

# Zelená chemie

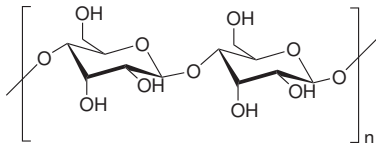
Obnovitelné a neobnovitelné zdroje surovin

Jaromír Literák



- Hmoty 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.
- Přejít 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**.

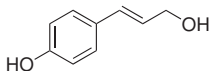
- Sušinu rostlin tvoří z 90 % celuloza, hemiceluloza, lignin a pektin.
- Cukry 75 %, Lignin 20 %, 5 % ostatní (tuky, proteiny).
- **Celuloza** – řetězec  $\beta$ -D-glukopyranosových jednotek propojených 1→4 vazbami.



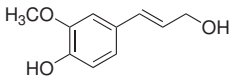
- Celuloza tvoří dlouhé lineární molekuly složené z 7000–15000 glukosových jednotek. Molekuly celulosy mezi sebou tvoří silné vazby prostřednictvím vodíkových můstků. Vznikají tuhá polymerní vlákna, stavební materiál buněčné stěny.

# Ligno-celulosevá biomasa

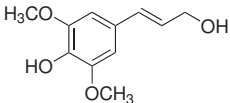
- **Hemicelulosa** – kromě glukosy obsahuje celou řadu dalších cukrů (xylosa, mannosy, galaktosa, arabinosa) a uronové kyseliny. Molekula hemicelulosity obsahuje obvykle 500–3000 monomerních jednotek.
- **Lignin** – Složitý zesíťovaný polymer složený z mnoha základních jednotek.



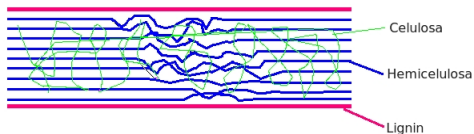
*p*-kumaryl alkohol



koniferyl alkohol



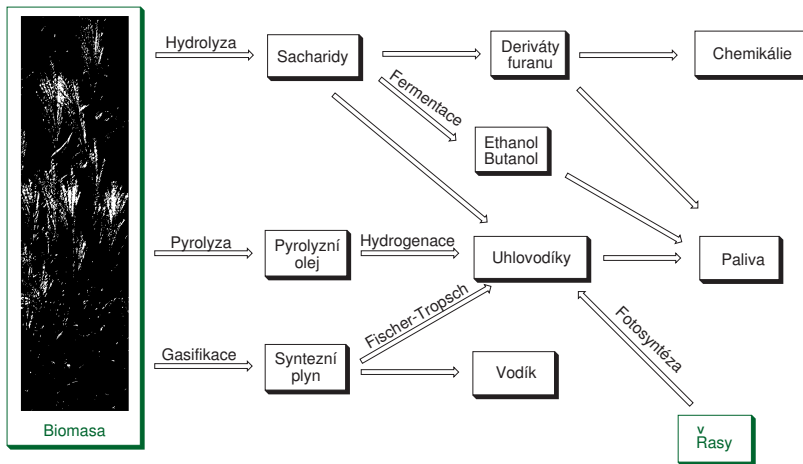
sinapylalkohol



## 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

# Biomasa jako zdroj surovin



# 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 celulosa a hemicelulosa, 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:



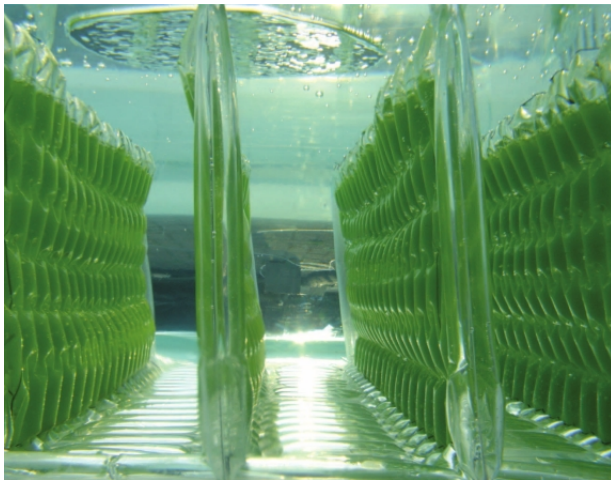
- Syntézní plyn lze transportovat. Výhřevnost syntézního plynu je 4–6 MJ/m<sup>3</sup> (zemní plyn 37–41 MJ/m<sup>3</sup>).
- Výchozí směs pro **Fischer–Tropschův** proces.

- Objeven ve 20. letech 20. století.



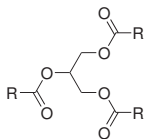
- Katalyzátory na bázi přechodných kovů: Fe, Co/SiO<sub>2</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- GLT (gas to liquid), CTL (coal to liquid).
- Složení produktů odlišné od složení ropy!
- Modifikace procesu vedou ke škále dalších produktů (alkoholy, . . .)
- V současné době není ekonomicky přijatelné,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

- Zájem od 70. let 20. století.
- Fotosyntetizující řasy mohou produkovat: lipidy, bio-H<sub>2</sub>, ethanol, krátké uhlovodíky, anaerobní fermentací zbytků řas vzniká CH<sub>4</sub>.
- Vyšší výtěžek tuků než u tradičních plodin, nepotřebují ornou půdu, nízká spotřeba vody.
- Řasa ukládá živiny ve formě fosfolipidů v buněčné stěně. Ve stresu (nedostatek živin) vznikají tělíska triacylglycerolu.
  - Transesterifikace na bionaftu.
  - Hydrogenace na uhlovodíky.
- Možnost uplatnění GMO.
- Výroba energeticky náročná (míchání, chlazení, centrifugace).

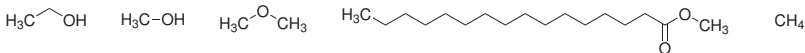


Podle direktivy Evropské komise jsou biopalivy:

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



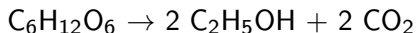
- Bioethanol, biomethanol, bio-dimethylether, bionafta, bioplyn.



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

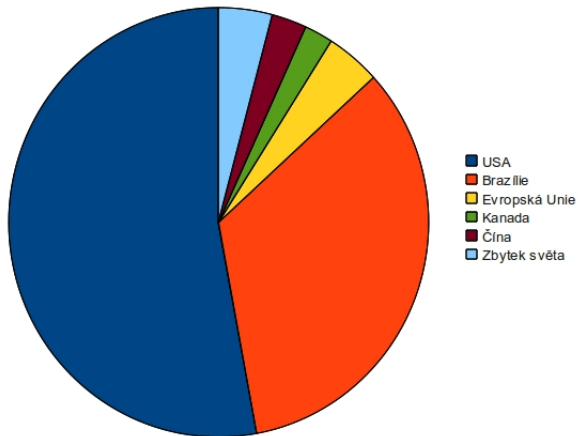


- Produkt z petrochemických surovin.
- Fermentace cukrů z biomasy a nejrůznějších odpadů.



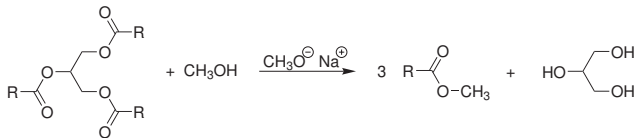
- Maximální koncentrace ethanolu v roztoku 15–16%.
- Pohonná hmota: směs s benzínem nebo samotný ethanol.
- Hygroskopický.
- Výhřevnost 31 MJ/kg (19,6 MJ/l); benzín 44 MJ/kg (32 MJ/l).
- EROI kolem 1 v Evropě!

Rozdělení světové produkce bioethanolu





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



- Katalyzátorem mohou být také pevné kyselé pryskyřice, esterifikace kyselin.
- Výhoda oproti naftě: netoxická, snadno odbouratelná, nízký obsah S, hořením vzniká méně pevných částic.
- Trpí podobnými nedostatky jako ethanol. ERoEI.

- Výroba kvasným procesem, může být také syntetizován řasami nebo rozsivkami (světlo zdrojem energie).
- Anaerobní kvasný proces ABE (aceton, *n*-butanol, ethanol), typický poměr 3:6:1.
- Bakterie *Clostridium Tyrobutyricum* a *Clostridium Acetobutylicum*.
- Dříve běžně užívaný proces.
- Butanol je důležité rozpouštědlo.
- 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. . .).



## Bio-dimethylether

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

- 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.

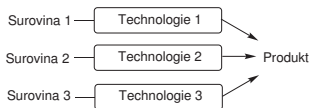
## Spotřeba vody při produkci paliv

	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

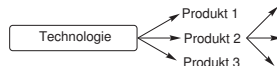
★ Uzavřený vodní okruh

- Biorafinerie je obdobou petrochemické rafinerie, liší se technologiemi.
- Biorafinerie integruje zařízení a postupy pro zpracování biomasy, produktem biorafinerie jsou paliva, energie a čisté chemické látky.
- Rozdíl mezi výrobou paliv a chemických látek:

Paliva:



Chemické látky:



- Produkty by měly být jednoduché snadno manipulovatelné látky, suroviny pro další derivatizace a syntézy.
- Základním vstupem jsou cukry v různých formách.

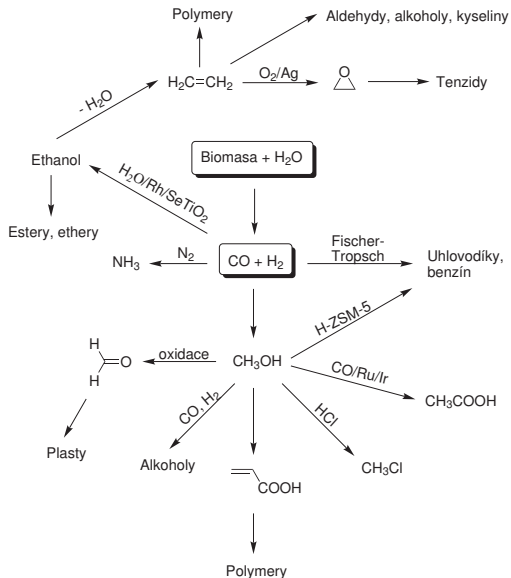
Rozdělení biorafinerií podle vstupu:

- Lignocelulosová biomasa
- Zpracování plodin (obiloviny, olejniny)
- Zelená biomasa (tráva, nezralé obiloviny, vojtěška)
- Biorafinerie založená na cukrech a syntézním plynu (fermentace, výroba syntézního plynu)

Existuje několik generací biorafinerií.



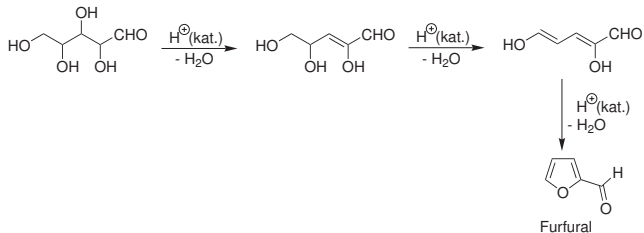
# Využití syntézního plynu





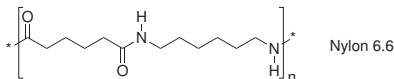
- 1748:** A. S. Marggraf publikoval práci věnovanou izolaci cukru z různých rostlin.
- 1801:** Ve Slezsku vzniká první cukerná rafinerie (cukrová řepa).
- 1811:** G. S. C. Kirchhoff objevil hydrolýzu škrobu na glukosu (katalýza HCl).
- 1812:** Ve Výmaru vzniká první závod na výrobu cukru hydrolýzou škrobu, rozvoj rafinace cukrové řepy učiní tento proces nerentabilní.
- 1835:** Objevena enzymatická hydrolýza škrobu (J. J. Berzelius).
- 1819:** H. Braconnot pozoruje vznik glukosy kyselou katalyzovanou hydrolýzou dřevní hmoty (celulosity).
- 1901:** Komerční výroba cukru ze dřeva

**1831:** Destilací otrub v přítomnosti zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  byl připraven *furfural*. Podobně další suroviny bohaté na hemicelulosu.



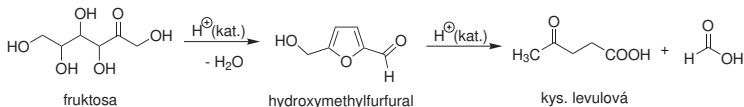
**1921:** Quaker Oats Cereal Mill v Cedar Rapids, Iowa, zpracovává vedlejší produkty mletí obilnin. Produkce furfuralu 2,5 tuny/d.

- Do roku 1960 DuPont užívá furfural při výrobě Nylonu 6.6.



**1839:** Izolace celulosy ze dřeva (A. Payen).

**1840:** G. J. Mulder připravil *kyselinu levulovou* zahříváním fruktosy s HCl.



**1840:** Komerční výroba glukosy ze dřeva (USA).

**19. st.:** Rozvoj výroby mýdla z tuků (soda Le Blanc).

**1901:** W. Normann objevil ztužování tuků katalytickou hydrogenací ( $\text{H}_2$  / Ni).

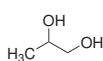
**1895:** Boehringer-Ingelheim zavádí průmyslovou výrobu kys. mléčné kvasným procesem (konzervování potravin, výroba barviv, textilní a kožedělný průmysl).

- 1932:** W. H. Carothers (objevitel Nylonu 6.6) připravuje polylaktát – snadno odbouratelný polymer. Komerční využití od 90. let 20. století.
- 1927:** Marathon Corporation zahajuje výzkum a později zavádí do výroby procesy na využití odpadních louhů při výrobě celulosy ze dřeva.
- 1937:** N. W. Pirie vyvinul sofistikované schéma pro dělení zelené biomasy → krmení pro zvířata, proteiny pro lidskou výživu, suroviny pro chemický průmysl, výroba bioplynu.
- 1925:** Zrod koncepce Chemurgy v USA – spojení zemědělské a chemické produkce. Koncepce podporována představiteli průmyslu. Myšlenka ztrácí na síle po 2. sv. válce.

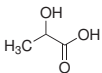


# Užití kvasných procesů

- Kvasné procesy hrají důležitou roli v biorafinerii. Dostupné produkty:
- **C<sub>1</sub>**: CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>
- **C<sub>2</sub>**: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>
- **C<sub>3</sub>**:



propylenglykol



mléčná kyselina



aceton

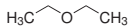


akrylová kyselina

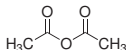


propylen

- **C<sub>4</sub>**:



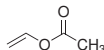
diethylether



acetanhydrid



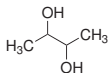
*n*-butanol



vinyl-acetát



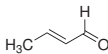
maleinová kyselina



butan-2,3-diol



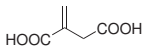
buta-1,3-dien



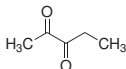
krotonaldehyd

# Užití kvasných procesů

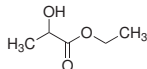
- **C<sub>5</sub>:**



itakonová  
kyselina

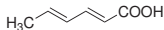


pentan-2,3-dion

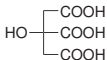


ethyl-laktát

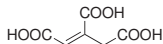
- **C<sub>6</sub>:**



sorbová  
kyselina



citronová  
kyselina

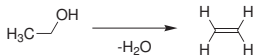


akonitová  
kyselina

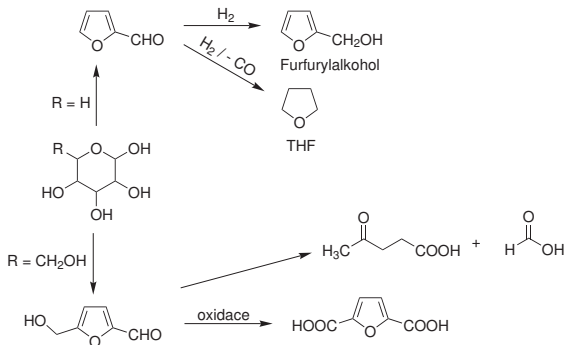
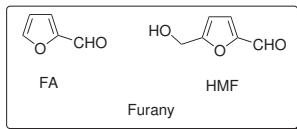


Ethanol a jiné alkoholy

- Příprava fermentací cukrů.
- Transformace na karboxylové kyseliny a alkeny, vstupní suroviny chemického průmyslu.
- Původní způsob výroby ethylenu:





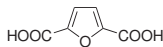


Příprava katalytickou dehydratací pěti- a šestiuhlíkatých cukrů.

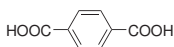
- Xylosa je nejlepším surovinou pro přípravu furfuralu (FA), 80% selektivita při 90% konverzi.
- Hydroxymethylfurfural (HMF) vzniká ze šestiuhlíkatých cukrů. Glukosa je katalyticky převáděna na fruktosu.
- Výborné výtěžky poskytuje  $\text{CrCl}_2$  v iontových kapalinách.

### • Furan-2,5-dikarboxylová kyselina

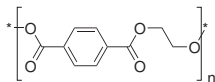
- Možná náhrada tereftalové kyseliny.
- Výroba katalytickou oxidací HMF vzduchem.



furan-2,5-dikarboxylová  
kyselina

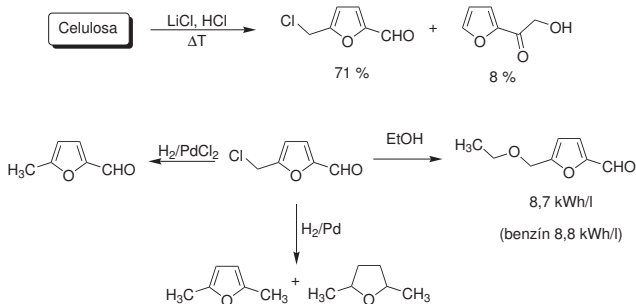


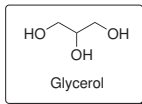
tereftalová  
kyselina



PET poly(ethylentereftalát)

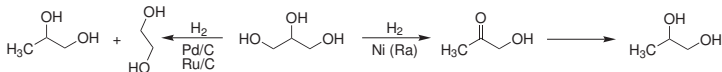
## Biopaliva odvozená od furanu





- Zdrojem výroba mýdla z triacylglycerolů, výroba bionafty.
- Chemické transformace podobné chemii cukrů.
- Zelené rozpouštědlo.

## Redukce



## Dehydratace

Poskytuje hydroxypropionaldehyd, hydroxyaceton a akrolein (vých. látka příravy kys. akrylové).

## **Biotransformace, fermentace**

Glycerol může být fermentován na propan-1,3-diol, který s kys. tereftalovou poskytuje polyester Sorona (DuPont).

## **Glycerolkarbonát**

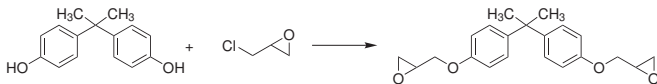
Může se stát náhradou za dimethyl-karbonát při výrobě polykarbonátů a urethanů.



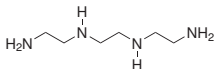
## **Epichlorhydrin**

Surovina pro výrobu epoxidových pryskyřic.

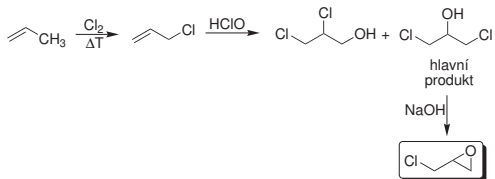
## Epichlorhydrin



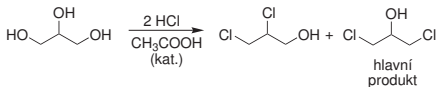
Tvrzení:

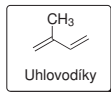


Dosud:

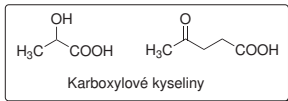


Dow:





**Isopren** může být produkován GMO (bakteriemi). Výroba umělého kaučuku. Výroba dalších uhlovodíků tímto způsobem není v současné době ekonomická.

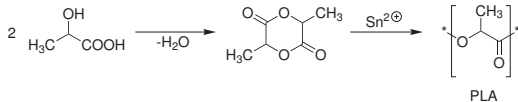


## Kyselina mléčná

- Vyráběna fermentací, také např. xylosy (využití hemicelulosity).

## Kyselina mléčná

- Nesnadná izolace z roztoku ve formě vápenaté soli, následuje vytěsnění pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$  (odpad).
- Surovina pro výrobu *polylaktátu* (PLA):



- Biologicky odbouratelný polymer.
- Vlastnostmi se blíží polystyrenu PS nebo PET.
- Užití: vlákna (oděvy, vstřebatelné chirurgické nitě), stenty. . .
- Estery kyseliny mléčné mohou být použity jako organická rozpouštědla (náhrada acetonu).



## Použití polylaktátu

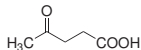


## Kyselina jantarová



- Příprava fermentací.
- Nesnadná izolace z roztoku ve formě vápenaté soli, následuje vytěsnění pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$  (odpad).
- Použití esterů (sukcinátů): výchozí látka pro přípravu butan-1,4-diolu, THF,  $\gamma$ -butyrolaktonu, polyesterů.

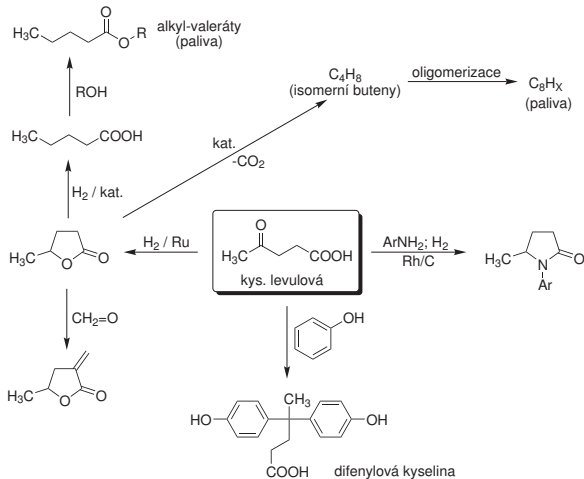
## Kyselina levulová



- Snadno dostupná ze šestiuhlíkatých cukrů, transformace HMF.

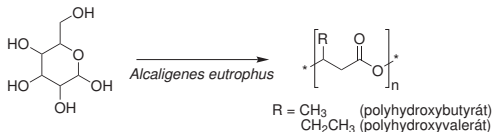
## Kyselina levulová

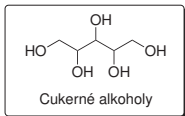
- Surovinou pro přípravu pyrrolidonů, laktonů, esterů, *difenylové kyseliny* (potenciální náhrada bisfenolu):



## Polyhydroxyalkanoáty

- Polymery odvozené od 3-hydroxyvalerové (pentanové) a 3-hydroxymáselné (butanové) kyseliny.
- Vlastnosti velice podobné polyethylenu a polypropylenu.
- Nevýhodou je jejich vyšší cena.
- Výroba fermentací glukosy pomocí bakterie *Alcaligenes eutrophus*. Polymer je ukládán jako zásobní látka bakterií.
- Za optimálních podmínek může polymer představovat až 80 % hmotnosti buňky, nákladná je však jeho separace centrifugací.



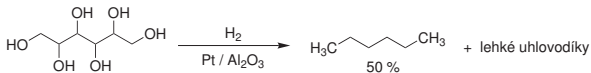


Připravovány z příslušných cukrů redukcí (hydrogenací).

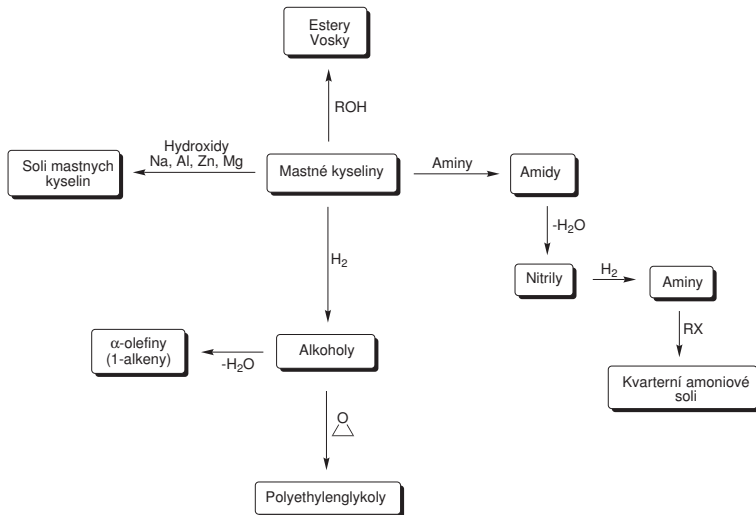
## Xylitol

## Sorbitol

- Redukce glukosy.
- Může být transformován na uhlovodíky reakcí v kapalně fázi. Produkty dehydratace jsou hydrogenovány na uhlovodíky:

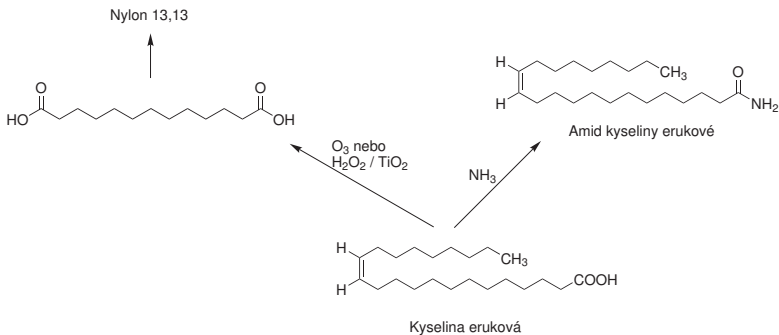


# Využití mastných kyselin



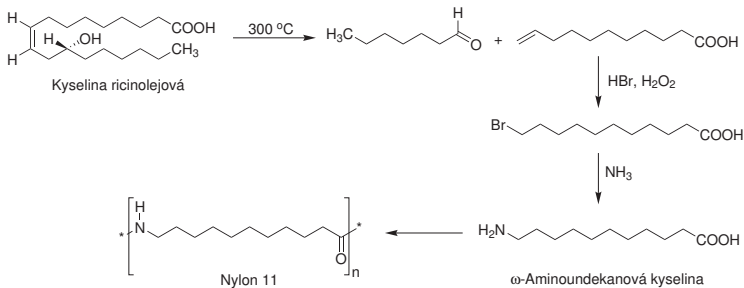
# Využití kyseliny erukové

- Složka tuků brukvovitých rostlin – řepka, hořčice (až 50 % z mastných kyselin).
- Toxická.
- Amid využíván jako omezovač tření.



# Využití kyseliny ricinolejové

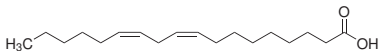
- Izolována z ricinového oleje (90 % z mastných kyselin).
- Výroba  $\omega$ -aminoundekanové kyseliny  $\rightarrow$  Nylon 11 (konstrukční materiál v automobilovém průmyslu).



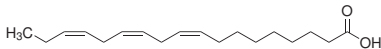


# Využití kyseliny linolové a linolenové

- Izolovány ze semen lnu (70 % z mastných kyselin).
- Snadno polymerují, užití jako pojivo (olejové barvy, fermeže, linoleum).

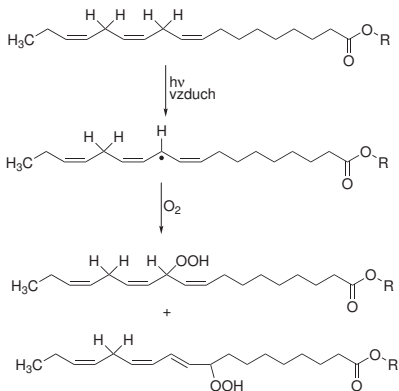


Kyselina linolová



Kyselina linolenová

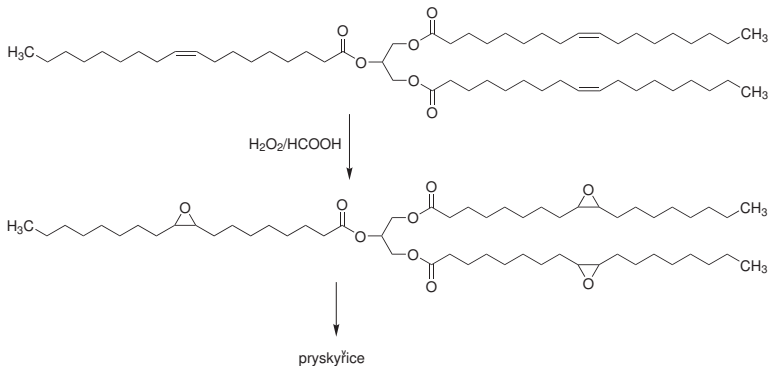
# Využití kyseliny linolové a linolenové



- Hydroperoxydy tuků obsahujících kys. linolenovou lze použít jako makroiniciátory radikálové polymerace jiných monomerů (alkyl-akrylátů), vznikají biokompatibilní a částečně degradovatelné polymery.

# Pryskyřice založené na rostlinných olejích

- Epoxidovaný ricinový nebo sójový olej.
- Biodegradovatelná pryskyřice.



# Složení rostlinných olejů

Rostlinný olej	Dvojných vazeb	Obsah mastné kyseliny (%)				
		kys. palmitová	kys. stearová	kys. olejová	kys. linolová	kys. linolenová
Palmový	1,7	43	4	41	10	–
Olivový	2,8	14	3	71	10	1
Řepkový	3,8	4	2	56	26	10
Sezamový	3,9	9	6	41	43	1
Sójový	4,6	11	4	23	53	8
Slunečnicový	4,7	5	3	37	54	8
Lněný	6,6	6	4	19	15	57