

# Zelená chemie

Zelená metrika, nástin problematiky LCA

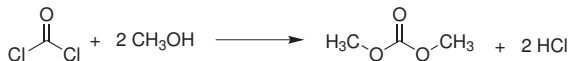
Jaromír Literák



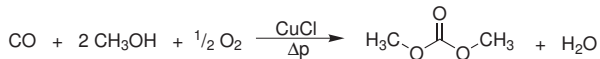
- Dříve převládalo pouze **ekonomické hledisko**, které však často nevede k optimalizaci s ohledem na dopady na ŽP.
  - Externalizace nákladů
  - Jiné překážky, např. patentová ochrana
  - Existující nákladné zařízení
- Chemická výroba má mnoho druhů dopadů na ŽP a zdraví člověka. Optimalizace systému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

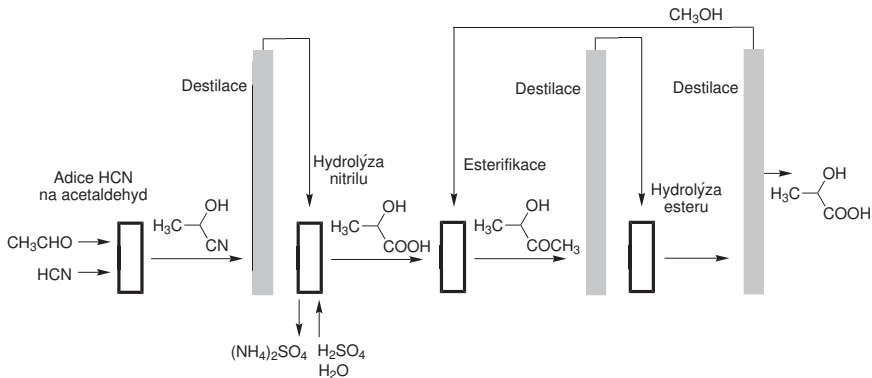
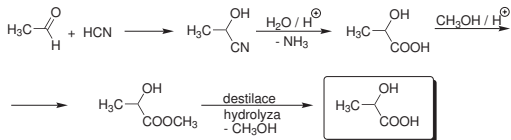


- Nevýhody: fosgen je vysoce toxický plyn, HCl je také toxický a korozivní, musí být likvidován.
- Novější katalytický způsob výroby:

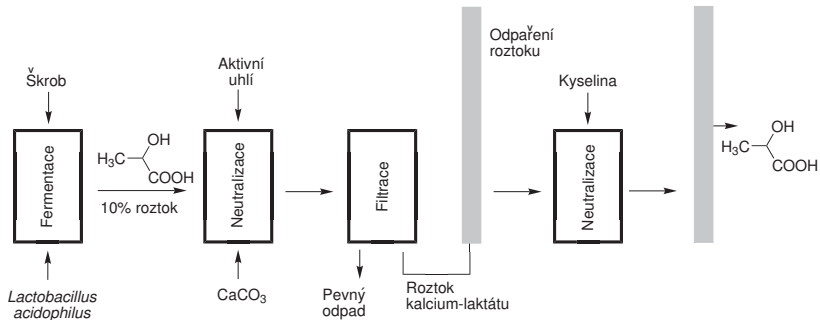


- Nevýhody: CO je toxický plyn, proces vyžaduje vysoký tlak.

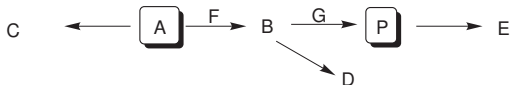
# Výroba kyseliny mléčné z petrochemických surovin



# Výroba kyseliny mléčné kvašením



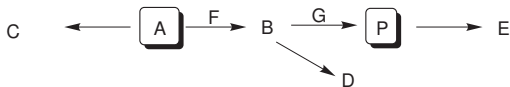
Petrochemický proces	Kvasný proces
Suroviny z fosilních zdrojů	Suroviny z obnovitelných zdrojů
Toxické výchozí látky	Výchozí látky netoxické
Vysoká čistota produktu	Produkt technické čistoty
Malé množství odpadů	Velké množství odpadů
Energetický náročné	Energetický náročné



- 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

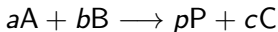


$$\text{Selektivita} = \frac{\text{množství produktu}}{\text{množství přeměněné výchozí látky}}$$

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



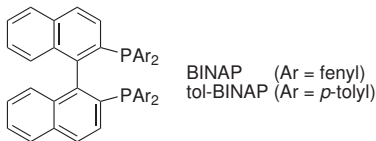
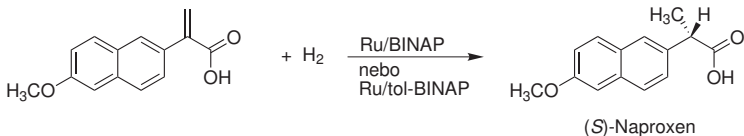
- B. M. Trost zavedl v roce 1991 koncept **atomové hospodárnosti** (atom economy, utilization, efficiency). Hodnotu  $AE$  vypočteme z plně vyčíslené chemické rovnice.



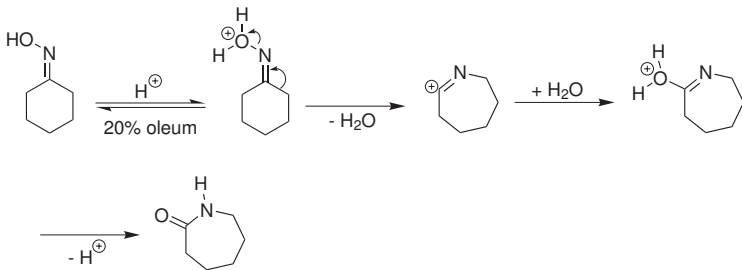
$$AE = \frac{p M(P)}{p M(P) + c M(C)} \times 100 \% = \frac{p M(P)}{a M(A) + b M(B)} \times 100 \%$$

- 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 hospodárnost**.

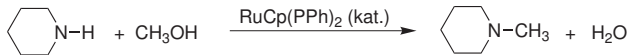
- Adiční reakce poskytuje stoprocentní atomovou hospodárnost.
- Katalytické hydrogenace jsou průmyslově významné adice. Aktivní (*S*) enantiomer protizánětlivého léčiva Naproxenu lze připravit katalytickou hydrogenací:



- 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:

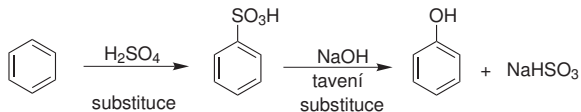


- **Eliminace** jsou podobně jako substituce spojeny s odstoupením molekuly, což snižuje atomovou hospodárnost reakce

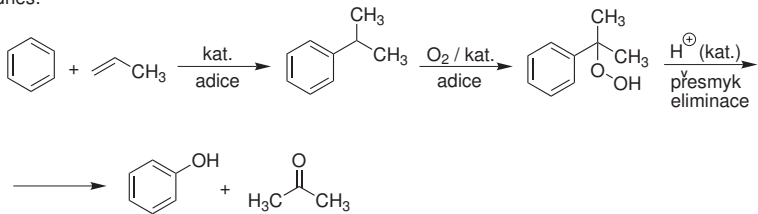
# Substituce, eliminace

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

dříve:



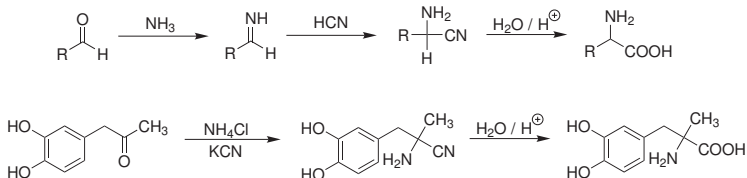
dnes:



# 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?

- **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:**

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

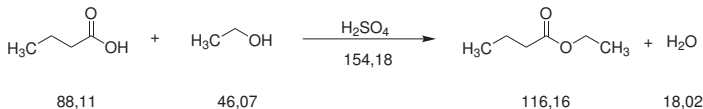
- Platí:

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



- **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

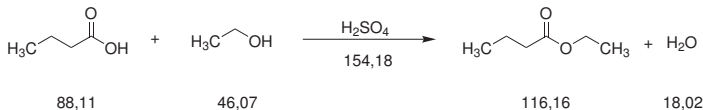


Pod zpětným chladičem vaříme 14 hodin směs 92 ml (88 g, 0,999 mol) butanové kyseliny, 29 ml (23 g, 0,499) ethanolu a 5 ml (9 g,  $w = 0,98$ ) koncentrované kyseliny sírové. Poté je směs nalita do 250 ml vody a organická vrstva je znovu promyta 100 ml vody. Následně je surový ester promýván dvakrát 100 ml nasyceného roztoku  $\text{NaHCO}_3$  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  $\text{NaHCO}_3$  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.

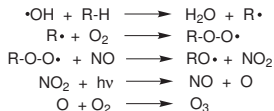
Látka	dvacetiletý GWP
CO <sub>2</sub>	1
CH <sub>4</sub>	62
N <sub>2</sub> O	275
CHClF <sub>2</sub>	4.800
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.400
SF <sub>6</sub>	15.100

- Důležitá doba života v atmosféře.

Látka	Doba života	ODP
$\text{CCl}_3\text{F}$	45	1
$\text{CClF}_2\text{CF}_3$	1.700	0,6
$\text{CBrF}_3$	65	10
$\text{CHClF}_2$	12	0,055

# Schopnost ke tvorbě přízemního O<sub>3</sub> – 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  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ , zachyceny suchou nebo mokrou depozicí.
- Poškození materiálů i zdraví.
- Snížení půdního pH  $\rightarrow$  vymývání kovů ( $\text{Ca}^{2+}$ ).
- Okyselení řek a jezer  $\rightarrow$  poškození vodních organismů.

Látka	Příspěvek k acidifikaci
$\text{SO}_2$	1
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	0,72
$\text{CHCl}_3$	0,803
$\text{HCl}$	0,88
$\text{HF}$	1,6
$\text{H}_2\text{S}$	1,88
$\text{NO}_2$	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
$\text{PO}_4^{3-}$	1
$\text{NO}_3^-$	0,42
$\text{NH}_3$	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 <sup>-3</sup> )			/(mg m <sup>-3</sup> )	
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 (např. 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.

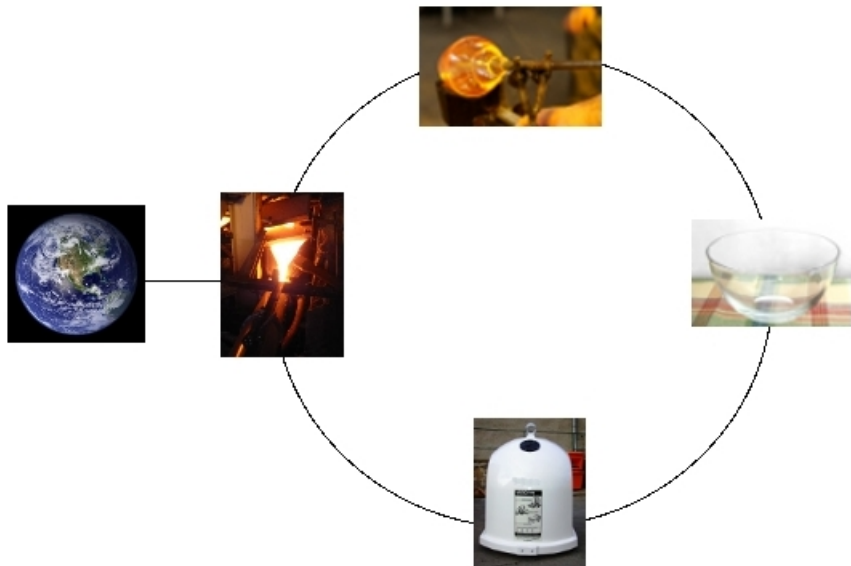
## Čištění a údržba

- 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)



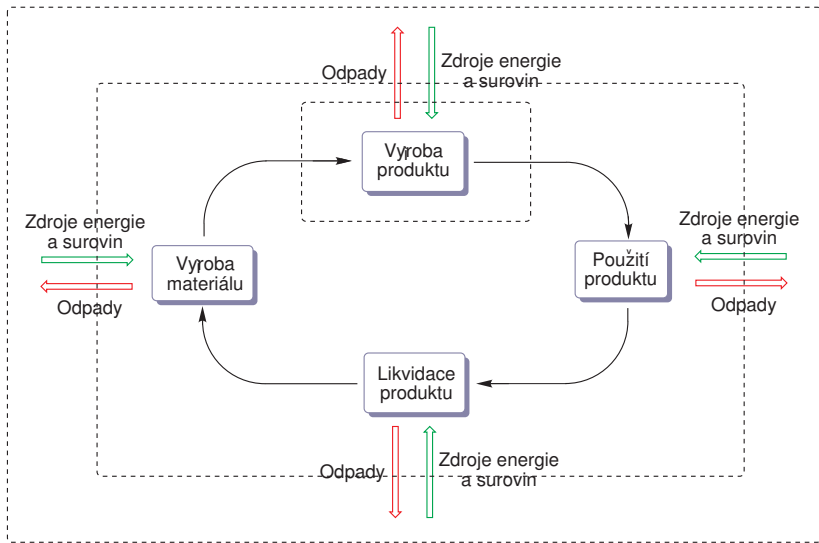
# Hodnocení životního cyklu (LCA)

- 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 <sub>2</sub>	1,0
CO	1,6
CH <sub>4</sub>	1,0
N <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	211 kg
Emise CO	0,2 kg
Emise NO <sub>x</sub>	1,1 kg
Částice	2,47 kg
Potenciál poškození O <sub>3</sub>	$0,2 \times 10^{-9}$
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

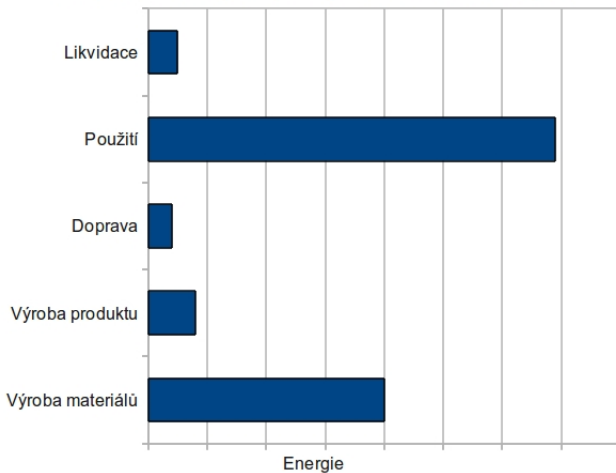
- Matice, každému prvku přiřadíme celočíselnou hodnotu od 0 (největší dopad) do 4 (nejmenší dopad).
- Hodnotu  $R$  (Environmentally Responsible Product Rating) můžeme poté použít ke srovnání.

	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

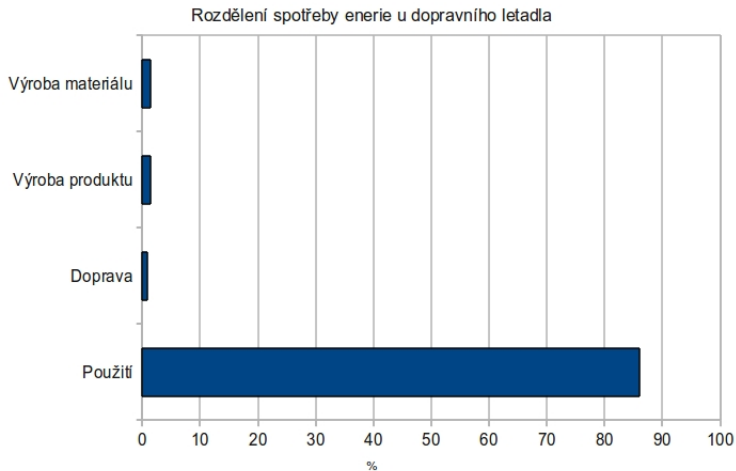
Obvyklé rozložení spotřeby energie mezi části životního cyklu



# Rozdělení spotřeby energie



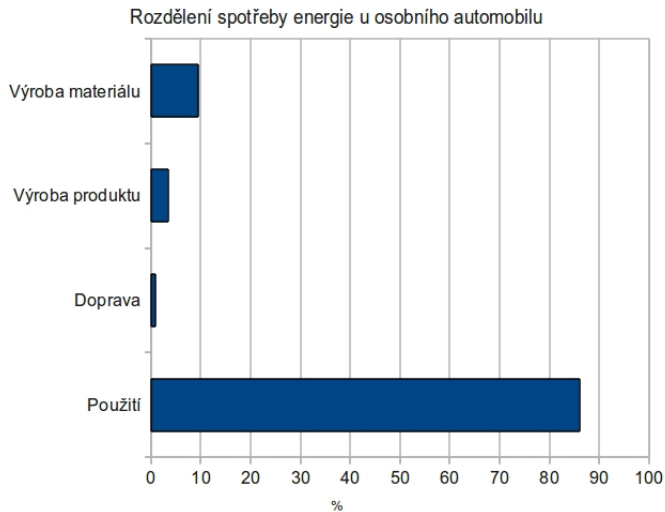
# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

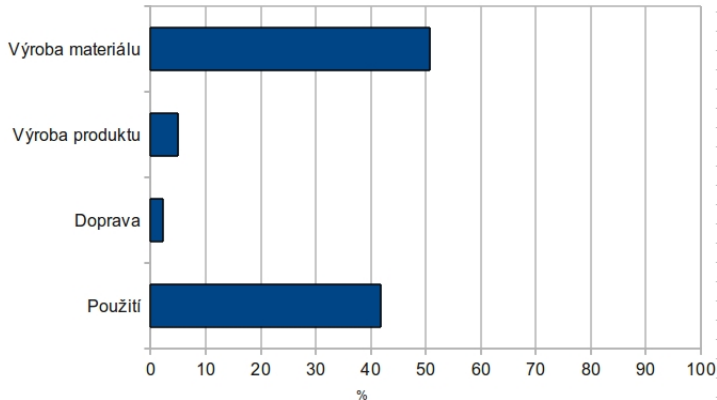


# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

Rozložení spotřeby energie u rodinného domu

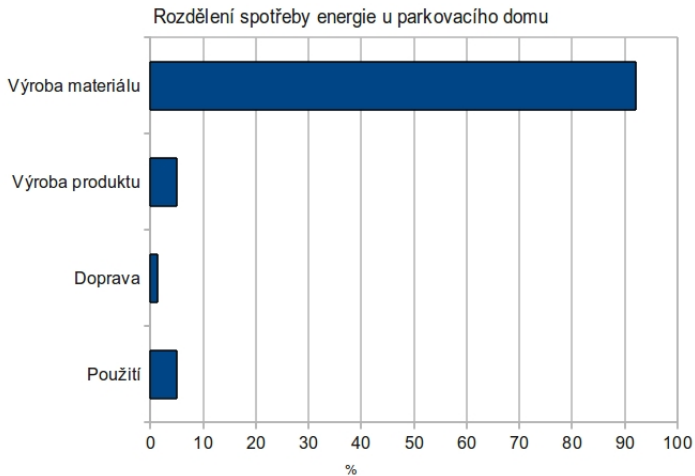




# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

Rozdělení spotřeby energie u koberce z umělých vláken

