

Ökologische Nachhaltigkeit im Fokus der chemischen Forschung und Entwicklung

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. Dana Kralisch
geboren am 17. August 1973 in Brandenburg an der Havel

Gutachter:

1.

2.

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Technische Chemie und Umweltchemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Die Grundlage bildete zum einen das Forschungsprojekt „Umweltfreundliche Produktion mit Mikroreaktionstechnik“, welches in Kooperation mit der CPC Systems GmbH, Mainz, und der Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt wurde. Für die Bereitstellung dieser interessanten Aufgabenstellung, die stets gewährte Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Günter Kreisel bedanken.

Den Auslöser für mein Interesse an der Bewertung ionischer Flüssigkeiten lieferte zum anderen Dr. Annegret Stark, deren engagierte Forschungsarbeit auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten mich für diese Thematik begeisterte. Viele der hier dargestellten Ergebnisse des zweiten Fallbeispiels sind in enger Kooperation entstanden. Ich möchte ihr daher für die fruchtbare Zusammenarbeit und die vielen, meinen wissenschaftlichen Horizont erweiternden, Debatten danken. Sie haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. Bernd Jastorff danke ich herzlich für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen. Unsere Gespräche während einer Tagung in Bruchsal haben mich in meinem Vorhaben bestärkt, die Methode der Ökobilanzierung so zu variieren, dass sie zu einem handhabbaren Instrument der Entscheidungsunterstützung in der chemischen Forschung und Entwicklung wird.

Weiterhin gilt mein Dank den Kollegen der CPC Systems GmbH, Dr. Wolfgang Stirner und Dunja Wallner, sowie Dr. Stefan Laue von der Bayer AG für die Bereitstellung von Bilanzierungsdaten für das Fallbeispiel 1 und die angenehme Zusammenarbeit. Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gebührt Dank für die Förderung dieser Kooperation.

Meinen Kollegen vom Institut für Technische Chemie und Umweltchemie danke ich für das offene, lebendige und kameradschaftliche Arbeitsklima. Speziell Dr. Annegret Stark und Denise Reinhardt bin ich für die Korrekturen und Hinweise bei der Erstellung des Manuskripts sehr verbunden.

Mein ganz besonderer Dank gilt schließlich meinem Mann und meinen beiden Söhnen, die mir stets liebevoll zur Seite standen. Ihr Verständnis und ihre Unterstützung haben diese Arbeit erst möglich gemacht.

Jena, Oktober 2005

Dana Kralisch

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DER FORSCHUNG	5
2.1	Multikriterielle Entscheidungsprobleme	5
2.1.1	Multikriterielle Optimierung	5
2.1.2	Entscheidungsunterstützungssysteme	6
2.2	Entscheidungsunterstützung bei der Entwicklung chemischer Produkte und Verfahren	7
2.2.1	Einsatz von Kennzahlen zur Entscheidungsunterstützung im industriellen Prozessdesign	8
2.2.2	Einsatz von Kennzahlen in der universitären Forschung und Entwicklung	11
2.2.3	Die Methodik der Ökobilanzierung	15
2.2.4	Verknüpfung der Ökobilanz mit ökonomischen Faktoren	21
2.3	Stand der Forschung im Bereich der gewählten Fallbeispiele	22
2.3.1	Darstellung und Einsatzmöglichkeiten ionischer Flüssigkeiten	23
2.3.2	Effizienzsteigerung chemischer Synthesen durch Anwendung der Mikroverfahrenstechnik	25
3	ZIELSETZUNG UND THESEN DER ARBEIT	29
3.1	Problemanalyse und Zielsetzung	29
3.2	Thesen der Arbeit	33
3.3	Methodisches Vorgehen	35
4	FALLBEISPIEL 1- BEWERTUNG DER ÖKOLOGISCHEN POTENZIALE DER MIKROREAKTIONSTECHNIK.....	37
4.1	Einführung	37
4.2	Einordnung der Fragestellung	37
4.3	Untersuchungsgegenstand	38
4.4	Durchführung der Ökobilanz	39
4.4.1	Festsetzung des Ziels und des Untersuchungsrahmens	39
4.4.2	Sachbilanz	41
4.4.2.1	Beispielsynthese	43
4.4.2.2	Versuchsbeschreibung	43
4.4.2.3	Szenarien - Lebensdauer der Mikrostruktureaktoren	45
4.4.3	Ausgewählte Ergebnisse der Wirkungsabschätzung	45

4.4.3.1	Kumulierter Energieaufwand	46
4.4.3.2	Treibhauspotenzial.....	47
4.4.3.3	Versauerungspotenzial	47
4.4.3.4	Humantoxizitätspotenzial.....	48
4.5	Analyse der Sensitivität von Einzelaspekten bezogen auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung	49
4.5.1	Anteil einzelner Module an den Ergebnissen der Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand	50
4.5.2	Einfluss des Transportes	52
4.5.3	Einfluss der Chromstahlbereitstellung auf die resultierenden Toxizitätspotenziale	53
4.6	Einfluss der Ausbeute auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung	54
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Fallbeispiel 1	56
4.7.1	Auswertung der Ergebnisse der Wirkungsabschätzung und Sensitivitätsanalysen	56
4.7.2	Methodische Schlussfolgerungen.....	57
5	METHODENENTWICKLUNG EINER FORSCHUNGSBEGLEITENDEN BILANZIERUNG	61
5.1	Unterstützung bei der Suche nach ökologisch nachhaltigen Alternativen	62
5.1.1	Die Kriterien	62
5.1.1.1	Energieeffizienzfaktor E_{EF}	62
5.1.1.2	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF}	63
5.1.1.3	Kosteneffizienzfaktor K_{EF}	66
5.1.2	Die Vorgehensweise	66
5.2	Unterstützung bei der Entscheidungsfindung zur Auswahl ökologisch nachhaltiger Alternativen.....	68
5.3	Optimierung des Gesamtprozesses	71
6	FALLBEISPIEL 2 – SCREENING NACH ÖKOLOGISCH NACHHALTIGEN SYNTHESWEGEN FÜR IONISCHE FLÜSSIGKEITEN	73
6.1	Einführung	73
6.2	Einordnung der Fragestellung	74
6.3	Untersuchungsgegenstand.....	75
6.3.1	Die Ausgangsbasis der Optimierung - bestehende Synthesvorschriften zur Darstellung von $[C_4mim]Cl$ bzw. $[C_6mim]Cl$	76
6.3.2	Variation des Parameters „Lösungsmittel“ zur Darstellung von $[C_4mim]Cl$ bzw. $[C_6mim]Cl$	78

6.3.3	Bestimmung der Effizienzfaktoren zur Auswahl des ökologisch vorteilhaftesten Lösungsmittels.....	80
6.3.3.1	Energieeffizienzfaktor E_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (Ansatz: 1 mol / L).....	81
6.3.3.2	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1 molarer Ansatz).....	82
6.3.3.3	Kosteneffizienzfaktor K_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1 molarer Ansatz).....	84
6.4	Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1 molarer Ansatz).....	84
6.4.1	Hoch konzentrierte Lösungen bzw. die lösungsmittelfreie Synthese.....	86
6.4.1.1	Energieeffizienzfaktor E_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3 bzw. 4 molarer Ansatz).....	87
6.4.1.2	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3 bzw. 4 molarer Ansatz).....	88
6.4.1.3	Kosteneffizienzfaktor K_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3 bzw. 4 molarer Ansatz).....	90
6.4.2	Auswahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3-4 molarer Ansatz).....	91
6.4.3	Variation des Parameters Zeit.....	91
6.4.4	Bestimmung der Effizienzfaktoren zur Anwendung ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln am Beispiel der Metathese.....	93
6.4.4.1	Energieeffizienzfaktor E_{EF} bei Variation des Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen.....	95
6.4.4.2	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} bei Variation des Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen.....	97
6.4.4.3	Kosteneffizienzfaktor K_{EF} bei Variation des Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen.....	100
6.4.5	Entscheidungsunterstützung.....	102
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	102
6.6	Validierung der Methodik der forschungsbegleitenden Bilanzierung.....	104
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	107
7.1	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Fallbeispiel 1.....	108
7.2	Entwicklung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung.....	109
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse aus Fallbeispiel 2.....	111
8	AUSBLICK.....	113
8.1	Weiterentwicklung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung.....	113

8.2	Optimierung von Synthesewegen ionischer Flüssigkeiten und deren Anwendung	114
8.2.1	Alternative Syntheseverfahren für ionische Flüssigkeiten	114
8.2.2	Auswahl ökologisch vorteilhafter Edukte zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten	116
9	ANHANG.....	119
9.1	Berechnungsgrundlagen für das Fallbeispiel 1.....	119
9.1.1	Prozessketten	119
9.1.2	Sachbilanzdaten	120
9.1.2.1	Bereitstellung der Peripherie.....	120
9.1.2.2	Chemikalienbereitstellung.....	122
9.1.3	Chemikalienbedarf und Abfallaufkommen.....	124
9.1.4	Entsorgung.....	125
9.1.5	Bewertung der Qualität und Detailtiefe der verwendeten Datenquellen.....	126
9.1.6	Weitere betrachtete Wirkkategorien	127
9.1.6.1	Abbau abiotischer Ressourcen	127
9.1.6.2	Flächeninanspruchnahme.....	128
9.1.6.3	Ozonabbaupotenzial	129
9.1.6.4	Potenzial zur Bildung von Photooxidantien	130
9.1.6.5	Eutrophierungspotenzial	131
9.1.6.6	Ökotoxizitätspotenzial	131
9.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse innerhalb der Wirkkategorien.....	133
9.1.8	Aufgliederung der Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand	134
9.2	Berechnungsgrundlagen für das Fallbeispiel 2.....	136
9.2.1	Experimentelle Hintergründe der unter Abschnitt 6.3.1 vorgestellten Ergebnisse	136
9.2.1.1	Vergleich der Lösungsmittel.....	136
9.2.1.2	Bestimmung der Performance der Lösungsmittel in der Alkylierung.....	136
9.2.1.3	Synthese des 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborates	137
9.2.1.4	Metathese von 1-Octen in verschiedenen Lösungsmitteln.....	137
9.2.1.5	Bestimmung der Verluste an [C ₄ mim][BF ₄].....	138
9.2.2	Datenquellen zur Berechnung des GU_{EF}	139
9.2.3	Ranking von Alternativen mit Hilfe der Decision-Lab-2000-Software.....	142
9.2.4	Ergebnisse der Wirkungsabschätzung für den Austausch von Dichlormethan durch [C ₄ mim][BF ₄] in der Metathese von 1-Octen.....	145

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Einordnung des Entwicklungsstandes für das Fallbeispiel 1.....	38
Abbildung 2: Darstellung der obersten Bilanzierungsebene des Szenarios „Batch“	41
Abbildung 3: Darstellung der obersten Bilanzierungsebene aller Szenarien des kontinuierlichen Betriebes.....	42
Abbildung 4: Synthese von m-Anisaldehyd	43
Abbildung 5: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand.....	46
Abbildung 6: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Treibhauseffekt.....	47
Abbildung 7: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Versauerung.....	48
Abbildung 8: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Humantoxizität.....	49
Abbildung 9: Gegenüberstellung des kumulierten Energieaufwandes der einzelnen Module der Verfahrensalternativen anhand der Szenarien „Batch“ und „Konti_Sc_wc“	51
Abbildung 10: Einfluss der Ausbeute auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung; Variation der Wirkkategorien durch kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor (Szenario Konti_wc) im Vergleich zum Batch-Verfahren (Ausbeute von 60 bzw. 88%).....	55
Abbildung 11: Einfluss der Ausbeute auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung; Variation der Wirkkategorien durch kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor (Szenario Konti_Sc3) im Vergleich zum Batch-Verfahren (Ausbeute von 60 bzw. 88%)	55
Abbildung 12: Darstellung der Abweichung der übrigen Wirkkategorien vom Leitindikator KEA, die sich aus der prozentualen Variation von „Konti_sc_wc“ gegenüber „Batch“ ergibt.....	58
Abbildung 13: Erstellen der Performancematrix	67
Abbildung 14: Darstellung des multikriteriellen Präferenz-Indices s_j nach einem Beispiel von Brans und Vincke.....	69
Abbildung 15: Darstellung der multikriteriellen Präferenz-Beziehungen nach einem Beispiel von Brans und Vincke.....	70
Abbildung 16: Partielles Ranking von Alternativen durch das PROMETHEE-Verfahren nach Brans und Vincke.....	70
Abbildung 17: Optimierung von Gesamtprozessen hinsichtlich der gewählten Zielfunktion mit Hilfe der forschungsbegleitenden Bilanzierung	71
Abbildung 18: Einordnung des Entwicklungsstandes für das Fallbeispiel 2.....	74
Abbildung 19: Synthese des 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborats	76
Abbildung 20: Stoff- und Energiestromnetz zur Präparation von $[C_4mim][BF_4]$, Software Umberto.....	77

Abbildung 21: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von [C ₄ mim]Cl anhand des E_{EF} ; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$	81
Abbildung 22: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von [C ₄ mim]Cl anhand des $GU_{EF} Act$; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$	82
Abbildung 23: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von [C ₄ mim]Cl anhand des $GU_{EF} ChT$; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$	83
Abbildung 24: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von [C ₄ mim]Cl anhand des $GU_{EF} WmE$; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$	83
Abbildung 25: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von [C ₄ mim]Cl anhand des K_{EF} ; Ansatz: $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$	84
Abbildung 26: Entscheidungunterstützung bei der Wahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung für $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$; $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$, (1) Benzol, (2) Toluol, (3) o-Xylol, (4) n-Hexan (5) Cyclohexan, (6) n-Heptan	86
Abbildung 27: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von [C ₆ mim]Cl und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des E_{EF} ; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-lfrei)	87
Abbildung 28: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von [C ₆ mim]Cl und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des $GU_{EF} Act$; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-lfrei)	88
Abbildung 29: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von [C ₆ mim]Cl und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des $GU_{EF} ChT$; Ansatz: $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-lfrei)	89
Abbildung 30: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von [C ₆ mim]Cl und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des $GU_{EF} WmE$; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-lfrei)	89
Abbildung 31: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von [C ₄ mim]Cl und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des K_{EF} ; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-lfrei)	90
Abbildung 32: Veränderung des E_{EF} bei fortlaufender Reaktionszeit in der lösungsmittelfreien Synthese von 1-Methylimidazol, $c_{mim} = 4,5 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 6,2 \text{ mol / L}$	92
Abbildung 33: Veränderung des K_{EF} bei fortlaufender Reaktionszeit in der lösungsmittelfreien Synthese von 1-Methylimidazol, $c_{mim} = 4,5 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 6,2 \text{ mol / L}$	93
Abbildung 34: Metathese von 1-Octen unter Einsatz des Grubbs-Katalysators	94
Abbildung 35: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des E_{EF}	96
Abbildung 36: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des E_{EF} bei sechsfachem Recycling des Lösungsmittels	96
Abbildung 37: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} Act$	98

Abbildung 38: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} ChT$	99
Abbildung 39: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} WmE$	99
Abbildung 40: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} WmE$ bei sechsfachem Recycling des Lösungsmittels	100
Abbildung 41: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des K_{EF}	101
Abbildung 42: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des K_{EF} bei sechsfachem Recycling des Lösungsmittels	102
Abbildung 43: Darstellung der Abweichung der übrigen Wirkkategorien vom Leitindikator KEA am Beispiel der Variation des Lösungsmittels ($[C_4mim][BF_4]$ zu Dichlormethan) in der Metathese von 1-Octen	105
Abbildung 44: Aufgliederung des Energiebedarfes zur Darstellung der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ auf die einzelnen Module	115
Abbildung 45: Direktsynthese der ionischen Flüssigkeit $[C_4C_4im][BF_4]$	115
Abbildung 46: Subnetz T15 Labor-Produktionseinrichtung „Batch“	121
Abbildung 47: Subnetz T10 Mikroreaktormodul	121
Abbildung 48: Subnetz T1 Bereitstellung von 1,6 mol / L n-Butyllithium in n-Hexan	123
Abbildung 49: Gegenüberstellung des Abfallaufkommens	125
Abbildung 50: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Gegenüberstellung des abiotischen Ressourcenabbaus	128
Abbildung 51: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Gegenüberstellung der Flächeninanspruchnahme ..	129
Abbildung 52: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ozonabbau	129
Abbildung 53: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Bildung von Photooxidantien	130
Abbildung 54: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Eutrophierung	131
Abbildung 55: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ökotoxizität – Ökotoxizität in Süßgewässern	132
Abbildung 56: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ökotoxizität – Ökotoxizität in marinen Gewässern	132
Abbildung 57: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ökotoxizität– Ökotoxizität in Böden ..	133
Abbildung 58: Umsatz der Ruthenium-katalysierten Metathese von 1-Octen zu 7-Tetradecen in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Zeit.	138

Abbildung 59: Entscheidungsunterstützung bei der Wahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Alkylierung; 3-4 molarer Ansatz; (1) Xylol, (2) Cyclohexan, (3) n-Heptan, (4) LM-frei	143
Abbildung 60: Entscheidungsunterstützung bei der Wahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen, (1) Dichlormethan, (2) n-Hexan, (3) o-Xylol, (4) LM-frei, (5) [C ₄ mim][BF ₄].....	145

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	durch das CML unterschiedene Entscheidungssituationen, die mit Hilfe einer Ökobilanzierung bearbeitet werden können	16
Tabelle 2:	Spearman-Korrelation zwischen dem KEA und den Ergebnissen der Wirkungsabschätzung nach der CML-Methode nach Walk et al.....	20
Tabelle 3:	Chemikalieneinsatz pro Ansatz	44
Tabelle 4:	Szenarienauswahl	45
Tabelle 5:	Einfluss von Transporten auf den KEA.....	53
Tabelle 6:	Einfluss der Chromstahlbereitstellung auf die resultierenden Toxizitätspotenziale	53
Tabelle 7:	Bestimmung der Größe von F_{ij} (Fate Index) für verschiedene DP_{ij} (Dangerous Property) nach Koller	64
Tabelle 8:	Zusammenfassung bestehender Vorschriften zur Alkylierung von 1-Methylimidazol ...	77
Tabelle 9:	KEA zur Bereitstellung, zum Einsatz und zur Aufarbeitung der Lösungsmittelalternativen sowie ihr Heizwert bei der thermischen Entsorgung.....	78
Tabelle 10:	Potenzielle Auswirkungen der Lösungsmittelalternativen auf Mensch und Umwelt	79
Tabelle 11:	Marktpreis der Lösungsmittelalternativen.....	80
Tabelle 12:	Darstellung von $[C_4mim]Cl$, $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$	81
Tabelle 13:	Performancematrix zur Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol ($c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$)	85
Tabelle 14:	Darstellung von $[C_6mim]Cl$; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-lfrei)	87
Tabelle 15:	U / t-Verhalten der lösungsmittelfreien Synthese von $[C_4mim]Cl$ nach Große Böwing und Jess; Ansatz: $c_{mim} = 4,5 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 6,2 \text{ mol / L}$	92
Tabelle 16:	Reaktionszeit und Ausbeute in verschiedenen Lösungsmitteln in der Metathese von 1-Octen	95
Tabelle 17:	Gegenüberstellung des KEA zur Bereitstellung alternativer N-Basen, Alkylierungsmittel und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten	117
Tabelle 18:	Gegenüberstellung der potenziellen Auswirkungen alternativer N-Basen, Alkylierungsmittel und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten auf Mensch und Umwelt.....	117
Tabelle 19:	Gegenüberstellung der Preise alternativer N-Basen, Alkylierungsmittel und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten	118
Tabelle 20:	Angaben QVF: Materialien 10 L-Doppelmantelreaktor	120
Tabelle 21:	Gegenüberstellung des Chemikalienbedarfes.....	124
Tabelle 22:	Übersicht über die Qualität der Datenbasis in Fallbeispiel 1.....	126
Tabelle 23:	Betrachtete Wirkkategorien	127
Tabelle 24:	Hemerobiestufen nach UBA	128
Tabelle 25:	Überblick über die Ergebnisse innerhalb der betrachteten Wirkkategorien in Fallbeispiel 1	133

X Verzeichnisse

Tabelle 26:	Anteil einzelner Module im Batch-Szenario an den Ergebnissen der Wirkkategorie KEA	134
Tabelle 27:	Anteil einzelner Module im Szenario „Konti_Sc_wc“ an den Ergebnissen der Wirkkategorie KEA	135
Tabelle 28:	Bestimmung der Verluste an [C ₄ mim][BF ₄] beim Wiedereinsatz in der Metathese durch Wandhaftung und Löslichkeit in 1-Octen	139
Tabelle 29:	Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des <i>IndVal_{i,j}</i> für die verschiedenen betrachteten Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1).....	140
Tabelle 30:	Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des <i>IndVal_{i,j}</i> für die verschiedenen betrachteten Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (2).....	140
Tabelle 31:	Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des <i>IndVal_{i,j}</i> für die in der Alkylierung von 1-Methylimidazol verwendeten Edukte.....	140
Tabelle 32:	Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des <i>IndVal_{i,j}</i> für die verschiedenen betrachteten Synthesealternativen in der Metathese von 1-Octen.....	141
Tabelle 33:	Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des <i>IndVal_{i,j}</i> für verschiedene Eduktalternativen zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten (1).....	141
Tabelle 34:	Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des <i>IndVal_{i,j}</i> für verschiedene Edukt-Alternativen zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten (2)	142
Tabelle 35:	Performancematrix zur Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3-4 molarer Ansatz)	144
Tabelle 36:	Performancematrix zur Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen.....	144
Tabelle 37:	Überblick über die Ergebnisse innerhalb der betrachteten Wirkkategorien in Fallbeispiel 2	146

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ADP	Wirkpotenzial Verbrauch abiotischer Ressourcen
AP	Versauerungspotenzial
BuCl	Butylchlorid
BuLi	Butyllithium
CML	Centroom for Milieuwetenschappen Leiden
CPC	Cellular Process Chemistry
DE	Deutschland
DMF	Dimethylformamid
DP	Dangerous Property
EDP	Effective Dangerous Property
E_{EF}	Energieeffizienzfaktor
EHS	Environmental, Health and Safety
ϵ_r	relative Permittivität
F	Fate Index
F&E	Forschung und Entwicklung
FE	funktionelle Einheit
FAETP	Ökotoxizitätspotenzial in Süßgewässern
$GU_{EF} AcT$	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt; Subkriterium akute Toxizität
$GU_{EF} ChT$	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt, Subkriterium chronische Toxizität
$GU_{EF} WmE$	Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt; Subkriterium Wasser-vermittelte Effekte
GWP	Treibhauspotenzial
HeCl	Hexylchlorid
HTP	Humantoxizitätspotenzial
IndVal	Index Value
KEA	kumulierter Energieaufwand
Konti_Sc_wc	Worst-Case-Szenario; kontinuierliches Verfahren
Konti_Sc1	Szenario 1; kontinuierliches Verfahren
Konti_Sc2	Szenario 2; kontinuierliches Verfahren
Konti_Sc3	Szenario 3; kontinuierliches Verfahren
K_{EF}	Kosteneffizienzfaktor
LCA	Life Cycle Assessment
LCC	Life Cycle Costing
LM	Lösungsmittel
MAETP	Ökotoxizitätspotenzial in marinen Gewässern
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
mim	Methylimidazol
MIK	maximale Immissions-Konzentration
NOEL	No Observed Effect Level
NP	Eutrophierungspotenzial

XII Verzeichnisse

ODP	Ozonabbaupotenzial
P	Produktion
POCP	Potenzial zur Bildung von Photooxidantien
POD	Potential of Danger
RPOD	Remaining Potential of Danger
T	Reaktionstemperatur
t	Reaktionszeit
THF	Tetrahydrofuran
U	Umsatz
Y	Ausbeute
[C ₄ mim]Cl	1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid
[C ₄ C ₄ im][BF ₄]	1-Butyl-3-butyl-imidazoliumtetrafluorborat
[C ₄ mim][BF ₄]	1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborat
[C ₆ mim]Cl	1-Hexyl-3-methyl-imidazoliumchlorid

1 Einleitung

“Green chemistry is not a mere catch-phrase but an indispensable principle that will sustain our civilized society in the 21st century.”

(Ryoji Noyori, 2005)

In einem gesellschaftlichen Umfeld, in dem die Reduktion anthropogener Umweltbelastungen zunehmend an Bedeutung gewinnt und die Idee der Nachhaltigkeit als globales Ziel forciert wird, werden Methoden und Technologien benötigt, die eine Reduktion der Umweltbelastungen bereits an der Quelle ihrer Entstehung erlauben. Diese Erkenntnis wurde aus den Fehlern der Anfangszeit der Umweltbewegung in den 70er und 80er Jahren gewonnen. Der zum damaligen Zeitpunkt verfolgte Ansatz der Abfallminimierung, auch als „End-of-Pipe“-Ansatz bezeichnet, hat sich inzwischen als nicht ausreichend bezüglich des Schutzes der Umwelt vor anthropogenen Belastungen erwiesen. Stattdessen steht aktuell eine effiziente Nutzung von Energie und Stoffen und damit verbunden die Schonung endlicher Ressourcen im Fokus der Bemühungen. Speziell die chemische Industrie, die aufgrund ihrer gewaltigen Produktpalette und ihrer Verquickung mit nahezu allen übrigen Wirtschaftszweigen in alle Lebensbereiche eingreift, trägt angesichts der damit verbundenen globalen Auswirkungen eine erhebliche Verantwortung^[1;2].

Um dieser Verantwortung gerecht zu werden, ist eine ständige Suche nach innovativen chemischen Verbindungen, Synthesewegen oder Verfahrenstechniken (nachfolgend unter dem Begriff „chemische Neuentwicklung“ zusammengefasst) notwendig, die gegenüber existierenden Lösungen einen Vorteil hinsichtlich ihrer ökologischen Auswirkungen besitzen. Das Optimierungspotenzial derartiger chemischer Neuentwicklungen bezüglich ökologischer Kriterien ist hierbei umso höher, je früher innerhalb ihrer Designphase eine konsequente Berücksichtigung dieses Aspektes erfolgt. Fehlentwicklungen können so frühzeitig aufgedeckt und vermieden werden. Vergleichende Bilanzierungs- und Bewertungsmethoden unterstützen hierbei die Gegenüberstellung alternativer Lösungsansätze und können als Planungs- und Entscheidungshilfe dienen.

Als problematisch bei der Bilanzierung im Stadium der Forschung und Entwicklung (F&E) hat sich jedoch erwiesen, dass der Umfang der zugrunde liegenden Datenbasis im Allgemeinen gering ist. Zudem führt die zu diesem Zeitpunkt hohe Anzahl von Freiheitsgraden der Entwicklung dazu, dass ein vollständiges Einbeziehen aller Optionen in die Bilanzierung diese sehr zeitaufwendig gestaltet. Zur Bilanzierung und Bewertung in einem frühen Stadium des Designs einer chemischen Neuentwicklung kommen daher häufig Kennzahlen zum Einsatz, die zur ersten Orientierung dienen können. Kennzahlen haben zudem den Vorteil, dass sie

schnell und einfach zu ermitteln sind und sowohl an die jeweilige Fragestellung als auch an die verfügbare Datenbasis angepasst werden können. Demzufolge existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Kennzahlen, die wertvolle Unterstützung bei der Gegenüberstellung von Alternativen leisten können. Sie sind jedoch in der Regel nicht geeignet, verschiedene Umweltentlastungspotenziale, die sich durch den Einsatz neu entwickelter chemischer Verbindungen, Synthesewege oder Verfahrenstechniken im Vergleich zum Stand der Technik ergeben können, differenziert darzustellen.

Eine für diese Aufgabenstellung häufig zum Einsatz kommende Methodik ist die Ökobilanzierung. Ihr ganzheitlicher Ansatz umfasst sowohl eine Bilanzierung entlang des gesamten Lebenszyklus eines Produktes oder einer Dienstleistung als auch die Berücksichtigung aller relevanten Prozesse. Aufbauend auf die berechneten Stoff- und Energieströme erfolgt eine detaillierte Abschätzung der resultierenden Umweltauswirkungen. Die Ökobilanzierung ist somit sehr gut geeignet, eine quantitative Gegenüberstellung der ökologischen Auswirkungen der Nutzung von Alternativen vorzunehmen. Voraussetzung hierfür ist eine umfassende Datenbasis, die nur geringe Datenunsicherheiten aufweist. Sowohl die hohen Anforderungen an die Datenbasis als auch die Komplexität des in die Bilanzierung einbezogenen Netzwerkes miteinander verknüpfter Prozesse führen jedoch dazu, dass die Ökobilanzierung als Werkzeug in einer frühen Phase chemischer Neuentwicklung wenig geeignet ist. So beschreibt z.B. Smith, dass eine Ökobilanz, obwohl im frühen Prozessdesign sehr nützlich, aufgrund der Datenlage nicht praktikabel wäre^[3]. Ähnlich äußern sich auch Koller et al.^[4]. Sie betonen zudem, dass die tatsächlichen Emissionen in die Umwelt erst gegen Ende der Entwicklungsphase, wenn die Form der Aufarbeitung und Entsorgung bekannt ist, sinnvoll abgeschätzt werden können. Steht eine chemische Neuentwicklung vor der Umsetzung in den industriellen Maßstab und befindet sie sich somit am Ende ihrer Designphase, kann die Durchführung einer Ökobilanzierung jedoch wertvolle Hilfestellung bei der Markteinführung leisten. Sie kann als fundierte Grundlage der Entscheidungsfindung politischer und wirtschaftlicher Entscheidungsträger dienen oder auch für Marketingzwecke genutzt werden.

Sollen ökologische Kriterien in die anwendungsorientierte Erforschung und Entwicklung chemischer Verbindungen, Synthesewege oder Verfahrenstechniken zielgerichtet einbezogen werden, so sind an das jeweilige Stadium angepasste Bilanzierungs- und Bewertungsmethoden erforderlich. Trotz aller Unterschiede in den existierenden Methoden der ökologischen Bilanzierung haben sie jedoch eine grundlegende Gemeinsamkeit: die Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“. Der Begriff Zielfunktion symbolisiert hierbei eine Menge voneinander unabhängiger Teilziele. Hierzu zählen in der Ökobilanzierung z.B. die Reduktion des Treibhauspotenzials oder des Ozonbildungspotenzials bezogen auf einen gegebenen Nutzen. Die Art und Weise der Berechnung der Zielfunktion aus diesen Teilzielen unterscheidet sich jedoch entsprechend der Aufgabenstellung und der verfügbaren Datenbasis.

Dies äußert sich beispielsweise im Detailliertheitsgrad bei der Berechnung der Zielfunktion. Wird diese, wie in der Ökobilanzierung üblich, nur für wenige Alternativen ermittelt, kann dies mit einem hohen Detailliertheitsgrad geschehen. Ist jedoch die Anzahl möglicher Alternativen z.B. während der Designphase sehr hoch, können häufig nur noch die besonders sensitiven Teilziele der Zielfunktion berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich auch unterschiedliche Anforderungen an die jeweiligen Berechnungsvorschriften. Diese sind im Wesentlichen

- eine hohe Genauigkeit der Abschätzung des Wertes der Zielfunktion bei der Betrachtung einer oder weniger Alternativen, sowie
- eine hinreichende Genauigkeit unter Berücksichtigung des Aufwandes bei der Betrachtung einer hohen Anzahl von Alternativen durch eine Fokussierung auf besonders sensitive Teilziele.

Die unter dem zweiten Punkt genannten Beschränkungen schließen den Einsatz der Ökobilanzierung als forschungsbegleitende Orientierungshilfe aus. Stattdessen bietet sich hier die Ermittlung von Kennzahlen im Rahmen eines Screeningverfahrens an. Allgemein wird hierunter ein auf wenige Kriterien ausgerichtetes, orientierendes Verfahren verstanden, das zur Identifizierung bestimmter Sachverhalte innerhalb einer großen Anzahl von Datensätzen eingesetzt wird. Für die hier vorgestellte ökologische Screeningmethode wird im Folgenden die Bezeichnung „forschungsbegleitende Bilanzierung“ gewählt. Dabei werden in jedem Schritt der Entwicklung verschiedene alternative Folgeschritte in ihrer Ausprägung hinsichtlich der berücksichtigten Kennzahlen gegenübergestellt. Hierbei werden neue Forschungsaufgaben ermittelt, deren Ergebnisse wiederum in die weitere Entwicklung einfließen. Unter Anwendung dieses iterativen Prozesses kann eine gezielte Auswahl von Konfigurationen erfolgen, die in der Gesamtheit aller betrachteten Alternativen bis einschließlich des aktuellen Prozessschrittes zu einer Minimierung der resultierenden Umweltlasten führen. Eine Anwendung dieser Vorgehensweise entlang der gesamten Prozesskette erlaubt die Annäherung an einen ökologisch optimalen Prozess bereits während seiner Entwicklung.

2 Stand der Forschung

2.1 Multikriterielle Entscheidungsprobleme

Im Rahmen des Dissertationsvorhabens wurden zwei Ansätze zur Bilanzierung und Bewertung chemischer Synthesewege und Verfahrenstechniken, die Ökobilanzierung und die forschungsbegleitende Bilanzierung, untersucht. Sie dienen beide der Entscheidungsfindung hinsichtlich der Auswahl aus verschiedenen Alternativen. Wird hierbei mehr als ein Kriterium berücksichtigt, handelt es sich um multikriterielle Entscheidungsprobleme. Diese äußern sich allgemein durch eine Reihe alternativer Lösungen, die eine Menge zu berücksichtigender Kriterien in unterschiedlicher Art und Weise erfüllen. Die Quantifizierung erfolgt anhand der Bestimmung der Zielfunktion. Die Zielfunktion umfasst hierbei die einzelnen Teilziele sowie deren Wichtung untereinander. Ihr Ergebnis besteht in der Auswahl einer oder weniger Lösungen, die die verschiedenen, häufig gegenläufigen, Teilziele in einer für den Entscheidungsträger optimalen Weise erfüllen.

2.1.1 Multikriterielle Optimierung

Sind die möglichen Lösungsalternativen noch nicht vorgegeben, sondern gehört die Suche nach ihnen ebenfalls zur Aufgabenstellung, so spricht man von einem multikriteriellen Optimierungsproblem. Bei ihrer Lösung kann nach Horn^[5] grundsätzlich zwischen zwei Aufgaben unterschieden werden: Suche und Entscheidungsfindung. Während der Suche werden die Kandidaten ermittelt, die für eine Lösung in Frage kommen. Es existieren drei verschiedene Verfahren, die jeweils auf bestimmte Fragestellungen zugeschnitten sind:

- Entscheidungsfindung vor der Suche
- Entscheidungsfindung während der Suche
- Entscheidungsfindung nach der Suche

Unter einer Entscheidungsfindung vor der Suche versteht man einen Prozess, in dem im Vorfeld eine Auswahl an Kriterien erfolgt und die Alternativen anhand dieser Kriterien miteinander verglichen werden. Erfolgt die Entscheidungsfindung während der Suche, dann wird während der Optimierung eine Eingrenzung des Suchraumes vorgenommen und die Kriterien anhand von Zwischenergebnissen angepasst. Der Suchraum umfasst hierbei die Menge aller relevanten Lösungskandidaten. Die dritte Variante, eine Entscheidungsfindung nach der Suche, umfasst eine vollständige Kombination aller Kriterienausprägungen ohne Präferenzbildung.

Das Ergebnis einer multikriteriellen Optimierung besteht in einer Reihe von Lösungskandidaten, die auf einer multidimensionalen Pareto-Front liegen^[6]. Dies bedeutet, dass eine Ver-

besserung eines Wertes der Zielfunktion nur noch durch Verschlechterung eines anderen erreicht werden kann. Die Lösungsmenge wird als Pareto-Menge des zugrunde liegenden Pareto-Optimierungsproblems bezeichnet. Ausgehend von dieser Pareto-Menge werden häufig subjektive Einschätzungen bezüglich der Wichtigkeit der einzelnen Teilziele vorgenommen, um eine für diese Konfiguration optimale Lösung zu erhalten.

In der Praxis ist der Suchraum bei der Lösung multikriterieller Optimierungsprobleme zumeist sehr groß und hochgradig komplex. Auch wenn in vielen Fällen Teile des Suchraums im Vorfeld von der Betrachtung ausgeschlossen werden können (auch als „Pruning“ bezeichnet), ist die Anzahl der verbleibenden Lösungen häufig zu groß, um alle von ihnen zu berücksichtigen. Darüber hinaus besteht das Problem, dass bei gegenläufigen Zielstellungen ein Ranking der ermittelten Alternativen nur sehr schwer zu automatisieren ist. Hauptursache hierfür sind die zumeist unscharfen Präferenzen der Entscheidungsträger, die sich somit kaum formalisieren lassen.

Existierende Verfahren beschränken sich daher in den meisten Fällen darauf, eine kleine Menge plausibler Szenarien zu berücksichtigen. Diese Szenarien werden häufig mit Hilfe genetischer Algorithmen erzeugt^[7-10]. Mit ihrer Hilfe wird, ausgehend von einer initialen, häufig zufällig gewählten, Menge von Lösungsalternativen nach evolutionären Prinzipien wie Selektion, Rekombination und Mutation eine Menge annähernd optimaler Lösungen entwickelt. Aufgrund ihrer hohen zeitlichen Komplexität können genetische Algorithmen jedoch nicht für große und komplexe Suchräume eingesetzt werden^[11]. Meist behilft man sich in derartigen Fällen, indem menschliche Entscheidungsträger eine Menge plausibler Szenarien, z. B. ausgehend von einem aktuellen Zustand, erstellen, die als Ausgangskonfiguration angenommen werden.

2.1.2 Entscheidungsunterstützungssysteme

In der auf die Suche folgenden Phase der Entscheidungsfindung muss aus der Menge der Lösungskandidaten einer als Lösung ausgewählt werden. Für den Vergleich der mit Hilfe verschiedener Suchansätze ermittelten Lösungsalternativen existieren Verfahren, welche versuchen, die verschiedenen Teilzielfunktionen mit Hilfe unterschiedlicher Methoden zu ordnen. Man unterscheidet hier zum einen klassische Ansätze, welche die Lösungsalternativen bezüglich der Zielvorgaben total ordnen und zum anderen so genannte Outranking-Ansätze. Als klassische Ansätze gelten z.B. die multi-attributive Nutzentheorie (MAUT)^[12] oder der Analytische Hierarchie Prozess (AHP)^[13]. Ein Nachteil dieser Ansätze ist, dass durch die vollständige Aggregation eine Kompensation guter und schlechter Kriterienerfüllungsgrade erfolgt und somit Detailinformationen verloren gehen. Outranking-Ansätze versuchen dagegen, die verschiedenen Lösungsalternativen durch direkten Vergleich zu bewerten und schließlich partiell zu ordnen. Sie schließen die Unvergleichbarkeit von Alternativen ein

und strukturieren Daten daher mit Hilfe paarweiser Vergleiche der Kriterienausprägungen. So können sie auch widersprüchliche oder unvollständige Informationen auswerten. Anhand von Clustern ordnen sie die Lösungen in Gruppen von besseren und schlechteren Alternativen. Letztere werden dann von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Die bekanntesten Outranking-Verfahren sind das PROMETHEE-Verfahren^[14] oder das ELECTRE-Verfahren^[15].

Voraussetzung für den Einsatz aggregierender Verfahren ist in jedem Fall eine genaue Kenntnis der Zielvorgaben. Wenn diese aber, wie es für praktische multikriterielle Entscheidungsprobleme häufig auftritt, nur vage und unpräzise formuliert werden können, muss ein Ranking der existierenden Alternativen – oft in einem iterativen Prozess – direkt durch einen oder mehrere Entscheidungsträger erfolgen.

Zur Unterstützung der Lösung multikriterieller Entscheidungs- und Optimierungsprobleme können Entscheidungsunterstützungssysteme (Englisch: „Decision Support Systems“ (DSS)) zum Einsatz kommen^[16;17]. Deren Entwicklung begann in der Mitte der 60er Jahre^[18], wobei ihre ersten Anwendungsgebiete vor allem im Wirtschafts- und Finanzsektor angesiedelt waren, um dort bei der Lösung von Managementproblemen Hilfestellung zu leisten^[19]. Heute kommen sie in einer Vielzahl von Anwendungsfeldern zum Einsatz, u.a. in der Datenverwaltung, zur Analyse von Daten in Datenbanksystemen oder zur Bearbeitung und Ausführung von Simulationsmodellen zur Entscheidungsunterstützung.

Simon^[20] unterscheidet drei Phasen bei der Lösung von Entscheidungsproblemen: die Problemanalyse, das Design und die Auswahl. Während der ersten Phase werden Informationen zusammengetragen, um das Problem genau zu analysieren. Daraufhin werden mögliche Lösungsalternativen entwickelt und in der dritten Phase erfolgt schließlich die Auswahl der bestmöglichen Alternative.

Die Phasen des Designs und der Auswahl entsprechen hierbei den von Horn^[5] formulierten Teilproblemen Suche und Entscheidungsfindung.

2.2 Entscheidungsunterstützung bei der Entwicklung chemischer Produkte und Verfahren

Wie bereits erwähnt, finden die zuvor beschriebenen allgemeinen Ansätze zur Entscheidungsunterstützung ihre Entsprechung auch im Falle der Bilanzierung und Bewertung chemischer Synthese- und Verfahrensalternativen. Erste Ansätze des Einsatzes von Algorithmen zur Optimierung chemischer Prozesse sind ebenfalls bekannt. Im Folgenden werden die speziellen Hintergründe, Ziele, Anforderungen und Probleme, die sich aus der Bilanzierung und Bewertung chemischer Synthese- und Verfahrensalternativen nach dem aktuellen Stand der Forschung ergeben, näher ausgeführt.

2.2.1 Einsatz von Kennzahlen zur Entscheidungsunterstützung im industriellen Prozessdesign

Noch in den 70er Jahren erfolgte das Design industrieller Prozesse nahezu ausschließlich unter Beachtung ökonomischer Faktoren^[21-23]. Als bekannte Software aus dem Bereich Simulation und Optimierung chemischer Prozesse sind z.B. ASPEN PLUS oder HYSYS zu nennen. Sie dienen der Optimierung hinsichtlich ökonomischer Kriterien wie beispielsweise dem Gewinn des Unternehmens aus einem Produktionsprozess durch Variation von Prozessparametern wie dem Stofffluss der Reaktanten^[21], ohne dass Umweltaspekte einbezogen wurden.

Zunehmend fanden jedoch neben ökonomischen auch ökologische Kennzahlen Eingang in die Entscheidungsfindung industrieller Entscheidungsträger^[24-27]. Dieser Wandel ist insbesondere auf den gesellschaftlichen und politischen Druck in den 70er und 80er Jahren zurückzuführen, der aus einer Verstärkung des allgemeinen Umweltbewusstseins resultierte^[21,23]. Dieses verstärkte Umweltbewusstsein war eine Reaktion auf die zunehmend auftretenden Umweltprobleme wie dem Treibhauseffekt, dem sauren Regen oder dem Ozonabbau in der Troposphäre. Hinzu kam die bereits in dieser Zeit sichtbar werdende Knappheit der fossilen Rohstoffe^[28], die nicht nur ein ökologisches sondern auch ein ökonomisches Problem darstellt. Zu Beginn der Umweltschutzbemühungen standen im industriellen Umfeld so genannte „End-of-Pipe“-Lösungen wie die Verminderung in die Umwelt emittierter Schadgase durch Filtersysteme oder Abfallminimierungsstrategien^[29] im Vordergrund. Heute herrscht jedoch allgemeiner Konsens darüber, dass in der frühen Design-Phase das größte Potenzial, ökologische Kriterien zu berücksichtigen, besteht, während im späteren Entwicklungsprozess lediglich im begrenzten Umfang Verbesserungen hinsichtlich einer ökologischen Güte realisierbar sind^[30,31]. Dies hat zum Konzept des „vorsorgenden Umweltschutzes“ geführt. Als Initiativen der Industrie in diesem Bereich sind zum Beispiel das World Business Council for Sustainable Development (WBCSD)^[2] oder die Aktivitäten im Rahmen von „Responsible Care“^[32] sowie „Cleaner Production“^[33,34] zu nennen. So beschreibt das WBCSD folgende Anreize für die Industrie, die Nachhaltigkeitsentwicklung zu unterstützen^[35].

- *Marktführerschaft* (“To be the leading business advocate on issues connected with the environment and sustainable development.”)
- *Politikentwicklung* (“To participate in policy development in order to create a framework that allows business to contribute effectively to sustainable development.”)
- *Beste Praktiken* (“To demonstrate progress in environmental and resource management in business and to share leading-edge practices among our members.”)

- *Globaler Wirkungskreis* (“To contribute through our global network to a sustainable future for developing nations and nations in transition.”)

Hierbei wird die Rentabilität als treibende Kraft der Nachhaltigkeit angesehen^[2]. Es wurde in den letzten drei Jahrzehnten eine Reihe von Ansätzen entwickelt, Umweltaspekte in das Prozess-Design mit einzubeziehen. Die ersten Verfahren nahmen eine rein qualitative Bewertung anhand von Checklisten u.ä. vor, so z.B. die ABC-Methode^[36] oder die DuPont-Methode^[37]. Die ABC-Methode stützt sich hierbei auf die Zuordnung von Problemrelevanzen auf mögliche Auswirkungen hinsichtlich menschlicher Gesundheit und Umweltaspekten. Die Auswahl der Kriterien kann nach freiem Ermessen erfolgen und wird an die jeweilige Problemstellung angepasst. Die betrachteten Alternativen werden in drei Klassen A, B und C unterteilt. Die Klasse A symbolisiert hierbei problembehaftete Inputströme, die aufgrund ihrer Umweltrelevanz oder extremer Kosten zum Abbruch der Verfahrensentwicklung führen könnten. Klasse C beinhaltet alle unkritischen Inputströme, während Klasse B zwischen A und C angesiedelt ist. Andere qualitative Bewertungsmethoden wiederum basieren auf hierarchischen Entscheidungsprozeduren^[38] oder wissensbasierten Expertensystemen^[39].

Qualitative Bewertungsmethoden haben jedoch allgemein den Nachteil, dass sie für den Vergleich von Alternativen weniger gut geeignet sind. Die im weiteren Verlauf entwickelten quantitativen Ansätze ermöglichen dagegen eine Wichtung der einzelnen Kriterien untereinander sowie eine quantitative Gegenüberstellung von Alternativen anhand weniger Kriterien, z.B. Kennzahlen. So berechnete Hoffmann^[40] den „Total Annualized Profit per Service“ (TAPS) als ökonomischen und die „Material Intensity per Service“ (MIPS) als ökologischen Indikator, um anhand dieser Kennzahlen ein Screening von Prozessalternativen vorzunehmen. Ähnlich ging Heinzle^[31] vor, der in der Prozessentwicklung für Feinchemikalien ein Screening anhand massenbasierter Kennzahlen, die teilweise mit Hilfe von ökologischen und ökonomischen Faktoren gewichtet werden, vornahm. Die ökologischen Wichtungsfaktoren basieren hierbei auf einer qualitativen Klassifizierung der Chemikalien nach der bereits erwähnten ABC-Methode^[36]. Er orientierte sich in diesem Fall an Kriterien der Luftreinhaltung, der Wassergefährdung und der Entsorgung. Die von Heinzle verwendeten ökonomischen Wichtungsfaktoren beziehen sich dagegen auf die Kosten der Rohstoffbereitstellung und der Entsorgung. Auch Smith^[3] kombinierte qualitative und quantitative Kennzahlen, um den Fortschritt bei der Entwicklung ökologisch vorteilhafter Alternativen im frühen Entwicklungsstadium anhand einer Checkliste beurteilen zu können.

Schwarz et al.^[41] schlugen fünf Kennzahlen zur Beurteilung der Nachhaltigkeit eines Verfahrens vor, die Materialintensität, die Energieintensität, den Wasserverbrauch, toxische Emissionen sowie Emissionen an Schadstoffen. Die gewählten Kennzahlen unterlagen hierbei folgenden Anforderungen:

- einfach
- nützlich zur Entscheidungsfindung und relevant hinsichtlich geschäftlicher Interessen
- leicht verständlich für ein breites Anwenderspektrum
- kosteneffektiv während der Erhebung
- reproduzierbar

Alle Kriterien wurden hierbei als Quotient aus dem Verbrauch oder den Emissionen im Zähler und einer physikalischen bzw. finanziellen Größe im Nenner dargestellt. Somit repräsentiert eine niedrigere Kennzahl immer den effektiveren Prozess. Die Berechnung der Zählergröße erfolgt, auch im Falle der Emission toxischer Substanzen oder von Schadgasen, durch Summation der emittierten Massen. Weitere Ansätze des Einsatzes von Kennzahlen zur Erhöhung der Nachhaltigkeit industrieller Prozesse stellen die Arbeiten von Darton^[42] und auch Dewulf et al.^[43] dar.

Auch Fragestellungen zur Auswahl von industriell in großem Umfang genutzten Lösungsmitteln^[44-46] wurden unter Anwendung von Kennzahlen bearbeitet. Mit Hilfe der entwickelten Software PARIS II („Program for Assisting the Replacement of Industrial Solvents“) lassen sich technologisch effiziente und umweltfreundliche Lösungsmittelalternativen ausweisen. Hierbei wurde auch die Toxizität der Lösungsmittel in die Bewertung einbezogen.

Generell muss zwischen zwei Einsatzmöglichkeiten von Kennzahlen im industriellen Prozessdesign unterschieden werden. Sie werden einerseits, wie bereits anhand der zuvor genannten Beispiele aufgezeigt, zur vergleichenden Bewertung von Alternativen herangezogen. Dies kann anhand einer oder mehrerer Kennzahlen geschehen. Mit ihrer Hilfe werden jedoch auch gezielt nach optimalen Ausprägungen der verschiedenen betrachteten Faktoren gesucht. So wurde beispielsweise der „Waste Reduction (WAR) Algorithm“ entwickelt^[22;47], um anhand der Kennzahl „Potential Environmental Impact“ (PEI) Konfigurationen, die mit einer Minimierung des anfallenden Abfalls einhergehen, zu berechnen.

Wird in das Prozess-Design mehr als ein Faktor einbezogen, den es zu optimieren gilt, handelt es sich hierbei um ein multikriterielles Optimierungsproblem. So stellten Kheawhom und Hirao^[48] eine Möglichkeit der Entwicklung umweltfreundlicher Prozesse unter Beachtung von Unsicherheiten, die zum einen auf Variationen der Eingabedaten und zum anderen durch Modellunsicherheiten zurückzuführen sind, vor. Dies gelang Ihnen durch Kombination ein- und multikriterieller Optimierung mit der Bestimmung der stochastischen Unsicherheit mit Hilfe der HSS-Technik („Hammersley Sequence Sampling Technique“)^[49]. Die Optimierung erfolgt ausgehend vom im Vorfeld formulierten Syntheseproblem, einer Reihe von Zielen sowie den geltenden Randbedingungen anhand der Kriterien „Economic Performance“ und „Environmental Performance“. Hierbei erfolgt die Bestimmung der „Economic Performance“ anhand der Summation fixer und operativer Kosten unter Abzug des Produkterlöses. Die

Bestimmung des Kriteriums „Environmental Performance“ basiert auf dem „Sustainable Process Index“ (SPI). Der SPI errechnet sich aus dem Gebiet, welches erforderlich ist, den Prozess nachhaltig in die Umwelt einzubetten. Dieses Gebiet umfasst die Gebiete zur Rohstoffförderung, Energieerzeugung, zur Bereitstellung des Personals und der Infrastruktur sowie der Verwertung des Produktes. Als Randbedingung gilt, dass der gesamte Durchsatz des Prozesses, der entweder der Umwelt entnommen oder in die Umwelt emittiert wird, keine schädlichen Auswirkungen auf die Umwelt hat. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Stefanis et al.^[50,51]. Anhand eines „Environmental Impact Indicators“, der aus Umweltwirkungspotenzialen wie dem Treibhauseffekt oder der Wasserverschmutzung für den Gesamtprozess bestimmt wird, und eines ökonomischen Indikators, der neben den laufenden Kosten auch die Preise für Ausgangsstoffe, das Produkt und die Gerätekosten beinhaltet, modellierten sie optimale Konfigurationen im Rahmen eines Prozessdesigns. Als weitere Aktivitäten auf diesem Gebiet wären die Arbeiten von Alexander et al.^[52], Sakizlis et al.^[53] sowie Sikdar und Subhas^[54] zu nennen.

Die näher ausgeführten Beispiele zeigen, dass im industriellen Umfeld bereits Optimierungsoftware im Bereich des ökologischen Prozess-Designs entwickelt wurde, welche aktuelle Entwicklungen der multikriteriellen Optimierung beinhalten. Derartige Verfahren aggregieren jedoch sehr stark, so dass in der universitären Forschung und Entwicklung notwendige Detailkenntnisse über die Hintergründe verschiedener Kriterienausprägungen nicht verfügbar sind. Die Variation der Ausgangsparameter erfolgt zudem meist zufällig. Man erhält somit als Ergebnis Vorschriften, die optimierten Verhältnissen zwischen reduzierten Umweltwirkungen und ökonomischer Performance entsprechen, ohne jedoch die Hintergründe näher spezifizieren zu können. Derartige Lösungsansätze multikriterieller Optimierungsprobleme sind zudem auf die jeweilige Fragestellung zugeschnitten und auch nicht frei verfügbar. Sie sind somit in ihrer bisherigen Form zur Entscheidungsunterstützung in der universitären Forschung und Entwicklung weder zugänglich noch geeignet.

2.2.2 Einsatz von Kennzahlen in der universitären Forschung und Entwicklung

Mit Hilfe von Kennzahlen lässt sich auch in der universitären Forschung und Entwicklung der betriebene Aufwand in Relation zum resultierenden Nutzen setzen und somit ein quantitativer Vergleich zwischen Alternativen vornehmen. So entwickelte Sheldon^[55], einer der Vorreiter im Bereich der Beurteilung von Synthesealternativen anhand ökologischer Kriterien, den so genannten „Efficiency (E) Factor“, um eine Bewertung anhand des resultierenden Abfalls bezogen auf die Masse an Produkt vorzunehmen. Ähnlich wird auch bei der Berechnung von „Mass Loss Indices“ (MLI) vorgegangen^[56]. Hierbei wird die Masse aller eingesetzter Stoffe in Bezug zum resultierenden Produkt gesetzt. Die Mehrheit der zur Bewertung ökologischer

Faktoren derzeit herangezogenen Kennzahlen ist massenbasiert^[23;31]. Auch die von Chemikern häufig zur Beurteilung der Effizienz einer Synthese herangezogene Ausbeute stellt eine massenbezogene Kennzahl dar. Andere nehmen die Bewertung anhand der Atomeffizienz^[57] vor. Steinbach^[58] bspw. bestimmt die Verfahrenseffizienz mit Hilfe der Relation einer Bilanzausbeute BA zur theoretischen Bilanzausbeute BA_t .

Die von Eissen^[59] im Rahmen seiner Dissertation entwickelte Software EATOS („Environmental Assessment Tool for Organic Synthesis“) bietet Unterstützung bei der Beurteilung von Synthesealternativen hinsichtlich Ressourcennutzung und Umweltverträglichkeit und ermöglicht somit erstmals softwaregestützt, Synthesen bereits im Labormaßstab miteinander zu vergleichen sowie Schwachstellenanalysen durchzuführen. Hierbei werden in die Synthese eingehende Substanzen (Edukte, Lösungsmittel, Katalysatoren, Hilfsstoffe) und austretende Abfälle bezogen auf eine Produkteinheit quantifiziert. Mit Hilfe des Massenindex S^{-1} [kg Rohstoffe / kg Produkt] und des Umweltfaktors E [kg Abfall / kg Produkt] können daraufhin Synthesen hinsichtlich Materialumsatz und Abfall miteinander verglichen werden. Eissen bezog darüber hinaus auch die Toxizität und auch das Umweltverhalten von Substanzen mit in die Bewertung ein. Ähnlich der bereits erwähnten ABC-Methode (siehe Abschnitt 2.2.1) nahm er innerhalb der von ihm betrachteten Wirkkategorien eine Normierung von 1 bis 10 vor. Hierbei wurde jeder Substanz ein Belastungsfaktor Q zugeordnet. Nach einer durch den Anwender vorgenommenen Wichtung der einzelnen Wirkkategorien wird durch die Software eine Aufsummierung der normierten Kategorien vorgenommen und diese grafisch dargestellt.

Entgegen der Mehrzahl der, wie bereits ausgeführt, massenbasierten Bilanzierungen chemischer Synthesealternativen anhand von Kennzahlen erarbeiteten Gronnow et al.^[60] eine Gegenüberstellung anhand des Energieverbrauchs verschiedener Energieeintragsformen im Labormaßstab. Anhand zweier Suzuki-Kupplungen, einer Knoevenagel-Kondensation und einer Friedel-Crafts-Acylierung wählten sie den Energiebedarf zur Darstellung von einem Mol Produkt zum Vergleich des Einsatzes des Ölbad, des superkritischen Kohlendioxides und der Mikrowelle.

Während für reine Stoff- und Energieflussberechnungen in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Datensätzen erhoben wurden, die in kommerziellen aber auch freien Datenbanken zur Verfügung stehen, ist die Bewertung des Umweltverhaltens von Stoffen aufgrund der Vielzahl von Einflussfaktoren erheblich aufwendiger^[61]. Dennoch existieren Modelle, die unterschiedliche Auswirkungen der Stoffe auf die Umwelt je nach Eintragspfad simulieren.

So erarbeitete Koller^[4;56] im Rahmen seiner Dissertation eine Methode, die das Berücksichtigen von Aspekten der Sicherheit, der Gesundheit und des Arbeitsschutzes im chemischen Prozessdesign ermöglicht. Folgende Aspekte werden in der von ihm entwickelten EHS-

Methode mit einbezogen: Mobilität, Feuer / Explosion, Umsetzung / Zerfall, akute und chronische Toxizität, Effekte in wässrigen Medien und in der Luft, feste Abfälle, Akkumulation und Abbau. EHS steht hierbei für „Environmental“, „Health“ und „Safety“. Um dem geringen Wissensstand zu Beginn der Entwicklung Rechnung zu tragen und auch bei Datenlücken eine Abschätzung zu ermöglichen, kann innerhalb jeder Effektkategorie aus mehreren möglichen Datenquellen gewählt werden. Diese sind jedoch, um die größtmögliche Exaktheit zu erhalten, in ihrer Priorität abgestuft. Somit wird jedem betrachteten Stoff ein Indexwert zugeordnet, der dann im zweiten Schritt mit dem tatsächlichen Risiko einer Exposition verrechnet wird. Dieses Risiko ergibt sich aus den Eigenschaften der Stoffe wie Mobilität, Akkumulation und Abbaubarkeit. Aus der Kombination dieser beiden Werte berechnet Koller den „Effective Dangerous Property“ (EDP) Index für jede Substanz. Um das tatsächlich vorhandene Potenzial einer Gefahr („Potential of Danger“ (POD)) zu quantifizieren, wird der EDP-Index nachfolgend mit der Masse des jeweiligen Stoffes multipliziert, wobei der EDP-Index einen exponentiellen Einfluss besitzt. Den letzten Schritt stellt dann eine Relativierung des POD zum R(remaining)POD durch Multiplikation mit Technologiefaktoren dar. Den Hintergrund für diesen Schritt bildete der Ansatz, dass bei bestimmten Arbeitsschritten eine Exposition bzw. ein Freisetzen in die Umwelt ausgeschlossen ist. Eine ausführliche Beschreibung der Berechnung der von Koller verwendeten Indices wird in Abschnitt 5.1.1.2 vorgenommen. Hellweg et al.^[62] verwendeten die von Koller festgelegten elf Effektkategorien bspw. zur Beurteilung möglicher Gefahren bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel im frühen Prozessdesign.

Einen anderen Ansatz der Risikoanalyse im Rahmen des Prozessdesigns verfolgen Jastorff et al.^[63;64]. Sie bewerten die Nachhaltigkeit von Produkten und Prozessen anhand des Gefahrenpotenzials für den Menschen („Toxicophore“) und für die Umwelt („Ecotoxicophore“) unter Beachtung der technischen Randbedingungen („Technicophore“). Am Beispiel der Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten konnten sie zeigen, dass mit Hilfe flexibler Testbatterien, die besonders aussagekräftige Strukturgruppen enthalten, Aussagen über das resultierende Risikopotenzial bereits in der Entwicklungsphase dieser Substanzen möglich sind und zur Entwicklung „grüner“ ionischer Flüssigkeiten verwendet werden können.

Die Prinzipien der „Green Chemistry“, die als Leitlinien der ökologisch orientierten Grundlagenforschung gelten, stellen keine quantitativen Kennzahlen sondern lediglich Handlungsempfehlungen dar. Sie lassen sich jedoch zumeist durch existierende Kennzahlen beschreiben. Das Konzept wurde ursprünglich von der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) entwickelt, fand jedoch bald internationale Anwendung. Anastas and Warner^[65] definierten „Green Chemistry“ wie folgt: „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.“

Sie formulierten folgende zwölf Prinzipien:

1. "It is better to prevent waste formation than to treat it after it is formed.
2. Design synthetic methods to maximise incorporation of all material used in the process into the final product.
3. Synthetic methods should, where practicable, use or generate materials of low human toxicity and environmental impact.
4. Chemical product design should aim to preserve efficacy whilst reducing toxicity.
5. Auxiliary materials (solvents, extractants etc.) should be avoided if possible or otherwise made innocuous.
6. Energy requirements should be minimised: syntheses should be conducted at ambient temperature / pressure.
7. A raw material should, where practicable, be renewable.
8. Unnecessary derivatisation (such as protection / deprotection) should be avoided, where possible.
9. Selectively catalysed processes are superior to stoichiometric processes.
10. Chemical products should be designed to be degradable to innocuous products when disposed off and not be environmentally persistent.
11. Process monitoring should be used to avoid excursions leading to the formation of hazardous materials.
12. Materials used in a chemical process should be chosen to minimise hazard and risk."

Die Prinzipien haben somit vorsorgenden Charakter. Das Risiko, welches von Chemikalien ausgeht, wird hierbei als eine Funktion von Gefahr und Exposition angesehen. In späteren Artikeln beschreiben Lankey und Anastas^[66;67] die Notwendigkeit einer Bilanzierung entlang des gesamten Lebensweges zur Umsetzung des „Green Chemistry“-Ansatzes.

Auch zur Beurteilung der Nachhaltigkeit von Alternativen hinsichtlich ökologischer, ökonomischer und sozialer Kriterien wurden in der universitären Forschung und Entwicklung bereits Kennzahlen zur Bewertung herangezogen^[41;42;54].

In der Mehrzahl der Anwendungsfälle werden Kennzahlen bisher jedoch lediglich zur Beurteilung eines oder weniger Prozessschritte genutzt. Die Peripherie bspw. zur Bereitstellung von Wasser, Druck, Energie etc. wird hierbei häufig vernachlässigt, obwohl sie einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Umweltwirkungen haben kann^[68]. Diese Herangehensweise hat jedoch den Vorteil, dass schnell und simpel Bewertungen vorgenommen werden können, ein entscheidendes Kriterium für die Einsatzfähigkeit einer Bilanzierungsme-

thodik in der universitären Forschung und Entwicklung. Bei der Entwicklung einer bislang in der universitären Forschung und Entwicklung nicht vorhandenen Screening-Methode nach ökologisch optimierten Syntheseprozessen sollte dies daher als bedeutende Anforderung in Betracht gezogen werden.

2.2.3 Die Methodik der Ökobilanzierung

Ökobilanzen, im englischsprachigen Raum als „Life Cycle Assessment“ (LCA) bekannt, stellen ein Hilfsmittel zur Quantifizierung und objektiven Beurteilung von anthropogenen Umweltbelastungen dar. Sie ermöglichen es, umweltrelevante Systeme und Problemstellungen in ihrer Gesamtheit zu erfassen, da der gesamte Lebensweg der Produkte betrachtet wird. Dies bedeutet, dass die Umweltauswirkungen, die bei Herstellung, Distribution, Nutzung und Verwertung / Entsorgung der Produkte entstehen, für die Kompartimente Luft, Boden und Wasser bilanziert und interpretiert werden. Die im Rahmen von Ökobilanzen erhobenen Daten werden zu Kenngrößen aggregiert, die eine Auswertung der vom betrachteten System ausgehenden ökologischen Belastung erlauben. Auf diese Weise ist es möglich, Alternativen zu vergleichen und ökologisch begründete Entscheidungen zu treffen. Weiterhin bietet eine Ökobilanz Unterstützung bei der Suche nach Schwachstellen und daraus abgeleiteter Handlungsempfehlungen. Sie ist somit ein Instrument zur Entscheidungsfindung.

In einem Leitfaden zur Durchführung von Ökobilanzen, herausgegeben vom Centroom for Milieuwetenschappen Leiden (CML), sind die Einsatzmöglichkeiten hierbei wie folgt formuliert^[69]:

„LCA is more than just a study. The results of the study could be used in decision-making by industry, government and non-governmental organisations. They could guide decisions on investment, policy issues or strategy determination.“

Hierbei ist die Methodik nach Einschätzung des CML^[70] in nachfolgend in Tabelle 1 dargestellten Entscheidungssituationen zur Entscheidungsfindung geeignet:

Tabelle 1: durch das CML unterschiedene Entscheidungssituationen, die mit Hilfe einer Ökobilanzierung bearbeitet werden können^[70]

„Global exploration of options“	Die Ökobilanz wird durchgeführt, um einen ersten Eindruck hinsichtlich der Umweltwirkungen verschiedener Alternativen zu erhalten.
„Company-internal innovation“	Die Ökobilanz wird durchgeführt, um die Auswirkungen in der Umwelt zu bewerten, die sich aus einer Firmen-internen Weiterentwicklung ergeben.
„Sector-driven innovation“	Vergleichbar mit der vorherigen Aussage, jedoch bezogen auf eine Branche
„Strategic planning“	Die Ökobilanz wird durchgeführt, um die Auswirkungen in der Umwelt zu bewerten, die sich aus erstellten strategischen Szenarien ergeben.
„Comparison“	Die Ökobilanz wird durchgeführt, um zu bewerten, ob ein Produkt oder ein System Umweltstandards einhält, oder ob es ökologisch vorteilhafter als ein anderes Produkt oder ein System ist.
„Comparative assertion disclosed to the public“	Die Ökobilanz wird durchgeführt, um aus ökologischer Sicht die Überlegenheit bzw. Äquivalenz des einen Produkts gegenüber einem Konkurrenzprodukt darzustellen

Obwohl der Vergleich von Alternativen in Tabelle 1 mehrfach aufgeführt wird, wird hier jeweils von zwei bzw. wenigen Alternativen ausgegangen. Eine Optimierung eines Prozesses anhand einer Gegenüberstellung einer Vielzahl von Ökobilanzen ist als mögliche Anwendung in Entscheidungssituationen nicht aufgeführt.

Die Entwicklung der Ökobilanzierung begann in den 70er Jahren in den USA und in Deutschland^[71]. Auslöser waren vornehmlich der Bericht von Wissenschaftlern des MIT („Massachusetts Institute of Technology“) in den USA an den „Club of Rome“ über die „Grenzen des Wachstums“^[28] im Jahr 1972 und auch die Ölkrise im Jahr 1973. Sie führten dazu, dass die Themen der Ressourcenschonung sowie der Vermeidung von Umweltschäden sowohl im allgemeinen Bewusstsein der Bevölkerung als auch in der internationalen Politik einen hohen Stellenwert einnahmen. Die frühen Ökobilanzen basierten mehrheitlich auf der Bilanzierung und Bewertung von Stoff- und Energieströmen auf Sachbilanzebene. Hierbei wurden bereits

auch heute noch aktuelle Kriterien wie Rohmaterialienverbrauch, Energiebedarf sowie Abfallbeseitigung betrachtet und gemäß des Grundansatzes einer Ökobilanz quantitativ und entlang des gesamten Lebensweges erfasst^[71]. Die Bezeichnung „Ökobilanz“ wurde durch das Schweizer Umweltamt in Bern geprägt, das den Begriff im Rahmen einer Studie über Materialien für Packstoffe im Jahr 1984 erstmals verwendete^[72]. Als weitere wegweisende Bilanzierungen in den 80er Jahren wären die Studien von Sundström^[73] oder Boustead^[74] zu nennen. Seit dieser Zeit wurde die Methodik kontinuierlich weiterentwickelt^[75-77] und ist auch aktuell noch in der Entwicklung^[78-80]. An dieser Entwicklung haben drei internationale Institutionen, die „Society of Environmental Toxicology and Chemistry“ (SETAC), die „International Organization for Standardization“ (ISO) und das „United Nations Environmental Programme“ (UNEP) entscheidenden Anteil.

Die Arbeit der SETAC begann im Bereich der Ökobilanzierung im Jahr 1989. Sie diente als wissenschaftliche Dachorganisation, die Entwickler und Anwender der LCA aus den Bereichen Wissenschaft, Industrie und Verwaltung vereinte. Meilensteine der Entwicklung stellten der durch die SETAC veröffentlichte „Code of Practice“^[81], ein Vorläufer der späteren ISO-Normen, sowie der Workshop in Leiden im Jahr 1991 dar.

Die Aktivitäten der ISO begannen im Jahr 1994 und mündeten in der ersten vollständigen Standardisierung der LCA unter ISO 14040 bis 14043^[82-85]. Entsprechend den Normen gliedert sich die LCA in die Teilbereiche:

- Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens,
- Sachbilanz,
- Wirkungsabschätzung und
- Auswertung.

In aktuellen Publikationen wie der von Rebitzer et al.^[80] oder durch das CML^[70] wird die Bezeichnung „Auswertung“ für den vierten Teilbereich auch durch „Interpretation“ ersetzt, um die Subjektivität des Bearbeiters und die Abhängigkeit bspw. von politischen Zielsetzungen, die in diesem Abschnitt zum Tragen kommen können, hervorzuheben.

Im Folgenden sollen die Teilbereiche einer Ökobilanz kurz vorgestellt werden:

Die *Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens* ist der erste Schritt der Bilanzierung und beinhaltet die exakte Formulierung der Fragestellung, die räumliche, zeitliche und technische Begrenzung des Systems und die Definition der funktionellen Einheit. Getroffene Annahmen müssen dokumentiert werden^[83]. Eine funktionelle Einheit stellt hierbei ein Maß für den Nutzen von Produktsystemen o.ä. dar. Sie dient dazu, einen Bezug zu den Input-/Outputflüssen des Systems zu schaffen^[83].

Es folgt die *Sachbilanz*, in der der Lebensweg eines oder mehrerer Produkte betrachtet wird. Dabei werden die Stoff- und Energieströme von der Förderung der Rohstoffe, über deren Transport, Lagerung und Verarbeitung bis hin zum Gebrauch der Produkte und deren Entsorgung bzw. Recycling quantifiziert. In einem ersten Schritt werden Prozessstrukturen modelliert, auf deren Grundlage die Daten erhoben werden. Darauf folgend werden die Stoff- und Energieflüsse hinsichtlich der Systemgrenzen als Input-/ Output-Größen deklariert und von der Aufnahme aus der Umwelt bis zur Abgabe in die Umwelt bilanziert, wobei auftretende Allokationen in die Berechnung einbezogen werden^[83]. Als *Input-/ Outputgrößen* werden hierbei Stoffe und Energien bezeichnet, die für diese Größen ausgewiesen werden und in ein Modul (kleinste Untersuchungseinheit) einfließen bzw. aus einem Modul ausfließen^[86].

Die *Wirkungsabschätzung* dient dem Erkennen und der Beurteilung der Größe und Bedeutung von potenziellen Umweltwirkungen der Produkte bzw. Produktsysteme. In diesem Schritt werden die Daten aus der Sachbilanz komprimiert, geordnet und erläutert^[84] sowie möglichen Folgen für die Umwelt zugeordnet. Im Anschluss an die Zuordnung der Stoff- und Energieströme zu spezifischen Wirkkategorien (Klassifizierung) erfolgt die Quantifizierung potenzieller Umweltauswirkungen anhand von Wirkfaktoren (Charakterisierung). Der Schritt einer nachgeschalteten Normalisierung ist optional. Hierbei werden die Ergebnisse der Charakterisierung in Bezug zu globalen oder auch regionalen Größen gesetzt.

Die *Interpretation* beinhaltet die Zusammenführung der in der Sachbilanz und Wirkungsabschätzung erhaltenen Ergebnisse mit dem festgelegten Ziel und dem Untersuchungsrahmen. Sie kann zu Hinweisen auf Schwachstellen im System, zu generellen Schlussfolgerungen und zu Handlungsempfehlungen führen^[80;85].

Entsprechend einer vom CML herausgegebenen Auflistung^[69] stellen folgende Wirkkategorien die Basis einer problemorientierten Wirkungsabschätzung nach der besten verfügbaren Praxis dar. Sie sind in der Mehrzahl der LCA-Studien enthalten.

- Verbrauch abiotischer Ressourcen (ADP)
- Flächenverbrauch
- Treibhauseffekt (GWP)
- Stratosphärischer Ozonabbau (ODP)
- Humantoxizität (HTP)
- Ökotoxizität (ETP)
- Bildung von Photooxidantien (POCP)
- Versauerung (AP)
- Eutrophierung (NP)

Neben der Ökobilanzierung existieren eine Reihe ähnlicher Bilanzierungsmethoden, die entweder ein anderes Bewertungsverfahren beinhalten, oder lediglich Teile einer Ökobilanz

umfassen. So bietet bspw. die Berechnung von Ökopunkten nach Goedkoop und Spriensma^[87] mit Hilfe des Ecoindicator 99 eine weitere Möglichkeit der Wirkungsabschätzung. Diese anhand einer einzelnen Kennzahl durchgeführte Methodik verfolgt einen schadensorientierten Ansatz.

Nach Herrchen und Klein^[88] kann das Umweltverhalten von Chemikalien durch Verknüpfung von fünf Eigenschaftskombinationen aus Toxizität (LD_{50} und LC_{50}), Abbaubarkeit und Bioakkumulation ($\log p_{OW}$) in Klassen geordnet und bewertet werden. Hierbei werden in Kombination von Wirkungsabschätzung und Risikoabschätzung den Wirkpotentialklassen Wirkpotentialfaktoren (so genannte Belastungsfaktoren Q) zugeordnet, die mit der emittierten Stofffracht multipliziert Wirkfrachtpotentiale ergeben. Somit erhält man aus der problemorientierten Wirkungsabschätzung innerhalb der LCA eine im Gegensatz zum Ecoindicator 99 deutlich differenzierte Schadensabschätzung. Als weitere Methode der Wirkungsabschätzung sei die Methode der gewichteten Emissionen genannt^[73].

Eine in der CML-Methode nicht vorhandene, jedoch häufig in Ökobilanzen einbezogene Wirkkategorie stellt der kumulierte Energieaufwand (KEA) dar^[89;90]. Dieser enthält alle Prozessenergien sowie die inhärenten Energien der Werkstoffe abzüglich ggf. auftretender Energiegutschriften aus der Abwärmenutzung oder thermischen Entsorgung bezogen auf die funktionelle Einheit. Nach Einschätzung des Umweltbundesamtes wiegen die Vorteile des Einbeziehens dieser zusätzlichen Wirkkategorie den Nachteil möglicher Mehrfachzählung in anderen Wirkkategorien auf^[72]. Als Hintergrund für diese Einschätzung wird angegeben, dass die mit der Bereitstellung von Energie verbundenen Prozesse und Gefahren zu den am meisten die Umwelt belastenden Faktoren der Industriegesellschaften gehören.

Ein aktueller Vergleich von 435 Ökobilanzdatensätzen durch Walk et al.^[91] zeigte auf, dass der KEA auch als Leitindikator zur Abschätzung der Ergebnisse einer Wirkungsabschätzung sowohl nach der CML-Methodik als auch dem Ecoindicator 99 dienen kann. Unter einem Leitindikator wird hierbei eine Größe verstanden, die sich bei Variation der Bedingungen ähnlich verhält, wie die übrigen Größen, für die sie steht. Zwischen der Bestimmung des KEA bzw. von Ökopunkten nach dem Ecoindicator 99 ermittelten sie mit Hilfe der Spearman-Korrelation einen Korrelationsfaktor höher als 97 %. Im Falle der Wirkungsabschätzung nach dem CML wurden durch Walk et al. die Korrelation des KEA mit allen Basiskategorien berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Spearman-Korrelation zwischen dem KEA und den Ergebnissen der Wirkungsabschätzung nach der CML-Methode nach Walk et al.^[91]

CML- Category	Correlation
Depletion of abiotic resources	0,984
Acidification	0,963
Climate change	0,963
Eutrophication	0,962
Photo-oxidant formation	0,957
Human toxicity	0,933
Ecotox freshwater aquatic	0,933
Ecotox freshwater sediment	0,928
Ecotox terrestrial	0,866
Odour	0,863
Ecotox marine aquatic	0,852

Hierbei stellten Walk et al. eine Korrelation oberhalb 95 % für alle Wirkkategorien mit Ausnahme der Human- und Ökotoxizität sowie des Geruchs fest. Hier liegt der Korrelationsfaktor oberhalb 85 %. Die Abweichungen im Bereich Human- und Ökotoxizität beruhen hierbei hauptsächlich auf wenigen Datensätzen, die stark toxische Substanzen beinhalteten, während Abweichungen innerhalb der übrigen Kategorien insbesondere auf Datensätze natürlicher Produkte wie Wolle etc. zurückzuführen sind. Sie kommen daher zu dem Ergebnis, dass der KEA als Einzelindikator zur Abschätzung ökologischer Auswirkungen gut geeignet ist und bei einer vereinfachten LCA mögliche Schwachpunkte nicht aus der vereinfachten Wirkungsabschätzung zu resultieren scheinen. Ausnahmen bilden lediglich das Auftreten stark toxischer Substanzen oder natürlicher Produkte innerhalb des Bilanzrahmens. Die Ergebnisse von Walk et al. zeigen zudem, dass der KEA aufgrund der hohen Korrelation bezüglich der Kategorie „Abiotic Resource Depletion“ auch zur Abschätzung der Stoffströme geeignet ist.

Auch Jödicke et al.^[92] betonen den hohen Anteil energieintensiver Verarbeitungsschritte an den Ergebnissen der Ökobilanz. In ihrer Gegenüberstellung enzym- und metallkatalysierter Synthesen aus dem Pharmaziebereich mit Hilfe der LCA stellten sie fest, dass neben diesen energieintensiven Schritten die bedeutendsten Einflussfaktoren die Konzentration der Edukte (verbunden mit der Menge eingesetzten Lösungsmittels) und der Katalysatorverlust darstellen. Sie hoben zudem hervor, dass für die von ihnen betrachteten Beispiele die verwendete Technologie einen höheren Einfluss auf die resultierenden Umweltlasten hat als die verwendeten Prozessparameter.

Die Ökobilanzierung und auch vergleichbare Lebenswegbilanzierungen, die mit unterschiedlichen Kriterien arbeiten, stellen fundierte Verfahren hinsichtlich des Vergleiches von Alternativen dar. Aufgrund ihres Umfangs und Detailliertheitsgrades ist ihre Implementierung in ein Optimierungsverfahren sehr aufwendig. Durch Azapagic und Clift^[93] wurde dennoch eine derartige Verknüpfung von Ökobilanzierung und multikriterieller Optimierung am Beispiel der Produktion borhaltiger Produkte vorgenommen. Zu Beginn stand hier die vollständige Ökobilanzierung, die dann im zweiten Schritt als Grundlage des Optimierungsansatzes fungierte. Während der Optimierung hinsichtlich einer oder mehrerer ausgewählter ökologischer Zielfunktionen existierten hierbei ökonomische und technische Randbedingungen, die nicht überschritten werden durften. Letztlich wählt der Entscheidungsträger die Lösungen anhand von Präferenzen aus einer Reihe möglicher Lösungsalternativen aus. Die Ziele dieses Ansatzes lagen zum einen in der Identifizierung von Schwachstellen in der Prozesskette und zum anderen in der Steigerung des Umsatzes bei sinkenden ökologischen Auswirkungen. Derartige Ansätze setzen jedoch eine umfangreiche Datenbasis voraus, die im Entwicklungsstadium selten vorhanden ist. Zudem sind sie sehr zeit- und kostenintensiv. Chen^[29] schlägt aus diesem Grund eine einfache Screening-Methode für das frühe Entwicklungsstadium, in dem das höchste Optimierungspotenzial zu erwarten ist, und eine differenziertere ökologische und ökonomische Bewertung in der Endphase eines Prozessdesigns vor. Durch Singh Bhandar et al.^[94] wurden vor diesem Hintergrund eine Vielzahl von Kriterien ausgewiesen, die, basierend auf den Erkenntnissen der Ökobilanzierung, eine qualitative Bewertung ermöglichen. Sie nahmen eine Unterscheidung von Designstrategien für verschiedene Lebenswegabschnitte vor und ordneten diesen jeweils eine Liste von Anforderungen zu. Anhand dieser Kriterien wie „Minimierung des Einsatzes toxischer Chemikalien“ u. a. ist es möglich, viele Aspekte, die auch in der Ökobilanz Auswirkungen auf das Ergebnis haben, zu betrachten. Dieser qualitative Bewertungsansatz soll das Einbeziehen ökologischer Kriterien bereits im Entwicklungsstadium unterstützen, während die Ökobilanz am Ende der Design-Phase steht. Ein Vergleich von Alternativen ist jedoch auf diesem Weg nur beschränkt möglich.

2.2.4 Verknüpfung der Ökobilanz mit ökonomischen Faktoren

Für eine Vielzahl von Unternehmen spielt eine ganzheitliche Sicht, das so genannte „Life Cycle Thinking“, in der Produktentwicklung eine zunehmend bedeutsame Rolle. Dies belegen beispielsweise die Beiträge auf der „Fifth International Conference on Ecobalances“ in Japan im Jahr 2002^[95]. Im Fokus standen hier Ansätze wie das „Life Cycle Costing“^[96] oder die Ökoeffizienzanalyse, die eine vereinfachte Ökobilanz mit der Bilanzierung ökonomischer Faktoren verknüpft^[61;97;98]. Während sich die Ökoeffizienzanalyse bereits etabliert und in einer Reihe von Anwendungsbeispielen bewährt hat, steht der „Life-Cycle-Costing“-Ansatz

(LCC) noch am Beginn seiner Entwicklung. So existiert eine Arbeitsgruppe der SETAC zu dieser Thematik erst seit dem Jahr 2002. Ziel dieser Entwicklung ist es, vergleichbar mit der Methodik der Ökobilanzierung, eine Bilanzierung und Bewertung ökonomischer Faktoren entlang eines vollständigen Produktlebensweges vorzunehmen^[95]. Unter dem Begriff „Life Cycle Management“ wird dann die Verknüpfung von LCC und LCA verstanden^[99]. Obwohl die Entwicklung derzeit nicht abgeschlossen ist, wird erwartet, dass sich die Kombination von LCA mit einer LCC etabliert^[69].

Als eine der ersten nahmen Marjoleine et al.^[100] eine Bewertung der ökologischen und ökonomischen Nachhaltigkeit am Beispiel von Energiepflanzen vor. Zu diesem Zweck passten sie die Ökobilanzierung an die Fragestellung an und erweiterten sie um eine ökonomische Bewertung. Als ökonomische Kriterien wählten sie die Kosten der Energiebereitstellung, die Kosten der Minderung von Kohlendioxidemissionen und die Arbeitsplatzschaffung pro Hektar.

Die BASF AG nutzt das von ihr entwickelte Ökoeffizienz-Tool zunehmend als Entscheidungsgrundlage in der Prozessentwicklung. So wurde bspw. eine Reduktion von Abfällen um 95 % sowie eine Kostenverringerung um 40 % durch eine fermentative Produktion von Vitamin B2 mit Hilfe dieser Methode prognostiziert. Der konventionelle mehrstufige chemische Prozess zur Darstellung von Vitamin B2 wurde daraufhin ersetzt^[2]. Ein weiteres Beispiel stellt die Ökoeffizienz-Analyse von verschiedenen Färbemethoden für Jeansstoff dar. Hier wurde das Färben mit pflanzlichem Indigopulver, einem biotechnologisch produziertem Indigo-Granulat, synthetisch produziertem Indigo, dem traditionellen Indigo-Färbeprozess bei BASF und einer elektrochemischen Variante gegenübergestellt^[98]. Letzteres erwies sich als ökoeffizienteste Färbemethode. Daraufhin wurde eine neue elektrochemische Färbeanlage errichtet^[2].

2.3 Stand der Forschung im Bereich der gewählten Fallbeispiele

Nach der Beschreibung des aktuellen Standes der Forschung im Bereich der Bilanzierung und Bewertung chemischer Synthesen und Verfahren soll im Folgenden ein kurzer Überblick über den aktuellen Stand des Wissens innerhalb der beiden Fallbeispiele gegeben werden. Mit den Themen „Bewertung des ökologischen Potenzials der Mikroreaktionstechnik“ einerseits und der „Screening nach ökologisch nachhaltigen Synthesewegen für ionische Flüssigkeiten“ andererseits wurden zwei sehr junge und derzeit im Fokus wissenschaftlichen Interesses stehende Beispiele gewählt. Diese Wahl ergab sich aus der Zielstellung des Promotionsvorhabens, nicht allein methodische Ansätze auszuarbeiten, sondern mit den Ergebnissen aus beiden Anwendungsbeispielen einen Beitrag zum jeweiligen Forschungsgeschehen zu leisten.

2.3.1 Darstellung und Einsatzmöglichkeiten ionischer Flüssigkeiten

Obwohl die erste bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit, das Ethylammoniumnitrat, bereits 1914 entdeckt wurde^[101], begann ihre intensive Erforschung erst Jahrzehnte später. Der Auslöser war die Entdeckung binärer ionischer Flüssigkeiten, gewonnen aus Mischungen von Aluminium(III)-chlorid und n-Alkylpyridinium bzw. 1,3-Dialkylimidazoliumchlorid in den 70er und 80er Jahren^[102;103].

Seither haben sie in einer Vielzahl von Anwendungsfeldern ein äußerst hohes Innovationspotenzial erkennen lassen. Sowohl in der Übergangsmetallkatalyse^[104;105] als auch in der präparativen Synthese^[106-108] weisen sie teilweise deutliche Vorteile gegenüber konventionell verwendeten organischen Lösungsmitteln auf. In ionischen Flüssigkeiten wurden höhere Katalysatorstabilitäten beobachtet, so dass sie zur Immobilisierung von Katalysatoren verwendet werden können. Beispielsweise zeigten Wasserscheid und Waffenschmidt, dass durch den Einsatz Zinndichlorid enthaltender ionischer Flüssigkeiten die Regioselektivität und Stabilität eines platinhaltigen Katalysators in der Hydroformylierung deutlich ansteigen^[109]. In der Biokatalyse^[110-112] können sie erfolgreich zumeist wässrige Systeme ersetzen, da diese oft mit der Entstehung von Nebenprodukten verbunden sind. Organische Medien werden hier aufgrund der zumeist geringen Umsatzraten selten verwendet.

Die bedingte Mischbarkeit von ionischen Flüssigkeiten mit vielen, vor allem unpolaren, organischen Verbindungen erlaubt zudem eine Phasentrennung nach der Reaktion ohne energieaufwendige Destillationsschritte^[105;113;114] oder sie dienen selbst als Extraktionsmittel^[115;116] beispielsweise für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe^[117]. In diesem Zusammenhang existieren auch erste Ansätze, Katalysatoren oder organische Verunreinigungen nach erfolgter Anwendung aus der ionischen Flüssigkeit zu extrahieren^[108;118]. Dieser Schritt stellt sich jedoch häufig als sehr aufwendig dar.

Formal bauen sich ionische Flüssigkeiten aus großen organischen Kationen und relativ kleinen, organischen oder anorganischen Anionen auf. Das Kation weist zudem einen niedrigen Grad an Symmetrie auf. Diese Zusammensetzung behindert die Kristallbildung, so dass sehr niedrige Schmelzpunkte erzielt, und diese Salze unterhalb ihres Schmelzpunktes als Lösungsmittel in Reaktionen verwendet werden können. Sie gelten per Definition unterhalb eines Schmelzpunktes von 100°C als ionische Flüssigkeit, zumeist kommen jedoch bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen zum Einsatz^[119]. Sie werden meist durch eine Quarternisierungsreaktion eines Amins oder Phosphans mit einem Alkylhalogenid dargestellt. Das Halogenid der resultierenden Phosponium- oder Ammoniumverbindung wird dann durch Zugabe einer Säure oder deren Salz ausgetauscht. Auf diesem Wege können eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten gewonnen werden, deren Eigenschaften von der Wahl des Amins oder Phosphans, dessen Substituenten, des Alkylierungsmittels und des Anions

abhängen. Diese Vielzahl möglicher Kombinationsvarianten von Anion und Kation und die hiermit mögliche gezielte Einstellung gewünschter Eigenschaften führte auch zu ihrer Bezeichnung als „Designer Solvents“^[120;121].

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich insbesondere durch einen sehr geringen Dampfdruck aus, wodurch im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln die Möglichkeit einer gasförmigen Emission in die Umwelt nicht gegeben ist^[105]. Auch die Sicherheit ihres Einsatzes in industriellen Prozessen wird hierdurch erhöht, da sie kaum entflammbar sind. Sie sind zudem im Vergleich zu Hochtemperaturschmelzen wenig korrosiv und können daher in konventionellen Laborapparaturen verwendet werden. Die aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit und Hydrolysestabilität mehrheitlich eingesetzten perfluorierten Anionen ionischer Flüssigkeiten wie z.B. (BF_4^-) , (PF_6^-) oder auch $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ ^[105;108;111;122] bergen jedoch das Risiko der Emission toxikologisch relevanter sowie korrosiver Fluorid-Ionen in die Umwelt^[109]. Sie können in der Umwelt einer langsamen Hydrolyse unterliegen, wobei es zur Freisetzung der Fluorid-Ionen kommt^[123]. Zur Darstellung wasserlöslicher, halogenfreier ionischer Flüssigkeiten mit Anionen wie Acetat, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Lactat sind bis dato jedoch nur Synthesvorschriften mit sehr hohem präparativen bzw. finanziellem Aufwand publiziert. Da die resultierenden ionischen Flüssigkeiten wasserlöslich sind, lassen sie sich mit einer wässrigen Extraktion nicht vom halogenhaltigen Nebenprodukt entfernen. Es wurden beispielsweise der Austausch mittels Anionenaustauscher^[124] oder unter Verwendung von Bleiacetat^[125;126] oder Silbernitrat^[127] vorgeschlagen, doch sind diese Methoden nicht für die Herstellung großer Mengen geeignet, liefern verunreinigte ionische Flüssigkeiten oder sind zu teuer. Somit basiert die Mehrzahl publizierter Synthesvorschriften, obwohl theoretisch mehrere tausend Salze vorstellbar sind, auf dem Imidazolium-Kation und wasserunlöslichen bzw. schlechtlöslichen perfluorierten Anionen^[123;128].

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften werden ionische Flüssigkeiten in der Literatur häufig mit dem Begriff „Green Chemistry“ in Zusammenhang gebracht^[105;119;129]. Bisher sind jedoch keine fundierten Bilanzen publiziert, die diese Vermutung belegen. Zudem verläuft die Darstellung ionischer Flüssigkeiten und ihre Aufreinigung bisher diskontinuierlich unter zu meist hohem Energie- und Chemikalienaufwand^[130;131] und ist somit keineswegs mit den Kriterien der „Green Chemistry“ vereinbar^[132]. Die physikalischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sind in sehr hohem Maße von ihrer Reinheit abhängig^[133]. Aufgrund ihres geringen Dampfdruckes können sie jedoch, im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln, nicht destillativ gereinigt werden. Dies führt zu chemikalienaufwendigen Extraktionsschritten sowohl in der Anwendung (zur Recyclierung) als auch während der Herstellung. So müssen nach dem ersten Syntheseschritt nicht umgesetzte Edukte sowie nach erfolgtem Anionenaustausch störende Halogenide extraktiv entfernt werden.

Im Fokus bisheriger Forschungsaktivitäten zur Synthese ionischer Flüssigkeiten stand die Machbarkeit, während effiziente verfahrenstechnische Lösungen zur Produktion bis heute ausstehen^[130]. Darüber hinaus sind die Toxizität und das Umweltverhalten ionischer Flüssigkeiten aktuell lediglich anhand einer geringen Anzahl von Verbindungen fundiert untersucht worden^[134;135]. Für den Großteil ionischer Flüssigkeiten sind die Fragen nach der Toxizität und Umweltverträglichkeit aber auch der Entsorgung, Stabilität etc. ungelöst. Die Frage, ob, und wenn ja, in welchem Umfang, aus dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten ökologische Vorteile im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln, Katalysatoren etc. resultieren, kann somit auf Basis des jetzigen Wissenstandes nicht gesichert beantwortet werden. Es bedarf hier weiterer umfangreicher Forschung, Bilanzierung und vergleichender Gegenüberstellung mit Alternativlösungen, separat für jedes potenziell „grüne“ Anwendungsbeispiel.

Um die Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten zu beschleunigen, wurde im Jahr 2004 für Europa ein Strategiepapier ausgearbeitet^[136]. Es richtet sich mit folgenden Forderungen an die auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten tätigen Forschergruppen:

- Die Preise für ionische Flüssigkeiten durch Syntheseoptimierung und „Scale-up“ zu senken, und sie im großtechnischen Maßstab verfügbar zu machen.
- Ökonomische und ökologische Bilanzen zu erstellen, welche ionische Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln über den Gesamtprozess hinweg vergleichen, um den Nutzen der neuen Medien zu unterstreichen.
- Fragen zur Prozessführung, dem Recycling, Wärme- und Massetransfer zu beantworten.

Eine Zielstellung des Dissertationsvorhabens ist es, durch forschungsbegleitende Bilanzierung und Optimierung von Synthesewegen ionischer Flüssigkeiten einen Beitrag hierzu zu leisten.

2.3.2 Effizienzsteigerung chemischer Synthesen durch Anwendung der Mikroverfahrenstechnik

Die Mikroverfahrenstechnik ist, wie auch die Synthese und der Einsatz ionischer Flüssigkeiten, ein relativ junges Forschungsgebiet. Aufbauend auf ersten Ansätzen zum Bau mikrostrukturierter Bauteile in den 80er Jahren^[137] setzte eine weltweite Entwicklung Mitte der 90er Jahre ein^[138]. Die Impulse für diese Entwicklung gingen insbesondere von Deutschland^[139] und auch von den USA^[140] aus.

Inzwischen haben sie für eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen ein sehr hohes Innovationspotenzial bewiesen^[138;141;142]. So beschrieben Wörz et al.^[143] eine deutliche Erhöhung der Ausbeute während der Synthese einer Vitaminvorstufe infolge der verkürzten Verweilzeit im Mikrostrukturreaktor im kontinuierlichen Betrieb im Vergleich zum bisher bei der BASF betriebenen makroskaligen Semi-Batch-Ansatz. Auch Hessel et al.^[144] nahmen mit Hilfe von

Mikromischern eine Prozessoptimierung eines bestehenden industriellen Prozesses vor, der infolge der langen Mischzeiten mit Neben- und Folgereaktionen behaftet war. Diese konnten im Laborversuch durch den Einsatz mikrostrukturierter Mischer zurückgedrängt und eine Ausbeuteerhöhung von 65 % auf 90 % realisiert werden. Derzeit läuft die Umsetzung dieser Ergebnisse in einer Pilotanlage.

Der Fokus aktueller Arbeiten liegt neben der weiteren Charakterisierung mikrostrukturierter Bauteile auf der Überführung von Forschungserfolgen in die industrielle Produktion unter Anwendung des „Numbering-up“-Konzeptes^[145;146]. So stellten Iwasaki und Yoshida^[147] auf der IMRET 8 die Vorteile des Einsatzes der Mikroverfahrenstechnik in der stark exothermen Radikalpolymerisation von Butylacrylat, Benzylmethacrylat sowie Methylmethacrylat vor. Das so genannte „Numbering-up“-Konzept beruht auf der Optimierung eines einzelnen Bauteils und der nachfolgenden Vervielfältigung, direkt angepasst an den Bedarf^[142].

Ein weiterer Schwerpunkt des Einsatzes der Mikroverfahrenstechnik liegt im Bereich des effektiven Mischens von Flüssig / Flüssig- bzw. Gas / Flüssig-Phasen^[148;149]. Die Geometrie- verhältnisse in Mikromischern führen im Vergleich zu konventionellen makroskaligen Mis- chern zu verkürzten Mischzeiten, geringeren Temperaturgradienten etc. und können somit in hohem Maße zur Prozessintensivierung beitragen^[150;151].

Unter dem Begriff Mikrostrukturreaktoren werden Reaktoren mit dreidimensionalen Struktu- ren, die üblicherweise im Bereich zwischen zehn und wenigen hundert Mikrometern liegen, zusammengefasst^[152]. Ein Hauptmerkmal dieser Reaktoren ist ihr großes Oberflächen-/ Volumen-Verhältnis, das Werte von 10.000 bis 50.000 m²m⁻³ erreichen kann. Im Gegensatz hierzu weisen herkömmliche chemische Reaktoren typischerweise ein Oberflächen-/ Volu- men-Verhältnis von 100 bis 1.000 m²m⁻³ auf^[153]. Aus der großen spezifischen Oberfläche in Mikrostrukturreaktoren resultiert eine erhebliche Verbesserung des Wärmetransportes. Die hiermit verbundene große Wärmemaustauschleistung ermöglicht ein schnelles Erwärmen und Abkühlen von Reaktionsmischungen sowie die Durchführung von Reaktionen unter isothermen Bedingungen^[154]. Lokale Überhitzungen, im Englischen „Hot Spots“ genannt, wie sie konventionell in stark exothermen Reaktionen auftreten, können vermieden werden. Somit werden unerwünschte Neben- und Folgereaktionen unterdrückt. Dies kann zu deutli- chen Steigerungen hinsichtlich Ausbeute, Selektivität und Produktqualität führen^[138;155].

Einen weiteren Vorteil von Mikrostrukturreaktoren stellt der verbesserte Stofftransport dar, der innerhalb der Mikrostrukturen erreicht werden kann. Während lange Diffusionszeiten in makroskopischen Systemen eine effektive Vermischung verhindern, ermöglichen die kleinen Dimensionen in mikrostrukturierten Bauteilen einen effektiven Stofftransport. Dies führt zu wesentlich geringeren Stofftransportlimitierungen von chemischen Reaktionen im Mikrostruk-

turreaktor. Die Strömungen innerhalb der Mikrokanäle sind hierbei meist laminar und weisen ein hohes Maß an Symmetrie auf^[138].

Die Entwicklung konventioneller industrieller Prozesse, ausgehend von der Laborsynthese über einen Pilotprozess, basiert auf einem aufwendigen „Scale up“. Der hohe Aufwand kann insbesondere darauf zurückgeführt werden, dass sich in jeder Stufe das Oberflächen-/ Volumen-Verhältnis ändert und somit die Reaktionsparameter neu zu ermitteln sind. Die Entwicklungsphase ist daher äußerst zeit- und kostenintensiv. Im Gegensatz dazu kann durch den Einsatz der Mikroreaktionstechnik eine deutlich schnellere und kostengünstigere Erhöhung der Produktionskapazität erreicht werden.

Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften wird vom Einsatz der Mikroreaktionstechnik in der industriellen Anwendung ein hohes Umweltentlastungspotenzial durch optimierten Ressourceneinsatz erwartet^[156]. Durch den Einsatz der Mikroreaktionstechnik ist es möglich, sich vom nachsorgenden Umweltschutz zu lösen und stattdessen den erforderlichen stofflichen und energetischen Input zur Synthese des Zielproduktes zu verringern. Die Vorteile dieser Technologie liegen neben einer möglichen Erhöhung von Ausbeute und Selektivität beispielsweise beim lösungsmittelfreien Mixen oder der in situ Präparation toxischer oder explosiver Stoffe^[157]. Hierbei unterdrückt die Miniaturisierung unmittelbar die Bildung explosiver Gemische infolge Radikalkettenreaktion oder thermischem Stau, so dass auch von inhärenter Sicherheit der Mikroverfahrenstechnik gesprochen wird^[158].

Weiterhin ermöglicht die Miniaturisierung ein schnelles und umfassendes Screening nach neuen, effizienteren Synthesewegen für die chemische Industrie oder auch eine effizientere Suche nach neuartigen Wirkstoffen in der Pharmazie.

Die sich aus den beschriebenen Vorteilen der Mikroreaktionstechnik gegenüber konventioneller Reaktionstechnik ergebenden möglichen ökologischen und ökonomischen Vorteile wurden bisher nicht umfassend quantifiziert. Als ein erster Ansatz zur Bewertung ökonomischer Aspekte im Bereich Mikroreaktionstechnik kann jedoch die von Schmalz et al.^[15] vorgenommene Potenzialanalyse angesehen werden. Sie gibt erste Hinweise auf ökonomische Vorteile, die sich aus der Mikroreaktionstechnik ergeben. Als ein weiteres Ziel des Dissertationsvorhabens ergibt sich somit eine bis dato nicht vorliegende quantitative Bewertung der ökologischen Potenziale der Mikroreaktionstechnik im Vergleich zum Stand der Technik.

3 Zielsetzung und Thesen der Arbeit

3.1 Problemanalyse und Zielsetzung

Den Ausgangspunkt einer chemischen Neuentwicklung bilden entweder bestehende, bislang ungelöste oder nicht optimierte Synthesewege oder neuartige chemische Verfahrenstechniken bzw. neu entwickelte Chemikalien mit speziellen Eigenschaften, deren Potenzial im Vergleich zu Vorhandenem untersucht werden soll. Für die Probleme, die sich im Verlauf der Entwicklungsarbeit ergeben, existieren in der frühen Phase chemischer Forschung und Entwicklung eine große Bandbreite möglicher Lösungswege. Die Grundlage bilden hierbei zumeist Erfahrungen bei der Lösung ähnlicher Problemstellungen, Literatur oder Patente zur Thematik. Diese können zum einen Denkanstöße liefern, zum anderen den Suchraum, gestützt auf Erfahrungen, einschränken. Aufbauend auf eine Recherche des aktuellen Standes des Wissens werden die erforderlichen Versuche geplant und die jeweiligen Randbedingungen festgelegt. Aufgestellte Theorien, basierend auf Beobachtungen, Erfahrung oder Modellrechnungen, werden mit praktischen Experimenten unterlegt. Die Anpassung der Syntheseparameter mit dem Ziel der Optimierung der Verfahrenseffizienz unterliegt hierbei einem iterativen Prozess. Da zumeist mehrere Parameter variiert werden und diese sich gegenseitig, aber auch in unterschiedlichem Maße die Erfüllung der Zielfunktion, beeinflussen, stellt die Suche nach einer optimalen Konfiguration eine komplexe und schwer handhabbare Problematik dar.

Während in der Vergangenheit die Entwicklung eines neuen Syntheseverfahrens fast ausschließlich mit der Zielfunktion einer Ausbeutemaximierung verknüpft wurde, sollten heute weitere Kriterien berücksichtigt werden, die sich aus politischen und gesellschaftlichen Bedürfnissen ableiten. Wie bereits in Kapitel 1 erläutert wurde, besteht das höchste Optimierungspotenzial hinsichtlich ökologischer Faktoren in der Design-Phase^[31;40]. Soll der erzielte Forschungserfolg in eine industrielle Anwendung münden, ist eine Optimierung der chemischen Neuentwicklung hinsichtlich ökologischer Zielstellungen zu diesem frühen Entwicklungszeitpunkt aus politischer und gesellschaftlicher Sicht erstrebenswert. Es besteht an diesem Punkt der Entwicklung einerseits das Problem, dass häufig nur wenige Informationen über das zu optimierende System vorliegen. Andererseits ist es notwendig, eine Vielzahl möglicher Alternativen in die Suche nach ökologisch vorteilhaften Konfigurationen einzubeziehen. Der Einsatz einer Screeningmethode, die als ein auf wenige Kriterien ausgerichtetes, orientierendes Verfahren zur Identifizierung bestimmter Sachverhalte innerhalb einer großen Anzahl von Datensätzen eingesetzt wird, ist daher für die frühe Design-Phase prädestiniert. Im Folgenden wird auf die Wahl der Bewertungskriterien und Rahmenbedingungen dieser

Screeningmethode, für die die Bezeichnung „forschungsbegleitende Bilanzierung“ gewählt wurde, näher eingegangen.

Zur Bewertung von Alternativen hinsichtlich ökologischer Fragestellungen werden meist Kriterien wie energetischer und stofflicher Aufwand und die Wirkungspotenziale hinsichtlich bestehender Umweltprobleme wie dem Treibhauseffekt, dem Ozonabbau oder der Eutrophierung von Gewässern sowie human- und ökotoxische Aspekte herangezogen (siehe auch Abschnitt 2.2.3). Hierbei werden häufig alle Stoff- und Energieströme entlang der gesamten Prozesskette von der Exploration der Rohstoffe in den Lagerstätten bis zur Entsorgung des synthetisierten und verwendeten Produktes betrachtet, da allein eine ganzheitliche Sichtweise unter Berücksichtigung des Zusammenspiels einer Vielzahl von Einflussfaktoren eine Aussage über die Umweltauswirkungen eines Verfahrens ermöglicht. Eine weltweit etablierte Methodik zur ganzheitlichen ökologischen Bilanzierung stellt die Ökobilanzierung dar, die in Abschnitt 2.2 bereits ausführlich diskutiert wurde. Zur Gegenüberstellung der ökologischen Auswirkungen alternativer Lösungsansätze ist die Methodik der Ökobilanzierung somit prinzipiell sehr gut geeignet.

Eine weitere relevante Zielfunktion bei der Entwicklung chemischer Verfahren stellen die anfallenden Kosten bezogen auf das resultierende Produkt dar. Soll sich die Neuentwicklung gegenüber dem bisherigen Stand der Technik etablieren können, muss sie ökonomisch konkurrenzfähig sein. Waren noch bis in die 70er Jahre ökonomische Kriterien allein ausschlaggebend für die industrielle Umsetzung ^[22;23;62], so wurden in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend auch ökologische Kriterien in das Prozess-Design einbezogen ^[23;27;52]. Dennoch liegt der Schwerpunkt der Entscheidungsträger aus Industrie und Wirtschaft auch heute noch im Bereich Ökonomie^[2;29]. Ökonomische Konkurrenzfähigkeit gegenüber alternativen Lösungen ist somit ein bedeutendes Kriterium bei der Umsetzung ökologisch vorteilhafter chemischer Neuentwicklungen. Das in der Einführung skizzierte Screeningverfahren sollte daher ökonomische Aspekte als ein Kriterium der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ enthalten.

Zusammenfassend können sowohl ökologische als auch ökonomische Kriterien als relevant hinsichtlich einer Optimierung der ökologischen Nachhaltigkeit chemischer Neuentwicklungen während ihres Designs betrachtet werden. Es handelt sich somit im Gegensatz zum einkriteriellen Optimierungsproblem einer Ausbeutemaximierung um ein multikriterielles Optimierungsproblem. Hinzu kommt, dass sich die genannten Kriterien teilweise nicht durch eine einzige Funktion beschreiben lassen, sondern sich wiederum in mehrere Subkriterien aufgliedern. Die Kriterien bzw. Subkriterien können zudem gegenläufig sein, d.h. sie stehen in Konflikt miteinander. Eine Optimierung hinsichtlich aller Kriterien und somit auch aller Subkriterien basiert auf der Annäherung an die verschiedenen Teilziele durch Variation von Verfahrensparametern, auf der Suche nach Konstellationen, für die keine Verbesserung

eines Kriteriums mehr erreicht werden kann, ohne dass sich für ein anderes Kriterium eine Verschlechterung ergibt.

Multikriterielle Optimierungsprobleme sind aus vielen Fachbereichen bekannt. Es existiert daher eine Vielzahl von Lösungsansätzen für verschiedenste Problemstellungen (siehe Kapitel 2.1). Charakteristisch für diese Art von Problemstellungen sind mehrere gleichwertige (paretooptimale) Lösungen, häufig verbunden mit einer hohen Anzahl von möglichen Lösungskandidaten.

In der chemischen Forschung und Entwicklung treffen zwei Probleme aufeinander: zum einen ist die Anzahl zu berücksichtigender Lösungskandidaten aufgrund der Bandbreite möglicher Verfahrensabläufe und variierbarer Parameter sehr groß. Zum anderen ist die Ermittlung der Zielfunktion mit großem Aufwand verbunden, da hierfür eine Evaluierung aller Lösungskandidaten hinsichtlich der zu berücksichtigenden Einzelkriterien erforderlich ist. Beide Faktoren zusammen ergeben eine Problemkomplexität, welche in der Praxis aufgrund der damit verbundenen Zeitkomplexität auch mit aktuellen Lösungsansätzen wie Outranking-Verfahren oder genetischen Algorithmen nicht mehr handhabbar ist.

Die Optimierung chemischer Neuentwicklungen hinsichtlich der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ kann jedoch auf einen großen Vorteil zurückgreifen, mit dessen Hilfe der Suchraum deutlich eingeschränkt werden kann. Diesen entscheidenden Vorteil bildet das vorhandene Wissen der beteiligten Experten, das ein Ausschließen prinzipiell möglicher, aber aus Expertensicht nicht sinnvoller, Verfahrensalternativen bereits vor Betrachtung der Zielfunktion und Beginn der Optimierung zulässt. Daraus resultiert in der Regel eine überschaubare Anzahl von Lösungskandidaten, die hinsichtlich ihrer Zielerfüllungsgrade gegenübergestellt werden können. Hierbei besteht jedoch weiterhin das Problem, dass zur Ermittlung fehlender Prozessparameter theoretisch alle möglichen Kombinationen mit Experimenten unterlegt werden müssten. Dies würde jedoch in eine mitunter sehr hohe Entwicklungszeit münden und ist aufgrund der Wettbewerbs- und Konkurrenzsituation zwischen den Forschungseinrichtungen um finanzielle Mittel, Patentrechte, Vermarktungserfolg der Forschungsergebnisse etc. in den meisten Fällen unmöglich. Es existiert somit ein weiteres Kriterium, das in der Praxis alle übrigen dominiert: die Zeit.

Ein Bilanzierungsverfahren, das Eingang in die Praxis findet und somit die Optimierung von Syntheseverfahren bereits im Stadium der Forschung und Entwicklung realisierbar macht, muss daher ein einfaches und schnelles Verfahren sein. Wie bereits erläutert, ist die Komplexität der Optimierung einerseits abhängig von der Komplexität der Berechnung der Zielfunktion (Bewertungsmethodik) und zum anderen von der Anzahl der Lösungskandidaten, für die die Bewertung vorgenommen werden muss.

Die sehr komplexe und zeitlich aufwendige Methodik der Ökobilanzierung muss somit vereinfacht werden, wenn sie zur Berechnung der Zielfunktion innerhalb eines Optimierungsverfahrens genutzt werden soll. Hinzu kommt, dass als Ergebnis einer Ökobilanz eine relativ hohe Anzahl von Subkriterien (Wirkkategorien) ermittelt wird. Da der Vergleich verschiedener Lösungskandidaten hierdurch erschwert wird, erhöht dies zusätzlich den Aufwand innerhalb des Optimierungsprozesses und auch den der Entscheidungsfindung. Vor diesem Hintergrund werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Indikatoren gesucht, die geeignet sind, bei möglichst geringem Informationsverlust bezüglich spezifischer Umweltwirkungen als Leitindikator zu fungieren.

Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Zielfunktion eröffnet dann die Möglichkeit, die Suche nach geeigneten Lösungskandidaten in den Optimierungsprozess einzubeziehen. Diese Vorgehensweise wird auch als „Entscheidungsfindung während der Suche“ bezeichnet (siehe auch Abschnitt 2.2.3). Im Gegensatz zur Methodik der Ökobilanzierung, die eine „Entscheidungsfindung vor der Suche“ darstellt, kann somit eine gezielte Ausrichtung des Entwicklungsprozesses auf die Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ vorgenommen werden. Um die im Stadium der Forschung und Entwicklung häufig große Anzahl möglicher Lösungskandidaten zu verringern, kann, wie bereits beschrieben, ein gezieltes Einschränken des Suchraumes vor und während der Optimierung erfolgen. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass das Ausschließen von Alternativen unter Umständen zu Fehlern führt. Das Einbeziehen von Expertenwissen bei der Beschränkung des Suchraumes ist daher ein unverzichtbarer Bestandteil des zu entwickelnden Optimierungsverfahrens.

Im Ergebnis dieser Überlegungen können zusammenfassend folgende Zielstellungen des Promotionsvorhabens formuliert werden:

- Es soll ein einfaches und schnelles Screeningverfahren für die anwendungsorientierte chemische Forschung und Entwicklung vorgeschlagen werden, welches zur Entscheidungsunterstützung anhand weniger, relevanter ökologischer Kriterien eingesetzt werden kann. An dieses Screeningverfahren werden hierbei zwei grundlegende Anforderungen gestellt. Zum einen soll es sich an der Methode der Ökobilanzierung orientieren, um den Informationsverlust, der aus der vorgenommenen Vereinfachung dieser etablierten Methode resultiert, so gering wie möglich zu halten. Hierzu wird im Vorfeld an einem Fallbeispiel eine Ökobilanzierung durchgeführt, die als Grundlage der Methodenentwicklung dient. Zum anderen soll das forschungsbegleitende Optimierungsverfahren eine Integration der Suche nach ökologisch nachhaltigen chemischen Verbindungen, Synthesewegen oder Verfahrenstechniken in die chemische Forschung und Entwicklung ermöglichen.

- Darauf aufbauend soll der Nachweis eines Optimierungserfolges unter Einsatz der „forschungsbegleitenden Bilanzierung“ bei gezielter Verkleinerung des Suchraumes durch Interaktion zwischen Experten und Bilanzierer vor und während der Optimierung an einem praktischen Beispiel geführt werden. Hierbei soll überprüft werden, ob die gewählten Kriterien von hoher Aussagekraft sind. Vor diesem Hintergrund werden die Ergebnisse der forschungsbegleitenden Bilanzierung denen einer Ökobilanzierung als Referenzverfahren gegenübergestellt.

Darüber hinaus leiten sich aus der Bearbeitung der beiden gewählten Fallbeispiele folgende Zielstellungen ab:

- Zum einen soll durch die Gegenüberstellung der Mikroverfahrenstechnik und konventioneller makroskaliger Batch-Technik anhand einer Beispielsynthese der Frage nachgegangen werden, ob und in welchem Umfang durch die Mikroreaktionstechnik ökologische Vorteile erreicht werden können.
- Zum anderen sollen bestehende Synthesevorschriften für ionische Flüssigkeiten hinsichtlich der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ optimiert und in der Anwendung dem Einsatz organischer Lösungsmittel gegenübergestellt werden.

3.2 Thesen der Arbeit

Aus dem Stand der Forschung und den Überlegungen im Rahmen der formulierten Problemstellung sowie den sich hieraus ergebenden Zielen der Arbeit lassen sich folgende Thesen ableiten:

1. Die Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung bildet die Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ mit einer für die Entscheidungsunterstützung in der chemischen Forschung und Entwicklung hinreichenden Genauigkeit ab. Sie basiert auf einer lokalen multikriteriellen Optimierung chemischer Neuentwicklungen hinsichtlich dieser Zielfunktion. Im Hinblick auf die Anforderungen der chemischen Forschung und Entwicklung ist hierbei von besonderem Vorteil, dass die Suche nach geeigneten Lösungskandidaten in den Optimierungsprozess integriert ist.
2. Verschiedene Phasen des Designs chemischer Neuentwicklungen erfordern unterschiedliche methodische Ansätze zur Berücksichtigung der ökologischen Nachhaltigkeit als Zielfunktion der Entwicklung. Die Anforderungen an die Berechnungsvorschriften für unterschiedliche methodische Ansätze unterscheiden sich wie folgt:
 - a. hohe Genauigkeit der Abschätzung des Wertes der Zielfunktion bei der Betrachtung einer oder weniger Alternativen, sowie

- b. hinreichende Genauigkeit unter Berücksichtigung des Aufwandes bei der Betrachtung einer hohen Anzahl von Alternativen durch eine Fokussierung auf besonders sensitive Teilziele.

Hierbei ist Anforderung a für die Endphase und Anforderung b für dessen Anfangsphase prädestiniert.

3. Eine Lebenswegbilanzierung, d.h. das Einbeziehen vor- und nachgelagerter Prozessschritte, ist auch während der Forschungs- und Entwicklungsphase unerlässlich, wenn Aussagen über die ökologische Nachhaltigkeit von Alternativen getroffen werden sollen.
4. Der KEA ist als Leitindikator zur Abschätzung der Wirkkategorien ADP, GWP, ODP, AP, NP sowie POCD im Rahmen der forschungsbegleitenden Bilanzierung chemischer Neuentwicklungen mit hinreichender Genauigkeit geeignet. Für die Prognose von Human- und Ökotoxizitätspotenzialen besitzt er hier jedoch nur geringe Aussagekraft.

Zur Überprüfung der Gültigkeit der erstellten Thesen wurden diese anhand zweier Fallbeispiele näher untersucht. Hierbei wurden zwei Themenfelder gewählt, die als innovative Neuentwicklungen mit dem Potenzial zur nachhaltigen Alternative gegenüber ihren konventionellen Analoga gelten^[2]. Von der Mikroverfahrenstechnik (Fallbeispiel 1) wird im Vergleich zu makroskaligen und insbesondere diskontinuierlichen Produktionsverfahren eine Prozessintensivierung erwartet. Diese Erwartungen leiten sich von dem verbesserten Wärmetransport in mikrostrukturierten Bauteilen sowie der erhöhten Prozesskontrolle ab. Aufbauend auf diese Erwartungen wurde folgende These formuliert:

5. Der Einsatz der Mikroverfahrenstechnik in der chemischen Synthese kann aufgrund der inhärenten Vorteile dieser Verfahrenstechnik - eine sehr hohe Wärmeaustauschkapazität und die erhöhte Sicherheit der Prozessführung infolge miniaturisierter Reaktionsräume - zu deutlichen ökologischen Vorteilen gegenüber konventionellen Batch-Prozessen führen.

Ionische Flüssigkeiten (Fallbeispiel 2) gelten insbesondere aufgrund ihres geringen Dampfdruckes als „grüne“ Alternative zu organischen Lösungsmitteln. Ihre Herstellung ist jedoch zum derzeitigen Stand der Entwicklung durch ineffiziente Prozesse gekennzeichnet. Daraus leitet sich folgende These ab:

6. Ionische Flüssigkeiten können in ihrem derzeitigen Entwicklungsstadium nicht generell als „grüne“ Lösungsmittelalternative im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln gelten. Ihre Darstellung auf Basis von 1-Methylimidazol-Derivaten besitzt jedoch umfangreiches Optimierungspotenzial.

3.3 Methodisches Vorgehen

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die Vorgehensweise bei der Lösung der zuvor skizzierten Problemstellung und zum Erreichen der gesetzten Ziele gegeben werden.

Ausgangspunkt der Entwicklung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung war die Durchführung einer vergleichenden Ökobilanz. Als Fallbeispiel wurde die Gegenüberstellung zweier Verfahrenstechniken zur Synthese von m-Anisaldehyd, zum einen die kontinuierlich betriebene Mikroverfahrenstechnik als aktuelle Neuentwicklung und zum anderen die konventionelle Batch-Technik, gewählt. Die Bearbeitung des Fallbeispiels 1 ist in Kapitel 4 ausführlich dargestellt.

Die hierbei gesammelten Erfahrungen methodischer aber auch praktischer Natur dienen als Grundlage der weiteren Arbeit. Hierbei standen insbesondere zwei Aspekte im Vordergrund der methodischen Untersuchungen. Dies war zum einen die Bestätigung von These 3. Diese beinhaltet die Annahme, dass auch im Rahmen einer einfachen Screeningmethode eine Lebenswegbetrachtung unerlässlich ist. Zum anderen sollten die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung dahingehend untersucht werden, ob der KEA, wie von Walk et al.^[91] postuliert, als Leitindikator zur Abbildung aller übrigen Wirkkategorien geeignet ist. Die Gültigkeit dieser Aussage wurde insbesondere in Hinblick auf die speziellen Anforderungen an die Optimierung *chemischer* Neuentwicklungen im Kontext der Prinzipien von „Green Chemistry“^[66] überprüft.

Eine ausführliche Beschreibung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung wurde in Kapitel 5 vorgenommen. Sie beinhaltet die Auswahl und Charakterisierung der Kriterien, die bei der Optimierung chemischer Neuentwicklungen hinsichtlich der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ Anwendung finden. Darauf folgen im weiteren Verlauf des Kapitels eine Beschreibung der Vorgehensweise bei der Anwendung der Screeningmethode und die Darstellung des gewählten Entscheidungsunterstützungssystems zur Entscheidungsfindung bei nicht eindeutigen Präferenzstatus zwischen den betrachteten Alternativen.

In Kapitel 6 wird die Anwendung der forschungsbegleitenden Bilanzierung an einem praktischen Beispiel beschrieben. Hierbei wurde zum einen das Ziel verfolgt, die Entwicklung von ökologisch nachhaltigen Synthesewegen für ionische Flüssigkeiten zu unterstützen und deren Potenzial als „grüne“ Alternative zum Einsatz organischer Lösungsmittel in der Metathese zu prüfen. Darüber hinaus stellte diese Anwendung einen Praxistest der Screeningmethode hinsichtlich ihrer Aussagekraft und Anwendbarkeit als Tool zur Implementierung ökologischer Nachhaltigkeitskriterien in die chemische Forschung und Entwicklung dar. Den Abschluss dieses Kapitels bildet die Validierung der Methodik anhand einer Wirkungsabschätzung und der Überprüfung, inwieweit die übrigen Wirkkategorien der Ökobilanz durch den KEA abbildet werden.

Dem folgen eine Zusammenfassung der Ergebnisse, die im Rahmen des Dissertationsvorhabens erhalten wurden, in Kapitel 7 sowie ein Ausblick auf offen gebliebene Fragen hinsichtlich der Methodik der forschungsbegleitenden Bilanzierung sowie bei der Bearbeitung der Fallbeispiele in Kapitel 8.

Der Anhang, Kapitel 9, enthält einen Überblick über die Berechnungsgrundlagen und die Datenbasis der in Kapitel 4 und 6 dargestellten Ergebnisse, getroffene Annahmen sowie weitere Resultate.

4 Fallbeispiel 1- Bewertung der ökologischen Potenziale der Mikroreaktionstechnik

4.1 Einführung

Die Mikroverfahrenstechnik stellt seit einigen Jahren eine ernstzunehmende Alternative zu konventionellen makroskopischen Verfahrenstechniken dar. Aufbauend auf eine Vielzahl von Forschungsaktivitäten^[138;160] befinden sich Mikrostruktureaktoren in einigen Bereichen bereits in der technischen Anwendung^[138;161;162]. Aus dem erhöhten Oberflächen-/ Volumenverhältnis können verminderte Kühl- oder Heizleistungen resultieren, die zu ökologisch bedeutsamen Energieeinsparungen führen^[163]. Man erwartet daher allgemein ein hohes Umweltentlastungspotenzial aus der industriellen Einführung der Mikroverfahrenstechnik^[156].

Aus der exzellenten Kontrolle der Wärmezu- und abfuhr können sich zusätzlich eine Erhöhung von Ausbeute und Selektivität der chemischen Umsetzungen ergeben^[152;155;162]. Demgegenüber stehen insbesondere für Mikrostruktureaktoren aus Edelstahl ein erhöhter Aufwand in der Fertigungsphase der Reaktoren sowie allgemein eine verglichen mit konventionellen Reaktionsgefäßen möglicherweise geringere Lebensdauer, verursacht durch Foulingprozesse in den Mikrokanälen.

Vor diesem Hintergrund war es von Interesse, wie hoch das zu erwartende Umweltentlastungspotenzial sein kann und in welchem Umfang andere Einflüsse wie beispielsweise ein Mehraufwand in der Produktion der Mikrostruktureaktoren und der dazugehörigen Peripherie je nach Lebensdauer diese Vorteile negieren.

4.2 Einordnung der Fragestellung

Die zuvor skizzierte Fragestellung ist darauf ausgerichtet, die sich aus einem neu entwickelten Verfahren gegenüber konventioneller Prozessführung ergebenden ökologischen Vor- und Nachteile zu quantifizieren, die sich aus dessen Einsatz in der chemischen Reaktionstechnik ergeben. Im Fallbeispiel 1 ist die Mikroreaktionstechnik hierbei am Ende der Entwicklungsphase und am Beginn einer industriellen Anwendung einzuordnen (Abbildung 1). Eine fundierte ökologische Bilanzierung zu diesem Zeitpunkt kann der neuartigen Reaktionstechnik Unterstützung bei der weiteren Markteinführung liefern und so einen Beitrag zur Erhöhung der ökologischen Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie leisten.

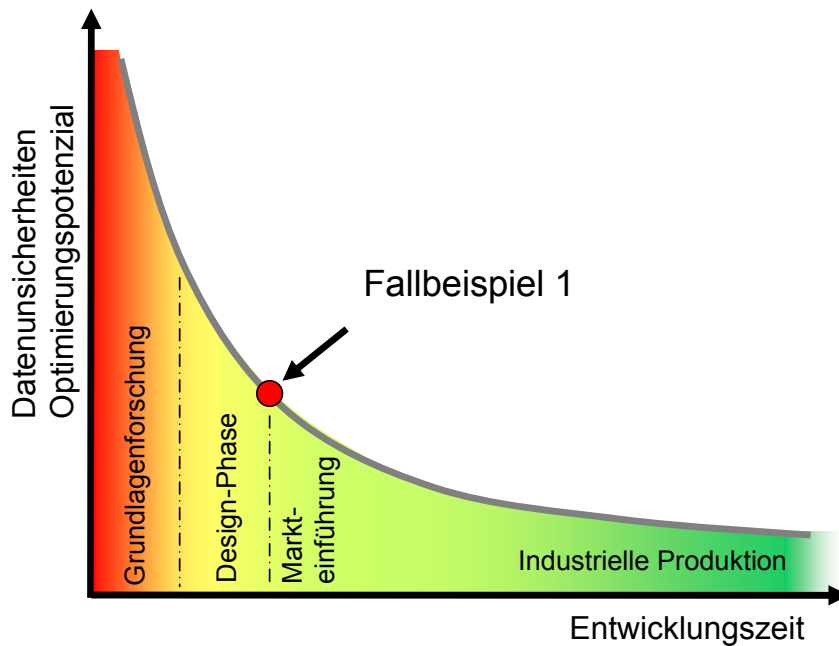


Abbildung 1: Einordnung des Entwicklungsstandes für das Fallbeispiel 1

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist eine umfassende Bilanzierung mit Hilfe der Methode der Ökobilanzierung erforderlich. Gefragt sind nicht allein die aus der Anwendung der Verfahrensalternativen resultierenden Stoff- und Energieströme, sondern auch eine Quantifizierung der resultierenden Umweltbelastungspotenziale. Die Gegenüberstellung einer kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor und eines konventionell zum Einsatz kommenden Batch-Verfahrens mit Hilfe der Ökobilanzierung kann, bezogen auf das gewählte Beispiel, aufzeigen, ob die Mikroreaktionstechnik das Potenzial zur ökologisch nachhaltigen Alternative besitzt und wie hoch dieses Potenzial sein kann.

4.3 Untersuchungsgegenstand

Die Vorteile der Mikroreaktionstechnik kommen insbesondere dann zum Tragen, wenn Reaktionen mit starker Wärmetönung und / oder hohem Risikopotenzial durchgeführt werden. Hier können sie aufgrund ihres hohen Oberflächen-/ Volumen-Verhältnisses und ihres geringen Reaktionsvolumens innerhalb der einzelnen, verschaltbaren Bauteile neue Maßstäbe in der Prozesstechnik setzen. Die Gegenüberstellung der Verfahrensalternativen wurde daher anhand der Beispielsynthese von m-Anisaldehyd aus m-Bromanisol, n-Butyllithium und Dimethylformamid (DMF) vorgenommen^[163;164]. Diese zweistufige Synthese ließ aufgrund der starken Exothermie des ersten Reaktionsschrittes sowohl eine Erhöhung der energetischen Effizienz der kontinuierlichen Synthese im Mikrostrukturreaktor als auch durch Verringerung der Explosionsgefahr eine Verbesserung der Sicherheit am Arbeitsplatz erwarten. Im herkömmlich eingesetzten diskontinuierlichen, makroskaligen Verfahren kann sie nur unter

erheblichem Sicherheitsaufwand und mit einem hohen Bedarf an Kühlenergie durchgeführt werden.

Die hierfür notwendige Datenbasis wurde im Rahmen des von Seiten der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhabens „Umweltfreundliche Produktion mit Mikroreaktionstechnik“ erarbeitet. Das Forschungsvorhaben umfasste die Entwicklung eines Verfahrens sowie die Konstruktion und den Bau einer Apparatur, die es ermöglicht, chemische Reaktionen unter Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktoren auch in Produktionsmengen (d.h. im t-Maßstab) sicher durchführen zu können. Die sich hieraus ergebende mögliche Verminderung der aus der Produktion resultierenden Umweltlasten sollte mit Hilfe der Methodik der Ökobilanzierung quantifiziert werden. Diese Aufgabe wurde vom Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena erfüllt, während die Entwicklungsarbeit der CPC Systems GmbH, Mainz, oblag.

Die Diskussion der Rahmenbedingungen einer Umsetzung ökologisch nachhaltiger chemischer Neuentwicklungen in den industriellen Maßstab in Kapitel 3 ergab, dass ökonomische Konkurrenzfähigkeit im Vergleich zu bestehenden Verfahren hierfür ein bedeutendes Kriterium darstellt. Es wäre daher wünschenswert gewesen, diesen Aspekt in die vergleichende Bilanzierung aufnehmen zu können. Dies war jedoch im Rahmen des erwähnten Projektvorhabens nicht möglich.

4.4 Durchführung der Ökobilanz

4.4.1 Festsetzung des Ziels und des Untersuchungsrahmens

Wie bereits diskutiert, wurde die Ökobilanz mit dem Ziel vorgenommen, etwaige ökologische Vorteile, die sich aus der kontinuierlichen Prozessführung in den neu entwickelten Mikroreaktionsmodulen (Cytos®-Lab-System) der Firma CPC Systems GmbH gegenüber dem Stand der Technik ergeben, zu spezifizieren und quantifizieren. Im Folgenden soll auf die Systemgrenzen, die funktionelle Einheit, getroffene Annahmen und Allokationen eingegangen werden, unter denen die Ökobilanz entstand.

Die *Systemgrenze* beschreibt die Tiefe einer Untersuchung. Sie legt z.B. fest, welche Phasen und Module einbezogen bzw. ausgegrenzt werden oder welche Indikatoren im Rahmen der Sach- oder Ökobilanz außer acht gelassen bzw. ausgegrenzt werden können. Systemgrenzen werden auf räumlicher, technischer und zeitlicher Ebene festgelegt^[83]. In der vorgestellten Ökobilanz wurden vornehmlich Prozesse in den räumlichen Systemgrenzen Deutschlands bilanziert, lediglich der Abbau von lithiumhaltigen Erzen und deren Aufarbeitung beinhaltet für das Förderland Chile spezifische Daten.

Es wurden neben der Bilanzierung der Beispielsynthese selbst, die Vorketten der Chemikalien, die Aufarbeitung und Entsorgung aber auch die Peripherie in Form der verwendeten Geräte und Gebäude einbezogen. Alle Berechnungen wurden auf Basis aktueller publizierter oder vermessener Daten vorgenommen, die den derzeitigen Stand des Wissens repräsentieren.

Die *funktionelle Einheit (FE)* dient dazu, einen Bezug zu schaffen, auf den Input- und Outputgrößen bezogen werden können. Dies ist notwendig, um die Vergleichbarkeit zwischen den bilanzierten Alternativen sicherzustellen. Als funktionelle Einheit für den Vergleich der kontinuierlich geführten Mikroreaktionstechnik und der diskontinuierlichen, makroskaligen Batch-Technik wurde die Synthese von 10 kg m-Anisaldehyd gewählt. Dies entspricht einer etwa einwöchigen kontinuierlichen Synthese im Cytos®-Lab-System unter Versuchsbedingungen.

Die Bilanzierung erforderte eine Reihe von *Annahmen*, da nicht zu allen Teilaspekten Daten eruierbar waren. So war es beispielsweise erforderlich, Chemikalien, für die keine Bilanzierungsdaten zugänglich waren, in der Bilanz durch chemisch ähnliche Produkte zu ersetzen. Auch Angaben über die Bereitstellung von Thermostaten lagen nicht vor. Um dennoch eine Abschätzung ihres Einflusses auf die Gesamtbilanz insbesondere in Gegenüberstellung zu einem häufigeren Wechsel kleinerer Geräte im kontinuierlichen Verfahren vornehmen zu können, wurde der Datensatz einer „unspezifischen schweren Industriemaschine“ herangezogen, der der Ecoinvent-Datenbank^[165] entnommen wurde.

Die Vorkette von Butyllithium musste bis auf die Förderung des Lithium-Erzes α -Spodumen in der Lagerstätte zurückverfolgt werden. In Anlehnung an die Arbeiten von Jungbluth^[166] wurde angenommen, dass das Lithium-Erz in Chile gefördert wird. Angaben über die Verteilung der Energiequellen in Chile weisen einen überwiegenden Anteil von Strom aus Wasserkraft am Gesamtstromaufkommen von Chile aus^[167]. Es wurde daher angenommen, dass die Bereitstellung der zur Aufarbeitung des Erzes notwendigen elektrischen Energie in Chile zu 100 % in Wasserkraftwerken erfolgt.

Da keinerlei Angaben zu Transportwegen von Zulieferern der CPC Systems GmbH vorlagen, wurde pauschal ein durchschnittlicher Transportweg von 500 km innerhalb Deutschlands angenommen. Der Einfluss dieser Annahme auf das Ergebnis wurde jedoch in Form einer Sensitivitätsanalyse näher untersucht (siehe Abschnitt 4.5.2).

Während die Synthese im diskontinuierlichen Reaktor aus Sicherheitsgründen unter einer Einhausung stattfand, existierte diese für die kontinuierliche Synthese im betrachteten Entwicklungsstand nicht. Es ist jedoch vorgesehen, bei Überführung in den industriellen Maßstab ebenfalls eine Einhausung vorzunehmen, nähere Angaben waren jedoch zum Zeitpunkt

der Datenerhebung nicht zu erhalten. Die Bereitstellung einer Einhausung wurde aufgrund dieser Datenunsicherheit in beiden Fällen nicht in die Bilanzierung aufgenommen.

Die *Allokation* ist die verursachergemäße Zuteilung / Umlage von Stoff- und Energieflüssen von Schadschöpfungsstellen (Prozesse) auf Schadschöpfungsträger (Produkte / Leistungen)^[86]. Allokationen erfolgen im Großteil der Fälle nach Masse oder nach Preis. Da die im Rahmen der Ökobilanz bilanzierte Herstellung von Chemikalien überwiegend mit der Produktion unerwünschter oder weniger wertvoller Nebenprodukte einhergeht, wurden alle vorgenommenen Allokationen nach monetären Kriterien vorgenommen.

4.4.2 Sachbilanz

Im Rahmen der Sachbilanz wurden, soweit möglich, alle Stoff- und Energieflüsse erfasst, die in Zusammenhang mit den betrachteten Alternativen stehen.

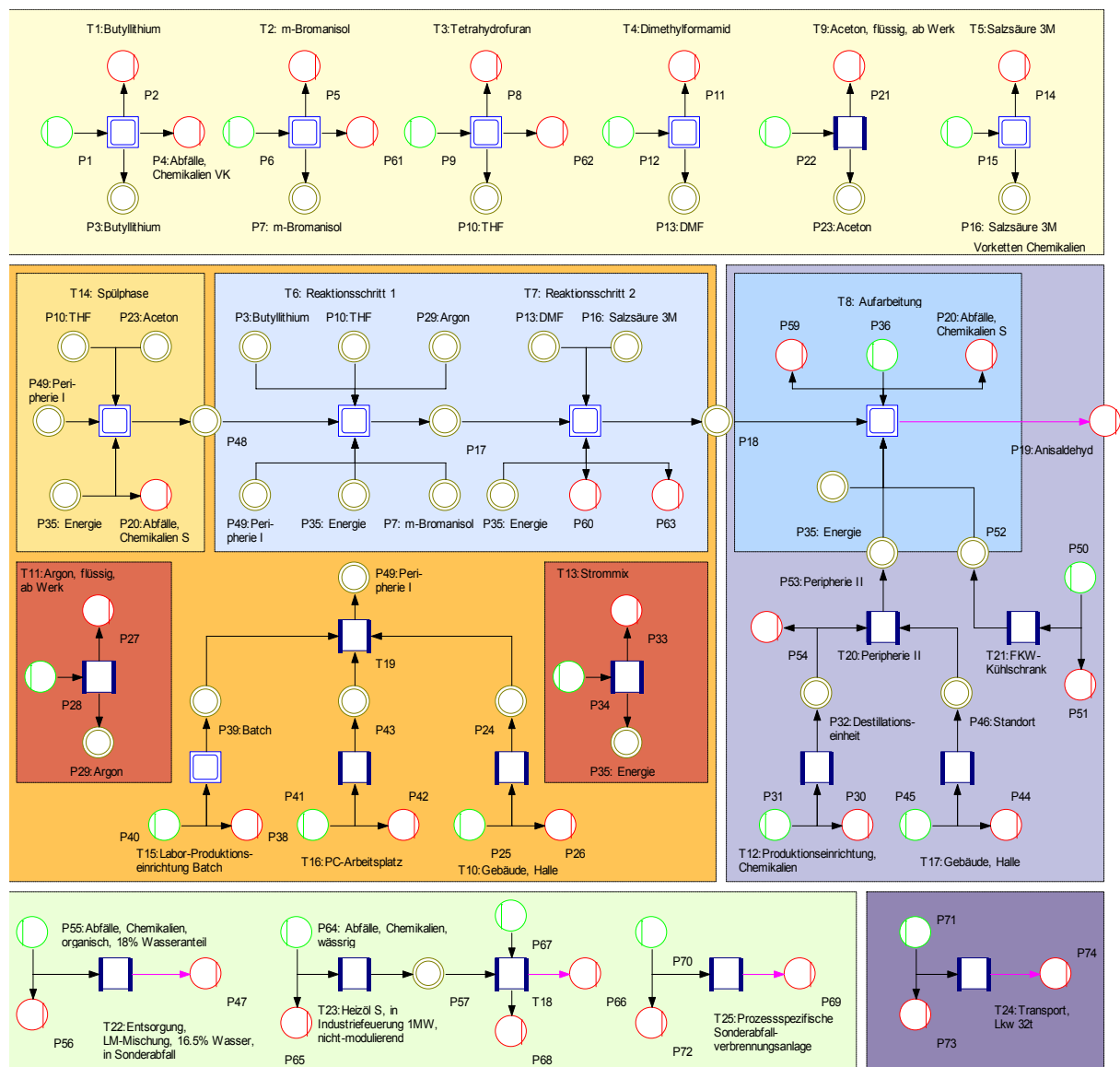


Abbildung 2: Darstellung der obersten Bilanzierungsebene des Szenarios „Batch“

In einem ersten Schritt erfolgten eine Strukturierung der Prozessketten und die Zuordnung von Einzelprozessen zu Untergruppen. Die Prozessketten erstrecken sich von den Vorketten der eingesetzten Chemikalien über die Energiebereitstellung, die Durchführung der Beispielsynthese, die Aufarbeitung, die Transportaufwendungen bis zur Entsorgung der Abfallstoffe. Darüber hinaus war es von großem Interesse, inwieweit sich ein Mehraufwand an Stoffen und Energie infolge des Einsatzes von Mikrostrukturreaktoren aus Edelstahl an Stelle des konventionellen Rührkessels aus Borosilikatglas ergibt. Dies wurde anhand verschiedener Szenarien näher untersucht. Um sich ein umfassendes Bild über den Einfluss der Peripherie zu verschaffen, wurden jedoch nicht nur die Reaktionsgefäße selbst, sondern auch eingesetzte Steuerelemente, Thermostaten, Destillationsanlagen etc. mit in die Bilanzierung einbezogen (Abbildung 2). Nach einer Erhebung der Einzeldaten, vornehmlich auf der Grundlage von Angaben der CPC Systems GmbH und deren Zulieferer sowie der Ecoinvent-Literaturdatenbank^[165], erfolgte deren Verknüpfung und Bilanzierung anhand der funktionellen Einheit.

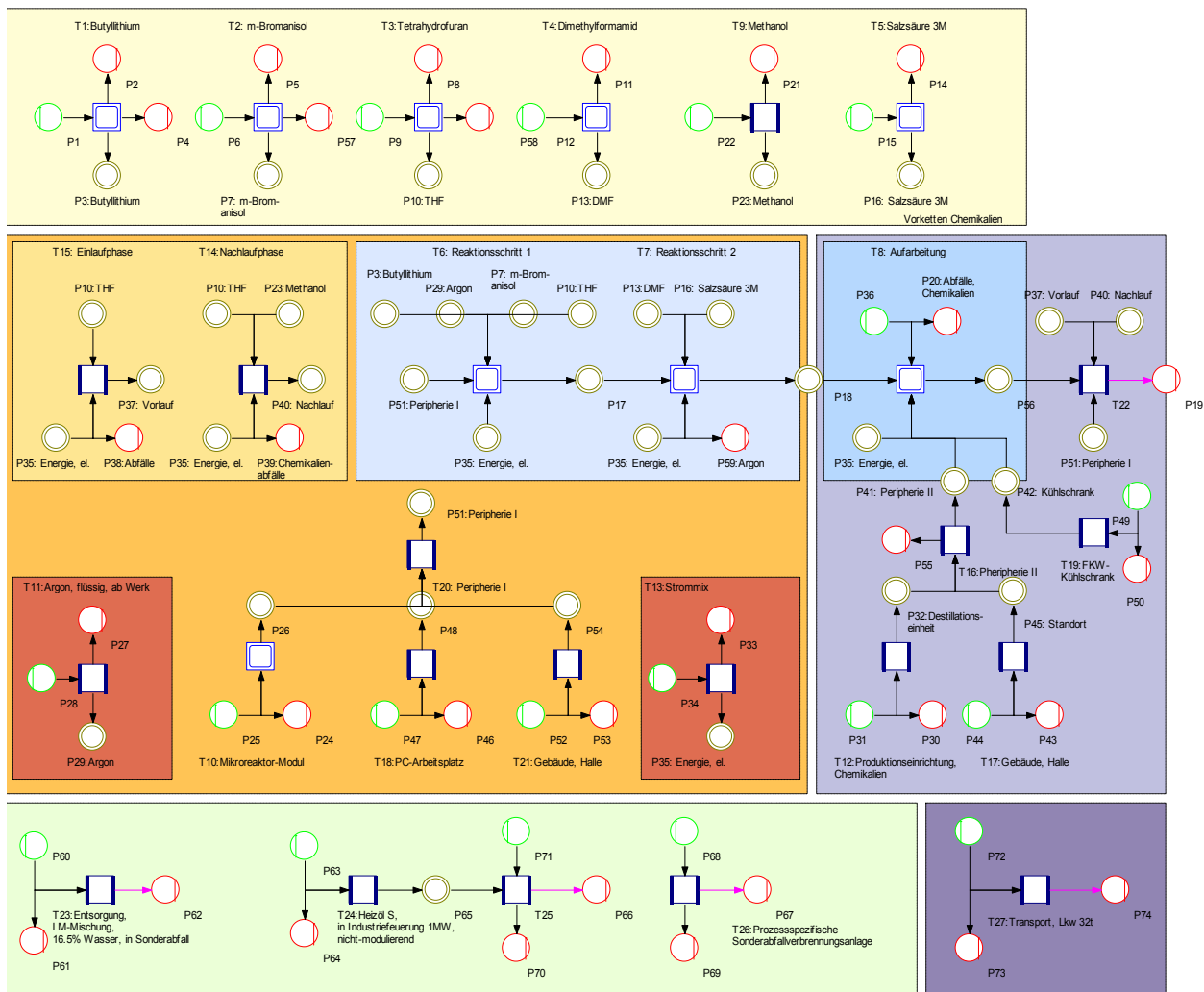


Abbildung 3: Darstellung der obersten Bilanzierungsebene aller Szenarien des kontinuierlichen Betriebes

Zur Visualisierung einzelner Abschnitte der Prozesskette wurden diese in Abbildung 2 und 3 farbig unterlegt. Eine Aufstellung der Bedeutung der verwendeten Farben und Symbole befindet sich im Anhang, Abschnitt 9.1.1.

4.4.2.1 Beispielsynthese

Als Vergleichsbasis zur Gegenüberstellung der Verfahrensalternativen wurde eine stark exotherme Reaktion gewählt, die sich im konventionellen Betrieb nur unter erheblichen Sicherheitsvorkehrungen und unter einem hohen Aufwand an Kühlenergie durchführen lässt. Die Überführung in eine kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor ermöglichte dagegen aufgrund des deutlich erhöhten Oberflächen-/ Volumenverhältnisses und der damit verbundenen verbesserten Kontrolle der Wärmezu- und -abfuhr eine Reaktionsführung bei 0°C ^[163]. Hieraus resultierten eine Verringerung des Energiebedarfes für Kühlprozesse und auch eine Erhöhung der Ausbeute.

Die gewählte lithiumorganische Beispielsynthese ist in Abbildung 4 dargestellt.

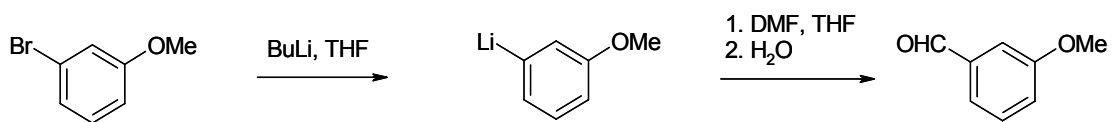


Abbildung 4: Synthese von m-Anisaldehyd

In Stufe 1 der Synthese wurden m-Bromanisol und n-Butyllithium zu m-Lithioanisol und n-Butylbromid umgesetzt. In Stufe 2 wurde das Reaktionsgemisch mit Dimethylformamid versetzt und die Reaktion in 3 molarer Salzsäure gequenchet. Als Lösungsmittel kam Tetrahydrofuran zum Einsatz.

4.4.2.2 Versuchsbeschreibung

Der diskontinuierliche Versuch erfolgte im 10 L-Doppelmantelreaktor der Firma QVF unter einer Einhausung, die als Schutz bei einer möglichen Explosion dient. Unter ihr befanden sich neben dem Reaktor selbst Kühl- und Verbindungselemente, ein Destillationsaufsatz, Temperaturfühler sowie die Pumpen. Die Kühlung erfolgte mit Hilfe eines Thermostaten.

Beide Teilschritte der Reaktion der zweistufigen Synthese sowie auch der erste Aufreinigungsschritt wurden in dieser Apparatur durchgeführt. Hierbei wurde nach Reinigung und Spülung des Reaktors m-Bromanisol in Tetrahydrofuran unter Schutzgas bei -70°C gelöst und langsam mit n-Butyllithium versetzt. Es wurde hierbei eine Temperatur von -50°C nicht überschritten. Nach Beendigung der Zugabe von n-Butyllithium und 10 min Rühren wurde im nächsten Schritt Dimethylformamid so hinzugegeben, dass die Grenze von -50°C ebenfalls nicht überschritten wurde. Nach weiteren 20 min Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf

0°C erwärmt und mit 3 molarer Salzsäure versetzt. Nach Phasentrennung erfolgte eine Destillation der organischen Phase im Vakuum. Der so von den leichtsiedenden Lösungsmitteln befreite Rückstand wurde nachfolgend zwei weiteren Destillationsschritten unterzogen, um das reine Produkt m-Anisaldehyd zu erhalten. In Tabelle 3 ist der Einsatz an Chemikalien für einen Ansatz dargestellt, der bei einer Ausbeute bezogen auf m-Bromanisol von 60,3 % zu 0,395 kg Reaktionsprodukt (GC-Reinheit: 96 %) führt. Die Durchführung der Synthese erforderte eine Zeit von 11 h 30 min, der vorausgehende Reinigungs- und Spülschritt war nach 4 h 45 min abgeschlossen.

Tabelle 3: Chemikalieneinsatz pro Versuch^[163]

Name	Masse [kg] Diskontinuierlicher Betrieb im Doppelmantelreaktor	Masse [kg] Kontinuierlicher Betrieb im Mikrostrukturreaktor
m-Bromanisol	0,90	2,20
n-Butyllithium (1,6 mol / L in n-Hexan)	2,18	5,07
Tetrahydrofuran	1,49	6,65
Dimethylformamid	0,45	1,23
Salzsäure (3 mol / L in Wasser)	3,53	8,37

Im kontinuierlichen Betrieb wurde die zweistufige Beispielsynthese in zwei nacheinander geschalteten Cytos®-Lab-System-Modulen durchgeführt. Diese beinhalteten neben dem eigentlichen Mikrostrukturreaktor auch Steuerelemente und Pumpen. Die Steuerung der Gesamtanlage erfolgte über einen Computer.

Nach einer 20 min Spülphase wurden in Modul 1 unter Schutzgas in Tetrahydrofuran gelöstes m-Bromanisol und n-Butyllithium vermischt und in Modul 2 mit Dimethylformamid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem im Eisbad gekühlten Kolben mit 3 molarer Salzsäure aufgefangen. Nach Beendigung der Synthese erfolgte eine 30 minütige Spülphase. Während der Laufzeit des kontinuierlichen Systems von 24 h wurden 1,4 kg m-Anisaldehyd (GC-Reinheit: 96 %) produziert. Dies entspricht einer Ausbeute von 87,7 % bezogen auf m-Bromanisol. Die Masse der für den kontinuierlichen Ansatz verwendeten Chemikalien ist ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt.

Zur Aufarbeitung wurde analog zum Batch-Verfahren eine Phasentrennung vorgenommen und anschließend die organischen Phasen durch Destillation bis zum reinen Produkt separiert.

4.4.2.3 Szenarien - Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren

Im Gegensatz zu Laborgläsern auf Basis von Borosilikaten liegen für mikrostrukturierte Bauteile aus Edelstahl bisher keine langjährigen Erfahrungen bezüglich ihrer Lebensdauer vor. Diese ist nicht nur von der chemischen Beständigkeit und Bruchsicherheit des Werkstoffes abhängig, sondern insbesondere auch von den durchgeführten Synthesen. Kommt es zu Verstopfungen innerhalb der Mikrokanäle, so kann ein sofortiger Austausch des Cytos® notwendig werden, obwohl der Werkstoff Edelstahl nicht angegriffen wurde. Um die Bandbreite möglicher Austauschzyklen hinsichtlich ihrer resultierenden Umweltbelastungspotenziale bewerten zu können, wurden daher vier Szenarien aufgestellt. Das Szenario „Worst case“ orientiert sich hierbei an den üblichen Mindestanforderungen eines kontinuierlichen Betriebes. Um die Vergleichbarkeit der zwei Synthesevarianten zu erhöhen, wurde als Optimum in Szenario 3 eine dem Doppelmantelreaktor vergleichbare Lebensdauer angenommen. Diese wurde vom Hersteller QVF mit durchschnittlich 30 Jahren angegeben^[168] (nähere Hinweise bezüglich der Sensitivität dieses Faktors siehe Abschnitt 4.5.1). Szenario 1 und 2 ordnen sich zwischen diesen Eckwerten ein und ermöglichen somit eine umfassende Bewertung des Einflusses der Bereitstellung von Cytos®-Mikrostrukturreaktoren auf das Gesamtergebnis. In Tabelle 4 sind die bilanzierten Szenarien zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 4: Szenarienauswahl

Bezeichnung	Reaktionsgefäß	Lebensdauer
Batch	Doppelmantelreaktor von QVF	30 Jahre
Konti_Sc_wc	Cytos®-Mikrostrukturreaktor	1 Woche
Konti_Sc1	Cytos®-Mikrostrukturreaktor	3 Monate
Konti_Sc2	Cytos®-Mikrostrukturreaktor	3 Jahre
Konti_Sc3	Cytos®-Mikrostrukturreaktor	30 Jahre

4.4.3 Ausgewählte Ergebnisse der Wirkungsabschätzung

Der Schritt der Wirkungsabschätzung wird unter der Maßgabe durchgeführt, die aus der Sachbilanz erhaltenen Daten zu komprimieren und potenziellen Umweltwirkungen zuzuordnen. Ziel ist es, eine überschaubare Anzahl von Wirkungskategorien zu erhalten und die Vergleichbarkeit der Daten zu erhöhen. Hierbei werden die einzelnen Werte über einen Äquivalenzfaktor jeweils auf eine Referenzsubstanz bezogen. Im vorgestellten Fall wurden die Wirkkategorien kumulierter Energieaufwand (KEA), Verbrauch abiotischer Rohstoffe, Flächenverbrauch, Treibhauspotenzial (GWP), Ozonabbaupotenzial (ODP), Potenzial zur Bildung von Photooxidantien (POCP), Versauerungspotenzial (AP), Eutrophierungspotenzial (NP), Humantoxizitätspotenzial (HTP) sowie des aquatischen Ökotoxizitätspotenzials für

Süßwasserlebewesen (FAETP) und marine Lebewesen (MAETP) und auch des terrestrischen Ökotoxizitätspotenzials (TETP) nach den Vorgaben des CML^[169] betrachtet^[163;164]. Die ebenfalls vom CML vorgeschlagenen Kategorien FSETP und MSETP (Ökotoxizitätspotenzial in Böden von Süßgewässern bzw. marinen Gewässern) nach Huijbregts et al.^[170] wurden nicht einbezogen.

Anhand der Wirkkategorien KEA, GWP, AP and HTP sollen im Folgenden einige ausgewählte Ergebnisse der Wirkungsabschätzung vorgestellt werden. Die Ergebnisse in den übrigen betrachteten Wirkkategorien sind im Anhang, Abschnitt 9.1.6, dokumentiert. Alle Ergebnisse sind bezogen auf eine Produktion von 10 kg m-Anisaldehyd als funktionelle Einheit (FE) dargestellt.

4.4.3.1 Kumulierter Energieaufwand

Der kumulierte Energieaufwand KEA berechnet sich aus der Summe aller Energieumsätze entlang der gesamten Prozesskette. Die Energieumsätze können hierbei über den Heizwert, Nutzungsgrad, Materialbedarf u.ä. beschrieben oder direkt gemessen werden^[90]. Die Bestimmung des KEA beider Verfahrensalternativen ergab eine Reduktion des Energiebedarfes je nach Szenario um 51 bis 55 % infolge der Überführung der Beispielsynthese in eine kontinuierliche Produktion im Mikrostrukturreaktor (Abbildung 5). Die Lebensdauer des Cytos[®] und die damit verbundene Produktionsphase dieser Bauteile spielt in der Gesamtbetrachtung demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle.

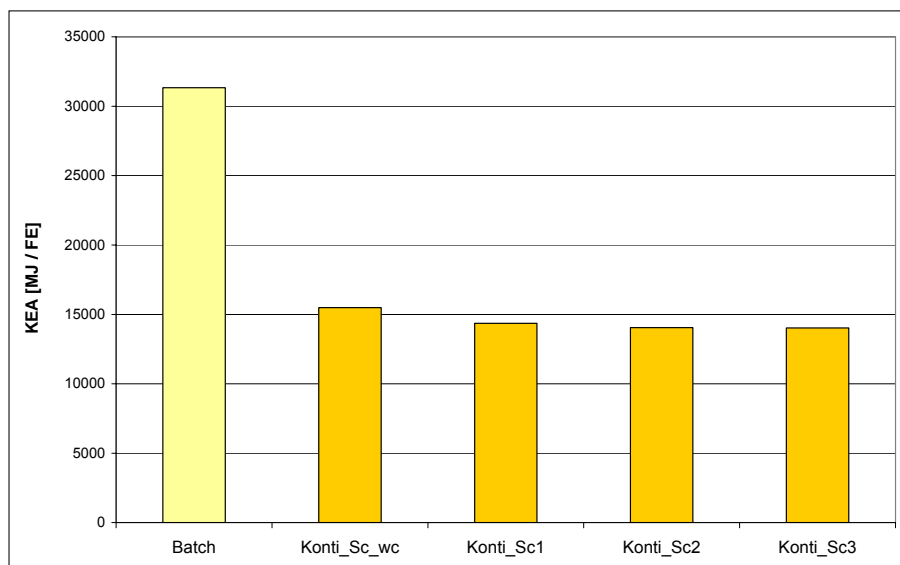


Abbildung 5: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand

Die Vorteile, die sich aus der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor ergeben, wiegen für das betrachtete Beispiel einen möglichen Mehraufwand an Energie für die Produktion der Mikrostrukturreaktoren in jedem Szenario deutlich auf (siehe hierzu auch Abschnitt 4.5.1).

4.4.3.2 Treibhauspotenzial

Anthropogene Treibhausgase in der Atmosphäre beeinträchtigen die Wärmeabstrahlung der Erde und führen so zu einer Erwärmung der Troposphäre. Das Treibhauspotenzial von Kohlendioxid dient als Referenz, die Potenziale anderer Treibhausgase werden in CO₂-Äquivalenten angegeben^[171;172]. Ihre Wirkung hängt von ihrer jeweiligen Lebensdauer ab. Zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren auf CO₂-Äquivalente wurde der Zeithorizont von 100 Jahren gewählt. Es wurden die Treibhausgase Kohlendioxid, Methan, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan und Perfluormethan in die Berechnung einbezogen. Wie in Abbildung 6 dargestellt, resultiert aus der Überführung der Beispielsynthese in eine kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor ein im Vergleich zum „Batch“-Ansatz um 52 bis 57 % reduziertes Treibhauspotenzial, das wie bei der Betrachtung des KEA nahezu unabhängig vom gewählten Szenario ist.

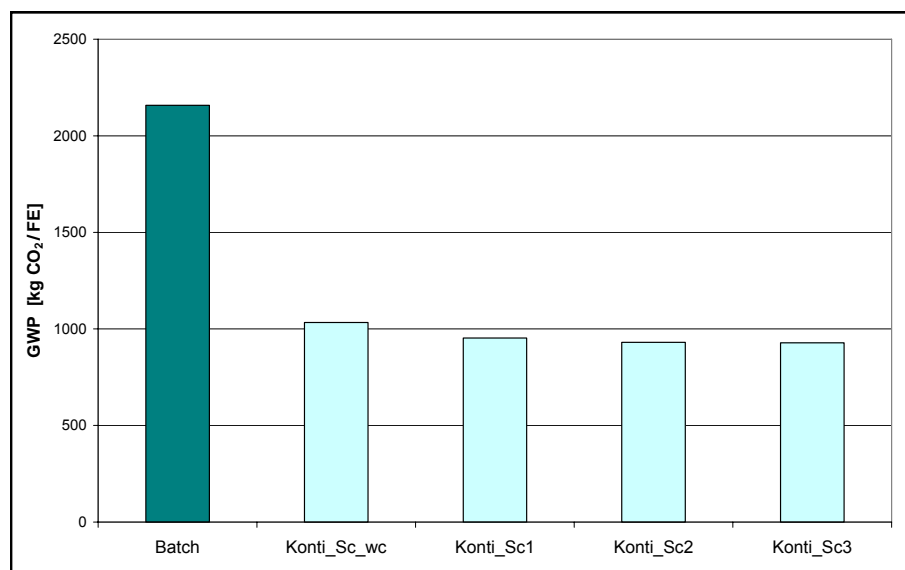


Abbildung 6: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Treibhauseffekt

4.4.3.3 Versauerungspotenzial

Die Versauerung von Gewässern und Böden durch die Immission säurebildender Substanzen kann zu Waldschäden und zur Freisetzung toxischer Aluminium-Ionen führen. Sie entstehen insbesondere bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, werden teilweise in der Umwelt oxidiert und reagieren mit Wasser zur Säure. In die Berechnungen einbezogen wurden

das Versauerungspotenzial von Schwefeldioxid, Stickoxiden, Ammoniak, Chlorwasserstoff und Fluorwasserstoff^[76].

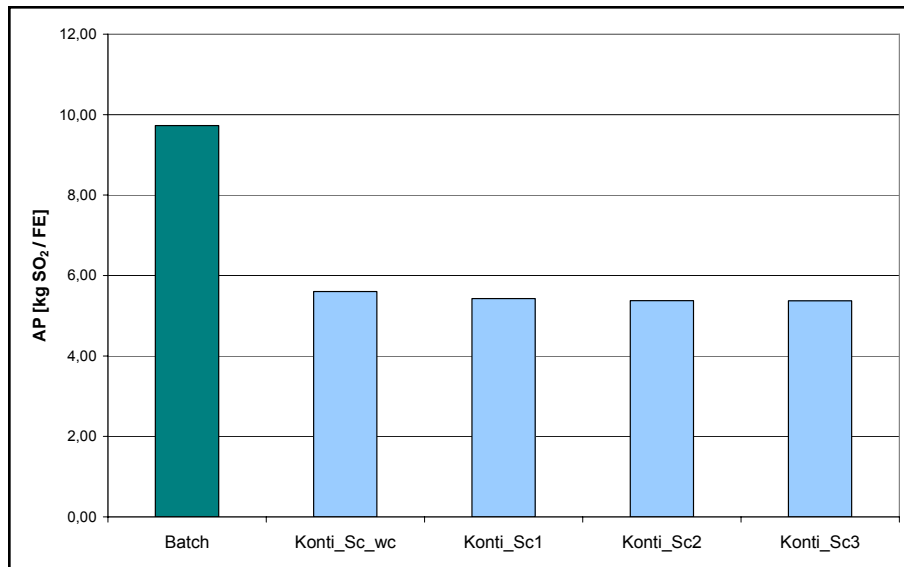


Abbildung 7: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Versauerung

Hieraus konnte eine Reduktion des Versauerungspotenzials um 42 bis 45 % aus der Synthese von m-Anisaldehyd bei Ersatz des konventionellen „Batch“-Ansatzes durch eine kontinuierliche Produktion im Mikrostrukturreaktor errechnet werden (Abbildung 7).

4.4.3.4 Humantoxizitätspotenzial

Anthropogene Emissionen verursachen Veränderungen im Naturkreislauf und können sich auf Grund ihres human- bzw. ökotoxischen Potenzials schädlich auf Mensch, Tier und Pflanze auswirken. In dieser Bilanz wurden das aus beiden Verfahrensalternativen resultierende Humantoxizitätspotenzial sowie das Ökotoxizitätspotenzial in Süßgewässern, marinen Gewässern und in landwirtschaftlich genutzten Böden untersucht. Es wurden für jede Unterkategorie die Eintragspfade Luft, Süßwasser, marine Gewässer und landwirtschaftlich genutzte Böden betrachtet. Die Äquivalenzfaktoren dieser Wirkungskategorie beziehen sich auf die Referenzsubstanz 1,4-Dichlorbenzol. Betrachtet wurden, soweit jeweils Daten vorlagen, die Toxizitätspotenziale der Schwermetalle Antimon, Arsen, Barium, Beryllium, Blei, Cadmium, Chrom (III), Chrom (VI), Cobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Selen, Thallium und Vanadium. Darüber hinaus wurden die Anorganika Ammoniak, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid und Stickoxide sowie die Organika Benzo(a)pyren, Benzol, Hexachlorbenzol und polychlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in die Berechnungen einbezogen. Der Bezug zur Referenzsubstanz 1,4-Dichlorbenzol konnte anhand der Angaben von Huijbregts^[170] vorgenommen werden. Die Ergebnisse der Gegenüberstellung werden in Abbildung 8 beispielhaft

anhand des HTP vorgestellt. Das HTP beinhaltet die Exposition des Menschen mit Substanzen toxischer Wirkung durch Inhalation aus der Luft und über die Aufnahme mit Trinkwasser und Nahrung. Grundlagen zur Bestimmung der HTP bieten Grenzwerte wie z.B. der MAK-, MIK- oder NOEL-Wert eines Stoffes.

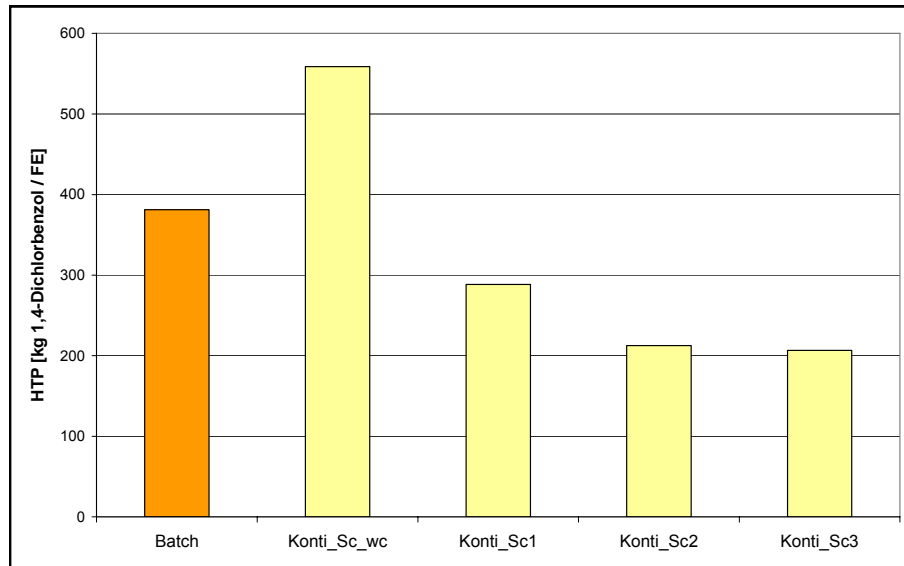


Abbildung 8: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Humantoxizität

Aus Abbildung 8 ergibt sich ein im „Worst-case“-Szenario der kontinuierlichen Prozessführung mit 47 % deutlich erhöhtes Humantoxizitätspotenzial gegenüber dem Batch-Ansatz. Dieser Effekt resultiert hauptsächlich aus der Emission von Chrom und Nickel während der Edelstahlproduktion. Bei einer realistischeren, längeren Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren kann durch die kontinuierliche Prozessführung im Cytos[®] Lab System jedoch eine signifikante Reduktion des Humantoxizitätspotenzials von bis zu 46 % erreicht werden. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Wirkkategorien FAETP sowie TETP gefunden. Diese sind, wie bereits erwähnt, im Anhang unter Abschnitt 9.1.6 aufgeführt. Im Anhang unter Abschnitt 9.1.7, Tabelle 25, befindet sich zudem eine Aufstellung der Zahlenwerte aller im Rahmen der Wirkungsabschätzung erhaltenen Ergebnisse.

4.5 Analyse der Sensitivität von Einzelaspekten bezogen auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung

Die Ergebnisse der in Abschnitt 4.4.3 vorgestellten Wirkungsabschätzung gelten für die betrachtete Beispielsynthese und die im Zuge der Bilanzierung getroffenen Annahmen. Sie können für ähnlich gelagerte Fragestellungen als Anhaltspunkt dienen, dürfen jedoch nicht verallgemeinert werden. Zur Überprüfung des Einflusses von Einzelfaktoren auf das Gesamtergebnis werden im Folgenden der kumulierte Energieaufwand, der Transport der

Chemikalien, die Chromstahlproduktion zur Bereitstellung der Mikrostrukturreaktoren sowie der Faktor Ausbeute einer näheren Betrachtung unterzogen.

4.5.1 Anteil einzelner Module an den Ergebnissen der Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand

Die Wirkkategorie KEA beinhaltet den Energiebedarf aller in die Bilanzierung eingeflossenen Prozesse, ausgehend von den Rohstoffen in der Lagerstätte bis hin zur Entsorgung. Die aus der Energiebereitstellung resultierenden Emissionen spiegeln sich nach Walk et al.^[91] in der Mehrzahl der betrachteten Wirkkategorien wie beispielsweise dem GWP, dem ODP oder dem AP wider. Das Kriterium KEA ist daher gut geeignet, die Relevanz einzelner Module in Bezug auf das Gesamtergebnis zu beurteilen. Aus dieser Aufschlüsselung ergeben sich zwei Vorteile. Zum einen können gezielt Module mit hohem Optimierungspotenzial ausgewiesen werden und zum anderen lässt sie einen Abgleich der Relevanz einzelner Module in Bezug auf die im Anhang, Abschnitt 9.1.5 angesprochene Datenqualität zu. Die Anteile einzelner Module an den Ergebnissen der Wirkkategorie KEA in den Verfahrensalternativen „Batch“ sowie „Konti_Sc_wc“ in Abbildung 9 vergleichend dargestellt. Die der Grafik zugrunde liegenden Werte sind im Anhang in Tabelle 26 für das Batch-Verfahren sowie in Tabelle 27 für das „Worst case“-Szenario des kontinuierlichen Verfahrens dokumentiert.

Es zeigt sich, dass im Falle des makroskaligen Batch-Ansatzes die Bereitstellung der Ausgangsstoffe aber auch der Lösungsmittel einerseits sowie der Energiebedarf während der zweistufigen Synthese und der Aufarbeitung des m-Anisaldehyd andererseits einen Anteil von über 90 % am KEA des Gesamtprozesses aufweisen (siehe Anhang, Abschnitt 9.1.8, Tabelle 26). Eine Verringerung der aus diesem Verfahrensweg resultierenden Umweltbelastungspotenziale sollte daher, wie bei der kontinuierlichen Alternative im Mikrostrukturreaktor geschehen, insbesondere durch Umsatzsteigerung, Verringerung des Lösungsmittelbedarfes sowie einer Minderung des energetischen Aufwandes bei der Synthese und Aufarbeitung erreichbar sein. Die Bereitstellung der Produktionseinrichtung, der Destillationsanlage etc. hat dagegen einen Anteil von insgesamt unter 1 % und kann somit als vernachlässigbar eingestuft werden. Die für diese Module aufgrund der Datenlage vorgenommenen Vereinfachungen (siehe Anhang, Abschnitt 9.1.2) sind vor diesem Hintergrund gerechtfertigt und bedürfen keiner vertieften Datenrecherche.

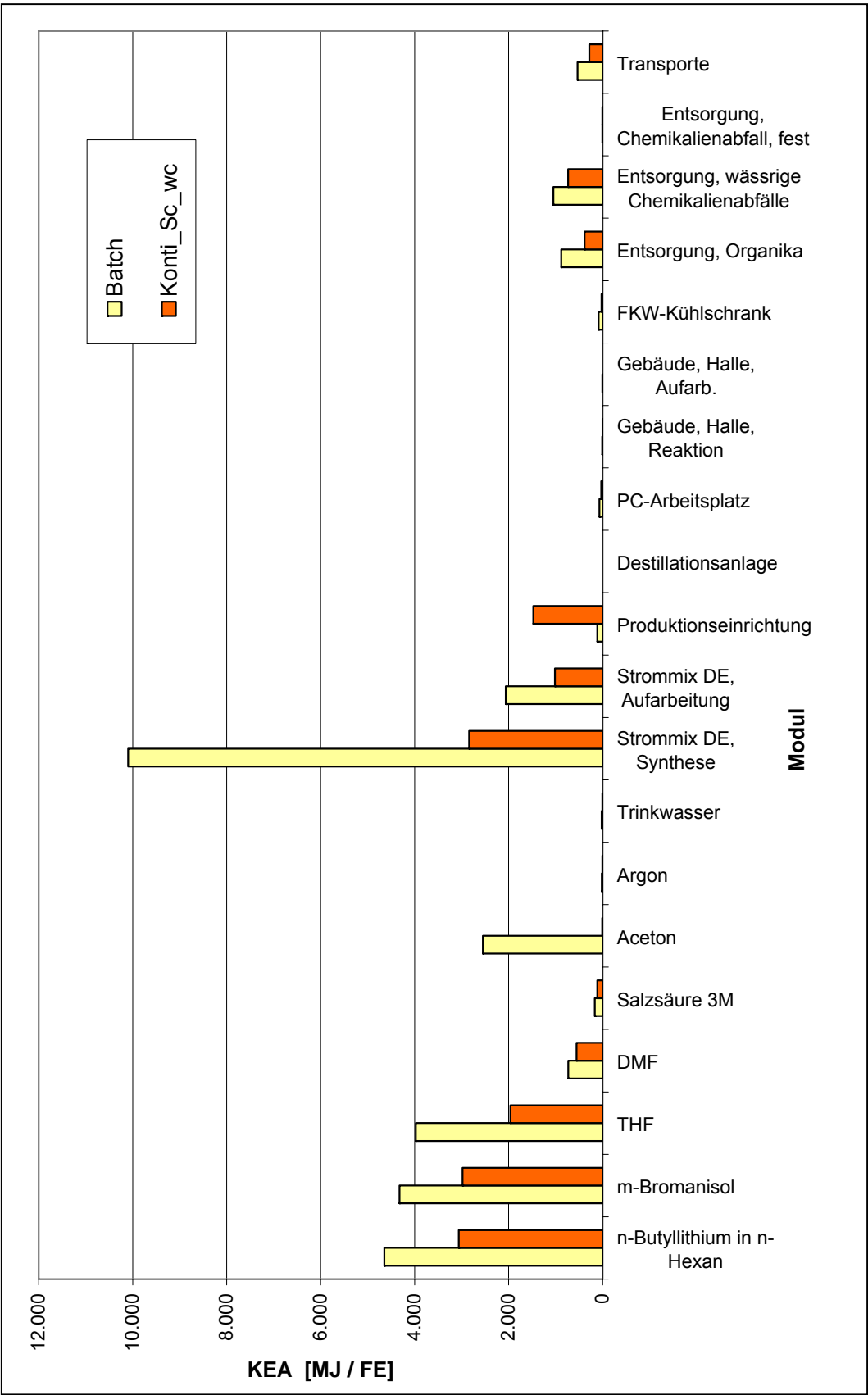


Abbildung 9: Gegenüberstellung des kumulierten Energieaufwandes der einzelnen Module der Verfahrensalternativen anhand der Szenarien „Batch“ und „Konti_Sc_wc“

Die Angabe des Herstellers QVF bezüglich der Lebensdauer des Reaktors aus Borosilikatglas bezog sich auf dessen durchschnittliche Haltbarkeit. Sie berücksichtigte nicht die Möglichkeit eines Austausches aufgrund von Modernitätsanforderungen und ähnlichem. Da derartige statistische Untersuchungen nicht vorlagen, wurden den Berechnungen der angegebene Wert von 30 Jahren Lebensdauer zugrunde gelegt. Der geringe Anteil der Bereitstellung der Produktionseinrichtung am Gesamtwert des KEA, der für den Batch-Prozess bestimmt wurde, erlaubt diese Vereinfachung. So würde eine Verminderung der Lebensdauer des Doppelmantelreaktors auf 10 Jahre in der Bilanz zu einer Erhöhung des KEA um lediglich 0,02 % führen.

Für die kontinuierliche Verfahrensweise im Cytos®-Lab-System ergeben sich ähnliche Verhältnisse (siehe Anhang, Abschnitt 9.1.8, Tabelle 27) wie für den Batch-Prozess. Die einzige Ausnahme bildet die Herstellung der Mikroreaktionsanlage, die im Szenario „Konti_Sc_wc“ einen Anteil von beinahe 10% an dem Gesamtergebnis der Wirkkategorie KEA aufweist. Die Bereitstellung der Ausgangsstoffe und Lösungsmittel, sowie der Energiebedarf zur Synthese und Aufarbeitung des m-Anisaldehyd haben in diesem Fall einen Anteil von ca. 80% am KEA des Gesamtprozesses. Vergleicht man, wie in Abbildung 9 dargestellt, die Absolutwerte des KEA der einzelnen Module beider Alternativverfahren, so zeigt sich deutlich, dass auch im ungünstigsten angenommenen Fall die Energieeinsparungen infolge der kontinuierlichen, mikro-skaligen Prozessführung den Mehraufwand in der Produktionsphase um ein Vielfaches übersteigen.

4.5.2 Einfluss des Transportes

Da keine Angaben zu den durchschnittlichen Transportwegen zur Bereitstellung und Entsorgung der Chemikalien, des Edelstahl zur Mikroreaktorproduktion etc. vorlagen, wurde für diese ein durchschnittlicher Wert von 500 km Transportweg angenommen. Um eine Abschätzungen der Auswirkungen einer Variation dieser Annahme auf das Gesamtergebnis vornehmen zu können, wurde beispielhaft mit Transportwegen von 0, 100, 200, 500 und 1000 km gerechnet. Die jeweils resultierenden Ergebnisse sind anhand des KEA in Tabelle 5 vergleichend dargestellt. Aus der Annahme eines Transportweges von 500 km ergab sich eine Veränderung der Verhältnisse zwischen den Werten des kumulierten Energieaufwandes für das Batchverfahren und den kontinuierlichen Prozess von 0,2 % und eine absolute Abweichung von 1,7-1,9 %. Auf Grund der geringen Relevanz dieses Parameters scheint die vorgenommene Näherung ausreichend zur Berücksichtigung der Umweltwirkungen, die aus Transportprozessen resultieren.

Tabelle 5: Einfluss von Transporten auf den KEA

Transportweg [km] zur Be- reitstellung / Entsorgung	Batch		Konti_Sc_wc	
	KEA [MJ / FE]	Abweichung [%]	KEA [MJ / FE]	Abweichung [%]
ohne	30.793		15.203	
100	30.900	0,3	15.259	0,4
200	31.008	0,7	15.316	0,7
500	31.329	1,7	15.486	1,9
1000	31.824	3,5	15.769	3,7

4.5.3 Einfluss der Chromstahlbereitstellung auf die resultierenden Toxizitätspotenziale

Aus den Ergebnissen der Wirkungsabschätzung (siehe Abschnitt 4.4.3 sowie Anhang, Abschnitt 9.1.6) lassen sich deutliche Vorteile der kontinuierlichen Synthese von m-Anisaldehyd im Cytos® Lab System hinsichtlich ökologischer Faktoren ableiten.

Tabelle 6: Einfluss der Chromstahlbereitstellung auf die resultierenden Toxizitätspotenziale

		HTP	FAETP	MAETP	TETP
		[kg 1,4-Dichlorbenzol-Äquivalente / FE]			
Konti_Sc_wc	Gesamt	559	99	137.623	18
	P Chromstahl	349	56	45.666	11
	Anteil [%]	62	56	33	63
Konti_Sc1	Gesamt	289	55	98.060	9,2
	P Chromstahl	84	13	11.013	2,7
	Anteil [%]	29	25	11	29
Konti_Sc2	Gesamt	213	42	86.955	6,8
	P Chromstahl	10	1,6	1.286	0,3
	Anteil [%]	4,6	3,7	1,5	4,6
Konti_Sc3	Gesamt	207	41	86.096	6,7
	P Chromstahl	4,1	0,7	534	0,1
	Anteil [%]	2,0	1,6	0,6	2,0

P = Produktion

Allein die Toxizitätspotenziale HTP, FAETP und TETP weisen für das „Worst case“-Szenario im Vergleich zur makroskaligen Batch-Synthese erhöhte Werte auf. Da sich die Szenarien 1 bis 3 bzw. das „Worst case“-Szenario lediglich in der Lebensdauer der verwendeten Mikro-

strukturreaktoren unterscheiden, soll im Folgenden der Einfluss der Chromstahlproduktion auf die Toxizitätspotenziale des Gesamtverfahrens diskutiert werden.

Die Gegenüberstellung in Tabelle 6 zeigt einen hohen Einfluss der Chromstahlproduktion zum Bau der Mikrostrukturreaktoren auf die resultierenden Toxizitätspotenziale von bis zu 63%. Dieser Einfluss nimmt mit steigender Lebensdauer signifikant ab. Die Umweltverträglichkeit des Gesamtverfahrens lässt sich somit durch einen langlebigen Einsatz der Bauteile aus Edelstahl deutlich erhöhen. Ist dies infolge Korrosion, Verstopfung der Mikrokanäle und ähnlichem nicht realisierbar, sollten alternative Materialien mit geringeren Emissionen an Schwermetallen in der Produktion auf ihre Einsetzbarkeit hin untersucht werden.

4.6 Einfluss der Ausbeute auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung

Durch die Überführung der Beispielsynthese in einen kontinuierlichen Prozess im Mikrostrukturreaktor konnte eine Ausbeuteerhöhung um 27 % erreicht werden. Dieser Effekt beeinflusst in erheblichem Maße die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung. Im Folgenden soll nun eine Auftrennung der zwei das Ergebnis dominierenden Aspekte, zum einen der Chemikalienbedarf und zum anderen der Energiebedarf während der Synthese, vorgenommen werden. Ziel ist es zu hinterfragen, ob und in welchem Umfang die Verringerung des Energiebedarfes während der Synthese durch die veränderte Prozessführung allein zu einer Verringerung der resultierenden Umweltlasten führt, wenn demgegenüber ein erhöhter Aufwand bei der Bereitstellung der Mikrostrukturreaktoren steht. Es wurde zu diesem Zweck eine mit dem kontinuierlichen Verfahren vergleichbare Ausbeute von 88 % für das Batch-Verfahren angenommen. Die erhaltenen Ergebnisse können jedoch lediglich als konservative Abschätzung gesehen werden, da diese Ausbeuteerhöhung in der Praxis nur unter erheblichem Mehraufwand an Energie zum Kühlen und Rühren realisierbar wäre.

In Abbildung 10 ist, ausgehend von Ausbeuten von 60 bzw. 88 % im Batch-Verfahren, die Änderungen innerhalb der einzelnen Wirkkategorien dargestellt, die sich aus der Überführung in das kontinuierliche Verfahren im Cytos®-Lab-System im „Worst case“-Szenario ergeben. Dieses Szenario geht von einem wöchentlichen Wechsel der Mikrostrukturreaktoren aus.

Es zeigt sich, dass die aus der Erhöhung der Reaktionstemperatur resultierende Verringerung des Energiebedarfes bei gleichen Ausbeuten zu Reduktionen in der Mehrzahl der Wirkkategorien führt, während der negative Trend in den Wirkkategorien Human- und Ökotoxizität noch deutlicher hervortritt.

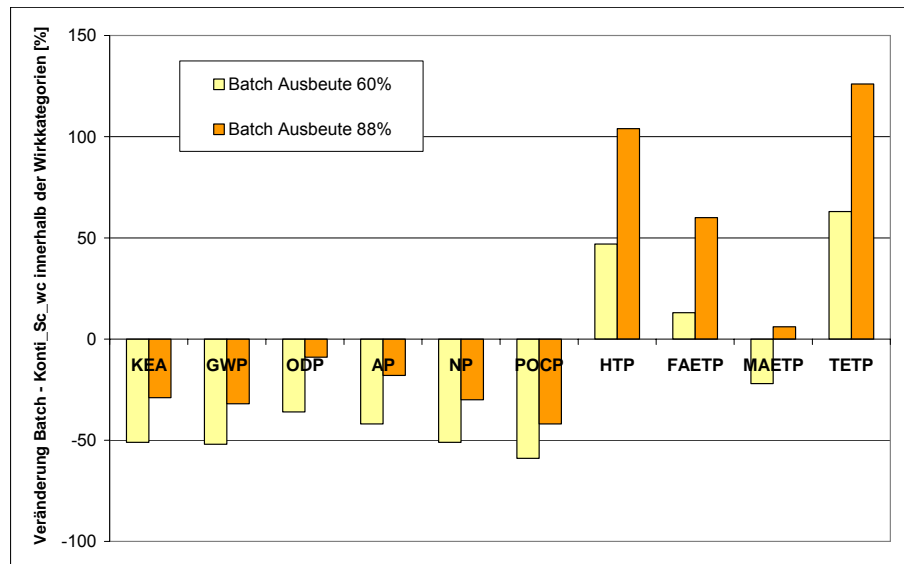


Abbildung 10: Einfluss der Ausbeute auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung; Variation der Wirkkategorien durch kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor (Szenario Konti_wc) im Vergleich zum Batch-Verfahren (Ausbeute von 60 bzw. 88%)

Der Zeitpunkt einer ausgeglichenen Bilanz verschiebt sich im Fall des HTP dann beispielsweise von ca. 2 Monaten auf eine Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren von fast 6 Monaten. Für eine dem Doppelmantelreaktor vergleichbare Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren zeigt Abbildung 10 schließlich eine Verringerung der resultierenden Umweltbelastungen in allen Wirkkategorien auch bei gleicher Ausbeute, hervorgerufen durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor.

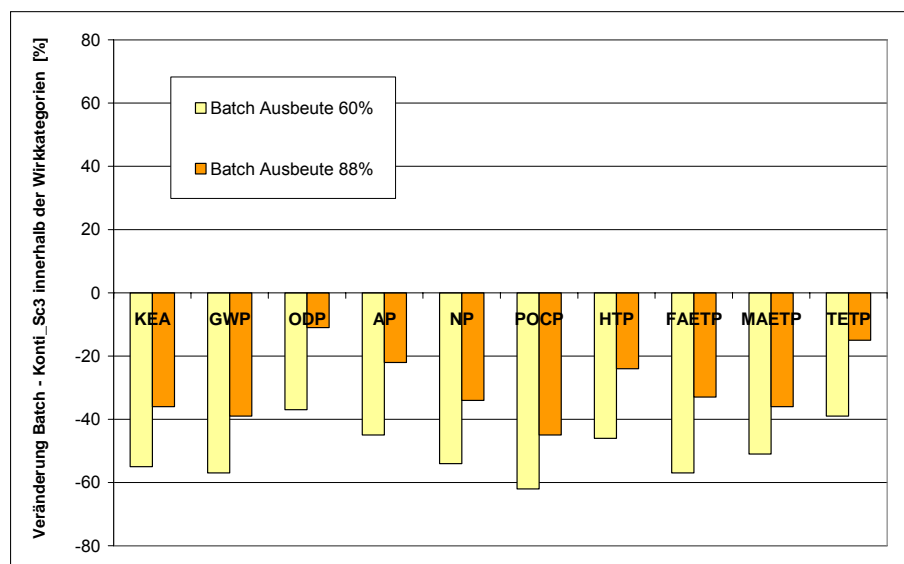


Abbildung 11: Einfluss der Ausbeute auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung; Variation der Wirkkategorien durch kontinuierliche Prozessführung im MR (Szenario Konti_Sc3) im Vergleich zum Batch-Verfahren (Ausbeute von 60 bzw. 88%)

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Fallbeispiel 1

4.7.1 Auswertung der Ergebnisse der Wirkungsabschätzung und Sensitivitätsanalysen

Zur Abschätzung des ökologischen Potenzials der Mikroreaktionstechnik durch den Ersatz herkömmlicher diskontinuierlicher, makroskaliger Produktionsanlagen wurden diese im Rahmen der vorgestellten Ökobilanz anhand der Synthese von m-Anisaldehyd vergleichend gegenübergestellt. Die erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf die untersuchten Verfahrensalternativen sowie die gewählte Beispielsynthese und gelten unter den im Rahmen der Bilanzierung getroffenen Annahmen.

Für die gewählte Beispielsynthese zeigen die Ergebnisse der vergleichenden Ökobilanz auf Sachbilanzebene und auf Basis einer Wirkungsabschätzung in der Mehrzahl der betrachteten Kategorien deutliche ökologische Vorteile der kontinuierlichen Verfahrensalternative im Cytos®-Lab-System im Vergleich zum diskontinuierlich betriebenen Doppelmantelreaktor.

Für die Gegenüberstellung herangezogen wurden auf Sachbilanzebene der Chemikalienbedarf und im Rahmen der Wirkungsabschätzung die Kategorien kumulierter Energieaufwand, Verbrauch abiotischer Rohstoffe, Flächenverbrauch, Treibhauspotenzial, Ozonabbau-potenzial, Potenzial zur Bildung von Photooxidantien, Versauerungspotenzial, Eutrophierungspotenzial, Humantoxizitätspotenzial sowie Ökotoxizitätspotenzial. Dieses untergliederte sich wiederum in Ökotoxizitätspotenziale in Süßgewässern, marinen Gewässern und in landwirtschaftlich genutzten Böden.

Die aufgezeigten Vorteile resultieren zum einen aus dem verringerten Lösungsmittel- und Eduktbedarf, verbunden mit einem geringeren Entsorgungsaufwand für die kontinuierliche, mikro-skalige Verfahrensalternative. Dies ist sowohl auf die Erhöhung der Ausbeute an m-Anisaldehyd als auch auf die geringere Zahl notwendiger Spülschritte zurückzuführen. Zum anderen ergab sich aus der im kontinuierlichen Verfahren möglichen Erhöhung der Reaktionstemperatur ein deutlich verringerter Energiebedarf. Diese Einsparung insbesondere an Kühlenergie ist hierbei um ein Vielfaches höher als der sich aus der Produktion der Mikrostrukturreaktoren ergebene energetische Mehraufwand. Es hat sich zudem gezeigt, dass mit Ausnahme der Produktion der Mikrostrukturreaktoren die Bereitstellung der Peripherie nahezu keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Ökobilanz hat. Hier kann eine kurze Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren jedoch zu einer Erhöhung des human- und ökotoxikologischen Belastungspotenzials führen. Diese Erhöhung resultiert vornehmlich aus der Edelstahlproduktion. Es sollte daher nicht zuletzt auch aus ökonomischen Gesichtspunkten besonderes Augenmerk auf die Langlebigkeit der Mikrostrukturreaktoren aus Edelstahl gelegt werden.

Eine Analyse des Einflusses der Umsatzsteigerung infolge der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor ergab, dass allein die Verringerung des Energiebedarfes bei gleicher Ausbeute zu einer Reduktion der Umweltlasten in der Mehrzahl der betrachteten Wirkkategorien führt. Die Problematik der erhöhten Toxizitäts- und Ökotoxizitätspotenziale tritt jedoch noch deutlicher zu Tage. Ist ein langfristiger Einsatz der mikrostrukturierten Bauteile aus Edelstahl aufgrund von Korrosion, Verstopfung der Mikrokanäle u.ä. nicht gegeben, sollte zur Erhöhung der Umweltfreundlichkeit der Einsatz alternativer Materialien mit geringeren Emissionen an Schwermetallen in der Produktion geprüft werden.

Die im Anwendungsbeispiel 1 erhaltenen Ergebnisse stützen die These 5:

Der Einsatz der Mikroverfahrenstechnik in der chemischen Synthese kann aufgrund der inhärenten Vorteile dieser Verfahrenstechnik - eine sehr hohe Wärmeaustauschkapazität und die erhöhte Sicherheit der Prozessführung infolge miniaturisierter Reaktionsräume - zu deutlichen ökologischen Vorteilen gegenüber konventionellen Batch-Prozessen führen.

4.7.2 Methodische Schlussfolgerungen

Neben den im vorangehenden Abschnitt gezogenen Schlussfolgerungen, die sich aus den Ergebnissen des Fallbeispiels 1 hinsichtlich der ökologischen Potenziale der Mikroreaktionstechnik ziehen lassen, erlaubt die durchgeführte Ökobilanz auch Schlussfolgerungen methodischer Natur.

Zum einen hat sich die Lebenswegbilanzierung als sehr wertvoll hinsichtlich einer quantitativen Aussage bezüglich der aus der jeweiligen Prozessführung resultierenden Umweltbelastungspotenziale erwiesen. So weist die Bereitstellung der Chemikalien in beiden Alternativen den höchsten Anteil an der Wirkkategorie KEA auf, noch vor dem Energiebedarf zur Durchführung der Synthese (siehe auch Abschnitt 9.1.8, Tabelle 26 bzw. 27). Auch der Anstieg des Human- und Ökotoxizitätspotenzials bei häufigem Wechsel der Mikrostruktureaktoren konnte nur deshalb sichtbar gemacht werden, weil die Herstellung der Reaktoren, insbesondere die Chromstahlproduktion, mit in die Bilanzierung einbezogen worden ist. Die alleinige Betrachtung des Produktionsschrittes in den jeweiligen Reaktoren hätte somit eine falsche Aussage bezüglich der resultierenden Umweltentlastungen, die sich aus der Mikroreaktionstechnik ergeben können, zum Ergebnis gehabt. Als Fazit aus diesen Erfahrungen lässt sich folgende allgemeine Anforderung an eine Methodik stellen, die eine Optimierung chemischer Neuentwicklungen hinsichtlich ökologischer Nachhaltigkeit zum Ziel hat:

Eine Lebenswegbilanzierung, d.h. das Einbeziehen vor- und nachgelagerter Prozessschritte, ist auch während der Forschungs- und Entwicklungsphase unerlässlich,

wenn Aussagen über die ökologische Nachhaltigkeit von Alternativen getroffen werden sollen.

Somit ist These 3 bestätigt.

Zum anderen stützen die erhaltenen Ergebnisse die Annahme von Walk et al.^[91], dass der KEA als Leitindikator für eine Reihe von Wirkkategorien fungieren kann. Abbildung 12 zeigt die prozentuale Abweichung innerhalb der einzelnen Wirkkategorien infolge des Ersatzes der Batch-Technik durch das kontinuierliche Verfahren im Mikrostrukturreaktor bezogen auf den KEA.

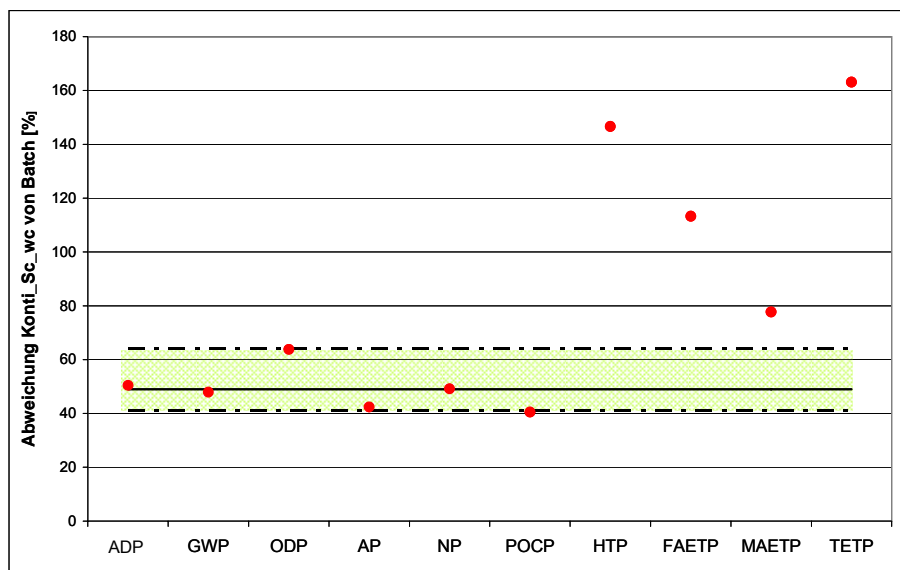


Abbildung 12: Darstellung der Abweichung der übrigen Wirkkategorien vom Leitindikator KEA, die sich aus der prozentualen Variation von „Konti_sc_wc“ gegenüber „Batch“ ergibt

Die Standardabweichung s der Wirkkategorien abiotischer Ressourcenabbau (ADP), Treibhauspotenzial (GWP), Ozonabbaupotenzial (ODP), Versauerungspotenzial (AP), Eutrophierungspotenzial (NP) sowie dem Potenzial zur Bildung von Photooxidantien (POCP) bezogen auf den kumulierten Energieaufwand beträgt 15 %. Die durchschnittliche Abweichung DA beträgt 11 %. Diese Werte können für eine Abschätzung im frühen Entwicklungsstadium als ausreichend gering angesehen werden. Die Ergebnisse aus Fallbeispiel 1 bestätigen somit die Annahme, dass der KEA als Leitindikator zur Abbildung der übrigen genannten Wirkkategorien mit einer für das frühe Prozessdesign hinreichenden Genauigkeit fungieren kann.

Dem gegenüber steht eine Standardabweichung s der Wirkkategorien im Bereich Human- und Ökotoxizität bezogen auf den KEA von 167 %. Die durchschnittliche Abweichung DA beträgt 153 %. Entgegen den Schlussfolgerungen von Walk et al.^[91] muss somit festgestellt werden, dass der KEA kein geeigneter Indikator ist, um die potenziellen Auswirkungen eines Prozesses, die sich innerhalb dieser Wirkkategorien ergeben, abzuschätzen. Dies gilt nicht nur, wie von Walk et al. angenommen, für die Bilanzierung stark toxischer Substanzen,

sondern kann sich, wie im vorliegenden Fall auch aus vor- oder nachgelagerten Prozessschritten ergeben, ohne dass der Stoff selbst stark toxische Eigenschaften besitzt. Es kann folgendes geschlussfolgert werden:

Der KEA ist als Leitindikator zur Abschätzung der Wirkkategorien ADP, GWP, ODP, AP, NP sowie POCD im Rahmen der forschungsbegleitenden Bilanzierung chemischer Neuentwicklungen mit hinreichender Genauigkeit geeignet. Für die Prognose von Human- und Ökotoxizitätspotenzialen besitzt er hier jedoch nur geringe Aussagekraft.

Somit ist These 4 bestätigt. Eine Ausnahme können hier nur Verfahren bilden, die von einer vergleichbaren Emissionscharakteristik gekennzeichnet sind.

Es handelt sich jedoch sowohl im Falle der Humantoxizität als auch im Falle der Ökotoxizität um bedeutende Kriterien hinsichtlich des Designs ökologisch nachhaltiger chemischer Substanzen, Synthesewege oder Verfahrenstechniken. Aufgrund der Komplexität der Wirkmechanismen human- bzw. ökotoxisch aktiver Verbindungen in der Umwelt einerseits und der möglichen Vielzahl dieser Verbindungen andererseits existiert keine einfache und schnelle Methodik der quantitativen Abschätzung der Größe des jeweiligen Wirkpotenzials. Als nachteilig ist in diesem Zusammenhang auch zu nennen, dass das human- und ökotoxische Potenzial, das von den verwendeten Stoffen während ihres Einsatzes oder ihrer Herstellung selbst ausgeht, in der Ökobilanz nur unzureichend abgebildet wird. Hinzu kommt, dass in der frühen Entwicklungsphase häufig wenige Informationen hinsichtlich der späteren, technischen Umsetzung sowie der Form der Entsorgung und der daraus resultierenden Emissionspfade in die Umwelt verfügbar sind. Der im Rahmen von Ökobilanzen verfolgte Ansatz zur Bilanzierung human- und ökotoxischer Umweltbelastungspotenziale ist somit für den Einsatz im Rahmen einer Screeningmethode nicht geeignet.

Es war daher notwendig, für die nachfolgend vorgestellte Methodik einer forschungsbegleitenden Bilanzierung eine andere Möglichkeit der Darstellung dieser Aspekte zu finden.

5 Methodenentwicklung einer forschungsbegleitenden Bilanzierung

Im frühen Designstadium chemischer Neuentwicklungen ist der Untersuchungsraum für den Forscher im Allgemeinen sehr groß. Während noch vor wenigen Jahrzehnten zumeist eine Ausbeutemaximierung im Fokus der Untersuchungen stand, erlangen aktuell weitere, teilweise gegenläufige Kriterien wie ökologische Auswirkungen oder ökonomische Performance zunehmende Bedeutung. Somit wird, wie bereits in der Problemstellung (Abschnitt 3.1) erläutert, aus dem einkriteriellen ein multikriterielles Entscheidungsproblem.

Zur Unterstützung des Entscheidungsfindungsprozesses durch die gezielte Auswahl von ökologisch vorteilhaften Konfigurationen im Rahmen eines Optimierungsprozesses soll im Folgenden die Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung vorgeschlagen werden. Sie beinhaltet ein Screening nach der vorteilhaftesten Parameterkonfiguration unter Beachtung teils gegenläufiger Einzelaspekte in einem iterativen Prozess.

Die forschungsbegleitende Bilanzierung basiert auf einer vereinfachten Ökobilanz und erfolgt ebenfalls entlang der gesamten Prozesskette. Obwohl die ganzheitliche Betrachtung die Komplexität deutlich erhöht, wäre der Fehler einer Optimierung lediglich einzelner Prozessschritte nicht tolerierbar (siehe hierzu auch Abschnitt 4.7.2). Dieser Fehler ergibt sich, wenn die sich aus einer Variation ergebenden Auswirkungen erst an einem anderen Glied der Prozesskette sichtbar werden. Um den Umfang der zu erhebenden Datenbasis dennoch einzuschränken, wird an definierten Stellen der Prozesskette eine Auswahl möglicher Folgeschritte getroffen, so dass am Ende des Optimierungsverfahrens eine geringe Anzahl möglicher Lösungskandidaten zur Entscheidung steht. Da die Optimierung für jeden Prozessschritt separat erfolgt, handelt es sich hierbei um eine lokale Optimierung. Durch die Verknüpfung der lokal anhand der berücksichtigten Kriterien optimierten Prozessschritte zu einer Lebenswegbilanzierung kann sich jedoch an eine Optimierung des Gesamtprozesses angenähert werden.

Im Gegensatz zur Methode der Ökobilanzierung, die allgemein der „Entscheidungsfindung vor der Suche“ (siehe Abschnitt 2.2.3) zugeordnet werden kann, stellt die hier vorgeschlagene Methode eine „Entscheidungsfindung während der Suche“ dar. Dies hat den Vorteil, dass eine auf die Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ fokussierte Ausrichtung des Designprozesses erfolgen kann. Zur Validierung der Methode sollte zum Abschluss des Optimierungsprozesses, z.B. vor der Markteinführung oder zum Nachweis der Förderwürdigkeit, das entwickelte Syntheseverfahren einer detaillierten Ökobilanzierung unterzogen werden. Ergeben sich starke Abweichungen zwischen den Ergebnissen beider Bilanzierungsmethoden, muss das entwickelte Syntheseverfahren revidiert werden. Führt eine Bewertung auf Basis

einer Ökobilanzierung jedoch zu einem vergleichbaren Ergebnis wie der Endpunkt der forschungsbegleitenden Bilanzierung, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Zwischenergebnisse des Screenings korrekt im Sinne einer vollständigen Ökobilanzierung bestimmt wurden.

5.1 Unterstützung bei der Suche nach ökologisch nachhaltigen Alternativen

5.1.1 Die Kriterien

Im Rahmen der Problemdiskussion wurden als Anforderungen an eine ökologische Screeningmethode einerseits Schnelligkeit und andererseits Aussagekraft sowie Richtigkeit gestellt. Um dem Rechnung zu tragen, wurde nach Kriterien gesucht, die einen großen Bereich ökologisch relevanter Fragestellungen abdecken und bereits in der F&E-Phase zugänglich sind. Hierbei sollte der Verlust an Informationen im Vergleich zu einer Ökobilanz möglichst gering ausfallen. Die Auswahl und die Berechnung der drei Kriterien, die als Schlüsselfaktoren in der forschungsbegleitenden Bilanzierung vorgeschlagen werden, soll im Folgenden näher beschrieben werden.

5.1.1.1 Energieeffizienzfaktor E_{EF}

Der kumulierte Energieaufwand stellt einen Leitindikator dar, der in hohem Maße mit den übrigen Wirkkategorien einer Ökobilanz korreliert. Dies wurde zum einen durch die Arbeiten von Walk et al.^[91] belegt und zum anderen auch im Fallbeispiel 1 demonstriert. Eine Ausnahme bilden die Humantoxizitäts- und Ökotoxizitätspotenziale (siehe Abschnitt 4.7.2). Vor diesem Hintergrund wurde der KEA als eines der Kriterien ausgewählt, anhand dessen die forschungsbegleitende Bilanzierung vorgenommen wird. Mit Hilfe dieses Kriteriums wird eine Abschätzung sowohl des Energieaufwandes, als auch des Verbrauches abiotischer Rohstoffe sowie potenzieller Auswirkungen hinsichtlich Treibhauseffekt, stratosphärischem Ozonabbau, Photooxidantienbildung, Versauerung und Eutrophierung vorgenommen. Der KEA umfasst hierbei im Fallbeispiel 2 (näheres hierzu siehe Kapitel 6) den Energieaufwand E zur Bereitstellung der Edukte und Lösungsmittel B , zur Durchführung der Synthese S , zur Aufarbeitung A und Verwendung der Produkte V sowie zur Entsorgung der Chemikalien D und wird in [MJ / kg] angegeben. Zur Vereinheitlichung der gewählten Kriterien und zur besseren Unterscheidung der verschiedenen Bezugsebenen wird im weiteren Verlauf für den speziellen Fall, dass der KEA auf die Masse an synthetisiertem Produkt bezogen angegeben wird, der Terminus „Energieeffizienzfaktor“ E_{EF} verwendet.

Der E_{EF} wird wie folgt berechnet:

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

Sollen verschiedene chemische Verbindungen, die z.B. eine vergleichbare Funktionalität oder eine andere funktionelle Einheit aufweisen, die einen Vergleich ermöglicht, gegenübergestellt werden, dann ist eine Bestimmung des E_{EF} auf molarer Basis sinnvoll. Dies gilt gleichermaßen für die nachfolgend vorgestellten Kriterien GU_{EF} sowie K_{EF} .

5.1.1.2 Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF}

Wie bereits erläutert, ist das Kriterium KEA zur Abschätzung und zum Vergleich von Gefahrenpotenzialen, die von alternativen Syntheseverfahren ausgehen, wenig geeignet. Sie spielen jedoch eine bedeutende Rolle bei der Implementierung des „Green Chemistry“-Ansatzes in die anwendungsorientierte chemische Forschung und Entwicklung. Die Aufdeckung möglicher Gefahrenpotenziale für den Menschen und die belebte Umwelt und deren Vermeidung an einem möglichst frühen Punkt der Entwicklung muss somit essentieller Bestandteil einer ökologischen Screeningmethode sein. Somit musste ein Kriterium gefunden werden, das zur Abbildung der Gefahrenpotenziale hinsichtlich Human- und Ökotoxizität, die von den eingesetzten Substanzen ausgehen, geeignet ist. Ein-Punkt-Modelle wie der Eco-Indicator 99^[87] können hierbei keine detaillierte Informationsgrundlage für die Ursache eines Risikos bereitstellen. Zudem können mit Hilfe dieser Methodik nur Stoffe bewertet werden, für die bereits Ökopunkte bestimmt wurden. Ähnliches gilt für die Bewertung human- und ökotoxischer Effekte im Rahmen einer Ökobilanz. Dies würde bei der Bewertung neu entwickelter Syntheseverfahren, bei denen häufig auch neue oder bisher nur im Forschungsbereich zum Einsatz kommende Chemikalien verwendet werden, zu großen Datenlücken führen.

Ein geeigneter Ansatz zur Bestimmung von Gefahrenpotenzialen, die von zum Einsatz kommenden Chemikalien ausgehen, stellt dagegen die EHS-Methode nach Koller^[56] dar. Die von Koller entwickelte Methodik umfasst elf Kategorien aus den Bereichen Umwelt, Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz und soll eine Abschätzung von Gefahrenpotenzialen im frühen Stadium des Prozessdesigns ermöglichen (siehe dazu auch Kapitel 2.2.2). Obwohl jede dieser elf von Koller vorgeschlagenen Kategorien ihre eigene Aussagekraft hat und das Wissen über den zu entwickelnden Prozess erhöht, ist es jedoch nur unter immensem Rechenaufwand möglich, elf Subkriterien in die Optimierung einzubeziehen. Es musste somit eine Auswahl an Kategorien getroffen werden, die für die forschungsbegleitende Bilanzierung besonders geeignet sind. Hierbei wurde sich an den Wirkkategorien Human- und Öko-

toxizität orientiert, die aus der Ökobilanzierung bekannt sind. Um diese möglichst adäquat abzubilden, wurden die Kategorien „Acute Toxicity“ (AcT), „Chronic toxicity“ (ChT) und „Water-mediated effects“ (WmE) ausgewählt. Anhand der von Koller vorgenommenen Klassierung von Chemikalien, die auf ihrer Einordnung in bestimmte Risikogruppen (EU-Klassifizierung, Wassergefährdungsklasse u.a.) beruht, wird eine Indexgröße $IndVal_{ij}$ für eine Substanz j in einer Kategorie i bestimmt. Diese wird im darauf folgenden Schritt anhand des tatsächlichen Risikos einer Exposition vermindert oder erhöht. Der so genannte „Fate Index“ F_{ij} wird im Falle der akuten sowie chronischen Toxizität auf Basis der Mobilität M und im Falle „Wasser-vermittelter Effekte“ anhand der Abbaubarkeit De und des Akkumulationsverhaltens Ac der Stoffe bestimmt. Die Summe aus beiden Indizes ergibt die „Effective Dangerous Property“ EDP_{ij} , wobei negative Werte nicht zugelassen werden (siehe Gleichung 2). Die Größe $PhysVal$ in Tabelle 7 beschreibt hierbei die physikalische Größe eines EHS-Effektes und besitzt somit eine Einheit.

$$EDP_{i,j} = | IndVal_{i,j} + F_{i,j} | \quad EDP_{i,j} \in [0...1,5] \quad (2)$$

Tabelle 7: Bestimmung der Größe von F_{ij} (Fate Index) für verschiedene DP_{ij} (Dangerous Property) nach Koller^[56]

$DP_{i,j}$	$F_{i,j}$	Bandbreite $F_{i,j}$
M	0	0
AcT, ChT	$0,2 * \log(PhysVal_{mobility, j})$	$-0,8 \leq F_{i,j} \leq 0,2$
$WmE, organische Stoffe$	$0,25 * \log(PhysVal_{degradation, j} * PhysVal_{accumulation, j})$	$-0,5 \leq F_{i,j} \leq 0,5$
$WmE, anorganische Stoffe$	$0,25 * \log(PhysVal_{accumulation, j})$	$0 \leq F_{i,j} \leq 0,5$

Da die von einer Substanz ausgehende Gefahr sich aus dem Produkt von Risiko und Exposition ergibt, bestimmt Koller im nächsten Schritt das „Potential of Danger“ PoD_{ij} . Hierbei wird die Masse des eingesetzten Stoffes mit dem EDP_{ij} verrechnet, wobei EDP_{ij} exponentiell eingeht (siehe Gleichung 3).

$$PoD_{i,j} = m_{i,j} * 10^{a_i * EDP_{i,j} - b_i} \quad [\text{Einheit}] \quad (3)$$

Die Variablen a_i und b_i für die verschiedenen Kategorien i ergeben sich aus der Gleichung zur Bestimmung der physikalischen Größe $PhysVal$.

In einem letzten Schritt nimmt Koller eine Abschätzung vor, inwieweit sich das PoD_{ij} durch den Einsatz verschiedener Verfahrenstechniken verändert. Den Hintergrund für diesen

Schritt stellt der Ansatz dar, dass durch den Einsatz bestimmter Verfahrenstechniken das Risiko einer Exposition vermindert oder verhindert werden kann. So werden nicht beherrschbare Risiken deutlich bzw. hohe Werte für PoD_{ij} durch die Verwendung von Synthesetechniken, die eine Emission in die Umwelt verhindern, relativiert. Das „Remainig Potential of Danger“, d.h. das verbleibende Gefahrenpotenzial $RPoD_i$, berechnet sich wie folgt:

$$RPoD_i = \left(\sum_j PoD_{ij} * \prod_k T_{i,j,k} \right) \quad [\text{Einheit}] \quad (4)$$

Hierbei ist jede Technologie k gekennzeichnet durch Randbedingungen und einen Technologiefaktor $T_{i,j,k}$. Anhand der Randbedingungen wird im Vorfeld der Berechnungen die Möglichkeit geprüft, die jeweilige Technologie zur Reduktion eines SHE-Effektes i für eine Substanz j einzusetzen.

Um nun einen Vergleich des Einsatzes verschiedener Substanzen (Edukte, Lösungsmittel, Hilfsmittel etc.) hinsichtlich der resultierenden Gefahrenpotenziale für den Menschen und die belebte Umwelt vornehmen zu können, wird als zweites Kriterium der „Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt“ GU_{EF} berechnet. Der GU_{EF} ergibt sich hierbei aus dem nach Koller berechneten $RPoD_{ij}$ bezogen auf die Masse an resultierendem Produkt. Wie bereits erläutert, wird der GU_{EF} hierbei in drei Subkriterien untergliedert: $GU_{EF}AcT$, $GU_{EF}ChT$ und $GU_{EF}WmE$. Diese beziehen sich auf die Kategorien „Acute toxicity“, „Chronic toxicity“ und „Water-mediated effects“.

$$GU_{EF}AcT = \frac{\sum_{j=1}^n RPoD_{acute\ toxicity, j}}{m_{Produkt}} \quad (5)$$

$$GU_{EF}ChT = \frac{\sum_{j=1}^n RPoD_{chronic\ toxicity, j}}{m_{Produkt}} \quad (6)$$

$$GU_{EF}WmE = \frac{\sum_{j=1}^n RPoD_{water\ mediated\ effects, j}}{m_{Produkt}} \quad (7)$$

Ziel der Bestimmung des GU_{EF} ist es, die Auswirkungen einer Parametervariation auf die resultierenden Gefahrenpotenziale des Gesamtprozesses sowie den Anteil einzelner Substanzen daran aufzuzeigen und somit Hilfestellung bei der Entwicklung toxikologisch unbedenklicher Syntheseverfahren zu leisten.

5.1.1.3 Kosteneffizienzfaktor K_{EF}

Wie in den Ausführungen zur Problemstellung dargestellt, finden ökologisch vorteilhafte Alternativen zum Stand der Technik häufig nur dann Eingang in die industrielle Produktion, wenn sie ökonomisch konkurrenzfähig sind. Als drittes Kriterium wurde daher der Kosteneffizienzfaktor K_{EF} in die forschungsbegleitende Bilanzierung aufgenommen. Die Berechnung des K_{EF} orientiert sich hierbei an den aktuellen Ansätzen zur Durchführung einer „Life-Cycle-Costing“-Analyse und erfolgt anhand der Kosten für die Bereitstellung B von Edukten, Lösungsmitteln sowie Hilfsmitteln, der Kosten während Synthese S und Aufarbeitung A , der Verwendung V sowie der Entsorgung D .

$$K_{EF} = \frac{\left\{ \sum_{j=1}^n K_{B,j} + \sum_{u=1}^n K_{S,u} + \sum_{x=1}^n K_{A,x} + \sum_{y=1}^n K_{V,y} + \sum_{z=1}^n K_{D,z} \right\}}{m_{\text{Produkt}}} \quad (8)$$

Obwohl die Personalkosten in der universitären F&E nur schwer standardisierbar und kaum auf einen späteren Produktionsprozess übertragbar sind, sollten sie, wenn möglich, in die Bilanzierung aufgenommen werden, da sie auf arbeitsintensive Prozessschritte hinweisen. Werden verschiedene Verfahrenstechniken verglichen, kommen die Kosten für die Apparaturen, Geräte etc. hinzu. Sie werden wiederum bezogen auf die Masse an synthetisiertem Produkt dargestellt und können über deren Anschaffungskosten und Lebensdauer bestimmt werden.

5.1.2 Die Vorgehensweise

Die forschungsbegleitende Bilanzierung erfolgt in enger Zusammenarbeit mit einem Experten auf dem Gebiet des jeweiligen F&E-Gegenstandes oder wird von diesem selbst durchgeführt. Zu Beginn erfolgt eine Auswahl von bereits existierenden oder neu erstellten Synthese- bzw. Aufarbeitungsvorschriften sowie eine Reihe möglicher Parametervariationen. Das Ziel ist in beiden Fällen die Optimierung des jeweiligen Ansatzes hinsichtlich ökologischer Nachhaltigkeit des Gesamtprozesses. Die getroffene Auswahl stellt hierbei lediglich eine Ausgangskonfiguration dar und kann zu jedem Zeitpunkt der Bilanzierung in Anpassung an aktuelle Forschungsergebnisse variiert werden. Ist die Ausgangskonfiguration festgelegt, erfolgt parallel zur Durchführung der Versuchsreihen die Schaffung der Datenbasis zur Bilanzierung. Um den Aufwand für diesen Schritt so gering wie möglich zu halten, sollte der Zugriff auf entweder frei zugängliche externe oder auf interne Datenbanken elektronisch erfolgen.

Sind die sich aus einer Parametervariation ergebenden Input- und Outputströme bekannt, kann die Berechnung der Effizienzfaktoren vorgenommen werden. Letztendlich werden die

sich aus der Variation eines Parameters ergebenen Änderungen innerhalb aller drei Effizienzfaktoren inklusive der Darstellung der Subkriterien in einer Performancematrix zusammengefasst dargestellt (Abbildung 13).

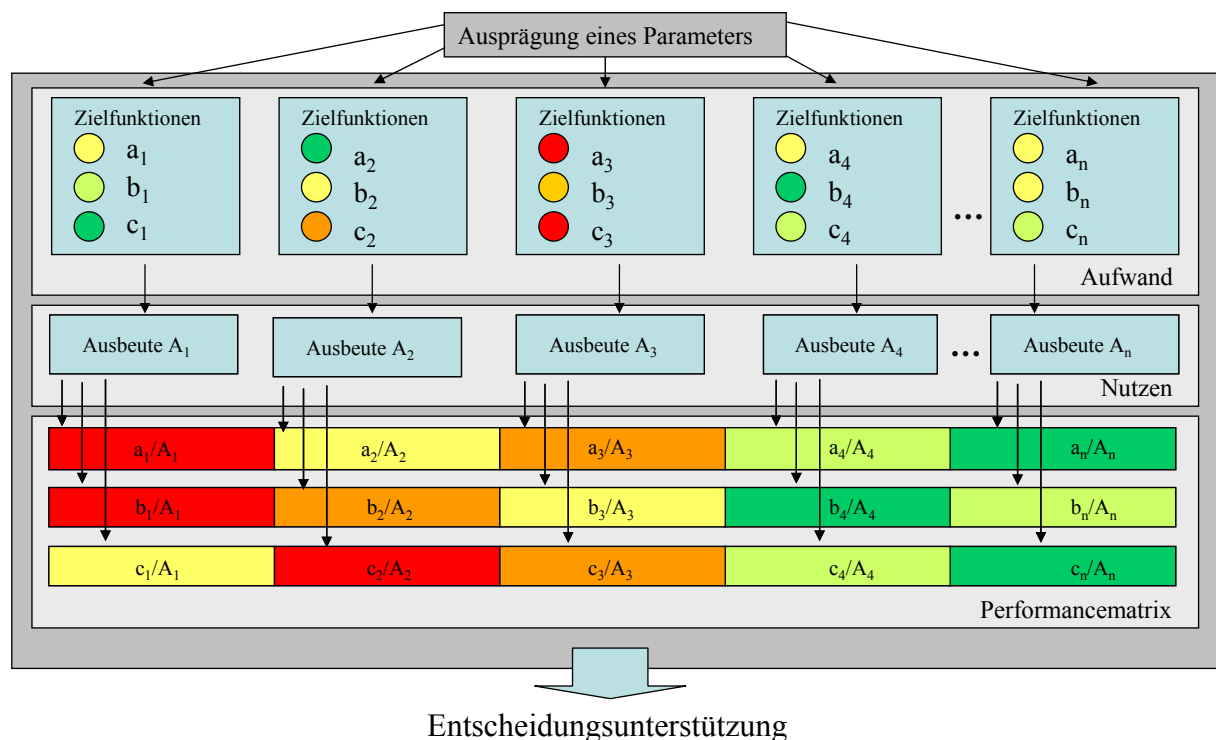


Abbildung 13: Erstellen der Performancematrix

Die Ergebnisse der Bilanzierung führen zu neuen Erkenntnissen, die einerseits zur weiteren Optimierung der jeweiligen Vorschrift herangezogen werden können und andererseits neue Forschungsansätze aufzeigen. Hieraus ergeben sich wiederum neue Entwicklungsschwerpunkte.

Bei der Bewertung der Ergebnisse besteht jedoch das Problem der Gegenüberstellung mehrerer Lösungskandidaten hinsichtlich mehrerer Kriterien. Diese Konstellation ist aus dem Forschungsfeld der multikriteriellen Optimierung gut bekannt. Zur Lösung derartiger Probleme werden im Allgemeinen standardisierte Ansätze wie das so genannte Pareto-Verfahren eingesetzt. Durch Anwendung dieses Verfahrens wird versucht, Lösungskandidaten zu ermitteln, die nicht hinsichtlich aller Kriterien schlechter als einer der übrigen Kandidaten abschneiden. Diese werden auch als „paretooptimale Kandidaten“ bezeichnet. Im Gegensatz hierzu werden so genannte „dominierte Kandidaten“ unterschieden, die hinsichtlich aller Kriterien schlechtere Werte als alle der übrigen Kandidaten aufweisen. Dieses Verfahren kann verwendet werden, um eine Vorauswahl an auszuschließenden Parameterkonfigurationen zu treffen. Im Falle paretooptimaler Alternativen müssen zusätzlich Fachkenntnisse eingesetzt werden, mit deren Hilfe Präferenzen festgelegt und eine totale bzw. partielle

Ordnung anhand dieser Präferenzen vorgenommen werden kann. Nach dieser Methode arbeiten auch die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Outranking-Ansätze.

5.2 Unterstützung bei der Entscheidungsfindung zur Auswahl ökologisch nachhaltiger Alternativen

Wie bereits im Stand der Forschung erwähnt, existieren zwei bekannte und in vielen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommende Verfahren zur Entscheidungsunterstützung mit Hilfe von Outranking-Verfahren, das ELECTRE-Verfahren nach Roy^[15] und das PROMETHEE-Verfahren nach Brans et al.^[14]. Sie bieten gegenüber klassischen Ansätzen den Vorteil, dass keine Kompensation guter und schlechter Zielerfüllungsgrade erfolgt und somit keine Detailinformationen verloren gehen. Zudem sind sie in der Lage, auch unvergleichbare, widersprüchliche und unvollständig bewertete Alternativen mit in die Bewertung einzubeziehen. In beiden methodischen Ansätzen wird ein paarweiser Vergleich von Kriterienausprägungen vorgenommen. Somit erhält der Entscheidungsträger einen Einblick in die Zusammenhänge des Entscheidungsproblems. Beide Verfahren sind daher prinzipiell gut geeignet, Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl von ökologisch vorteilhaften Parameterausprägungen im Rahmen der hier vorgestellten Methodik zu geben. Das PROMETHEE-Verfahren weist jedoch bei gleicher Eignung weniger komplexe Berechnungsvorschriften auf und ist für den Anwender leichter verständlich sowie deutlich einfacher handhabbar. Bedeutende Anforderungen an die Methodik der forschungsbegleitenden Bilanzierung sind Praxisnähe und schnelle Anwendbarkeit. Im Folgenden wird daher die multikriterielle Entscheidungsunterstützung mit Hilfe des PROMETHEE-Verfahrens vorgestellt. Die Beschreibung basiert auf einer Veröffentlichung der Entwickler Brans und Vincke aus dem Jahr 1985^[173].

Aufbauend auf einer Menge im Vorfeld ermittelter alternativer Lösungen erfolgt die Ermittlung von Präferenzen durch den paarweisen Vergleich von Alternativen A , die sich aus einer Reihe von Kriterienausprägungen k ergeben.

$$f_k : A \rightarrow \mathfrak{R}, \quad k = 1, \dots, K \quad (9)$$

Hierbei muss jeweils entschieden werden, welche der Alternativen bevorzugt wird. Dies geschieht mit Hilfe der Präferenzfunktion p_k , die die Stärke einer Alternative (a_i) bezüglich des Kriteriums gegenüber einer anderen (a_j) in die Berechnung einbringt.

Die Berechnung von p_k erfolgt nach:

$$p_k(a_i, a_j) = \begin{cases} 0 & \text{se } f_k(a_i) \leq f_k(a_j) \\ \Psi_k(f_k(a_i) - f_k(a_j)) & \text{se } f_k(a_i) \succ f_k(a_j) \end{cases} \quad (10)$$

Hierbei symbolisiert Ψ_k eine monoton steigende Funktion.

In einem nächsten Schritt werden den einzelnen Kriterien durch den Entscheidungsträger Wichtungen π_k zugeordnet, so dass eine Bewertung der relativen Bedeutung der Kriterien untereinander erfolgen kann.

$$s_{ij} = s(a_i, a_j) = \sum_{k=1}^K p_k(a_i, a_j) \pi_k \quad (11)$$

Der multikriterielle Präferenzindex s_{ij} ergibt sich dann unter gleichzeitiger Betrachtung aller Einflussgrößen. Zur Visualisierung ist s_{ij} nachfolgend anhand einer Beispielmatrix dargestellt.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	t_i
a_1	0	0,296	0,250	0,268	0,100	0,185	1,099
a_2	0,462	0	0,389	0,333	0,296	0,500	1,980
a_3	0,236	0,180	0	0,333	0,056	0,429	1,234
a_4	0,399	0,505	0,305	0	0,223	0,212	1,644
a_5	0,444	0,515	0,487	0,380	0	0,448	2,274
a_6	0,286	0,399	0,250	0,432	0,133	0	1,500
u_i	1,827	1,895	1,681	1,746	0,808	1,774	

Abbildung 14: Darstellung des multikriteriellen Präferenz-Indices s_{ij} nach einem Beispiel von Brans und Vincke^[173]

Hierbei werden die beiden Summen u_i und t_i wie folgt berechnet:

$$t_i = \sum_{j=1}^n s(a_i, a_j) \quad e \quad u_i = \sum_{j=1}^n s(a_j, a_i) \quad (12)$$

Die Summen u_i und t_i messen hierbei die Präferenz einer Einheit i -ten Grades gegenüber allen übrigen Einheiten sowie die Präferenz aller anderen gegenüber einer Einheit a_i . Aus dem Vergleich von u_i und t_i ergeben sich somit folgende Konstellationen:

$$[(t_i > t_j) \cap (u_i < u_j)] \cup [(t_i > t_j) \cap (u_i = u_j)] \cup [t_i = t_j \cap (u_i < u_j)] \Rightarrow a_i \succ a_j \quad (13)$$

(a_i wird gegenüber a_j bevorzugt)

$$[(t_i < t_j) \cap (u_i > u_j)] \cup [(t_i < t_j) \cap (u_i = u_j)] \cup [t_i = t_j \cap (u_i > u_j)] \Rightarrow a_i \prec a_j \quad (14)$$

(a_j wird gegenüber a_i bevorzugt)

$$(t_i = t_j) \cup (u_i = u_j) \Rightarrow a_i \sim a_j \quad (15)$$

(a_i und a_j sind indifferent zu einander)

$$[(t_i > t_j) \cap (u_i > u_j)] \cup [(t_i < t_j) \cap (u_i < u_j)] \Rightarrow a_i \not\sim a_j \quad (16)$$

(a_i und a_j sind nicht vergleichbar).

Diese binären Beziehungen können wiederum in einer Matrix dargestellt werden.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
a_1	$a_1 \sim a_1$					
a_2	$a_2 \not\sim a_1$	$a_2 \sim a_2$				
a_3	$a_3 \succ a_1$	$a_3 \not\sim a_2$	$a_3 \sim a_3$			
a_4	$a_4 \succ a_1$	$a_4 \not\sim a_2$	$a_4 \not\sim a_3$	$a_4 \sim a_4$		
a_5	$a_5 \succ a_1$	$a_5 \succ a_2$	$a_5 \succ a_3$	$a_5 \succ a_4$	$a_5 \sim a_5$	
a_6	$a_6 \succ a_1$	$a_6 \not\sim a_2$	$a_6 \not\sim a_3$	$a_6 \not\sim a_4$	$a_6 \prec a_5$	$a_6 \sim a_6$

Abbildung 15: Darstellung der multikriteriellen Präferenz-Beziehungen nach einem Beispiel von Brans und Vincke^[173]

Letztendlich kann ein partielles Ranking der Alternativen vorgenommen werden. Dieses ist in Abbildung 16 grafisch dargestellt.

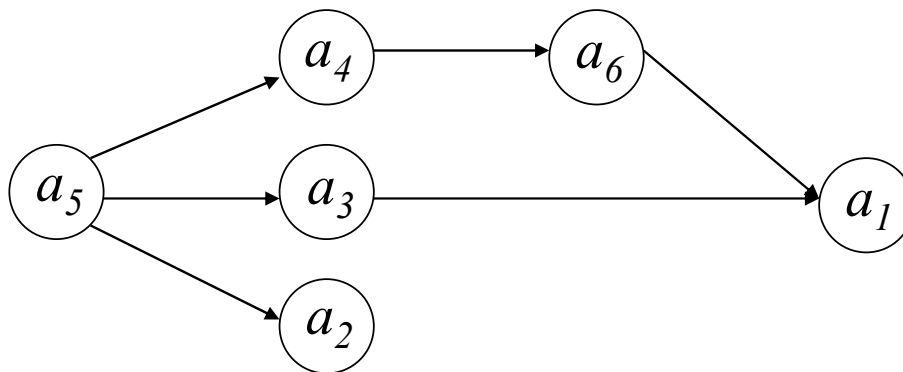


Abbildung 16: Partielles Ranking von Alternativen durch das PROMETHEE-Verfahren nach Brans und Vincke^[179]

In diesem Beispiel stellt a_5 die vorteilhafteste Alternative dar. Hierauf folgen a_4 , a_3 und a_2 , wobei a_4 und a_3 indifferent zueinander sind und sich a_2 unvergleichbar zu a_4 und a_3 darstellt. Darauf folgen a_6 und dann a_1 als die Alternative, die mit den größten Nachteilen verbunden ist.

Die hier vorgestellte partielle Ordnung alternativer Lösungen kann mit Hilfe kommerzieller Entscheidungsunterstützungs-Software vorgenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Software Decision Lab 2000, Version 1.01.0386 der Firma Visual Decision Inc.^[174] verwendet. Die Nutzung derartiger Software kann den Entscheidungsfindungsprozess durch methodisches Vorgehen sowie durch die Visualisierung der Auswirkungen vorgenommener

Wichtigungen deutlich erleichtern. Es existiert jedoch, wie bei allen übrigen Methoden der multikriteriellen Bewertung, das Problem, dass auch hoch entwickelte Algorithmen letztlich die Subjektivität widerspiegeln, die sich aus der notwendigen Kriteriengewichtung durch den Entscheidungsträger ergibt.

5.3 Optimierung des Gesamtprozesses

Das Ergebnis der lokalen Optimierung hinsichtlich der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ stellt eine oder wenige hinsichtlich der gewählten Kriterien optimierte Synthese- oder Aufarbeitungsvorschriften dar. Diese Vorschriften wiederum bilden die Grundlage der Optimierung des nachfolgenden Prozessschrittes, so dass letztendlich eine Annäherung an einen bezogen auf die Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ optimierten Gesamtprozess erfolgt (Abbildung 17).

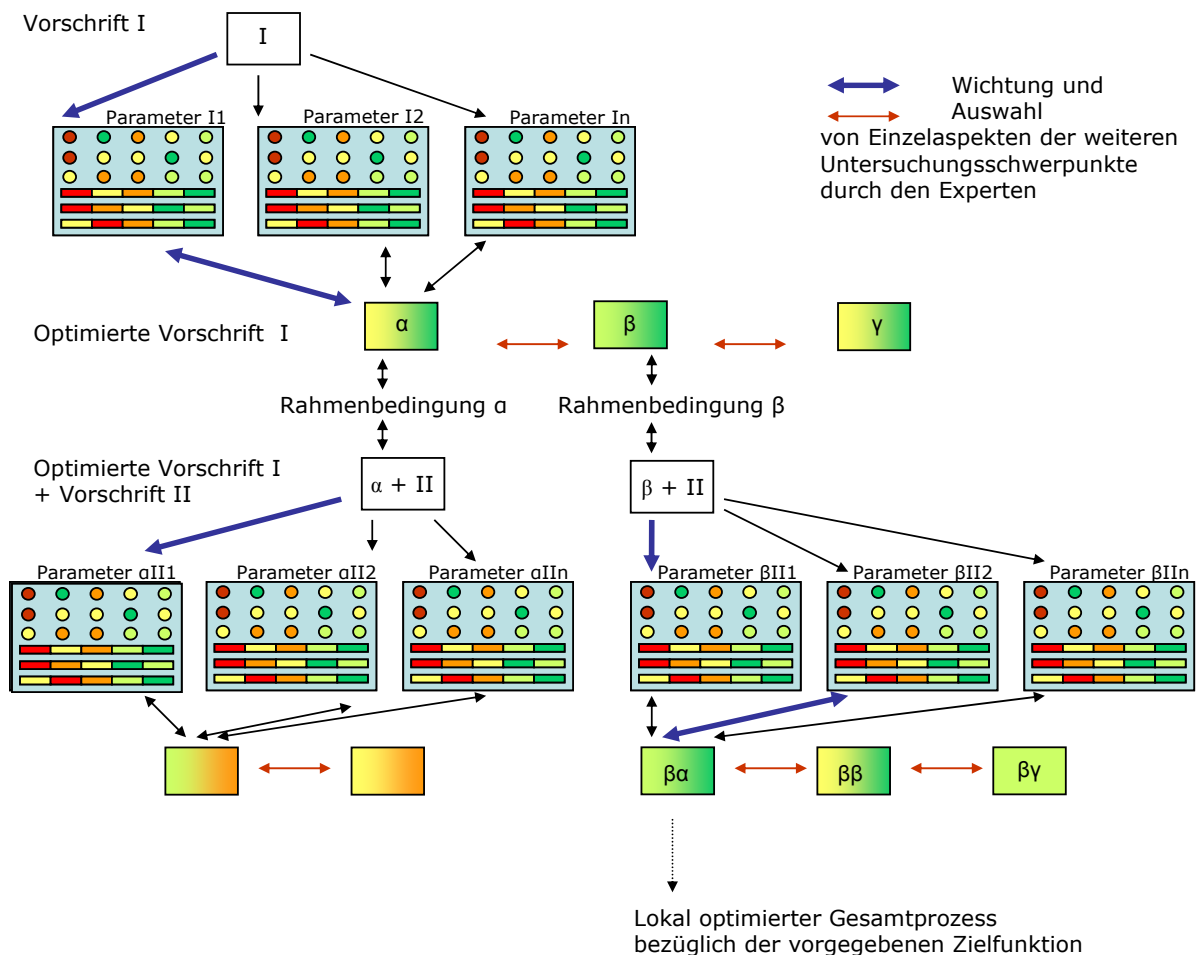


Abbildung 17: Optimierung von Gesamtprozessen hinsichtlich der gewählten Zielfunktion mit Hilfe der forschungsbegleitenden Bilanzierung

Die forschungsbegleitende Bilanzierung ist hierbei in jedem Punkt der Anwendung offen für eine Neuorientierung der Forschungs- und Entwicklungsarbeit in Reaktion auf die erhaltenen Bilanzierungsergebnisse. Anhand der Ergebnisse im Rahmen der Optimierung eines Pro-

zessschritten ergeben sich häufig Trends, die zur Suche nach neuen und zur Selektion ungeeigneter Parameterkonfigurationen führen. Um die sich aus der Vielzahl von zu untersuchenden Parameterkonfigurationen ergebenden Versuche innerhalb eines bestimmten Zeit- und Kostenrahmens zu halten, wird hierbei ein Screening anhand ausgewählter Parameterausprägungen mit hoher Signalwirkung vorgenommen. Ergibt sich durch die Variation eines bestimmten Parameters im Vergleich zu anderen Parametervariationen ein hohes Optimierungspotenzial, wird die Versuchsdichte an diesem Punkt erhöht. Zudem kann es beispielsweise sinnvoll sein, bei Parametervariationen, die Auswirkungen auf nachfolgende Prozessschritte haben, eine entlang der Prozesskette rückwärts gerichtete Bilanzierung vorzunehmen.

Bestehen Datenunsicherheiten oder Datenlücken, wird dem durch eine Abschätzung anhand ähnlicher Parameterausprägungen begegnet. Ist dies nicht möglich, wird die sich daraus ergebene Bewertungsunsicherheit gekennzeichnet, ohne dass dies zum Abbruch der Bilanzierung führt.

Die forschungsbegleitende Bilanzierung stellt somit ein Instrument zur Entscheidungsunterstützung im Rahmen einer anwendungsorientierten Forschung und Entwicklung in der Chemie dar, die mit dem Ziel der Entwicklung ökologisch nachhaltiger chemischer Verbindungen, Synthesewege oder Verfahrenstechniken durchgeführt wird. Mit ihrer Hilfe kann eine Abschätzung der Größenordnung ökologischer Auswirkungen erfolgen und deren Verminderung unter Einbeziehen ökonomischer Aspekte vorgenommen werden. Die letztendliche Entscheidungsfindung verbleibt beim Experten, da die Auswahl der Parametervariationen sowie die Wichtung der Einzelkriterien auf den hierfür notwendigen Fachkenntnissen beruht. Eine hochgradige Interaktion zwischen Forscher und Bilanzierer ist somit essentieller Bestandteil der Methodik.

Am Endpunkt einer Verfahrensentwicklung unter Einbeziehen dieses Optimierungsansatzes sollte, wie bereits erläutert, eine Validierung mit Hilfe einer vollständigen Ökobilanz erfolgen.

6 Fallbeispiel 2 – Screening nach ökologisch nachhaltigen Synthesewegen für ionische Flüssigkeiten

6.1 Einführung

Ionische Flüssigkeiten gelten aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften als ökologisch vorteilhafte Alternative gegenüber organischen Lösungsmitteln^[105,119,129]. So besitzen sie einen sehr geringen Dampfdruck und entweichen daher nicht gasförmig in die Umwelt. Zudem sind sie zum Einsatz als Lösungsmittel in mehrphasigen Reaktionssystemen gut geeignet^[113,114], aktivieren Katalysatoren^[105] oder fungieren als Extraktionsmittel^[108,118]. Näheres hierzu ist im Stand der Forschung (Kapitel 2.3.1) aufgeführt. Obwohl aktuelle Forschungsarbeiten Vorteile in den verschiedensten bisher erforschten Anwendungsfeldern gegenüber konventionellen Lösungen aufzeigen und ionische Flüssigkeiten ein hohes Innovationspotenzial besitzen können, sollten Aussagen bezüglich ihrer Umweltfreundlichkeit erst getroffen werden, wenn auch ihre Herstellung, Aufarbeitung und Entsorgung in den Vergleich einbezogen wird.

Der derzeitige Stand der Forschung im Bereich der Herstellung ionischer Flüssigkeiten ist gekennzeichnet durch diskontinuierliche Prozesse und lange Reaktionszeiten^[130,131]. Hinzu kommen zeit- und lösungsmittelintensive Extraktionsschritte nach jedem Syntheseschritt (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.1). Dies kann in Kumulation dazu führen, dass sich ihre Herstellung im Vergleich zu der organischer Lösungsmittel als sowohl ökologisch wie auch ökonomisch unvorteilhaft erweist.

Die Problematik der Aufreinigung tritt mit vergleichbaren Auswirkungen auch in der Anwendungsphase auf. Da die physikalischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten in starkem Maße von der Art und der Menge ihrer Verunreinigung abhängen^[133], ist der Einsatz ionischer Flüssigkeiten mit definierten Verunreinigungen bzw. als sehr reine Substanz notwendig. Da diese Verbindungsklasse jedoch nicht destillativ gereinigt werden kann, kommt auch hier die Extraktion und die anschließende Destillation des Extraktionsmittels zum Einsatz, um unerwünschte Verunreinigungen zu entfernen.

Die Frage der Entsorgung ionischer Flüssigkeiten in größerem Umfang ist bis heute nicht geklärt. Die thermische Zersetzung ist mit einem hohen Energiebedarf verbunden und kann zur Freisetzung halogenhaltiger Verbindungen führen. Eine Deponierung kann jedoch zu Emissionen dieser Verbindungen in die Umwelt über den Grundwasserpfad führen. Hier zeigen Studien von Jastorff et al.^[63;64], Ranke et al.^[135] sowie Pernak et al.^[134] jedoch, dass

ionische Flüssigkeiten toxikologisch relevante Eigenschaften besitzen können und somit Umweltbelastungspotenziale gegeben sind.

Aus den hier aufgeführten Aspekten lässt sich folgende Schlussfolgerung ziehen: sollen ionische Flüssigkeiten in Zukunft das breite Anwendungsspektrum ausfüllen können, dass aufgrund ihrer Eigenschaften denkbar ist, so muss ihre Herstellung, Aufarbeitung und Entsorgung grundlegend optimiert werden.

6.2 Einordnung der Fragestellung

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten, speziell die der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Imidazolium-basierten Tetrafluorborate, befindet sich weitgehend im Entwicklungsstadium. Vereinzelt industrielle Anwendungen für ionische Flüssigkeiten wie der BASIL[®]-Prozess^[2] sind bereits bekannt. Obwohl ihr Einsatz, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, mit deutlichen Vorteilen gegenüber konventionellen Lösungen verbunden sein kann, existieren eine Vielzahl offener Fragen und auch bislang ungelöster Problemstellungen, die einen großtechnischen Einsatz bis heute jedoch verhindert haben. Sie befinden sich somit an einer Stelle ihres Entwicklungsprozesses, an dem sich das Optimierungspotenzial als sehr hoch, die Datengrundlage für eine Bilanzierung jedoch als relativ gering erweist (Abbildung 18).

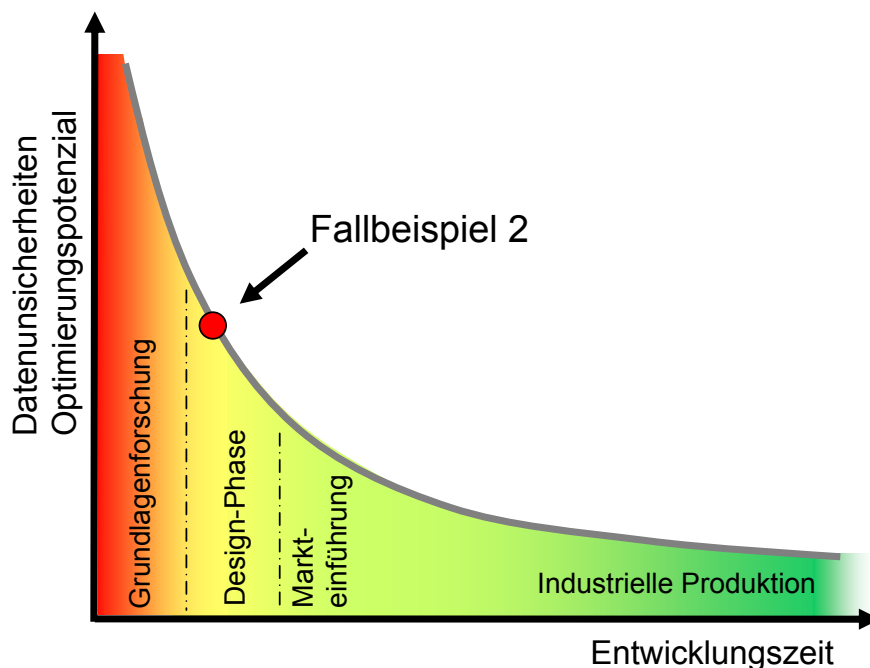


Abbildung 18: Einordnung des Entwicklungsstandes für das Fallbeispiel 2

Da aufgrund der Vielzahl innovativer Anwendungsbeispiele ionischer Flüssigkeiten ein zukünftiger großtechnischer Einsatz dieser Verbindungsklasse sehr wahrscheinlich scheint, stellt die Optimierung ihrer Herstellung und Aufarbeitung hinsichtlich ökologischer Nachhaltigkeit zum aktuellen Stand ihrer Entwicklung eine bedeutende Aufgabenstellung dar. Ziel ist

es, ionische Flüssigkeiten, die infolge ihrer hohen Funktionalisierbarkeit häufig als „Designer Solvent“ bezeichnet werden, zum ökologisch nachhaltigen „Designer Solvent“ weiterzuentwickeln. Dies bedeutet, eine gewünschte Funktionalität mit geringstmöglichen ökologischen Belastungen und moderatem finanziellen Aufwand zu verbinden. Hierbei sollten nachsorgende Prozessschritte möglichst vermieden und stattdessen das Ziel inhärent ökologisch vorteilhafter Verbindungen verfolgt werden.

Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, eine Vielzahl möglicher Variationen in die Bilanzierung einzubeziehen. Der Untersuchungsraum wird hierdurch sehr groß. Weiter vergrößert wird dieser durch das Einbeziehen vor- und nachgelagerter Prozessschritte. Wie bereits während der Beschreibung der Problemstellung in Abschnitt 3.1 erläutert wurde, ist diese Herangehensweise eine notwendige Voraussetzung einer ganzheitlichen Bewertung von Alternativen. In der Praxis ist jedoch eine schnelle Bereitstellung der Bilanzierungsergebnisse erforderlich, um den Entwicklungsprozess interaktiv begleiten zu können.

Die Optimierung der Synthese und Aufarbeitung ionischer Flüssigkeiten wird daher in dieser Arbeit anhand der vorgeschlagenen Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung vorgenommen. Somit kann die Auswahl möglicher Lösungswege für die genannte Zielstellung in einem iterativen Prozess erfolgen, der für die in diesem Entwicklungsstadium häufigen Neuorientierungen offen ist. Die Screeningmethode ermöglicht eine schnelle Gegenüberstellung der Auswirkungen der Variation verschiedenster Syntheseparameter wie Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionszeit, Edukte etc. sowie die Beurteilung der Auswirkungen einer Entscheidung innerhalb eines vorangehenden Prozessschrittes auf die nachfolgenden.

Die Ergebnisse der forschungsbegleitenden Bilanzierung bestehen in einer Gegenüberstellung mehrerer Alternativen anhand von Kennzahlen. Die Auswertung wird in Zusammenarbeit mit einem Experten auf dem jeweiligen F&E-Gebiet nach einer Auswahl relevanter Einzelinformationen sowie deren Wichtung in Form eines Rankings vorgenommen. Ziel dieses Bilanzierungsansatzes ist nicht die Quantifizierung einzelner Kriterienausprägungen sondern die Erstellung ökologisch optimierter Vorschriften.

6.3 Untersuchungsgegenstand

Im Folgenden soll die Erprobung des methodischen Ansatzes anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt werden. Hierbei wurde der Schwerpunkt der Arbeiten auf die Optimierung der Synthesevorschrift für 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid [C₄mim]Cl bzw. 1-Hexyl-3-methyl-imidazoliumchlorid [C₆mim]Cl gelegt. Darüber hinaus wurden vergleichende Betrachtungen zur Auswahl der Edukte erstellt und der Einsatz einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel in der Metathese näher untersucht.

6.3.1 Die Ausgangsbasis der Optimierung - bestehende Synthesevorschriften zur Darstellung von $[C_4mim]Cl$ bzw. $[C_6mim]Cl$

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten erfolgt, wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert, zumeist durch eine Quarternisierungsreaktion einer Stickstoffbase oder eines Phosphans mit einem Alkylhalogenid. Das Halogenid der resultierenden Phosphonium- oder Ammoniumverbindung wird dann durch Zugabe einer Säure oder deren Salz ausgetauscht. Die zweistufige Synthese ist in Abbildung 19 beispielhaft anhand der Synthese von $[C_4mim][BF_4]$ dargestellt.

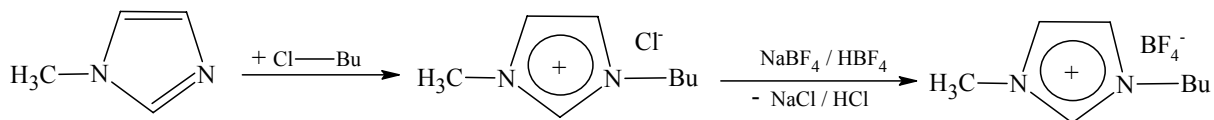


Abbildung 19: Synthese des 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborats

Nach jedem der beiden Synthesestufen, der Alkylierung und dem Anionenaustausch, müssen Verunreinigungen wie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe oder Halogenide extraktiv vom Syntheseprodukt entfernt werden, da sie die physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit in hohem Maße beeinflussen bzw. bei deren Anwendung stören. Die Darstellung ionischer Flüssigkeiten lässt sich somit in vier Abschnitte untergliedern, die jeweils einer Optimierung unterzogen werden können. Abbildung 20 stellt anhand eines Stoff- und Energiestromnetzes der Software Umberto den Ablauf der Synthese der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ untergliedert in diese vier Arbeitsschritte dar.

Die nachfolgend vorgestellten Arbeiten konzentrierten sich hierbei auf eine Optimierung der Synthesevorschrift des ersten Präparationsschrittes, der Alkylierung. Als Ausgangsbasis dienten bisher in der AG „Ionische Flüssigkeiten“ des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie zum Einsatz kommende Synthesevorschriften, deren Parameter in Tabelle 8 zusammenfassend aufgeführt sind. Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen erfolgten in enger Zusammenarbeit mit dieser Forschungsgruppe^[175].

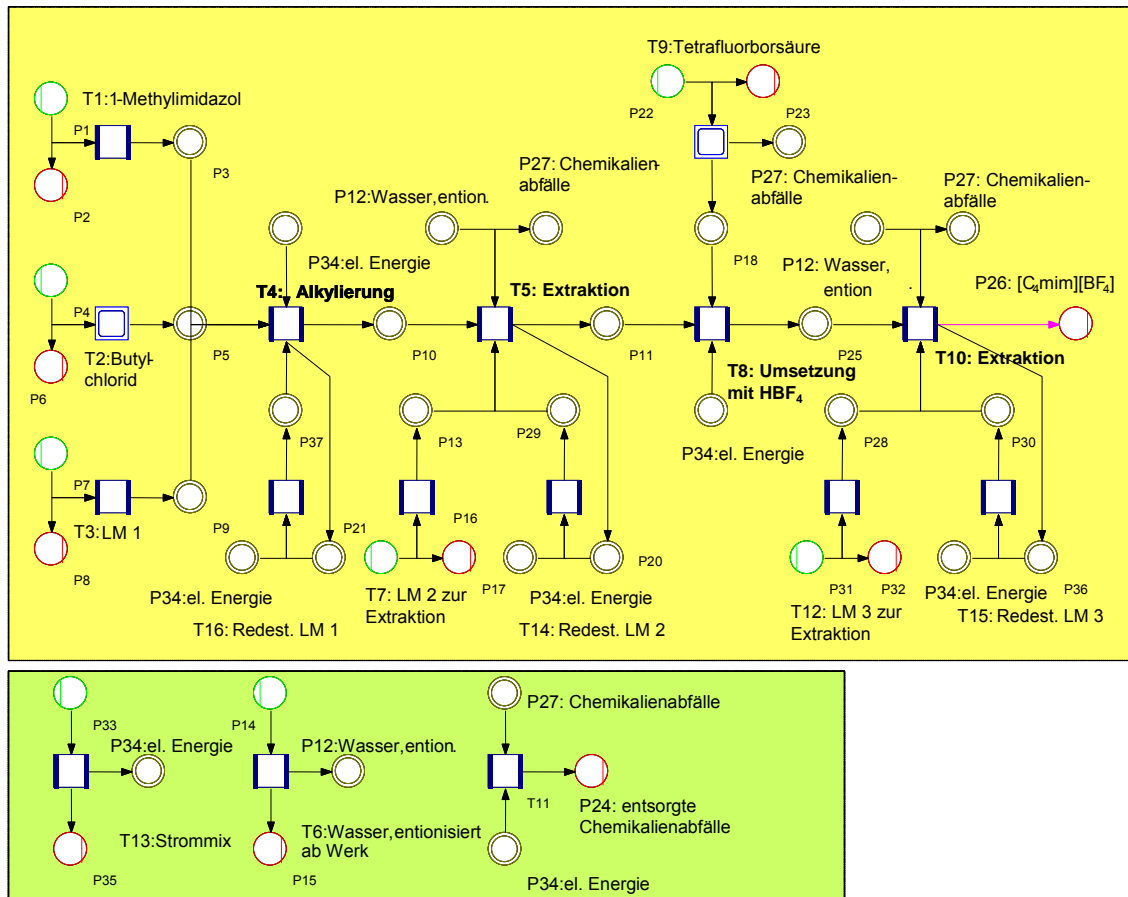
Abbildung 20: Stoff- und Energiestromnetz zur Präparation von $[C_4mim][BF_4]$, Software Umberto

Tabelle 8: Zusammenfassung bestehender Vorschriften zur Alkylierung von 1-Methylimidazol

Parameter	Bisher verwendete Parameterausprägungen
Lösungsmittel	Xylol, Toluol bzw. lösungsmittelfrei
Reaktionstemperatur [°C]	66 - 127
Reaktionszeit [h]	5,45 – 72
Konzentration [mol / L]	1 - 4
Alkylierungsmittel	Butyl-, Hexyl-, Octylchlorid bzw. -bromid
N-Base	1-Methylimidazol

Dem Ziel einer ökologischen Optimierung der Synthesevorschriften folgend wurden Versuchsreihen erstellt, die Trends innerhalb bestimmter Parametervariationen aufzeigen und generelle Schlussfolgerungen erlauben sollten. Gemäß dem Ansatz eines ökologischen Screenings wurde jedoch nicht jede Parameterausprägung durch Versuche unterlegt, sondern lediglich aussagekräftige Leitwerte bestimmt. Anhand des Parameters „Lösungsmittel“ soll die Herangehensweise nachfolgend näher vorgestellt werden.

6.3.2 Variation des Parameters „Lösungsmittel“ zur Darstellung von $[C_4mim]Cl$ bzw. $[C_6mim]Cl$

Als Ausgangsbasis zur Bestimmung der Kriterien Energieeffizienz E_{EF} , Effizienz hinsichtlich der menschlichen Gesundheit und der Umwelt GU_{EF} sowie Kosteneffizienz K_{EF} dienen spezielle lösungsmittelspezifische Daten, die in Form einer Datensammlung erhoben wurden, um sie im weiteren Verlauf der Bilanzierung zeitnah zur Verfügung zu haben. Die Auswahl der in die Bilanzierung einbezogenen Lösungsmittel erfolgte hierbei derart, dass verschiedene relevante Charakteristika von Lösungsmitteln repräsentiert wurden. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen unpolaren bzw. schwach polaren Lösungsmitteln und polaren protischen wie auch aprotischen Solventien. Während in polaren protischen Lösungsmitteln Ionenpaare, wie sie bei den ionischen Flüssigkeiten auftreten, aufgrund von Wasserstoffbrückenbindung solvatisiert werden und somit dissoziieren, tritt dieser Effekt in unpolaren Lösungsmitteln nicht auf. Polare aprotische Lösungsmittel solvatisieren lediglich auf Grund deutlich schwächerer Dispersionskräfte^[176].

Die erhobenen Daten sind in Tabelle 9 bis 11 dargestellt, geordnet nach absteigender Polarität des jeweiligen Lösungsmittels^[177]. Tabelle 9 bietet hierbei die Grundlage einer Berechnung des Energiebedarfes entlang des gesamten Lebensweges der Lösungsmittel. Als erster Unterpunkt umfasst die Zeile „KEA Bereitstellung“ den kumulierten Energieaufwand zur Herstellung des Lösungsmittels ausgehend von den Rohstoffen in der Lagerstätte bis zu einem Kilogramm des reinen Lösungsmittels. Alle Verarbeitungs- und Transportschritte sind in den angegebenen Werten enthalten. Die angegebenen Daten wurden der Ecoinvent-Datenbank^[165] entnommen.

Tabelle 9: KEA zur Bereitstellung, zum Einsatz und zur Aufarbeitung der Lösungsmittelalternativen sowie ihr Heizwert bei der thermischen Entsorgung

Lösungsmittel	Wasser	Acetonitril	Dichlormethan	Benzol	Toluol	o-Xylol	n-Hexan	Cyclohexan	n-Heptan
Kumulierter Energieaufwand (KEA) [MJ / kg]									
KEA Bereitstellung	0,01	64,4	30,4	60,3	70,4	70,4	66,0	61,1	65,8
KEA Reaktion (T= 80°C, t = 5,45 h)	9,0	11,1		9,7	6,2	6,6		10,9	7,9
KEA Aufarbeitung	14,0	5,0	2,0	2,8	2,8	3,0	2,6	2,8	2,8
Gutschrift thermische Entsorgung	0	-22,9	-5,3	-31,7	-31,9	-38,5	-36,2	-35,0	-36,4
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-start;"> <div style="display: flex; gap: 10px;"> <div style="display: flex; gap: 5px;"> Gutschrift</div> <div style="display: flex; gap: 5px;"> Gering bis mittel</div> <div style="display: flex; gap: 5px;"> Mittel bis hoch</div> </div> <div style="display: flex; gap: 10px;"> <div style="display: flex; gap: 5px;"> Gering</div> <div style="display: flex; gap: 5px;"> Mittel</div> <div style="display: flex; gap: 5px;"> Hoch</div> </div> <div style="margin-left: 20px;"> Nicht geeignet für eine Reaktionstemperatur T = 80°C </div> </div>									

Die Unterpunkte „KEA Reaktion“ bzw. „KEA Aufarbeitung“ stellen die Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln im Prozess dar, die sich aus der Wärmekapazität, der Differenz zwischen Reaktions- und Siedetemperatur sowie der Verdampfungsenthalpie

ergeben. Die dargestellten Ergebnisse wurden unter definierten Versuchsbedingungen (siehe Anhang, Abschnitt 9.2.1.1) mit Hilfe eines Energiemessgerätes erhoben. Sie zeigen den Energiebedarf zum einen zum Aufheizen des Lösungsmittels sowie zum Halten der Reaktionstemperatur während der Synthese und zum anderen während der Destillation. Die gemessenen Energiebedarfswerte zeigen, dass bei der Wahl des Lösungsmittels darauf geachtet werden sollte, dass der Siedepunkt des Lösungsmittels nicht im Bereich der Reaktionstemperatur liegt (wie im Falle des Acetonitrils, Ethylacetats, Benzols und Cyclohexans), da dies aufgrund der aufzubringenden Verdampfungsenthalpie energetisch ungünstig ist. Ein Vergleich der Energiebedarfswerte zur Bereitstellung und zur Aufarbeitung macht deutlich, dass die Redestillation aller betrachteten organischen Lösungsmittel energetisch von Vorteil ist.

Ein weiteres Kriterium stellen das Umweltverhalten der Lösungsmittel sowie ihr Einfluss auf die menschliche Gesundheit dar. Wie in Tabelle 10 dargestellt, wurden die Subkriterien akute und chronische Toxizität sowie wasserbedingte Effekte in die Bewertung einbezogen. Die in Tabelle 10 dargestellten Gefahrenpotenziale bezogen auf ein Kilogramm Lösungsmittel wurden nach der Methode von Koller^[56] bestimmt, wobei die Faktoren Mobilität, Abbaubarkeit und Akkumulation der Lösungsmittel in die Berechnung einfließen. Unter den polaren Medien besitzt Wasser hier die vorteilhaftesten Eigenschaften, dicht gefolgt von Acetonitril. Innerhalb der unpolaren Lösungsmittelalternativen ist der Einsatz von Benzol als Lösungsmittel mit dem größten Gefahrenpotenzial hinsichtlich akuter und chronischer Toxizität verbunden. Toluol und o-Xylol scheinen Vorteile gegenüber n-Hexan, Cyclohexan sowie n-Heptan im Vergleich der einzelnen Subkriterien zu besitzen. Hier spielen jedoch die Performance¹ in der Synthese einerseits und der jeweilige Anwendungsfall und die damit verbundenen möglichen Eintragspfade in die Umwelt andererseits die entscheidende Rolle bei der Präferenzbildung.

Tabelle 10: Potenzielle Auswirkungen der Lösungsmittelalternativen auf Mensch und Umwelt

Lösungsmittel	Wasser	Acetonitril	Dichlormethan	Benzol	Toluol	o-Xylol	n-Hexan	Cyclohexan	n-Heptan
Umweltverhalten und Gesundheit [1 / kg]									
RPoD _i AcT ^{1,2}	1,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴	2*10 ⁻²	2,8*10 ⁻³	1,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴
RPoD _i ChT ^{1,2}	1,0*10 ⁻⁴	2,8*10 ⁻³	1,0*10 ⁻²	1,0*10 ⁻¹	7,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴	1,6*10 ⁻²	1,0*10 ⁻⁴	1,0*10 ⁻⁴
PoD _i WmE ¹	1,0*10 ⁻²	3,2*10 ⁻²	1,0*10 ⁰	1,2*10 ⁰	6,0*10 ⁻²	9,0*10 ⁻²	3,6*10 ⁰	4,0*10 ¹	3,0*10 ¹
■ Gering ■ Gering bis mittel ■ Mittel ■ Mittel bis hoch ■ Hoch									






¹gültig unter den Reaktionsbedingungen der Alkylierung

²Bestimmung des RPoD_i unter der Annahme einer Rückflusskühlung

¹ In der chemischen Synthese wird unter dem Begriff Performance die Leistungsfähigkeit des Systems im Sinne von Umsatz-, Ausbeute- bzw. Selektivitätserhöhung zusammengefasst.

Angaben zum Marktpreis der Lösungsmittelalternativen stellen die dritte Informationsgrundlage dar, die im Vorfeld der forschungsbegleitenden Bilanzierung erhoben wurde (Tabelle 11). Die Basis der Preisangaben bildeten Daten zum Handelspreis dieser industriell in großem Umfang eingesetzten Lösungsmittel^[178]. Eine Ausnahme stellen Cyclohexan, Acetonitril und Wasser dar. Hier wurden Angaben zu aktuellen Marktpreisen durch die BASF AG zu Grunde gelegt. Während im Bereich der polaren Lösungsmittel wiederum Wasser als Lösungsmittel ökonomisch vorteilhaft erscheint, sind Benzol und das daraus durch Hydrierung gewonnene Cyclohexan unter den unpolaren Lösungsmitteln vergleichsweise preisintensiv.

Tabelle 11: Marktpreis der Lösungsmittelalternativen

Lösungsmittel	Wasser	Acetonitril	Dichlormethan	Benzol	Toluol	o-Xylol	n-Hexan	Cyclohexan	n-Heptan
Preis [Euro / kg]									
Preis	0,002	0,46	0,83	0,72	0,45	0,43	0,22	0,61	0,23
	 Gering	 Gering bis mittel	 Mittel	 Mittel bis hoch	 Hoch				

Diese im Vorfeld erhobene Datenbasis ist jedoch allein nicht zur Auswahl des ökologisch vorteilhaftesten Lösungsmittels geeignet. Dies kann erst bezogen auf ihre Performance in einer spezifischen Anwendung geschehen. Im Folgenden wird daher die Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Darstellung von $[C_4mim]Cl$ bzw. $[C_6mim]Cl$ anhand der Kriterien E_{EF} , GU_{EF} und K_{EF} vorgestellt.

6.3.3 Bestimmung der Effizienzfaktoren zur Auswahl des ökologisch vorteilhaftesten Lösungsmittels

Die Darstellung von $[C_4mim]Cl$ erfolgte unter Einsatz von jeweils 0,3 Mol 1-Methylimidazol sowie 0,36 Mol Butylchlorid in 238 mL Lösungsmittel. In Tabelle 12 sind die verwendeten Lösungsmittel, geordnet nach abnehmender Polarität^[177] und die sich aus der Wahl des Lösungsmittels ergebene Ausbeute dargestellt. Als Reaktionstemperatur wurde 80°C gewählt. Abweichende Reaktionstemperaturen ergaben sich zum einen aus dem Siedepunkt der Lösungsmittel oder auch anderen aus einem Ergebnis aus dem Vorfeld, nachdem bei 80°C unter den gegebenen Bedingungen kein messbarer Umsatz in Toluol erfolgte. Die vollständige Dokumentation der Versuchsbedingungen befindet sich im Anhang, Abschnitt 9.2.1.2.

Tabelle 12: Darstellung von $[C_4mim]Cl$, $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$

Lösungsmittel	Wasser	Acetonitril	Dichlor-methan	Toluol	Toluol	Cyclo-hexan
ϵ_r (T = 20°C)	80,1	36,6	9	2,4	2,4	2
T [°C]	80	80	66	80	127	80
Y $[C_4mim]Cl$ [%]	0,3	2,1	0,9	0	4,1	4,1

6.3.3.1 Energieeffizienzfaktor E_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (Ansatz: 1 mol / L)

Der resultierende E_{EF} ist, aufgegliedert in die Teilbereiche Bereitstellung der Edukte und Lösungsmittel, Synthese und Aufarbeitung, in Abbildung 21 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Vorteil unpolarer gegenüber polaren Lösungsmitteln. Die Bereitstellung des Lösungsmittels hat im Falle einer Konzentration an 1-Methylimidazol (mim) von 1 mol / L den höchsten Anteil am kumulierten Energieaufwand. Eine Ausnahme stellt das Lösungsmittel Wasser dar.

Der Energiebedarf zur Synthese und destillativen Aufarbeitung der Lösungsmittel wurde mit Hilfe des bereits erwähnten Energiemessgerätes „Power Monitor Pro“ der Firma Voltcraft bestimmt. Mit Ausnahme des Lösungsmittels Wasser ist der Energiebedarf während der Synthese und der destillativen Aufarbeitung der Lösungsmittel jedoch von untergeordneter Bedeutung. Das schlechte Abschneiden des Lösungsmittels Wasser ist hierbei auf die niedrige Ausbeute an $[C_4mim]Cl$ und auch auf die energetisch aufwendige Destillation des Wassers zurückzuführen.

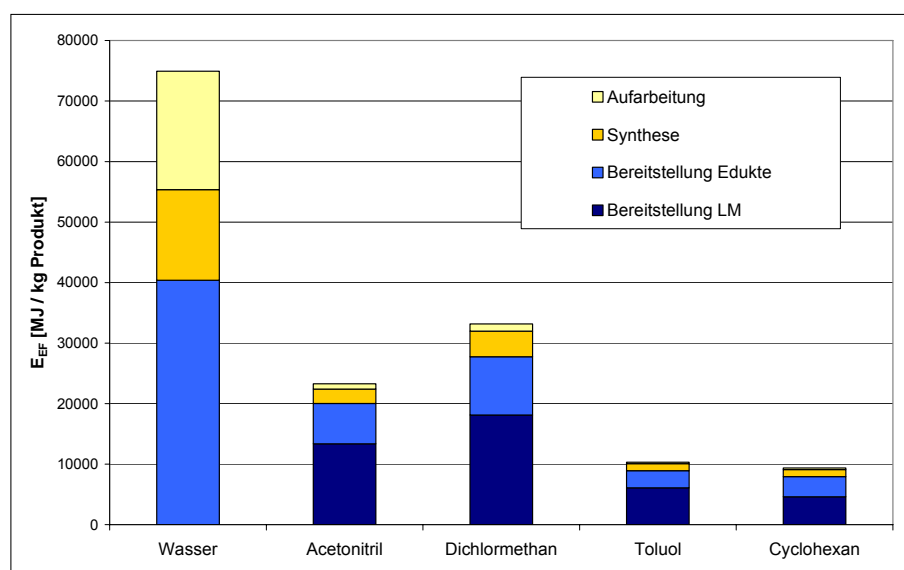


Abbildung 21: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von $[C_4mim]Cl$ anhand des E_{EF} ; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$

Aus der Gegenüberstellung des E_{EF} für die verschiedenen Lösungsmittel ergab sich eine Abhängigkeit der Lösungsmittelperformance von der jeweiligen Polarität. Lagen keine Versuchsdaten bezüglich der Performance des jeweiligen Lösungsmittels in der Alkylierung vor, wurde daher in weiteren Untersuchungen die Ausbeute in einem Lösungsmittel mit vergleichbarer Polarität angenommen.

6.3.3.2 Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1 molarer Ansatz)

Die Gegenüberstellung der Risiken für die Gesundheit und die Umwelt anhand der Effizienzfaktoren für die Subkriterien „Acute Toxicity“, „Chronic Toxicity“ sowie „Water-mediated Effects“, die sich aus der Wahl des Lösungsmittels ergeben, ist in Abbildung 22 bis 24 dargestellt. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften jedes Lösungsmittels wurden alle Alternativen in die Gegenüberstellung aufgenommen. Hierbei zeigte sich, dass neben dem Einsatz von Benzol als Lösungsmittel auch Dichlormethan aufgrund des vergleichsweise hohen Gefahrenpotenzials hinsichtlich akuter und chronischer Toxizität vermieden werden sollte. Auch von n-Hexan geht aufgrund seiner Neurotoxizität ein gewisses Gefahrenpotenzial aus. Da ähnlich unpolare Verbindungen verfügbar sind, sollte auf diese zurückgegriffen werden. Zudem weisen aliphatische kettenförmige Kohlenwasserstoffe ein Bioakkumulationspotenzial auf, das mit steigender Kettenlänge zunimmt und deutlich über dem ringförmiger aliphatischer und auch aromatischer Verbindungen gleicher C-Zahl liegt. Cyclohexan ist andererseits in der Umwelt schwer abbaubar und zudem als sehr starkes Umweltgift eingestuft.

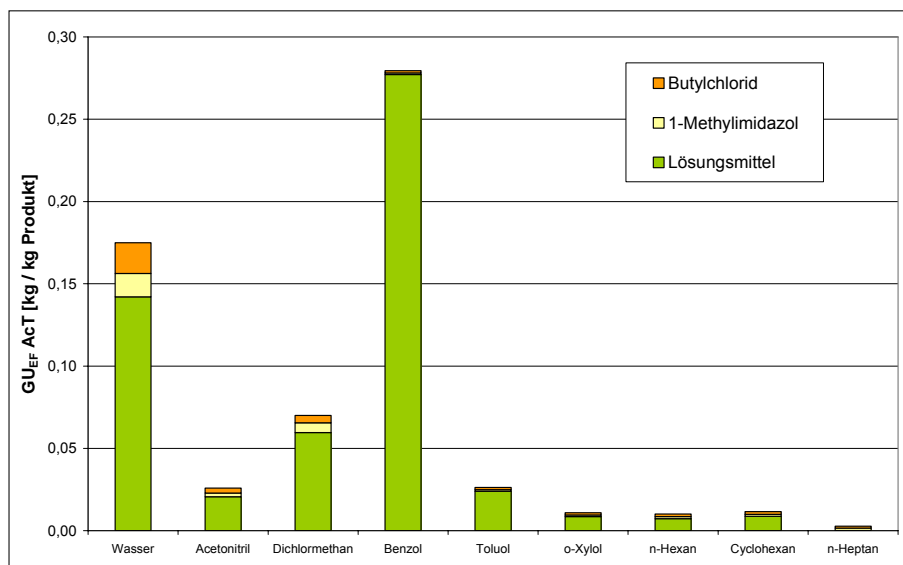


Abbildung 22: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von $[C_4mim]Cl$ anhand des $GU_{EF} AcT$; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$

Die Kombination dieser Eigenschaftsprofile ergibt, wie in Abbildung 24 dargestellt, einen deutlich erhöhten Wert für den $EH_{EF} WmE$ beim Einsatz von Cyclohexan bzw. n-Heptan als Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol. Das vergleichsweise schlechte Abschneiden des toxikologisch unbedenklichen Lösungsmittels Wasser in der Subkategorie $GU_{EF} AcT$ ist hierbei allein auf die schlechte Performance dieses Lösungsmittels in der Alkylierung zurückzuführen. Dieser Effekt ergibt sich unter der technischen Randbedingung, dass eine Rückflusskühlung eingesetzt wird, um die Emission von Lösungsmitteldämpfen während der Synthese zu verhindern. Die Grundlagen der Berechnung des GU_{EF} sind im Anhang, Abschnitt 9.2.2, Tabelle 29 bis 31, aufgeführt.

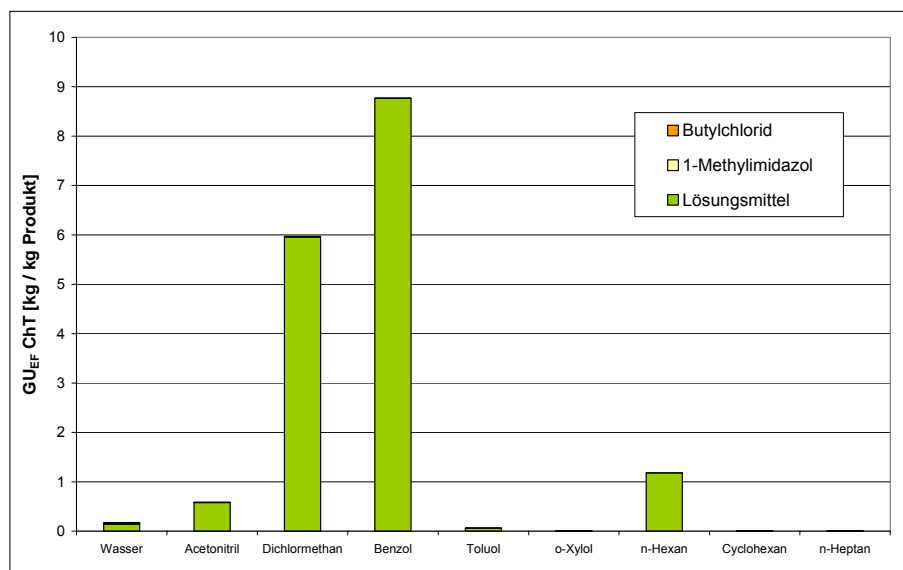


Abbildung 23: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von $[C_4mim]Cl$ anhand des $GU_{EF} ChT$; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$

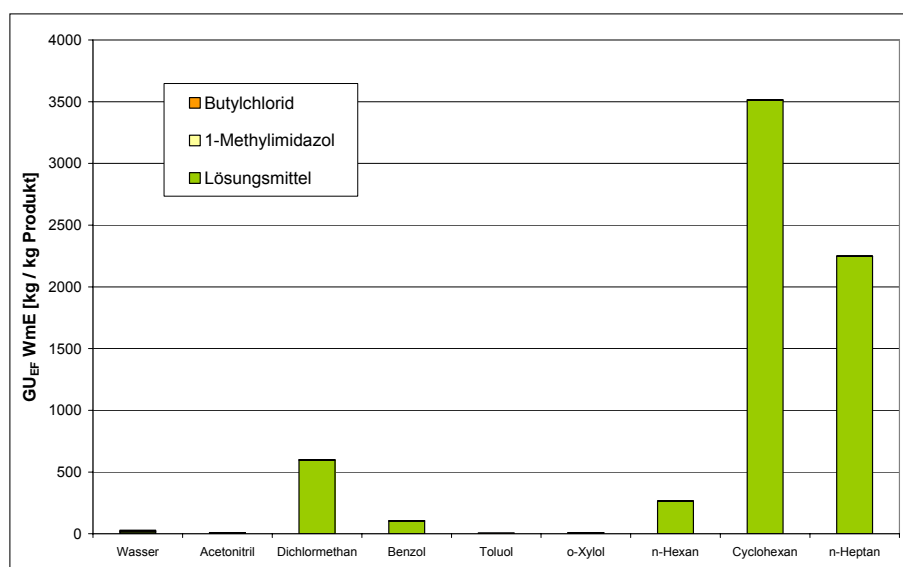


Abbildung 24: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von $[C_4mim]Cl$ anhand des $GU_{EF} WmE$; $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$

6.3.3.3 Kosteneffizienzfaktor K_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1 molarer Ansatz)

Zur Bestimmung des K_{EF} wurde ähnlich wie bei der Berechnung des E_{EF} vorgegangen. Neben den im Vorfeld ermittelten Marktpreisen für die verschiedenen Lösungsmittel und die eingesetzten Edukte wurden während der Synthese und Aufarbeitung anfallende Kosten für Personal und elektrische Energie bestimmt. Diese Werte wurden wiederum ins Verhältnis zur Masse an resultierendem Produkt gesetzt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 25 dargestellt. Auffällig ist, dass im vorliegenden Fall bereits bei einer Konzentration des 1-Methylimidazols in der Lösung von 1 mol / L die Eignung des Lösungsmittels unabhängig von seinem Marktpreis ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Edukte 1-Methylimidazol und Butylchlorid deutlich teurer in der Anschaffung als alle betrachteten Lösungsmittelalternativen sind. Somit kann in diesem Fall die Auswahl ökonomisch vorteilhafter Lösungsmittel allein anhand ihrer Performance in der Alkylierung erfolgen.

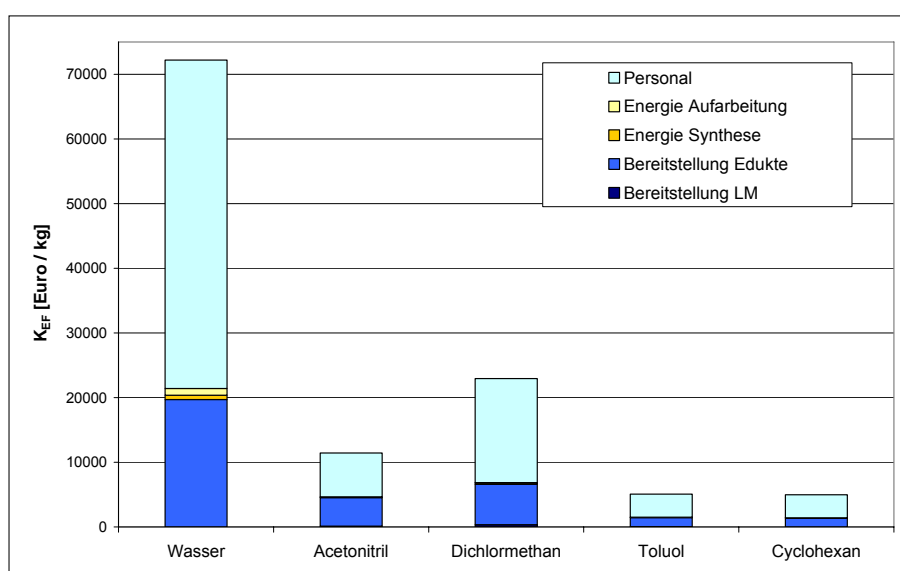


Abbildung 25: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Synthese von $[C_4mim]Cl$ anhand des K_{EF} ; Ansatz: $c_{mim} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 1,2 \text{ mol / L}$

6.4 Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1 molarer Ansatz)

Die Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel für die Alkylierung von 1-Methylimidazol erfolgte mit Hilfe des Outranking-Verfahrens PROMETHEE^[14], unter Verwendung der Software Decision Lab 2000^[174]. Als Ausgangsbasis diente eine Zusammenstellung aller berechneter Kriterienausprägungen für die betrachteten Lösungsmittelalternativen. Sie ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Performancematrix zur Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol ($c_{\text{mim}} = 1 \text{ mol / L}$, $c_{\text{BuCl}} = 1,2 \text{ mol / L}$)

	Wasser	Acetonitril	Dichlormethan	Benzol	Toluol	o-Xylol	n-Hexan	Cyclohexan	n-Heptan
Energieeffizienzfaktor [MJ / kg Produkt]									
E_{EF}	74.939	23.281	33.172	6.802	10.327	10.292	9.363	9.363	9.472
Umweltverhalten und Gesundheit – Effizienzfaktor [kg / kg Produkt]									
$GU_{\text{EF}} \text{ AcT}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$GU_{\text{EF}} \text{ ChT}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^0$	$8,8 \cdot 10^0$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^0$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$GU_{\text{EF}} \text{ WmE}$	$2,9 \cdot 10^1$	$9,0 \cdot 10^0$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^0$	$8,8 \cdot 10^0$	$2,7 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$
Kosteneffizienzfaktor [€/ kg Produkt]									
K_{EF}	72.211	11.439	22.949	5.119	5.083	5.081	4.975	4.975	4.630

Gültig bei Reaktionstemperatur und unter Annahme einer Rückflusskühlung

Die Bewertung der Alternativen erfolgte unter folgenden Voreinstellungen: zum einen wurde eine lineare Präferenzfunktion und zum anderen ein prozentualer Schwellenwert gewählt, um die starken Differenzen in der Größe der Werte innerhalb der einzelnen Kriterien auszugleichen. Hierbei wurde dem höchsten Wert eines Lösungsmittels innerhalb eines der betrachteten Kriterien der Wert 100 zugeordnet. Für die übrigen Werte wurde der prozentuale Anteil im Vergleich zum höchsten Wert bestimmt. Der Vergleich zwischen den Kategorien erfolgte ebenfalls auf Basis des prozentualen Anteils.

Die Wichtung wurde in Gleichverteilung zwischen den Kriterien bzw. Subkriterien vorgenommen. In Abbildung 26 ist die Vorgehensweise beispielhaft dargestellt.

Als Ergebnis wurde das folgende Ranking erhalten:

n-Heptan \succ **Cyclohexan** \succ **n-Hexan** \succ **Benzol** \succ **o-Xylol** \succ **Toluol** \succ **Acetonitril** \succ **Dichlormethan** \succ **Wasser**.

Dieses für niedrige Edukt-Konzentrationen erhaltene Ergebnis wurde nachfolgend auf seine Gültigkeit in hoch konzentrierten bzw. auch lösungsmittelfreien Ansätzen überprüft.

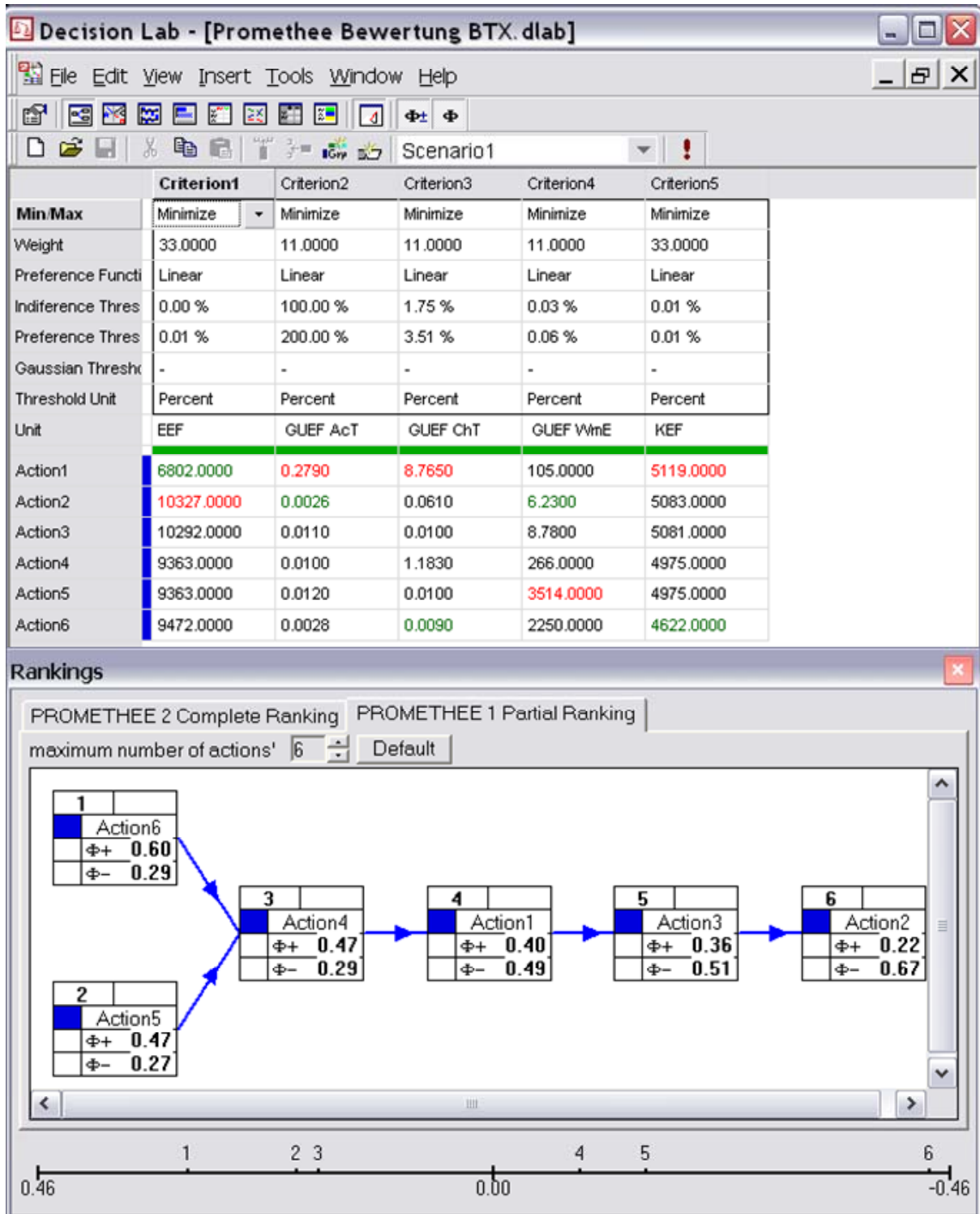


Abbildung 26: Entscheidungsunterstützung bei der Wahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung für $c_{\text{mim}} = 1 \text{ mol / L}$; $c_{\text{BuCl}} = 1,2 \text{ mol / L}$, (1) Benzol, (2) Toluol, (3) o-Xylol, (4) n-Hexan (5) Cyclohexan, (6) n-Heptan

6.4.1 Hoch konzentrierte Lösungen bzw. die lösungsmittelfreie Synthese

Zur Überprüfung der Relevanz der Ergebnisse bezüglich der Wahl des vorteilhaftesten Lösungsmittels in der Alkylierung von 1-Methylimidazol wurden diese nachfolgend denen einer

lösungsmittelfreien Synthese gegenübergestellt. Hierbei sollte geprüft werden, ob der Einsatz eines Lösungsmittels zu ökologischen Vorteilen führt oder ganz vermieden werden sollte. Ein weiterer Punkt von Interesse war die Beantwortung der Frage, ob sich die bei niedrigen Edukt-Konzentrationen gefunden Zusammenhänge auch auf hoch konzentrierte Lösungen übertragen lassen. Der nachfolgend vorgenommene Vergleich baut auf die Ergebnisse der Lösungsmittelwahl auf. Es wurden n-Heptan und Cyclohexan als die vorteilhaftesten Alternativen sowie o-Xylol als Referenz gewählt. Zum Einsatz kamen 0,9 Mol 1-Methylimidazol sowie 1,4 Mol Hexylchlorid in 75 mL Lösungsmittel bzw. 1,2 Mol 1-Methylimidazol sowie 1,9 Mol Hexylchlorid in der lösungsmittelfreien Variante. Die Synthese wurde in allen Fällen bei 80°C und einer Zeit $t = 5 \text{ h } 45 \text{ min}$ durchgeführt (siehe hierzu auch im Anhang, Abschnitt 9.2.1.2).

Tabelle 14: Darstellung von $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$; $c_{\text{mim}} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{\text{HeCl}} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM),
 $c_{\text{mim}} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{\text{HeCl}} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-frei)

Lösungsmittel	o-Xylol	Cyclohexan	n-Heptan	LM-frei
c_{mim} [mol / L]	3	3	3	4
Y $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ [%]	17	24	22	15

6.4.1.1 Energieeffizienzfaktor E_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3 bzw. 4 molarer Ansatz)

Im hoch konzentrierten bzw. lösungsmittelfreien Ansatz spielt die Bereitstellung des Lösungsmittels vom energetischen Standpunkt aus lediglich eine untergeordnete Rolle.

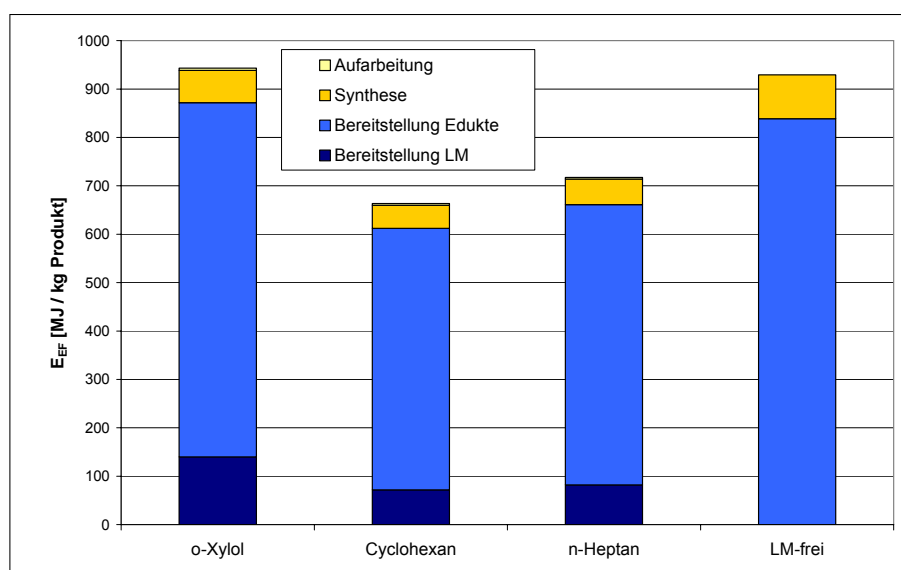


Abbildung 27: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des E_{EF} ; $c_{\text{mim}} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{\text{HeCl}} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM),
 $c_{\text{mim}} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{\text{HeCl}} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-frei)

Somit schneiden die Lösungsmittelalternativen Cyclohexan und n-Heptan aufgrund ihrer besseren Performance in der Alkylierung von 1-Methylimidazol im Vergleich zum Lösungsmittel Xylol und auch der lösungsmittelfreien Synthese vorteilhafter ab (Abbildung 27). Der Trend, dass sich der Einsatz von Cyclohexan energetisch vorteilhafter als der von Toluol (und dem chemisch ähnlichen o-Xylol) darstellt, setzt sich somit in hoch konzentrierten Lösungen fort. Im Vergleich zum Einsatz von Cyclohexan / n-Heptan als Lösungsmittel schneidet auch das lösungsmittelfreie System aufgrund der vergleichsweise niedrigeren Ausbeute an $[C_6mim]Cl$ energetisch ungünstiger ab.

6.4.1.2 Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3 bzw. 4 molarer Ansatz)

Die Gegenüberstellung der Gefahrenpotenziale hinsichtlich „Acute toxicity“, „Chronic toxicity“ bzw. „Water-mediated effects“ nach Koller, die sich während der Synthese von $[C_6mim]Cl$ bezogen auf die Masse an Produkt ergeben, sind in Abbildung 28 bis 30 dargestellt.

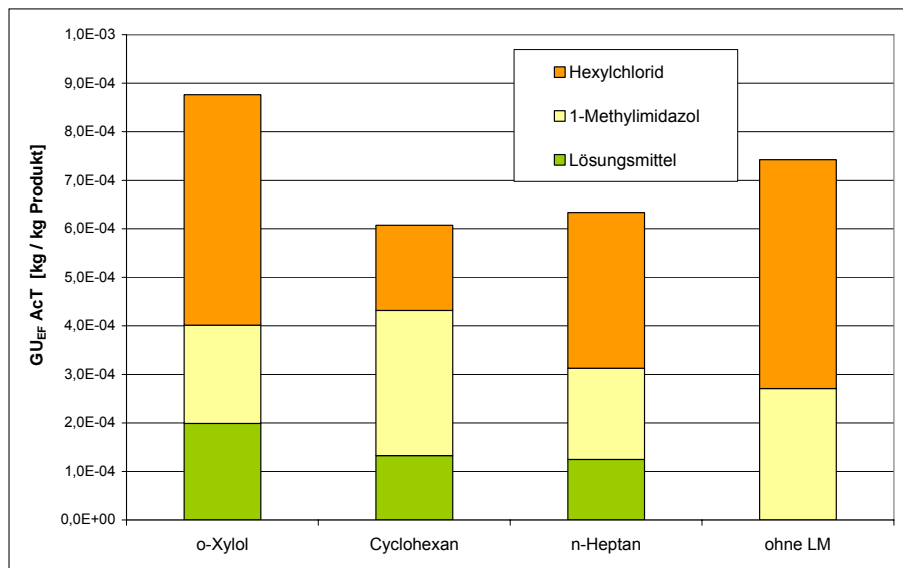


Abbildung 28: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von $[C_6mim]Cl$ und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des $GU_{EF} AcT$; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-frei)

Es zeigt sich, dass Cyclohexan und n-Heptan im Falle des $GU_{EF} AcT$ leichte Vorteile gegenüber dem Einsatz von o-Xylol oder der lösungsmittelfreien Synthese aufweisen. Interessant ist hier auch der deutlich gestiegene Anteil der Edukte im Vergleich zu den Ergebnissen 1 molarer Lösungen (siehe Abschnitt 6.3.3.2).

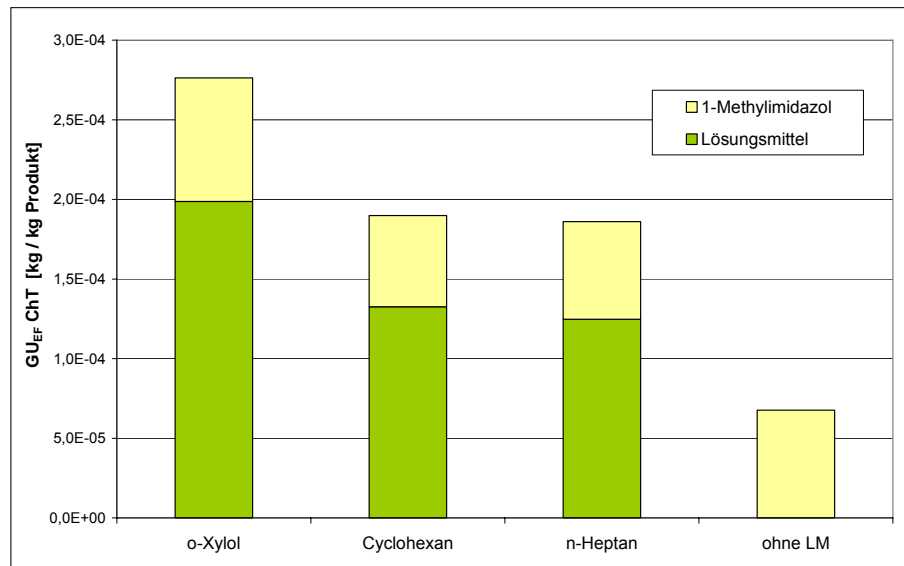


Abbildung 29: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von $[C_6mim]Cl$ und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des $GU_{EF} ChT$; Ansatz: $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-frei)²

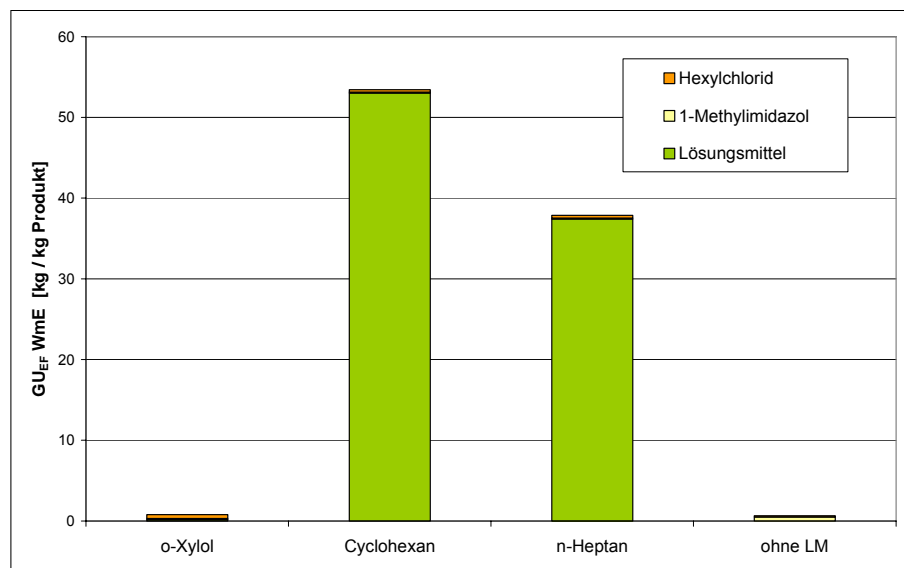


Abbildung 30: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von $[C_6mim]Cl$ und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des $GU_{EF} WmE$; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-frei)

² Die chronische Toxizität von Hexylchlorid ist nicht bekannt.

Demgegenüber dominieren in den Subkategorien $GU_{EF} ChT$ sowie $GU_{EF} WmE$ weiterhin die verwendeten Lösungsmittel. Hierbei schneiden sowohl Cyclohexan als auch n-Heptan in der Gegenüberstellung des resultierenden $GU_{EF} WmE$ im Vergleich zum o-Xylol und auch der lösungsmittelfreien Synthese deutlich schlechter ab. Die erhöhten Ausbeuten an $[C_6mim]Cl$ in diesen Lösungsmitteln können die durch ihren Einsatz hervorgerufenen Gefahrenpotenziale für die aquatische Umwelt nicht negieren (Abbildung 30). Die Datenquellen, auf denen die Bestimmung des GU_{EF} beruht, sind im Anhang, Abschnitt 9.2.2, Tabelle 29 bis 31, aufgeführt.

6.4.1.3 Kosteneffizienzfaktor K_{EF} in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3 bzw. 4 molarer Ansatz)

Anders stellt sich das Ergebnis in Bezug auf die Kosteneffizienz dar. Hier schneidet der Einsatz der Lösungsmittel Cyclohexan und n-Heptan, wie auch im Falle der Energieeffizienz, aufgrund der höheren Performance dieser Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol vergleichsweise günstiger ab.

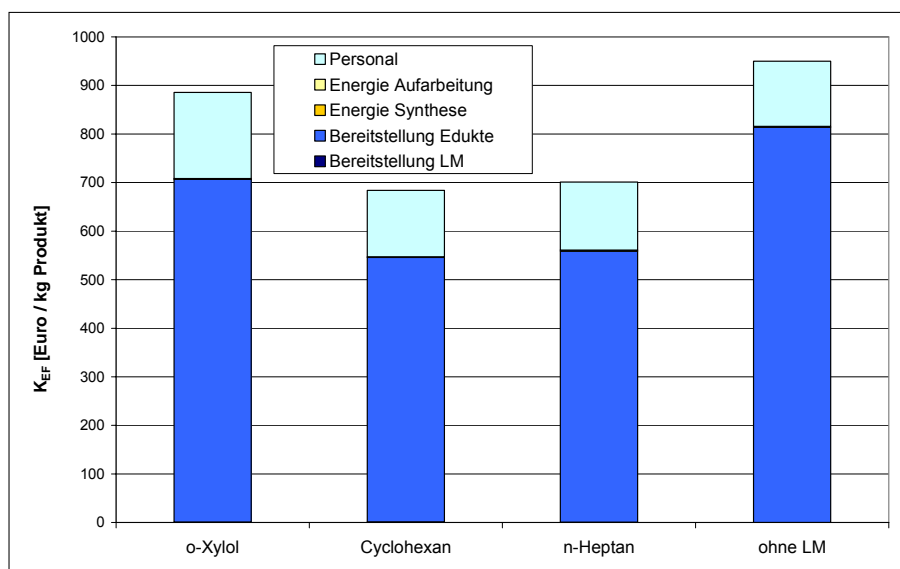


Abbildung 31: Gegenüberstellung des Einsatzes von Lösungsmitteln zur Synthese von $[C_4mim]Cl$ und der lösungsmittelfreien Synthese anhand des K_{EF} ; $c_{mim} = 3 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 4,7 \text{ mol / L}$ (in LM), $c_{mim} = 3,9 \text{ mol / L}$, $c_{HeCl} = 6,3 \text{ mol / L}$ (LM-frei)

Wie aus Abbildung 31 ersichtlich und aufgrund der Ergebnisse des 1 molaren Syntheseansatzes zu erwarten, hat der Marktpreis der Lösungsmittel keinen Einfluss auf das Ergebnis. Zudem sollte sich eine Verlängerung der Reaktionszeit bis zum Erreichen einer Ausbeutekonzanz als ökonomisch vorteilhaft erweisen, da die Bereitstellung der Edukte im Vergleich zu den Kosten während der Synthese und Aufarbeitung einen deutlich höheren Einfluss auf den K_{EF} hat.

6.4.2 Auswahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3-4 molarer Ansatz)

Eine Gegenüberstellung der Alternativen mit Hilfe der Software Decision Lab 2000 ergab für hoch konzentrierte Lösungen bzw. lösungsmittelfreie Systeme folgendes partielles Ranking:

Cyclohexan \succ **n-Heptan** \succ **LM-frei** \succ **o-Xylol**

Sowohl das resultierende Ranking als auch die Basis hierfür, die Performancematrix, sind im Anhang, Abschnitt 9.2.3, in Tabelle 35 und Abbildung 59 dargestellt. Dieses Ranking bleibt auch dann bestehen, wenn die Wichtung innerhalb der Subkriterien $GU_{EF}AcT$, $GU_{EF}ChT$ sowie $GU_{EF}WmE$ dahingehend verändert wird, dass dem Subkriterium $GU_{EF}WmE$ aufgrund der deutlich höheren Werte eine Relevanz von 100 % zugeordnet wird.

Ein Vergleich der Höhe der Effizienzfaktoren für die einzelnen Kriterien und Subkriterien zwischen dem niedrig bzw. hoch konzentrierten Ansatz zeigt zudem, dass das Arbeiten in hoch konzentrierten Lösungen vorteilhaft hinsichtlich der Zielfunktion – ökologische Nachhaltigkeit - ist. Diese Aussage kann aufgrund ihrer Eindeutigkeit ohne Unterstützung durch ein partielles Ranking erfolgen.

6.4.3 Variation des Parameters Zeit

Um der sich aus der Auswertung des resultierenden K_{EF} in Abschnitt 6.4.1.3 (Ansatz: 3-4 mol / L 1-Methylimidazol) ergebenden Schlussfolgerung bezüglich der Vorteile einer Verlängerung der Reaktionszeit t nachzugehen, wurde auf Basis von Arbeiten durch Große Böwing und Jess^[179] eine Berechnung von E_{EF} und K_{EF} in Abhängigkeit des Parameters t vorgenommen. Es sollte hier insbesondere die Frage geklärt werden, ob sich diese Schlussfolgerung auch auf die Effizienz des Energieeinsatzes erweitern lässt. Da sich aus der Berechnung des GU_{EF} in Hinblick auf diese Fragestellung kein Erkenntnisgewinn ergeben würde, wurde darauf verzichtet.

Die Arbeiten von Große Böwing und Jess zeigen eine Ausbeutekonstanz in der lösungsmittelfreien Synthese von $[C_4mim]Cl$ ausgehend von 4,47 mol / L 1-Methylimidazol und 6,18 mol / L Butylchlorid nach 70 h bei einer Ausbeute von 98 % (siehe Tabelle 15).

Die Ergebnisse von Große Böwing und Jess stimmen hierbei im Fall der fünfstündigen Synthese sehr gut mit den ermittelten 15 % Ausbeute in der lösungsmittelfreien Synthese aus Tabelle 14 überein. Sie erhielten zudem bei Einsatz des Lösungsmittels Ethanol und einer Konzentration an $[C_4mim]Cl$ von 3,29 mol / L unter gleichen Reaktionsbedingungen eine Ausbeute von lediglich 10 %. Dieses Ergebnis stützt die Aussage, dass die Performance der Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol von ihrer Polarität abhängig ist, und unpolare Lösungsmittel bevorzugt werden sollten. Eine der Ursachen für diesen Effekt könn-

te die 2-Phasigkeit der Reaktionssysteme bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel sein. Das Alkylierungsmittel und das organische Lösungsmittel bilden hierbei die obere Phase, die entstehende ionische Flüssigkeit die untere Phase. 1-Methylimidazol liegt in beiden Phasen vor. Das während der Synthese entstandene Produkt wandert durch die Phasengrenzfläche und verzögert so die Einstellung eines Gleichgewichtes. Daraus ergibt sich ein Vorteil gegenüber 1-phasigen Systemen unter Verwendung polarer Lösungsmittel.

Tabelle 15: U / t-Verhalten der lösungsmittelfreien Synthese von $[C_4mim]Cl$ nach Große Böwing und Jess^[179]; Ansatz: $c_{mim} = 4,5 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 6,2 \text{ mol / L}$

Versuche	V1	V2	V3	V4	V5	V6
t [h]	5	7,5	21	30	47	70
Y $[C_4mim]Cl$ [%]	16	26	69	80	96	98

Aus Abbildung 33 ergibt sich der bereits vermutete Verlauf von K_{EF} im Verlauf der Reaktionszeit. Aus ökonomischer Sicht sollte somit ein vollständiger Umsatz der Edukte in $[C_4mim]Cl$ angestrebt werden.

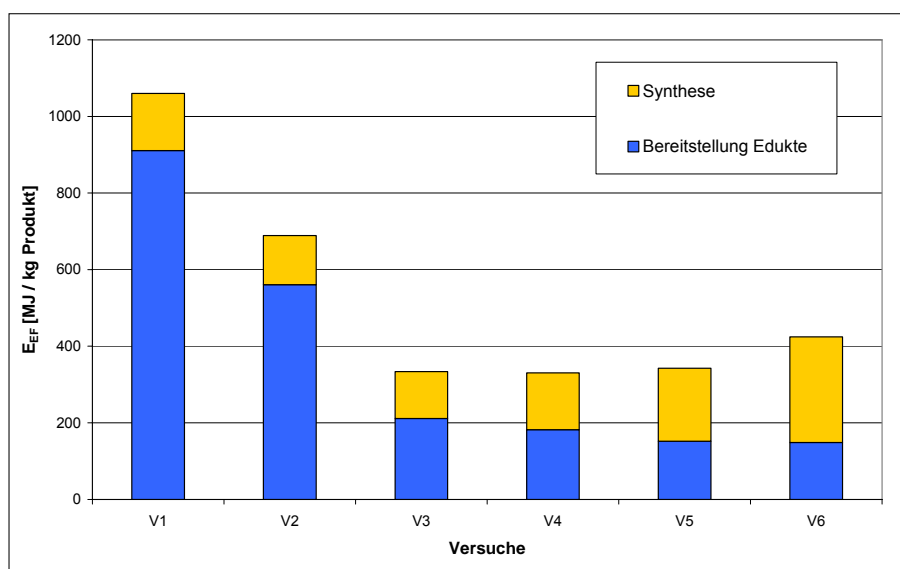


Abbildung 32: Veränderung des E_{EF} bei fortlaufender Reaktionszeit in der lösungsmittelfreien Synthese von 1-Methylimidazol, $c_{mim} = 4,5 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 6,2 \text{ mol / L}$

Der Verlauf von E_{EF} in Abbildung 32 zeigt jedoch, dass sich aus einer Verlängerung der Reaktionszeit über eine Zeit von 21 h hinaus eine Verschlechterung der Energiebilanz ergibt. Da E_{EF} als Leitindikator für eine Reihe von Umweltbelastungspotenzialen fungiert (siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.1.1), ist diese Aussage von hoher Relevanz hinsichtlich der ökologischen Nachhaltigkeit dieses Syntheseschrittes.

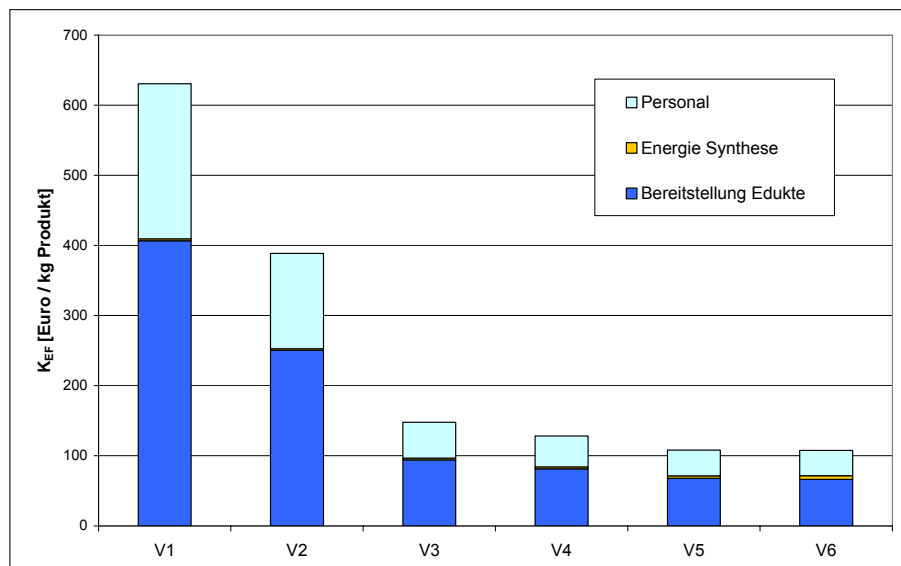


Abbildung 33: Veränderung des K_{EF} bei fortlaufender Reaktionszeit in der lösungsmittelfreien Synthese von 1-Methylimidazol, $c_{mim} = 4,5 \text{ mol / L}$, $c_{BuCl} = 6,2 \text{ mol / L}$

Bei gleicher Wichtung der Effizienzfaktoren E_{EF} und K_{EF} ergibt sich bei partiellem Ranking der Alternativen folgende Ordnung:

V4 > V5 > V6 > V3 > V2 > V1

Die Synthese sollte somit nach 30 h Reaktionszeit beendet werden.

6.4.4 Bestimmung der Effizienzfaktoren zur Anwendung ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln am Beispiel der Metathese

Die vorgestellten Ergebnisse bezüglich einer Optimierung der Synthese von $[C_4mim][BF_4]$ bzw. $[C_6mim][BF_4]$ hinsichtlich der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ beschränken sich auf den ersten Syntheseschritt zur Darstellung der ionischen Flüssigkeit. Sowohl der zweite Syntheseschritt, der Anionenaustausch, als auch die beiden notwendigen Aufarbeitungsstufen sind bisher nicht in die Optimierung einbezogen worden. Dennoch soll im Folgenden eine Bewertung der Anwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der heterogen katalysierten Metathese vorgestellt werden. Diese wurde anhand von Zwischenergebnissen bei der Optimierung der Darstellung von $[C_4mim][BF_4]$ vorgenommen (siehe hierzu auch Abschnitt 9.2.1.3). Den Hintergrund für diese Betrachtungen bildete die Frage nach dem aktuellen Status ionischer Flüssigkeiten in ihrer Anwendungsphase im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln. Die Gegenüberstellung sollte zum einen sowohl Schwachstellen als auch bereits bestehende Vorteile aufzeigen, aus denen sich weitere Forschungsschwerpunkte ableiten lassen. Unter einer Schwachstelle wird hierbei ein Kriterium verstanden, in dem die ionische Flüssigkeit deutliche Defizite im Vergleich zu ihren konventionellen Alternativen

aufweist. Zum anderen war es Ziel der Untersuchungen, das Potenzial des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten als „grünes“ Lösungsmittel für das gewählte Anwendungsbeispiel abzuschätzen. Die Vorteile, die aus dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der homogen katalysierten Metathese erwartet wurden, beruhen zum einen auf der vergleichsweise hohen Ausbeute an 7-Tetradecen, die in diesem System erreichbar ist. Diese ist vermutlich teilweise auf die Stabilisierung des verwendeten Grubbs-Katalysators zurückzuführen^[180]. Hinzu kommt, dass aus dem einphasigen Reaktionssystem durch den Ersatz organischer Lösungsmittel mit einer geeigneten ionischen Flüssigkeit ein Zweiphasiges wird. Die Mehrphasigkeit der Reaktionssysteme wird allgemein als ein Vorteil ionischer Flüssigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln angesehen^[118], da sich hieraus eine Steigerung des Umsatzes wie auch eine Vereinfachung der Aufarbeitung ergeben kann. Das Lösungsmittel kann vom Reaktionsprodukt durch Phasenseparation getrennt werden, eine destillative Aufarbeitung entfällt. Die Reaktionsgleichung der Metathese von 1-Octen ist in Abbildung 34 schematisch dargestellt.

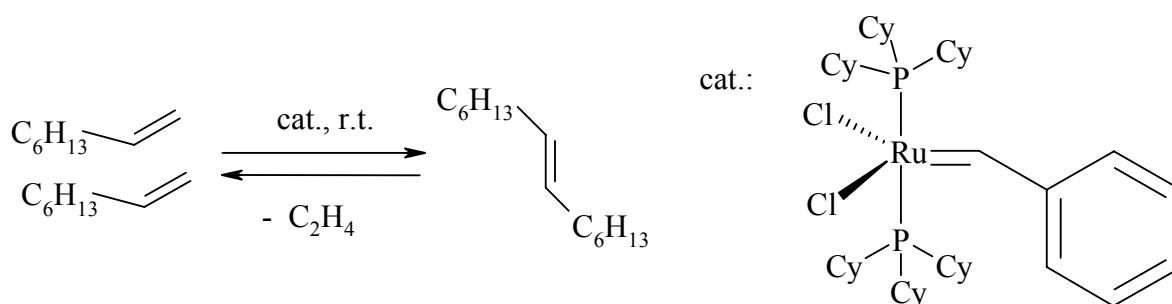


Abbildung 34: Metathese von 1-Octen unter Einsatz des Grubbs-Katalysators

Die Gegenüberstellung erfolgte, ähnlich wie in Abschnitt 6.3.2, anhand einer Auswahl polarer bis unpolarer organischer Lösungsmittel sowie einer lösungsmittelfreien Variante. Als Synthesebeispiel wurde die Umsetzung von 1-Octen zu Ethylen und 7-Tetradecen gewählt. Es wurden jeweils 5 mL Edukt in 5 mL Lösungsmittel gelöst und mit 0,005 g Katalysator versetzt. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung befindet sich im Anhang, Abschnitt 9.2.1.4. In Tabelle 16 sind die aus dem Einsatz der verschiedenen Lösungsmittel resultierenden Ausbeuten an 7-Tetradecen dargestellt. Der Syntheseerfolg wurde mittels GC-Analytik bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verfolgt (siehe Anhang, Abschnitt 9.2.1.4, Abbildung 58). Hierbei ergaben sich unterschiedliche Werte für die Reaktionsdauer t . Die maximal erreichbare Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten energetischen und monetären Aufwand, sowie die hiermit verbundenen Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt, bildeten die Grundlage für die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse. Die Bereitstellung des Grubbs-Katalysators wurde aufgrund fehlender Daten nicht in die Bilanzierung aufgenommen. Da er in allen durchgeführten Versuchen in gleicher Menge hinzugefügt wurde, führt diese Vereinfachung zu keiner Verfälschung der Bilanzierungsergebnisse.

Tabelle 16: Reaktionszeit und Ausbeute in verschiedenen Lösungsmitteln in der Metathese von 1-Octen

Lösungsmittel	Dichlormethan	o-Xylol	n-Hexan	LM-frei	[C ₄ mim][BF ₄]
Y [%]	62	26	22	48	63
t [h]	4	2,5	3,5	4	4,5

6.4.4.1 Energieeffizienzfaktor E_{EF} bei Variation des Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen

Die Performance des polaren organischen Lösungsmittels Dichlormethan in der Metathese ist vergleichbar hoch wie die der ionischen Flüssigkeit [C₄mim][BF₄]. Dies ist aus den in Tabelle 16 dargestellten Ausbeuten an 7-Tetradecen ersichtlich, die in den betrachteten Lösungsmitteln bzw. im lösungsmittelfreien System erzielt werden konnten. Somit konnte die erste Annahme, dass durch den Einsatz der ionischen Flüssigkeit eine Steigerung der Ausbeute in der Metathese erreichbar ist, mit Hilfe der durchgeführten Versuche nur teilweise bestätigt werden.

Die berechneten Energieeffizienzfaktoren E_{EF} , bezogen auf die Masse an synthetisiertem 7-Tetradecen, die sich aus dem Einsatz der verschiedenen Lösungsmittel ergeben, zeigen deutlich, dass der Einsatz der ionischen Flüssigkeit [C₄mim][BF₄] bei einmaligem Gebrauch zum derzeitigen Entwicklungsstand energetisch vergleichsweise ungünstig abschneidet (Abbildung 35). Dies ist insbesondere auf den hohen Energiebedarf während der Bereitstellung von [C₄mim][BF₄] zurückzuführen. Dieser Nachteil wird zum derzeitigen Stand der Entwicklung auch nicht durch eine gegenüber dem Einsatz der Lösungsmittel n-Hexan oder o-Xylol bzw. der lösungsmittelfreien Synthese erhöhte Ausbeute in der Metathese ausgeglichen.

Der Energiebedarf während der destillativen Aufarbeitung der organischen Lösungsmittel ist, wie bereits in Abschnitt 6.3.2 diskutiert, im Vergleich zu ihrer Bereitstellung von untergeordneter Bedeutung. Somit ist auch der Vorteil, der sich aus der Zweiphasigkeit des die ionische Flüssigkeit enthaltenden Systems ergibt, für dieses Anwendungsbeispiel vergleichsweise gering. Er könnte jedoch dann zu einem energetischen Gewinn führen, wenn eine nahezu quantitative Rückführbarkeit der ionischen Flüssigkeit gegeben ist.

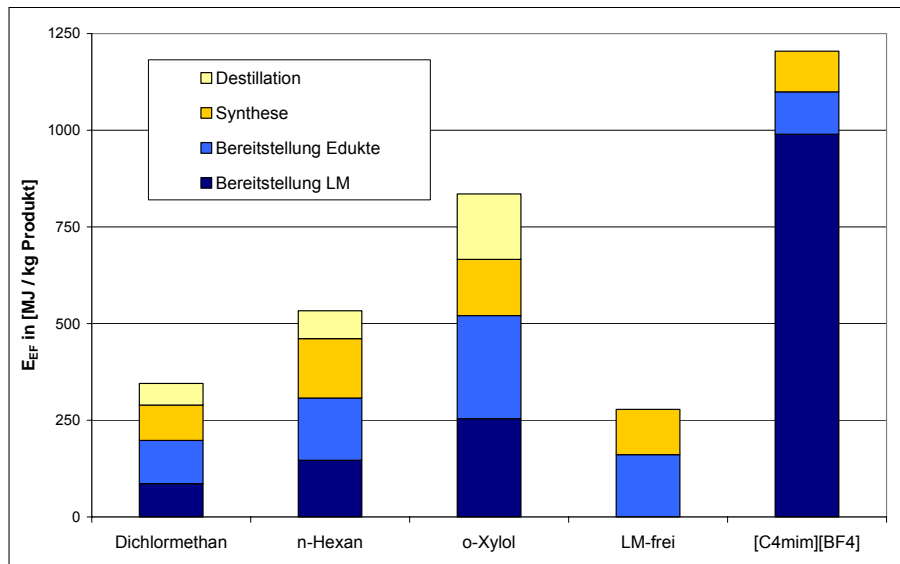


Abbildung 35: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des E_{FF}

Auf diese Erkenntnis hin durchgeführte Recyclingversuche ergaben, dass ein sechsfaches Recycling der ionischen Flüssigkeit durch Phasenseparation ohne Ausbeuteeinbuße in der Metathese möglich ist. Die Versuche basierten hierbei auf einfachem Abdekantieren der Produktphase und Zugabe von neuem Katalysator sowie Edukt. Darüber hinaus wurde die Löslichkeit von $[C_4mim][BF_4]$ in 1-Octen untersucht, um den Verlust an ionischer Flüssigkeit zu quantifizieren. Hierbei ergab sich ein Verlust von insgesamt 7 % nach sechsmaligem Mischen und Separieren. Näheres hierzu ist im Anhang unter Abschnitt 9.2.1.5 aufgeführt.

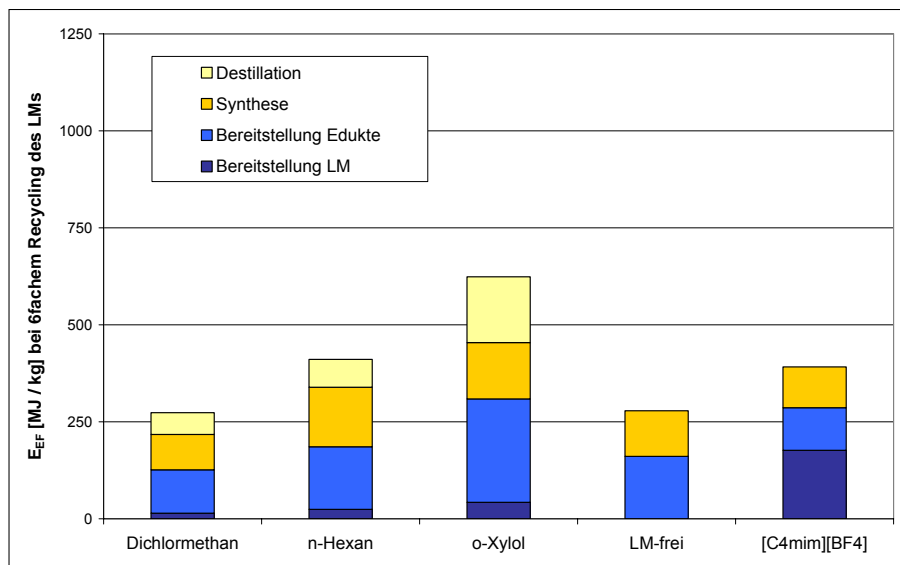


Abbildung 36: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des E_{FF} bei sechs-fachem Recycling des Lösungsmittels

Die Ergebnisse bezüglich der resultierenden Energieeffizienzfaktoren sind in Abbildung 36 dargestellt. Das Diagramm zeigt deutlich, dass der Einsatz der ionischen Flüssigkeit bereits

nach sechsmaligem Recycling in den Bereich der betrachteten Alternativen rückt. Weitere Entwicklungsarbeit, zum einen hinsichtlich der Erhöhung der energetischen Effizienz der Bereitstellung von $[C_4mim][BF_4]$ und zum anderen bezüglich einer Erhöhung der Recyclingrate, kann somit zu einem energetisch vorteilhaften Einsatz der ionischen Flüssigkeit führen.

6.4.4.2 Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} bei Variation des Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen

Es liegen bisher kaum Daten bezüglich der Risiken für die menschliche Gesundheit vor, die sich aus dem Einsatz der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ ergeben^[64]. Auch über ihr Verhalten in der Umwelt, insbesondere ihre Persistenz sowie ihr Bioakkumulationspotenzials ist bisher wenig bekannt^[63]. Jastorff et al.^[63] nahmen eine multidimensionale Risikoanalyse anhand von fünf ökotoxikologischen Indikatoren („Release“, „Spatiotemporal Range“, „Bioaccumulation“, „Biological Activity“ und „Uncertainty“) vor, um den Einsatz der ionischen Flüssigkeiten $[C_4mim][BF_4]$ bzw. $[C_{10}mim][BF_4]$ mit dem des organischen Lösungsmittels Aceton zu vergleichen. Das von Ihnen durchgeführte Screening ergab ein gegenüber Aceton erhöhtes Risiko der Bioakkumulation sowie eine erhöhte biologische Aktivität. Beide Risiken nahmen mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppe am Imidazolium-Kation zu. Dem gegenüber steht ein im Vergleich zum organischen Lösungsmittel verringertes Risiko einer Freisetzung in die Umwelt. Im Gegensatz zum Aceton, das auf Grund seiner Volatilität insbesondere über den Luftpfad in die Umwelt eingetragen wird, erfolgt die Emission ionischer Flüssigkeiten infolge ihres kaum vorhandenen Dampfdruckes hauptsächlich über den Wasserpfad. Hierbei besteht zusätzlich das Risiko der Freisetzung von Abbauprodukten der ionischen Flüssigkeiten in die Umwelt. Die von Jastorff et al. vorgestellte Bewertung der ökotoxikologischen Risiken, die aus dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten resultieren, wurde in Relation zu Aceton^[63] oder zwischen verschiedenen ionischen Flüssigkeiten^[64] vorgenommen. Sie kann somit nicht auf den vorliegenden Vergleichsfall übertragen werden. Zudem wurde die angegebene Unsicherheit der Bewertung für beide der betrachteten ionischen Flüssigkeiten als sehr hoch angegeben^[63].

Die nachfolgend vorgenommene Gegenüberstellung des Einsatzes von $[C_4mim][BF_4]$ bzw. organischen Lösungsmitteln in der Metathese anhand des GU_{EF} basiert daher auf einem „Worst-case“-Szenario, d.h. einer Analyse des schlechtesten anzunehmenden Falles. Wie von Koller^[56] vorgeschlagen, wird für nicht bekannte Risiken der höchste Faktor in der jeweilig betrachteten Kategorie angenommen. Auf diese Weise lassen sich die maximal auftretenden Gefahrenpotenziale abschätzen, die sich aus dem Einsatz einer Substanz ergeben können. Es handelt sich somit um eine sich selbst verstärkende Aussage. Diese bildet nicht die realen Verhältnisse ab, unterstützt jedoch die Vermeidung von Risiken, die an einem bestimmten Punkt der Entwicklung noch nicht überschaubar sind. Somit können die Aspekte

menschliche Gesundheit und Umwelt bereits im frühen Entwicklungsstadium chemischer Neuentwicklungen einbezogen und in Relation zu alternativen Lösungen gesetzt werden.

Für die Gegenüberstellung herangezogen wurden die nach Koller berechneten Gefahrenpotenziale sowohl der verwendeten Lösungsmittel als auch des Eduktes 1-Octen. Diese wurden über die Eigenschaften der chemischen Substanzen bezüglich Mobilität, akuter und chronischer Toxizität, Persistenz und Bioakkumulation sowie ihr Verhalten in aquatischen Ökosystemen bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnungsgrundlage ist im Anhang, Abschnitt 9.2.2, Tabelle 32, aufgeführt.

Wie bereits ausgeführt, wurde für den Einsatz von $[C_4mim][BF_4]$ die jeweils höchste Indexgröße (siehe hierzu Abschnitt 5.1.1.2) zur Beschreibung jeder Eigenschaft herangezogen. Die einzige Ausnahme bildete die Eigenschaft „Mobilität“. Aufgrund des nicht vorhandenen Dampfdruckes erfolgte hier eine Einordnung als nicht über den Luftpfad mobiler Stoff. Nach der in Abschnitt 5.1.1.2 vorgestellten Berechnungsvorschrift für die „Effective Dangerous Property“ EDP_i erfolgte somit eine Relativierung der Risiken im Bereich akute und chronische Toxizität. Obwohl die ionische Flüssigkeit als stark akut und chronisch toxisch angenommen wurde, ergaben sich daher Werte für $GU_{EF} AcT$ bzw. $GU_{EF} ChT$, die im Bereich des halogenierten organischen Lösungsmittels Dichlormethan liegen.

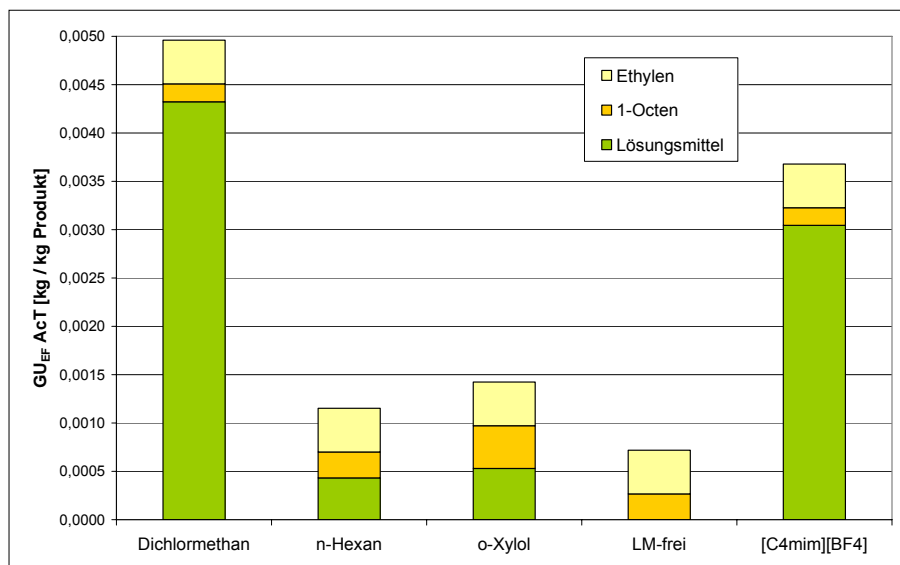


Abbildung 37: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} AcT$

In Abbildung 37 ist der Vergleich der Lösungsmittel- bzw. lösungsmittelfreien Alternativen anhand des $GU_{EF} AcT$ grafisch dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der Einsatz von Dichlormethan, welches eine vergleichbare Performance in der Metathese wie die ionische Flüssigkeit besitzt, mit einem Risikopotenzial hinsichtlich der akuten Toxizität behaftet ist, dass dem „Worst-case“-Szenario für den Einsatz von $[C_4mim][BF_4]$ entspricht. Noch deutlicher wird dieser Effekt bei Betrachtung der Eigenschaft „Chronische Toxizität“ (Abbildung 38).

Hier verringert sich das Gefahrenpotenzial durch den Einsatz der ionischen Flüssigkeit im Vergleich zum Lösungsmittel Dichlormethan deutlich.

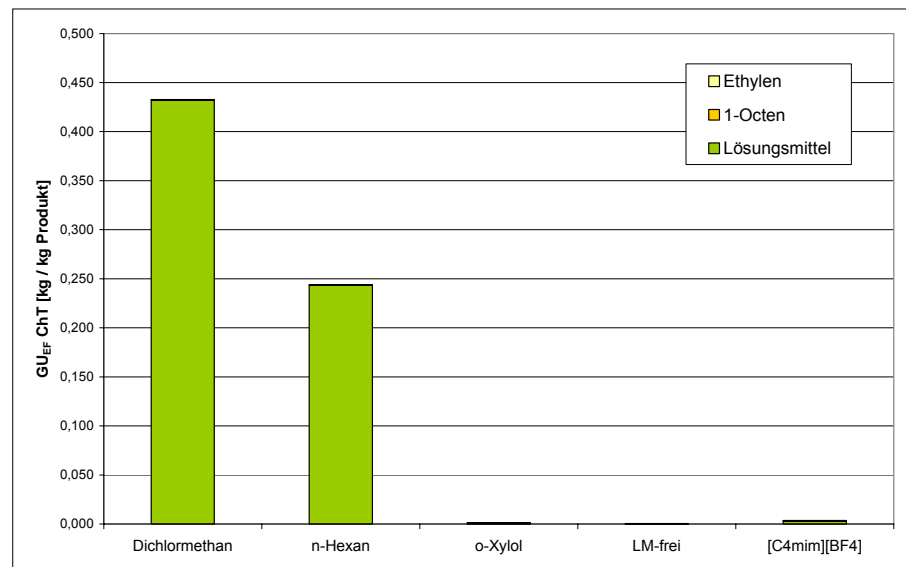


Abbildung 38: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} ChT$

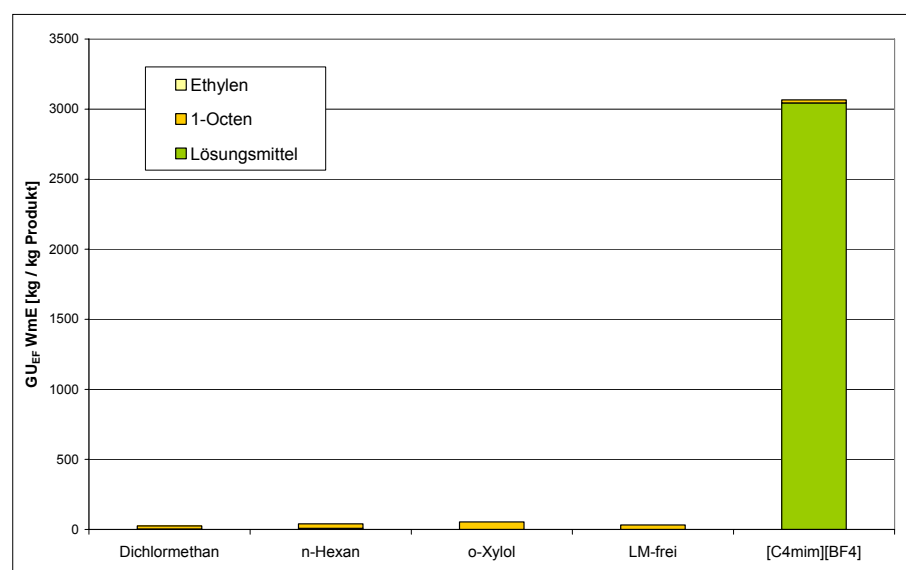


Abbildung 39: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} WmE$

Dem gegenüber steht das potenziell hohe Risiko, welches von $[C_4mim][BF_4]$ für aquatische Ökosysteme ausgeht. Wie bereits von Jastorff et al. betont, sind bisher weder Aussagen hinsichtlich ihrer Persistenz noch ihres Akkumulationspotenzials in der Umwelt zugänglich. Sie wurden daher für die Berechnung des $GU_{EF} WmE$ jeweils als sehr hoch angenommen. Auch über ihre Toxizität gegenüber Wasserorganismen ist bisher wenig bekannt. Erste Untersuchungen zeigen jedoch, dass sie biologisch aktiv sein können und in der aquatischen Umwelt möglicherweise zu Veränderungen führen^[64;135;181]. Aufgrund dieser bestehenden Unsicherheiten und der sich daraus ergebenden potenziellen Risiken ist die ionische Flüssig-

keit $[C_4mim][BF_4]$ mit der Wassergefährdungsklasse III gekennzeichnet^[182]. Hieraus ergibt sich die in Abbildung 39 dargestellte potenziell geringe Effizienz hinsichtlich des Kriteriums $GU_{EF} WmE$. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf. Zum einen müssen die offenen Fragen hinsichtlich des Gefahrenpotenzials ionischer Flüssigkeiten für wässrige Ökosysteme aufgeklärt werden. Zum anderen sollte die verfahrenstechnische Umsetzung dergestalt erfolgen, dass eine Freisetzung der ionischen Flüssigkeit über den Wasserpfad ausgeschlossen wird. Dies gilt auch für ihre Entsorgung.

Die bereits als Anforderung an ionische Flüssigkeiten gestellte nahezu quantitative Rückführbarkeit ist auch hinsichtlich des Subkriteriums $GU_{EF} WmE$ von entscheidender Bedeutung. Wie in Abbildung 40 dargestellt, kann bereits ein sechsfaches Recycling das mit der Produktion einer bestimmten Masse Produkt einhergehende Gefahrenpotenzial deutlich vermindern. Weitere Forschung in diesem Bereich ist somit lohnenswert. Da sich für die betrachteten Alternativen unter Verwendung organischer Lösungsmittel der Wert des $GU_{EF} WmE$ insbesondere aus den Eigenschaften des Eduktes 1-Octen ergibt, könnte eine nahezu quantitative Rückführbarkeit kombiniert mit der Performanceerhöhung gegenüber n-Hexan, o-Xylol oder dem lösungsmittelfreien System zu Vorteilen führen.

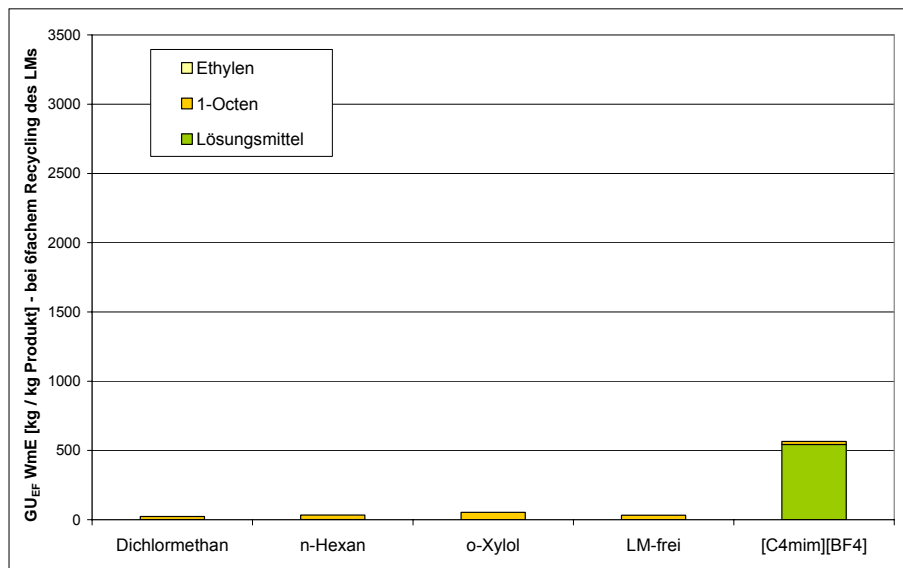


Abbildung 40: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des $GU_{EF} WmE$ bei sechsfachem Recycling des Lösungsmittels

6.4.4.3 Kosteneffizienzfaktor K_{EF} bei Variation des Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen

Abschließend wurde eine Gegenüberstellung der Lösungsmittel- bzw. lösungsmittelfreien Alternativen in der Metathese anhand der resultierenden Kosten vorgenommen. Die Kosten für das Personal wurden hierbei nicht einbezogen, da die Versuche in sehr geringen Reaktionsvolumina durchgeführt wurden. Daraus hätte sich eine Dominanz der Personalkosten

gegenüber den übrigen Kostenfaktoren ergeben, die eine Auswertung dieser Ergebnisse deutlich erschwert hätte. Wie aus Abbildung 41 ersichtlich ist, schneidet der Einsatz der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln ökonomisch deutlich unvorteilhafter ab.

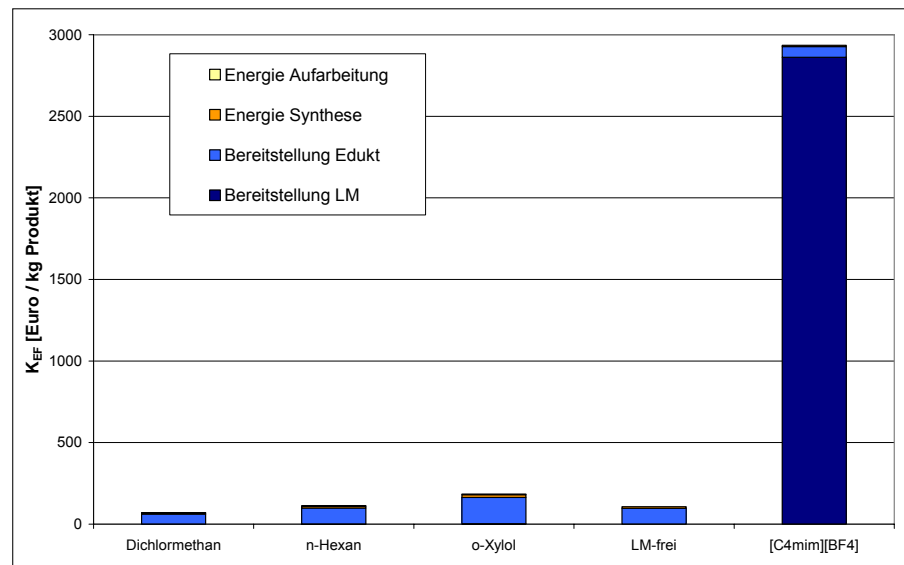


Abbildung 41: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des K_{EF}

Dieser Abstand lässt sich durch ein Recycling der ionischen Flüssigkeit verringern, ist jedoch auch nach sechsfachem Recycling vorhanden (Abbildung 42). Die Ursache hierfür ist in den aktuell sehr hohen Verkaufspreisen für ionische Flüssigkeiten zu finden^[183]. Diese liegen bspw. für das $[C_4mim][BF_4]$ derzeit um ein Vielfaches über dem Marktpreis für die Bulk-Chemikalien Dichlormethan, o-Xylol und auch n-Hexan^[178]. Sollen ionische Flüssigkeiten zukünftig eine Alternative zum Einsatz organischer Lösungsmittel darstellen, so muss sich ihr Marktpreis drastisch verringern.

Da sie sich derzeit noch in der Entwicklungsphase befinden, ist diese Preissenkung wahrscheinlich. Dennoch wird ihre Produktion aufgrund der komplexen Struktur und der starken Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften von ihrer Reinheit und dem damit verbundenen hohen Aufwand zur Abtrennung von Verunreinigungen vermutlich auch zukünftig ökonomisch aufwendig bleiben. Somit kann für die nähere Zukunft ein ähnliches Preisniveau wie für organische Lösungsmittel nicht erwartet werden. Ionische Flüssigkeiten müssen daher einen erheblichen Vorteil gegenüber diesen aufweisen, z.B. durch deutliche Performancesteigerung oder den Zugang zu neuen Syntheseverfahren, um ökonomisch konkurrenzfähig zu werden.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Entwicklung neuartiger Synthesewege für ionische Flüssigkeiten oder der Einsatz alternativer ionischer Flüssigkeiten, die aus preiswerten Aus-

gangsstoffen synthetisiert worden sind, dar. Diese Möglichkeiten werden im Abschnitt 6.6 eingehend diskutiert.

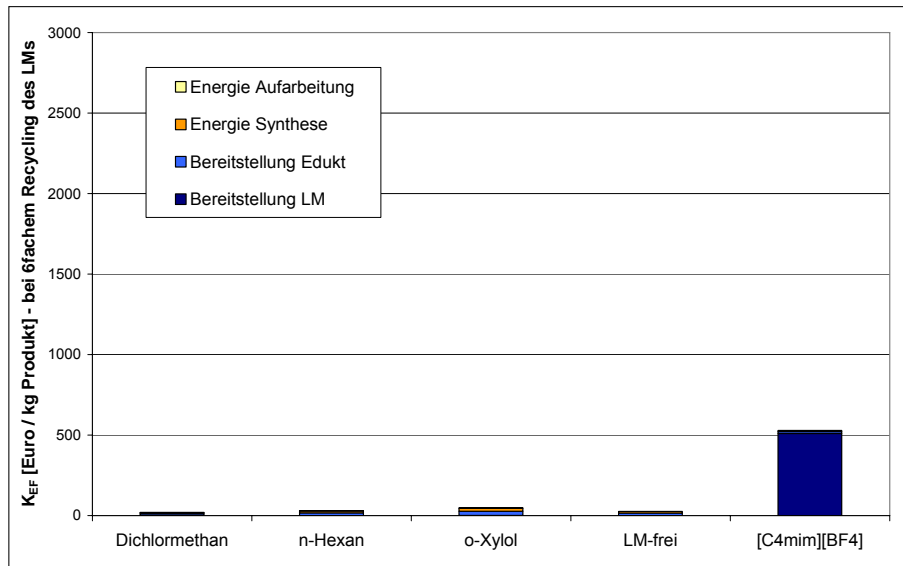


Abbildung 42: Gegenüberstellung des Einsatzes verschiedener Lösungsmittel zur Metathese von 1-Octen anhand des K_{EF} bei sechs-fachem Recycling des Lösungsmittels

6.4.5 Entscheidungsunterstützung

Ein Ranking der Alternativen mit Hilfe der Software Decision Lab 2000 (Anhang, Abschnitt 9.2.3, Abbildung 60) ergab folgende Ordnung hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels:

Dichlormethan \succ **lösungsmittelfrei** \succ **n-Hexan** \succ **[C₄mim][BF₄]** \succ **o-Xylol**

Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die ionische Flüssigkeit zum derzeitigen Entwicklungsstand keine ökologisch nachhaltige Alternative gegenüber den betrachteten organischen Lösungsmitteln bzw. der lösungsmittelfreien Synthese für diesen Anwendungsfall darstellt.

Die Performancematrix, die aus der Zusammenfassung der Ergebnisse hinsichtlich des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten als Alternative zu organischen Lösungsmitteln in der Metathese von 1-Octen erhalten wurde, ist im Anhang in Tabelle 36 dargestellt. Sie wurde unter der Annahme eines sechsfachen Recyclings des Lösungsmittels erstellt.

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Als Ergebnis der Bewertung der Lösungsmittel-Alternativen in der Alkylierung von 1-Methylimidazol mit Hilfe der forschungsbegleitenden Bilanzierung können folgende Empfehlungen hinsichtlich der Lösungsmittelauswahl formuliert werden:

1. Die Wahl des Lösungsmittels hat einen hohen Einfluss auf die ökologische Nachhaltigkeit der Alkylierung von 1-Methylimidazol.
2. Unpolare Lösungsmittel sollten bevorzugt werden.
3. Bei gleicher Wichtung der Kriterien E_{EF} , GU_{EF} sowie K_{EF} hat sich der Einsatz von n-Heptan und Cyclohexan als in besonderem Maße vorteilhaft erwiesen.
4. Das Arbeiten in hoch konzentrierten Lösungen ist vorteilhaft hinsichtlich der Zielfunktion ökologische Nachhaltigkeit.
5. Die Verwendung hoch konzentrierter Lösungen unter Einsatz von n-Heptan oder Cyclohexan als Lösungsmittel ist ökologisch nachhaltiger als die lösungsmittelfreie Synthese.
6. Die Eignung eines Lösungsmittels ist bereits in niedrig konzentrierten Lösungen nahezu unabhängig vom Marktpreis. Die Auswahl nach ökonomischen Kriterien kann somit allein anhand der Performance der Lösungsmittel in der Synthese erfolgen.

Darüber hinaus haben sich aus der Gegenüberstellung des Einsatzes einer ionischen Flüssigkeit ($[C_4mim][BF_4]$) und organischen Lösungsmitteln in der Metathese von 1-Octen folgende Erkenntnisse ergeben:

7. Der Einsatz der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ ist zum derzeitigen Entwicklungsstand energetisch vergleichsweise ungünstig. Dies ist insbesondere auf den hohen Energiebedarf während der Bereitstellung von $[C_4mim][BF_4]$ zurückzuführen. Dieser Nachteil wird zum derzeitigen Stand der Entwicklung auch nicht durch eine gegenüber dem Einsatz der Lösungsmittel n-Hexan oder o-Xylol bzw. der lösungsmittelfreien Synthese erhöhte Ausbeute an 7-Tetradecen ausgeglichen.
8. Ist eine Wiederverwendbarkeit der ionischen Flüssigkeit gegeben, führt dies zu einer deutlichen Steigerung der energetischen Effizienz ihres Einsatzes.
9. Trotz hoher Datenunsicherheiten bezüglich eines möglichen akuten bzw. chronischen Toxizitätspotenzials von $[C_4mim][BF_4]$ kann sich das hieraus maximal ergebende Risikopotenzial aufgrund der kaum vorhandenen Mobilität im Medium Luft als mit organischen Lösungsmitteln vergleichbar angesehen werden. Bei Eintrag in die Umwelt über den Wasserpfad kann jedoch ein vergleichsweise hohes Gefährdungspotenzial für aquatische Ökosysteme durch die ionische Flüssigkeit nicht ausgeschlossen werden.
10. In der genannten Synthese ist der Einsatz der ionischen Flüssigkeit zum derzeitigen Entwicklungsstand unter ökonomischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll.

Die Ergebnisse im Fallbeispiel 2 stützen These 6:

Ionische Flüssigkeiten können in ihrem derzeitigen Entwicklungsstadium nicht generell als „grüne“ Lösungsmittelalternative im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln

gelten. Ihre Darstellung auf Basis von 1-Methylimidazol-Derivaten besitzt jedoch umfangreiches Optimierungspotenzial.

6.6 Validierung der Methodik der forschungsbegleitenden Bilanzierung

Zur Überprüfung der Gültigkeit der Aussagen, die hinsichtlich der ökologischen Nachhaltigkeit der Synthese und des Einsatzes der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ in der Metathese von 1-Octen im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln getroffen wurden, wurde an einem Beispiel eine Bestimmung der übrigen Wirkkategorien einer Ökobilanz vorgenommen. Hierbei wurde das Szenario des sechsfachen Recyclings des Lösungsmittels zugrunde gelegt. Alle Vorprozesse, die Synthese selbst und auch die Redestillation der Lösungsmittel wurden in die Bilanzierung einbezogen, nachfolgende Prozessschritte wurden jedoch in Einklang mit dem in Abschnitt 6.4.4 beschriebenen Stand der Entwicklung nicht betrachtet. Eine detaillierte Darstellung der erhaltenen Ergebnisse befindet sich im Anhang, Abschnitt 9.2.4.

In Abbildung 43 sind die Änderungen innerhalb einer Reihe von Wirkkategorien dargestellt, die aus der Substitution des Lösungsmittels $[C_4mim][BF_4]$ durch Dichlormethan resultieren. Hieraus ergibt sich eine Verringerung des kumulierten Energieaufwandes auf 60 %. Die resultierende Verringerung der Wirkkategorien abiotischer Ressourcenabbau (ADP), Treibhauspotenzial (GWP), Ozonabbaupotenzial (ODP), Versauerungspotenzial (AP), Eutrophierungspotenzial (NP) sowie dem Potenzial zur Bildung von Photooxidantien (POCD) liegt im Bereich von 41 % (ODP) bis 66 % (NP). Eine Besonderheit stellt die Wirkkategorie POCP dar. Während der bisher im Labormaßstab durchgeführten Versuche wurde das Nebenprodukt Ethylen, das das Potenzial zur Bildung von Photooxidantien in der Troposphäre besitzt, direkt in die Raumluft entlassen. Da die Ausbeute in beiden betrachteten Fällen ähnlich hoch war, ergibt sich somit in dieser Wirkkategorie eine vergleichsweise geringe Variation infolge der Lösungsmittelsubstitution von 0,3 %.

Wird die Wirkkategorie POCP aufgrund dieser Besonderheit, die bei der sachgerechten Entsorgung des Nebenproduktes Ethylen nicht auftreten würde, nicht mit einbezogen, so ergibt sich eine Standardabweichung s bezogen auf den kumulierten Energieaufwand von 18 %. Die durchschnittliche Abweichung DA beträgt 15 %.

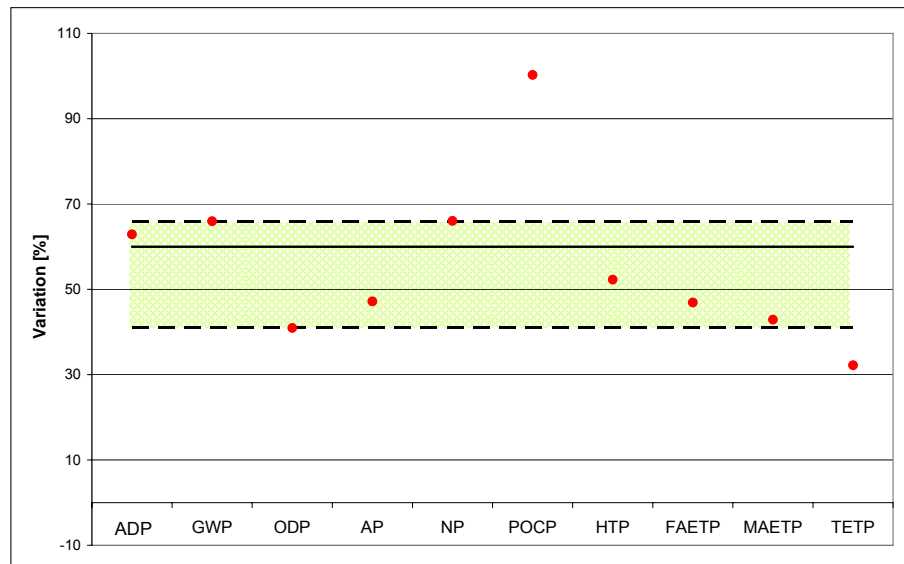


Abbildung 43: Darstellung der Abweichung der übrigen Wirkkategorien vom Leitindikator KEA am Beispiel der Variation des Lösungsmittels ($[C_4mim][BF_4]$ zu Dichlormethan) in der Metathese von 1-Octen

Diese Abweichungen, wie auch schon im Fallbeispiel 1 (siehe auch Abschnitt 4.7.2), für eine Abschätzung im frühen Entwicklungsstadium als hinreichend gering angesehen. Die Ergebnisse bestätigen somit wiederum die Annahme, dass der KEA als Leitindikator zur Abbildung der übrigen genannten Wirkkategorien mit einer für das frühe Prozessdesign hinreichenden Genauigkeit fungieren kann. Infolge der hohen Übereinstimmung der Variation des KEA und der Wirkkategorie ADP (Verbrauch abiotischer Ressourcen) kann der KEA in Lebenswegbilanzierungen zudem als Indikator zur Umsetzung der „Green Chemistry“-Prinzipien 1, 2, teilweise 3, 5, 6, 7, 8, und 9 herangezogen werden (siehe hierzu Abschnitt 2.2.2). Dies kann damit begründet werden, dass ineffiziente sowie abfallreiche Prozesse immer auch durch einen vergleichsweise hohen Rohstoffbedarf gekennzeichnet sind.

Die Standardabweichung s der Wirkkategorien im Bereich Human- und Ökotoxizität bezogen auf den KEA beträgt 31 %. Als durchschnittliche Abweichung DA wurde ein Wert von 29 % ermittelt. Die Abweichungen vom KEA sind hier deutlich geringer, als in Fallbeispiel 1 beobachtet, und liegen im Bereich der übrigen Wirkkategorien. Die ermittelten Ergebnisse decken sich jedoch nicht mit den im Rahmen der forschungsbegleitenden Bilanzierung aufgezeigten Risiken, die sich aus dem Einsatz von Dichlormethan bzw. $[C_4mim][BF_4]$ als Lösungsmittel in der Metathese ergeben. Im Fall der Wirkungsabschätzung wird eine Quantifizierung der human- und ökotoxischen Risiken vorgenommen, die sich aus der Emission von Schadstoffen in die Umwelt an verschiedenen Stellen der Prozesskette ergeben. Mit Ausnahme des Ethylen werden bis zum betrachteten Lebenswegabschnitt weder die eingesetzten Lösungsmittel noch nicht umgesetztes Edukt in die Umwelt entlassen. Somit fließen sie nicht in die Berechnung der Umweltbelastungspotenziale ein. Da zudem bisher weder für 1-Octen noch für $[C_4mim][BF_4]$ Wirkfaktoren zur Bestimmung des human- und ökotoxischen

Potenzials festgelegt wurden, ist ein Einbeziehen dieser Substanzen in die Wirkungsabschätzung im Rahmen einer Ökobilanz derzeit nicht möglich.

Im Gegensatz hierzu konnte mit Hilfe der in der forschungsbegleitenden Bilanzierung herangezogenen EHS-Methode nach Koller^[4] eine Bewertung der Risiken bezüglich Human- und Ökotoxizität vorgenommen werden, die von den eingesetzten Chemikalien ausgehen. Der Ansatz von Koller ermöglichte eine Abschätzung dieser Risiken auf Basis leicht zugänglicher Daten und die Nutzung verschiedener Datenquellen. Er besitzt somit speziell in der Designphase chemischer Neuentwicklungen Vorteile gegenüber der Wirkungsabschätzung. Darüber hinaus bietet die Methode Unterstützung bei der Entwicklung nicht toxischer und in Hinblick auf aquatische Ökosysteme unbedenklicher Stoffe, wie es die Prinzipien 3, 4 und 12 der „Green Chemistry“ fordern. Dies deckt sich beispielsweise auch mit den Arbeiten von Herrchen und Klein^[88], die eine Integration einer Risikoanalyse in die Ökobilanz vorschlugen, um das Umweltverhaltens von Stoffen schadensorientiert bewerten und vergleichen zu können (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

Koller validierte die EHS-Methode anhand eines Beispielprozesses aus dem Bereich der pharmazeutischen Chemie^[56]. Eine von Experten durchgeführte detaillierte Risikoanalyse identifizierte dieselben Probleme in den Bereichen Gesundheit, Umwelt und Sicherheit, die auch durch Anwendung der EHS-Methode aufgedeckt wurden. Es kann somit angenommen werden, dass auch im Rahmen der forschungsbegleitenden Bilanzierung eine Abschätzung des human- und ökotoxischen Risikos unter Anwendung der Kategorien „Acute Toxicity“ *AcT*, „Chronic toxicity“ *ChT* und „Water-mediated effects“ *WmE* nach Koller eine korrekte Identifikation derartiger Risiken erfolgt.

Von einer Validierung in Hinblick auf die Bestimmung des Kosteneffizienzfaktors musste zum jetzigen Zeitpunkt abgesehen werden, da die Erstellung von „Life-Cycle-Costing“-Analysen bis dato nicht vollständig vereinheitlicht und reglementiert worden ist.

7 Zusammenfassung

Die Zielstellung der Arbeit beinhaltete zum einen die Entwicklung eines Screeningverfahrens, das innerhalb der Designphase chemischer Neuentwicklungen eine Fokussierung auf deren ökologische Nachhaltigkeit erlaubt. An dieses Verfahren wurde die Anforderung gestellt, dass es eine Integration der Suche nach ökologisch nachhaltigen Stoffen, Synthesewegen oder Verfahrenstechniken in die anwendungsorientierte chemische Forschung und Entwicklung in Form eines Optimierungsprozesses ermöglicht. Bei der Entwicklung dieses Verfahrens wurde sich an der Methode der Ökobilanzierung orientiert, da eine Lebenswegbilanzierung als notwendige Grundlage einer fundierten Gegenüberstellung alternativer Lösungen angesehen wurde. Es wurde daher im Rahmen von Fallbeispiel 1 eine Ökobilanzierung durchgeführt, die als Basis der Entwicklung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung diente. Bei der Bearbeitung zweier Fallbeispiele, der Bewertung der ökologischen Potenziale der Mikroreaktionstechnik und dem Screening nach ökologisch nachhaltigen Synthesewegen für ionische Flüssigkeiten, sollte als zweite Zielstellung ein Beitrag zum Forschungsgeschehen auf dem jeweiligen Themengebiet geleistet werden.

Die Ergebnisse, die im Rahmen der beiden betrachteten Fallbeispiele ermittelt wurden, zeigen, dass beide der eingesetzten Methoden zur Abbildung der ökologischen Nachhaltigkeit, die Ökobilanzierung und die im Rahmen des Dissertationsvorhabens entwickelte forschungsbegleitende Bilanzierung, in unterschiedlichem Maße geeignet sind:

- als Instrument der Planungs- und Entscheidungshilfe in der chemischen Forschung und Entwicklung,
- zur Optimierung einzelner Verfahrensschritte und von Gesamtprozessen und
- zur Abbildung der sich aus dem Einsatz einer chemischen Neuentwicklung ergebenden Umweltbelastungspotenziale.

Beide Bilanzierungs- und Bewertungsmethoden haben sich jedoch als zur Förderung der Entwicklung umweltfreundlicher chemischer Verfahrenstechniken und Synthesen in den betrachteten Fallbeispielen gut geeignet erwiesen. Die im Rahmen der betrachteten Fallbeispiele erzielten Ergebnisse bestätigen hierbei die Gültigkeit von These 2:

Verschiedene Phasen des Designs chemischer Neuentwicklungen erfordern unterschiedliche methodische Ansätze zur Berücksichtigung der ökologischen Nachhaltigkeit als Zielfunktion der Entwicklung. Die Anforderungen an die Berechnungsvorschriften für unterschiedliche methodische Ansätze unterscheiden sich wie folgt:

- a. hohe Genauigkeit der Abschätzung des Wertes der Zielfunktion bei der Betrachtung einer oder weniger Alternativen, sowie

- b. hinreichende Genauigkeit unter Berücksichtigung des Aufwandes bei der Betrachtung einer hohen Anzahl von Alternativen durch eine Fokussierung auf besonders sensitive Teilziele.

Hierbei ist Anforderung a für die Endphase und Anforderung b für dessen Anfangsphase prädestiniert.

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Ergebnisse in Fallbeispiel 1 gegeben werden. Sie dienen, wie bereits erwähnt, als Grundlage der methodischen Arbeiten.

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Fallbeispiel 1

Im Rahmen von Fallbeispiel 1 wurde beschrieben, wie mit Hilfe der Ökobilanzierung eine Quantifizierung der Veränderungen in den verschiedenen betrachteten Wirkkategorien vorgenommen werden konnte, die aus der Übertragung eines makroskaligen Batch-Prozesses auf ein kontinuierliches Mikroreaktorsystem resultieren (Kapitel 4). Es zeigte sich, dass in der zweistufigen lithiumorganischen Synthese von m-Anisaldehyd, die als Beispielsynthese diente, der Einsatz des Mikroreaktionssystems in der Mehrzahl der betrachteten Wirkkategorien deutliche ökologische Vorteile aufwies. Somit konnte gezeigt werden, dass die Mikroreaktionstechnik das Potenzial zur ökologisch nachhaltigen Alternative gegenüber makroskaligen Batch-Prozessen besitzt (These 5). Die sich für die gewählte Beispielsynthese ergebenden ökologischen Vorteile konnten zum einen auf eine signifikante Ausbeutерhöhung von 27 % sowie die geringere Zahl notwendiger Spülschritte zurückgeführt werden. Zum anderen ergab sich aus der im kontinuierlichen Verfahren möglichen Erhöhung der Reaktionstemperatur ein deutlich verringerter Bedarf an Kühlenergie. Dieser Bedarf ist hierbei um ein Vielfaches höher als der sich aus der Produktion der Mikrostrukturreaktoren ergebende energetische Mehraufwand.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass mit Ausnahme der Produktion der Mikrostrukturreaktoren die Bereitstellung der Peripherie nahezu keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Ökobilanz hat (Abschnitt 4.5.1). Eine kurze Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren von einer Woche führt jedoch zu einer Erhöhung des human- und ökotoxischen Belastungspotenzials gegenüber der diskontinuierlich betriebenen Alternative unter Verwendung eines Doppelmantelreaktors aus Borosilikatglas. Diese Erhöhung resultiert vornehmlich aus der Emission von Chrom und Nickel während der Produktion des Mikroreaktormaterials Edelstahl.

Eine Analyse des Einflusses der Ausbeutesteigerung infolge der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor ergab, dass allein die Verringerung des Energiebedarfes bei gleicher Ausbeute zu einer Reduktion der Umweltlasten in der Mehrzahl der betrachteten Wirkkategorien führt (siehe hierzu Abschnitt 4.6). Die bereits angesprochene Problematik der erhöhten Toxizitäts- und Ökotoxizitätspotenziale trat jedoch noch deutlicher zu Tage.

Aufbauend auf die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung in Fallbeispiel 1 konnten zwei Schlussfolgerungen methodischer Natur gezogen werden (Abschnitt 4.7.2), die maßgeblich in die Entwicklung der Methodik der forschungsbegleitenden Bilanzierung einfließen. Erstens konnte die bereits im Rahmen der Problemstellung formulierte Vermutung, dass Bilanzierungsansätze, die sich lediglich auf einen Lebenswegabschnitt, z.B. den der Synthese, beziehen, nicht zur Entwicklung ökologisch nachhaltiger chemischer Neuentwicklungen geeignet sind, bestätigt werden. Aufgrund der möglichen hohen Relevanz vor- und nachgelagerter Prozesse bezüglich der resultierenden Umweltbelastungspotenziale muss somit auch in einer Screeningmethode die Lebenswegbilanzierung beibehalten werden (These 3). Zweitens wurden die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung dahingehend untersucht, ob die Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand (KEA) als Leitindikator zur Abbildung der übrigen Wirkkategorien mit einer für eine Screeningmethode hinreichenden Genauigkeit geeignet ist. Hierbei konnte die Annahme von Walk et al.^[91], dass dies der Fall ist, nur teilweise bestätigt werden. So ergab sich zwar eine lediglich geringe Abweichung zwischen der Variation des KEA und der Wirkkategorien abiotischer Rohstoffabbau, Treibhauspotenzial, Ozonabbaupotenzial, Versauerungspotenzial, Eutrophierungspotenzial sowie dem Potenzial zur Bildung von Photooxidantien. Es wurde daher geschlussfolgert, dass der KEA als ein relevantes Kriterium zur Bestimmung der ökologischen Nachhaltigkeit in der forschungsbegleitenden Bilanzierung genutzt werden kann. In Fallbeispiel 1 ergab sich jedoch für den Vergleich des Batch-Verfahrens mit dem „Worst-Case“-Szenario der kontinuierlichen Alternative im Mikrostrukturreaktor eine starke Abweichung der Variation der human- und ökotoxischen Umweltbelastungspotenziale vom KEA. Es wurde daher die Schlussfolgerung gezogen, dass der KEA zur Abbildung dieser Umweltbelastungspotenziale wenig geeignet ist. Dieses Ergebnis bestätigte die Gültigkeit von These 4.

7.2 Entwicklung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung

Aufbauend auf die Ergebnisse aus Fallbeispiel 1 wurde der KEA bezogen auf die Masse an Reaktionsprodukt als ein Kriterium ausgewählt, an dem die Optimierung hinsichtlich ökologischer Nachhaltigkeit vorgenommen wird. Als Bezeichnung für dieses Kriterium wurde „Energieeffizienzfaktor“ (E_{EF}) gewählt. Der E_{EF} ist mit einer für die Forschung und Entwicklung hinreichenden Genauigkeit zur Abbildung der Mehrzahl der Wirkkategorien geeignet, die im Rahmen einer Ökobilanz bewertet werden.

Wie bereits erwähnt, bilden die Wirkpotenziale Human- und Ökotoxizität hier jedoch eine Ausnahme. Diese stellen indes bedeutende Kriterien bei der Entwicklung ökologisch nachhaltiger Substanzen, Synthesewege oder Verfahren dar. Um diesen Aspekt im Rahmen der

forschungsbegleitenden Bilanzierung abbilden zu können, wurde daher nach einer anderen Möglichkeit gesucht, diese einzubeziehen (Kapitel 5). Die gesonderte Bestimmung der human- und ökotoxischen Wirkkategorien musste hierbei aufgrund der hohen Anzahl von Einflussfaktoren einerseits und dem geringen Wissensstand zu Beginn der F&E-Phase andererseits ausgeschlossen werden.

Zudem wurde die Frage aufgeworfen, ob eine Risiko-Analyse an diesem Punkt der Entwicklung nicht informativer und dem Ziel der Entwicklung nicht förderlicher wäre. Es wurde daher die Bewertung der Risiken hinsichtlich akuter und chronischer Toxizität für den Menschen einerseits und für aquatische Ökosysteme andererseits aus der von Koller^[56] entwickelten EHS-Methode übernommen (siehe hierzu Abschnitt 5.1.1.2). Diese wurden wiederum auf die Masse an Syntheseprodukt bezogen, um eine Effizienzanalyse hinsichtlich der betrachteten Aspekte der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vornehmen zu können. Als Bezeichnung für dieses Kriterium wurde „Effizienzfaktor hinsichtlich der menschlichen Gesundheit und der Umwelt“ (GU_{EF}) gewählt. Der GU_{EF} untergliedert sich in die Subkriterien akute und chronische Toxizität für den Menschen (GU_{EFAcT} bzw. GU_{EFChT}) einerseits und für aquatische Ökosysteme (GU_{EFWmE}) andererseits bezogen auf die Masse an Syntheseprodukt. Obwohl sich die Komplexität der Methodik durch die Wahl von drei Subkriterien deutlich erhöht, wurde diese Differenzierung vorgenommen, da keines der Subkriterien als Leitindikator für die beiden anderen geeignet wäre.

Die gewählte Herangehensweise hat den Nachteil, dass sie nicht geeignet ist, Informationen über human- bzw. ökotoxische Emissionen in die Umwelt zu generieren, die von den eingesetzten Substanzen nicht selbst ausgehen. Sie stellt jedoch eine Möglichkeit dar, derartige Aspekte bereits im frühen Design-Stadium einzubeziehen und bietet darüber hinaus den speziell in der Chemie relevanten Vorteil, das Risiko, welches von den verwendeten Substanzen unmittelbar ausgeht, vergleichend bewerten zu können. Hierdurch erfolgt eine Unterstützung bei der Auswahl toxisch unbedenklicher Stoffe und Synthesewege. Nachsorgender Umweltschutz kann somit vermindert oder sogar vermieden werden. Dies stellt einen bedeutenden Aspekt im Rahmen des „Green-Chemistry“-Ansatzes dar.

Aus der aktuellen Literatur, speziell aus den dort beschriebenen Intentionen der chemischen Industrie, die Idee der Nachhaltigkeit als firmenpolitisches Leitmotiv anzunehmen, wurde als weiteres relevantes Kriterium ökologisch nachhaltiger Neuentwicklungen ökonomische Konkurrenzfähigkeit abgeleitet. Diese wurde neben der energetischen Effizienz und der Effizienz hinsichtlich der menschlichen Gesundheit und der Umwelt als drittes Kriterium zur Bestimmung der Zielfunktion in die forschungsbegleitende Bilanzierung aufgenommen. Als Bezeichnung wurde „Kosteneffizienzfaktor“ (K_{EF}) gewählt (siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.1.3). Die Berechnung der Effizienzfaktoren kann auch bezogen auf die in der Chemie häufig ver-

wendete Stoffmengeneinheit Mol erfolgen. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn verschiedene chemische Substanzen mit gleicher Funktionalität gegenübergestellt werden.

Die Verbesserung chemischer Neuentwicklungen hinsichtlich der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ erfolgt schließlich durch lokale Optimierung einzelner Prozessschritte und einem partiellen Ranking alternativer Lösungen mit Hilfe eines Outranking-Verfahrens (Abschnitt 5.2). Die Suche nach geeigneten Parameterausprägungen wie auch die Wichtung von Einzelaspekten untereinander erfolgt hierbei in enger Zusammenarbeit mit einem Experten auf dem jeweiligen F&E-Gebiet (siehe hierzu Abschnitt 5.3).

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Fallbeispiel 2

In Kapitel 6 wurde die entwickelte Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung zur Bearbeitung von Fallbeispiel 2 eingesetzt, um bei der Entwicklung einer ökologisch nachhaltigen Synthesestrategie für die ionische Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ Unterstützung zu leisten. Es wurde gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten in ihrem derzeitigen Entwicklungsstadium nicht generell als „grüne“ Lösungsmittelalternative im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln gelten können. Es konnten jedoch Ansätze zur Optimierung bestehender Synthesvorschriften für die ionische Flüssigkeit aufgezeigt werden. These 6 wurde somit bestätigt. Am Beispiel der Variation des Parameters Lösungsmittel in der ersten Synthesestufe, der Alkylierung, wurde eine Suche nach ökologisch nachhaltigen Lösungskandidaten des Optimierungsproblems vorgestellt. Die Entscheidungsunterstützung basierte letztendlich auf einer partiellen Ordnung der Lösungskandidaten mit Hilfe des Outranking-Verfahrens PROMETHEE. In der genannten Anwendung erwiesen sich Cyclohexan und n-Heptan als ökologisch vorteilhaft gegenüber Lösungsmitteln mit höherer Polarität und auch der lösungsmittelfreien Synthese. Hierbei war die Eignung der Lösungsmittel bereits in niedrig konzentrierten Lösungen nahezu unabhängig von deren Marktpreis. Die Auswahl eines Lösungsmittels in der Alkylierung von 1-Methylimidazol kann somit allein anhand seiner Performance in der Synthese und seiner Eigenschaften in Hinblick auf Gesundheits- und Umweltaspekte erfolgen (siehe Abschnitt 6.4).

Der Einsatz der ionischen Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ in der Metathese von 1-Octen zeigte, dass der Vorteil des zweiphasigen Systems in dieser Anwendung zum derzeitigen Entwicklungsstand nicht ausreichend hoch ist, um gegenüber organischen Lösungsmitteln ökologische Vorteile zu erreichen. Ist ein mehrmaliges Recycling der ionischen Flüssigkeit möglich, kann dies jedoch zu einer deutlichen Steigerung der energetischen Effizienz ihres Einsatzes führen. Dessen ungeachtet ist der Einsatz der ionischen Flüssigkeit in der Metathese zum derzeitigen Entwicklungsstand aus ökonomischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll (siehe hierzu Abschnitt 6.4.4).

Somit bestätigen die im Rahmen von Fallbeispiel 2 gewonnenen Erkenntnisse die Gültigkeit der These 1:

Die Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung bildet die Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ mit einer für die Entscheidungsunterstützung in der chemischen Forschung und Entwicklung hinreichenden Genauigkeit ab. Sie beinhaltet dabei eine lokale multikriterielle Optimierung chemischer Neuentwicklungen hinsichtlich dieser Zielfunktion. Im Hinblick auf die Erfordernisse der chemischen Forschung und Entwicklung ist hierbei von besonderem Vorteil, dass die Suche nach geeigneten Lösungskandidaten in den Optimierungsprozess integriert ist.

Das in Abschnitt 3.1 formulierte Ziel der Entwicklung einer forschungsbegleitenden Screeningmethode zur Implementierung der Zielfunktion „ökologische Nachhaltigkeit“ in die chemische Forschung und Entwicklung konnte somit erreicht werden.

8 Ausblick

„Nachhaltigkeit ist ein globales und fortdauerndes Projekt, das große und kleine tägliche Beiträge von fast jedem erfordert. Dies mag jetzt wie ein unmögliches Unterfangen erscheinen. Aber da wir keine andere Wahl haben, ist es einfach die natürlichste Sache der Welt. In einigen Jahrzehnten werden unsere Enkelkinder sich fragen, warum dies alles im Anfang so schwierig zu sein schien.“

(Hartmut Bossel, 1998)

Im Rahmen des Dissertationsvorhabens konnten nicht alle offenen Fragen beantwortet werden. Darüber hinaus ergab sich aus den erhaltenen Ergebnissen eine Reihe neuer Aspekte, die näher untersucht werden sollten. Auf einige soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

8.1 Weiterentwicklung der Methode der forschungsbegleitenden Bilanzierung

Aufbauend auf die Ergebnisse der Ökobilanz in Fallbeispiel 1 wurde eine Methode zur Optimierung chemischer Neuentwicklungen in Begleitung der Forschung und Entwicklung vorgeschlagen. Ihre Anwendbarkeit und Aussagekraft wurde darüber hinaus an Fallbeispiel 2 überprüft. Es sollte jedoch über den zeitlich begrenzten Umfang der Dissertation hinaus eine Weiterentwicklung dieser Methode erfolgen. So wäre beispielsweise eine Verknüpfung mit einer statistischen Versuchsplanung zur Auswahl geeigneter Lösungskandidaten im Vorfeld der lokalen Optimierung eines Lebenswegabschnittes hilfreich. Auch sollte eine Einbettung der Methode in ein Softwaretool erfolgen. Dies würde zum einen die Bearbeitungszeit deutlich verkürzen und zum anderen einen einfachen Zugriff auf elektronische Informationsquellen ermöglichen. Dies können zum einen externe, frei zugängliche Datenquellen und zum anderen auch intern angelegte Bibliotheken sein, die bereits gesammelte Informationen verwalten.

Je nach Fragestellung sollten zudem weitere Risikoaspekte in die Optimierung einbezogen werden. Die Dissertation von Koller^[56] bietet hier eine geeignete Grundlage. Auch die Möglichkeit der Bewertung verschiedener Technologien hinsichtlich ihres Risikovermeidungspotenzials nach den Vorschlägen von Koller sollte weiter verfolgt werden.

Neben den beschriebenen Ansätzen zur Weiterentwicklung der Methodik der forschungsbegleitenden Bilanzierung haben sich insbesondere in Fallbeispiel 2 durch die Anwendung dieser Methodik eine Vielzahl neuer Fragestellungen und Forschungsansätze ergeben.

8.2 Optimierung von Synthesewegen ionischer Flüssigkeiten und deren Anwendung

Am Beispiel der Anwendung ionischer Flüssigkeiten in der heterogen katalysierten Metathese konnte in Abschnitt 6.4.4 gezeigt werden, dass ionische Flüssigkeiten bei konsequenter Weiterentwicklung unter Berücksichtigung der ökologischen Nachhaltigkeit als eine der Zielfunktionen der Entwicklung, eine „grüne“ Alternative zum Einsatz organischer Lösungsmittel darstellen können. Für das betrachtete Anwendungsbeispiel, die Metathese, ist dies jedoch zum derzeitigen Entwicklungsstand nicht der Fall. Neben der weiteren Optimierung von Synthese-, Aufarbeitungs-, Anwendungs- und Entsorgungsvorschriften für die häufig zum Einsatz kommenden Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten mit perfluoriertem Anion sind auch alternative Ansätze denkbar. Wie bereits erwähnt, könnten die derzeit bestehenden Defizite auch durch die Entwicklung neuartiger und energetisch sowie monetär weniger aufwendiger Synthesewege für ionische Flüssigkeiten beseitigt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt der Einsatz alternativer ionischer Flüssigkeiten, die aus ökologisch unbedenklichen und preiswerten Ausgangsstoffen synthetisiert worden sind, dar.

Diese beiden Ansätze sollen im Folgenden kurz diskutiert werden, um weitere aus ökologischer Sicht viel versprechende Forschungsthemen aufzuzeigen und auch das Anwendungspotenzial der entwickelten forschungsbegleitenden Bilanzierung zu demonstrieren.

8.2.1 Alternative Syntheseverfahren für ionische Flüssigkeiten

Aufbauend auf die Ergebnisse der Optimierung der ersten Synthesestufe von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, der Alkylierung, wurde eine Bilanzierung des kumulierten Energieaufwandes des vollständigen Herstellungsprozesses vorgenommen. Die Grundlagen der Berechnung wurden im Anhang unter Abschnitt 9.2.1.3 dokumentiert.

Der Energiebedarf zur Bereitstellung der Ausgangsstoffe 1-Methylimidazol, Butylchlorid sowie Tetrafluorborsäure sowie der Extraktionsmittel Chloroform, Wasser und Methyl-*tert*-butylether (MTBE) wurde mit Hilfe der Datenbank Ecoinvent^[165] und der Bilanzierungssoftware Umberto^[184] abgeschätzt. Das hierbei modellierte Stoffstromnetz entspricht dem in Abbildung 20. Hierbei wurde von einer Recyclingrate der organischen Extraktionsmittel von 90 % ausgegangen. Die Bestimmung des Energiebedarfes während der Synthese sowie des destillativen Recyclings der Extraktionsmittel erfolgte wiederum durch direkte Messung.

Die resultierende Verteilung des Energiebedarfes auf die einzelnen Module der Bereitstellung der Edukte und Extraktionsmittel, der Synthese und der thermischen Entsorgung der Chemikalienabfälle ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht den hohen Anteil zum einen der Bereitstellung des 1-Methylimidazols und zum anderen der Entsorgung der Chemikalienabfälle am Gesamtenergiebedarf des Prozesses. Die Chemikalienabfälle

enthalten zum einen nicht umgesetzte Ausgangsstoffe und zum anderen den nicht rezyklierten Anteil der Extraktionsmittel.

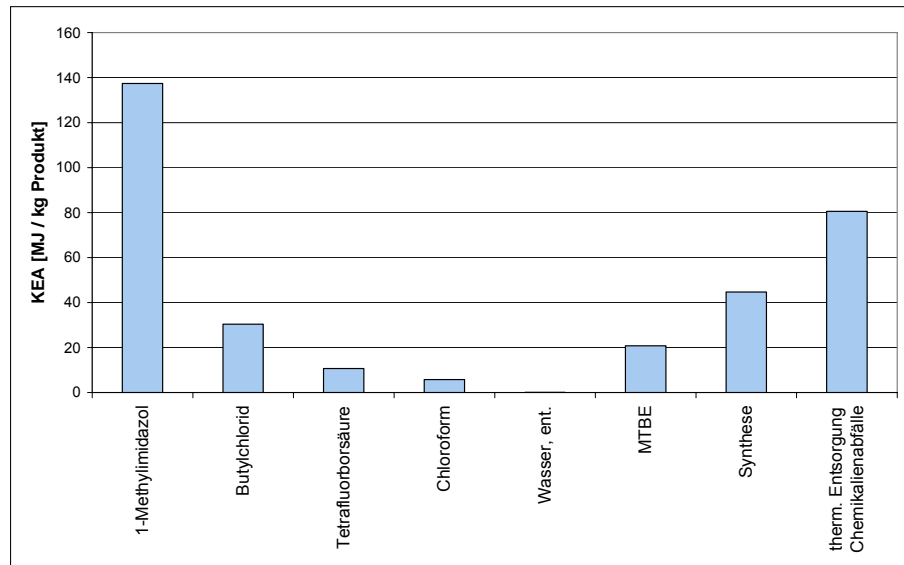


Abbildung 44: Aufgliederung des Energiebedarfes zur Darstellung der ionischen Flüssigkeit [C₄mim][BF₄] auf die einzelnen Module

Aus der dargestellten Verteilung des kumulierten Energiebedarfes lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Ein alternativer Syntheseweg für die ionische Flüssigkeit, der nicht auf dem Edukt 1-Methylimidazol beruht, könnte energetisch vorteilhaft sein.
- Um die Entsorgungsproblematik zu vermindern, sollten zum einen die bisher erreichten Ausbeuten an Reaktionsprodukt in den Synthesestufen Alkylierung und Anionenaustausch weiter erhöht und zum anderen nach Verfahrensalternativen gesucht werden, die den Einsatz von Extraktionsmitteln vermindern.

Eine viel versprechende Möglichkeit stellt vor diesem Hintergrund die Direktsynthese ionischer Flüssigkeiten, ausgehend von Glyoxal, Tetrafluorborsäure, Formaldehyd und Aminen dar. Diese ist in Abbildung 45 am Beispiel des Butylamins schematisch dargestellt.

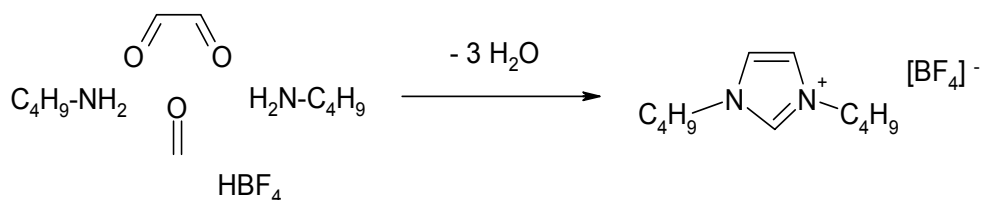


Abbildung 45: Direktsynthese der ionischen Flüssigkeit [C₄C₄im][BF₄]

Diese bei Raumtemperatur stattfindende Reaktion führt innerhalb von drei Stunden zu einem quantitativen Umsatz der Edukte zum gewünschten Produkt. Im Gegensatz zur üblichen zweistufigen Synthese ionischer Flüssigkeiten wird das gewünschte Anion in einem Reakti-

onsschritt eingeführt, so dass Verunreinigungen durch Halogenide, welche extraktiv zu entfernen sind, vollständig vermieden werden. Des Weiteren eröffnet dieser Syntheseweg einen Zugang zu hydrophilen ionischen Flüssigkeiten, die z. B. auf Phosphat, Acetat oder Sulfat basieren. Ein weiterer vorteilhafter Aspekt ist der niedrige Preis und die große Bandbreite der Ausgangsstoffe.

Dieser Syntheseweg wurde bisher aus Gründen der Selektivität nicht genutzt. Es wurde in der Literatur beschrieben, dass die Kationen unsymmetrisch sein müssen, um ionische Flüssigkeiten mit niedrigen Schmelzpunkten zu erzielen^[185;186]. Werden in dieser Synthese jedoch zwei Amine mit unterschiedlicher Kettenlänge verwendet, führt dies theoretisch zu einer statistischen Verteilung der drei Produkte (2:1:1). Somit würden 50 Mol % der als ungeeignet angesehenen symmetrischen Produkte hergestellt. Ergebnisse von de Souza et al.^[187] und Stark et al.^[188] weisen jedoch darauf hin, dass symmetrische ionische Flüssigkeiten mit vergleichbarem Erfolg wie die unsymmetrischen Pendants eingesetzt werden können. Da eine Abschätzung des kumulierten Energieaufwandes zur Darstellung von 1 Mol der der symmetrischen ionischen Flüssigkeit [C₄C₄im][BF₄] im Vergleich zu 1 Mol des unsymmetrischen [C₄mim][BF₄] eine Reduktion um ca. 70 % ergab, sollte dieser Ansatz weiter verfolgt werden. Dies könnte eine Grundlage der Entwicklung ökologisch nachhaltiger Synthesewege für ionische Flüssigkeiten bilden. Zu Beginn der Untersuchungen wären jedoch Versuche, die sich mit den physikalischen Eigenschaften symmetrischer ionischer Flüssigkeiten und ihrem Einsatz in verschiedenen Anwendungen befassen, sinnvoll.

8.2.2 Auswahl ökologisch vorteilhafter Edukte zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten

Neben den häufig zum Einsatz kommenden ionischen Flüssigkeiten, die aus einem alkylierten 1-Methylimidazol sowie einem perfluorierten Anion bestehen, existieren eine Vielzahl weiterer Kombinationsmöglichkeiten. Aufgrund ihres geringeren Energiebedarfes während der Herstellung (siehe Tabelle 17) sowie ihres niedrigeren Preises (siehe Tabelle 19) könnten Kationen, die auf Pyridin oder tertiären Aminen basieren, eine ökologisch nachhaltige Alternative zum 1-Methylimidazol darstellen. Diese Vermutung muss jedoch mit Hilfe einer Lebenswegbilanzierung überprüft werden.

Tabelle 17: Gegenüberstellung des KEA zur Bereitstellung alternativer N-Basen, Alkylierungsmittel und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten

Edukt	N-Basen			Alkylierungsmittel			Säuren			
	1-Methyl-Imidazol	Pyridin	Trimethyl-amin	Butyl-chlorid	Octyl-chlorid	Dimethyl-sulfat	Phosphor-säure 85%ig	Essig-säure 98%ig	Tetra-fluor-borsäure	Hexafluor-phosphor-säure
KEA Bereitstellg. [MJ / mol]	19	7,8	3,1	4,5	8,3	3,6	1,7	2,4	1,3	2,8
■ Gering ■ Gering bis mittel ■ Mittel ■ Mittel bis hoch ■ Hoch										

Auch hinsichtlich der Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt unterscheiden sich die Edukte teilweise sehr deutlich. Dies ist in Tabelle 18 anschaulich dargestellt. So weisen bspw. die starken Differenzen innerhalb der Gefahrenpotenziale für aquatische Ökosysteme ($POD_i WmE$) darauf hin, dass zum einen Alkylierungsmittel mit großer Kettenlänge vermieden werden sollten, oder dass wasserlösliche Anionen wie Phosphat oder Acetat gegenüber perfluorierten wasserunlöslichen Verbindungen ökologisch nachhaltiger sein sollten. Dies gilt umso mehr, als dass sie auch in Bezug auf den KEA (während ihrer der Herstellung) und auf ihren Preis vergleichbare oder bessere Werte aufweisen. Die Datenquellen, auf denen die Berechnung der POD_i -Werte beruht, sind im Anhang, Abschnitt 9.2.2, Tabelle 33 und 34, detailliert aufgeführt. Dass wasserlösliche ionische Flüssigkeiten gegenüber wasserunlöslichen insbesondere perfluorierten Alternativen ökologisch nachhaltiger sind, kann jedoch auf Basis der hier aufgeführten Werte wiederum lediglich vermutet werden. Erst eine ganzheitliche vergleichende Bilanzierung, die den Aufwand aus Vorprozessen, zur Herstellung und Aufarbeitung, während ihres Einsatzes in spezifischen Anwendungen sowie ihre Entsorgung einschließt, kann diese Frage beantworten. Dennoch scheint dieser Ansatz unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten als „grüne“ Lösungsmittel viel versprechend und sollte einer weitergehenden Analyse unterzogen werden.

Tabelle 18: Gegenüberstellung der potenziellen Auswirkungen alternativer N-Basen, Alkylierungsmittel und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten auf Mensch und Umwelt

Edukte	N-Basen			Alkylierungsmittel			Säuren			
	1-Methyl-Imidazol	Pyridin	Trimethyl-amin	Butyl-chlorid	Octyl-chlorid	Dimethyl-sulfat	Phosphor-säure 85%ig	Essig-säure	Tetrafluor-borsäure	Hexafluor-phosphor-säure
Umweltverhalten und Gesundheit [1 / kg]										
$POD_i AcT$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,007	0,0001		0,0040	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0013
$POD_i ChT$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-6}$		0,004	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		
$POD_i WmE$	0,063	0,10	0,04	0,032	7,5	0,01	0,0032	0,10	10	10
■ Gering ■ Gering bis mittel ■ Mittel ■ Mittel bis hoch ■ Hoch □ Keine Angaben										

Tabelle 19: Gegenüberstellung der Preise alternativer N-Basen, Alkylierungsmittel und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten

	N-Basen			Alkylierungsmittel			Säuren			
Edukt	1-Methyl-Imidazol	Pyridin	Trimethyl-amin	Butyl-chlorid	Octyl-chlorid	Dimethyl-sulfat	Phosphor-säure 85%ig	Essig-säure 98%ig	Tetra-fluor-borsäure	Hexafluor-phosphor-säure
Preis [Euro / mol]	8,3	6,0	2,6	1,9	6,7	2,2	2,9	1,2	1,2	27
	■ Gering	■ Gering bis mittel	■ Mittel	■ Mittel bis hoch	■ Hoch					

Die in Tabelle 17 bis 19 getroffene Auswahl hinsichtlich möglicher Alternativen an N-Basen, Alkylierungsmitteln und Säuren zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten stellt hierbei eine Basis für die weitere Optimierung der Darstellung ionischer Flüssigkeiten hinsichtlich des Kriteriums „ökologische Nachhaltigkeit“ durch die gezielte Wahl der Edukte dar. Somit wurde eine Grundlage für die Entwicklung ökologisch nachhaltiger „Designer Solvents“ geschaffen, auf die in weiteren Forschungsarbeiten aufgebaut werden kann.










9 Anhang

Dieses Kapitel enthält weitere Informationen, Daten, detaillierte Beschreibungen etc. aus den Fallbeispielen 1 und 2. Hierbei werden in Abschnitt 9.1 zunächst weitere Berechnungsgrundlagen der Ökobilanzierung im Rahmen des Fallbeispiels 1 (siehe auch Abschnitt 4.4) vorgestellt und nachfolgend weitere Ergebnisse der Wirkungsabschätzung präsentiert. Abschnitt 9.2 enthält zum einen eine Beschreibung der experimentellen Hintergründe der in Abschnitt 6.3 vorgestellten Ergebnisse aus Fallbeispiel 2. Zum anderen wird ein Überblick über die zur Berechnung des GU_{EF} verwendeten Datenquellen gegeben. Das Kapitel endet mit einer Darstellung der Ergebnisse der im Rahmen von Fallbeispiel 2 vorgenommenen Wirkungsabschätzung bezüglich eines Austausches des Lösungsmittels Dichlormethan in der Metathese von 1-Octen durch die ionische Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$.







9.1 Berechnungsgrundlagen für das Fallbeispiel 1

9.1.1 Prozessketten

Die Modellierung und Bilanzierung der Prozessketten wurde mit Hilfe der Ökobilanzierungssoftware Umberto^[184] vorgenommen. Im Folgenden soll nun der Aufbau der erstellten Petri-netzwerke näher vorgestellt werden. Zur Visualisierung der einzelnen Abschnitte der Prozesskette wurden diese optisch getrennt. Unterschieden wurden die Teilbereiche:

	Vorketten der eingesetzten Chemikalien
	Spülphase bzw. Vor- und Nachlauf
	Synthese
	Aufarbeitung
	Peripherie des Syntheseschrittes
	Peripherie der Aufarbeitung
	Bereitstellung von Strom aus deutschem Strommix und von Argon
	Entsorgung
	Transporte

Die Symbolik des Umberto-Netzwerkes lässt sich wie folgt beschreiben:

-  An dieser Stelle wird im Prozess ein Gut umgewandelt oder transportiert
-  Dieses Symbol markiert ein Subnetz
-  Hier werden dem Prozess Stoffe und / oder Energien zugeführt
-  An dieser Stelle verlassen Stoffe und / oder Energien den Prozess
-  Dieses Symbol stellt eine Verknüpfung dar
-  Hier findet eine Weiterleitung der Stoff- und Energieströme statt

9.1.2 Sachbilanzdaten

9.1.2.1 Bereitstellung der Peripherie

Der Ersatz des Reaktionsgefäßes „Doppelmantel-Reaktor“ mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 30 Jahren durch ein möglicherweise kurzlebigeres System auf Edelstahlbasis scheint ökologische Nachteile mit sich zu führen. Demgegenüber stehen der Einsatz eines leistungsfähigen Thermostaten im Batch-Prozess und die daraus resultierenden Material- und Energieaufwendungen bei der Herstellung.

Zur Bilanzierung der Bereitstellung der Produktionseinrichtung im Batch-Betrieb lagen durch die Herstellerfirma QVF folgende Angaben vor ^[168]:

Tabelle 20: Angaben QVF: Materialien 10 L-Doppelmantelreaktor

Bauteil	Material	Masse [kg]
Reaktor	Borosilikatglas	8,8
Haube	Borosilikatglas	2,3
Armaturen, Rührantrieb, Verbindungen	Edelstahl	16,6

Zur Formgebung der Bauteile werden pro Reaktor 52 m³ Stadtgas benötigt^[168]. Die durchschnittliche Lebensdauer des Gerätes beträgt 30 Jahre^[168]. Da Bilanzierungsdaten hinsichtlich der Herstellung von Thermostaten nicht zu ermitteln waren, wurden diese Daten durch das Einbeziehen von Bilanzierungsdaten einer unspezifischen Industriemaschine abgeschätzt^[165] (Abbildung 46).

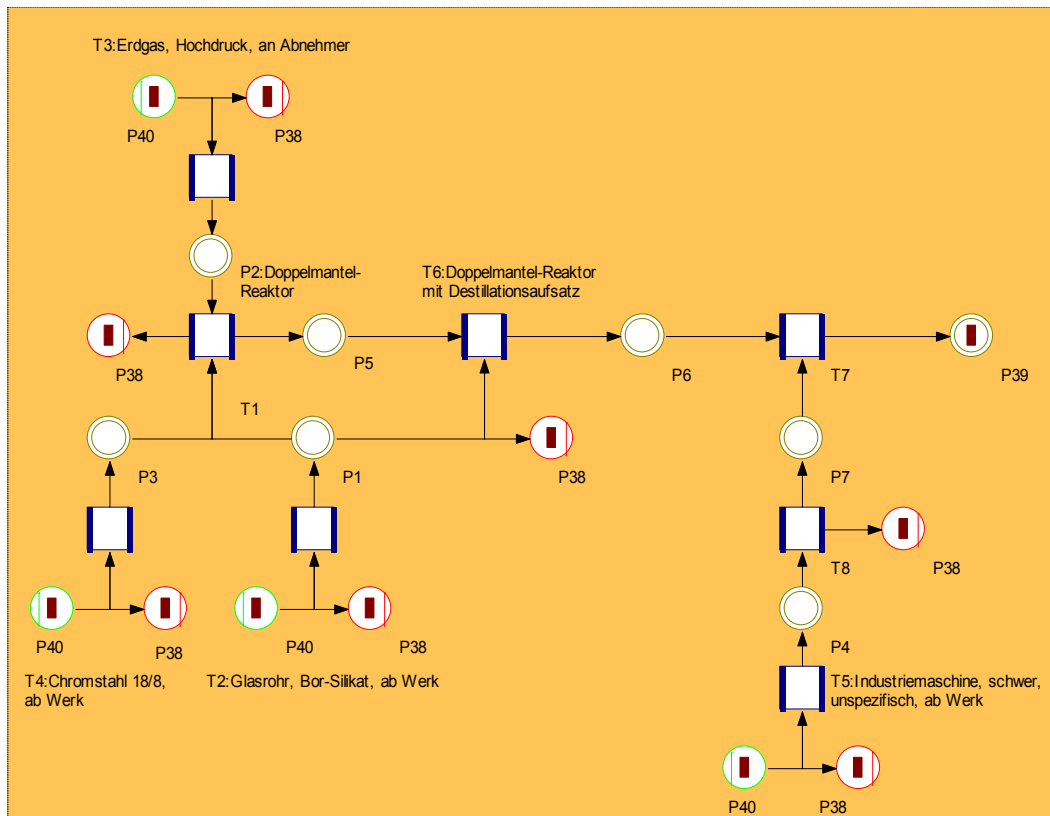


Abbildung 46: Subnetz T15 Labor-Produktionseinrichtung „Batch“

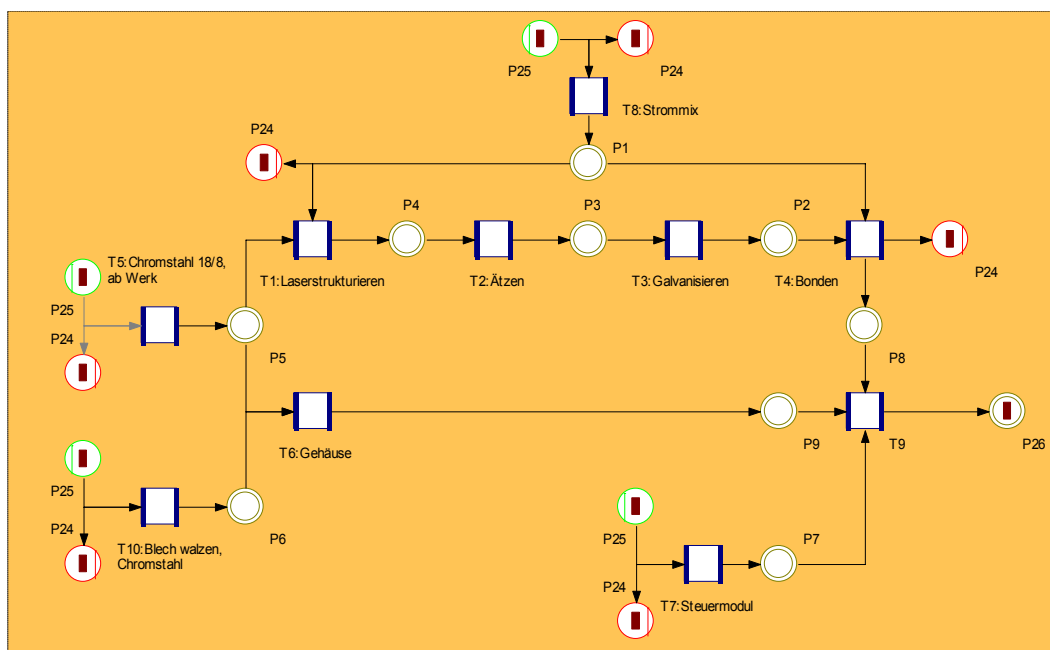


Abbildung 47: Subnetz T10 Mikroreaktormodul

Die kontinuierliche Produktionsanlage besteht aus zwei Cytos®-Lab-System-Modulen, die sich wiederum aus dem Mikrostruktureaktor selbst, einer Steuereinheit und dem umgebenden Gehäuse zusammensetzen (Abbildung 47). Teilweise konnten von den Zuliefererfirmen Angaben zum Energiebedarf bei der Herstellung der Mikrostruktureaktoren erhalten werden. Die Edelstahlbauteile werden laserstrukturiert, geätzt, galvanisiert und gebondet, wobei für

den ersten Schritt 13,6 kWh elektrische Energie und im letzten Schritt 48 kWh elektrische Energie pro Reaktor benötigt werden. Angaben zum Energiebedarf des Ätz- sowie Galvanisierungsprozesses lagen nicht vor. Wird ein Verschnitt von 10 % angenommen, so werden pro Mikrostrukturreaktor 1,98 kg Edelstahl benötigt. Für das Gehäuse kommen 10,67 kg hinzu. Die Steuereinheit wurde nach Angaben der CPC Systems GmbH bilanziert.

Zur Abschätzung des Geräteaufwandes zur Aufarbeitung durch Destillation, der für beide Verfahrensansätze vergleichbar ist, wurden die verwendeten Apparaturen gewogen und mit Hilfe des Datensatzes „Produktionseinrichtung, Chemikalien“ der Ecoinvent-Datenbank^[165] bilanziert.

9.1.2.2 Chemikalienbereitstellung

In der Beispielsynthese kamen die Chemikalien m-Bromanisol, n-Butyllithium, Dimethylformamid und 3 mol / L Salzsäure zum Einsatz. Das n-Butyllithium lag hierbei in einer 1,6 molaren Hexan-Lösung vor. Als Lösungsmittel wurden Tetrahydrofuran, Methanol und Aceton verwendet. Lediglich für die beiden letztgenannten Lösungsmittel lagen Bilanzierungsdaten in der Ecoinvent-Datenbank^[165] vor, die Energie- und Stoffdaten zur Herstellung aller übrigen Chemikalien mussten auf Basis ihrer Ausgangsstoffe oder ähnlicher Verbindungen abgeschätzt werden. So wurde beispielsweise die Bereitstellung von 1,6 mol / L n-Butyllithium in n-Hexan bis auf den Abbau des α -Spodumens in der Lagerstätte als Ausgangspunkt der Lithium-Gewinnung zurückverfolgt (Abbildung 48). Hierbei konnte sich auf Energiedaten zur Lithiumproduktion gestützt werden, die von Jungbluth^[166] publiziert worden sind. Die Datenbasis für diese Angaben wurde in Chile erhoben. Da in Chile der Strom überwiegend in Wasserkraftwerken bereitgestellt wird^[167], wurde vereinfachend eine vollständige Abdeckung des Strombedarfes durch Wasserkraft angenommen. Für alle Transportprozesse wurde Dieselkraftstoff als Energieträger bilanziert. Die energetische Bilanz wurde um Stoffdaten erweitert, die sich aus den stöchiometrischen Verhältnissen der einzelnen Umwandlungsschritte ergaben. Alle Kuppelprodukte wurden monetär gewichtet verrechnet, so dass lediglich der anteilige Energie- und Stoffbedarf in die Bilanzierung aufgenommen wurde.

Ausgehend von α -Spodumen wird durch einen Schwefelsäureaufschluss Lithiumsulfat produziert, das anschließend in einem Fällungsschritt in Lithiumchlorid umgewandelt wird. Der Masseanteil an Lithiumchlorid in der Schmelzflusselektrolyse nach dem Diaphragma-Verfahren liegt bei 45-55 %^[189]. Es wurde ein Anteil von 50 % angenommen. Laut Jungbluth^[166] werden 217 MJ / kg Lithium benötigt. Dieser Betrag stimmt recht gut mit der Angabe von 150 MJ / kg aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry^[189] überein, die von der Na-Schmelzflusselektrolyse abgeleitet wurde. Nach der Schmelzflusselektrolyse liegt reines Lithium vor, welches in n-Hexan mit n-Butylchlorid zu n-Butyllithium umgesetzt wird.

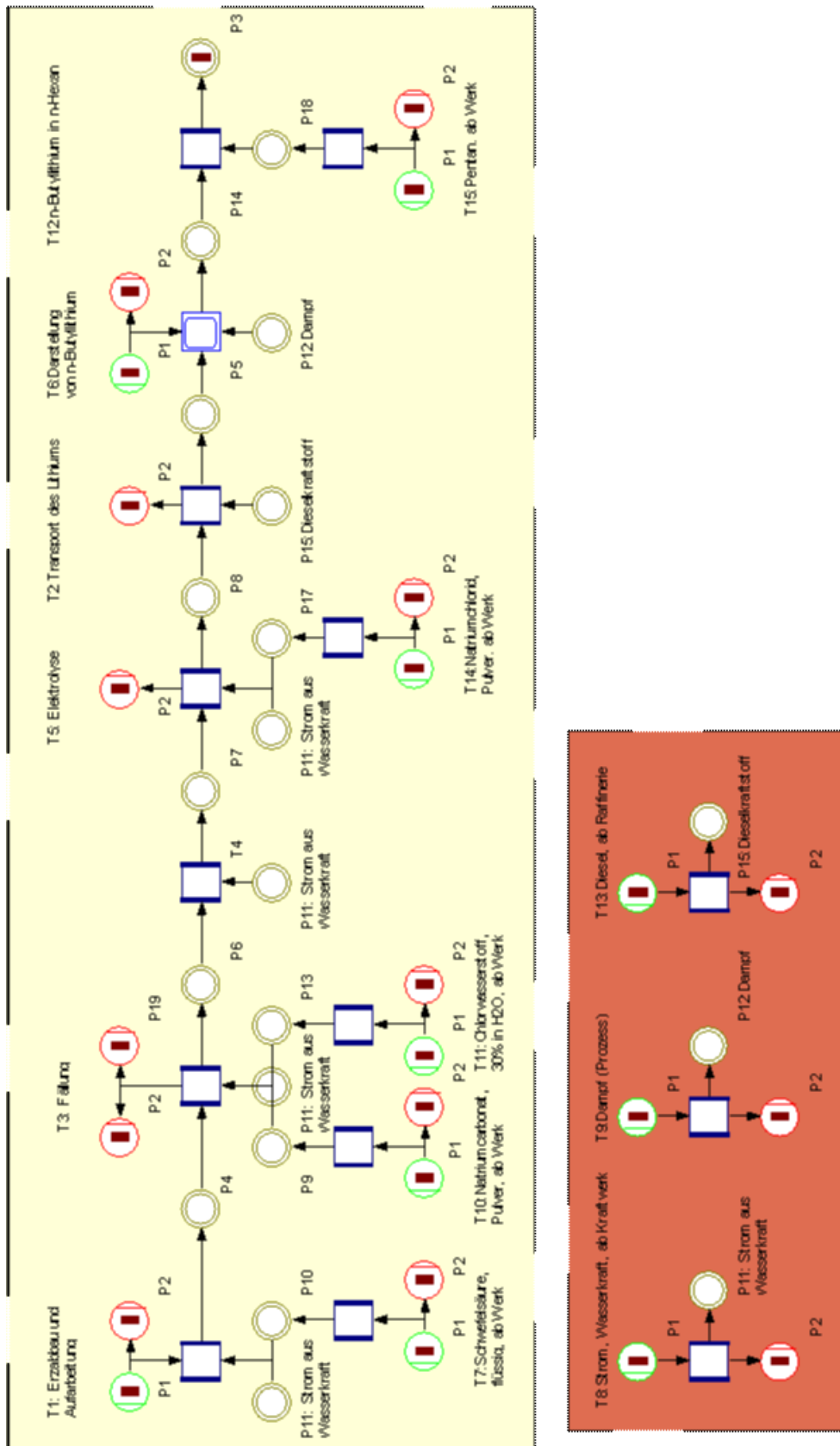


Abbildung 48: Subnetz T1 Bereitstellung von 1,6 mol / L n-Butyllithium in n-Hexan

Aufgrund fehlender Literaturdaten wurden für Butylchlorid Bilanzierungsdaten des Methylchlorides angenommen und n-Hexan durch n-Pentan ersetzt.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung von m-Bromanisol wurde Nitrobenzol gewählt, welches in einem ersten Schritt bromiert und nachfolgend zu m-Bromanilin reduziert werden muss, bevor es zum m-Bromphenol umgesetzt wird. Darauf folgt die Darstellung des Ethers aus m-Bromphenol und Dimethylsulfat. Alle hierfür notwendigen Chemikalien konnten in die Bilanzierung aufgenommen werden, lediglich für den Schritt der Bromierung musste auf Daten aus der Chlorproduktion zurückgegriffen werden. Der energetische Aufwand wurde über die jeweiligen Reaktionsenthalpien abgeschätzt, auftretende Allokationen wurden wiederum monetär verrechnet.

Tetrahydrofuran lässt sich aus Acetylen und Formaldehyd über das Zwischenprodukt 1,4-Butindiol darstellen, welches nachfolgend hydriert wird. Durch Kondensation entsteht das gewünschte Produkt.

Dimethylformamid wird aus Dimethylamin und Kohlenmonoxid synthetisiert. Aufgrund der Datenlage wurden die Bilanzierungsdaten von Trimethylamin für die Berechnungen herangezogen.

9.1.3 Chemikalienbedarf und Abfallaufkommen

Vor und nach jeder Reaktion bzw. zwischen den einzelnen Ansätzen der diskontinuierlichen Synthese wird eine Spülung und Reinigung des Reaktionsraumes vorgenommen, um einen ungestörten Betrieb mit gleichwertigen Ergebnissen zu gewährleisten. Im Gegensatz zur diskontinuierlichen Reaktionsführung sind im kontinuierlichen Betrieb Spülphasen lediglich einmalig beim Anfahren und Beenden der Reaktion, nachdem die erwünschte Menge an Zielprodukt erreicht wurde, notwendig. Daraus resultiert eine deutliche Verringerung der hierfür notwendigen Lösungsmittel.

Tabelle 21: Gegenüberstellung des Chemikalienbedarfes

Einsatz [kg] zur Synthese von 10 kg m-Anisaldehyd	Kontinuierlicher Betrieb im Mikrostrukturreaktor	Diskontinuierlicher Betrieb im Doppelmantelreaktor
n-Butyllithium (1,6 mol / L in n-Hexan)	38	58
m-Bromanisol	16	24
Salzsäure (3 mol / L in Wasser)	62	93
Dimethylformamid	9	12
Aceton	-	52
Tetrahydrofuran	50	102
Methanol	0,5	-

Darüber hinaus konnte durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostruktureaktor eine Erhöhung der Ausbeute an Zielprodukt um 27 % erreicht werden. Dies führt zu deutlichen Einsparungen bei den Ausgangsstoffen und Lösungsmitteln für die Synthese. Insgesamt ergibt sich aus der Änderung der Reaktionsführung ein Einsparpotenzial von ca. 166 kg Chemikalien zur Darstellung von 10 kg m-Anisaldehyd. Hieraus wiederum resultieren verringerte Stoff- und Energieströme während der Bereitstellung der Chemikalien, ihrer Aufarbeitung und Entsorgung. In Abbildung 49 ist dies beispielhaft anhand des Abfallaufkommens dargestellt.

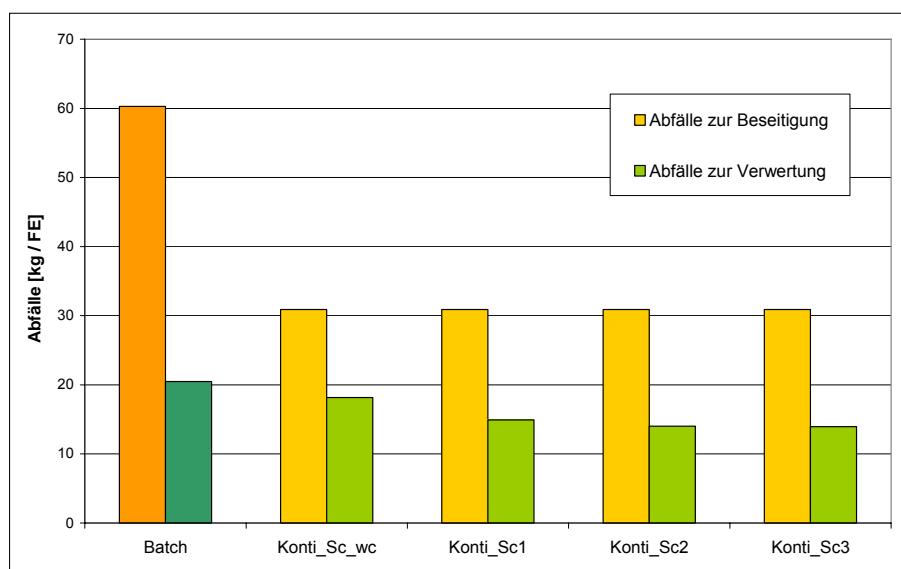


Abbildung 49: Gegenüberstellung des Abfallaufkommens

9.1.4 Entsorgung

Die in den Vorketten der Chemikalien und während der Synthese sowie Aufarbeitung anfallenden Chemikalienabfälle wurden in wässrige und organische Abfälle unterteilt, wobei für die organischen Chemikalienabfälle ein Restwassergehalt von 16,5 % angenommen wurde. Die Entsorgung dieser organischen Phase wurde mit Hilfe des Moduls „Entsorgung, LM-Mischung, 16,5 % Wasser“ der Ecoinvent-Datenbank^[165] berechnet. Hierbei wurde aufgrund des Heizwertes der organischen Chemikalien eine Gutschrift von 17,1 MJ / kg elektrische Energie und 1,3 MJ / kg thermische Energie verrechnet.

Die Entsorgung der wässrigen Chemikalienabfälle wurde über eine Destillation des Wassers und eine anschließende Behandlung des festen Rückstandes in einer Sonderabfallverbrennungsanlage bilanziert.

9.1.5 Bewertung der Qualität und Detailtiefe der verwendeten Datenquellen

Alle zur Bilanzierung herangezogenen Daten basieren auf Messwerten oder auf veröffentlichten bzw. auf kommerziell zugänglichen Werten. Aufgrund der Fülle der einbezogenen Datenquellen war es hierbei nicht möglich, in allen Fällen eine vergleichbare Datenqualität sowie Aktualität zu erlangen.

Tabelle 22 gibt einen Überblick über die Qualität sowie die Detailtiefe der zur Bilanzierung herangezogenen Daten. Darüber hinaus wurden unter der Spalte „Kommentar“ noch einmal die wichtigsten Datenquellen zusammengefasst dargestellt.

Diese verbal vorgenommene Bewertung fließt in die in Kapitel 4.5 beschriebenen Sensitivitätsanalysen zur Beurteilung einer ausreichenden Bilanzierungstiefe in Bezug auf den Anteil einzelner Module am Gesamtergebnis ein. Darüber hinaus soll hiermit dem Leser die Möglichkeit der eigenen Bewertung der Genauigkeit und Aussagekraft der in Kapitel 4.7.1 vorgenommenen Interpretationen der erhaltenen Ergebnisse ermöglicht werden.

Tabelle 22: Übersicht über die Qualität der Datenbasis in Fallbeispiel 1

Teilschritt	Datenqualität	Kommentar
Vorketten der eingesetzten Chemikalien	gut	Bilanzierung direkt mit Hilfe der Ecoinvent-Datenbank, bzw. auf Basis der Teilkomponenten der Chemikalien
Spülphase bzw. Vor- und Nachlauf	sehr gut	Prozessdaten der CPC Systems
Synthese	sehr gut	Prozessdaten der CPC Systems
Aufarbeitung	sehr gut	Prozessdaten der CPC Systems
Peripherie des Syntheseschrittes	befriedigend bis gut	Abschätzung des Einflusses der Bereitstellung der Geräte mit Hilfe der Ecoinvent-Datenbank, teilweise direkte Angaben von Zulieferern der CPC Systems sowie weitere Literaturdaten
Peripherie der Aufarbeitung	befriedigend bis gut	Abschätzung des Einflusses der Bereitstellung der Geräte mit Hilfe der Ecoinvent-Literaturdatenbank
Bereitstellung Strom (deutscher Strommix) und Argon	sehr gut	Bilanzierung auf Basis der Ecoinvent-Datenbank
Entsorgung	sehr gut	Bilanzierung auf Basis der Ecoinvent-Datenbank
Transporte	unbefriedigend	keine detaillierten Angaben zu den notwendigen Transporten, Annahme

9.1.6 Weitere betrachtete Wirkkategorien

Alle innerhalb der Wirkungsabschätzung betrachteten Wirkkategorien sind in Tabelle 23 dargestellt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Wirkkategorien: Verbrauch von Rohstoffen, Flächenverbrauch, Potenzial zur Bildung von Photooxidantien, Eutrophierungspotenzial sowie des aquatischen Ökotoxizitätspotenzials für Süßwasserlebewesen und marine Lebewesen und auch des terrestrischen Ökotoxizitätspotenzials, die nicht in Kapitel 4.4.3 vorgestellt wurden, beschrieben.

Tabelle 23: Betrachtete Wirkkategorien

Wirkungskategorien	Referenz
Kumulierter Energieaufwand	
Abiotischer Ressourcenabbau	Sb-Äquivalent
Flächenverbrauch	Hemerobiestufen
Treibhauseffekt (GWP)	CO ₂ -Äquivalent
Ozonabbau (ODP)	CFC11-Äquivalent
Bildung von Photooxidantien (POCP)	Ethylen-Äquivalent
Versauerung (AP)	SO ₂ -Äquivalent
Eutrophierung (NP)	PO ₄ ³⁻ -Äquivalent
Humantoxizität (HTP)	1,4-Dichlorbenzol-Äquivalent
Ökotoxizität - aquatisch (FAETP, MAETP) - terrestrisch (TETP)	1,4-Dichlorbenzol-Äquivalent

9.1.6.1 Abbau abiotischer Ressourcen

Die Darstellung der Wirkkategorie abiotischer Ressourcenabbau verdeutlicht den hohen Einsatz fossiler Energieträger in der Produktion trotz sich verknappender Rohstoffquellen (Abbildung 50). Die Berechnung basiert auf den Wirkfaktoren nach Guinée^[190], die anhand der verbliebenen Reserven sowie deren Abbauraten bestimmt wurden. Die Ergebnisse bezüglich des KEA (Abbildung 5) spiegeln sich in der Gegenüberstellung wieder, da der Einsatz fossiler Energieträger im deutschen Strommix explizit mit dem benötigten Energieaufwand zusammenhängt.

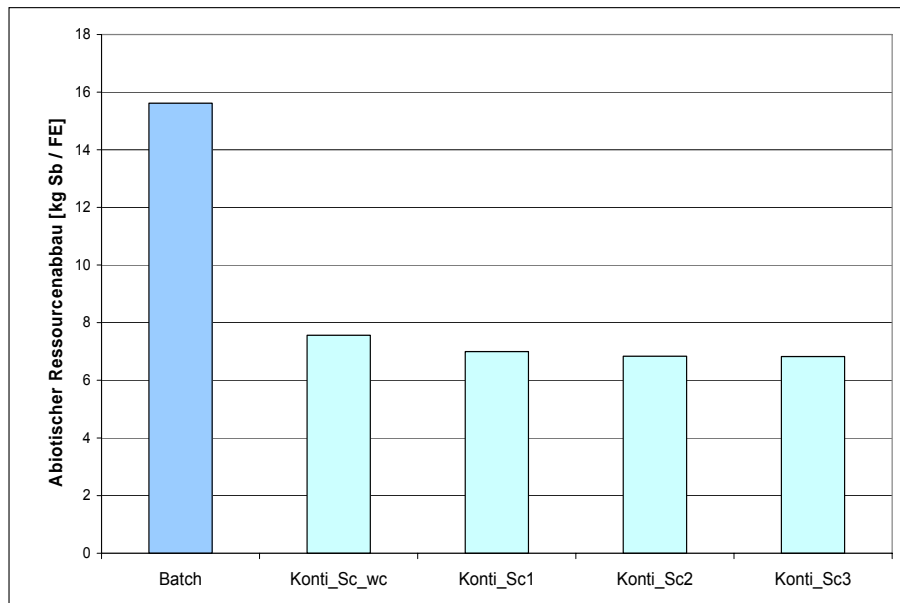


Abbildung 50: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Gegenüberstellung des abiotischen Ressourcenabbaus

9.1.6.2 Flächeninanspruchnahme

Zur Beurteilung der Flächeninanspruchnahme der verschiedenen Prozessschritte der beiden Vergleichsverfahren, die bspw. aus der Rohstoffförderung oder der Chemikalienproduktion resultiert, wurde diese in verschiedene Hemerobiestufen unterteilt^[71]. Wie in Tabelle 24 dargestellt, wird hierbei die Nutzung natürlicher bis künstlicher Flächen unterschieden. Abbildung 51 zeigt eine deutliche Verringerung der Flächeninanspruchnahme für den Fall des kontinuierlichen Betriebes im Mikrostrukturreaktor. In allen Szenarien wurden bedingt naturferne Flächen am stärksten beansprucht. Unter dieser Hemerobiestufe sind insbesondere forstwirtschaftlich genutzte Flächen zusammengefasst.

Tabelle 24: Hemerobiestufen nach UBA^[71]

Hemerobiestufe	
1	natürlich
2	naturnah
3	halbnatürlich
4	bedingt naturfern
5	naturfern
6	naturfremd
7	künstlich

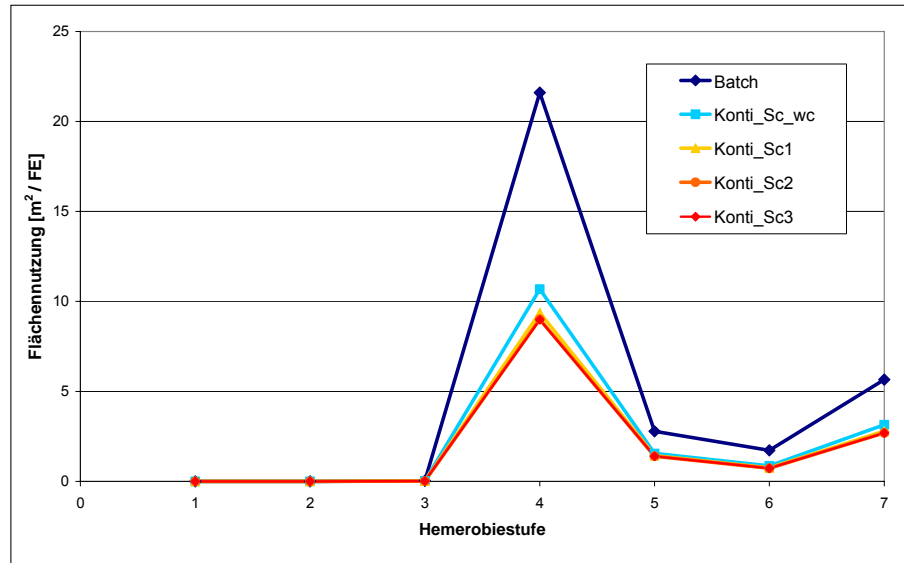


Abbildung 51: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Gegenüberstellung der Flächeninanspruchnahme

9.1.6.3 Ozonabbaupotenzial

Gase, die ein Ozonabbaupotenzial aufweisen, können in der Atmosphäre durch Sonnenenergie in Radikale gespalten werden. Durch eine Reaktion dieser Radikale mit stratosphärischem Ozon wird das photochemische Ozon-Gleichgewicht gestört. Die Ausdünnung der stratosphärischen Ozon-Schicht wird mit einem Anstieg der UV-B-Strahlung an der Erdoberfläche in Verbindung gebracht^[191].

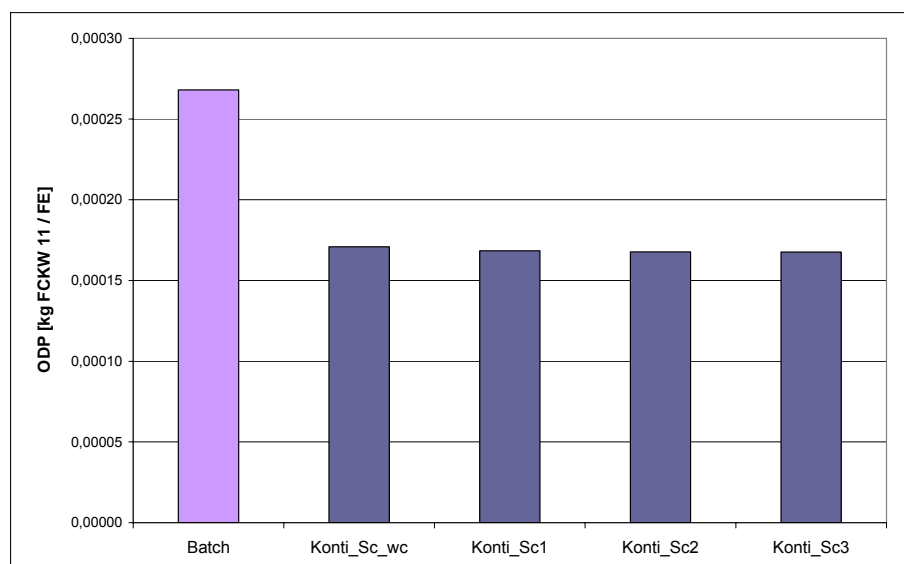


Abbildung 52: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ozonabbau

Zur Beschreibung des Einflusses eines Gases auf die Katalyse des Ozon-Abbaus wurde das „Ozone Depletion Potential“ (ODP) eingeführt. Als Referenz gilt das ODP von FCKW 11. Es

wurden die Stoffe FCKW 10, FCKW 11, FCKW 12, FCKW 114, HFCKW 22, Halon 1211 sowie Halon 1301 nach Vorgaben der WMO^[192;193] in die Berechnungen einbezogen.

Für die Szenarien „Konti_Sc_wc“ bis „Konti_Sc3“ konnten, wie in Abbildung 52 dargestellt, eine 36 bis 37%ige Reduktion im Vergleich zum Batch-Szenario berechnet werden. Auch in diesem Fall hat die unterschiedliche Lebensdauer der Mikrostrukturreaktors in den kontinuierlichen Szenarien kaum einen Einfluss auf das Gesamtergebnis.

9.1.6.4 Potenzial zur Bildung von Photooxidantien

Flüchtige organische Verbindungen und hier insbesondere die ungesättigten Verbindungen können in Kombination mit den als Katalysator dienenden Stickoxiden zur photochemischen Smogbildung führen. Das hierbei in der unteren Troposphäre entstehende Ozon zeigt sowohl humantoxische als auch ökotoxische Eigenschaften^[194].

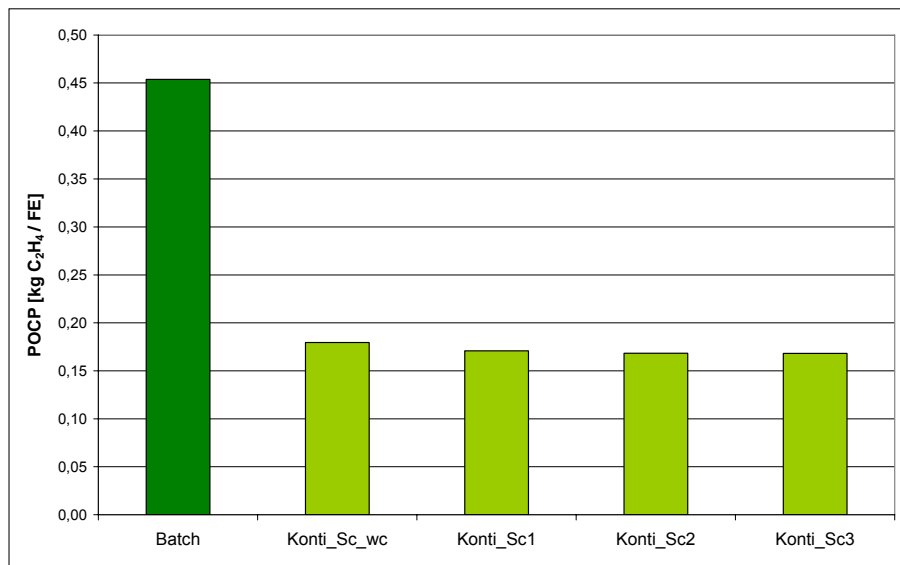


Abbildung 53: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Bildung von Photooxidantien

Die Berechnung des Potenzials eines Stoffes zur Bildung von Photooxidantien erfolgt anhand der Referenzsubstanz Ethylen^[195]. Folgende Substanzen wurden im Rahmen dieser Bilanz in die Berechnung einbezogen: Methan, Ethan, Propan, Ethylen, Acetylen, Benzol, Toluol, Xylol, Methanol, Ethanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und weitere unspezifische Alkane, Alkene, Aldehyde, Aromaten, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und leichtflüchtige organische Verbindungen ohne Methan. Es ergab sich für die betrachtete Beispielsynthese eine 60 bis 63%ige Reduktion durch die kontinuierliche Prozessführung im Mikrostrukturreaktor (Abbildung 53).

9.1.6.5 Eutrophierungspotenzial

Durch eine übermäßige Nährstoffzufuhr kann das ökologische Gleichgewicht von Gewässern und Böden gestört werden. Insbesondere Phosphate, Stickoxide, Ammonium-Ionen aber auch Stickstoff und Phosphor tragen zu diesem Effekt bei und wurden somit zur Wirkungsabschätzung herangezogen. Auch der chemische Sauerstoffbedarf als Maß für den Eintrag organischen Kohlenstoffes geht in die Berechnungen ein. Als Referenz diente das Eutrophierungspotenzial von Phosphat. Die Berechnungen beruhen auf den Arbeiten von Huijbregts^[196]. Abbildung 54 zeigt eine 51 bis 54%ige Reduktion durch Überführung der Beispielsynthese in die kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor.

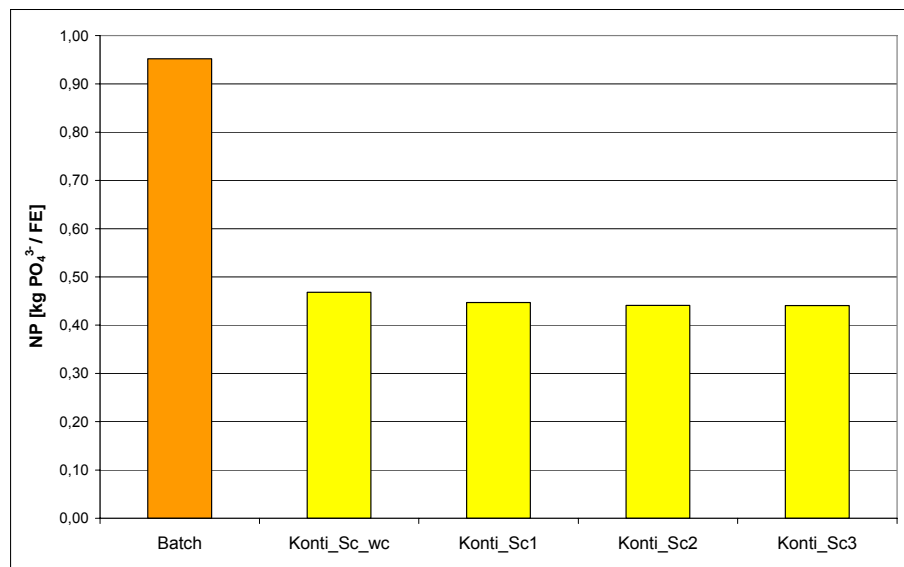


Abbildung 54: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Eutrophierung

9.1.6.6 Ökotoxizitätspotenzial

Die Berechnung ökotoxischer Faktoren basiert auf den Arbeiten von Huijbregts et al.^[170]. Sie wurden über das Verhältnis zwischen der „Predicted-Environmental-Concentration“ (PEC) und der „Predicted-no-Effect-Concentration“ (PNEC) der jeweiligen Substanz in den Kompartimenten bestimmt. In Abbildung 55 ist das Ökotoxizitätspotenzial in Süßgewässern (FAETP) vergleichend gegenübergestellt, welches aus dem Eintrag ökotoxisch relevanter Verbindungen in Süßgewässer resultiert.

Für das betrachtete Ökotoxizitätspotenzial in Süßgewässern ergibt sich bei häufigem Austausch der mikrostrukturierten Bauelemente ein leichter Anstieg von +13 % im Szenario „Konti_Sc_wc“. Bei Erhöhung der Lebensdauer der Mikrostrukturreaktoren kommen jedoch verstärkt die positiven Effekte zum tragen, die sich aus der Überführung in die kontinuierliche Verfahrensweise ergeben. Für das Szenario „Konti_Sc3“ lässt sich eine Reduktion des FAETP um 53 % erwarten.

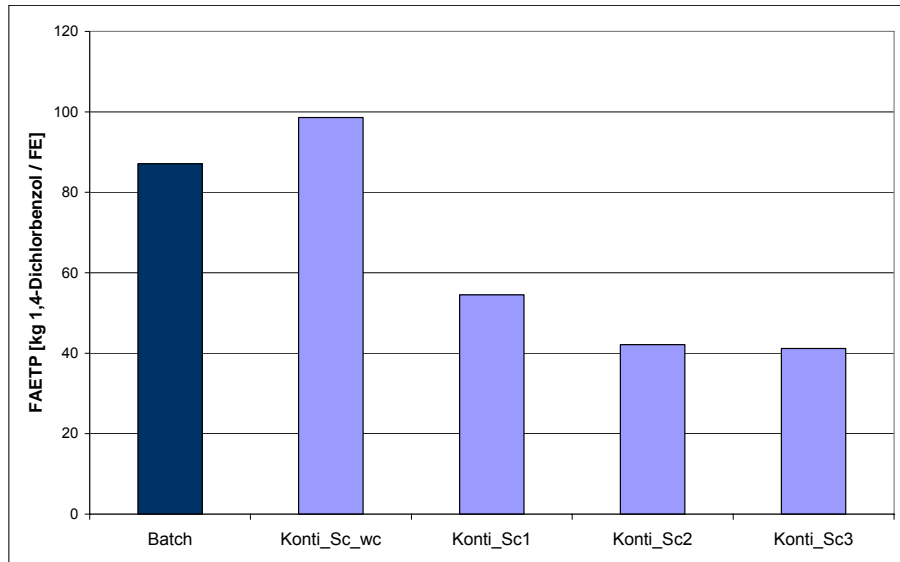


Abbildung 55: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ökotoxizität – Ökotoxizität in Süßgewässern

Aus Abbildung 56 wird deutlich, dass sich das Ökotoxizitätspotenzial in marinen Gewässern (MAETP) infolge der Überführung in die mikroskalige, kontinuierliche Verfahrensweise in jedem betrachteten Szenario verringert. Es ergibt sich je nach Lebensdauer der Mikrostruktureaktoren eine Reduktion um 22 bis 51 %.

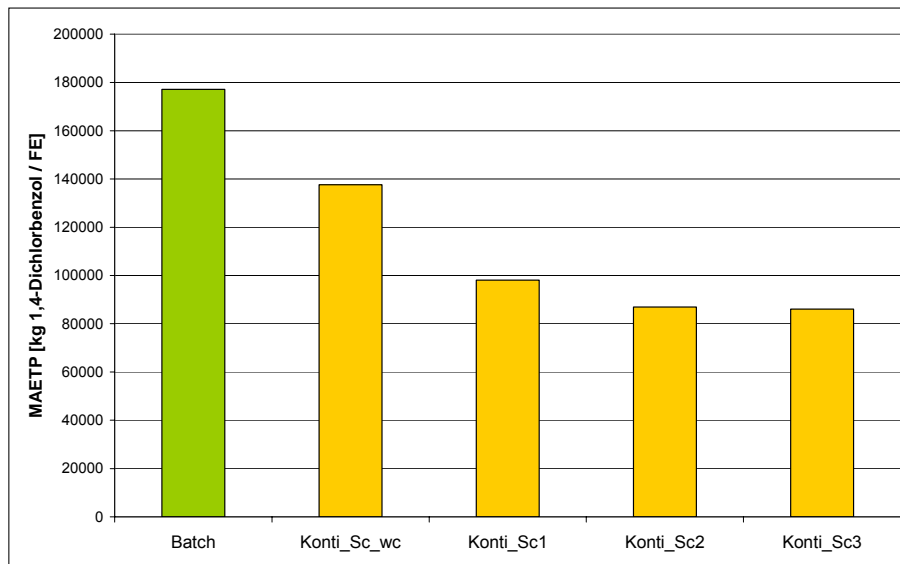


Abbildung 56: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostruktureaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ökotoxizität – Ökotoxizität in marinen Gewässern

Abbildung 57 zeigt mit +63 % eine deutliche Erhöhung des Ökotoxizitätspotenzials in Böden (TETP) im „Worst-Case“-Szenario der kontinuierlichen Prozessführung gegenüber dem diskontinuierlichen Ansatz. Erst bei einer längeren Lebensdauer der Mikrostruktureaktoren kann durch die kontinuierliche Prozessführung im Cytos®-Lab-System eine Reduktion des TETP bis 39 % erzielt werden.



Abbildung 57: Gegenüberstellung der kontinuierlichen Prozessführung im Mikrostrukturreaktor im Vergleich zum Batch-Verfahren; Wirkkategorie Ökotoxizität– Ökotoxizität in Böden

9.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse innerhalb der Wirkkategorien

In Tabelle 25 wird zum Abschluss dieses Abschnittes noch einmal ein Überblick über alle Ergebnisse gegeben, die im Rahmen der Wirkungsabschätzung für die betrachteten Szenarien erhalten wurden.

Tabelle 25: Überblick über die Ergebnisse innerhalb der betrachteten Wirkkategorien in Fallbeispiel 1

Wirkkategorie	Einheit	Batch	Konti Sc_wc	Konti Sc1	Konti Sc2	Konti Sc3
KEA	MJ / FE	31.329	15.486	14.365	14.050	14.026
ADP	kg Sb / FE	15,61	7,57	7,00	6,84	6,82
GWP	kg CO ₂ / FE	2204	1058	975	952	951
ODP	kg FCKW 11 / FE	0,00027	0,00017	0,00017	0,00017	0,00017
AP	kg SO ₂ / FE	9,73	5,60	5,43	5,38	5,37
NP	kg PO ₄ ³⁻ / FE	0,95	0,47	0,45	0,44	0,44
POCP	kg C ₂ H ₄ / FE	0,45	0,18	0,17	0,17	0,17
HTP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	381	559	289	213	207
FAETP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	87,1	98,6	54,5	42,1	41,2
MAETP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	177.124	137.623	98.060	86.955	86.096
TETP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	10,88	17,74	9,23	6,85	6,66

9.1.8 Aufgliederung der Wirkkategorie kumulierter Energieaufwand

In Ergänzung zu der in Abschnitt 4.5.1 dargestellten Abbildung 9, die eine grafische Aufgliederung der Wirkkategorie KEA für die Szenarien „Batch“ und „Konti_Sc_wc“ enthält, sind in Tabelle 26 und 27 die zugrunde liegenden Werte dargestellt. In Tabelle 26 ist der Anteil einzelner Module an den Ergebnissen der Wirkkategorie KEA im Batch-Szenario in [%] aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Bereitstellung der Ausgangsstoffe aber auch der Lösungsmittel einerseits sowie der Energiebedarf während der zweistufigen Synthese und der Aufarbeitung des m-Anisaldehyd andererseits einen Anteil von über 90 % am KEA des Gesamtprozesses aufweisen.

Tabelle 26: Anteil einzelner Module im Batch-Szenario an den Ergebnissen der Wirkkategorie KEA

Module	KEA [MJ / FE]	Anteil [%]
Bereitstellung Butyllithium (1,6 molar in n-Hexan)	4.644	14,8
Bereitstellung m-Bromanisol	4.322	13,8
Bereitstellung Tetrahydrofuran	3.978	12,7
Bereitstellung Dimethylformamid	730	2,3
Bereitstellung Salzsäure (3 molar)	166	0,5
Bereitstellung Aceton	2.546	8,1
Bereitstellung Argon	18,1	0,06
Bereitstellung Trinkwasser	18,6	0,06
Strommix DE, Synthese	10.096	32,2
Strommix DE, Aufarbeitung	2.062	6,6
Destillationsanlage	0,8	0
Produktionseinrichtung	114	0,4
PC-Arbeitsplatz	68,1	0,2
Gebäude, Halle, Reaktion	6,1	0,02
Gebäude, Halle, Aufarbeitung	5	0,02
FKW-Kühlschrank	84,9	0,3
Entsorgung, Organika	882	2,8
Entsorgung, wässrige Chemikalienabfälle	1.047	3,3
Entsorgung, Chemikalienabfall, fest	5,8	0,02
Transporte	535	1,7

Für die kontinuierliche Verfahrensweise im Cytos®-Lab-System ergaben sich ähnliche Verhältnisse (siehe Tabelle 27). Die einzige Ausnahme bildete die Herstellung der Mikroreaktionsanlage, die im Szenario „Konti_Sc_wc“ einen Anteil von beinahe 10% an dem Gesamtergebnis der Wirkkategorie KEA aufweist.

Die Bereitstellung der Ausgangsstoffe und Lösungsmittel, sowie der Energiebedarf zur Synthese und Aufarbeitung des m-Anisaldehyd haben in diesem Fall einen Anteil von ca. 80% am KEA des Gesamtprozesses.

Tabelle 27: Anteil einzelner Module im Szenario „Konti_Sc_wc“ an den Ergebnissen der Wirkkategorie KEA

Module	KEA [MJ/FE]	Anteil [%]
Bereitstellung Butyllithium (1,6 molar in n-Hexan)	3.060	19,8
Bereitstellung m-Bromanisol	2.980	19,2
Bereitstellung Tetrahydrofuran	1.962	12,7
Bereitstellung Dimethylformamid	556	3,6
Bereitstellung Salzsäure (3 molar)	111	0,7
Bereitstellung Methanol	11	0,07
Bereitstellung Argon	5,1	0,03
Bereitstellung Trinkwasser	5,2	0,03
Strommix DE, Synthese	2.841	18,3
Strommix DE, Aufarbeitung	1.017	6,6
Mikrostrukturreaktoranlage	1.476	9,5
Destillationsanlage	0,74	0
PC-Arbeitsplatz	28,4	0,18
FKW-Kühlschrank	24	0,15
Gebäude, Halle, Reaktion	2,57	0,02
Gebäude, Halle, Aufarbeitung	0,48	0
Entsorgung, Organika	385	2,5
Entsorgung, wässrige Chemikalienabfälle	733	4,7
Entsorgung, Chemikalienabfall, fest	3,7	0,02
Transporte	283	1,9

9.2 Berechnungsgrundlagen für das Fallbeispiel 2

Nachfolgend sollen einige der Berechnungsgrundlagen sowie die experimentellen Hintergründe im Fallbeispiel 2 näher vorgestellt werden. Den Abschluss dieses Abschnittes bilden weitere Entscheidungsunterstützungsmatrices, die im Rahmen des Fallbeispiels berechnet wurden, sowie die Darstellung der Ergebnisse der am Beispiel der Metathese vorgenommenen Wirkungsabschätzung.

9.2.1 Experimentelle Hintergründe der unter Abschnitt 6.3.1 vorgestellten Ergebnisse

9.2.1.1 Vergleich der Lösungsmittel

Der in Tabelle 9 dargestellte kumulierte Energieaufwand (KEA), der aus dem Aufheizen der Lösungsmittel auf Reaktionstemperatur sowie dem Halten dieser Temperatur über die Reaktionszeit resultiert, wurde wie folgt bestimmt: in einen 2 L Rundkolben wurde jeweils 1 L der verschiedenen Lösungsmittel mit Hilfe eines Heizpilzes innerhalb einer Zeit von 45 min unter Rückfluss auf 80°C erwärmt und diese Temperatur 5 h gehalten. Die Lösung wurde hierbei ständig mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt.

Die Aufarbeitung wurde wie folgt simuliert: 1 L des Lösungsmittels wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers im Vakuum destilliert. Die Temperatur des Wasserbades des Rotationsverdampfers betrug hierbei stets 65°C. Bestimmt wurde der Energiebedarf der Vakuumpumpe, zum Aufheizen des Wasserbades sowie zur Kondensation des Lösungsmittels mit Hilfe eines Kryostaten.

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

9.2.1.2 Bestimmung der Performance der Lösungsmittel in der Alkylierung

Die Bestimmung der Ausbeute an $[C_4mim]Cl$ bzw. $[C_6mim]Cl$ in der Alkylierung von 1-Methylimidazol, die sich aus der Wahl des Lösungsmittels ergab, erfolgte im 1 L Reaktor RC-1 der Firma Mettler. Der Reaktor wurde aufgrund seiner präzisen Temperaturregelung gewählt. Für 1 molare Lösungen wurden 0,3 Mol 1-Methylimidazol und 0,36 Mol Butylchlorid vermischt und in 238 mL Lösungsmittel gelöst. Zur Realisierung des hoch konzentrierten Ansatzes wurden entsprechend 0,9 Mol 1-Methylimidazol, 1,4 Mol Hexylchlorid und 75 mL Lösungsmittel verwendet. Im Fall der lösungsmittelfreien Synthese kamen 1,2 Mol 1-Methylimidazol und 1,9 Mol Hexylchlorid zum Einsatz.

Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Rate von 10 °C min^{-1} auf 80 °C (66 °C im Fall des Dichlormethan und 127 °C bei Toluol) erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit einer Rate von 10 °C min^{-1} auf Raumtemperatur gekühlt. Insgesamt ergab sich eine Versuchszeit von 5 h 45 min. Der resultierende Umsatz wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ direkt aus der Reaktionslösung bestimmt. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Der Umsatz der Reaktion in Cyclohexan und in der lösungsmittelfreien Synthese wurde zusätzlich gravimetrisch nach vollständiger Phasenseparation und der Abtrennung aller flüchtigen Verunreinigungen im Vakuum bestimmt (Rotationsverdampfer, Wasserbadtemperatur $T = 80\text{ °C}$, 3 h, 10 mbar).

9.2.1.3 Synthese des 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborates

Der KEA zur Synthese von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborat ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$) wurde wie folgt bestimmt: ausgehend von 1,2 Mol 1-Methylimidazol und 1,4 Mol Butylchlorid wurde der Alkylierungsschritt lösungsmittelfrei in einem 500 mL Rundkolben bei $T = 80\text{ °C}$ sowie $t = 21,75\text{ h}$ unter Rühren durchgeführt. Nach der Extraktion des Reaktionsgemisches mit 150 mL deionisiertem Wasser sowie 600 mL Methyl-*tert*-Butylether konnte eine Ausbeute von 70 % realisiert werden. 1 Mol des Intermediates 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid wurde in 150 mL Wasser gelöst und nach Zusatz von 1,5 Mol Tetrafluorborsäure (50%ige wässrige Lösung) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Darauf folgte eine wässrige Extraktion mit 150 mL deionisiertem Wasser sowie eine Extraktion mit 150 mL Chloroform. Die Ausbeute betrug bei diesem Reaktionsschritt 80 %.

Angaben bezüglich des Energiebedarfes während der Bereitstellung von 1-Methylimidazol konnten nicht ermittelt werden. Es wurde daher der KEA zur Bereitstellung von Benzimidazol angenommen.

9.2.1.4 Metathese von 1-Octen in verschiedenen Lösungsmitteln

In der Metathese von 1-Octen zu 7-Tetradecen wurden 5 mL der verschiedenen Lösungsmittel (bzw. kein Lösungsmittel) und 5 mL 1-Octen (frisch destilliert) sowie 0,005 g Benzylidenebis(tricyclohexylphosphin)dichlorruthenium (Grubbs' Ruthenium-Katalysator der ersten Generation) vermischt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde zeitaufgelöst mittels Gaschromatographie verfolgt (Varian CP-3800, HP 5-Säule, Injektortemperatur 250 °C , Detektortemperatur 300 °C , Programm: 1 min bei 60 °C , in 10 °C min^{-1} bis 100 °C , in 20 °C min^{-1} bis 200 °C , 2,5 min) und bei Umsatzkonstanz abgebrochen (siehe Abbildung 58). Mit Ausnahme von Ethylen wurden keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet. Alle Experimente wurden in zweifacher Ausfertigung durchgeführt, der Fehler lag im Bereich $\pm 5\%$. Die in der Metathese verwendete ionische Flüssigkeit $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ wurde von Fluka bereitge-

stellt und ohne Vorbehandlung verwendet (Spezifikation: Wassergehalt < 200 ppm, halogenhaltige Verunreinigungen < 10 ppm).

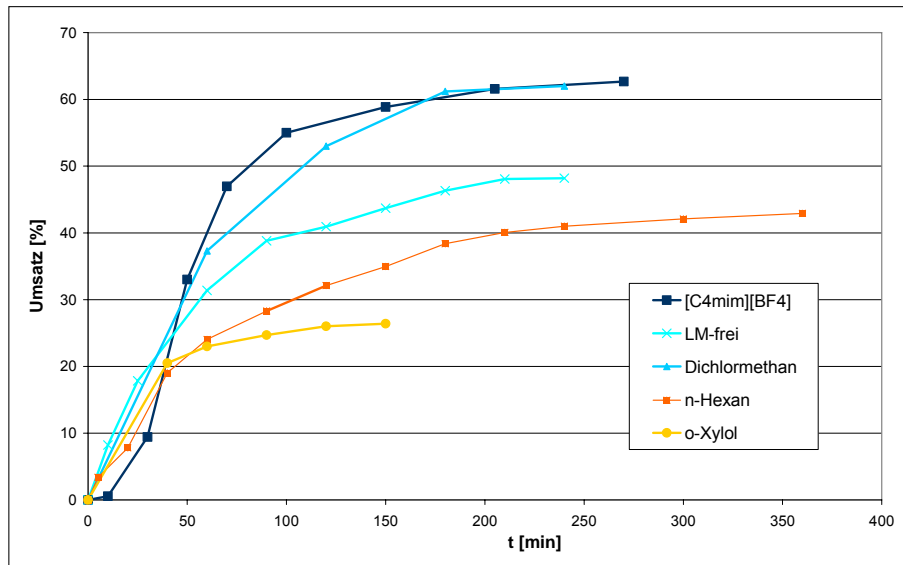


Abbildung 58: Umsatz der Ruthenium-katalysierten Metathese von 1-Octen zu 7-Tetradecen in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Zeit^[175].

Im Falle des Recyclings des Lösungsmittels wurde wie zuvor in Abschnitt 9.2.1.1 beschrieben verfahren. Jeweils 1 L des Lösungsmittels wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers im Vakuum destilliert. Die Temperatur des Wasserbades des Rotationsverdampfers betrug hierbei 65°C. Der Energiebedarf der Vakuumpumpe, zum Aufheizen des Wasserbades sowie zur Kondensation des Lösungsmittels mit Hilfe eines Kryostaten wurde in die Bilanzierung einbezogen.

Alle Energiebedarfsmessungen erfolgten hierbei wiederum unter Verwendung des Energiemessgerätes Energy Monitor 3000 der Firma Voltcraft.

Die ionische Flüssigkeit wurde dagegen durch einfaches Dekantieren abgetrennt und ohne weitere Behandlungsschritte erneut eingesetzt. Um mögliche Verluste der ionischen Flüssigkeit durch eine gewisse Löslichkeit im Reaktionsprodukt bzw. durch das Haften an Gefäßwänden zu untersuchen, wurde dieser Aspekt genauer untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

9.2.1.5 Bestimmung der Verluste an [C₄mim][BF₄]

Es wurden 95,19 g [C₄mim][BF₄] im Scheidetrichter mit 97,19 g 1-Octen vermischt. Nach Einstellung des Phasengleichgewichtes wurden beide Phasen separiert und gewogen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Bestimmung der Verluste an $[C_4mim][BF_4]$ beim Wiedereinsatz in der Metathese durch Wandhaftung und Löslichkeit in 1-Octen

Messung	Masse IL [g]	Differenz [g]	Masse 1-Octen [g]	Differenz [g]
1	95,19		97,19	
2	91,46	3,73	96,45	0,74
3	90,48	0,98	95,78	0,67
4	89,91	0,57	95,32	0,46
5	89,26	0,65	94,99	0,33
6	89,01	0,25	94,41	0,59
7	88,50	0,51	93,81	0,60
8	87,90	0,60	93,17	0,64

Es ergab sich ein Verlust von 7 % bei sechsfachem Recycling der ionischen Flüssigkeit.

9.2.2 Datenquellen zur Berechnung des GU_{EF}

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die Datenquellen gegeben werden, die zur Berechnung des $IndVal_{ij}$ für die verschiedenen betrachteten Synthesealternativen sowohl in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (Tabelle 29 bis 31) als auch in der Metathese von 1-Octen (Tabelle 32) nach Koller^[56] herangezogen wurden. Die Indexgröße $IndVal_{mobility}$ wurde hierbei für die jeweilige Reaktionstemperatur bestimmt. Darüber hinaus sind in Tabelle 33 bis 34 die Berechnungsgrundlagen für den im Abschnitt 8.2.2 diskutierten Ansatz, bereits beim Design ionischer Flüssigkeiten toxikologisch unbedenkliche und umweltfreundliche Edukte zu favorisieren, dargestellt. Hierbei wurde bei der Berechnung des $IndVal_{mobility}$ von einer Synthese bei Raumtemperatur ausgegangen.

Tabelle 29: Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des $IndVal_{i,j}$ für die verschiedenen betrachteten Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (1)

	H ₂ O, ention.	Quelle	Acetonitril	Quelle	Dichlormethan	Quelle	Ethylacetat	Quelle	Benzol	Quelle
IndVal _{mobility}	0,72	ΔSp.	0,79	ΔSp.	0,90	ΔSp.	0,81	ΔSp.	0,80	ΔSp.
IndVal _{acute toxicity}	-	-	0,25	LD ₅₀ , R, EG	0,30	LD ₅₀ , R, EG	0,20	LD ₅₀ , R, EG	0,70	LD ₅₀ , R, EG
IndVal _{chronic toxicity}	-	-	0,70	E (MAK)	0,70	ABC4	0,33	E (MAK)	1,00	ABC4
IndVal _{watermediated effects}	-	-	0,50	WGK	0,50	WGK	0,20	WGK	0,80	LC ₅₀ , WGK
IndVal _{degradation}	-	-	0,25	OECD	1,00	OECD	0,00	OECD	0,40	OECD
IndVal _{accumulation}	-	-	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}

ΔSp. Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur
 EG Kennzeichnung nach EG-Richtlinien
 ABC4 Einstufung als chronisch toxisch nach EG R-Sätzen
 E (MAK) Maximale Arbeitsplatzkonzentration
 LC₅₀ Fischtoxizität: *Onchorhynchus mykiss* (96 h)

LD₅₀ Letale Dosis (LD)₅₀ oral Ratte
 R R -Sätze nach EG-Richtlinien
 WGK Wassergefährdungsklasse
 OECD Bioabbaubarkeit in 28 Tagen
 p_{ow} Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient

Tabelle 30: Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des $IndVal_{i,j}$ für die verschiedenen betrachteten Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (2)

	Toluol	Quelle	Xylol	Quelle	n-Hexan	Quelle	Cyclohexan	Quelle	n-Heptan	Quelle
IndVal _{mobility}	0,87	ΔSp.	0,73	ΔSp.	0,84	ΔSp.	0,80	ΔSp.	0,73	ΔSp.
IndVal _{acute toxicity}	0,42	LD ₅₀ , R, EG	0,22	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , R, EG
IndVal _{chronic toxicity}	0,50	C5	0,30	E (MAK)	0,80	D2, C5, E (MAK)	0,37	E (MAK)	0,30	E (MAK)
IndVal _{watermediated effects}	0,50	WGK	0,50	WGK	0,65	EC ₅₀ , R	0,75	EC ₅₀ , R	0,75	EC ₅₀ , R
IndVal _{degradation}	0,40	BioWin	0,40	BioWin	0,40	BioWin	1,00	OECD	0,40	BioWin
IndVal _{accumulation}	0,00	log p _{ow}	0,05	log p _{ow}	0,55	log p _{ow}	0,20	log p _{ow}	0,76	log p _{ow}

ΔSp. Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur
 EG Kennzeichnung nach EG-Richtlinien
 C5 Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit
 E (MAK) Maximale Arbeitsplatzkonzentration
 EC₅₀ Daphnientoxizität: *Daphnia magna* (48 h)
 BioWin Abschätzung mit der Software BioWin

LD₅₀ Letale Dosis (LD)₅₀ oral Ratte
 R R -Sätze nach EG-Richtlinien
 D2 Wirkt sensibilisierend
 WGK Wassergefährdungsklasse
 OECD Bioabbaubarkeit in 28 Tagen
 p_{ow} Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient

Tabelle 31: Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des $IndVal_{i,j}$ für die in der Alkylierung von 1-Methylimidazol verwendeten Edukte

	1-Methylimidazol	Quelle	Butylchlorid	Quelle	Hexylchlorid	Quelle
IndVal _{mobility}	0,33	ΔSp.	0,80	ΔSp.	0,59	ΔSp.
IndVal _{acute toxicity}	0,31	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , R, EG	0,18	LD ₅₀ , R, EG
IndVal _{chronic toxicity}	0,00	EG	0,00	EG	-	keine Daten
IndVal _{watermediated effects}	0,20	EC ₅₀ , WGK	0,25	EC ₅₀ , WGK	0,45	LC ₅₀ , WGK
IndVal _{degradation}	1,00	EG	0,75	OECD	0,25	EG
IndVal _{accumulation}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,25	log p _{ow}

ΔSp. Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur

LD₅₀ Letale Dosis (LD)₅₀ oral Ratte

EG Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

R R -Sätze nach EG-Richtlinien

WGK Wassergefährdungsklasse

EC₅₀ Daphnientoxizität: Daphnia magna (48 h)

LC₅₀ Fischtoxizität: Leuciscus idus (48 h)

OECD Bioabbaubarkeit in 28 Tagen

p_{ow} Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient

Tabelle 32: Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des $IndVal_{i,j}$ für die verschiedenen betrachteten Synthesealternativen in der Metathese von 1-Octen

	Dichlormethan	Quelle	n-Hexan	Quelle	Xylol	Quelle	1-Octen	Quelle	[C ₄ mim] [BF ₄]	Quelle
IndVal _{mobility}	0,72	ΔSp.	0,60	ΔSp.	0,30	ΔSp.	0,40	ΔSp.	0,00	ΔSp.
IndVal _{acute toxicity}	0,30	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , R, EG	0,22	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , R, EG	1,00	A
IndVal _{chronic toxicity}	0,70	ABC4	0,80	D2, C5, E (MAK)	0,30	E (MAK)	0,00	EG	1,00	A
IndVal _{watermediated effects}	0,50	WGK	0,65	EC ₅₀ , R	0,50	WGK	0,65	R, EC ₅₀	0,75	R, WGK
IndVal _{degradation}	1,00	OECD	0,40	BioWin	0,40	BioWin	0,40	EG	1,00	A
IndVal _{accumulation}	0,00	log p _{ow}	0,55	log p _{ow}	0,05	log p _{ow}	0,75	log p _{ow}	1,00	A

ΔSp. Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur

EG Kennzeichnung nach EG-Richtlinien

ABC4 Einstufung als chronisch toxisch nach EG R-Sätzen

C5 Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit

E (MAK) Maximale Arbeitsplatzkonzentration

EC₅₀ Daphnientoxizität: Daphnia magna (48 h)

BioWin Abschätzung mit der Software BioWin

LD₅₀ Letale Dosis (LD)₅₀ oral Ratte

R R -Sätze nach EG-Richtlinien

D2 Wirkt sensibilisierend

A Annahme aufgrund fehlender Daten

WGK Wassergefährdungsklasse

OECD Bioabbaubarkeit in 28 Tagen

p_{ow} Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient

Tabelle 33: Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des $IndVal_{i,j}$ für verschiedene Eduktalternativen zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten (1)

	1-Methylimidazol	Quelle	Pyridin	Quelle	Trimethylamin	Quelle	Butylchlorid	Quelle	Octylchlorid	Quelle
IndVal _{mobility}	0,09	ΔSp.	0,42	ΔSp.	0,76	ΔSp.	0,56	ΔSp.	0,16	ΔSp.
IndVal _{acute toxicity}	0,31	LD ₅₀ , R	0,36	LD ₅₀ , R, EG	0,43	LD ₅₀ , R, EG	0,25	LD ₅₀ , EG	-	keine Daten
IndVal _{chronic toxicity}	0,00	EG	0,00	EG	-	keine Daten	0,00	EG	-	keine Daten
IndVal _{watermediated effects}	0,20	EC ₅₀ , WGK	0,50	WGK	0,50	WGK	0,25	EC ₅₀ , WGK	0,50	WGK
IndVal _{degradation}	1,00	EG	0,50	BioWin	0,30	BioWin	0,75	OECD	0,50	BioWin
IndVal _{accumulation}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,75	log p _{ow}

ΔSp.	Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur	LD ₅₀	Letale Dosis (LD) ₅₀ oral Ratte
EG	Kennzeichnung nach EG-Richtlinien	R	R -Sätze nach EG-Richtlinien
EC ₅₀	Daphnientoxizität: Daphnia magna (48 h)	WGK	Wassergefährdungsklasse
BioWin	Abschätzung mit der Software BioWin	OECD	Bioabbaubarkeit in 28 Tagen
p _{ow}	Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient		

Tabelle 34: Darstellung der Datenquellen zur Berechnung des $IndVal_{i,j}$ für verschiedene Edukt-Alternativen zur Darstellung ionischer Flüssigkeiten (2)

	Dimethylsulfat	Quelle	Essigsäure	Quelle	Phosphorsäure	Quelle	HBF ₄	Quelle	HPF ₆	Quelle
IndVal _{mobility}	0,13	ΔSp.	0,42	ΔSp.	0,25	ΔSp.	0,36	ΔSp.	0,27	ΔSp.
IndVal _{acute toxicity}	1,00	LD ₅₀ , EG	0,23	LD ₅₀	0,25	LD ₅₀	0,27	LD ₅₀ , R	0,67	EG
IndVal _{chronic toxicity}	1,00	R	0,00	EG	0,00	EG	-	keine Daten	-	keine Daten
IndVal _{watermediated effects}	0,50	EC ₅₀ , WGK	0,25	EC ₅₀ , WGK	0,25	LC ₅₀ , WGK	0,75	WGK	0,75	WGK
IndVal _{degradation}	0,00	reag. mit H ₂ O	0,25	OECD	1,00	anorg.	1,00	anorg.	1,00	anorg.
IndVal _{accumulation}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}	0,00	log p _{ow}

ΔSp.	Differenz zwischen Siedepunkt und Reaktionstemperatur	LD ₅₀	Letale Dosis (LD) ₅₀ oral Ratte
EG	Kennzeichnung nach EG-Richtlinien	R	R -Sätze nach EG-Richtlinien
EC ₅₀	Daphnientoxizität: Daphnia magna (48 h)	WGK	Wassergefährdungsklasse
LC ₅₀	LC ₅₀ Wasserorganismen (96)	OECD	Bioabbaubarkeit in 28 Tagen
anorg.	anorganische Verbindung	p _{ow}	Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient

9.2.3 Ranking von Alternativen mit Hilfe der Decision-Lab-2000-Software

Nachfolgend werden sowohl zwei weitere Screenshots der Decision Lab Software als auch die jeweils dazugehörige Performancematrix vorgestellt. Es handelt sich hierbei zum einen um die Ergebnisse aus der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3-4 molarer Ansatz) (siehe Abschnitt 6.4.2) und zum anderen die Ergebnisse aus der Metathese von 1-Octen, die auf der Annahme eines sechsfachen Recyclings des Lösungsmittels beruhen (Abschnitt 6.4.5).

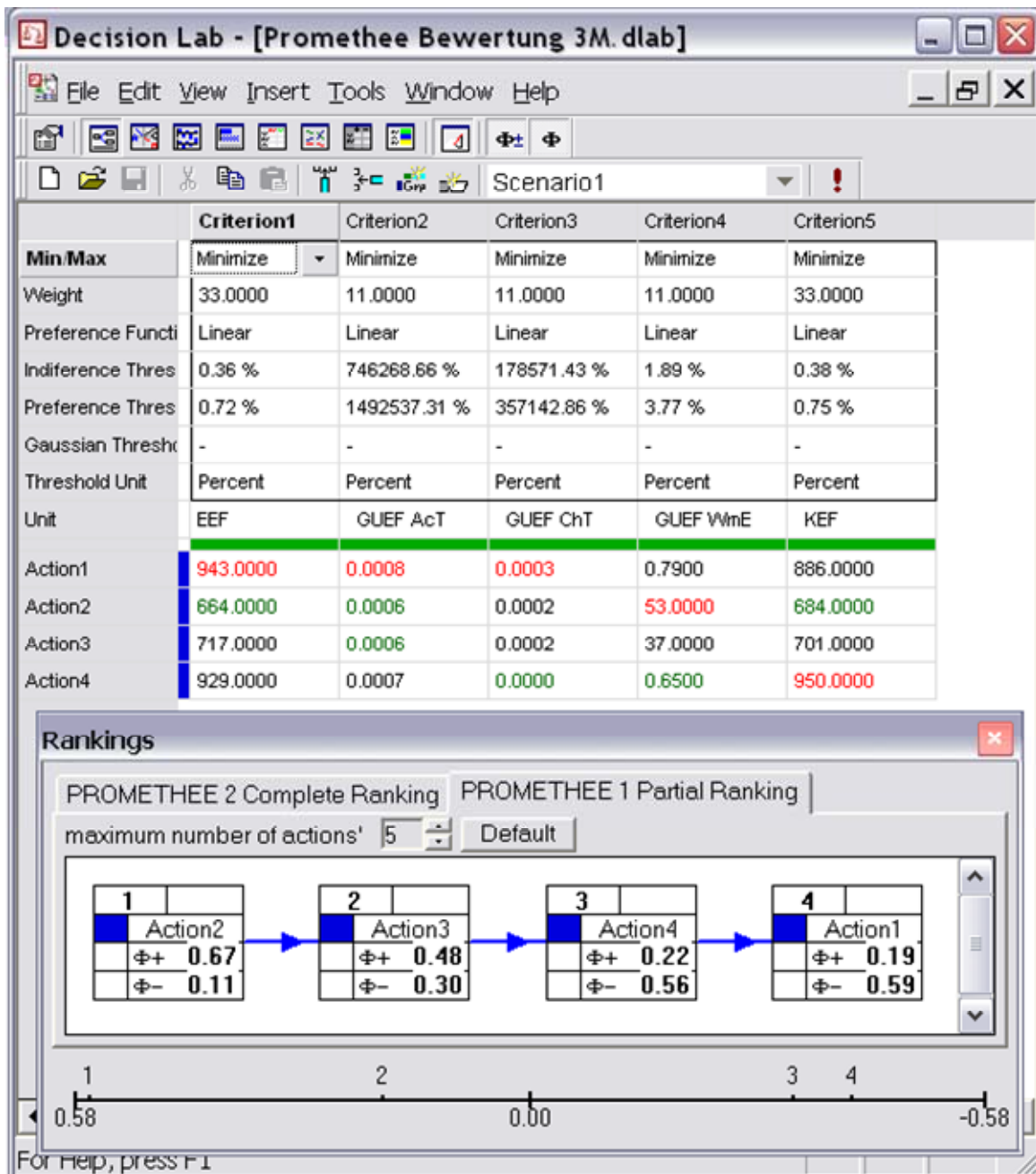


Abbildung 59: Entscheidungsunterstützung bei der Wahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Alkylierung; 3-4 molarer Ansatz; (1) Xylol, (2) Cyclohexan, (3) n-Heptan, (4) LM-frei

Tabelle 35: Performancematrix zur Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl ökologisch nachhaltiger Lösungsmittel in der Alkylierung von 1-Methylimidazol (3-4 molarer Ansatz)

	o-Xylol	Cyclohexan	n-Heptan	LM-frei
Energieeffizienzfaktor [MJ / kg Produkt]				
E_{EF}	943	664	717	929
Umweltverhalten und Gesundheit – Effizienzfaktor [kg / kg Produkt]				
$GU_{EF} AcT$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
$GU_{EF} ChT$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
$GU_{EF} WmE$	$7,9 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^1$	$3,8 \cdot 10^1$	$6,5 \cdot 10^{-1}$
Kosteneffizienzfaktor [€/ kg Produkt]				
K_{EF}	886	684	701	950

Gültig bei Reaktionstemperatur und unter Annahme einer Rückflusskühlung

Tabelle 36: Performancematrix zur Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen

	Dichlormethan	n-Hexan	o-Xylol	LM-frei	$[C_4mim][BF_4]$
Energieeffizienzfaktor [MJ / kg Produkt]					
E_{EF}	481	729	1068	443	539
Umweltverhalten und Gesundheit – Effizienzfaktor [kg / kg Produkt]					
$GU_{EF} AcT$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
$GU_{EF} ChT$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
$GU_{EF} WmE$	$2,3 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	$5,6 \cdot 10^2$
Kosteneffizienzfaktor [€/ kg Produkt]					
K_{EF}	21	30	48	25	529

Gültig bei Reaktionstemperatur

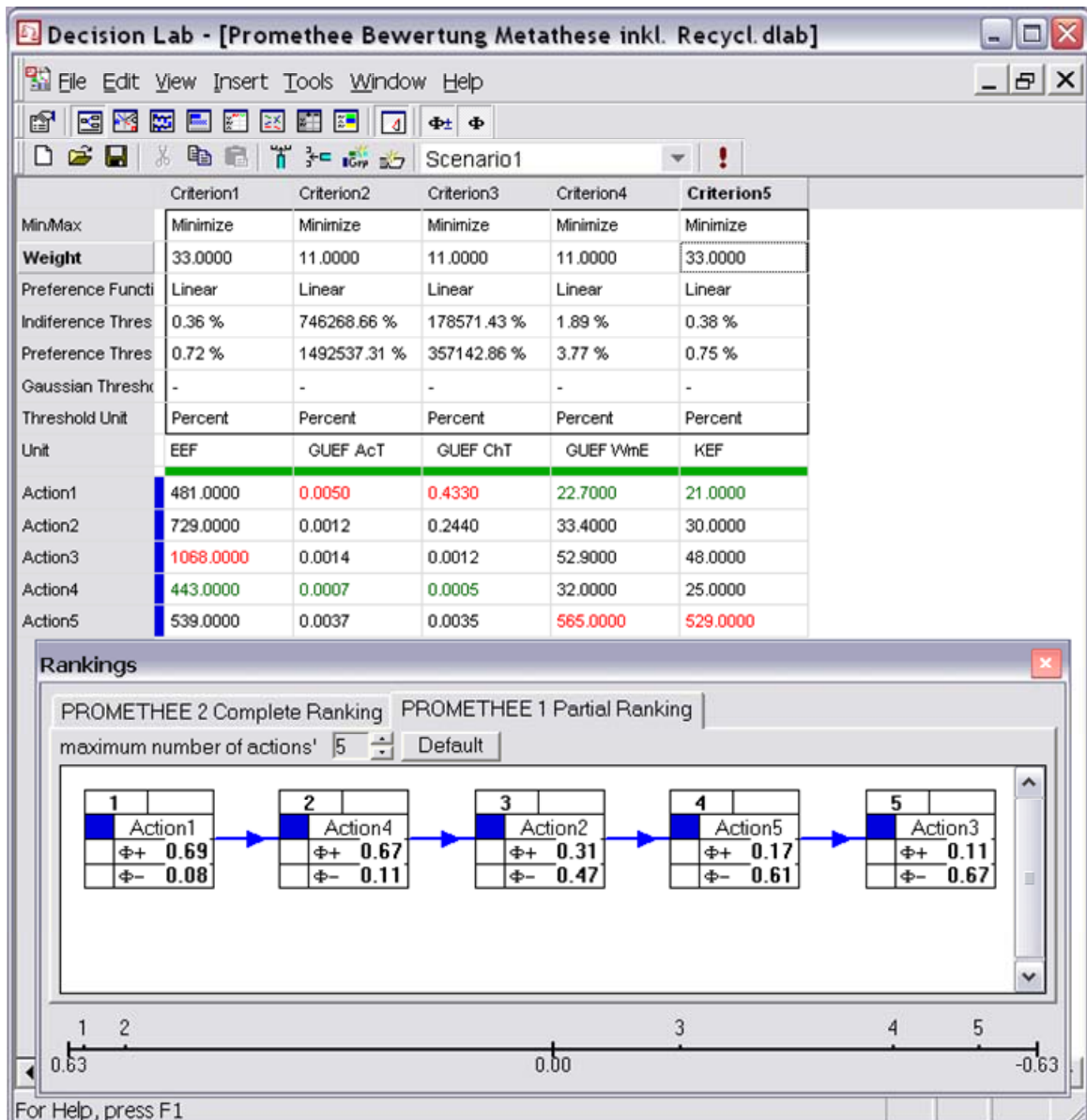


Abbildung 60: Entscheidungsunterstützung bei der Wahl des ökologisch nachhaltigsten Lösungsmittels in der Metathese von 1-Octen, (1) Dichlormethan, (2) n-Hexan, (3) o-Xylol, (4) LM-frei, (5) [C₄mim][BF₄]

9.2.4 Ergebnisse der Wirkungsabschätzung für den Austausch von Dichlormethan durch [C₄mim][BF₄] in der Metathese von 1-Octen

Die im Abschnitt 6.6 vorgenommene Validierung der Verwendung des KEA und somit des E_{EF} zur Abschätzung der Veränderungen innerhalb verschiedener Umweltwirkungskategorien, die sich durch die Wahl einer Alternative ergeben, beruht auf einer Wirkungsabschätzung. Diese wurde für den Fall, dass Dichlormethan als Lösungsmittel in der Metathese von 1-Octen durch die ionische Flüssigkeit [C₄mim][BF₄] ersetzt wird, berechnet. Sie beruht auf einer Lebenswegbilanzierung der beiden Alternativen bis einschließlich der Synthese. Nachfolgende Prozesse wurden nicht einbezogen, da hierfür noch keine experimentellen Daten vorlagen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 vergleichend gegenübergestellt. Sie bildeten die

Berechnungsgrundlage für die in Abbildung 43 dargestellten Abweichungen zwischen den beiden Alternativen innerhalb der verschiedenen Wirkkategorien im Vergleich zum KEA als Leitindikator.

Tabelle 37: Überblick über die Ergebnisse innerhalb der betrachteten Wirkkategorien in Fallbeispiel 2

Wirk- kategorie	Einheit	Metathese in Dichlormethan	Metathese in [C ₄ mim][BF ₄]
KEA	MJ / FE	270	447
ADP	kg Sb / FE	0,15	0,23
GWP	kg CO ₂ / FE	16,7	25,3
ODP	kg FCKW 11 / FE	3,6E-05	8,7E-05
AP	kg SO ₂ / FE	0,048	0,10
NP	kg PO ₄ ³⁻ / FE	0,0045	0,0068
POCP	kg C ₂ H ₄ / FE	0,15	0,15
HTP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	2,67	5,11
FAETP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	0,51	1,09
MAETP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	1.251	2.915
TETP	kg 1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ / FE	4,0E-02	1,3E-01

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Noyori. Pursuing practical elegance in chemical synthesis *Chemical Communications*, 2005, 1807-1811
- [2] J. F. Jenck, F. Agterberg, M. J. Droescher. Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects *Green Chemistry*, 2004, 6 (11) 544-556
- [3] P. Smith. How green is my process? A practical guide to green metrics *Special publication - Royal Society of Chemistry*, 2001, 260 (Clean technology for the manufacture of specialty chemicals) 24-31
- [4] G. Koller, U. Fischer, K. Hungerbühler. Assessing safety, health and environmental impact early during process development *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39 (4) 960-972
- [5] J. Horn. in *Handbook of Evolutionary Computation* (Eds.: T. Bäck, D. B. Fogel, Z. Michalewicz) Institute of Physics Publishing; Bristol (UK) 1997
- [6] V. Pareto. *Cours D'Economie Politique*, F. Rouge, Lausanne, 1896
- [7] D. E. Goldberg. *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*, Addison-Wesley, 1989
- [8] J. D. Schaffer. Multiple objective optimization with vector evaluated genetic algorithms, in *Proceedings of the International Conference on Genetic Algorithms and their Applications* (Ed.: J. J. H. Grefenstette) 1985
- [9] D. A. v. Veldhuizen, G. B. Lamont. Multiobjective evolutionary algorithms: analyzing the state-of-the-art *Evolutionary Computation*, 2000, 8 (2) 125-147
- [10] V. R. Vemuri, W. Cedeño. A new genetic algorithm for multi objective optimization, in *Proceedings of the Second IEEE International Conference on Evolutionary Computation* IEEE Press, Piscataway, New Jersey, 1996
- [11] M. Laumanns, L. Thiele, E. Zitzler, E. Welzl, K. Deb. Running time analysis of multi-objective evolutionary algorithms on a simple discrete optimization problem *Parallel Problem Solving from Nature*, 2002, 44-53
- [12] G. Rischmüller. Die multi-attributive Nutzentheorie: Ein Entscheidungshilfverfahren bei mehrfacher Zielsetzung *Zeitschrift für betriebswirtschaftliche Forschung*, 1980, 22 498-518
- [13] T. L. Saaty. *The Analytic Hierarchy Process*, McGraw-Hill, New York, NY, 1980
- [14] J. P. Brans, P. Vincke, B. Mareschal. How to select and how to rank projects: The PROMETHEE method *European Journal of Operational Research*, 1986, 24 228-238
- [15] B. Roy. ELECTRE III: Un algorithme de classements fondé sur une représentation floue des préférences en présence de critères multiples *Cahiers du CERO*, 1978, 20 (1) 3-24
- [16] R. H. Bonczek, C. W. Holsapple, A. Whinston. *Foundations of Decision Support Systems*, Academic Press, 1981
- [17] P. J. Densham, M. F. Goodchild. Spatial decision support systems: A research agenda, in *Proceedings GIS/LIS '89*, Orlando, FL., 1989

II Literatur

- [18] P. G. W. Keen, M. S. Scott-Morton. *Decision support systems: an organizational perspective*, Addison-Wesley, 1978
- [19] D. J. Power. *Decision support systems: concepts and resources for managers*, Greenwood Publishing, 2002
- [20] H. A. Simon. *The new science of management decision*, Harper & Row, New York, 1960
- [21] W. D. Seider, J. D. Seader, D. R. Lewin. *Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, 1998, S. 760
- [22] D. M. Young, H. Cabezas. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm *Computers & Chemical Engineering*, 1999, 23 (10) 1477-1491
- [23] *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.
- [24] D. T. Buzzelli. The next industrial frontier: managing the business of environment in asia and the pacific. *Presentation at the Asia Pacific Responsible Care Conference* Beijing, China, 18.09.-20.09.1996
- [25] K. Fischer, J. Schot. *Environmental strategies for industries—international perspectives on research needs and policy implications*. 1993. Washington, D.C., Island Press
- [26] KPMG. *International Survey of Environmental Reporting*. KPMG. 1997. Lund, Sweden
- [27] S. Schaltegger, T. Synnestvedt. The link between 'green' and economic success: environmental management as the crucial trigger between environmental and economic performance *Journal of Environmental Management*, 2002, 65 (4) 339-346
- [28] D. H. Meadows, D. L. Meadows, J. Randers, W. W. Behrens. *The Limits to Growth, A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind*, Universe Books, New York, 1972
- [29] H. Chen, D. R. Shonnard. Systematic framework for environmentally conscious chemical process design: early and detailed design stages *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (2) 535-552
- [30] P. Sharratt. Environmental Criteria in Design. *Computers & Chemical Engineering*, 1999, 23 1469
- [31] E. Heinzle, D. Weirich, F. Brogli, V. H. Hoffmann, G. Koller, M. A. Verduyn, K. Hungerbühler. 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 (8) 3395-3407
- [32] *Responsible Care: Daten der Chemischen Industrie zu Sicherheit, Gesundheit und Umweltschutz*. 1997. Frankfurt, VCI
- [33] B. Hileman. UN Environment program pushes for cleaner production *Chemical & Engineering News*, 1992, 70 (48) 17-21
- [34] J. Kryger, G. Clark. Cleaner production - an opportunity for industry *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1994, 208 161-ENVR.
- [35] <http://www.wbcds.ch>, Stand Juli 2005
- [36] S. Schaltegger, A. Sturm, *Ökologieorientierte Entscheidungen in Unternehmen*, 2. aktualisierte und erw. Aufl., Verlag Paul Haupt, 1994, S. 108ff.

-
- [37] K. L. Mulholland, J. A. Dyer. Process analysis via waste minimization: using DuPont's methodology to identify process improvement opportunities *Environmental Progress*, 2001, 20 (2) 75-79
- [38] A. P. Rossiter, J. M. Douglas. Design and optimization of solids processes .1. A hierarchical decision procedure for process synthesis of solids systems *Chemical Engineering Research & Design*, 1986, 64 (3) 175-183
- [39] Ch. Palaniappan, R. Srinivasan, I. Halim. A material-centric methodology for developing inherently safer environmentally benign processes *Computers & Chemical Engineering*, 2002, 26 (4-5) 757-774
- [40] V. H. Hoffmann, K. Hungerbühler, G. J. McRae. Multiobjective screening and evaluation of chemical process technologies *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40 (21) 4513-4524
- [41] J. Schwarz, B. Beloff, E. Beaver. Use sustainability metrics to guide decision-making *Chemical Engineering Progress*, 2002, 98 (7) 58-63
- [42] R. C. Darton. Scenarios and metrics as guides to a sustainable future. The case of energy supply *Process Safety and Environmental Protection*, 2003, 81 (B5) 295-302
- [43] J. Dewulf, H. v. Langenhove, J. Mulder, M. M. D. v. d. Berg, H. J. v. d. Kooi, J. d. Swaan Arons. Illustrations towards quantifying the sustainability of technology *Green Chemistry*, 2000, 2 108-114
- [44] H. Cabezas, P. F. Harten, M. R. Green. Designing greener solvents *Chemical Engineering*, 2000, 107 (3) 107-109
- [45] M. Li, P. F. Harten, H. Cabezas, R. Zhao, M. R. Green. Designing greener solvents for various environmental requirements *Abstracts of Papers, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, 20.-24.08.2000*
- [46] M. Li, P. F. Harten, H. Cabezas. Experiences in designing solvents for the environment *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (23) 5867-5877
- [47] D. M. Young, R. Scharp, H. Cabezas. The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics *Waste Management*, 2000, 20 (8) 605-615
- [48] S. Kheawhom, M. Hirao. Decision support tools for environmentally benign process design under uncertainty *Computers & Chemical Engineering*, 2004, 28 (9) 1715-1723
- [49] U. M. Diwekar, J. R. Kalagnanam. Efficient sampling technique for optimization under uncertainty *AIChE Journal*, 1997, 43 (2) 440-447
- [50] S. K. Stefanis, A. Buxton, A. G. Livingston, E. N. Pistikopoulos. A methodology for environmental impact minimization: Solvent design and reaction path synthesis issues *Computers & Chemical Engineering*, 1996, 20 (2) 1419-1424
- [51] S. K. Stefanis, A. G. Livingston, E. N. Pistikopoulos. Environmental impact considerations in the optimal design and scheduling of batch processes *Computers & Chemical Engineering*, 1997, 21 (10) 1073-1094
- [52] B. Alexander, G. Barton, J. Petrie, J. Romagnoli. Process synthesis and optimization tools for environmental design: methodology and structure *Computers & Chemical Engineering*, 2000, 24 (2-7) 1195-1200
- [53] V. Sakizlis, J. D. Perkins, E. N. Pistikopoulos. Recent advances in optimization-based simultaneous process and control design *Computers & Chemical Engineering*, 2004, 28 (10) 2069-2086

- [54] S. Sikdar, K. Subhas. Sustainable development and sustainability metrics *AIChE Journal*, 2003, 49 (8) 1928-1932
- [55] R.A. Sheldon. Consider the environmental quotient *CHEMTECH*, 1994, 3 38-47
- [56] G.Koller. Technische Wissenschaften ETH Zürich, 2000
- [57] B. M. Trost. The Atom Economy - A search for synthetic efficiency *Science*, 1991, 254 (5037) 1471-1477
- [58] A. Steinbach, R. Winkenbach. Choose processes for their productivity *Chemical Engineering*, 2000, 107 (4) 94-101
- [59] M. Eissen. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2001
- [60] M. J. Gronnow, R. J. White, J. H. Clark, D. J. Macquarrie. Energy efficiency in chemical reactions: a comparative study of different reaction techniques *Organic Process Research & Development*, 2005, akzeptiert
- [61] R. L. Lankey, P. T. Anastas. Life-cycle approaches for assessing green chemistry technologies *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (18) 4498-4502
- [62] S. Hellweg, U. Fischer, M. H. K. Scheringer. Environmental assessment of chemicals: methods and application to a case study of organic solvents *Green Chemistry*, 2004, 6 418-427
- [63] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, 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 (2) 136-142
- [64] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Störmann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thöming. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products *Green Chemistry*, 2005, 7 (5) 362-372
- [65] P. T. Anastas, J. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998
- [66] P. T. Anastas, R. L. Lankey. Life cycle assessment and green chemistry: the yin and yang of industrial ecology *Green Chemistry*, 2000, 2 (6) 289-295
- [67] R. L. Lankey, P. T. Anastas. Life-cycle approaches for assessing green chemistry technologies *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (18) 4498-4502
- [68] N. Winterton. 12 more green chemistry principles *Green Chemistry*, 2001, G73-G75
- [69] *Life cycle assessment - an operational guideline to the ISO standards - part 2a* (Ed.: J. B. Guinée) 2001. Leiden, The Netherlands, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science - Leiden University
- [70] *Life cycle assessment - an operational guideline to the ISO standards* (Ed.: J. B. Guinée) 2001. Leiden, The Netherlands, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science - Leiden University
- [71] Umweltbundesamt. *Methodik der produktbezogenen Ökobilanzen – Wirkbilanz und Bewertung*. UBA-Texte 23/95, 1995, Berlin
- [72] Bundesamt für Umweltschutz. *Ökobilanzen von Packstoffen*. Nr. 24, 1984, Bern, Schriftenreihe Umweltschutz

- [73] G. Sundström, M. P. Lundholm. in *Tetrabrik Aseptisch Kartonpackungen sowie Pfandflaschen und Einwegflaschen aus Glas*, Malmö, 1985
- [74] I. Boustead, *The Environmental Impact of Liquid Food Containers in the UK*, Warmer Bulletin, East Grinstead, UK, 1990
- [75] J. Elkington, J. Hailes. in *The LCA Sourcebook SustainAbility*, London, 1993
- [76] R. Heijungs, J. B. Guinée, G. Huppes, R. M. Lankreijer, H. A. U. de Haes, A. Wegener Sleeswijk, A. M. M. Ansems, P. G. Eggels, R. van Dium, H. P. de Goede. *Environmental Life Cycle Assessment of Products; Background & Guide*, Leiden, 1992
- [77] W. Klöpffer. Life cycle analysis (LCA) and ecological balancing in Europe: a personal account, in *Proceedings of the Conference on Life Cycle Assessment: a Tool for the '90s*, Kansas City, 1991
- [78] W. Klöpffer. The critical review process according to ISO 14040-43 - an analysis of the standards and experiences gained in their application *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2005, 10 (2) 98-102
- [79] D. W. Pennington, J. Potting, G. Finnveden, E. Lindeijer, O. Jolliet, T. Rydberg, G. Rebitzer. Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice *Environment International*, 2004, 30 (5) 721-739
- [80] 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 (5) 701-720
- [81] Guidelines for Life Cycle Assessment: a "Code of Practice" in *SETAC Workshop*, 31.03.-03.04. 1993, Sesimbra, Portugal
- [82] *DIN EN ISO 14040: Umweltmanagement, Produkt-Ökobilanz, Prinzipien und allgemeine Anforderungen*. 1997. Berlin, Beuth Verlag, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- [83] *DIN EN ISO 14041: Umweltmanagement, Ökobilanz, Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 1998. Berlin, Beuth Verlag
- [84] *DIN EN ISO 14042: Umweltmanagement, Ökobilanz, Wirkungsabschätzung*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 2000. Berlin, Beuth Verlag
- [85] *DIN EN ISO 14043: Umweltmanagement, Ökobilanz, Auswertung*. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 2000. Berlin, Beuth Verlag
- [86] S. Schaltegger, R. Kubat, *Das Handwörterbuch der Ökobilanzierung: Begriffe und Definitionen*, 2. Ed., Wirtschaftswissenschaftliches Zentrum der Universität Basel, Basel, 1995
- [87] *The eco-indicator 99. A damage oriented method for life cycle impact assessment*. 2001. PRE'Consultant.
- [88] 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 (7) 1247-1252
- [89] *Cumulative Energy Demand - Terms, Definitions, Methods of Calculation*. VDI-Richtlinie 4600, 1997. Düsseldorf
- [90] U. R. Fritsche, W. Jenseit, Ch. Hochfeld. *Methodikfragen bei der Berechnung des kumulierten Energieaufwands (KEA)*. Arbeitspapier im Rahmen des UBA-F&E Vorhabens Nr. 104 01 123, 1999. Darmstadt

- [91] 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
- [92] G. Jödicke, O. Zenklusen, A. Weidenhaupt, K. Hungerbühler. Developing environmentally-sound processes in the chemical industry: a case study on pharmaceutical intermediates *Journal of Cleaner Production*, 1999, 7 159-166
- [93] A. Azapagic, R. Clift. The application of life cycle assessment to process optimisation *Computers & Chemical Engineering*, 1999, 23 (10) 1509-1526
- [94] G. S. Bhandar, M. Hauschild, T. McAlloone. Implementing life cycle assessment in product development *Environmental Progress*, 2003, 22 (4) 255-267
- [95] D. Hunkeler, G. Rebitzer, A. Inaba. Environmental performance indicators and application of life cycle thinking to product development and corporate management - A detailed LCM-related excerpt of the Fifth International Conference on Ecobalances *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2003, 8 (1) 55-58
- [96] G. Rebitzer, S. Seuring. Methodology and application of life cycle costing *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2003, 8 (2) 110-111
- [97] D. DeSimone, F. Popoff. *Eco-Efficiency – The Business Link to Sustainable Development*. 1997. Cambridge, USA, MIT Press
- [98] P. Saling, A. Kicherer, B. Dittrich-Krämer, R. Wittlinger, W. Zombik, I. Schmidt, W. Schrott. Eco-efficiency analysis by BASF: the method *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2002, 7 (4) 203-218
- [99] G. Rebitzer, D. Hunkeler, O. Jolliet. LCC - The economic pillar of sustainability: Methodology and application to wastewater treatment *Environmental Progress*, 2003, 22 (4) 241-249
- [100] C. Marjoleine, E. Hanegraaf, E. Biewinga, G. v. d. Bijl. Assessing the ecological and economic sustainability of energy crops *Biomass and Bioenergy*, 1998, 15 (4/5) 345-355
- [101] P. Walden. Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze *Bulletins of the Academy Imperial of Science, St.Petersburg*, 1914, 8 405-422
- [102] J. S. Wilkes. Properties of ionic liquid solvents for catalysis *Journal of Molecular Catalysis*, 2004, 214 (1) 11-17
- [103] 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 American Chemical Society*, 1975, 97 3264-3267
- [104] D. Semeril, H. Olivier-Bourbigou, Ch. Bruneau, P. H. Dixneuf. Alkene metathesis catalysis in ionic liquids with ruthenium allenylidene salts. *Chemical Communications*, 2002, 2 146-147
- [105] P. Wasserscheid, W. Keim. Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, 39 (21) 3773-3789
- [106] 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 (5) 407-413
- [107] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon. Diels-Alder reactions in ionic liquids *Green Chemistry*, 1999, 1 (1) 23-25
- [108] T. Welton. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis *Chemical Review*, 1999, 99 (8) 2071-2083

- [109] P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bosmann. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate - an even 'greener' ionic liquid *Green Chemistry*, **2002**, 4 (4) 400-404
- [110] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedraeger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon. Biocatalysis in ionic liquids *Green Chemistry*, 2002, 4 (2) 147-151
- [111] P. Lozano, T. De Diego, D. Carrié, M. Vaultier, J. L. Iborra. Over-stabilization of *Candida antarctica* lipase B by ionic liquids in ester synthesis *Biotechnology Letters*, 2001, 23 1529-1533
- [112] U.Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Enzyme catalysis in ionic liquids. *Current Opinion in Biotechnology* **2002** 13 (6) 565-571
- [113] P. Wasserscheid. Innovative solvents for two phase catalysis. Ionic liquids *Chemie in unserer Zeit*, 2003, 37 (1) 52-63
- [114] D. Zim, R. F. de Souza, J. Dupont, A. L. Monteiro. Regioselective synthesis of 2-arylpropionic esters by palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in molten salt media *Tetrahedron Letters*, 1998, 39 7071-7074
- [115] A. G. Fadeev, M. M. Meagher. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels *Chemical Communications*, 2001, 3 295-296
- [116] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions *Chemical Communications*, 2001, 1 135-136
- [117] J.-F. Liu, G.-B. Jiang, Y.-G. Chi, Y.-Q. Cai, Q.-X. Zhou, J.-T. Hu. Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons *Analytical Chemistry*, 2003, 75 5870-5876
- [118] R. A. Sheldon. Catalytic reactions in ionic liquids *Chemical Communications*, 2001, 23 2399-2407
- [119] M. J. Earle, K. R. Seddon. Ionic liquids: Green solvents for the future *Clean Solvents*, 2002, 819 10-25
- [120] M. Freemantle. New horizons for ionic liquids - Green 'designer solvents' find additional effective uses, now for enzyme catalysis and in classic organic synthesis *Chemical and Engineering News*, 2001, 79 (1) 21-25
- [121] K. R. Seddon. Ionic liquids: designer solvents for green synthesis *TCE*, 2002, 730 33-35
- [122] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes *Polyhedron*, 1996, 7 1217-1219
- [123] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation *Green Chemistry*, 2001, 3 (4) 156-164
- [124] P. Wasserscheid, M. Sesing, W. Korth. Hydrogensulfate and tetrakis(hydrogen-sulfato)borate ionic liquids: synthesis and catalytic application in highly Bronsted-acidic systems for Friedel-Crafts alkylation *Green Chemistry*, 2002, 4 (2) 134-138
- [125] B. Ellis. *Ionic liquids*. [WO 9618459] 28.11.1995.
- [126] J. T. Hamill, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, S. A. Thompson, B. Ellis. Comment on the preparation of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethanoate: a unique monomeric, homoleptic pentacoordinate lead ethanoate complex *Chemical Communications* **2000** (19) 1929-1930

- [127] R. Ch. Thied, K. R. Seddon, W. R. Pitner, D. W. Rooney. *Nuclear fuel reprocessing*. [WO 9941752] 10.02.1999
- [128] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species *Journal of Physical Chemistry*, 2004, *B 108* (42) 16593-16600
- [129] K. R. Seddon, N. J. Earle. Green syntheses in ionic liquids *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2001, 221 U554
- [130] A. Jess, A. Große Böwing. Kinetik und Reaktionstechnik der Synthese ionischer Flüssigkeiten *Chemie Ingenieur Technik*, 2004, *76* (9) 230-235
- [131] L. Magna, Y. Chauvin, G. P. Niccolai, M.-J. Basset. The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol *Organometallics*, 2003, *22* 4418-4425
- [132] D. Kralisch, A. Stark, S. Körsten, G. Kreisel, B. Ondruschka. Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency! *Green Chemistry*, 2005, *7* (5) 301-309
- [133] K.R. Seddon., A. Stark, M.-J. Torres. Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids *Pure Applied Chemistry*, 2000, *72* (12) 2275-2287
- [134] J. Pernak, I. Goc, I. Mirska. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion *Green Chemistry*, 2004, *6* (7) 323-329
- [135] J. Ranke, K. Mölter, 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* (3) 396-404
- [136] *Ionic Liquids: A Road-map to Commercialisation*. 22.04.2004. Institute of Physics, London, UK
- [137] K. Schubert, W. Bier, G. Linder, D. Seidel. Production and testing of compact micro heat exchangers *Chemie Ingenieur Technik*, 1989, *61* (2) 172-173
- [138] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns. Chemie in Mikrostrukturreaktoren *Angewandte Chemie*, 2004, *116* (4) 410-451
- [139] W.Ehrfeld. DECHEMA-Monographien, Nr. 132, 1995, DECHEMA, Frankfurt
- [140] D. L. Brenchley, R. S. Wegeng. Status of microchemical systems development in the united states of America, in *Proceedings of the AIChE 1998 Spring National Meeting, New Orleans, LA*, 1998
- [141] H. Pennemann, P. Watts, S. J. Haswell, V. Hessel, H. Lowe. Benchmarking of microreactor applications *Organic Process & Research Development*, 2004, *8* (3) 422-439
- [142] P. Watts, S. J. Haswell. The application of micro reactors for organic synthesis *Chemical Society Reviews*, 2005, *34* (3) 235-246.
- [143] O. Wörz, P. Jäckel, T. Richter, A. Wolf. Mikroreaktoren - Ein neues, wirksames Werkzeug für die Reaktorentwicklung *Chemie Ingenieur Technik*, 2000, *72* (5) 460-463
- [144] V. Hessel, H. Löwe, C. Hofmann, F. Schönfeld, D. Wehle, B. Werner. Selectivity gains and energy savings for the industrial phenyl boronic acid process using micromixer/tubular reactors *Organic Process & Research Development*, 2004, *8* (3) 511-523

-
- [145] C.-H. Chang, S.-H. Liu, Y. Tennico, J. T. Rundel, V. T. Remcho, E. Blackwell, T. Tseng, B. K. Paul. Progress towards chip-based high-throughput dendrimer synthesis in *Spring 2005 AIChE National Meeting*, New York, 2005
- [146] A. L. Tonkovich, S. Fitzgerald, R. Arora. Commercial scale microchannel technology, methodology and capabilities: demonstrating sufficient flow distribution in *Spring 2005 AIChE National Meeting*, New York, 2005
- [147] T. Iwasaki, J. Yoshida. Numbering-up of microreactors for radical polymerization in *Spring 2005 AIChE National Meeting*, New York, 2005
- [148] F. G. Bessoth, A. J. deMello, A. Manz. Microstructure for efficient continuous flow mixing *Analytical Communications*, 1999, 36 (6) 213-215
- [149] M. C. Fournier, L. Falk, J. Villermaux. A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency - Experimental approach *Chemical Engineering Science*, 1996, 51 (22) 5053-5064
- [150] M. Engler, T. Kiefer, N. Kockmann, P. Woias. Effective mixing by the use of convective micro mixers in *Spring 2005 AIChE National Meeting*, New York, 2005
- [151] F. Schoenfeld, H. Loewe, P. Loeb, V. Hessel. Mixing of miscible fluids in microstructured mixers in *Spring 2005 AIChE National Meeting*, New York, 2005
- [152] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering - Fundamentals, Modelling and Reactions*, 1. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [153] K. P. Jäckel, *Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors*, (Ed.: W. Ehrfeld) VCH, Weinheim, 1996
- [154] T. Schwalbe, V. Autze, M. Hohmann, W. Stirner. Novel innovation systems for a cellular approach to continuous process chemistry from discovery to market *Organic Process Research & Development*, 2004, 8 (3) 440-454
- [155] S. Taghavi-Moghadam, A. Kleemann, K. G. Golbig. Microreaction technology as a novel approach to drug design, process development and reliability *Organic Process Research & Development*, 2001, 5 (6) 652-658
- [156] M. Hempel. Micro process engineering - Environmental perspectives *Chemie Ingenieur Technik*, 2004, 76 (5) 514-515
- [157] S. J. Haswell, P. Watts. Green chemistry: synthesis in micro reactors *Green Chemistry*, 2003, 5 (2) 240-249
- [158] G. Vesper. Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor *Chemical Engineering Science*, 2001, 56 (4) 1265-1273
- [159] D. Schmalz, M. Haeberl, N. Oldenburg, M. Grund, H. Muntermann, U. Kunz. *Potential assessment of microreaction technology for use in process development*. *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, 77 (7) 859-866
- [160] V. Hessel, H. Löwe. Microtechnology: Components - Plant concepts - User acceptance *Chemie Ingenieur Technik*, 2002, 74 (3) 185-207
- [161] S. J. Haswell, R. J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts, P. Styring. The application of micro reactors to synthetic chemistry *Chemical Communications*, 2001, (5) 391-398
- [162] H. Hisamoto, T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori. Fast and high conversion phase-transfer synthesis exploiting the liquid-liquid interface formed in a microchannel chip *Chemical Communications*, 2001, (24) 2662-2663

- [163] D. Kralisch, G. Kreisel. Bewertung der ökologischen Potenziale der Mikroverfahrenstechnik *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, 77 (6) 62-69
- [164] D. Kralisch, G. Kreisel. Assessment of the ecological potential of microreaction technology *Presentation at the 8th International Conference on Microreaction Technology* 10./14.04.05 Atlanta, GA.
- [165] *Ecoinvent*. [Data v.1.0], 2003. Swiss Centre for Life Cycle Inventories
- [166] Jungbluth, N. *Ökobilanzen für die Bereitstellung von Nahrungsmitteln und Materialien*. Workshop. 5-12-2001. Uster, Institut für sozial-ökologische Forschung.
- [167] U. Dornberger, U. Becher. *Der Umweltmarkt in Chile - Ansatzpunkte und Förderungsmöglichkeiten*. 2000. Deutsch-Chilenische Industrie- und Handelskammer
- [168] *Angaben der Firma QVF*. März 2004
- [169] *Life cycle assessment - an operational guideline to the ISO standards - part 2b*. (Ed. J. B. Guinée) 2001. Leiden, The Netherlands, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science - Leiden University.
- [170] M. A. J. Huijbregts, U. Thissen, J. B. Guinée, T. Jäger, D. Kalf, D. van de Meent, A. M. J. Ragas, A. Wegener Sleeswijk, L. Reijnders. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA *Chemosphere*, 2000, 41 (4) 541-573.
- [171] *Climate change 1994. Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 Emission scenarios*, (Ed.: J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, J. Bruce, H. Lee, E. Haites, N. Harris, K. Maskell) Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [172] *Climate change 1995: the science of climate change*, (Eds.: J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, B. A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Mankell) Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- [173] J. P. Brans, P. H. Vincke. A preference ranking organization method - (the promethee method for multiple criteria decision-making) *Management Science*, 1985, 31 (6) 647-656
- [174] *Decision Lab 2000*. [1.01.0386] 2005. Visual Decision Inc.
- [175] D. Kralisch, A. Stark, S. Körsten, G. Kreisel, B. Ondruschka. Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency! *Green Chemistry*, 2005, 7 (5) 301-309
- [176] H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schwetlick, W. Berger, J. Faust, F. Gentz, R. Gluch, K. Müller, K. Schollberg, E. Seiler, G. Zeppenfeld. *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1990, S. 136
- [177] T. J. Bruno, P. D. N. Svoronos. *CRC Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1989, p. 212
- [178] <http://www.platts.com>, Stand: August 2004.
- [179] 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 (4) 230-235
- [180] A. Stark, M. Ajam, M. Green, H. G. Raubenheimer, A. Ranwell, B. Ondruschka. Metathesis of 1-octene in ionic liquids and other solvents: effects of substrate solubility, solvent polarity and impurities *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2005 zur Publikation eingereicht

- [181] F. Stock, J. Hoffmann, J. Ranke, R. Störmann, B. Ondruschka, B. Jastorff. Effects of ionic liquids on the acetylcholinesterase - a structure-activity relationship consideration *Green Chemistry*, 2004, 6 (6) 286-290
- [182] *Safety data sheet; 1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate*. 26.03.2003. Darmstadt, Merck KGaA
- [183] <http://www.solvent-innovation.com/tetrafluoroborate>, Stand: Juli 2004.
- [184] *Umberto 4.3*. 2003. ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg; ifeu Institut für Energie- und Umweltforschung, Heidelberg
- [185] K. R. Seddon. Ionic liquids for clean technology *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 68 (4) 351-356
- [186] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed. Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions *Journal of American Chemical Society*, 2000, 122 (30) 7264-7272
- [187] R. F. 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 (2) 153-155
- [188] A. Stark, R. Bierbaum, S. Heinz, B. Ondruschka. Halogen-free, direct and efficient synthesis of imidazolium-based ionic liquids: easy access to new media in *Green Solvents for Synthesis*, Bruchsal, 2004
- [189] R. J. Bauer. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 16, 1978
- [190] J. B. Guinee, R. Heijungs. A proposal for the definition of resource equivalency factors for use in product life-cycle assessment *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, 14 (5) 917-925
- [191] *Scientific assessment of ozone depletion: 1994*. No.: 37, 1995. Genf, WMO (World Meteorological Organization) Global ozone research and monitoring project
- [192] *Scientific assessment of ozone depletion: 1991*. No.:25, 1992. Genf, WMO (World Meteorological Organization) Global ozone research and monitoring project
- [193] *Scientific Assessment of Ozone Depletion 1998*. No.: 44, 1999. Genf, WMO (World Meteorological Organization) Global ozone research and monitoring project
- [194] <http://roempp.com/prod/index1.html>, Stand: August 2004.
- [195] R. G. Derwent, M. E. Jenkin, S. M. Saunders. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions *Atmospheric Environment*, 1996, 30 (2) 181-199
- [196] M. A. J. Huijbregts. *Life cycle impact assessment of acidifying and eutrophying air pollutants. Calculation of equivalency factors with RAINS-LCA*. 1999. Amsterdam, Interfaculty Department of Environmental Science, Faculty of Environmental Science, University of Amsterdam