

# Zelená chemie

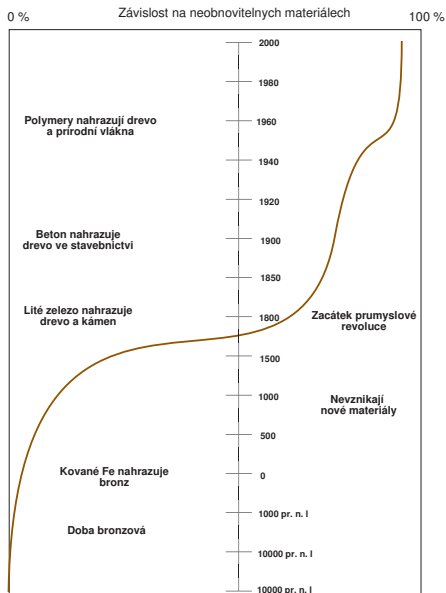
Obnovitelné a neobnovitelné zdroje surovin

Jaromír Literák



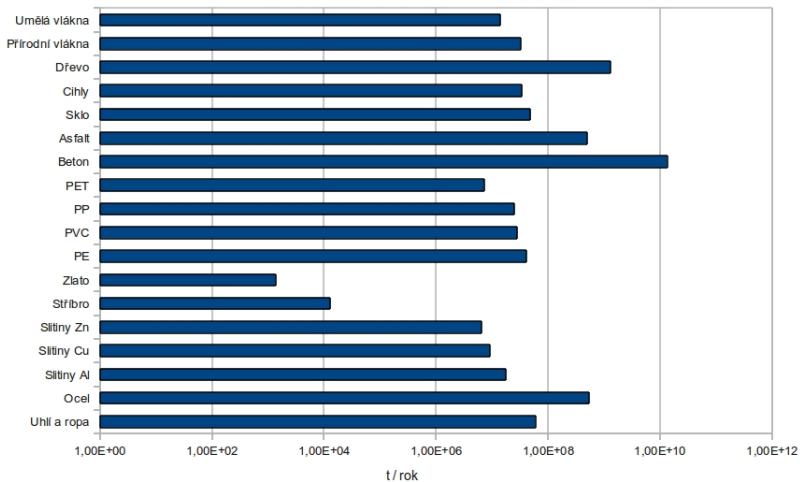
- Těžba surovin může představovat značnou část zátěže spojené s výrobou určitého produktu (petrochemie × farmacie).
- Suroviny a výchozí látky pocházející z obnovitelných nebo neobnovitelných (omezených) zdrojů.
- Kritériem je čas potřebný pro obnovu zdroje.
- *Obnovitelnost zdroje surovin nebo energie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

# Distribuce produkce materiálů



# Historie užívání materiálů

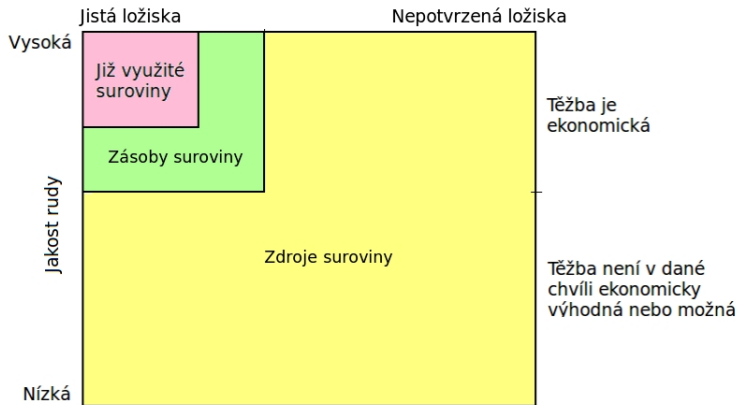
Roční celosvětová produkce materiálů



- V posledních několika staletích se lidstvo stalo **závislé** na neobnovitelných zdrojích surovin a energie.
- Při dostatku suroviny pocházející z omezeného zdroje odpovídá cena suroviny nákladům na její získání.
- Zdroje surovin jsou nerovnoměrně rozděleny.
- Závislost na určité surovině spojená s cizí kontrolou jejího zdroje vede ke zranitelnosti.

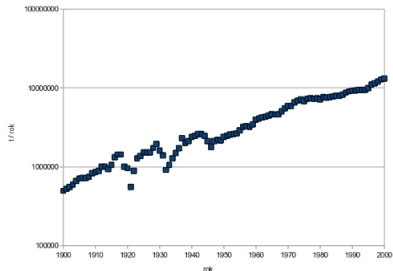
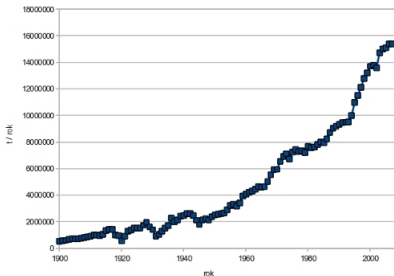
- **Zdroj suroviny** (resource) – množství suroviny, která byla již nalezena nebo která může být nalezena v budoucnu (odhad na základě extrapolace).
- **Zásoba suroviny** (reserve) – část známých ložisek, které jsou v danou chvíli dostupné a mohou být těženy.
- Změny velikosti zásob mohou být způsobeny:
  - 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.

- **Růst produkce v čase**

$$\frac{dP}{dt} = \frac{r}{100} P$$

kde  $r$  je roční růst produkce v %.

$$\frac{dP}{P} = \frac{r}{100} dt$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{t_0}^t \frac{r}{100} dt$$

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \frac{r}{100} (t - t_0)$$

$$P = P_0 \exp \left( \frac{r}{100} (t - t_0) \right)$$

Množství suroviny vyprodukované:

$$Q = \int_{t_0}^t P dt = \int_{t_0}^t P_0 \exp \left( \frac{r}{100} (t - t_0) \right) dt =$$
$$\frac{100}{r} P_0 \left\{ \exp \left( \frac{r}{100} (t - t_0) \right) + 1 \right\}$$

- **Dynamický index spotřeby**

V okamžiku vyčerpání suroviny platí

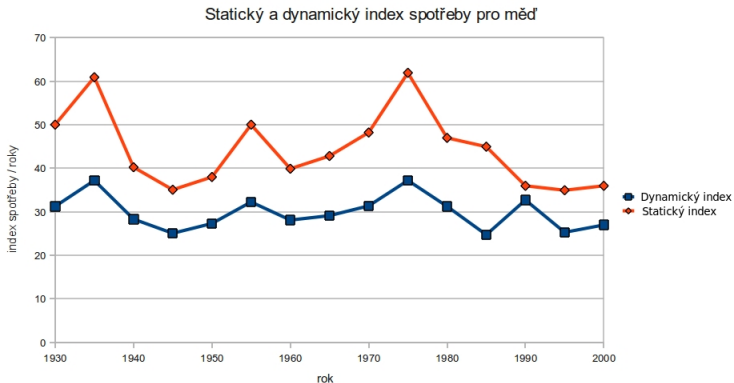
$$R = Q$$

odtud odvodíme dynamický index spotřeby:

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

# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeby

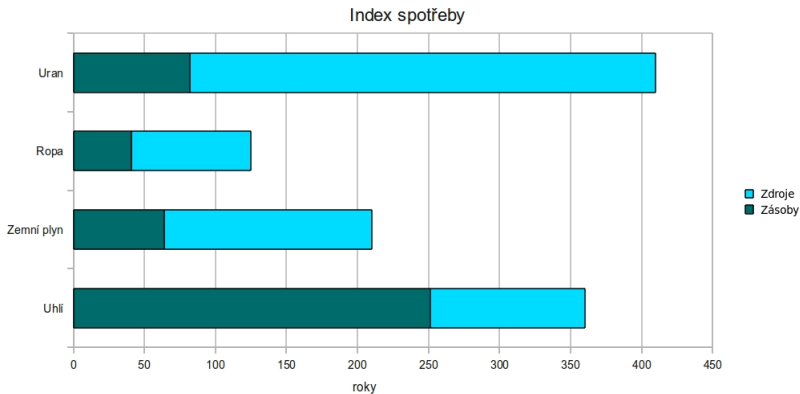
- Indexy spotřeby se mohou v čase měnit.
- Mají význam bezpečného období, kdy nedojde k vyčerpání zásob suroviny.
- Pro měď je od roku 1930:



## Zastoupení prvků v zemské kůře

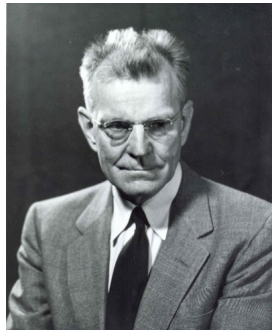
Prvek	%
Kyslík	46,7
Křemík	27,7
Hliník	8,1
Železo	5,1
Vápník	3,6
Sodík	2,8
Draslík	2,6
Hořčík	2,1
Titan	0,6
Vodík	0,14
Fosfor	0,13
Uhlík	0,09
Ostatní	<1

# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeby

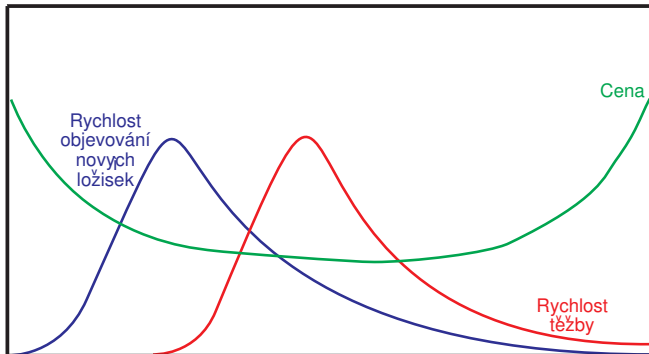


## Marion King Hubbert (1903–1989)

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). Celo-světový ropný zlom předpověděl na období 1995–2000.

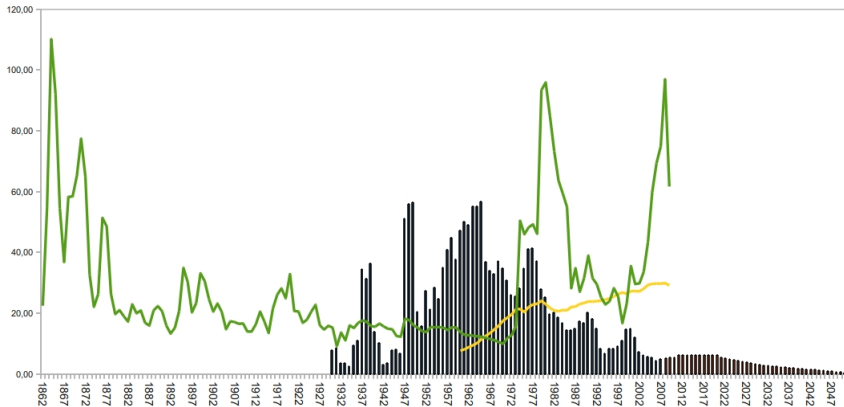


# Zásoby a zdroje surovin, index spotřeba





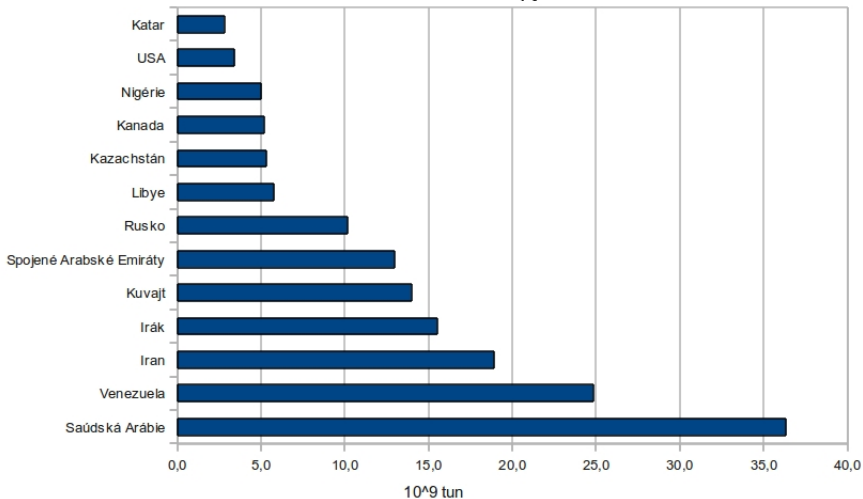
## Reálný vývoj produkce ropy, zásob a její ceny



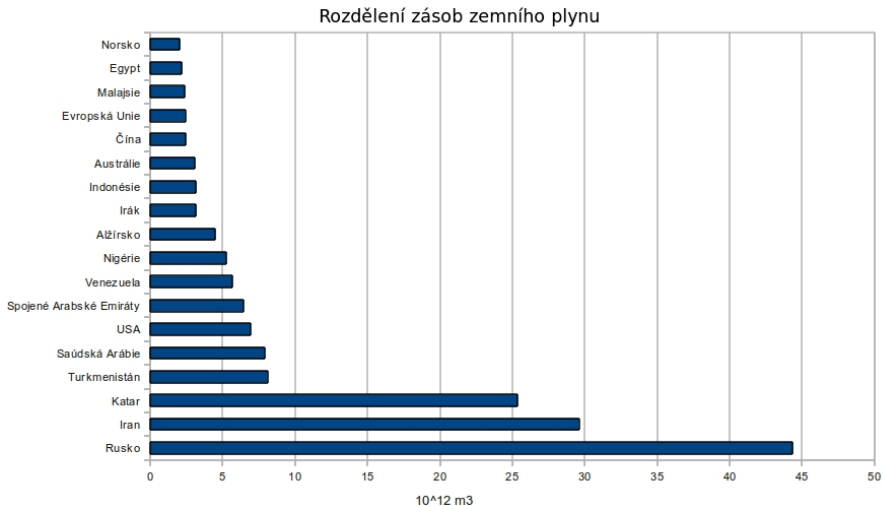
- Hubbertova křivka byla již mnohokrát potvrzena.
- Okamžik zlomu v produkci určité suroviny lze odhalit jen zpětnou analýzou.
- Produkce mnoha kovů již prošla zlomem, např. stříbro v roce 1990. Poptávku po stříbře však nezastavuje ani rostoucí cena.
- Ropný zlom je předpovídán v období 2015–2035.
-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

# Světové rozdělení zásob ropy

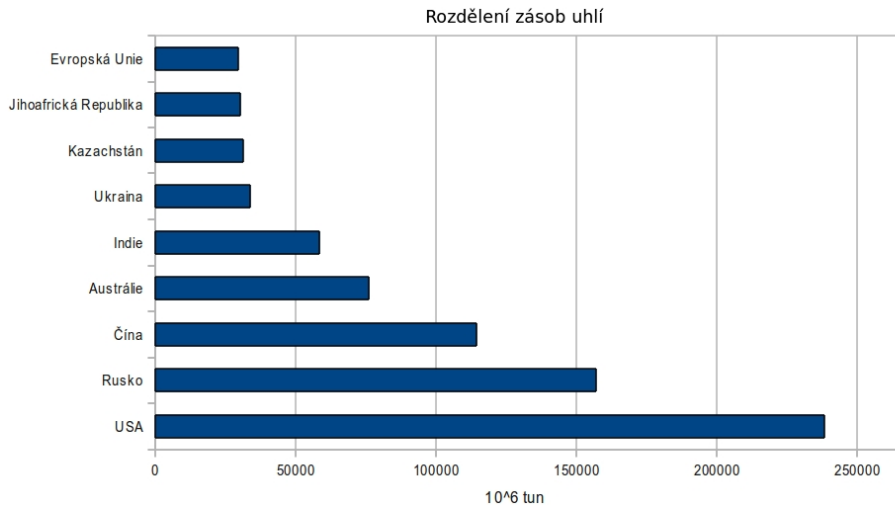
Rozdělení zásob ropy



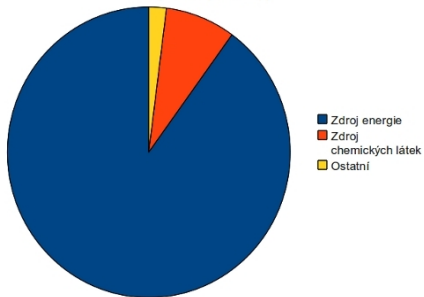
# Světové rozdělení zásob zemního plynu



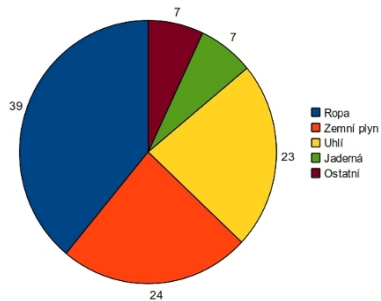
# Světové rozdělení zásob uhlí



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

- Zdroj paliv s velice příznivými vlastnostmi. **Zdroj levné energie.**  
Fyzicky pracující člověk má výkon asi 100 W, při hodinové mzdě 50 Kč je cena 1 kWh 500 Kč. Benzín který uvolní stejné množství energie, stojí asi 3 Kč.
- Zdroj výchozích surovin téměř všech organických technologií a procesů.
- Těžba ropy byla zahájena 27. srpna 1859 v Titusville, Pa, USA.
- Do 50. let 20. století byly Spojené státy největším světovým producentem ropy.
- Těžba ropy ma několik fází, výtěžnost celkově obvykle nepřesahuje 40 % přítomné ropy.



- Existuje jen mizivá nádej na nalezení velkých ložisek snadno dostupné ropy.
- Průzkum a těžba na mořském dně je velmi nákladná.
- 80 % v současné době těžené ropy pochází z nalezišť objevených před rokem 1973.
- Nedochozí k velkým investicím do rozšiřování kapacit ropného průmyslu. V současnosti je využito 95–99 % jeho kapacit.
- Změna technologií si vyžadá minimálně deset let, za ropu není v současné době náhrada.
- Nejistota ohledně skutečné velikosti ropných zásob.

Současná celosvětová spotřeba ropy je 84 milionů barelů za den, meziročně roste o asi 1,7 %.

**Konvenční ropa** je ropa získaná primárně z ropné studny. Světové zásoby konvenční ropy se odhadují na **1000–2000 miliard barelů**.

**Nekonvenční ropa** je ropa vyrobená z jiných zdrojů:

- Uhlí a zemní plyn.
- Ropné písky (tar sands, oil sands); obsahují ekvivalent **1000 miliard barelů** konvenční ropy. (naleziště Kanada, Venezuela).
- Tmavé břidlice (oil shales); obsahují ekvivalent až **3000 miliard barelů** konvenční ropy.

# Ropné písky, tmavé břidlice

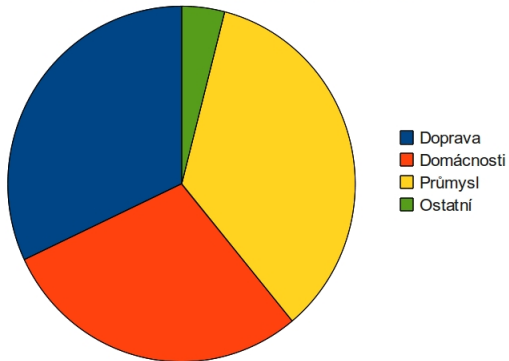


# ERoEI – Energy Returned on Energy Invested

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
Ropné břidlice	max. 1,5
Biopaliva produkovaná v Evropě	0,9–4

# Rozdělení spotřeby energie podle odvětví

Rozdělení spotřeby energie podle odvětví



## Základem jsou také konečné zdroje:

- Slunce
- Gravitace Měsíce
- Jaderné štěpení v zemské kůře

**Vítr**, nedostatkem je nízká hustota energie ( $2 \text{ W/m}^2$ ).

**Sluneční záření**, v našich podmínkách hustota energie až  $50 \text{ W/m}^2$ . Způsob zachycení:

- Termální energie, účinnost až 50 %, málo hodnotná forma energie.
- Fotovoltaika, účinnost až 10–35 %.
- Růst biomasy, účinnost max. 1 %.

**Vodní energie**, hustota energie asi  $0,2 \text{ W/m}^2$ .

**Energie vln**, relativně vysoká hustota energie, až  $40 \text{ kW/m}$ , účinnost záchytu asi 30 %.

**Energie přílivu**, hustota energie asi  $3 \text{ W/m}^2$ .

**Geotermální energie**, pro výrobu elektřiny je potřeba pára o teplotě  $200^\circ\text{C}$ , teplota v hloubce 10 km.

- Navržena 1970.
- Alternativa k současné ekonomii založené na uhlovodících.
- Výhřevnost vodíku 119,55 MJ/kg
- **Vodík je nosičem energie!**
- V současné době získáván z 96 % parním reformováním uhlovodíků.



- Vodík je vedlejším produktem reformování uhlovodíků.



## Metody výroby vodíku z udržitelných zdrojů:

- Biologická produkce vodíku: fermentace biologických odpadů, fotosyntéza řas.
- Elektrolýza vody.
- Fotoelektrochemické články („umělá fotosyntéza“, také spojená s redukcí  $\text{CO}_2$  na CO, vzniká syntézní plyn).
- Tepelný katalytický rozklad vody sluneční energií (800–1200 °C). Hydrasol II.

## Nevýhody vodíkové ekonomie

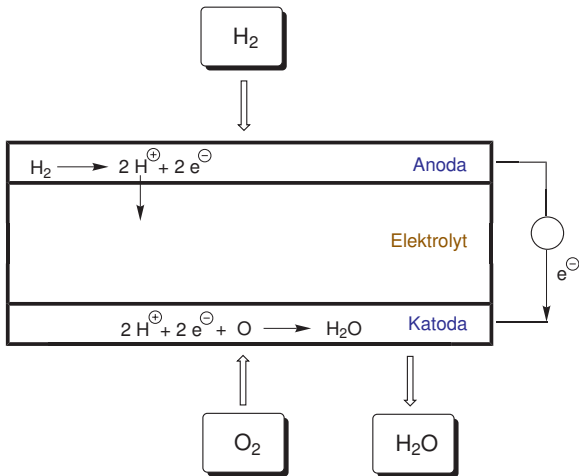
- Obtížná doprava a skladovatelnost.
  - Snadná difúze vodíku všemi materiály.
  - Křehnutí oceli.
  - Nesnadná zkvapalnitelnost.

- Potřeba vybudování nové infrastruktury.
- Vysoké nároky na bezpečné zacházení.
- Možným řešením může být distribovaná produkce vodíku reformováním methanolu.
- Skladování ve formě hydridu.
- Sorpce vodíku na porézní materiály.

## Využití vodíku

- Spalování vodíku ve spalovacích motorech a turbínách.
- Vyšší účinnost převodu energie vykazují dražší **palivové články**.

# Vodíkový palivový článek



- Připravován ze syntézního plynu.

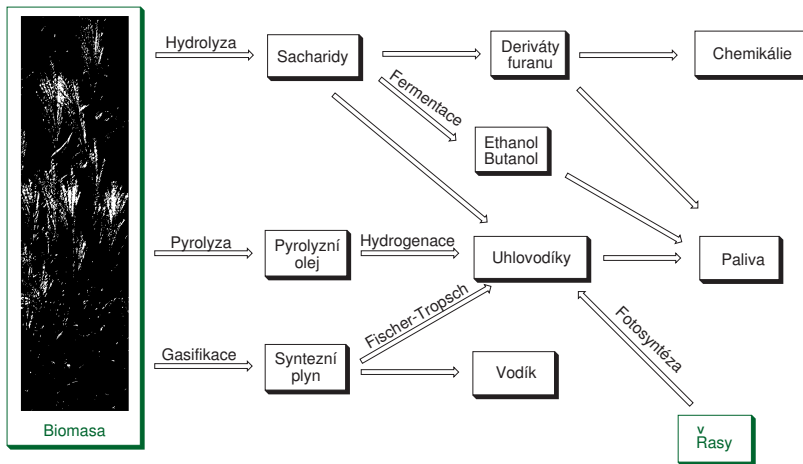


- Zpětná reakce zdrojem vodíku (syntézního plynu).
- Surovina pro výrobu uhlovodíků (MTG proces, Mobil).
- Vysoké oktanové číslo, nízké cetanové číslo (spíše jako součást biodieselu).
- Palivo pro palivové články.
- Nízká výhřevnost (15,6 MJ/l).
- Potřeba vybudovat novou infrastrukturu pro jeho dopravu.
- Korozivní vlastnosti, relativní toxicita.
- Ethanolová ekonomie. . .

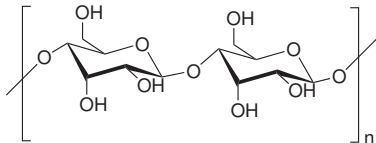
# Biomasa jako zdroj surovin

- 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, složky jsou tepelně nestálé, nelze destilovat.
- Produkce biomasy se soustředí na venkov, je rozptýlena, daleko od zpracovatelského průmyslu. Problém **transportu**.

# Biomasa jako zdroj surovin



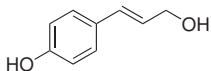
- Sušinu rostlin tvoří z 90 % celuloza, hemiceluloza, lignin a pektin.
- **Celuloza** – řetězec  $\beta$ -D-glukopyranosových jednotek propojených 1→4 vazbami.



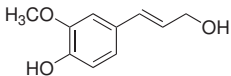
- Celuloza tvoří dlouhé lineární molekuly složené z 7000–15000 glukosových jednotek.
- Molekuly celulosy mezi sebou tvoří silné vazby prostřednictvím vodíkových můstků. Vznikají tuhá polymerní vlákna, stavební materiál buněčné stěny.

# Ligno-celulosevá biomasa

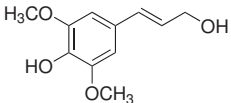
- **Hemicelulosa** – kromě glukosy obsahuje celou řadu dalších cukrů (xylosa, mannosy, galaktosa, arabinosa) a uronové kyseliny. Molekula hemicelulosity obsahuje obvykle 500–3000 monomerních jednotek.
- **Lignin** – Složitý zesíťovaný polymer složený z mnoha základních jednotek.



*p*-kumaryl alkohol

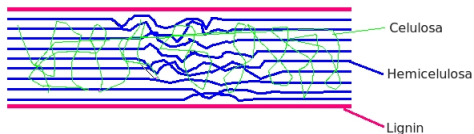


koniferyl alkohol



sinapylalkohol





## Obsah celulosa, hemicelulosity a ligninu v zemědělských zbytcích

Materiál	Celulosa [%]	Hemicelulosa [%]	Lignin [%]
Dřevo stromu	40–55	24–40	18–25
Skořápka ořechu	25–30	25–30	30–40
Tráva	25–40	35–50	10–30
Papír	85–99	0	0–15
Listy	15–20	80–85	0

# Anaerobní kvašení

- V současnosti hlavně zpracování (zemědělských) odpadů.
- Bakteriální proces, poskytuje asi 300 m<sup>3</sup> plynu (obsah methanu 50 %) na 1 tunu biomasy.



- Rozklad biomasy za vysoké teploty a tlaku v přítomnosti vody. Reakce v  $\text{scH}_2\text{O}$ .
- 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 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ ).
- Surovinou nemusí být pouze biomasa (PET lahve, pneumatiky).

- Pudké zahřátí biomasy až na 1500 °C v nepřítomnosti vzduchu.
- Hlavním produktem je *uhlí*, zkapalněním plynných produktů vzniká *pyrolyzní olej* obsahující mnoho kyselých látek (před použitím jako palivo vyžaduje další zpracování).
- Složení plynných produktů závisí na teplotě, při vyšší teplotě vzniká méně uhlí a více plynů (CO, H<sub>2</sub>, acetylen).
- Proces umožňuje využít jen asi 50 % energie biomasy.
- Plyny vzniklé pyrolýzou mohou být reformovány vodní párou.

- Rozklad hmoty bohaté na uhlík při vysoké teplotě (více než 700 °C v přítomnosti H<sub>2</sub>O a vzduchu.
- Prvním krokem je karbonizace biomasy (pyrolýza).
- Zbytek bohatý na uhlík reaguje s vodou za vzniku *syntézního plynu*:



- Zdrojem tepla je částečné spalování uhlíku:



- Uplatňuje se také rovnováha:



- Syntézní plyn lze transportovat. Výhřevnost syntézního plynu je 4–6 MJ/m<sup>3</sup> (zemní plyn 37–41 MJ/m<sup>3</sup>).
- Výchozí směs pro **Fischer–Tropschův** proces.

- Objeven ve 20. letech 20. století.



- Katalyzátory na bázi přechodných kovů: Fe, Co/SiO<sub>2</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- GLT (gas to liquid), CTL (coal to liquid).
- Složení produktů odlišné od složení ropy!
- V současné době není ekonomicky přijatelné, aby produkty F–T syntézy byly vstupem většiny petrochemických technologií.