

Zelená chemie

Zelená metrika, nástin problematiky LCA

Jaromír Literák

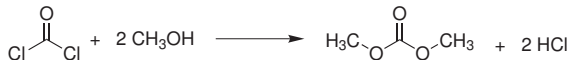
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



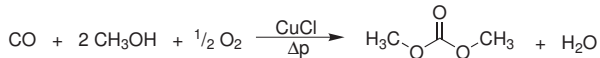
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

- Zelená metrika se snaží kvantifikovat účinnost chemického procesu.
- Hodnocení a srovnávání škodlivosti chemických procesů a výrobků není jednoduché, jedná se o problém, který má mnoho proměnných a zahrnuje nejistotu.

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

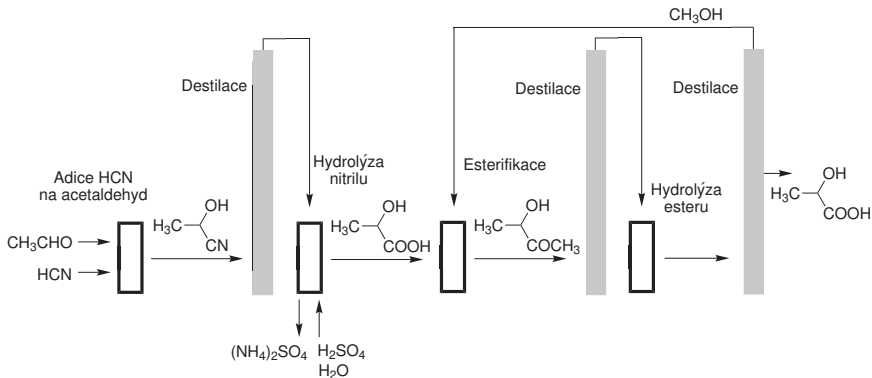
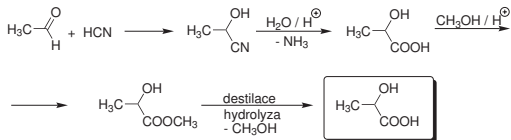


- Nevýhody: fosgen je vysoce toxický plyn, HCl je také toxický a korozivní, musí být likvidován.
- Novější katalytický způsob výroby:

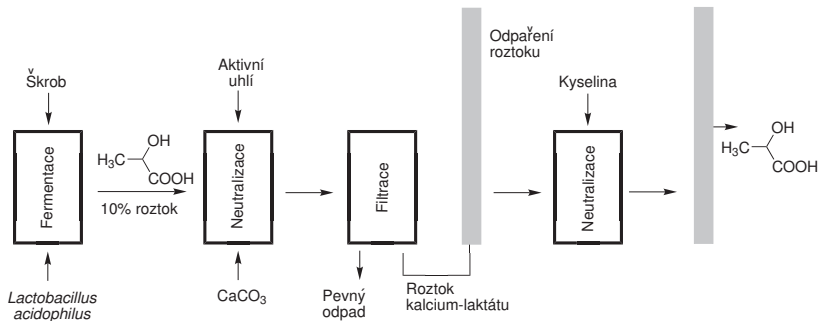


- Nevýhody: CO je toxický plyn, proces vyžaduje vysoký tlak.

Výroba kyseliny mléčné z petrochemických surovin

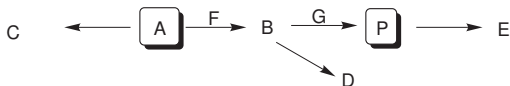


Výroba kyseliny mléčné kvašením



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

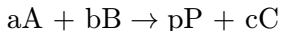


- Účinnost chemické reakce lze vyjádřit pomocí *chemického výtěžku* nebo *selektivity reakce*.

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

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

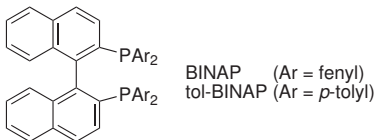
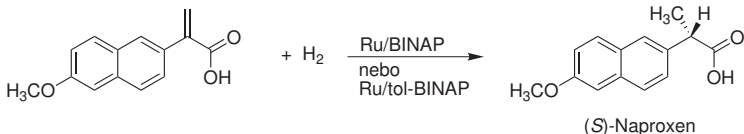
- B. M. Trost zavedl v roce 1991 koncept **atomové hospodárnosti** (atom economy, utilization, efficiency). Hodnotu AE vypočítame z plně vyčíslené chemické rovnice.



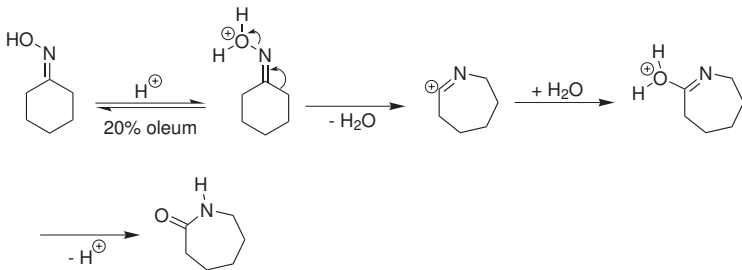
$$AE = \frac{p \cdot M(P)}{p \cdot M(P) + c \cdot M(C)} \times 100 = \frac{p \cdot M(P)}{a \cdot M(A) + b \cdot M(B)} \times 100$$

- Vynásobením atomové ekonomie vypočítané z rovnice chemické reakce selektivitou reakce získáme *praktickou atomovou ekonomii*.

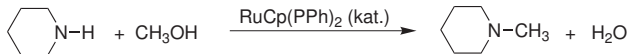
- Adiční reakce poskytuje stoprocentní atomovou hospodárnost.
- Katalytické hydrogenace jsou průmyslově významné adice. Aktivní (*S*) enantiomer protizánětlivého léčiva Naproxenu lze připravit katalytickou hydrogenací:



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

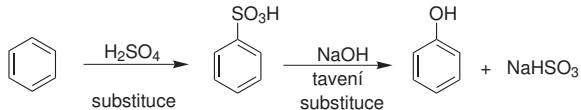


- **Eliminace** jsou podobně jako substituce spojeny s ostoupením molekuly, což snižuje atomovou hospodárnost reakce

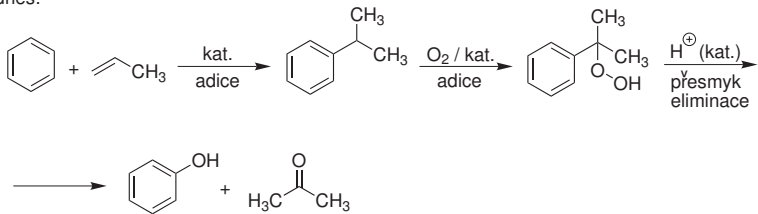
Substituce, eliminace

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

dříve:



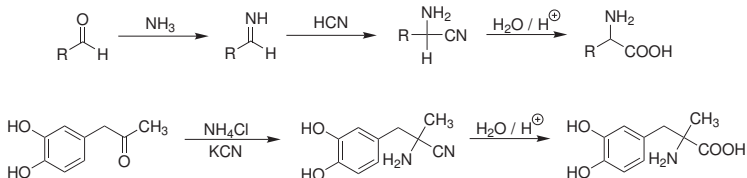
dnes:



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:

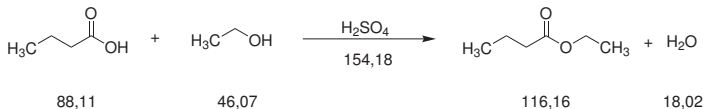


- **E faktor** je množství všech látek vyjma konečného produktu, které vznikají při reakci, vztažené na jeden kilogram produktu. Musíme sem zahrnout také odpady vznikající při zpracování reakční směsi, purifikaci produktu a neutralizací a likvidací vedlejších produktů reakce.

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

- **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

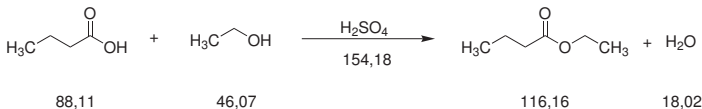


Pod zpětným chladičem vaříme 14 hodin směs 92 ml (88 g, 0,999 mol) butanové kyseliny, 29 ml (23 g, 0,499) ethanolu a 5 ml (9 g, $w = 0,98$) koncentrované kyseliny sírové. Poté je směs nalita do 250 ml vody a organická vrstva je znovu promyta 100 ml vody. Poté je surový ester promýván dvakrát 100 ml nasyceného 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



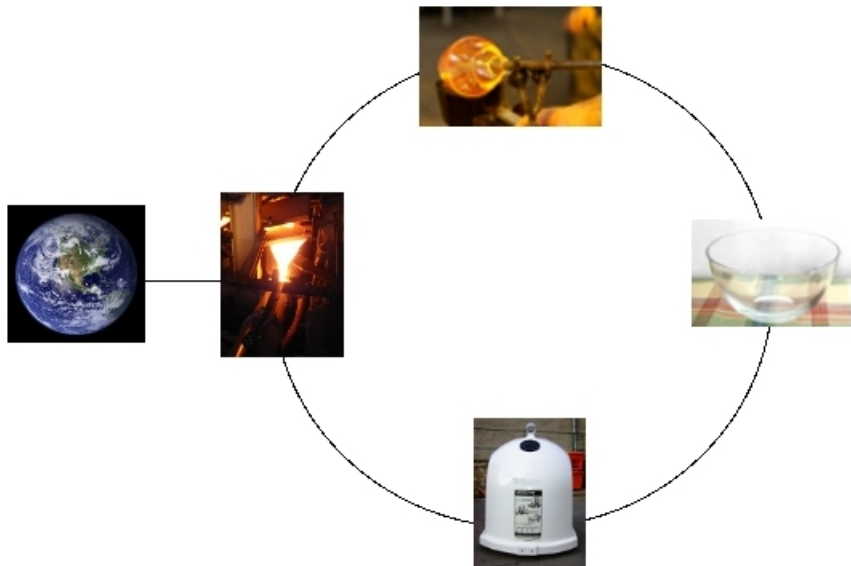
- E faktor** – Pro výpočet předpokládáme, že pro neutralizaci přebytečné kyseliny na hydrogensíran a butanoát sodný, tedy potřebujeme 15,6 g hydrogenuhličitanu sodného a 200 ml vody (rozpuštnost NaHCO_3 je 7,8 g na 100 ml vody). Reakcí vzniká tedy 40 g produktu na 691,6 g vstupních látek a činidel, tedy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

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

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.

- 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, rychlost její degradace. . .
- Druhá variabilita vnímavosti vůči látce a jejího metabolismu.
- Životní prostředí je komplexní systém s mnoha vazbami, je obtížné předvídat všechny účinky látky.
 - 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.

Hodnocení životního cyklu – Life cycle assessment (LCA)

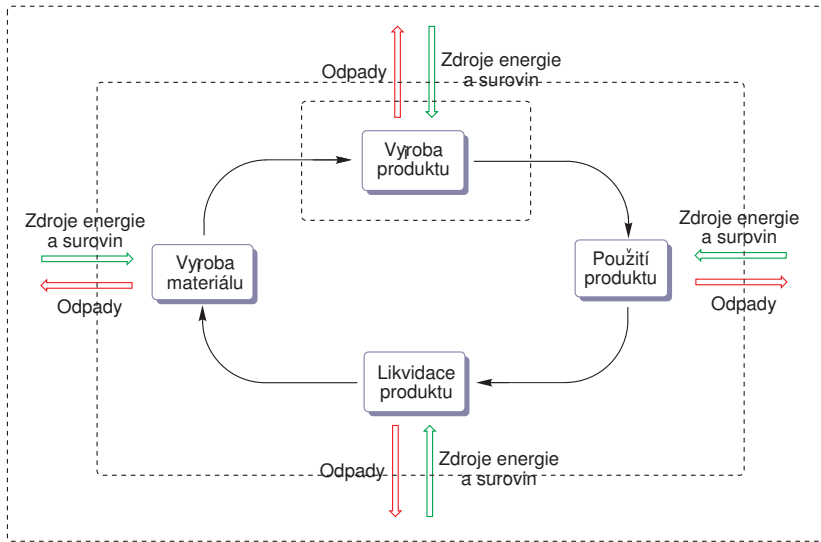


Hodnocení životního cyklu (LCA)

- 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.
- Toxická 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

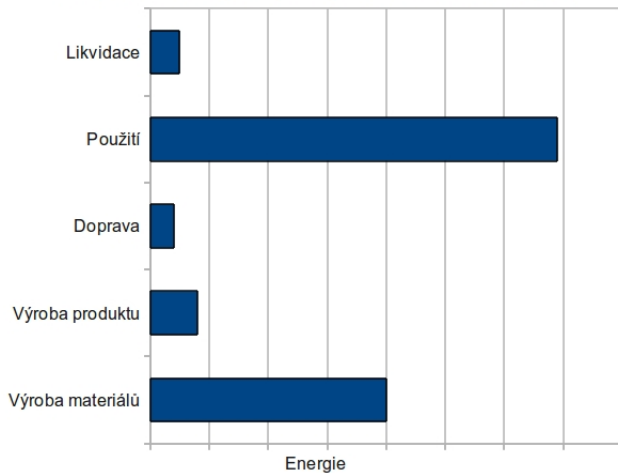
- Matice, každému prvku přiřadíme celočíselnou hodnotu od 0 (největší dopad) do 4 (nejmenší dopad).
- Hodnotu R (Environmentally Responsible Product Rating) můžeme poté použít ke srovnání.

	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

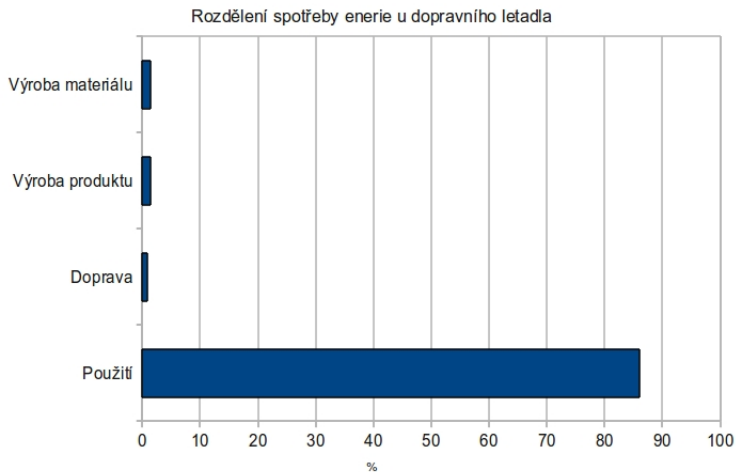
Obvyklé rozložení spotřeby energie mezi části životního cyklu



Rozdělení spotřeby energie



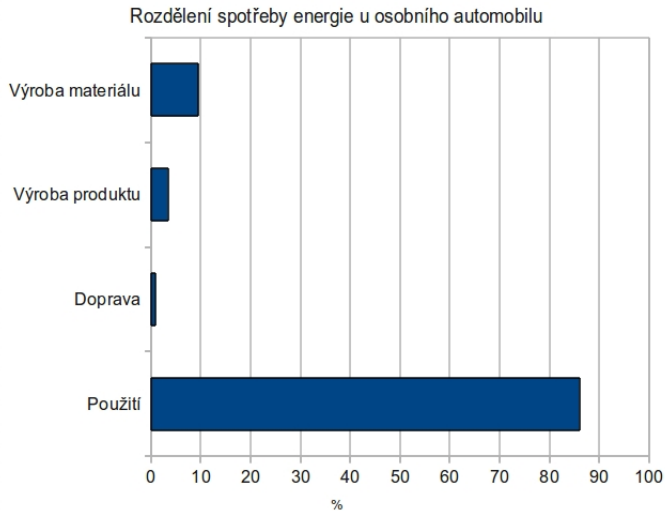
Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie

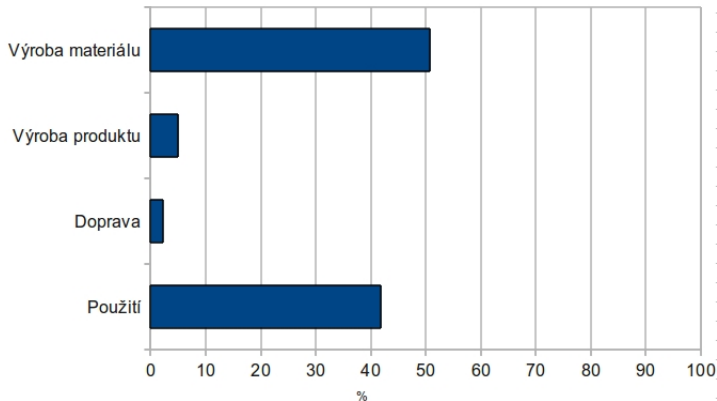


Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie

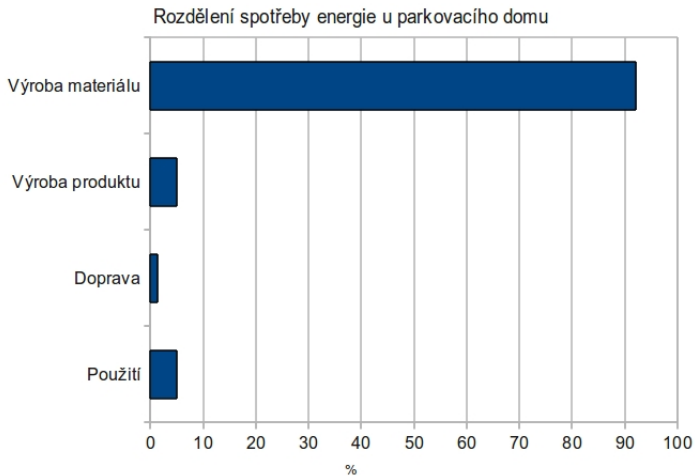
Rozložení spotřeby energie u rodinného domu



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie



Rozdělení spotřeby energie

Rozdělení spotřeby energie u koberce z umělých vláken

