

# CORE122 – Chemie a společnost

První přednáška

Jaromír Literák

# Organizace předmětu

Přednáška ukončená písemnou zkouškou, minimum pro ukončení předmětu bude **50 %** bodů.

## Řazení témat přednášek:

<b>23. 2. 2024</b>	Jaromír Literák	Historická perspektiva vztahu chemie a lidské společnosti.
<b>1. 3. 2024</b>	Jaromír Literák	Zdroje a suroviny. Využití obnovitelných zdrojů. Zelená chemie.
<b>8. 3. 2024</b>	Kamil Paruch	Vývoj nových organických sloučenin s cílenou biologickou aktivitou.
<b>15. 3. 2024</b>	Jakub Urík	Globální chemické znečištění – organické polutanty.
<b>22. 3. 2024</b>	Zdeněk Moravec	Moderní materiály.
<b>5. 4. 2024</b>	Zdeněk Moravec	Chemické skladování energie.

# Organizace předmětu

<b>12. 4. 2024</b>	Jiří Urban	Separční vědy, jak je (ne)znáte.
<b>19. 4. 2024</b>	Ondrej Šedo	Cesta hmotnostní spektrometrie MALDI-TOF z vědeckých laboratoří do klinické diagnostiky.
<b>26. 4. 2024</b>	Petr Beňovský	Skrytý svět farmaceutického průmyslu.
<b>3. 5. 2024</b>	Jana Pavlů	Kovy, jejich využití jako materiálů.
<b>10. 5. 2024</b>	Jakub Hofman	Pesticidy. Historie a současnost. Principy hodnocení v EU.
<b>17. 5. 2024</b>	Jiří Křivohlávek	Přirozená a umělá radioaktivita, výzkum a využití radionuklidů a ionizujícího záření.
<b>24. 5. 2024</b>	Jiří Křivohlávek	Jaderná energetika a jaderný odpad. Jaderná fúze, legislativa a dohled nad jadernou bezpečností.

# Co je zelená chemie?

**Zelená chemie** je termín poprvé použitý v USA na začátku devadesátých let 20. století EPA (Environmental Protection Agency).

Dvojznačná role chemické výroby a jejich produktů:

- Je jedním z hlavních přispěvatelů k blahobytu současného světa.
- Dalekosáhlé jsou však i negativní dopady chemické výroby a jejich produktů.

Zelená chemie se snaží omezit negativní dopady (vyčerpání zdrojů surovin a energií, znečištění) chemických výrob a produktů za současného zachování nebo vylepšení životního standardu. **Zelená chemie je důležitým nástrojem udržitelného rozvoje!**

- V 19. století dochází k prudkému rozvoji chemického průmyslu. Dlouhou dobu panovalo **nekritické přijímání kladných stránek** tohoto rozvoje.

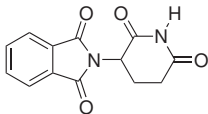
- V 19. století dochází k prudkému rozvoji chemického průmyslu. Dlouhou dobu panovalo **nekritické přijímání kladných stránek** tohoto rozvoje.
- Prvním zákonem regulujícím znečištění ŽP chemickým průmyslem byl tzv. **Alkali Act**, schváleným v roce 1863 ve Velké Británii.

*Leblancův způsob výroby sody*



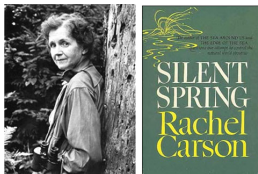
Odpady: HCl, CaS, H<sub>2</sub>S. Alkali Act nařizoval, že z procesu může do ovzduší uniknout maximálně 5 % vzniklého HCl. Vznikající HCl byl lapán do vody za vzniku kyseliny chlorovodíkové.

- Od 20. let 20. století se začíná rozvíjet **toxikologie**.
- Do 50. let 20. století převládal názor, že problém toxických látek a odpadů v prostředí eliminuje jejich zředění.
- Po druhé světové válce dochází k rozvoji instrumentálních chromatografických metod, které umožňují **stopovou analýzu**.
- V roce 1961 je z trhu stažen lék **Contergan** (Thalidomid), v důsledku nedostatečných testů došlo ke zvýšení výskytu vrozených deformací u novorozenců.



# Historické milníky

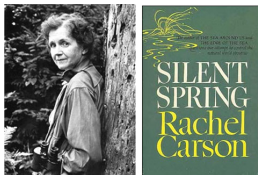
- V roce 1962 vydává **Rachel Carson** knihu *Silent Spring*, která ukazuje negativní dopady používání pesticidů na ŽP, obzvláště na ptáky. Kniha vyvolala zájem veřejnosti a způsobila obrat v nekritickém šíření chemických látek do ŽP.





# Historické milníky

- V roce 1962 vydává **Rachel Carson** knihu *Silent Spring*, která ukazuje negativní dopady používání pesticidů na ŽP, obzvláště na ptáky. Kniha vyvolala zájem veřejnosti a způsobila obrat v nekritickém šíření chemických látek do ŽP.



- V roce 1968 založen **Římský klub**, v roce 1972 vydává knihu *The Limits to Growth*, která přináší analýzu a odhad vývoje nejdůležitějších globálních ukazatelů jako stav populace, množství zdrojů, míra znečištění, objem průmyslové výroby a výroby potravin, vyčerpání zdrojů.
- V roce 1987 vydává Světová komise pro životní prostředí a rozvoj (WCED) zprávu **Our Common Future**, definice principy trvale udržitelného rozvoje.

*Trvale udržitelný rozvoj umožňuje uspokojení potřeb současných generací a současně umožní, aby budoucí generace byly také schopny uspokojit své potřeby.*

- V roce 1989 vstupuje v platnost **Montrealský protokol**, dohoda omezující uvolňování plynů poškozujících ozonovou vrstvu.

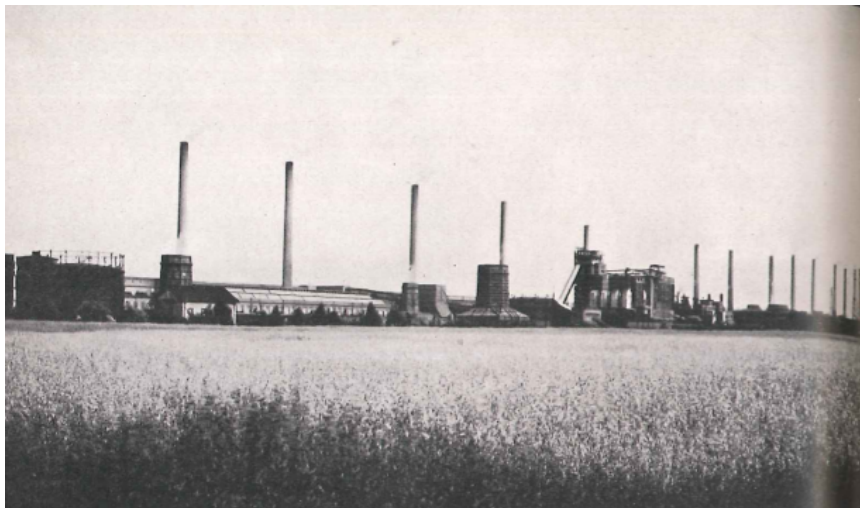
- **Kjótský protokol** (dojednán 1997), závazek omezit produkci skleníkových plynů ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ , HCFCs, PFCs).
- V roce 2001 byla podepsána (aktivní od 2004) **Stockholmská konvence**, jejímž cílem je eliminace vybraných POPs.
- V letech 2007–2018 byla v EU implementována politika **REACH** (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), která má zajistit ochranu lidské zdraví a ŽP v EU.



# Historické milníky



# Historické milníky





# Omezení negativních dopadů chemie na ŽP

- **„End-of-Pipe“ přístup**, podstatou zamezení úniku nežádoucích látek z aparatury do ŽP (izolace, neutralizace odpadů, čistírny odpadních vod, odsíření elektráren).
- **Preventivní přístup** zahrnuje samotnou změnu chemických procesů, využití a produkce méně škodlivých látek.
- Přístup **Příkaz a Kontrola** – legislativní regulace aktivit, dodržování je kontrolováno a sankcionováno.
- Přístup nepřímých ekonomických tlaků, **zamezení externalizace nákladů**.
  - Spotřební daň
  - Zvýšení poplatků za ukládání odpadů na skládkách
  - Emisní povolenky a obchod s nimi.
  - Podpora výzkumu v této oblasti



# Princip trojí zodpovědnosti (Triple Bottom Line)

- Termín poprvé použit v roce 1997.
- Činnost podniku je posuzována ze tří hledisek:
  - **Ekonomické** – finanční zdraví, finanční bilance.
  - **Environmentální** – bilance environmentálních dopadů aktivit podniku a jeho produktů.
  - **Sociální** – jak podnik splňuje společenská očekávání (postoj k zaměstnancům, veřejnosti, jak podnik spolupracuje s regulačními a kontrolními orgány).
- Činnost podniku je trvale udržitelná, pokud je bilance ve všech těchto bodech kladná.
- **Shareholder** – držitel podílu **Stakeholder** – kdokoliv, kdo je jakkoliv zainteresován na aktivitách podniku

# Environmentální management

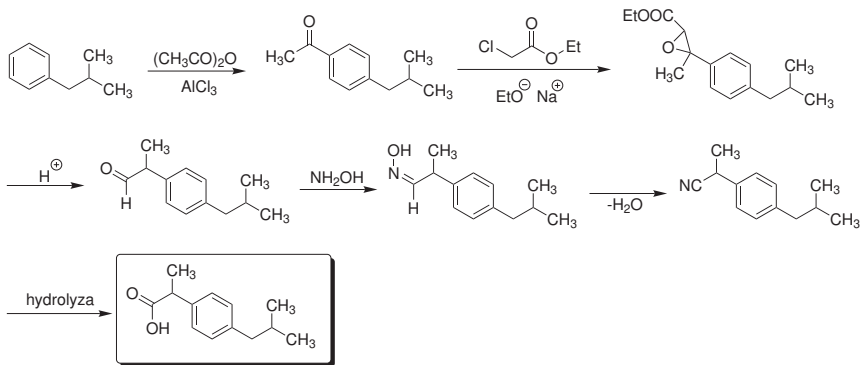
Dva nejdůležitější systémy environmentálního managementu: **normy ISO 14000** a **nařízení EMAS**.

System, jak zlepšit schopnost organizace předvídat, identifikovat a řídit interakce s životním prostředím, dosahovat environmentální cíle a zajistit, aby organizace byla v souladu právními a jinými normami.

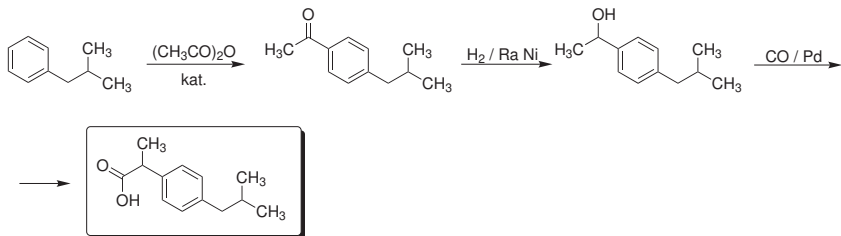
Základem je model Plánuj-Dělej-Zkontroluj-Uskutečni (PDCA: plan-do-check-act).



# Příprava Ibuprofenu



# Příprava Ibuprofenu



# Hodnocení produktů z hlediska dopadů na ŽP

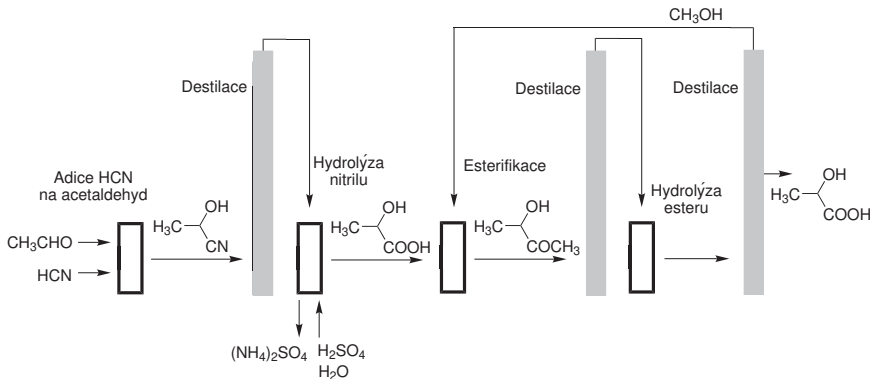
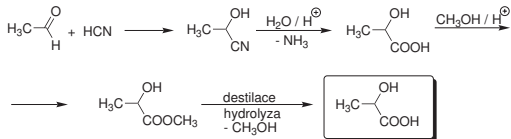
Co zatěžuje prostředí méně, užívání jednorázových, nebo bavlněných plenek?

Co zatěžuje prostředí méně, užívání jednorázových, nebo bavlněných plenek?

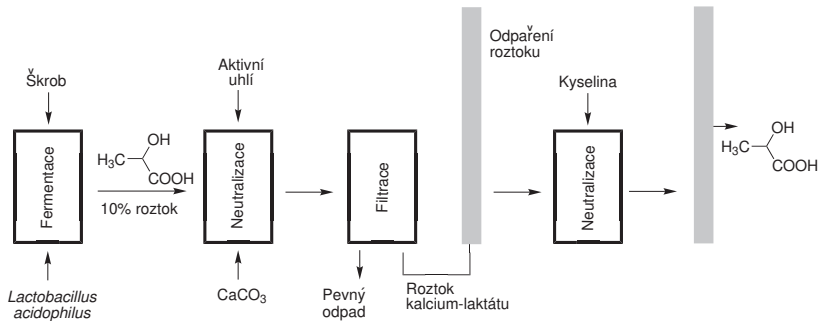
Výsledek závisí na:

- teplotě, při které se bavlněné plenky perou
- způsobu sušení
- trvanlivosti bavlněných plenek
- frekvenci výměny plenek (jednorázové mají větší sorbční schopnost)

# Výroba kyseliny mléčné z petrochemických surovin



# Výroba kyseliny mléčné kvašením

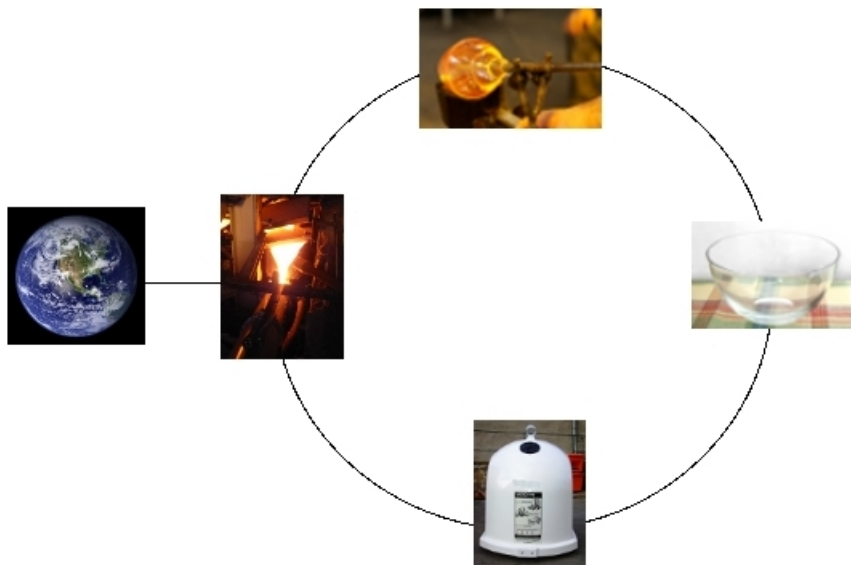




# Výroba kyseliny mléčné

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

# Hodnocení životního cyklu – Life Cycle Assessment (LCA)



# Hodnocení životního cyklu (LCA)

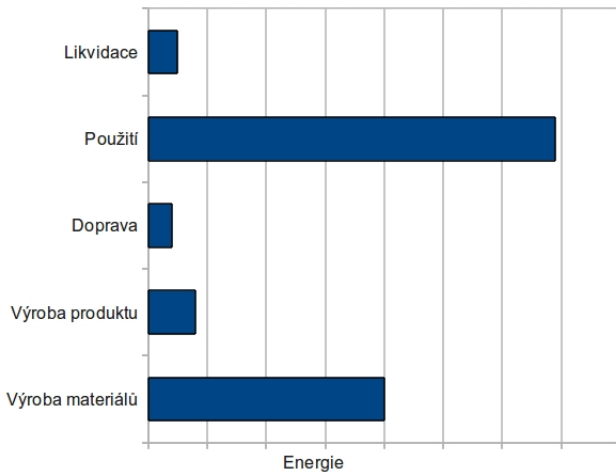
- Idea LCA se začala rodit na setkáních SETACu (Society for Environmental Toxicology and Chemistry) na začátku 90. let 20. století.
- LCA je nástroj pro kvantifikaci dopadů činností a produktů na ŽP.
- Postupy LCA zachyceny v normách ISO 14041, 14042, 14043.
- LCA má čtyři fáze:
  - 1 Určení cíle a rozsahu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

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	$0,3 \times 10^{-9}$

# Rozdělení spotřeby energie

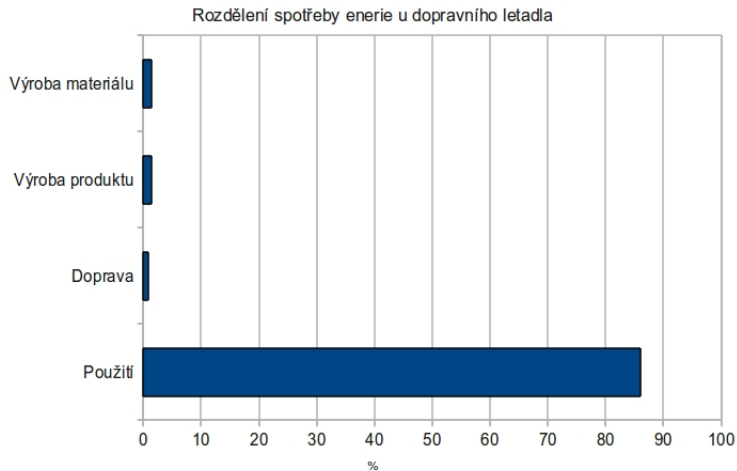
Obvyklé rozložení spotřeby energie mezi části životního cyklu



# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

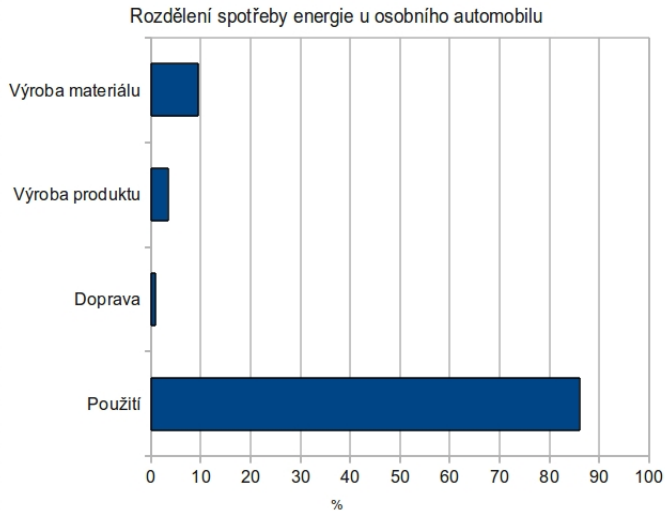


# Rozdělení spotřeby energie





# Rozdělení spotřeby energie

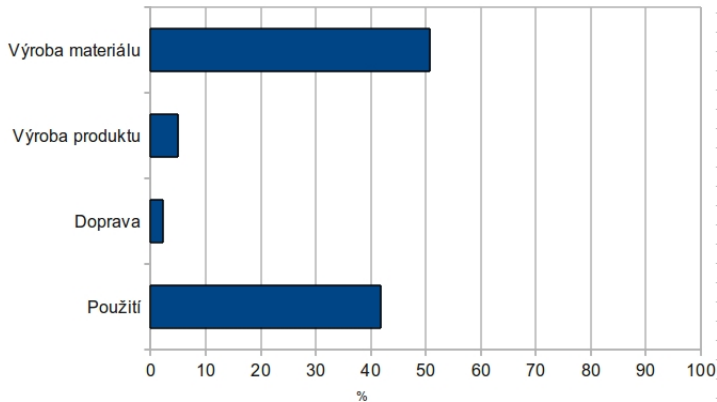


# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

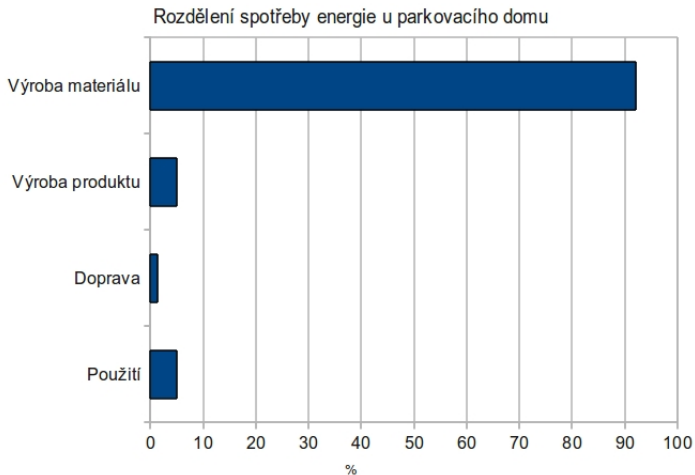
Rozložení spotřeby energie u rodinného domu



# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

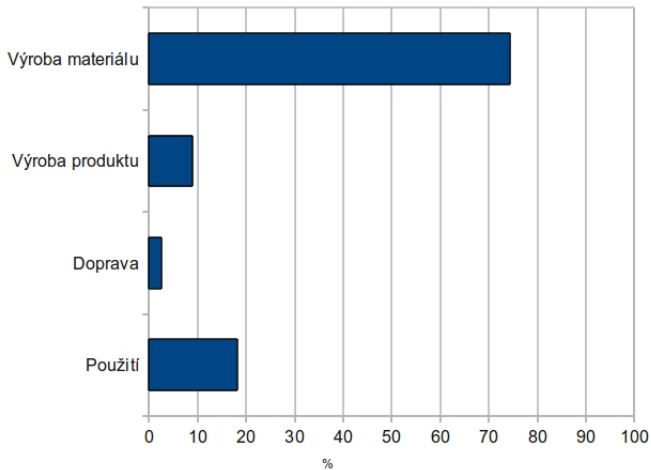


# Rozdělení spotřeby energie



# Rozdělení spotřeby energie

Rozdělení spotřeby energie u koberce z umělých vláken

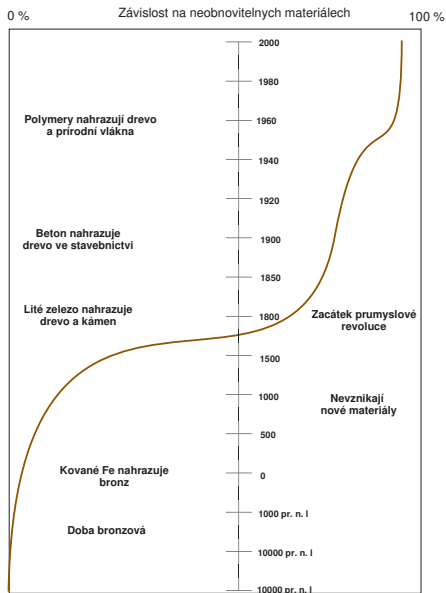


- Těžba surovin může představovat značnou část zátěže spojené s výrobou určitého produktu (petrochemie × farmacie).
- Suroviny a výchozí látky pocházející z obnovitelných nebo neobnovitelných (omezených) zdrojů.



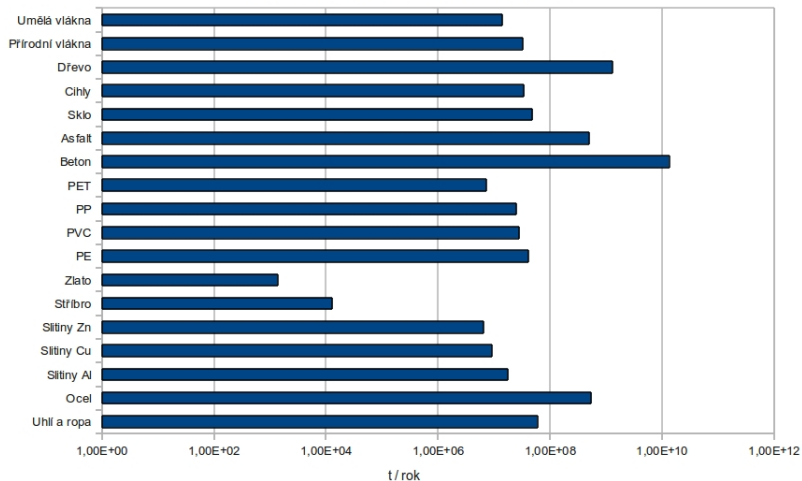
- Těžba surovin může představovat značnou část zátěže spojené s výrobou určitého produktu (petrochemie × farmacie).
- Suroviny a výchozí látky pocházející z obnovitelných nebo neobnovitelných (omezených) zdrojů.
- Kritériem je čas potřebný pro obnovu zdroje.
- *Obnovitelnost zdroje surovin nebo energie není jen otázkou environmentální, má také ekonomické a bezpečnostní souvislosti!*

# Distribuce produkce materiálů



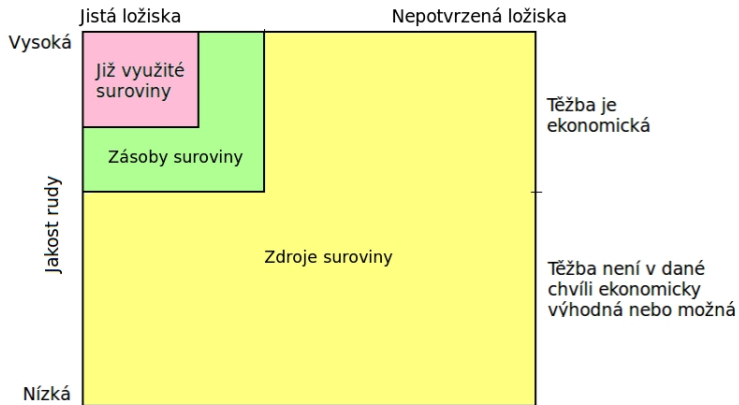
# Historie užívání materiálů

Roční celosvětová produkce materiálů



- **Zdroj suroviny** (resource) – množství suroviny, která byla již nalezena nebo která může být nalezena v budoucnu (odhad na základě extrapolace).
- **Zásoba suroviny** (reserve) – část známých ložisek, které jsou v danou chvíli dostupné a mohou být těženy.
- Změny velikosti zásob mohou být způsobeny:
  - Změnou ceny suroviny na trhu – s rostoucí cenou se vyplatí těžit i méně kvalitní rudu (ložiska) a naopak.
  - Zlepšení technologie těžby.
  - Náklady spojené s těžbou (ceny energií, práce...).
  - Legislativa.
  - Těžba a objevování nových ložisek.

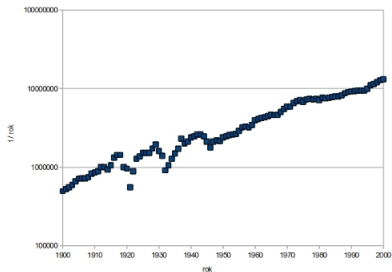
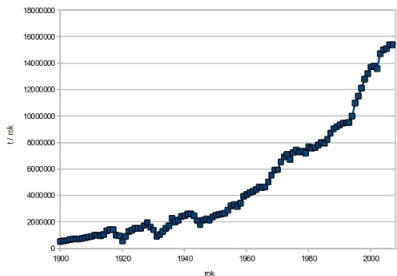
# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeby



# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeby

Produkce surovin **kolísá v čase**, v delším časovém intervalu však **dochází k růstu**, často exponenciálnímu.

Světová produkce mědi:



## Statický index spotřeby

$$t_{ex,d} = \frac{R}{P}$$

kde  $R$  je velikost zásob,  $P$  je velikost roční spotřeby.

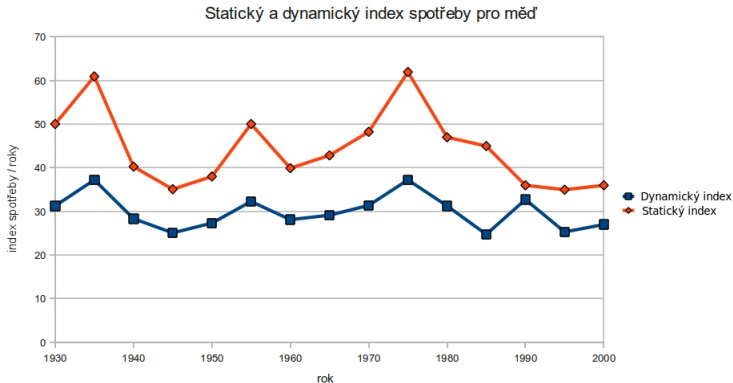
## Dynamický index spotřeby:

$$t_{ex,d} = (t - t_0) = \frac{100}{r} \ln \left( \frac{rR}{100P_0} + 1 \right)$$

kde  $r$  je roční růst produkce v %.

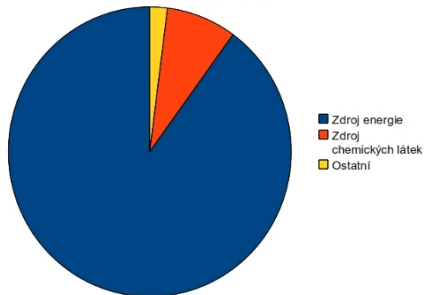
# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeby

- Indexy spotřeby se mohou v čase měnit.
- Mají význam bezpečného období, kdy nedojde k vyčerpání zásob suroviny.
- Pro měď je od roku 1930:

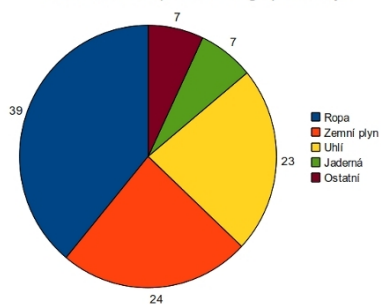




Způsob využití ropy



Rozdělení světové produkce energie podle zdroje



## Srovnání výhřevnosti různých paliv

Palivo	MJ/l	MJ/kg
Lignit	–	18–22
Antracit	–	30–34
Ropa	38	44
Diesel	38	44
Benzín	35	45
Kerosin	35	43,8
Ethanol	23	31
Kapalný zemní plyn	25	55
Biomasa	–	14–17

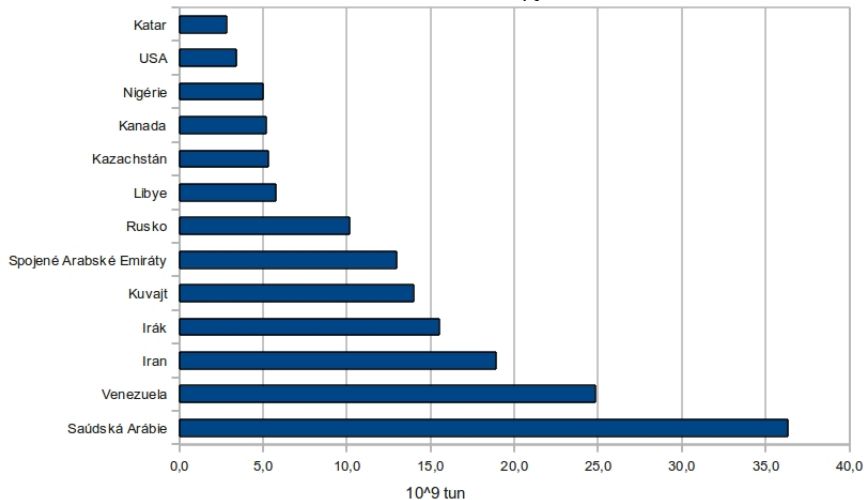
Ropa a další fosilní paliva jsou **zdrojem levné energie**. Těžce fyzicky pracující člověk má výkon asi 100 W, při hodinové mzdě 150 Kč je cena 1 kWh 1500 Kč. Benzín, který spálením uvolní stejné množství energie, stojí asi 4,3 Kč.

# ERoEI – Energy Returned on Energy Invested

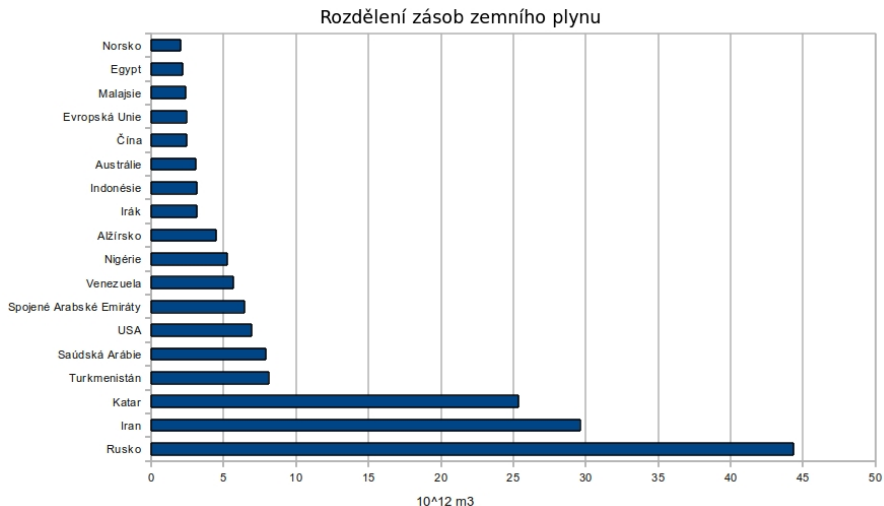
Zdroj energie	Hodnota ERoEI
Ropa v počátcích těžby	100
Ropa v Texasu kolem roku 1930	60
Ropa na Blízkém východě v současnosti	30
Ropa mimo Blízký východ	10–35
Zemní plyn	20
Kvalitní uhlí	10–20
Nekvalitní uhlí	4–10
Vodní elektrárny	10–40
Větrné energie	5–10
Solární energie	2–5
Jaderná energie	4–5
Ropné písky	max. 3
Tmavé břidlice	max. 1,5
Biopaliva produkovaná v Evropě	0,9–4

# Světové rozdělení zásob ropy

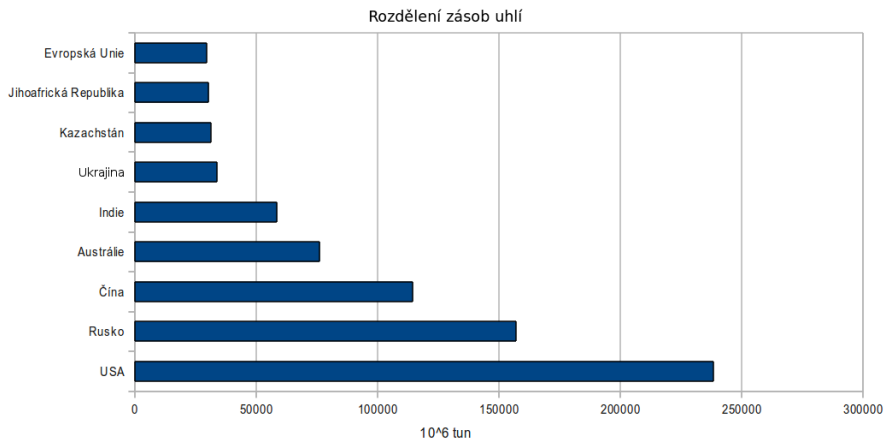
Rozdělení zásob ropy

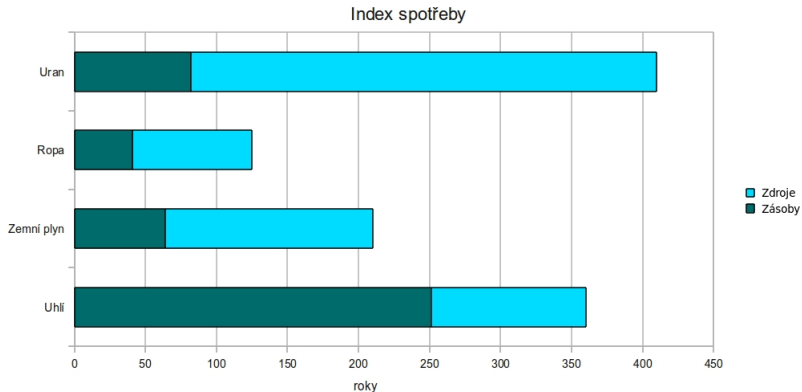


# Světové rozdělení zásob zemního plynu



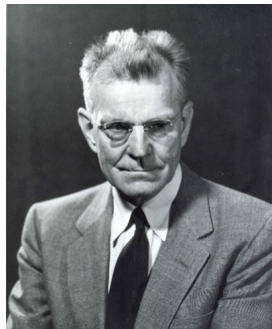
# Světové rozdělení zásob uhlí





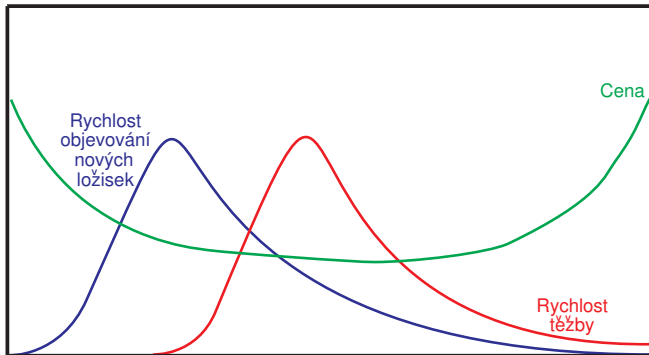
## **Marion King Hubbert** (1903–1989)

odvodil časový průběh množství vyprodukované ropy, závislost je do značné míry podobná Gaussově křivce (platí to na úrovni naleziště, státu, regionu, celého světa). V roce 1956 Hubbert předpověděl okamžik **ropného zlomu** (peak oil) pro USA na přelom 60. a 70. let (nastal v roce 1971). Celosvětový ropný zlom předpověděl na období 1995–2000.

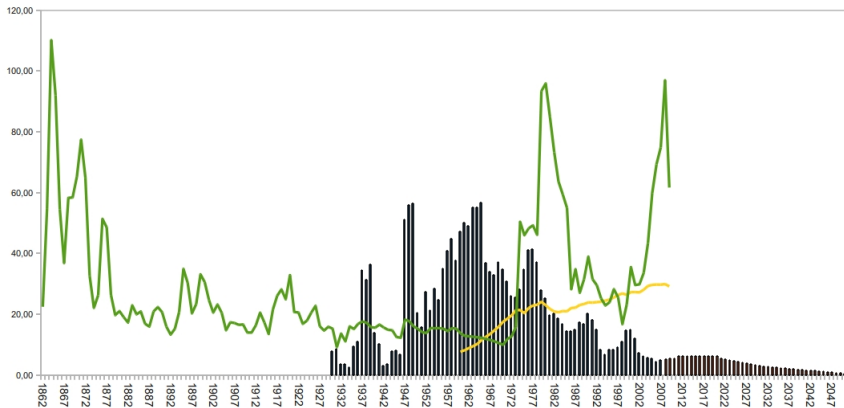




# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeba



## Reálný vývoj produkce ropy, zásob a její ceny



- Hubbertova křivka byla již mnohokrát potvrzena.
- Okamžik zlomu v produkci určité suroviny lze odhalit jen **zpětnou analýzou**.
- Produkce mnoha kovů již prošla zlomem, např. **stříbro v roce 1990**. Poptávku po stříbře však nezastavuje ani rostoucí cena.
- Ropný zlom je předpovídán v období 2015–2035.
- Zlom v produkci zemního plynu nastane přibližně 20 let po ropném zlomu.

# Recyklace kovů

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	(117) (Uus)	118 Uuo

* Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

<1%    
  1-10%    
  >10-25%    
  >25-50%    
  >50%

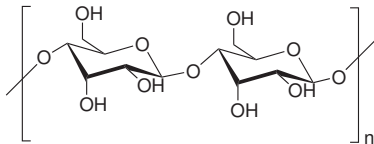
# Biomasa jako zdroj surovin

- Hmota biologického původu z živých nebo nedávno živých organismů. Obvykle se tímto termínem označuje *hmota rostlinného původu*.
- Po dlouhou dobu pro lidstvo hlavní zdroj energie a materiálů.
- Přechod z fosilních zdrojů surovin na biomasu si vyžádá podstatnou změnu technologických postupů v chemickém průmyslu.
- Podstatné rozdíly ve **složení**, biomasa obsahuje mnohem více **elektronegativních prvků** (**O**, **N**) než fosilní suroviny.
- Biomasa je složitou směsí, má nízkou hustotu, složky jsou tepelně nestálé, nelze destilovat.
- Produkce biomasy se soustředí na venkov, je rozptýlena, daleko od zpracovatelského průmyslu. Problém **transportu**.

# Ligno-celulosevá biomasa

- Sušinu rostlin tvoří z 90 % **celulosa**, **hemicelulosa**, **lignin** a **pektin**.
- Cukry 75 %, Lignin 20 %, 5 % ostatní (tuky, proteiny).

**Celulosa** – řetězec  $\beta$ -D-glukopyranosových jednotek propojených 1 $\rightarrow$ 4 vazbami.

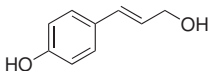


Celulosa tvoří dlouhé lineární molekuly složené z 7000–15000 glukosových jednotek. Molekuly celulosy mezi sebou tvoří silné vazby prostřednictvím vodíkových můstků. Vznikají tuhá polymerní vlákna, stavební materiál buněčné stěny.

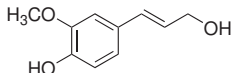
# Ligno-celulosevá biomasa

**Hemicelulosa** – kromě glukosy obsahuje celou řadu dalších cukrů (xylosa, mannosu, galaktosu, arabinosu) a uronové kyseliny. Molekula hemicelulosity obsahuje obvykle 500–3000 jednotek.

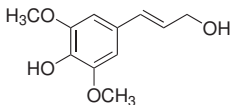
**Lignin** – Složitý zesíťovaný polymer vznikající radikálovou polymerací ze základních jednotek:



*p*-kumaryl alkohol



koniferyl alkohol

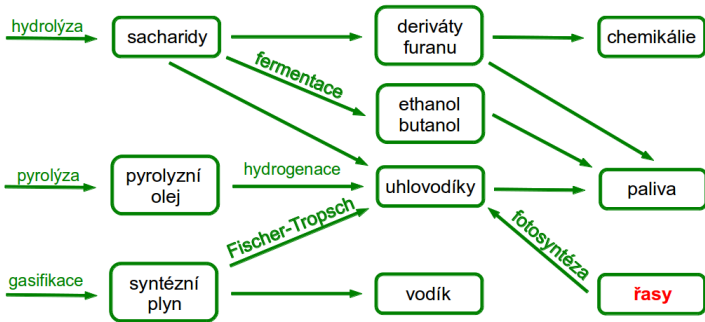


sinapylalkohol

# Biomasa jako zdroj surovin



biomasa





# Tepelný rozklad biomasy

- Poměrně dlouho známé techniky a technologie.



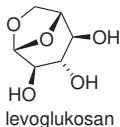
- Podobné procesy se mohly uplatnit při vzniku fosilních zdrojů.
- Do určité míry lze aplikovat technologie pro zplyňování (gasifikaci) nebo karbonizaci méně kvalitního uhlí.

Složka biomasy	Teplota rozkladu/°C
hemicelulosa	225–325
celulosa	305–375
lignin	250–500

**Zplynění biomasy** – termická přeměna biomasy na směs CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, VOC, dehet (benzen a PAHs), H<sub>2</sub>S, HCl, NH<sub>3</sub>, HCN...

Můžeme rozlišit **3 fáze**:

- 1 **Sušení** (od 120 °C).
- 2 **Tvorba těkavých látek** – devolatilizace (od 350 °C).
- 3 **Gasifikace**:  
okolo 500 °C – hlavní produkty jsou H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, levoglukosan, 2-hydroxyacetaldehyd a methoxyfenoly z ligninu.



## 1 Gasifikace:

700–850 °C – vznikají plynné olefiny, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, aromáty a fenoly (dehet).

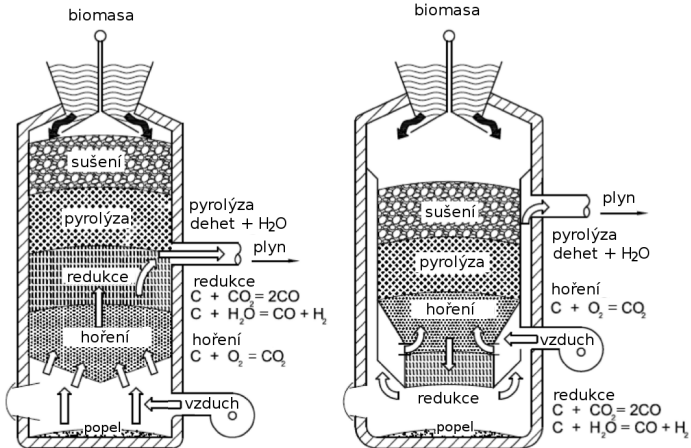
850–1000 °C – tvorba sekundárních produktů (PAHs, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

- Dehet může rovněž podléhat z části parnímu reformování.

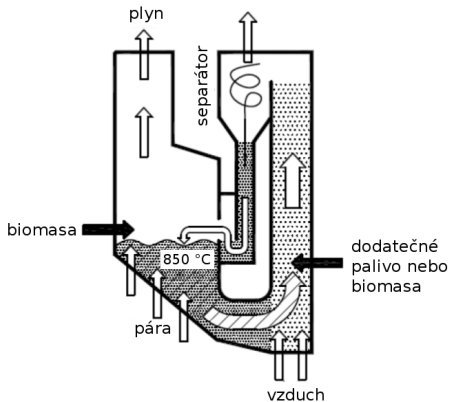
## Dva typy reaktorů pro pyrolýzu a zplynění:

- Reaktory s pevným ložem.
- Reaktory s fluidním ložem.

## Reaktory s pevným ložem



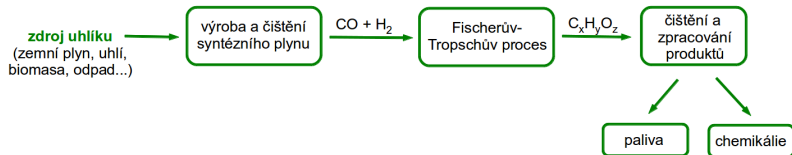
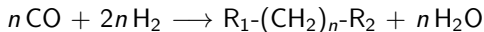
## Reaktor s fluidním ložem



- Rozklad biomasy za vysoké teploty a tlaku v přítomnosti vody. Reakce v superkritické vodě (scH<sub>2</sub>O).
- Podobné procesy se mohly uplatnit při vzniku fosilních zdrojů.
- Nejdříve hydrolyzuje celuloza a hemiceluloza, jako poslední lignin.
- Složení produktů závisí na reakčních podmínkách. S rostoucí teplotou roste produkce plynů (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO a CO<sub>2</sub>).
- Surovinou nemusí být pouze biomasa (PET lahve, pneumatiky).

# Fischerův–Tropschův proces

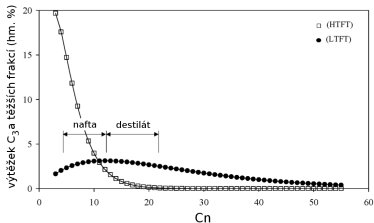
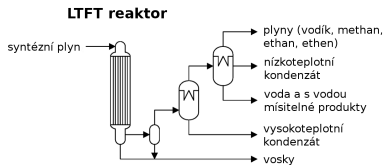
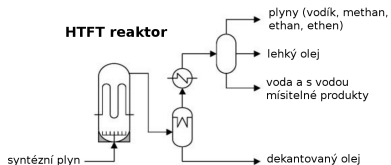
Objeven ve 20. letech 20. století. Transformace **syntézního plynu** na **uhlovodíky** (a deriváty).



**CTL** – coal to liquid, **GTL** – gas to liquid, **BTL** – biomass to liquid,  
**WTL** – waste to liquid.

V současnosti **ekonomicky nerentabilní proces**.

# Fischerův–Tropschův proces

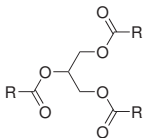


Composition	Fe-HTFT	Fe-LTFT	Fe-LTFT	Co-LTFT
	SAS	SSBP	ARGE	SSBP
	340 °C	230 °C	230 °C	220 °C
<b>Naphtha (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)</b>				
Paraffins	13	29	60	54
Olefins	70	64	32	35
Aromatics	5	0	0	0
Oxygenates	12	7	8	11
<b>Distillate (C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>)</b>				
Paraffins	15	44	66	80
Olefins	60	50	26	15
Aromatics	15	0	0	0
Oxygenates	10	6	8	5

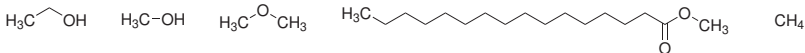


Podle směrnice Evropské komise (2003/30/ES) jsou **biopalivy**:

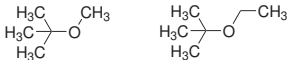
- Bio-H<sub>2</sub>, syntetická biopaliva, čistý rostlinný olej.



- Bioethanol, biomethanol, bio-dimethylether, bionafta, bioplyn.



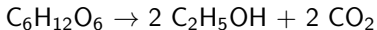
- methyl(*terc*-butyl)ether (z bio-MeOH), ethyl(*terc*-butyl)ether (z bio-EtOH).



Rozlišujeme několik generací **biopaliv**:

- **Biopaliva 1. generace** jsou vyráběna z polysacharidů a olejnin, namnoze získávaných z plodin určených k výživě (bioláh z cukrů, biodiesel z rostlinných olejů).  
Mohou konkurovat výrobě potravin, zabírají ornou půdu.
- **Biopaliva 2. generace** vyráběná z ligno-celulosových zbytků nebo nejedlých tuků zplyněním a syntézou kapalných paliv a  $\text{CH}_4$  nebo anaerobním kvašením s výrobou  $\text{CH}_4$ .  
Nekonkurují výrobě potravin.
- **Biopaliva 3. generace** vyráběná z řas a mikroorganismů – přímá výroba  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  a vyšších uhlovodíků.

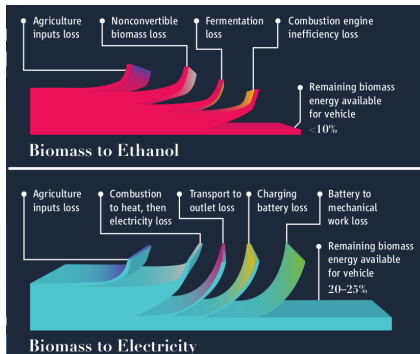
- Průmyslově vyráběn z petrochemických surovin.
- Bioethanol fermentací cukrů z biomasy a nejrůznějších odpadů.



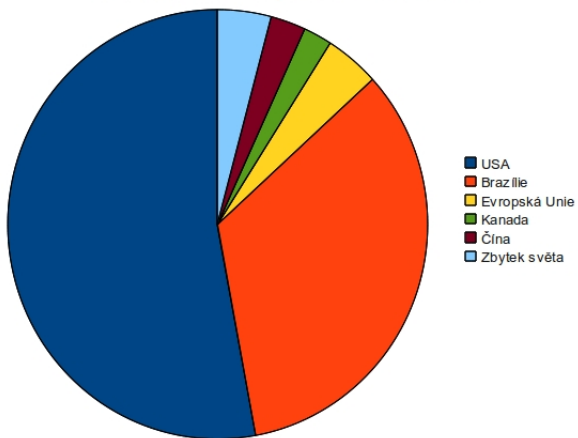
- Maximální koncentrace ethanolu v roztoku 15–16% → rektifikace na azeotrop (96 %) → odvodnění na čistý ethanol.
- Pohonná hmota: směs s benzínem nebo samotný ethanol.
- **Výhody bioethanolu jako paliva:**
  - Vysoké **oktanové číslo** – 129 (benzín 91–99).
  - Nižší obsah benzenu a síry v palivu.
  - Zvyšuje účinnost motoru.
  - Čistí spalovací systém.
  - Menší obsah CO ve spalinách.

- **Nevýhody bioethanolu jako paliva:**

- Výchřevnost 31 MJ/kg (19,6 MJ/l); benzín 44 MJ/kg (32 MJ/l).
- Je hygroskopický.
- Výroba energeticky náročná, vznik odpadů.
- EROEI kolem 1 v Evropě!

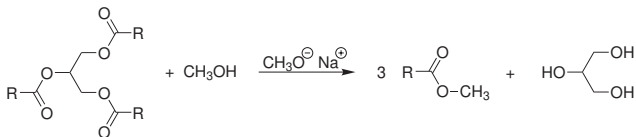


Rozdělení světové produkce bioethanolu



# Bionafta (bio-diesel)

- Směs esterů mastných kyselin s nižšími alkoholy (MEŘO a EŘO).
- Surovinou potravina – rostlinné oleje (triacylglyceroly).
- Bazicky katalyzovaná transesterifikace, nejčastěji methanolem:



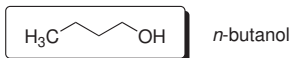
- Katalyzátorem mohou být také pevné kyselé pryskyřice → esterifikace kyselin.
- **Výhody bionafty jako paliva:**
  - Je netoxická s snadno diodegradovatelná.
  - V motoru vznikají čistější výfukové plyny (méně tuhých částic, nespálených uhlovodíků a CO).
  - Zvyšuje **cetanové číslo** směsi. Zvyšuje lubricitu nafty.

- **Nevýhody bionafty jako paliva:**

- Podobnýmé nedostatky jako bioethanol (orná půda, ERoEI).
- Horší oxidační stabilita, vyšší viskozita.
- Lepší solvatační schopnosti – napadá materiál gumových hadic a nádrže paliva.

## Normované vlastnosti bionafty podle ČSN 656507

Hustota 15°C	0.87-0.89	g/cm	
Viskozita 40 °C	3.5-5.0		mm <sup>2</sup> /s
Bod vzplanutí	> 110	°C	
Síra	< 0.02	% hm.	
Obsah vody	< 500	mg/kg	
Tuhé kontaminanty	< 24	mg/kg	
Cetanové číslo	> 48		
Volný glycerol	< 0.02	%	
Fosfor	< 20	mg/kg	



- Butanol je (také) důležité rozpouštědlo.
- Výroba kvasným procesem, dříve běžně užívaným, útlum po 2. světové válce.
- Anaerobní kvasný **proces ABE** (aceton, *n*-butanol, ethanol), typický poměr 3:6:1.
- Bakterie *Clostridium tyrobutyricum* a *Clostridium acetobutylicum*.
- **Výhody *n*-butanolu:**
  - Více zkvasitelných substrátů oproti ethanolovému kvašení.
  - Vyšší výhřevnost 29,2 MJ/l (ethanol 19,6; benzín 32).
  - Vysoké **oktanové číslo**.
  - Výborná mísitelnost s uhlovodíky, není hygroskopický.
  - Lze jej transportovat ropovody.



- **Nevýhody n-butanolu:**

- Nízká koncentrace v roztoku (max. 1,5–2 %).
- Náročná izolace z roztoku (pervaporace...).
- Výroba také řasami nebo rozsivkami (světlo zdrojem energie).

## Bio-dimethylether



- Plyn,  $t.v. = -32^\circ\text{C}$ .
- Vzniká transformací methanolu.
- Vysoké **cetanové číslo** (vyšší než běžná nafta), jednoduchá adaptace motoru.

# Obecné nedostatky biopaliv 1. generace

- Potřeba (nové) zemědělské půdy, její rozšiřování.
- Nutnost hnojení, užívání pesticidů.
- Zvýšení cen potravin.
- Ztráta velké části energie přítomné v biomase (ethanol jako pohonná hmota: 90 %; biomasa → elektřina: 75–80 %).
- Produkce odpadů.
- Pěstování plodin i jejich zpracování vyžaduje velká množství vody.

## Spotřeba vody při produkci energie

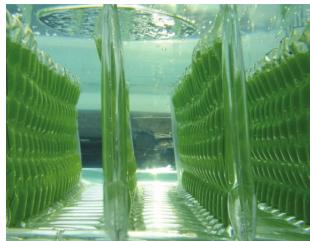
	litr H <sub>2</sub> O/MWh energie
Těžba ropy	10–40
Rafinace ropy	89–150
Rafinace ropných břidlic	170–680
Gasifikace uhlí	asi 900
Jaderná elektrárna★	950
Geotermální elektrárna★	1.900–4.200
Další fáze těžby ropy	7.600
Jaderná elektrárna	94.600–227.100
Zalévání kukuřice (bioethanol)	2.270.000–8.670.000
Zalévání soji (bionafta)	13.900.000–27.900.000

★ Uzavřený vodní okruh

# Využití řas

- Zájem od 70. let 20. století, obnovení zájmu s rozvojem „syntetické“ biologie.
- Fotosyntetizující řasy mohou produkovat: **lipidy**, bio-H<sub>2</sub>, ethanol, krátké uhlovodíky.
- Anaerobní fermentací zbytků řas vzniká CH<sub>4</sub>.

lipidy → transesterifikace → bionafta (nebo hydrogenace)



- **Klady řas:**

- Vyšší výtěžek tuků než u tradičních plodin,
- nepotřebují ornou půdu,
- nízká spotřeba vody na zavlažování (i odpadní voda).

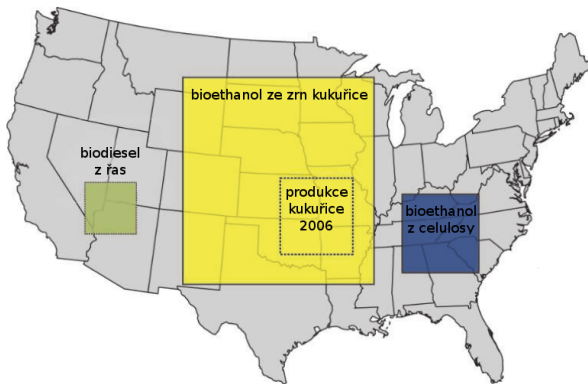
- **Nectnosti řas:**

- Řasa ukládá živiny ve formě fosfolipidů v buněčné stěně. Až ve stresu (nedostatek živin) vznikají tělíška triacylglycerolu.
- Nízká intenzita (maximálně 0,1 % objemu).
- Izolace energeticky náročná (míchání, chlazení, centrifugace).
- „Soutěž o světlo“.

- Uplatnění GMO – zvýšení obsahu lipidů (až 80 %), lepší fixace CO<sub>2</sub> (lidská CA).

- Také fotosyntetizující bakterie produkující uhlovodíky – po genetickém zásahu lze docílit až 90% přeměny CO<sub>2</sub> na uhlovodíky (na úkor růstu a množení buňky).

## Odhad rozlohy půdy potřebné pro náhradu benzínu biopalivou z různých zdrojů v USA



# Anaerobní kvašení

- V současnosti hlavně zpracování (zemědělských) odpadů.
- Bakteriální proces, poskytuje asi  $300 \text{ m}^3$  plynu (obsah methanu 50 %) na 1 tunu biomasy.



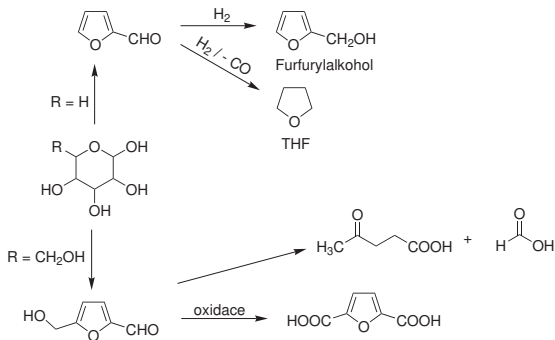
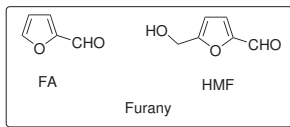
- Bioplyn vykazuje nejvyšší palivovou výtěžnost (v ekvivalentu nafty) z hektaru:

<b>zdroj</b>	<b>palivová výtěžnost / (dm<sup>3</sup>/ha)</b>
biodiesel z olejnin	1.200
dřevo	1.300
bioethanol	1.450
biomasa na benzín (BTL)	3.100
bioplyn	10.000

- Přímé spalování a ohřev nebo výroba elektrické energie a ohřev (kogenerace).
- Nejvyšší účinnost výroby energie nabízejí palivové články (v kogeneraci). Požadavky na vysokou čistotu vstupního plynu však činí zatím tuto technologii méně ekonomickou.



# Deriváty furanu



Příprava **katalytickou dehydratací pěti- a šestiuhlíkatých cukrů.**

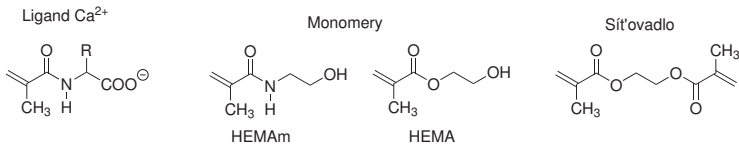
# Definice udržitelnosti – Natural Step Framework

- 1 Nemělo by růst množství látek získávaných ze zemské kůry v ekosféře.
- 2 Nemělo by v ekosféře růst množství látek produkovaných člověkem.
- 3 Nesmí docházet k omezování diverzity a produktivity biosféry.
- 4 Správné a účinné využití zdrojů, které slouží k uspokojování lidských potřeb.

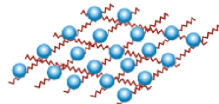
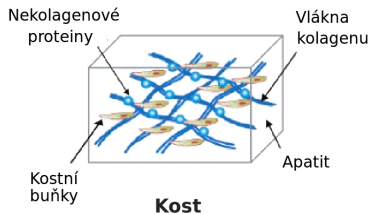
V přírodě existuje **koloběh** látek, všechen odpad je potravou, primárním zdrojem energie je Slunce, zdrojem látek fotosyntetizující rostliny.

Řešení může být v **napodobení přírody**.

- Kost vzniká krystalizací **hydroxyapatitu** v přítomnosti hydrogelu **kolagenu** (templát, lešení).
- Kost se vyznačuje výbornými mechanickými vlastnostmi – **kompozit** z tvrdé anorganické složky a pružné bílkoviny, obě složky k sobě silně poutané.
- Současné ortopedické implantáty (kovy, keramika, polymery) jsou inertní, ale liší se svými mechanickými vlastnostmi od okolní tkáně.
- Nápodoba: zesíťovaný hydrogel HEMA nebo HEMAm obsahují monomery s ligandy pro  $\text{Ca}^{2+}$  a adhezi buněk. Následná mineralizace srážením HA.



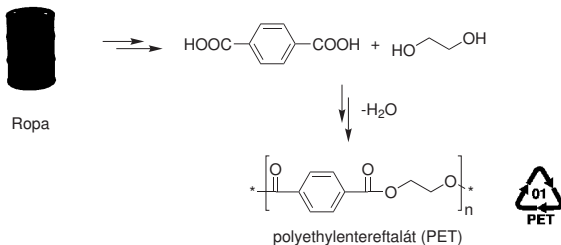
# Umělá kost



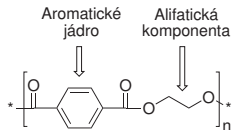
**Umělá kost**

# Náhrada PET

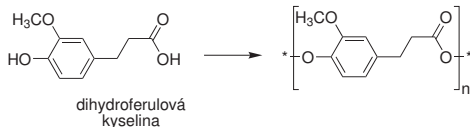
- Tvoří 18 % celosvětové produkce polymerů.



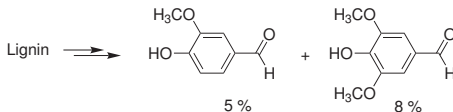
- Výborné vlastnosti  $T_g = 67^\circ\text{C}$  a  $t.t. = 265^\circ\text{C}$ .
- Alternativní polymer musí obsahovat **podobné strukturní rysy** pro dosažení srovnatelných vlastností:



- Poly(4-hydroxybenzoát) *t. t.* = 350 °C (obtížné zpracování).
- Náhrada kys. tereftalové **furan-2,5-dikarboxylovou kyselinou** (obnovitelný zdroj), zůstává ethylenglykol z ropy.
- Využití **dihydroferulové kyseliny** jako náhrady za oba monomery.

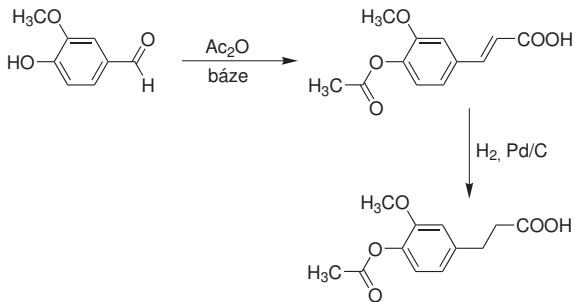


- Příprava monomeru:

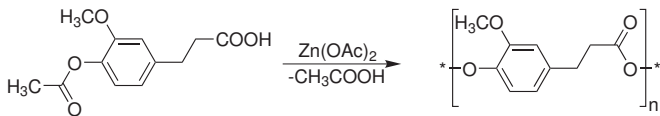


# Náhrada PET

- Příprava monomeru:



- Polykondenzace:



- **Poly(dihydroferulát)**

- $T_g = 73\text{ }^\circ\text{C}$  a  $t.t. = 234\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Obnovitelný zdroj suroviny (vanilin i kys. octová).
- Snadnější degradace hydrolyzou (fenolát jako odstupující skupina).
- Jeden monomer.
- Recyklace kyseliny octové