

Zelená chemie

Zelená metrika, nástin problematiky LCA

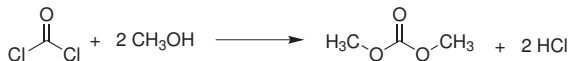
Jaromír Literák



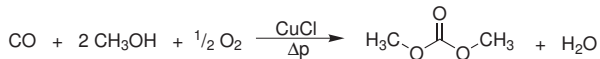
- Dříve převládalo pouze ekonomické hledisko, které však často nevede k optimalizaci s ohledem na dopady na ŽP.
 - Externalizace nákladů
 - Jiné překážky, např. patentová ochrana
 - Existující nákladné zařízení
- Chemická výroba má mnoho druhů dopadů na ŽP a zdraví člověka. Optimalizace systému s mnoha vstupy a mnoha projevy → potřeba kvantifikace!
- Zelená metrika musí být dobře definovatelná, objektivní, kvantifikovatelná a vedoucí ke změnám. Holistický přístup.
- Problém stanovení volby vhodných indikátorů, rozsahu a hranic.
- Současné posuzování chemické i technologické stránky.

Výroba dimethyl-karbonátu

- Dimethyl-karbonát je užitečná chemikálie, perspektivní činidlo v zelené chemii. Dřívější způsob výroby:

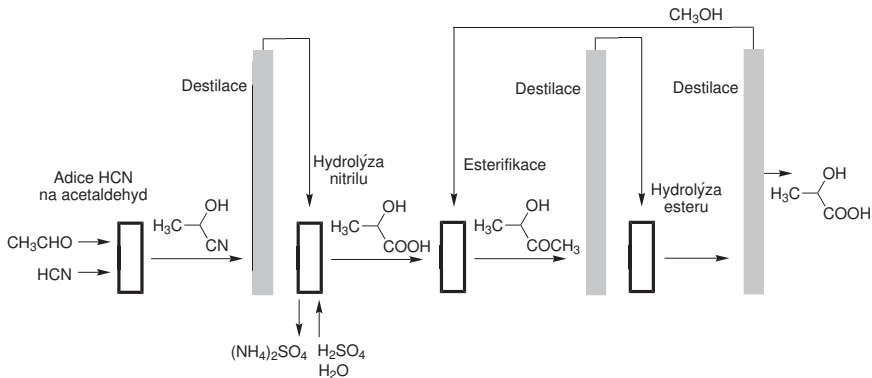
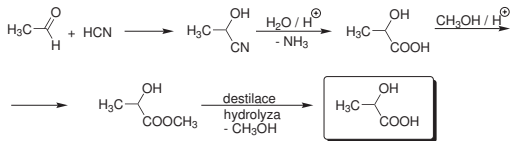


- Nevýhody: fosgen je vysoce toxický plyn, HCl je také toxický a korozivní, musí být likvidován.
- Novější katalytický způsob výroby:

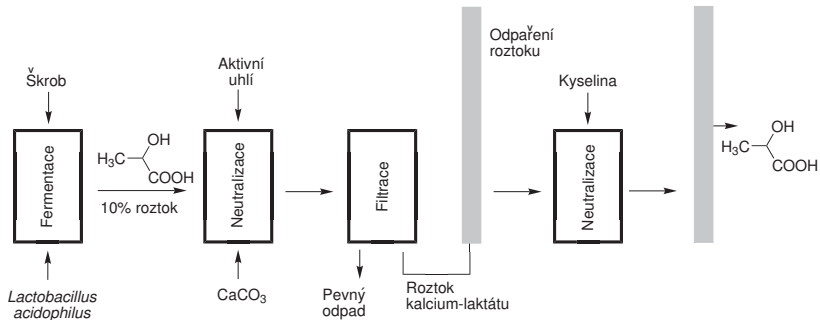


- Nevýhody: CO je toxický plyn, proces vyžaduje vysoký tlak.

Výroba kyseliny mléčné z petrochemických surovin

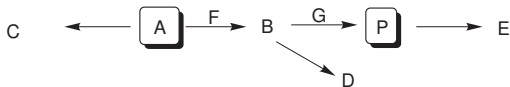


Výroba kyseliny mléčné kvašením



Výroba kyseliny mléčné

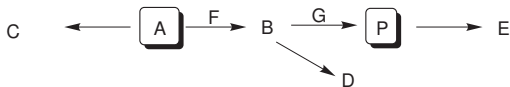
| | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Petrochemický proces | Kvasný proces |
| Suroviny z fosilních zdrojů | Suroviny z obnovitelných zdrojů |
| Toxické výchozí látky | Výchozí látky netoxické |
| Vysoká čistota produktu | Produkt technické čistoty |
| Malé množství odpadů | Velké množství odpadů |
| Energetický náročné | Energetický náročné |



- Účinnost chemické reakce lze vyjádřit pomocí *chemického výtěžku* nebo *selektivity reakce*.

$$\text{Výtěžek} = \frac{\text{získané množství produktu}}{\text{množství produktu teoreticky dosažitelné}}$$

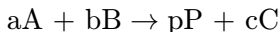
- Slabinou chemického výtěžku je, že nebere do úvahy:
 - jiné látky, které do reakce vstupují (rozpuštědla)
 - další produkty reakce, které se mohou stát odpadem
 - náročnost reakce a další zpracování, čištění



$$\text{Selektivita} = \frac{\text{množství produktu}}{\text{množství přeměněné výchozí látky}}$$

- Nebere do úvahy nezreagovanou výchozí látku, která zůstává v reakční směsi.
- Různé tyto selektivitu:
 - Chemoselektivita
 - Regioselektivita
 - Streoselektivita
 - Enantioselektivita

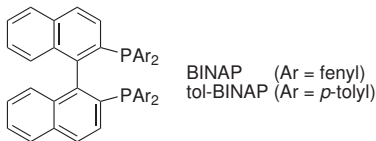
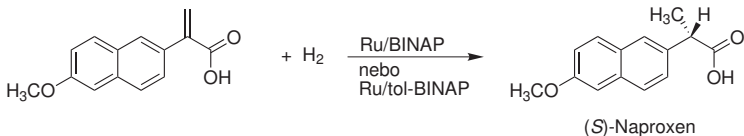
- B. M. Trost zavedl v roce 1991 koncept **atomové hospodárnosti** (atom economy, utilization, efficiency). Hodnotu AE vypočteme z plně vyčíslené chemické rovnice.



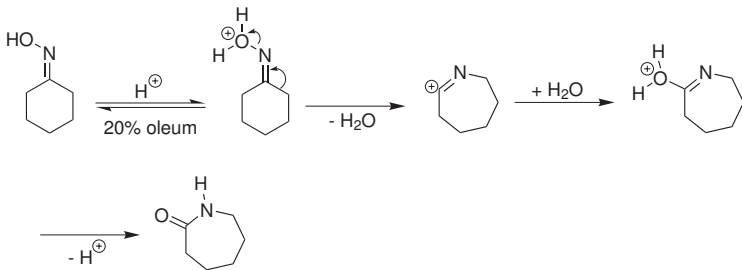
$$AE = \frac{p \cdot M(P)}{p \cdot M(P) + c \cdot M(C)} \times 100 = \frac{p \cdot M(P)}{a \cdot M(A) + b \cdot M(B)} \times 100$$

- Podobné nedostatky jako chemický výtěžek, navíc jen málo reakcí je nasazováno ve stechiometrických množstvích.
- Vynásobením atomové hospodárnosti vypočítané z rovnice chemické reakce selektivitou reakce získáme *praktickou atomovou ekonomikou*.

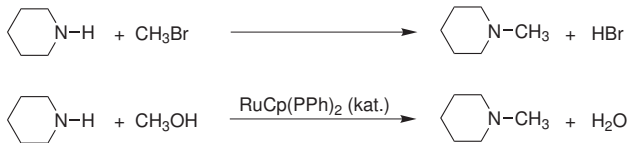
- Adiční reakce poskytuje stoprocentní atomovou hospodárnost.
- Katalytické hydrogenace jsou průmyslově významné adice. Aktivní (*S*) enantiomer protizánětlivého léčiva Naproxenu lze připravit katalytickou hydrogenací:



- Termické a fotochemické přesmyky poskytují stoprocentní atomovou hospodárnost.
- Přesmyky někdy vyžadují katalyzátor, možný zdroj odpadů. Příkladem může být Beckmanův přesmyk cyklohexanon-oximu:



- *Substituce* ze své podstaty vede k vedlejším produktům, snahou chemika musí být omezit jejich škodlivost.
- Příkladem mohou být alkylace, místo halogenidů můžeme použít alkoholy za použití katalyzátoru:

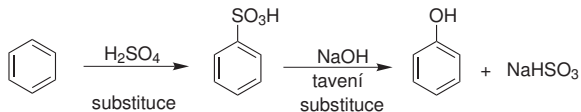


- **Eliminace** jsou podobně jako substituce spojeny s ostoupením molekuly, což snižuje atomovou hospodárnost reakce

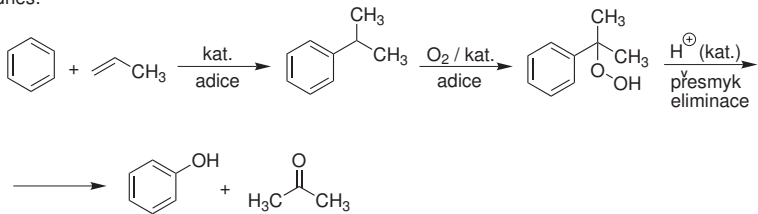
Substituce, eliminace

- Můžeme se také substituční reakci vyhnout. Příkladem může být výroba fenolu:

dříve:



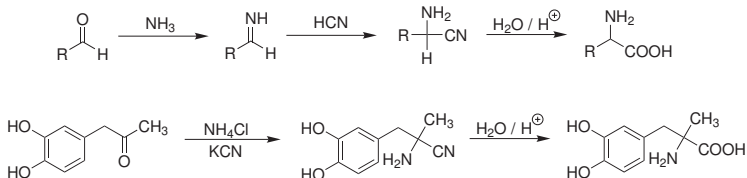
dnes:



Multikomponentní reakce

- Všechny reagující látky (tři a více) jsou od začátku přítomny v reakční směsi, většina atomů výchozích látek je zabudována do struktury jediného produktu.
 - Vysoká atomová hospodárnost.
 - Není potřeba chránících skupin (odpadá další zdroj odpadů).
- Mannichova reakce, Streckerova reakce. . .

Streckerova reakce:



- **E faktor** je množství všech látek vyjma konečného produktu, které vznikají při reakci, vztažené na jeden kilogram produktu. Musíme sem zahrnout také odpady vznikající při zpracování reakční směsi, purifikaci produktu a neutralizací a likvidací vedlejších produktů reakce.

| Odvětví | Produkce (t/rok) | E faktor |
|------------------------------|------------------|----------|
| Petrochemie | 10^6 – 10^8 | asi 0,1 |
| Výroba základních chemikálií | 10^4 – 10^6 | 1–5 |
| Výroba čistých chemikálií | 10^2 – 10^4 | 5–50 |
| Výroba léků | 10 – 10^3 | 25–100 |

- Co je odpadem?

- **Hmotnostní intenzita procesu – PMI** již zahrnuje všechny látky účastnící se reakce, obvykle se však vynechává voda.

$$\text{PMI} = \frac{\text{celková hmotnost látek v reaktoru}}{\text{hmotnost produktu}}$$

- **Hmotnostní účinnost procesu:**

$$\frac{1}{\text{PMI}} \times 100$$

- Platí:

$$\text{E faktor} = \text{PMI} - 1$$

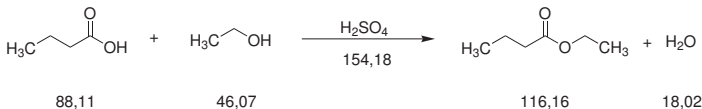
- **Environmentální koeficient (EQ)**

vypočteme z E, jen jej vynásobíme koeficientem nebezpečnosti látek (např. pro NaCl 1, pro těžké kovy 100–1000).

- **Efektivní hmotnostní výtěžek**

(zaveden T. Hudlickým), převrácená hodnota E faktoru, při jehož výpočtu zanedbáváme neškodné látky, jako je voda, zředěný ethanol nebo kyselina octová, zředěné roztoky neškodných solí.

Příklad užití zelené metriky: ethyl-butanoát

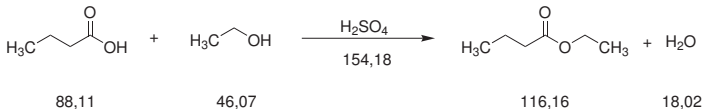


Pod zpětným chladičem vaříme 14 hodin směs 92 ml (88 g, 0,999 mol) butanové kyseliny, 29 ml (23 g, 0,499) ethanolu a 5 ml (9 g, $w = 0,98$) koncentrované kyseliny sírové. Poté je směs nalita do 250 ml vody a organická vrstva je znovu promyta 100 ml vody. Poté je surový ester promýván dvakrát 100 ml nasyceného roztoku NaHCO_3 ve vodě. Surový ester je vysušen 6 g bezvodého síranu sodného a po filtraci předestilován při 119,5–120,5 °C. Výtěžek je 40 g (69 %).

- **Atomová hospodárnost:**

$$\frac{116,16}{116,16 + 18,2} = \frac{116,16}{46,07 + 88,11} = 0,866$$

Příklad užití zelené metriky: ethyl-butanoát



- E faktor** – Pro výpočet předpokládáme, že pro neutralizaci přebytečné kyseliny na hydrogensíran a natrium-butanoát, tedy potřebujeme 15,6 g hydrogenuhličitanu sodného a 200 ml vody (rozpuštnost NaHCO_3 je 7,8 g na 100 ml vody). Reakcí vzniká tedy 40 g produktu na 691,6 g vstupních látek a činidel, tedy E faktor je:

$$\frac{691,6 - 40}{40} = 16,29$$

Můžeme předpokládat, že díky nízké toxicitě látek, které používáme, bude environmentální koeficient v rozmezí 1 až 2,5, tedy EQ reakce se bude pohybovat v rozmezí 16 až 41.

- Opět mnoho faktorů.
- Životní prostředí je komplexní systém s mnoha vazbami, je obtížné předvídat všechny účinky látky.
- Je potřeba znát osud a způsob přeměny látek.
- Nestačí toxikologická data.
- Problematické mohou být až produkty přeměny:
 - Alifatické uhlovodíky jsou málo toxické, v atmosféře se však se světlem spolupodílejí na tvorbě přízemního ozonu.
 - Chlor-fluorované uhlovodíky (CFCs, Freony) vykazují výborné toxikologické vlastnosti, některé však vyvolávají úbytek O_3 a přispívají ke skleníkovému efektu.

- Pro kvantifikaci GWP vztažen na oxid uhličitý.
- Důležitá doba života v atmosféře.

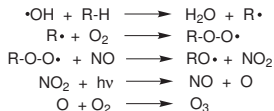
| Látka | dvacetiletý GWP |
|---------------------------------|-----------------|
| CO ₂ | 1 |
| CH ₄ | 62 |
| N ₂ O | 275 |
| CHClF ₂ | 4.800 |
| CH ₂ Cl ₂ | 9.400 |
| SF ₆ | 15.100 |

- Důležitá doba života v atmosféře.

| Látka | Doba života | ODP |
|----------------------------|-------------|-------|
| CCl_3F | 45 | 1 |
| CClF_2CF_3 | 1.700 | 0,6 |
| CBrF_3 | 65 | 10 |
| CHClF_2 | 12 | 0,055 |

Schopnost ke tvorbě přízemního O₃ – POCP

- Světlem vyvolaná tvorba troposferického ozonu.



- Negativní dopady na materiály a zdraví (dýchací obtíže).

| Látka | POCP |
|-----------------------|-------|
| Ethen | 100 |
| Methan | 3,4 |
| Methylcyklohexan | 73,2 |
| But-1-en | 113,2 |
| 1,3,5-Trimethylbenzen | 129,9 |
| Aceton | 18,2 |
| Kys. octová | 15,6 |

Příspěvek látky k acidifikaci prostředí

- Kyselinotvorné plyny SO_2 a NO_x , zachyceny suchou nebo mokrou depozicí.
- Poškození materiálů i zdraví.
- Snížení půdního pH \rightarrow vymývání kovů (Ca^{2+}).
- Okyselení řek a jezer \rightarrow poškození vodních organismů.

| Látka | Příspěvek k acidifikaci |
|----------------------------|-------------------------|
| SO_2 | 1 |
| $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ | 0,72 |
| CHCl_3 | 0,803 |
| HCl | 0,88 |
| HF | 1,6 |
| H_2S | 1,88 |
| NO_2 | 0,7 |

- Bouřlivý rozvoj rostlin v přítomnosti přebytku živin a jejich následný úhyn → vznik anaerobního prostředí → úhyn vodních živočichů.
- Referenční látkou fosfát.

| Látka | Příspěvek k eutrofizaci |
|--------------------|-------------------------|
| PO_4^{3-} | 1 |
| NO_3^- | 0,42 |
| NH_3 | 0,33 |

- Toxikologie studuje kvantitativně i kvalitativně toxické vlastnosti látek.
- Toxicita vůči člověku se posuzuje odděleně od toxicity vůči ostatním živým organismům.
- Řada testů toxicity, důležité jsou faktory jako povaha a závažnost následků a jejich nevratnost, schopnost bioakumulace látky (indikace K_{OW}), rychlost její degradace, způsoby přeměny. . .
- Druhá variabilita vnímavosti vůči látce a jejího metabolismu.
- Testy na akutní toxicitu (vysoká dávka, 24 hodin), subchronickou (90 dnů) a chronickou.
- Ekotoxikologické testy uzpůsobeny prostředí, do kterého látka uniká, na více úrovních potravního řetězce.

- Paracelsus: „Dávka činí látku jedem“.
- Je potřeba pamatovat, že **riziko = f(nebezpečnost látky, pravděpodobnost a velikost expozice)**.
- U řady látek neznáme toxikologické údaje – jako méně nebezpečné se mohou jevit neprověřené látky (REACH!).
- Volba vhodných testů (akutní × chronická, dlouhodobé účinky).
- Užití malého množství vysoce toxické látky může nahradit velké množství méně toxických látek (př. výroba Ibuprofenu).
- Závislost účinku na způsobu a cestě průniku látky do organismu – různé operace jsou spojeny s různými způsoby expozice.
- Karcinogenita nemá bezpečný limit.

- Rakovina je skupinou nemocí, jejichž společným znakem je nekontrolovaný růst a dělení buněk jako výsledek selhání mechanismu regulace růstu, dělení, diferenciacce a apoptózy.
- Není vždy přímá souvislost mezi mutagenitou a karcinogenitou.
- Problematické testování u lidí nebo přenos výsledků na člověka.
- Karcinogenní látky:
 - Polycyklické aromatické uhlovodíky.
 - Aromatické aminy a azobarviva.
 - *N*-nitrosaminy.
 - Halogenované uhlovodíky (1,2-dibromethan, chloroform, tetrachlormethan).
 - Jine – sloučeniny Be, Ni, Cr(VI), azbest, thiomochovina, thioacetamid, safrol).

- Často se nelze vyhnout expozici chemickými látkami v pracovním prostředí).
- **Přípustný expoziční limit** chemické látky nebo prachu je celosměnový časově vážený průměr koncentrací plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší, jimž může být podle současného stavu znalostí vystaven zaměstnanec v osmihodinové nebo kratší směně týdenní pracovní doby, aniž by u něho došlo i při celoživotní pracovní expozici k poškození zdraví, k ohrožení jeho pracovní schopnosti a výkonnosti. Nařízení vlády ČR č.178/2001 Sb. uvádí PEL pouze 300 látek (ostatní stanoví SZÚ).
- **Nejvyšší přípustná koncentrace** je taková koncentrace chemické látky, které nesmí být zaměstnanec v žádném úseku směny vystaven.

Hygienické limity pro expozici chemickými látkami

| Látka | PEL | NPK | Látka | PEL | NPK |
|-----------------|------------------------|-------|---------------|------------------------|--------|
| | /(mg m ⁻³) | | | /(mg m ⁻³) | |
| Acetaldehyd | 50 | 100 | Fluor | 1,5 | 3 |
| Aceton | 800 | 1.500 | Chlor | 1,5 | 3 |
| Amoniak | 14 | 36 | Chlorovodík | 8 | 15 |
| Anilin | 5 | 10 | Kyanovodík | 3 | 10 |
| Benzen | 3 | 10 | Methanol | 250 | 1.000 |
| Benzíny | 400 | 1.000 | Naftalen | 50 | 100 |
| Benzo[a]pyren | 0,005 | 0,025 | Nitrobenzen | 5 | 10 |
| Brom | 0,7 | 1,4 | Oxid Uhličitý | 9.000 | 45.000 |
| Bromethan | 20 | 40 | Oxid uhelnatý | 30 | 150 |
| Diazomethan | 0,1 | 0,2 | Ozon | 0,1 | 0,2 |
| 1,2-Dibromethan | 1 | 2 | Rtuť | 0,05 | 0,15 |
| Ethanol | 1.000 | 3.000 | Vinylchlorid | 7,5 | 15 |
| Fenol | 7,7 | 15 | Xyleny | 200 | 400 |

- Platí, že **riziko = f(nebezpečnost látky, pravděpodobnost a velikost expozice)**.

Postup:

- Identifikace nebezpečných vlastností.
- Nalezení vztahu mezi dávkou a následkem.
- Odhad velikosti expozice.
- Odhad a zhodnocení rizika.

- Chemické procesy je potřeba nazírat jako celek včetně technologické stránky.
- Multifaktoriální optimalizace – opět je zapotřebí metriky.
- Hlavní oblasti zájmu:
 - Charakter a vlastnosti vstupních látek a materiálu.
 - Vybavení.
 - Proveditelnost a náročnost operací.
 - Environmentální a lidská bezpečnost.

Forma a fyzikální vlastnosti vstupních látek

- Indikace komplexnosti a složitosti procesu, typ reaktoru, způsob míchání. . .
- Počet rozdílných fází, počet rozpouštědel tvořících azeotropy nebo s blízkým b.v.
- Skóre komplexity – suma počtu materiálu s určitou vlastností, hmotnost materiálu s danou vlastností.

Vlastní nebezpečnost látek

- Nebezpečné látky lze bezpečně skladovat a používat, vyžaduje to však speciální opatření (př. fosgen).
- Obvykle kategorizace látek do skupin podle vlastností a způsobu nakládání.

Využití obnovitelných zdrojů

- Nejlepší zhodnocení prostředky LCA.

Recyklovatelnost

- Recyklace během procesu je preferována – běžná u technologií s průtokovými reaktory.
- Recyklace po doběhnutí procesu – obvyklejší u reaktorů vsádkových.
- Indikátor: sumace množství materiálu vhodného k recyklaci (závisí na okolnostech).

Kvalita a čistota

- Požadavek na čistotu od zákazníka. S rostoucí čistotou rostou nároky na čištění a spotřeba materiálu a energie.

Povaha a počet operací

- Míra složitosti a náročnosti systému.

Rozsah operací

- S rostoucí velikostí vznikají problémy s převodem tepla a látek.
- Důležité pro kontrolu a řízení procesu.
- Obecně neplatí, že zařízení je uzpůsobeno danému účelu.

Možnost měnit objem výroby

- U průtokových reaktorů jednodušší.
- Složitější u vsádkových reaktorů, výsledkem může být horší říditelnost reakce → vznik nečistot, nižší výtěžek.

Říditelnost procesu

- Dobrá kontrola vede ke vzniku menšího množství odpadů.

Robustnost

- Míra, jak je výsledek ovlivňován odchylkami podmínek od ideálního stavu.

Výrobní kapacita a délka cyklu

- Často je výrobní kapacita nepřímo úměrná počtu stupňů v syntéze.

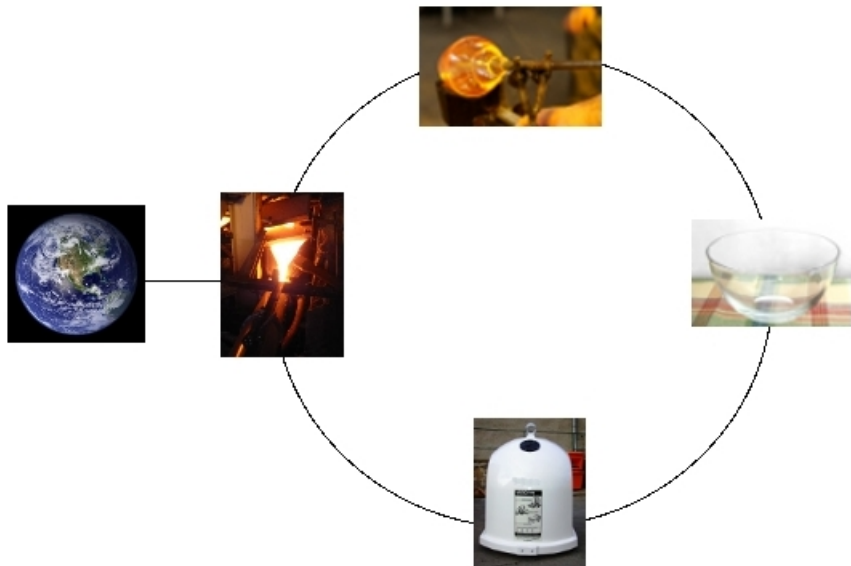
Čištění a údržba

- Vsádkové reaktory obvykle užívány k více účelům a je potřeba je čistit.
- Indikátorem je frekvence čištění, jeho délka, množství potřebných rozpouštědel a detergentů, spotřeba energie.

Spotřeba energie

- Některé velkoobjemové technologie mají velkou spotřebu energie.

Hodnocení životního cyklu – Life cycle assessment (LCA)

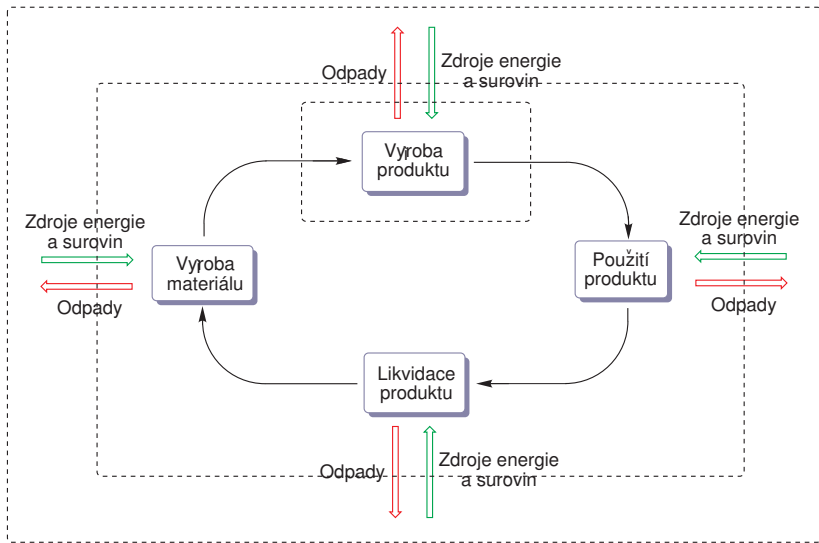


Hodnocení životního cyklu (LCA)

- Idea LCA se začala rodit na setkáních SETACu (Society for Environmental Toxicology and Chemistry) na začátku 90. let 20. století.
- LCA je nástroj pro kvantifikaci dopadů činností a produktů na ŽP.
- Postupy LCA zachyceny v normách ISO 14041, 14042, 14043.
- LCA má čtyři fáze:
 - 1 Určení cíle a rozsahu analýzy.
 - 2 Inventární analýza.
 - 3 Zhodnocení vlivu.
 - 4 Interpretace.

- Cíle by měly být přiměřené k účelu studie
- Musíme určit systémové hranice, rozsah systému.
- Určíme, jakou část životního cyklu budeme hodnotit, zda celou (cradle-to-grave), nebo jen část (cradle-to-gate).
- Musíme určit, zda budeme vycházet z naměřených hodnot vstupů a výstupů nebo z průměrných hodnot.

Cíl a rozsah LCA



- Analyzují se aktivity ve všech částech životního cyklu, identifikují se a vyčíslí se vstupy a výstupy (znečišťujících) látek a energií.
- Hodnoty je potřeba vztáhnout na jednotku výrobků, nejčastěji na *funkční jednotku*. Např. u láhve je to objem obsahu.
- Omezení pouze na vstupy a výstupy vázané bezprostředně s produktem.
- Prací prášek?

- Hlavní posuzované dopady jsou:
- Spotřeba (neobnovitelných) zdrojů.
- Potenciál přispívat ke globálnímu oteplování.
- Potenciál přispívat ke ztenčování ozonové vrstvy.
- Potenciál způsobovat acidifikaci prostředí.
- Potenciál způsobovat eutrofizaci prostředí.
- Toxicita pro vodní organismy.

- Zhodnocení dopadu se provede vynásobením každé položky z inventární analýzy specifickým faktorem pro hodnocení dopadu.
- Např. pro příspěvek emitovaného plynu ke globálnímu oteplování:

| | |
|------------------|-----|
| CO ₂ | 1,0 |
| CO | 1,6 |
| CH ₄ | 1,0 |
| N ₂ O | 256 |

Zhodnocení vlivu pro 1000 ks hliníkových plechovek:

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| Bauxit | 59 kg |
| Paliva ropného původu | 148 MJ |
| Elektrina | 1572 MJ |
| Energie v surovinách | 512 MJ |
| Spotřeba vody | 1149 kg |
| Emise CO ₂ | 211 kg |
| Emise CO | 0,2 kg |
| Emise NO _x | 1,1 kg |
| Částice | 2,47 kg |
| Potenciál poškození O ₃ | $0,2 \times 10^{-9}$ |
| Potenciál ke globálnímu oteplování | $1,1 \times 10^{-9}$ |
| Potenciál k acidifikaci | $0,8 \times 10^{-9}$ |
| Toxicita pro člověka | $0,3 \times 10^{-9}$ |

- Interpretace dopadů a význam získaných hodnot.
- Normy ISO však bohužel v tomto bodě neposkytují příliš mnoho vodítek a pravidel.

- LCA je dobrý nástroj pro *srovnání produktů*, je však špatnou pomůckou při *navrhování nových produktů nebo procesů*.
- Nejedná se o zcela univerzální hodnocení, výstup závisí již na stanovení vstupních podmínek.
- Provádění LCA vyžaduje školené odborníky s velkou zkušeností.
- Relativně přesně lze měřit nebo odhadovat vstupy do životního cyklu, výstupy lze měřit a odhadovat s větší chybou.
- Výsledek také závisí na spoustě faktorů (např. chování uživatelů), které lze v okamžiku provádění LCA obtížně odhadnout

- Srovnání jednorázových a bavlněných plenek. Výsledek LCA závisí na:
 - teplotě, při které se bavlněné plenky perou
 - způsobu sušení
 - trvanlivosti bavlněných plenek
 - frekvenci výměny plenek (jednorázové mají větší sorbční schopnost)

Zjednodušené LCA

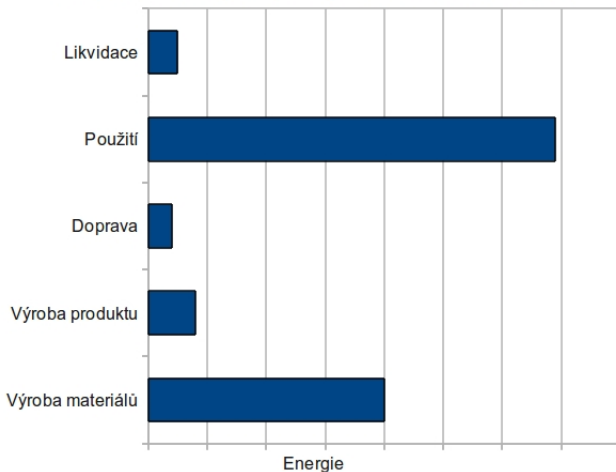
- Matice, každému prvku přiřadíme celočíselnou hodnotu od 0 (největší dopad) do 4 (nejmenší dopad).
- Hodnotu R (Environmentally Responsible Product Rating) můžeme poté použít ke srovnání.

| | Materiál | Výroba | Doprava | Užití | Likvidace |
|---------------------|-----------|-----------|---------|-------|-----------|
| Suroviny | $M_{1,1}$ | $M_{1,2}$ | | | |
| Energie | $M_{2,1}$ | atd. | | | |
| Globální oteplování | | | | | |
| Lidské zdraví | | | | | |
| Biosféra | | | | | |

$$R = \sum_i \sum_j M_{ij}$$

Rozdělení spotřeby energie

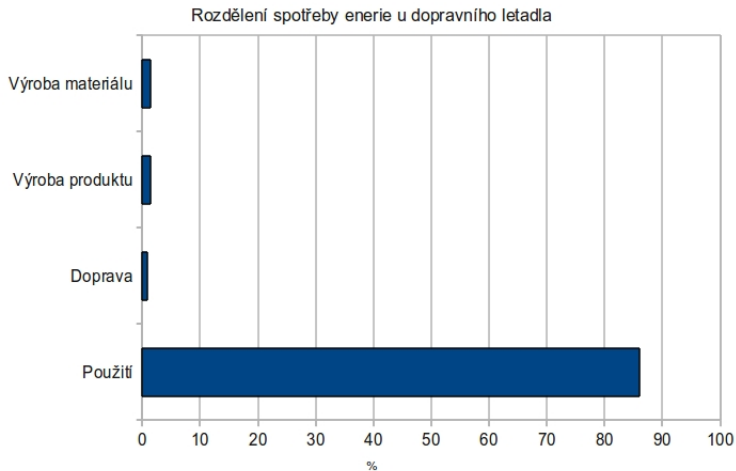
Obvyklé rozložení spotřeby energie mezi části životního cyklu



Rozdělení spotřeby energie



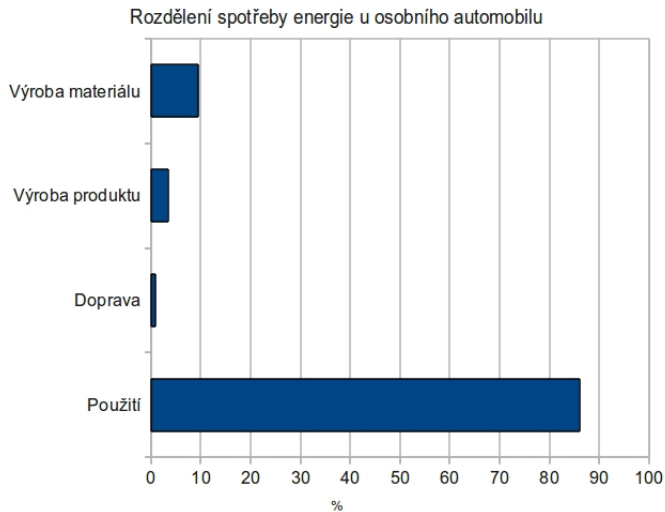
Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie

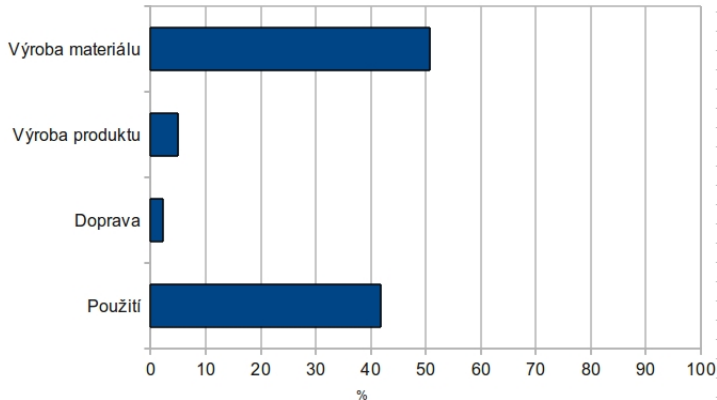


Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie

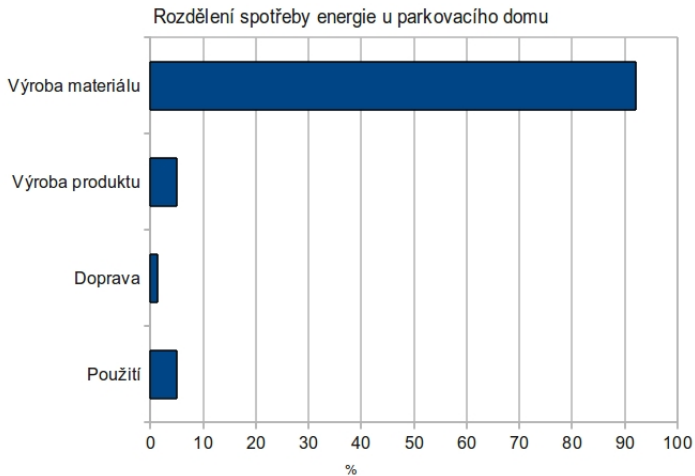
Rozložení spotřeby energie u rodinného domu



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie

Rozdělení spotřeby energie u koberce z umělých vláken

