

Zelená chemie

Obnovitelné a neobnovitelné zdroje surovin

Jaromír Literák



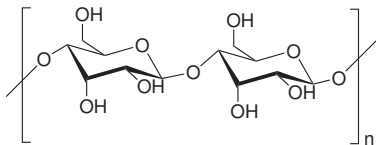
Biomasa jako zdroj surovin

- 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.
- 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, 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 β -D-glukopyranosových jednotek propojených 1 \rightarrow 4 vazbami.

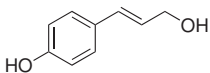


Celulosa tvoří dlouhé lineární molekuly složené z 7000–15000 glukosových jednotek. Molekuly celulosy mezi sebou tvoří silné vazby prostřednictvím vodíkových můstků. Vznikají tuhá polymerní vlákna, stavební materiál buněčné stěny.

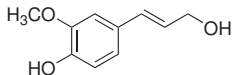
Ligno-celulosevá biomasa

Hemicelulosa – kromě glukosy obsahuje celou řadu dalších cukrů (xylosa, mannososa, galaktosa, arabinosa) a uronové kyseliny. Molekula hemicelulosity obsahuje obvykle 500–3000 jednotek.

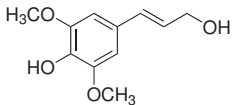
Lignin – Složitý zesíťovaný polymer vznikající radikálovou polymerací ze základních jednotek:



p-kumaryl alkohol

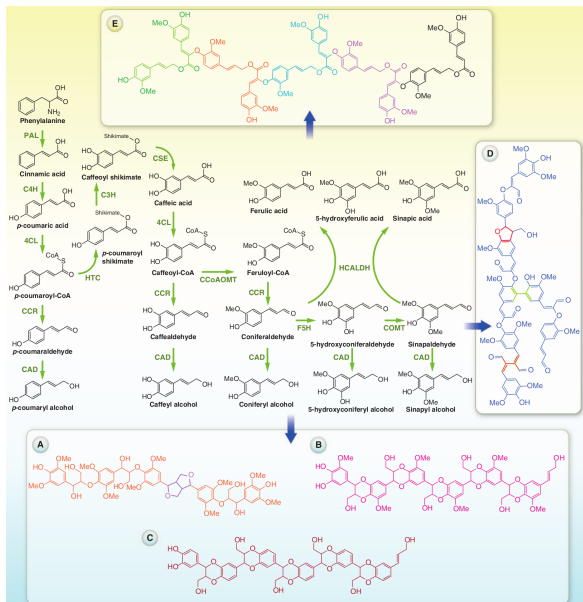


koniferyl alkohol

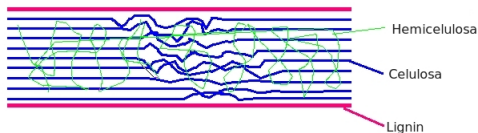


sinapylalkohol

Biosyntéza ligninu



Ligno-celulosevá biomasa



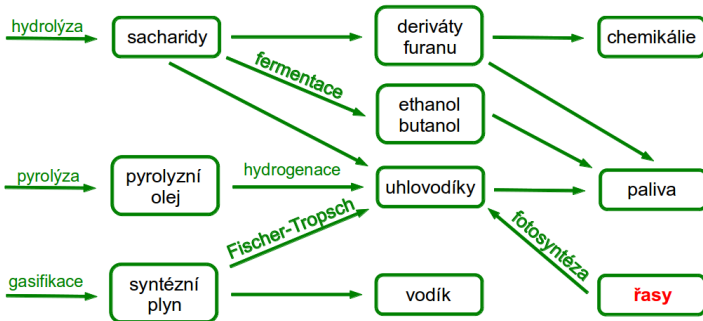
Obsah celulosy, hemicelulosy a ligninu v rostlinných zbytcích

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

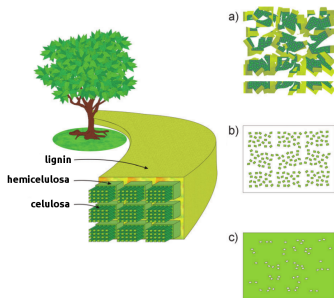


biomasa



Frakcionace složek ligno-celulosové biomasy

Frakcionace při teplotách 100–180 °C. **Tři základní přístupy:**

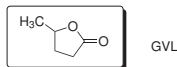


a) Hluboká depolymerace – kysele katalyzovaná hydrolýza všech složek → oligosacharidy a fragmenty ligninu (jejich následná separace srážením antisolventem nebo chemickými reakcemi).

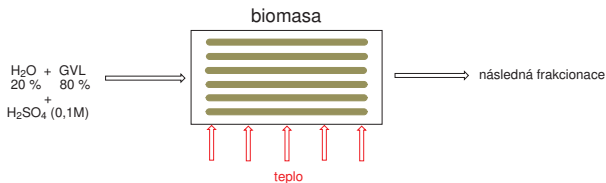
b) „Odloupnutí“ vrstvy ligninu (a hemicelulosity) – kyselý nebo bazický rozklad ligninu, zůstanou vlákna celulosy (pro fermentaci).

c) Extrakce celulosy a hemicelulosity – zůstane ligninová matrice.

Frakcionace s využitím γ -valerolaktonu (GVL) – zdroj biomasa.



Zpracování stonků kukuřice, javorového dřeva. . .



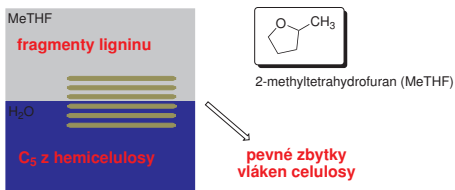
150–180 °C – hydrolýza hemicelulosity → frakce bohatá na C₅.

180–220 °C – hydrolýza celulosity → frakce bohatá na C₆.

Odloupenutí vrstvý ligninu

Depolymerace ligninu působením směsi kyseliny šťavelové a mravenčí při 80–140 °C.

Dvoufázové uspořádání (H₂O/2-methyltetrahydrofuran).



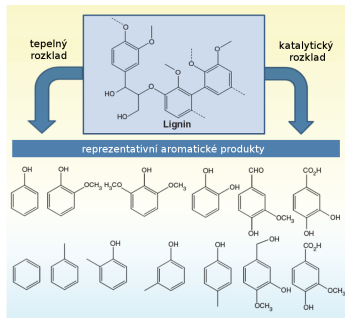
2-Methyltetrahydrofuran lze vyrobit z biomasy, vykazuje **inverzní závislost rozpustnosti** ve vodě na teplotě.

Rozkladem ligninu vznikají potenciálně **hodnotné látky fenolické povahy**.

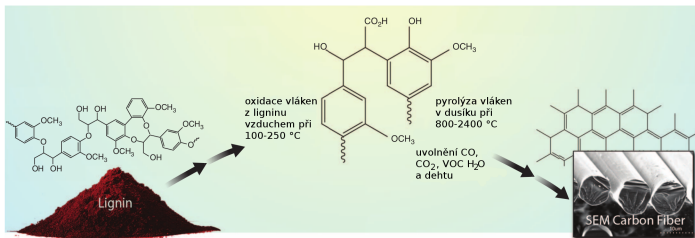
Dnes odpad při **výrobě buničiny** (často jako sulfonové kyseliny).

Převedení na paliva a chemikálie znesnadněno pestrým složením ligninu a produktů jeho depolymerace. Možné cesty:

- Reduktivní štěpení (působení H_2 + katalyzátoru).
- Oxidativní štěpení.
- Tepelný rozklad.



Výroba **uhlíkových vláken**.



Vlákná vyrobená z ligninu však nedosahují mechanických kvalit vláken získaných z polyakrylonitrilu (PAN).

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

Teplný rozklad biomasy

- Rozklad hmoty bohaté na uhlík při vysoké teplotě (i přes 1000 °C) v přítomnosti H₂O 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:



- Vždy vzniká proměnlivé množství **popela**, **dehtu** nebo **pyrolýzního oleje**. Jeho složení závisí na podmínkách.

Tepelný rozklad biomasy

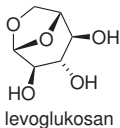
V biomase je asi jen **65–87 %** kyslíku potřebného pro přeměnu přítomného uhlíku na CO.

biomasa	zastoupení prvků / %					C _x H _y O _z		
	C	H	O	N	S	x	y	z
glukosa						1	2	1
bramborový škrob	42,50	6,40	50,80	0,00	0,00	1,0	1,79	0,90
piliny z topolu	42,70	6,20	50,90	0,10	0,10	1,0	1,73	0,89
piliny ze smrku	50,26	6,72	42,66	0,16	0,20	1,0	1,59	0,64
stonek rýže	36,90	4,70	32,50	0,30	0,06	1,0	1,52	0,66
kůra	77,56	8,69	13,30	0,59		1,0	1,34	0,13
smrk	51,60	4,90	42,60	0,90		1,0	1,13	0,62
uhlí	75,80	4,40	16,70	1,89	1,22	1,0	0,69	0,17

Zplynění biomasy – termická přeměna biomasy na směs CO, H₂, CO₂, CH₄, VOC, dehet (benzen a PAHs), H₂S, HCl, NH₃, 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 H₂O, CO₂, levoglukosan, 2-hydroxyacetaldehyd a methoxyfenoly z ligninu.



1 Gasifikace:

700–850 °C – vznikají plynné olefiny, CO, CO₂, H₂, H₂O, aromáty a fenoly (dehet).

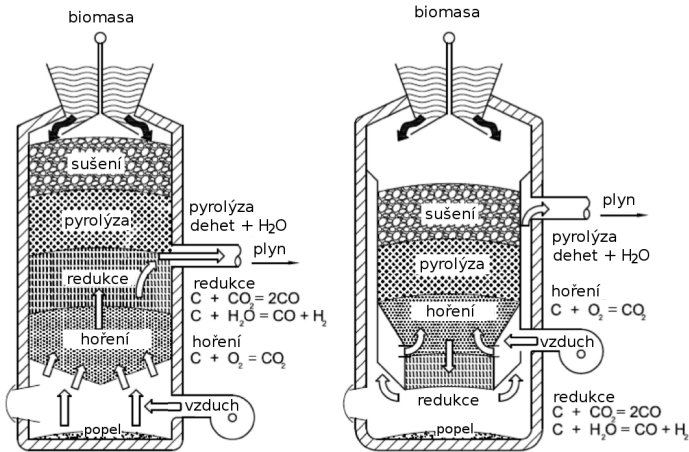
850–1000 °C – tvorba sekundárních produktů (PAHs, CO, CO₂, H₂, H₂O).

- Dehet může rovněž podléhat z části parnímu reformování.

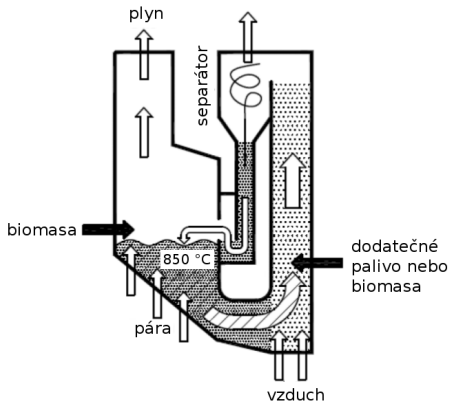
Dva typy reaktorů pro pyrolýzu a zplynění:

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

Reaktory s pevným ložem



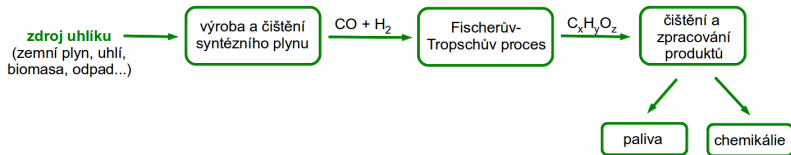
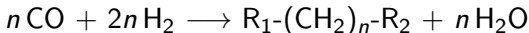
Reaktor s fluidním ložem



- Rozklad biomasy za vysoké teploty a tlaku v přítomnosti vody. Reakce v superkritické vodě (scH_2O).
- 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_2 , CH_4 , CO a CO_2).
- 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**.

Složení produktů závisí především na **teplotě, režimu v reaktoru, katalyzátoru a složení syntézního plynu.**

Katalyzátory na bázi přechodných kovů: **Fe** (méně vodíkem nasycené produkty), nebo **Co/SiO₂** a **Co/Al₂O₃**.

Nízkoteplotní F-T (LTFT) – teplota okolo 230 °C, produkty tvoří dvě fáze již za podmínek v reaktoru.

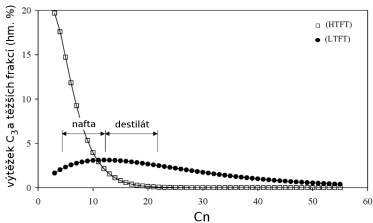
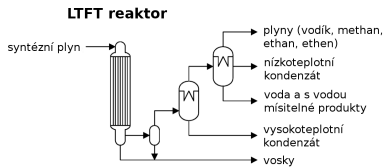
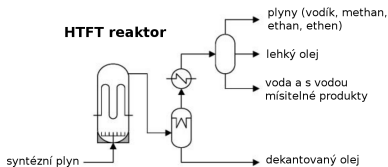
Hlavním primárními produkty jsou **lineární uhlovodíky** a **α-olefiny, alkoholy**, dále **aldehydy, karboxylové kyseliny**.

Vysokoteplotní F-T (HTFT) – teplota okolo 340 °C, reaktanty i produkty v reaktoru jsou v plynné fázi.

Za vysoké teploty dochází k sekundárním reakcím → více **větvených uhlovodíků, aromátů, ketonů, karboxylových kyselin...**

Složení produktů odlišné od složení ropy!

Fischerův–Tropschův proces



Composition	Fe-HTFT	Fe-LTFT	Fe-LTFT	Co-LTFT
	SAS	SSBP	ARGE	SSBP
	340 °C	230 °C	230 °C	220 °C
Naphtha (C_3-C_{10})				
Paraffins	13	29	60	54
Olefins	70	64	32	35
Aromatics	5	0	0	0
Oxygenates	12	7	8	11
Distillate (C_{11}-C_{22})				
Paraffins	15	44	66	80
Olefins	60	50	26	15
Aromatics	15	0	0	0
Oxygenates	10	6	8	5

Surový produkt F-T syntézy nelze obvykle přímo použít jako palivo.

Benzín – max. 18 obj.% olefinů (F-T více), max. 30 obj.% aromátů (F-T méně). Směs má také nízké oktanové číslo (dominance nevětvených uhlovodíků).

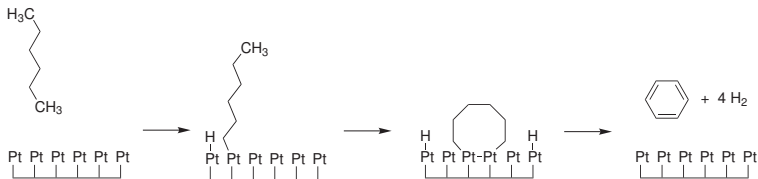
Letecký petrolej – aromáty max. 25 obj.% (vyhovuje), ale nevyhovuje co do teploty tuhnutí (dominance nevětvených uhlovodíků).

Nafta – dobré cetanové číslo (lineární uhlovodíky), nevyhovuje hustota (málo aromátů) a teplota tuhnutí (viskozita při nízkých teplotách).

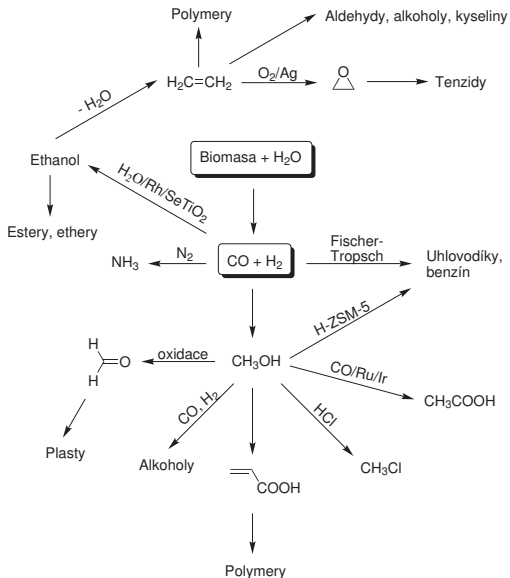
Produkt HTFT ale může splnit EURO-4.

Přepřacování surových produktů Fischerova-Tropschova procesu:

- **Krakování** (Shell – krakování vosků z F-T).
- **Hydrogenace** olefinů a oxygenovaných produktů → konvenční technologie.
- **Isomerace** (skeletální, pozice násobných vazeb).
- **Alkylace** aromátů, oligomerace olefinů.
- **Metathese** olefinů.
- Katalytické **reformování** – zvýšení obsahu aromátů (zvýšení oktanového čísla).

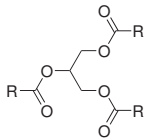


Využití syntézního plynu

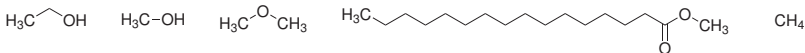


Podle směrnice Evropské komise (2003/30/ES) jsou **biopalivy**:

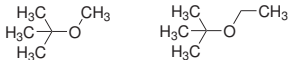
- Bio-H₂, syntetická biopaliva, čistý rostlinný olej.



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



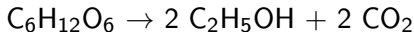
- methyl(*terc*-butyl)ether (z bio-MeOH), ethyl(*terc*-butyl)ether (z bio-EtOH).



Rozlišujeme několik generací **biopaliv**:

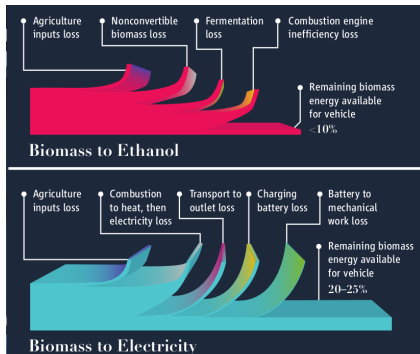
- **Biopaliva 1. generace** jsou vyráběna z polysacharidů a olejnin, namnoze získávaných z plodin určených k výživě (bioláh z cukrů, biodiesel z rostliných olejů).
Mohou konkurovat výrobě potravin, zabírají ornou půdu.
- **Biopaliva 2. generace** vyráběná z ligno-celulosových zbytků nebo nejedlých tuků zplyněním a syntézou kapalných paliv a CH_4 nebo anaerobním kvašením s výrobou CH_4 .
Nekonkurují výrobě potravin.
- **Biopaliva 3. generace** vyráběná z řas a mikroorganismů – přímá výroba H_2 , CH_4 a vyšších uhlovodíků.

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

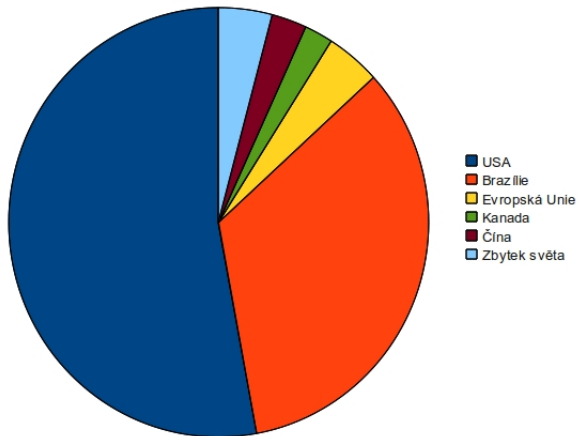


- Maximální koncentrace ethanolu v roztoku 15–16% → rektifikace na azeotrop (96 %) → odvodnění na čistý ethanol.
- Pohonná hmota: směs s benzínem nebo samotný ethanol.
- **Výhody bioethanolu jako paliva:**
 - Vysoké **oktanové číslo** – 129 (benzín 91–99).
 - Nižší obsah benzenu a síry v palivu.
 - Zvyšuje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

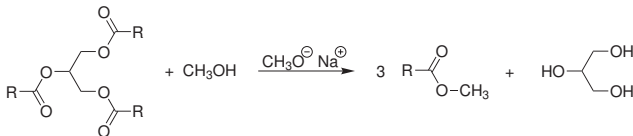


Rozdělení světové produkce bioethanolu



Bionafta (bio-diesel)

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



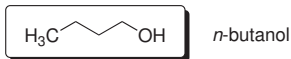
- Katalyzátorem mohou být také pevné kyselé pryskyřice → esterifikace kyselin.
- **Výhody bionafty jako paliva:**
 - Je netoxická s snadno diodegradovatelná.
 - V motoru vznikají čistější výfukové plyny (méně tuhých částic, nespálených uhlovodíků a CO).
 - Zvyšuje **cetanové číslo** směsi. Zvyšuje lubricitu 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 ² /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.

- 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 → elektrina: 75–80 %).
- Produkce odpadů.
- Pěstování plodin i jejich zpracování vyžaduje velká množství vody.

Spotřeba vody při produkci energie

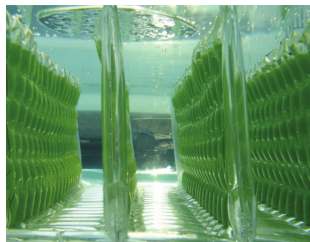
	litr H ₂ O/MWh energie
Těžba ropy	10–40
Rafinace ropy	89–150
Rafinace ropných břidlic	170–680
Gasifikace uhlí	asi 900
Jaderná elektrárna★	950
Geotermální elektrárna★	1.900–4.200
Další fáze těžby ropy	7.600
Jaderná elektrárna	94.600–227.100
Zalévání kukuřice (bioethanol)	2.270.000–8.670.000
Zalévání soji (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-H₂, ethanol, krátké uhlovodíky.
- Anaerobní fermentací zbytků řas vzniká CH₄.

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).

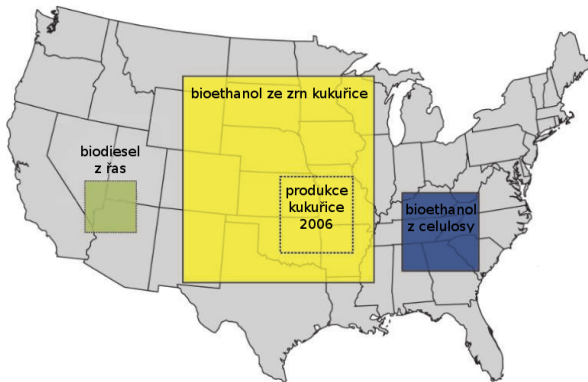
- **Nectnosti řas:**

- 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 CO₂ (lidská CA).

- Také fotosyntetizující bakterie produkující uhlovodíky – po genetickém zásahu lze docílit až 90% přeměny CO₂ na uhlovodíky (na úkor růstu a množení buňky).

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



Anaerobní kvašení

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



Anaerobní kvašení

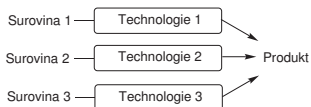
- Bioplyn vykazuje nejvyšší palivovou výtěžnost (v ekvivalentu nafty) z hektaru:

zdroj	palivová výtěžnost / (dm³/ha)
biodiesel z olejnin	1.200
dřevo	1.300
bioethanol	1.450
biomasa na benzín (BTL)	3.100
bioplyn	10.000

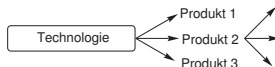
- Přímé spalování a ohřev nebo výroba elektrické energie a ohřev (kogenerace).
- Nejvyšší účinnost výroby energie nabízejí palivové články (v kogeneraci). Požadavky na vysokou čistotu vstupního plynu však činí zatím tuto technologii méně ekonomickou.

- 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:

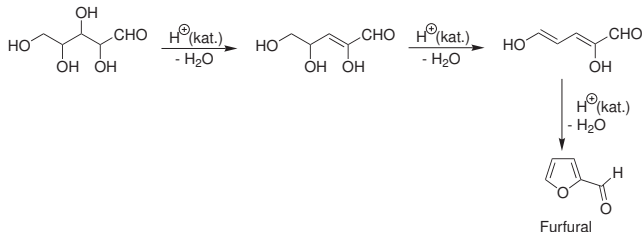
- Lignocelulosová biomasa
- Zpracování plodin (obiloviny, olejnin)
- Zelená biomasa (tráva, nezralé obiloviny, vojtěška)
- Biorafinerie založená na cukrech a syntézním plynu (fermentace, výroba syntézního plynu)

Existuje několik generací biorafinerií.



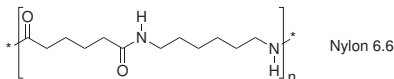
- 1748:** A. S. Marggraf publikoval práci věnovanou izolaci cukru z různých rostlin.
- 1801:** Ve Slezsku vzniká první cukerná rafinerie (cukrová řepa).
- 1811:** G. S. C. Kirchhoff objevil hydrolýzu škrobu na glukosu (katalýza HCl).
- 1812:** Ve Výmaru vzniká první závod na výrobu cukru hydrolýzou škrobu,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

1831: Destilací otrub v přítomnosti zředěné H_2SO_4 byl připraven **furfural**. Podobně další suroviny bohaté na hemicelulosu.



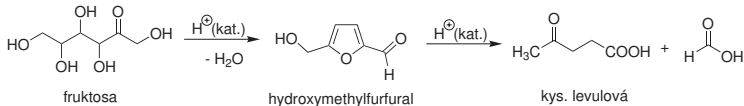
1921: Quaker Oats Cereal Mill v Cedar Rapids, Iowa, zpracovává vedlejší produkty mletí obilnin. Produkce furfuralu 2,5 tuny/d.

- 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).

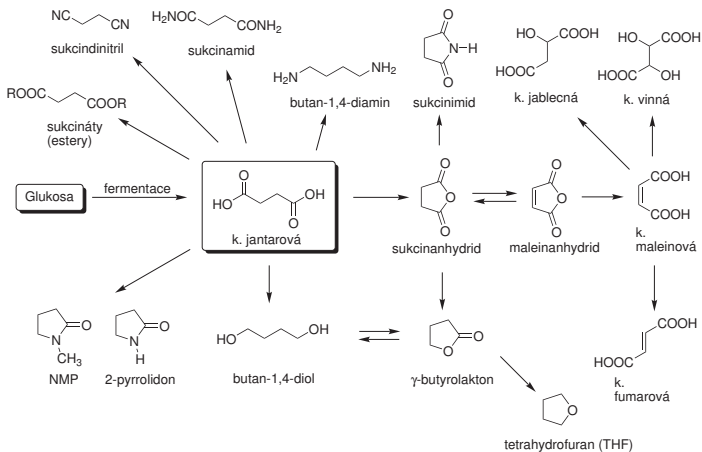
1895: Boehringer-Ingelheim zavádí průmyslovou výrobu kys. mléčné kvasným procesem (konzervování potravin, výroba barviv, textilní a kožedělný průmysl).

1901: W. Normann objevil ztužování tuků kat. hydrogenací (H₂/Ni).

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

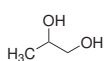
Historie biorafinerie

1960-70: Navržení celých produkčních schémat chemických látek, zdrojem je dřevo. Ve své době nebylo využito.

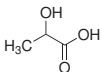


Užití kvasných procesů

- Kvasné procesy hrají důležitou roli v biorafinerii. Dostupné produkty:
- **C₁**: CH₄, CH₃OH, CO₂
- **C₂**: CH₃CH₂OH, CH₃COOH, CH₃CHO, CH₂=CH₂
- **C₃**:



propylenglykol



mléčná
kyselina



aceton

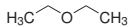


akrylová
kyselina

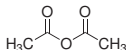


propylen

- **C₄**:



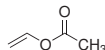
diethylether



acetanhydrid



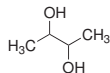
n-butanol



vinyl-acetát



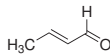
maleinová
kyselina



butan-2,3-diol



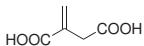
buta-1,3-dien



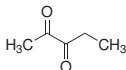
krotonaldehyd

Užití kvasných procesů

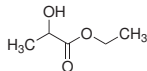
- **C₅:**



itakonová
kyselina

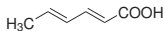


pentan-2,3-dion

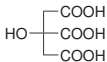


ethyl-laktát

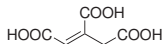
- **C₆:**



sorbová
kyselina



citronová
kyselina

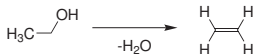


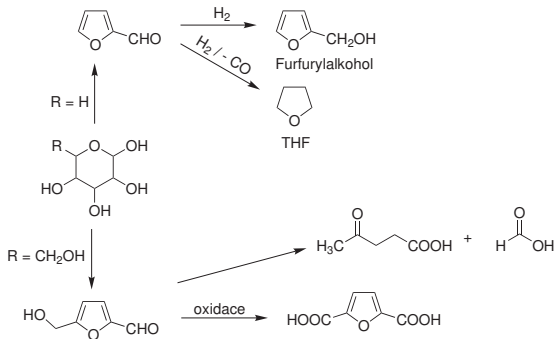
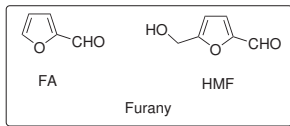
akonitová
kyselina



Ethanol a jiné alkoholy

- Příprava fermentací cukrů (max. 15% roztok).
- Izolace destilací a sušením.
- Transformace na karboxylové kyseliny a alkeny, vstupní suroviny chemického průmyslu.
- Brazkem vyrábí z bioethanolu ethen.
- Původní způsob výroby ethylenu:



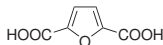


Příprava **katalytickou dehydratací pěti- a šestiuhlíkatých cukrů.**

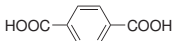
- Xylosa je nejlepším surovinou pro přípravu furfuralu (FA), 80% selektivita při 90% konverzi.
- Hydroxymethylfurfural (HMF) vzniká ze šestiuhlíkatých cukrů. Glukosa je katalyticky převáděna na fruktosu.
- Výborné výtěžky poskytuje CrCl_2 v iontových kapalinách.

Furan-2,5-dikarboxylová kyselina

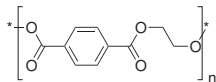
- Možná náhrada tereftalové kyseliny.
- Výroba katalytickou oxidací HMF vzduchem.



furan-2,5-dikarboxylová
kyselina

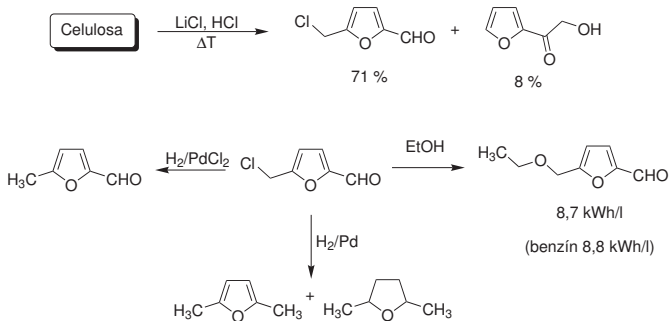


tereftalová
kyselina



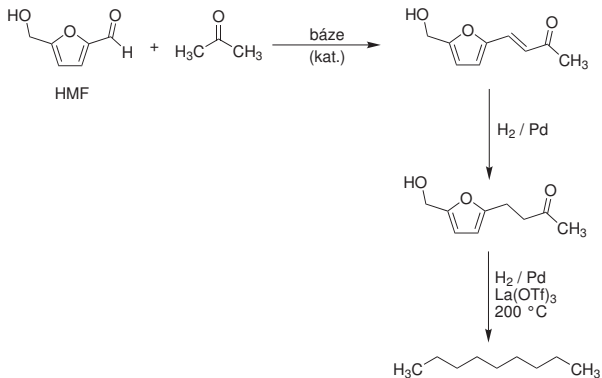
PET poly(ethylenetereftalát)

Biopaliva odvozená od furanu

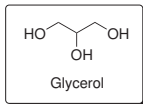


Hydrogenací vznikají těkavé látky problematicky použitelné jako paliva.

Biopaliva odvozená od furanu

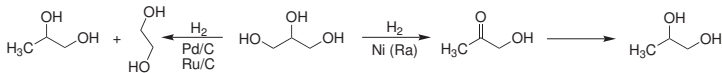


Aldolovou kondenzací a následnou hydrogenací lze připravit hodnotnější látky (uhlovodíky).



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

Redukce:



Dehydratace:

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

Biotransformace, fermentace:

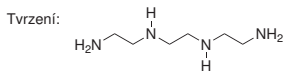
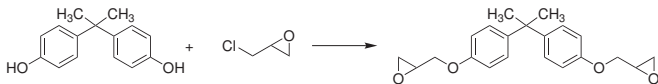
Glycerol může být fermentován na propan-1,3-diol, který s kys. tereftalovou poskytuje polyester **Sorona** (DuPont).

Glycerolkarbonát

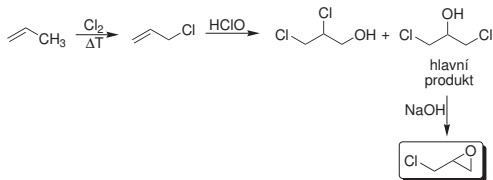
Může se stát náhradou za dimethyl-karbonát při výrobě polykarbonátů a urethanů.



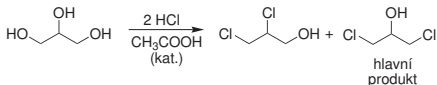
Epichlorhydrin – surovina pro výrobu epoxidových pryskyřic.

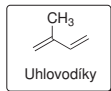


Dosud:

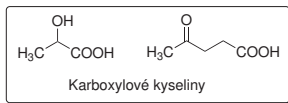


Dow:





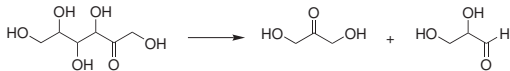
Isopren může být produkován GMO (bakteriemi). Výroba umělého kaučuku. Výroba dalších uhlovodíků tímto způsobem není v současné době ekonomická.



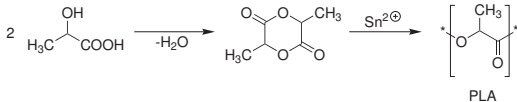
Kyselina mléčná

Vyráběna fermentací, také např. xylosy (využití hemicelulosity). Nesnadná izolace z roztoku ve formě vápenaté soli, následuje vytěsnění pomocí $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4$ (odpad).

Kyselinu mléčnou lze rovněž připravit z cukrů (ligno-celulosové biomasy) katalytickým rozkladem, který zahrnuje retroaldolovou reakci a isomeraci:

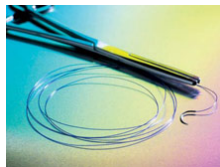


Surovina pro výrobu **polylaktátu** (PLA):

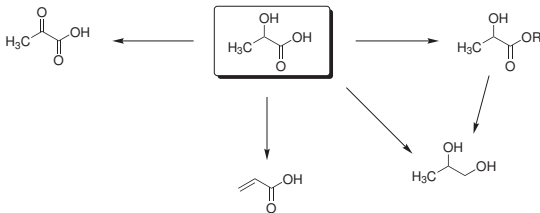


- Biologicky odbouratelný polymer.
- Vlastnostmi se blíží polystyrenu PS nebo PET.
- Užití: vlákna (oděvy, vstřebatelné chirurgické nitě), stenty...

Použití polylaktátu:

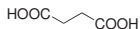


Deriváty kyseliny mléčné:



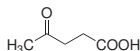
Estery mohou být použity jako dobrá **organická rozpouštědla** (např. náhrada acetonu).

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, γ -butyrolaktonu, polyesterů.

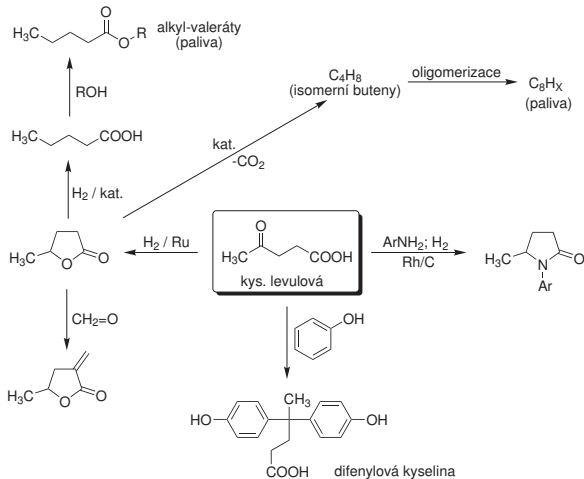
Kyselina levulová



- Snadno dostupná ze šestiuhlíkatých cukrů, transformace HMF.

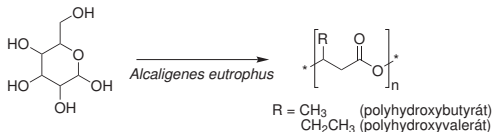
Kyselina levulová

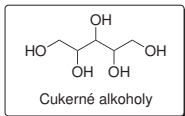
Surovinou pro přípravu pyrrolidonů, laktonů, esterů, **difenylové kyseliny** (potenciální náhrada bisfenolu A):



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.



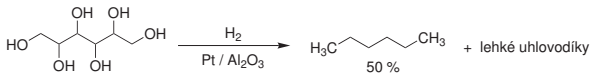


Připravovány z příslušných cukrů redukcí (hydrogenací).

Xylitol

Sorbitol

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



Zemědělství a potravinářství produkuje velká množství odpadů bohatých na bílkoviny (peří, zbytky rostlin. . .).

Zbytky obsahující esenciální aminokyseliny lze užít jako krmiva.

Nevyhnutelný odpad při výrobě biopaliv.

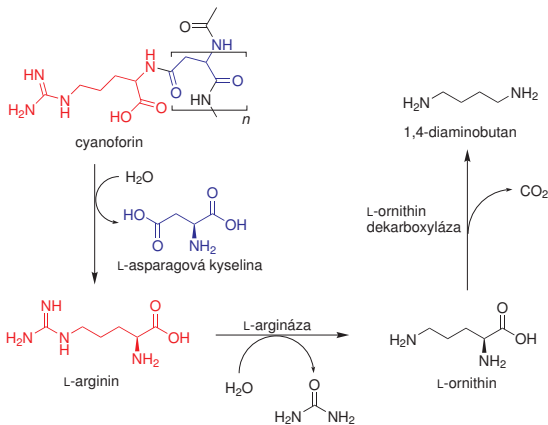
AFEX – ammonia fiber expansion: z biomasy oddělíme roztok proteinů, vlákna zůstanou.

Zpracování proteinů: hydrolyza kyselá, bazická (soli jako odpady) nebo hydrolyza enzymatická.

Izolace aminokyselin: klasická separace nebo selektivní enzymatická transformace určitých aminokyselin.

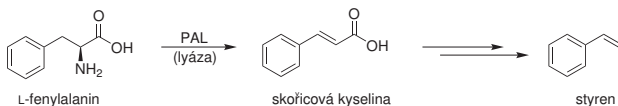
Využití aminokyselin

Cyanoforin – kopolymer L-asparagové kyseliny a L-argininu.
Vzniká fermentací protamylasy (na bílkoviny bohatá frakce škrobu z brambor) na ethanol, zůstává jako nerozpustný zbytek ve směsi.

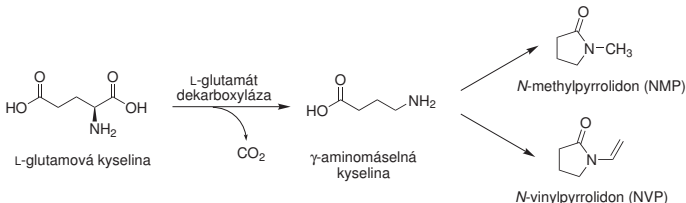


Využití aminokyselin

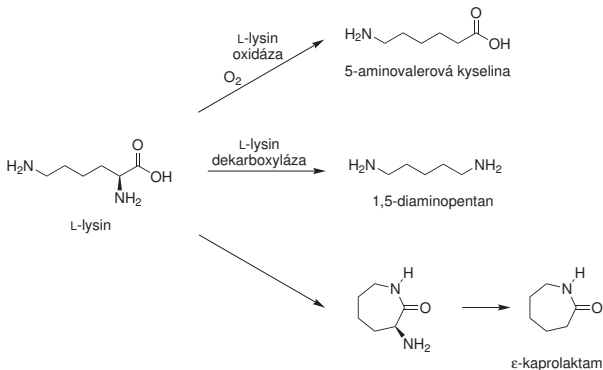
L-Fenylalanin – lze jej relativně levně získat fermentací.



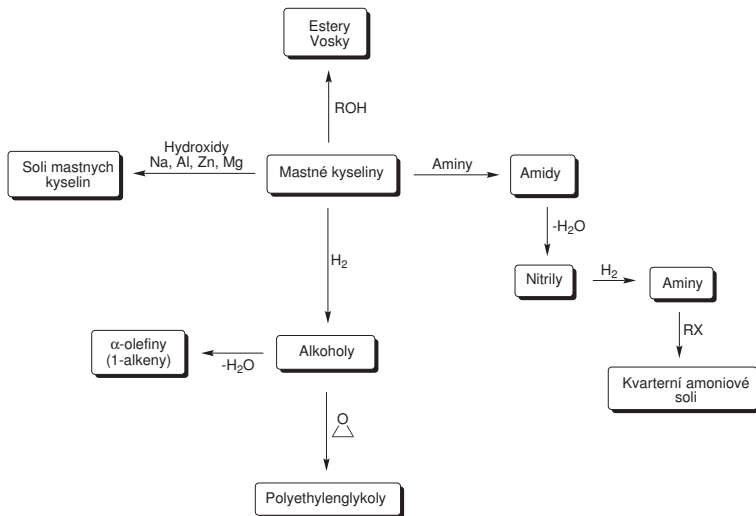
L-Glutamová kyselina – snadno dosažitelná hydrolyzou proteinů. Výchozí látka mnoha syntéz. Ekonomicky a podle LCA je zatím výhodná jen příprava **N-methylpyrrolidonu (NMP)** a **N-vinylpyrrolidonu**.



L-Lysin

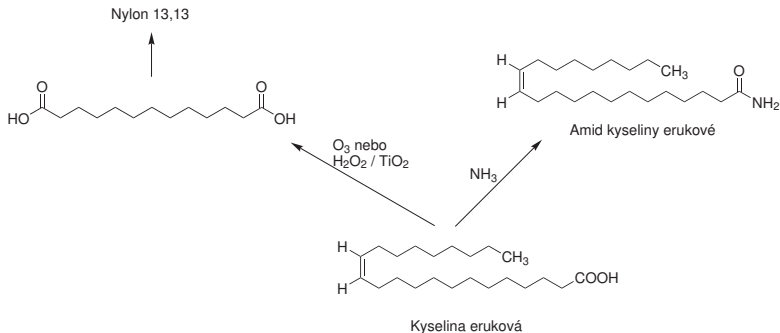


Využití mastných kyselin



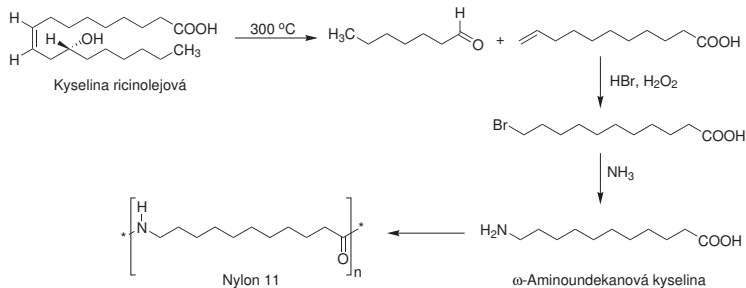
Využití kyseliny erukové

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



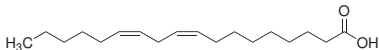
Využití kyseliny ricinolejové

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

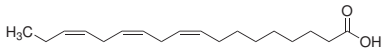


Využití kyseliny linolové a linolenové

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

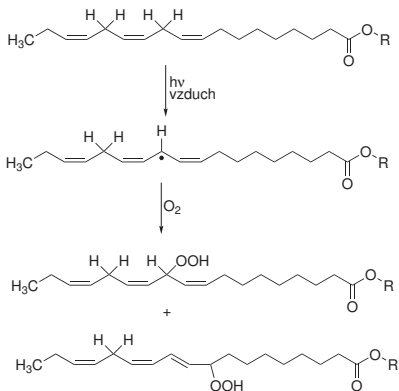


Kyselina linolová



Kyselina linolenová

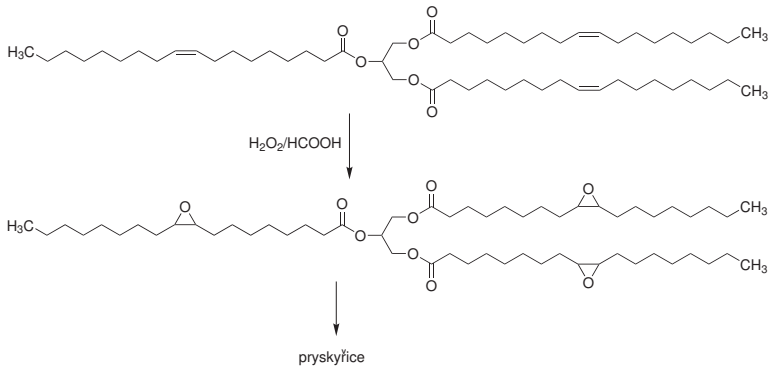
Využití kyseliny linolové a linolenové



- 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