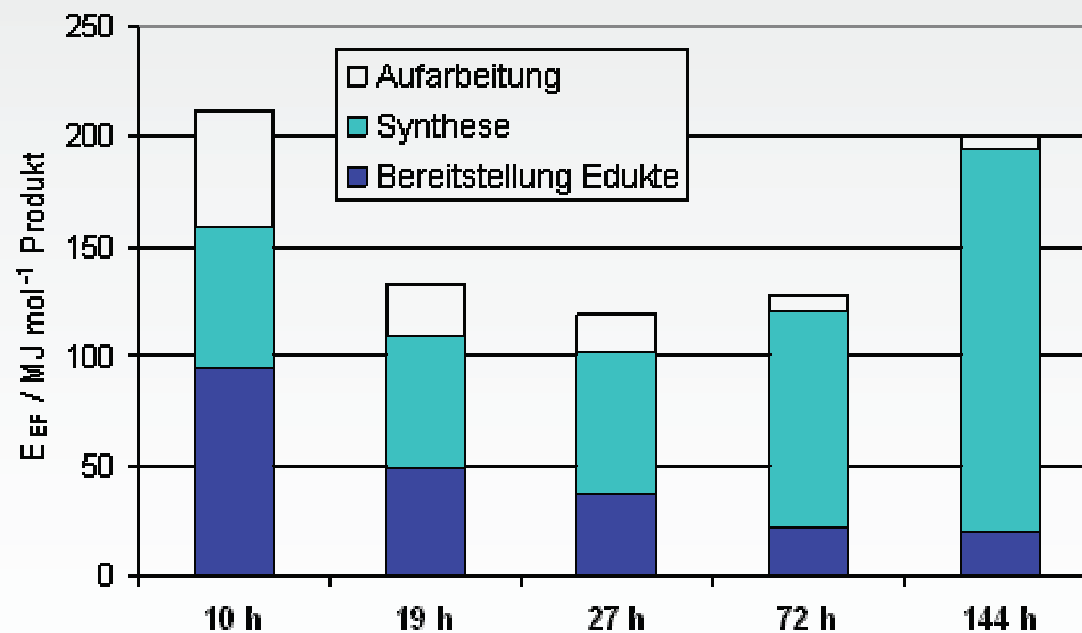
[5] Kralisch, D., Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.

[6] W. Walk, J. Buchgeister, L. Schebek, *Setac 15th Annual Meeting, Abstract Book* **2005**, 341.



Alkylierung von N-Methylimidazol, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, äquimolare Eduktstoffmengen

Reaktionszeit (h)	10	19	27	72	144
Umsatz (%)	18	35	46	78	87



Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt

EHS-Methode (*Environmental, Health, Safety – Methode*) nach Koller et al. [7]

Abschätzung von Gefahrenpotentialen im frühen chemischen Prozessdesign

Aspekte: Mobilität, Feuer / Explosion, Umsetzung / Zerfall, **akute und chronische Toxizität, Effekte in wässrigen Medien** und in der Luft, feste Abfälle, Akkumulation, Abbau

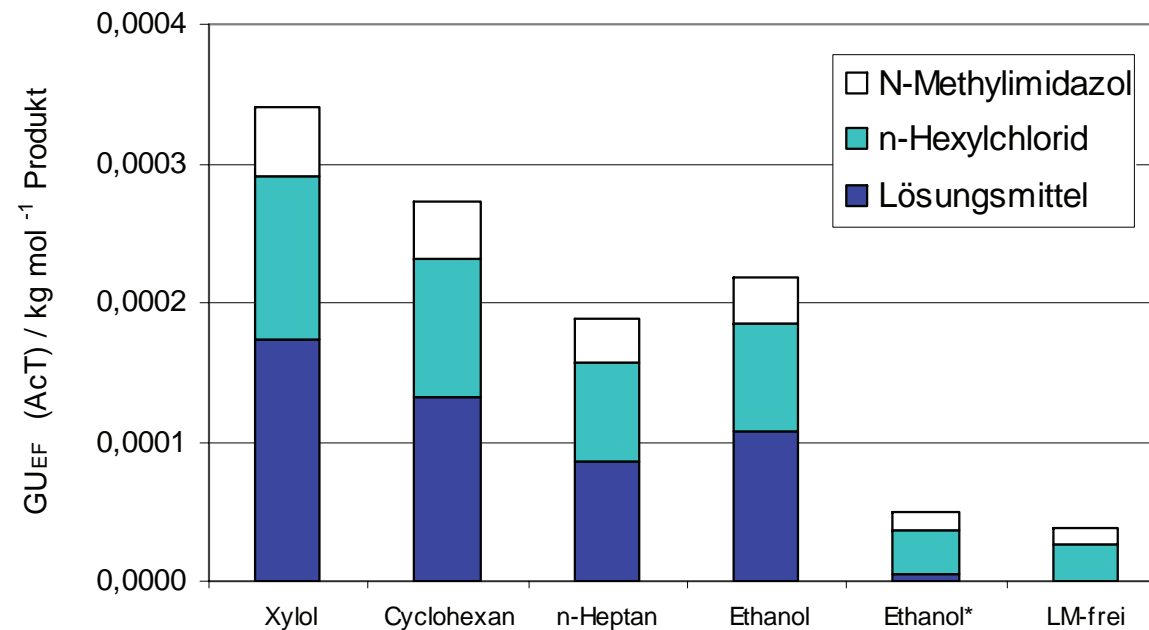
$$GU_{EF}AcT = \frac{\sum_{j=1}^n RPoD_{akute\ Toxizität, j}}{m_{Produkt}}$$

RPoD Remaining Potential of Danger

[7] G. Koller, U. Fischer, K. Hungerbuehler, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39 960-972.

Alkylierung von N-Methylimidazol, Variation des Lösungsmittels, Konzentration N-Methylimidazol im Reaktionsgemisch, T = 80°C

Lösungsmittel	Xylol	Cyclohexan	n-Heptan	Ethanol	Ethanol*	LM-frei
$n_{\text{MIM}}/n_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}}$	1:1,6	1:1,6	1:1,6	1:1,6	1:1,6	1:1,6
$c / \text{mol L}^{-1}$	1,6	1,6	1,6	1,6	3	3,3
Umsatz (%)	17	20	27	25	62	73



Kosteneffizienzfaktor

Ein Produkt oder Prozess muss ökonomisch konkurrenzfähig sein, um sich in der industriellen Produktion zu etablieren.

$$K_{EF} = \frac{\left\{ \sum_{j=1}^n K_{B,j} + \sum_{n=1}^n K_{S,n} + \sum_{x=1}^n K_{A,x} + \sum_{y=1}^n K_{V,y} + \sum_{z=1}^n K_{D,z} \right\}}{m_{\text{Produkt}}}$$

\swarrow
 $n \text{ (Produkt)}$

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

„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.

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

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

gefördert durch



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de