

Zelená chemie

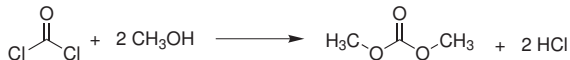
Zelená metrika, nástin problematiky LCA

Jaromír Literák

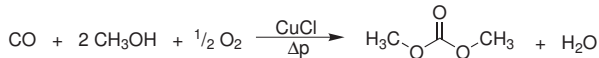


- Dříve převládalo pouze ekonomické hledisko, které však často nevede k optimalizaci s ohledem na dopady na ŽP.
 - Externalizace nákladů
 - Jiné překážky, např. patentová ochrana
 - Existující nákladné zařízení
- Chemická výroba má mnoho druhů dopadů na ŽP a zdraví člověka. Optimalizace systému s mnoha 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.

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

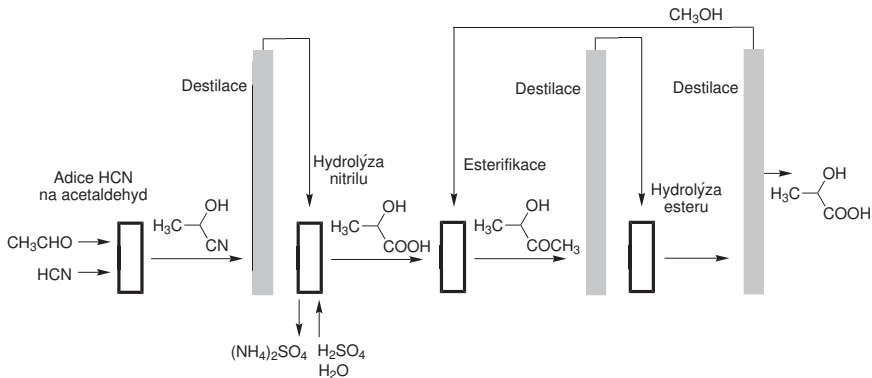
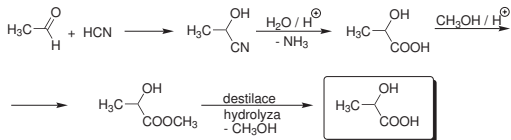


- Nevýhody: fosgen je vysoce toxický plyn, HCl je také toxický a korozivní, musí být likvidován.
- Novější katalytický způsob výroby:

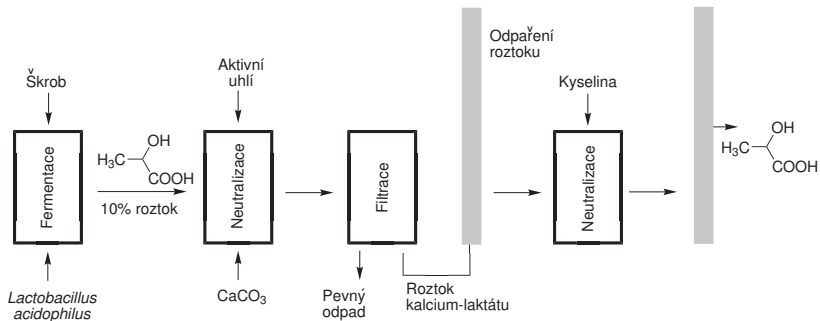


- Nevýhody: CO je toxický plyn, proces vyžaduje vysoký tlak.

Výroba kyseliny mléčné z petrochemických surovin

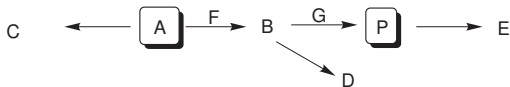


Výroba kyseliny mléčné kvašením



Výroba kyseliny mléčné

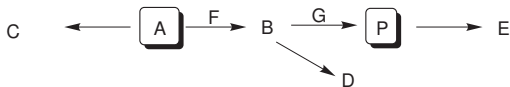
Petrochemický proces	Kvasný proces
Suroviny z fosilních zdrojů	Suroviny z obnovitelných zdrojů
Toxické výchozí látky	Výchozí látky netoxické
Vysoká čistota produktu	Produkt technické čistoty
Malé množství odpadů	Velké množství odpadů
Energetický náročné	Energetický náročné



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

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

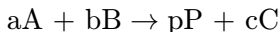
- Slabinou chemického výtěžku je, že nebere do úvahy:
 - jiné látky, které do reakce vstupují (rozpuštědla)
 - další produkty reakce, které se mohou stát odpadem
 - náročnost reakce a další zpracování, čištění



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

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

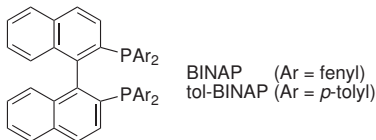
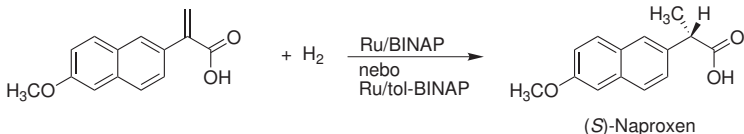
- B. M. Trost zavedl v roce 1991 koncept **atomové hospodárnosti** (atom economy, utilization, efficiency). Hodnotu AE vypočteme z plně vyčíslené chemické rovnice.



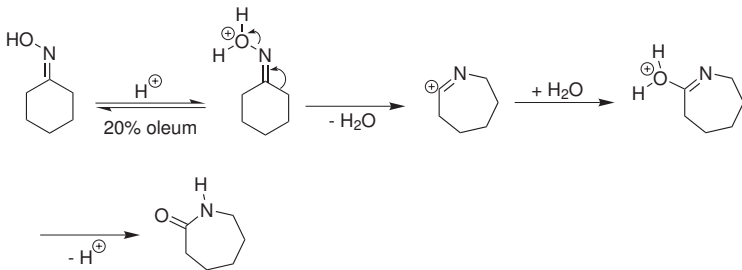
$$AE = \frac{p \cdot M(P)}{p \cdot M(P) + c \cdot M(C)} \times 100 = \frac{p \cdot M(P)}{a \cdot M(A) + b \cdot M(B)} \times 100$$

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

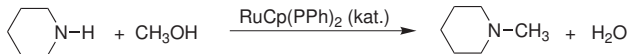
- Adiční reakce poskytuje stoprocentní atomovou hospodárnost.
- Katalytické hydrogenace jsou průmyslově významné adice. Aktivní (*S*) enantiomer protizánětlivého léčiva Naproxenu lze připravit katalytickou hydrogenací:



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

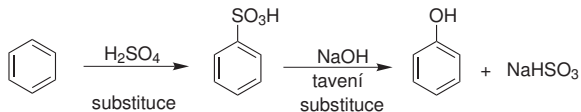


- **Eliminace** jsou podobně jako substituce spojeny s ostoupením molekuly, což snižuje atomovou hospodárnost reakce

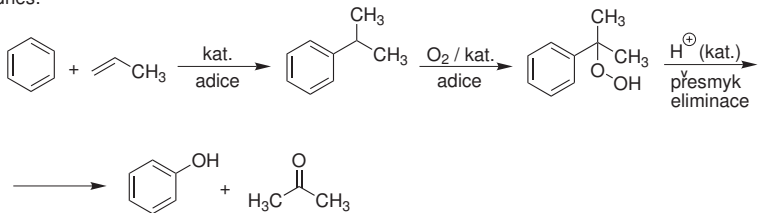
Substituce, eliminace

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

dříve:



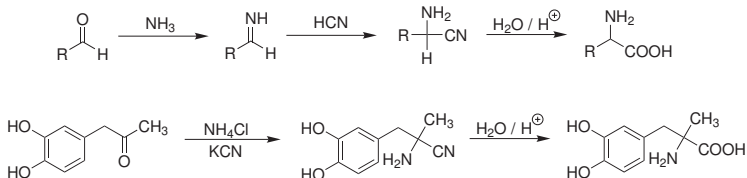
dnes:



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 chránicích 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?

- **PMI** již zahrnuje všechny látky účastníci se reakce, obvykle se však vynechává voda.

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

- Hmotnostní účinnost procesu:

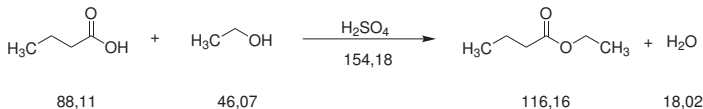
$$\frac{1}{\text{PMI}} \times 100$$

- 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

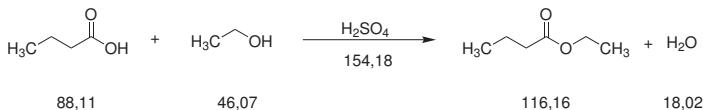


Pod zpětným chladičem vaříme 14 hodin směs 92 ml (88 g, 0,999 mol) butanové kyseliny, 29 ml (23 g, 0,499) ethanolu a 5 ml (9 g, $w = 0,98$) koncentrované kyseliny sírové. Poté je směs nalita do 250 ml vody a organická vrstva je znovu promyta 100 ml vody. Poté je surový ester promýván dvakrát 100 ml nasyceného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

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

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.

- 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.

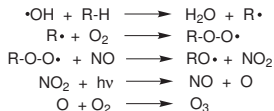
Látka	dvacetiletý GWP
CO ₂	1
CH ₄	62
N ₂ O	275
CHClF ₂	4.800
CH ₂ Cl ₂	9.400
SF ₆	15.100

- 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

Příspěvek látky k eutrofizaci prostředí

- 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_2^{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 Kow), 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 apoptozy.
- Není 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).

Hygienické limity pro expozici chemickými látkami

- 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 přímo úměrná počtu stupňů v syntéze.

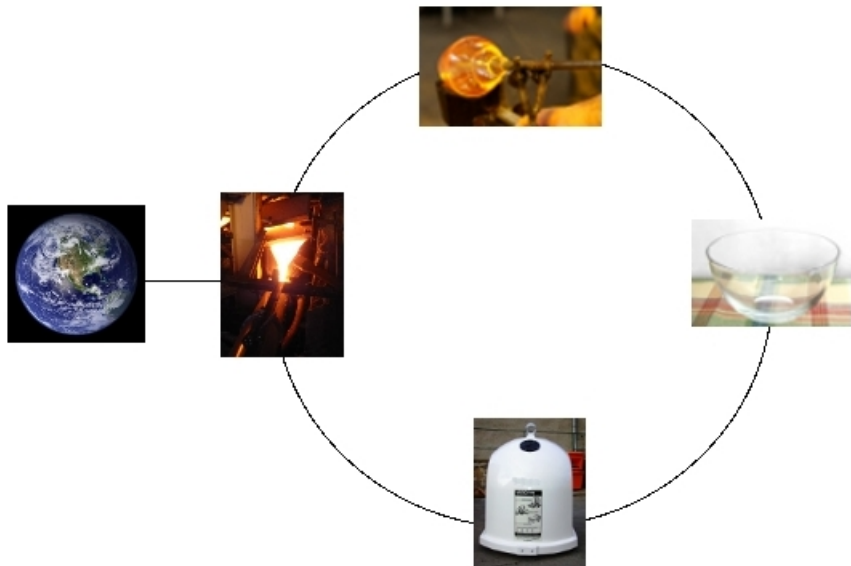
Čištění a údržba

- 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)

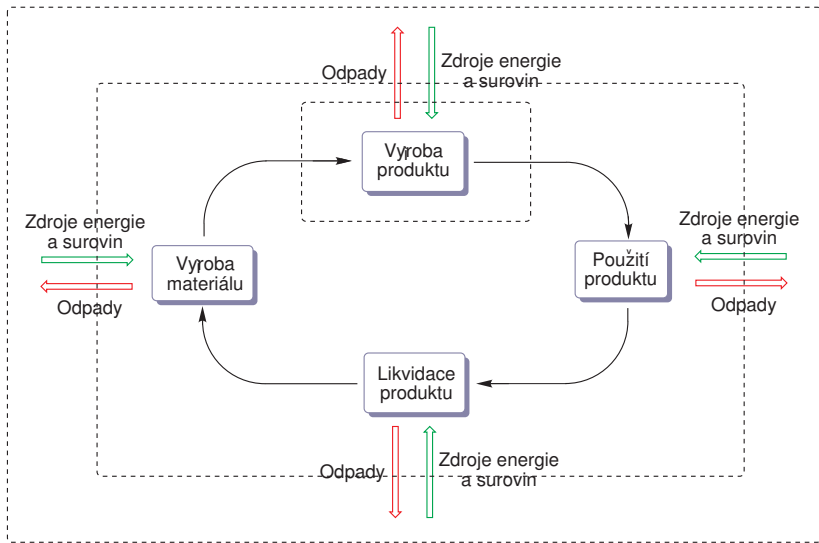


Hodnocení životního cyklu (LCA)

- 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.
- 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

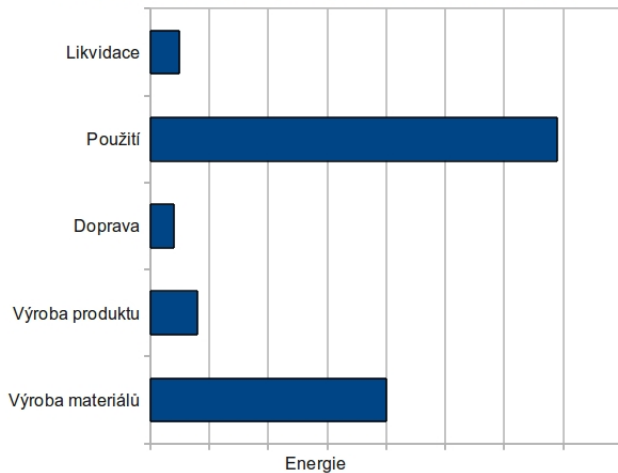
- Matice, každému prvku přiřadíme celočíselnou hodnotu od 0 (největší dopad) do 4 (nejmenší dopad).
- Hodnotu R (Environmentally Responsible Product Rating) můžeme poté použít ke srovnání.

	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

