

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Příprava směsi metyl a butyl esterů transesterifikací
řepkového oleje**

Bc. Bohdan Hrušat

Diplomová práce

2018

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

**The preparation of mixture of methyl and butyl esters
by transesterification of rapeseed oil**

Bc. Bohdan Hrušat

Master thesis

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Bohdan Hrušat**
Osobní číslo: **C16529**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Příprava směsi metyl a butyl esterů transesterifikací
řepkového oleje**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši o současném stavu výroby biopaliv, zaměřte se na estery mastných kyselin připravovaných homogenní transesterifikací včetně využití více alkoholů současně.
2. Sestavte fázový diagram systému butanol-methanol-olej a na jeho základě vyberte vhodné molární poměry alkoholů pro transesterifikaci tak, aby byl systém homogenní.
3. Proveďte transesterifikaci za současného použití alkoholů a různých podmínek reakce.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít "optimální" podmínky transesterifikace.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2018


Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlášení autora

Prohlašuji, že tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č.121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 9. 5. 2018

Bohdan Hrušat

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mým rodičům, kteří mi umožnili studium na vysoké škole a po dobu studia mě v něm podporovali.

Také bych rád poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za trpělivost, odborné vedení a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnoval.

Anotace

Práce je zaměřena na použití methanolu a butanolu současně při transesterifikaci řepkového oleje za katalýzy KOH. Výhodou použití butanolu společně s methanolem spočívá v homogenním provedení reakce, protože olej a methanol jsou nemísitelné kapaliny a butanol je mísitelný s oběma látkami (vzniká homogenní směs). V teoretické části byla nejdříve věnována pozornost popisu transesterifikace, tj. výchozím látkám, druhům katalyzátorů, kosolventům včetně použitím více alkoholů současně a popisu fázových rovnováh omezeně mísitelných kapalin. Nejprve byl změřen ternární diagram olej, methanol, butanol pro nízký i vysoký obsah vody v surovinách a určena binodální křivka kvůli zjištění homogenní oblasti. Transesterifikace byla provedena s různými molárními poměry olej:methanol:butanol tak, aby směs byla homogenní a byl studován vliv (i) teploty, (ii) způsobu zastavení, (iii) molárního poměru olej:alkohol a (iv) množství katalyzátoru na transesterifikaci. Bylo zjištěno, že kosolvent výrazně urychluje reakci. Pozornost byla věnována i ztrátám esterů ve vedlejší glycerolové fázi.

Klíčová slova

Transesterifikace, olej, methanol, butanol, biodiesel, ternární diagram

Annotation

The thesis is focused on the use of methanol and butanol together during transesterification of rapeseed oil under KOH catalysis. The advantage of using butanol together with methanol consist in the homogenous reaction mixture because oil and methanol are immiscible liquids and butanol is miscible with both substances (the homogenous mixture is formed). In theoretical section, the attention was focused on the description of transesterification i.e. raw materials, the types of catalysts, cosolvent including the use of more alcohol together and the description of the phase equilibria of the limited miscible liquids. First, the ternary graph of oil, methanol, butanol for the low and high water content of the raw materials was measured and a binodal curve was determined for the finding of homogeneous field. The transesterification was carried out with molar ratios oil:methanol:butanol so that the mixture would be homogeneous and the effect of (i) temperature, (ii) way of stopping the chemical reaction, (iii) the molar ratios of oil:alcohol and (iv) amount of catalyst for transesterification was studied. The attention was also paid to the ester loss in the side glycerol phase.

Keywords

Transesterification, oil, methanol, butanol, biodiesel, ternary graph

Seznam zkratek

B_{vzp}	[°C]	bod vzplanutí esterové fáze
$\check{c}.k._{olej}$	[mg KOH/g]	číslo kyselosti oleje
m_K	[mg/kg]	množství draslíku
m_{KOH}	[g]	navážka katalyzátoru KOH
m_{olej}	[g]	navážka oleje
T	[°C]	teplota reakce
t	[min]	čas reakce
$voda$	[ppm]	obsah vody v esterové fázi
$w_{Butanol}$	[hm%]	množství butanolu v glycerolové fázi
w_{DG}	[hm%]	koncentrace diglyceridů v esterové fázi
w_{ester}	[hm%]	koncentrace esteru v esterové fázi
w_{ester}	[hm%]	ztráty esteru
$w_{glycerol}$	[hm%]	koncentrace glycerolu v glycerolové fázi
$w_{K_2CO_3}$	[hm%]	koncentrace uhličitanu draselného
$w_{K_2HPO_4}$	[hm%]	koncentrace hydrogenfosforečnanu draselného
w_{KHCO_3}	[hm%]	koncentrace hydrogenuhličitanu draselného
w_{KOH}	[hm%]	množství katalyzátoru KOH vůči navážce oleje
w_{MG}	[hm%]	koncentrace monoglyceridů v esterové fázi
$w_{mýdla}$	[hm%]	koncentrace mýdel
w_{TG}	[hm%]	koncentrace triglyceridů v esterové fázi
w_{voda}	[hm%]	obsah vody v glycerolové fázi
x_{BuOH}	[-]	molární zlomek butanolu
x_{MeOH}	[-]	molární zlomek methanolu

x_{olej}	[-]	molární zlomek oleje
Y_{ester}	[hm%]	výtěžek esteru
ν	[mm ² /s]	kinematická viskozita esterové fáze
ρ_{EF}	[g/cm ³]	hustota esterové fáze

Obsah

1 Úvod.....	13
2 Teoretická část	14
2.1 Transesterifikace	14
2.2 Katalýza	15
2.2.1 Homogenní katalyzátory	16
2.2.2 Heterogenní katalyzátory	18
2.2.3 Enzymatické katalyzátory	19
2.3 Suroviny	19
2.3.1 Rostlinný olej / živočišný tuk	20
2.3.2 Alkoholy	21
2.4 Způsob zastavení transesterifikace	23
2.6 Fázové rovnováhy	24
2.7 Použití více typu alkoholu současně	26
2.8 Spolurozpouštědlo	28
3 Experimentální část.....	30
3.1 Ternární diagram.....	30
3.2 Transesterifikace	31
3.3 Analýza produktů.....	33
4 Výsledky a diskuze	40
4.1 Ternární diagram.....	40
4.2 Vliv teploty a zastavení transesterifikace	44
4.3 Vliv molárního poměru.....	52
4.4 Vliv množství katalyzátoru	57
4.5 Statistické zhodnocení výsledků transesterifikace.....	60

4.6 Stanovení glycerolu a ztrát esterů	61
5 Závěr	65
6 Seznam literatury	67

1 Úvod

Spotřeba energie v dnešní době neustále roste a zásoby fosilních paliv, které se převážně využívají k získání energie klesají a je tedy nutné se připravit na dobu, kdy dojde k jejich vyčerpání. Zdroje energie lze obecně rozdělit na již zmíněné fosilní neobnovitelné zdroje (uhlí, ropa, zemní plyn) a na obnovitelné. Do obnovitelných zdrojů energie patří energie vody, větru, slunce, biomasy. Zpracováním těchto zdrojů získáme biopalivo.

Biopaliva lze obecně rozdělit podle skupenství na tuhá (seno, dřevo), kapalná (biometanol, bionafta) a plynná biopaliva (vodík, bioplyn). Jiné rozdělení spočívá v rozlišení biopaliv podle způsobu získání vstupní suroviny na biopaliva první, druhé a třetí generace.

Biopaliva první generace (konvenční biopaliva) jsou získávány úpravou rostlinných a živočišných produktů využívaných i v potravinářství. Příkladem je fermentace plodin obsahující cukr nebo škrob (obilí, brambory, cukrová třtina) na bioethanol. Do této skupiny patří také FAME (methylestery vyšších mastných kyselin), který lze získat z oleje nebo tuku pomocí transesterifikační reakce. Dalším zástupcem biopaliv první generace je biobutanol vyráběný dvoustupňovým kvasným procesem.

Do biopaliv druhé generace (moderní biopaliva) patří produkty získávané zpracováním nepotravinářské biomasy kam lze zařadit biologický odpad, zemědělský odpad nebo lesní biomasa. Právě původ vstupní suroviny je výhodou biopaliv druhé generace. Energetická náročnost na získání vstupní suroviny je nižší, je ale nutné podotknout, že technologické procesy ke zpracování jsou náročnější. Při výrobě biopaliv druhé generace se vyprodukuje méně emisí a oproti fosilním palivům je zde možnost snížit tvorbu oxidu uhličitého až o 90 % [1]. Do skupiny biopaliv druhé generace patří bioethanol vyrobený z lignocelulózové biomasy nebo biomethanol vyrobený katalytickou konverzí syntézního plynu. Tyto biopaliva nejsou zatím v průmyslovém měřítku vyráběna.

Biopaliva třetí generace jsou teprve ve výzkumu a proto nejsou zatím průmyslově vyráběna. Vstupní surovina je získávána pomocí vhodných řas, které dosahují vysoké výtěžnosti vztaheno na jednotku plochy a také velké rychlosti růstu. Nevýhodou je citlivost kultur na pH nebo obtížnost jejich zpracování [2].

2 Teoretická část

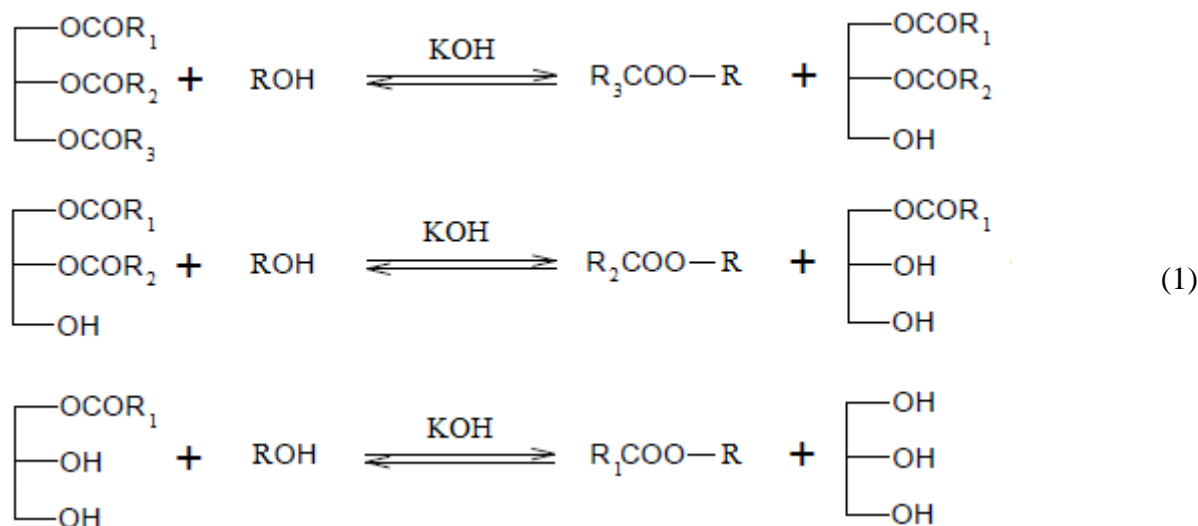
Cílem diplomové práce je sestavení ternárního diagramu pro směs obsahující methanol, butanol a olej při teplotě 25 °C a dále s vhodným molárním poměrem olej:methanol:butanol provést při teplotě 25 °C a 60 °C transesterifikaci a určit optimální reakční podmínky.

V teoretické části bude věnována pozornost způsobu výroby, možnostem katalýzy a výchozím látkám používaných pro výrobu biodieselu. Pozornost bude také věnována kosolventům, fázovým rovnovahám nebo použití více alkoholů současně pro získání homogenní směsi výchozích látek.

2.1 Transesterifikace

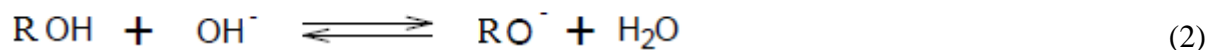
Nejčastější způsob výroby esteru vyšších mastných kyselin neboli biodieselu je pomocí takzvané transesterifikace, což je reakce mezi triglyceridy (obsaženy v rostlinných olejích či živočišných tucích, kapitola 2.3) a nízkomolekulárním alkoholem. Tato reakce za standardních podmínek prakticky neprobíhá, je tedy vhodné použít katalyzátor. Použití katalyzátoru není nutné v případě, pokud reakce probíhala v prostředí superkritického alkoholu, kde je eliminován vliv transportu hmoty (přes fázové rozhraní) díky dokonalé mísitelnosti oleje s nízkomolekulárním alkoholem. Při použití methanolu se transesterifikace provádí při teplotě cca 350 °C a tlaku 40-60 MPa. Při těchto podmínkách je vysoká konverze triglyceridů dosažena již po pár minutách [3]. Ovlivnit kvantitu a kvalitu esteru lze dále volbou molárního poměru olej:alkohol, čistotou výchozích látek teplotou reakce a množstvím katalyzátoru.

Transesterifikace probíhá adičně eliminačním mechanismem nukleofilní substituce. Jedná se o systém 3 následných reakcí, které jsou navíc vratné. V prvním kroku triglycerid (olej) zreaguje na diglycerid, který v druhém kroku přechází na monoglycerid a v poslední kroku na glycerol. V každém kroku vzniká jedna molekula esteru (1).



Kde R_1 , R_2 a R_3 označují acylový zbytek vyšších mastných kyselin. Alkohol je ve schématu označen zkratkou ROH.

Ve skutečnosti triglycerid s alkoholem nereaguje a reakční schéma uvedeno výše je zjednodušeno. Nejdříve dochází k vratné reakci alkoholu s katalyzátorem, čímž vzniká alkoholát a voda (2). Teprve vzniklý alkoholát reaguje v jednotlivých krocích s triglyceridem, diglyceridem a monoglyceridem.



2.2 Katalýza

Katalýza je proces, kdy přidavkem malého množství další látky, která nemění chemickou podstatu reakce a její koncentrace je na konci reakce nezměněna, dojde ke snížení aktivační energie a zvýšení reakční rychlosti. Protože katalyzátor urychluje reakci oběma směry tak použití katalyzátoru neovlivní složení reakční směsi v rovnovážném stavu, ale dochází ke zkrácení času, za který se reakční směs dostane do rovnovážného stavu. Katalyzátor v prvním kroku reaguje s jednou z výchozích látek a následně vzniklý produkt katalyzátor-výchozí látka zreaguje s druhou výchozí látkou, vzniká žádaný produkt reakce a čistý katalyzátor, který lze v závislosti na volbě katalyzátoru i následně separovat.



Kde A a B jsou výchozí látky, P je produkt reakce a k_1 , k_{-1} a k_2 jsou rychlostní konstanty.

Za normálních podmínek je reakční rychlost transesterifikace velmi nízká, je tedy vhodné pro zvýšení reakční rychlosti použít katalyzátor. V případě transesterifikace je reakční schéma složitější, vzniká více meziproduktů a katalyzátor nelze vždy získat zpět. Pro transesterifikaci se používají heterogenní, homogenní nebo enzymatické katalyzátory.

2.2.1 Homogenní katalyzátory

Katalyzátor je ve stejné fázi jako výchozí látky. Většinou se jedná o fázi kapalnou a v případě transesterifikace je katalyzátor rozpuštěn v alkoholu. Hlavní nevýhodou homogenních katalyzátorů při použití pro katalýzu transesterifikace je, že po reakci je nelze získat zpět.

Alkalický katalyzátor

Katalýza pomocí alkalického katalyzátoru představuje jednoduchý, efektivní a rychlý způsob výroby biodieselu. Nejpoužívanějšími alkalickými katalyzátory jsou hydroxid draselný [4] a sodný [5] nebo methanolát sodný [6], jejichž výhodou je nízká cena, dobrá dostupnost, vysoká konverze a krátký reakční čas. Naopak nevýhodou je požadavek na nízký obsah volných mastných kyselin a vody ve vstupních surovinách. Volné mastné kyseliny ve výchozí surovině tvoří s kationtem katalyzátoru mýdla. Surovinu, která obsahuje vyšší množství volných mastných kyselin je vhodné pre-esterifikovat za kyselé katalýzy a tím volné mastné kyseliny převést na estery. Obsah volných mastných kyselin je přímo úměrný číslu kyselosti, což je číslo udávající spotřebu hydroxidu draselného v miligramech, která je potřeba ke zreagování všech volných kyselin v jednom gramu látky.

Uvolňování vody při neutralizaci katalyzátoru alkoxidu draselného byl studován v práci [7]. Pro experiment byl zvolen molární poměr methanol:olej 4,5:1, teplota reakce 50 °C a koncentrace methoxidu draselného 1,6 hm%. Byl dosažen výtěžek 95,8 % a obsah mýdel byl 0,75 %. Porovnání butanolýzy katalyzované za použití hydroxidu draselného a butoxidu

draselného se zabývá práce [8]. Bylo zjištěno, že konverze triglyceridů klesá a obsah meziproductů roste s rostoucím obsahem vody. Dále bylo zjištěno, že při použití hydroxidu draselného se dosahuje vyšší konverze než při použití butoxidu draselného.

V práci [9] autoři studovali alkalicky katalyzovanou ethanolýzu řepkového oleje a následně na základě experimentů byl vytvořen lineární model, z něhož byly určeny optimální podmínky pro výrobu biodieselu. Z práce [9] je v tabulce 1 uvedeno srovnání reakčních podmínek methanolýzy a ethanolýzy řepkového oleje pro dosažení stejné konverze (98,1%) a navíc byly přidány proměnné pro alkalicky katalyzovanou butanolýzu zjištěné v práci [8]. Je zřejmé, že pro dosažení stejné konverze u ethanolýzy oproti methanolýze je třeba reakci provádět s vyšším molárním poměrem ethanol:olej, větším množstvím katalyzátoru, zvolit delší reakční čas, a nižší teplotou reakci. U butanolýzy je stejně jako u ethanolýzy vhodné použít nižší teplotu, ale díky vysokému molárnímu poměru olej:butanol se vysoké konverze dosáhne již po 30 minutách.

Tabulka 1: Reakční podmínky methanolýzy, ethanolýzy a butanolýzy pro dosažení stejné konverze [8], [9]

Proměnné	Methanolýza	Ethanolýza	Butanolýza
Teplota reakce [°C]	60	25	30
Čas reakce [hod]	1,5	4,5	0,5
Množství katalyzátoru [rel %]	0,89	1,27	1,19
Molární poměr alkohol:olej	6:1	7,5:1	16,5:1
Konverze	98,1	98,1	98,6

Kyselý katalyzátor

Jako kyselý katalyzátor se používají nejčastěji silné minerální kyseliny (kyselina chlorovodíková [10], kyselina sírová [11], kyselina fosforečná [12]). Výhoda kyselé katalýzy je, že katalyzátor nereaguje s mastnými kyselinami a nedochází tedy k bočné reakci zmýdelnění jako u alkalických katalyzátorů. Kyselé katalyzátory jsou tedy vhodné pro zpracování odpadních či znečištěných tuků či olejů na biodiesel. Nevýhodou kyselých katalyzátorů je oproti použití alkalického katalyzátoru výrazně nižší reakční rychlost.

Při transesterifikace oleje Mahua a použití různých alkoholů (methanol, ethanol a butanol) byl v práci [13] studován vliv množství katalyzátoru (kyselina sírová) a molárního poměru alkohol:olej na výtěžek esteru. Nejlepší výsledek byl dosažen s molárním poměrem alkohol:olej 7,5:1 a množstvím katalyzátoru 6% kyseliny sírové. Dále byl určen vliv reakčního času na výtěžek. Maximální výtěžek methylesteru a ethylesteru byl získán po 5 hodinách reakce a maximální výtěžek butylesteru byl získán po 4 hodinách.

2.2.2 Heterogenní katalyzátory

Heterogenní katalyzátor je oproti homogennímu katalyzátoru v jiné fázi než výchozí látky a produkty reakce. Nejčastěji je katalyzátor v pevné fázi. Pro transesterifikaci se používají acidobazické katalyzátory a obdobně jako u homogenních katalyzátorů je lze rozdělit na kyselé a alkalické. Příkladem kyselého heterogenního katalyzátoru jsou kyselé zeolity, heteropolykyseliny [14] nebo sulfonovaný zirkon [15]. Kyselé katalyzátory jsou stejně jako homogenní kyselé katalyzátory vhodné ke zpracování znečištěných nebo odpadních olejů transesterifikací. Mezi alkalické heterogenního katalyzátoru lze zařadit směsné oxidy, bazické zeolity, CaCO_3 , CaO [16]

Katalyzátor není ve stejné fázi a je tedy jednodušší ho po reakci separovat a následně opětovně použít. Oproti homogenní katalýze katalyzátor tvoří s reaktanty další fázi (vzniká třífázový systém) a je tedy nutné zvolit vyšší teplotu, vyšší množství alkoholu a reakce trvá déle. Během reakce může nastat, že se katalyzátor bude uvolňovat do reakční směsi a bude ji kontaminovat, což je nežádoucí. Díky uvolňování katalyzátoru do reakční směsi může dojít ke změně aktivity katalyzátoru. Katalyzátor je výhodné nanést na nosič, čímž se zvýší jeho specifická plocha. Při výzkumu heterogenního katalyzátoru je nutné věnovat pozornost také dalším proměnným jako je například způsob syntézy, typ či množství aktivní látky, nebo typ nosiče.

Katedra fyzikální chemie University Pardubice se mimo jiné zabývá studiem použití hydrotalcitů pro transesterifikaci. Jako příklad lze uvést práci [17], která se zabývá reakčními podmínkami transesterifikace za použití Mg-Al hydrotalcitu s molárním poměrem $\text{Mg}/\text{Al} = 3$. Tento hydrotalcit je specifický tím, že disponuje vysokým množstvím aktivních míst. Nejdříve byl katalyzátor připraven a následovala kalcinace při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$, která trvala 4 hodiny. Kalcinací došlo k odstranění vody a k rozkladu uhličitánových aniontů na oxid uhličitý a vzniku směsného oxidu. Poté byly pomocí rehydratace katalyzátoru vodou

obnoveny hydroxidové skupiny, které mají podíl na aktivitě katalyzátoru. Připravený katalyzátor byl použit na methanolýzu, která probíhala při teplotě 117 °C a molární poměr methanol:olej byl 48:1. Po osmi hodinách reakce byla ale konverze jen 69,7%.

2.2.3 Enzymatické katalyzátory

Enzymy jsou tzv. biokatalyzátory. Jejich katalytickou funkci zajišťují jednoduché nebo složené bílkoviny. Disponují vysokou specifitou účinností, jedna molekula enzymu dokáže za jednu vteřinu přeměnit až 50 000 molekul. Enzymy pracují za fyziologických podmínek a většinou katalyzují pouze jedinou chemickou reakci. Živé organismy jsou schopny enzymy stále syntetizovat i odbourávat, aktivita enzymu lze regulovat tzv. inhibitory [18].

Pro přípravu biodieselu lze použít různé druhy lipáz (*Pseudomonas fluorescens*, *Candida rugosa*, *Thermomyces lanuginosa*). Lipázy se mohou použít ke katalýze transesterifikace při použití znečištěných nebo odpadních olejů či tuků. Faktory ovlivňující volbu lipázy jsou: teplota, pH, nejvyšší koncentrace glycerolu, způsob přípravy lipázy [19].

Nejlepšího výsledku pro butanolýzu řepkového dosahuje lipáza Lypozim TL IM (druh *Thermomyces lanuginosa*). Optimální podmínky pro reakci je molární poměr butanol:olej 6:1, teplota reakce 40 °C, doba reakce šest hodin a koncentrace enzymu 13%. Výtěžek transesterifikace byl více než 60 %, a výtěžek lze zvýšit postupným přidáváním butanolu [20].

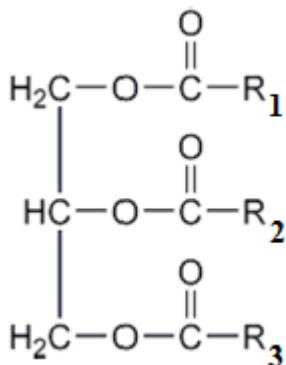
V práci [21] byla studována butanolýza řepkového oleje s vysokým obsahem volných mastných kyselin. Ke katalýze byl zvolen enzym Lypozim TL IM. Transesterifikační reakce byla realizována ve dvou následných krocích. V prvním kroku byl zvolen molární poměr butanol:olej 4,5:1 a koncentrace enzymu 5,96%. Následně ve druhém kroku byl zvolen molární poměr butanol:olej 1,5:1 a koncentrace enzymu 7,8%. Konverze po 37 hodinách reakce byla 96,7%. Z následných analýz bylo zjištěno, že ester má vyšší viskozitu.

2.3 Suroviny

Pro výrobu biodieselu jsou výchozími surovinami rostlinný olej nebo tuk a nízkomolekulární alkohol.

2.3.1 Rostlinný olej / živočišný tuk

Po chemické stránce jsou hlavní složkou rostlinných olejů nebo tuků triglyceridy (též triacylglycerol, TAG). Obecnou strukturu triglyceridu zobrazuje obrázek 1. Olej nebo tuk dále obsahuje volné mastné kyseliny a malé množství monoglyceridy, diglyceridy, barviva a vodu [22].



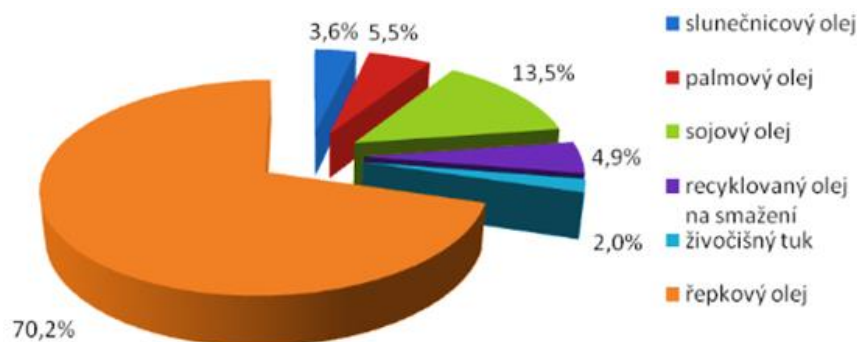
Obrázek 1: Chemický vzorec triglyceridu.

Triglycerid je ester vyšších mastných kyselin a glycerolu. Zastoupení jednotlivých mastných kyselin pro různé oleje či tuky je odlišné (tabulka 2). Mírné odchylky lze také zaznamenat ve složení olejů či tuků stejného druhu. Tyto odchylky ve složení mohou být zapříčiněny druhem odrůdy plodiny, kvalitou půdy pro pěstování, rozdílnými klimatickými podmínkami a dalšími faktory.

Tabulka 2: Zastoupení vyšších mastných kyselin v olejích či tucích [23]

Olej/tuk	Obsah vyšších mastných kyselin [hm%]					
	Olejová	Palmitová	Stearová	Linolová	Linolenová	Ostatní
Řepkový	64	3	1	22	8	2
Sojový	23	12	3	55	6	1
Slunečnicový	17	6	3	74	0	0
Palmový	39	44	5	11	0	1
Bavlníkový	13	28	1	58	0	0
Vepřové sádlo	41	24	13	10	1	0
Hovězí lůj	36	25	18	3	1	0

Na obrázku 2 je vidět procentuální využití jednotlivých olejů pro výrobu biodieselu v Evropě. Díky podnebí v Evropě se nejvíce pěstuje řepka olejka a biodiesel se vyrábí převážně právě z rafinového řepkového oleje, který se vyrábí lisováním řepkového semene. Na celosvětové úrovni je nejvyužívanější olej pro transesterifikaci sojový olej.



Obrázek 2: Využití olejů pro výrobu biodieselu v Evropě [24]

2.3.2 Alkoholy

Druhou surovinou pro syntézu biodieselu je nízkomolekulární alkohol: lze použít methanol, ethanol nebo butanol. Pro výrobu biodieselu se ale v průmyslu používá pouze methanol. Protože je tato práce zaměřena na přípravu biodieselu za použití methanolu a butanolu současně, kde butanol slouží jako kosolvent, pozornost bude věnována těmto dvěma alkoholům. Kosolventy neboli spolurozpouštědla jsou látky, které pomáhají smísit dvě nemísitelné kapaliny a ve většině případů s výchozími látkami kosolvent nereaguje.

Volba alkoholu a jeho poměru k oleji má výrazný vliv na výtěžek transesterifikační reakce. Přehled těchto vlivů v případě kdy je teplota reakce zvolena pod bodem varu jednotlivých alkoholů je zpracován v práci [25] a ukázán v tabulce 3 a 4.

Tabulka 3: Časová závislost výtěžku esteru pro různé alkoholy [25]

Čas reakce [min]	Výtěžek esteru [hm%]		
	Methanol (60 °C)	Etanol (75 °C)	Butanol (114 °C)
1	78	75	88
2	85	83	89
30	95	96	94
60	98	96	96

Tabulka 4: Výtěžek transesterifikační reakce při 60 °C pro rozdílné molární poměry slunečnicový olej:methanol [25]

Molární poměr slunečnicový olej:methanol	Výtěžek esteru [hm%]
1:1	35
1:2	68
1:3	82
1:4	90
1:5	93
1:6	98

Methanol

Pro transesterifikační reakci se v průmyslu v současnosti využívá pouze methanol. Podle starého způsobu výroby dostal methanol triviální název dřevní líh. Tato výroba spočívala v suché destilaci především bukového dřeva, kde produktem byla směs methanolu, kyseliny octové a acetonu. Kyselina octová se ze směsi odstraňovala pomocí přídavku neutralizačního činidla (hydroxid vápenatý). Zbývající směs obsahovala methanol s malým množstvím acetonu a čistý methanol byl získán její destilací. V současnosti se methanol vyrábí katalyzovanou hydrogenací oxidu uhličitého ze syntézního plynu. Touto reakcí vzniká směs oxidu uhelnatého a vodíku (4).



Jedná se o vratnou reakci, která probíhá za teploty okolo 250 °C a tlaku 5 MPa až 10 MPa. Ke katalýze se používá směs oxidu mědi a zinku, které jsou naneseny na nosiči z aluminu (Al_2O_3).

Butanol

Butanol se v minulosti vyráběl pomocí tzv. aceton-butanol-etanolové fermentace biomasy (ABE). Jak název napovídá, fermentací biomasy vzniká směs acetonu, butanolu a etanolu a to v poměru 6:3:1 [26]. V současnosti většina produkce butanolu vychází ze zpracování ropy. Díky nestabilní a vysoké ceně ropy se v současné době opět začíná vracet k fermentačním procesům. Jako zdroj biomasy lze využívat melasu, pšenici, kukuřici nebo cukrovou řepu. Fermentační proces zpracování biomasy má značné omezení, která spočívají v nízké produktivitě a výtěžnosti procesu. Tato omezení jsou převážně způsobena nízkou tolerancí bakteriálních kmenů produkujících alkoholy k butanolu. Dalším problémem je nebezpečí degradace bakteriálního kmenu, který tímto ztrácí svou schopnost produkovat alkoholy [27]. Biobutanol lze označit jako pokročilé biopalivo, které lze použít přímo jako přísada do motorového benzínu. Při jeho využití jako biopalivo lze zredukovat produkci skleníkových plynů, které zařízení produkuje až na 50 % [28]. V práci [29] byla studována série bakteriálních kmenů produkujících alkoholy. Nejlepšího výsledku dosáhl kmen *Clostridium beijerinckii* CCM 6218 v roztoku řepné šťávy s řepnou melasou, který dosáhl výtěžnosti 26 % butanolu při produktivitě 0,28 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

2.4 Způsob zastavení transesterifikace

Zastavení transesterifikační reakce je jeden z kroků při přípravě biodieselu. Při použití homogenních katalyzátorů (KOH, NaOH) je možné reakci ukončit dvěma způsoby: (i) separace esterové od glycerolové fáze, přičemž katalyzátor a nečistoty jsou v nich stále obsaženy a po separaci následuje jejich čištění a (ii) neutralizace katalyzátoru slabou (plynný oxid uhličitý) nebo silnou kyselinou (kyselina fosforečná).

Ve své práci používám pouze druhou metodu zastavení reakce a proto bude dále pozornost věnována tomuto způsobu zastavení. Použitím kyseliny fosforečné a oxidu uhličitého k neutralizaci katalyzátoru se zabývá práce [30]. Při použití kyseliny fosforečné k neutralizaci katalyzátoru je výhodou, že separace je velmi rychlá a esterová fáze neobsahuje draslík a volný glycerol. Volný glycerol je glycerol, který zůstal v esterové fázi po separaci a není

vázaný na jiné látky. Na rozdíl od tzv. vázaného glycerolu, který je vázán v molekulách glyceridů. Nevýhodou ale je vyšší číslo kyselosti esterové fáze. Pokud se k neutralizaci katalyzátoru použije oxid uhličitý tak esterová fáze má nižší číslo kyselosti. Nevýhodou je delší doba separace a vyšší obsah vody a volného glycerolu v esterové fázi. Detailně je popsáno použití CO₂ v práci [31].

2.6 Fázové rovnováhy

Methanol je nemísitelný s olejem či tukem a tvoří heterogenní směs, ale butanol je s olejem či tukem neomezeně mísitelný a tvoří homogenní směs. Moje práci se zaměřuje na možnost použití dvou alkoholů současně, tedy methanolu a butanolu, kde by butanol sloužil jako kosolvent a reakční směs by byla homogenní. Problematikou mísitelností kapalin se zabývají fázové rovnováhy.

V případě fázových rovnováh jednotlivé složky systému mezi sebou nereagují, ale mohou pouze přecházet z jedné fáze do druhé. Základní podmínkou fázové rovnováhy je rovnost chemického potenciálu látky ve všech fázích systému. Počet fází a složek dává do souvislosti vztah, který se nazývá Gibbsův zákon fází (3) a obvykle se zapisuje jako

$$\text{Počet stupňů volnosti} + \text{počet fází} = \text{počet složek} + 2 \quad (3)$$

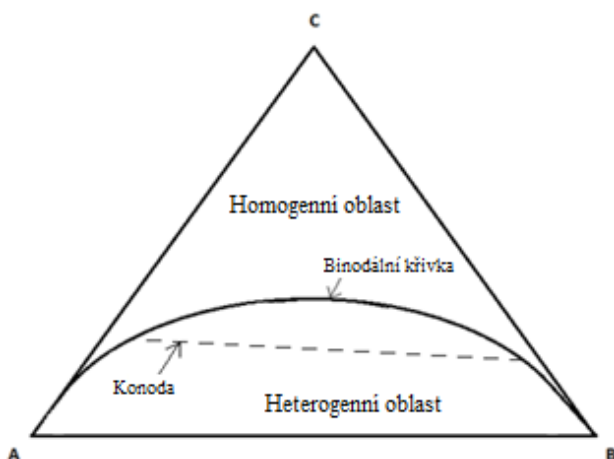
Počet stupňů volnosti udává kolik intenzivních proměnných (tlak, teplota, koncentrace složek) lze zvolit, aby ostatní proměnné byly dány.

V systému obsahující methanol, butanol a olej se ustanovuje tříložková fázová rovnováha s omezeně mísitelnými kapalinami. Z Gibbsova zákona fází plyne, že pro tento systém v případě že je směs homogenní náleží 4 stupně volnosti. Pokud se ale vytvoří heterogenní směs náleží tomuto systému pouze 3 stupně volnosti. V našem systému stupně volnosti představují teplotu, tlak a koncentraci 2 složek.

Pro zobracení tříložkové fázové rovnováhy omezeně mísitelných kapalin se používají tzv. ternární diagramy, které se sestavují při konstantním teplotě a tlaku a zobrazují se jako rovnoramenné nebo pravoúhlé trojúhelníky. Do ternárního diagramu se vynášejí hmotnostní nebo molární poměry jednotlivých složek směsi [32].

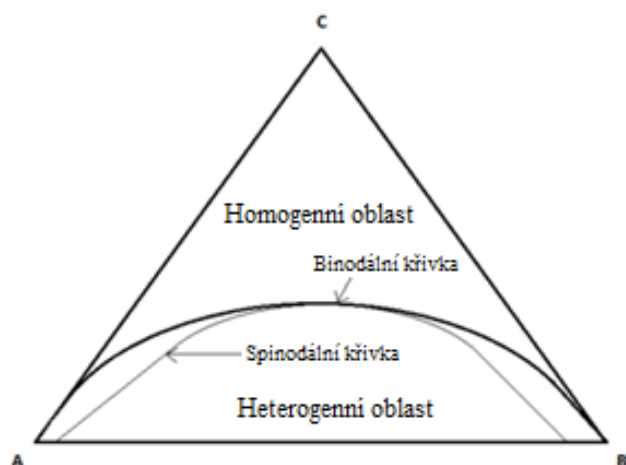
Modelový ternární diagram je znázorněn na obrázku 3, kde kapalina A a B jsou vzájemně omezeně mísitelné a třetí kapalina, která je označena C je mísitelná s oběma. V ternárním diagramu se nachází heterogenní a homogenní oblast. Tyto oblasti jsou odděleny binodální

křivkou. Pokud se látky smíchají v molárním poměru, který odpovídá homogenní oblasti, látky vytvoří jednu fázi. V případě že molární poměr složek ve směsi bude odpovídat heterogenní oblasti, vzniknou dva konjugované roztoky, které vytvoří dvě fáze. Úsečka spojující body, které odpovídají složení konjugovaných roztoků se nazývá konoda. Pokud by se do této směsi přidávala látka, která je mísitelná s látkou A i B (v našem případě látka C), bude se zvyšovat mísitelnost látek A a B. Při dostatečně velkém přídavku C se směs stane opět homogenní.



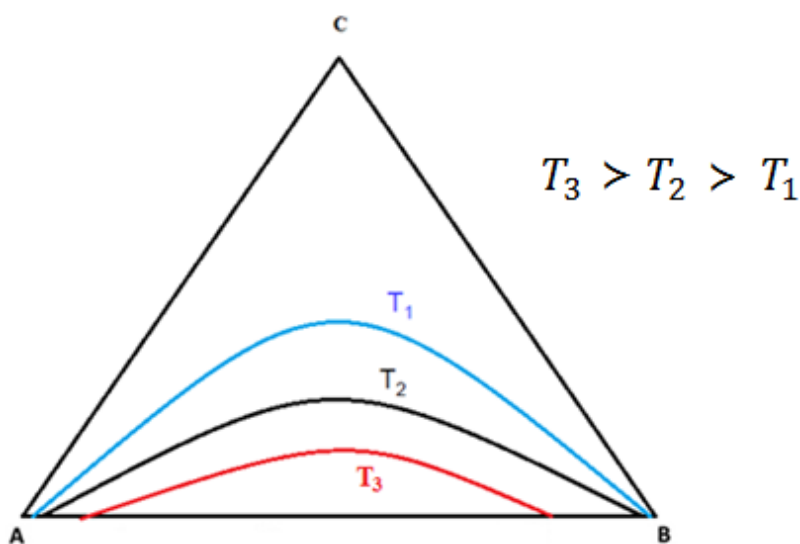
Obrázek 3: Ternární diagram pro omezeně mísitelné kapaliny [33]

V těchto fázových diagramech se může vyskytnout ještě další křivka – spinodální křivka (spinodála).[33] Mezi spinodální a binodální křivkou se nachází oblast nestability roztoku, který se rozděluje na dvě fáze. V této oblasti se i nepatrná fluktuace hustoty směsi rozvine do rozdělení do dvou jednotlivých fází. Vztah mezi binodálou a spinodálou je vyobrazen na obrázku 4.



Obrázek 4: Rozdíl mezi binodálou a spinodálou v ternárním diagramu [33]

Ternární diagram je konstruován za konstantní teploty a tlaku, za jiných podmínek se bude diagram lišit. Ternární diagram je díky nízké stlačitelnosti kapalin téměř nezávislý na změně tlaku. Změna teploty ale může výrazně změnit vzájemnou mísitelnost kapalin a tím výrazně ovlivnit fázový diagram omezeně mísitelných kapalin. Vliv teploty na ternární diagram je znázorněn na obrázku 5. Při nejvyšší teplotě T_3 je homogenní oblast největší a při nejnižší teplotě T_1 je naopak homogenní oblast nejmenší.

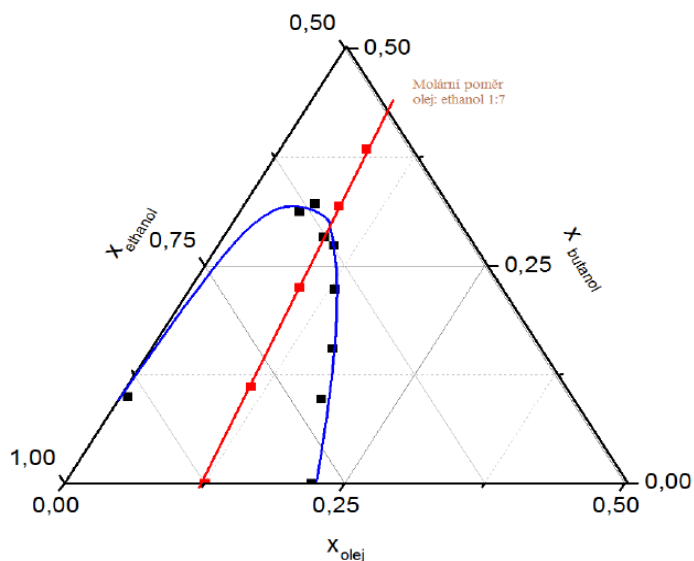


Obrázek 5: Vliv teploty na ternární diagram.

2.7 Použití více typu alkoholu současně

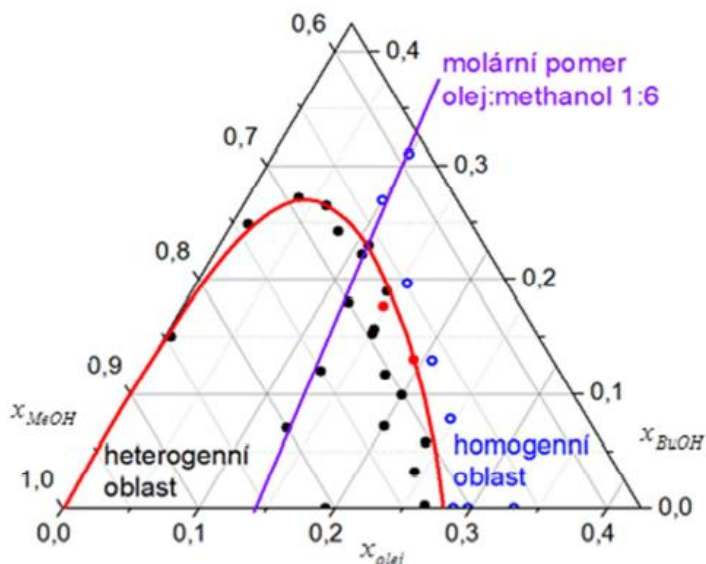
Výhodou použití více typů alkoholu současně je, že lze získat reakční směs, která je homogenní. Při použití methanolu nebo ethanolu k transesterifikaci dostáváme heterogenní směs alkoholu s olejem, pokud ale do této směsi přidáme například určité množství butanolu (alkohol mísitelný s olejem tak i s prvním alkoholem) dostáváme homogenní reakční směs.

Práce [34] se zabývá transesterifikací za současného použití ethanolu a butanolu. Nejdříve byl pro určení molárního poměru olej:ethanol:butanol změřen ternární diagram viz obrázek 6. Poté byla provedena transesterifikace se získaným molárním poměrem olej:ethanol:butanol 1:7:3,5. Z analýzy produktů bylo zjištěno, že bylo dosaženo vysokých konverzí oleje. Bohužel ale u všech pokusu byl mnohonásobně překročen limit draslíku.



Obrázek 6: Fázový diagram pro systém olej:ethanol:butanol 25 °C.[34]

Práce [35] se zabývá transesterifikací za současného použití methanolu a butanolu. Opět byl nejdříve změřen ternární diagram (viz obrázek 7) a poté byla provedena transesterifikace s molárním poměrem olej:methanol:butanol 1:6:3,5. Z analýzy produktů bylo zjištěno, že bylo opět dosaženo vysokých konverzí oleje, ale vzniklý ester obsahoval vyšší množství vody a draslíku.



Obrázek 7: Fázový diagram pro systém olej:methanol:butanol, T = 60 °C [35]

Ternární diagramy pro oba systémy si jsou tvarem podobné. Fázový diagram pro systém olej:ethanol:butanol je mírně větší, což může být zapříčiněno tím, že je tento diagram konstruován pro nižší teplotu (25 °C). Obecně lze říci, že plocha heterogenní části diagramu

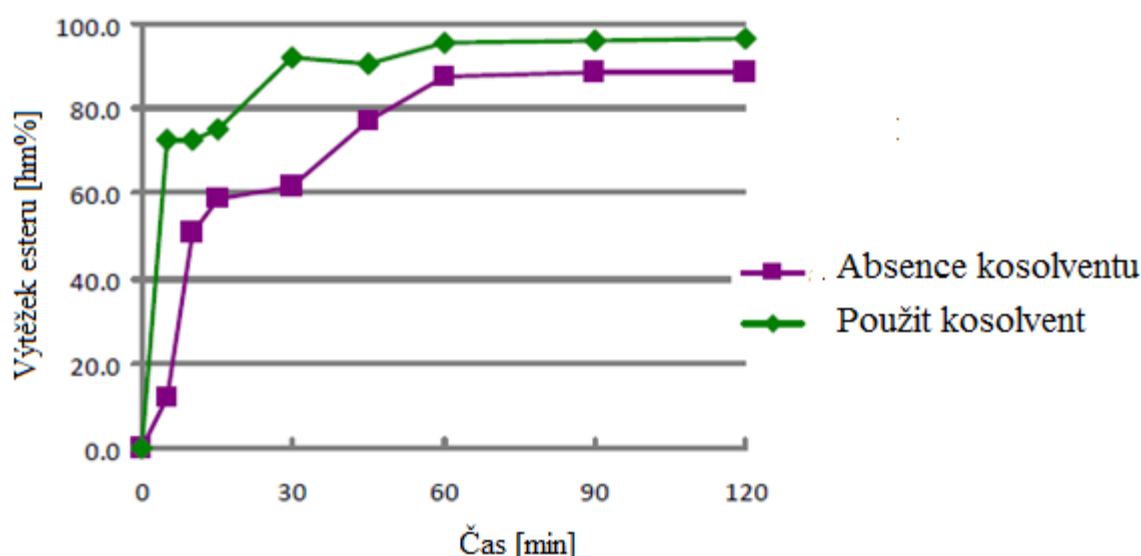
je mnohem menší než část homogenní. Bohužel je heterogenní část ternárního diagramu v rozmezí optimálního molárního poměru olej:methanol 1:6.

2.8 Spolurozpouštědlo

Dalším způsobem jakým lze urychlit reakci je použití spolurozpouštědla. Spolurozpouštědla neboli kosolventy jsou látky, které pomáhají smísit dvě samostatně nemísitelné kapaliny (olej a alkohol). Ve většině případů s výchozími látkami kosolvent nereaguje. Jako kosolventy se používají různá organická rozpouštědla s relativně nízkým bodem varu (kolem 60 °C), např.: dibutyl ether, tetrahydrofuran nebo aceton.

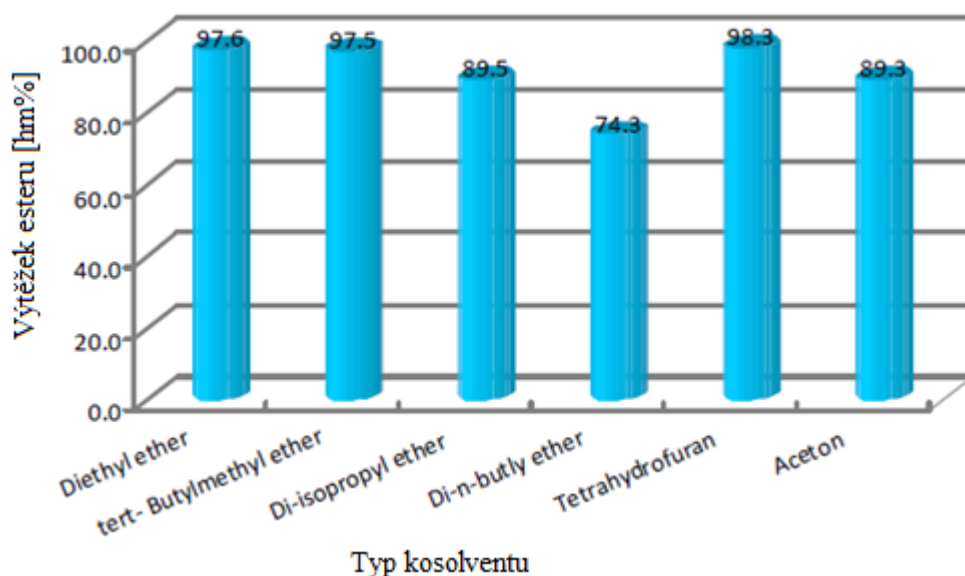
Přídavkem kosolventu (methyl terc-butyl ether) k dosažení homogenity reakční směsi se zabývá práce [36]. Bylo zjištěno, že nejlepší výsledku bylo dosaženo při teplotě 23 °C a molárním poměru methanol:olej 6:1 za 125% nadbytku tetrahydrofuranu vůči alkoholu. Po první minutě byla konverze 68%, po druhé minutě stoupla konverze na 77% a po dvaceti minutách byla dosažena konverze 95%.

Jiná práce se zabývá použitím různých kosolventů (diethyl ether, dibutyl ether, methyl terc-butyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, a aceton) pro transesterifikaci řepkového oleje. Byl zkoumán vliv množství katalyzátoru, druh katalyzátoru, molárního poměru alkohol:kosolvent, typu kosolventu, teplota reakce na výtěžek transesterifikace.



Obrázek 8: Závislost výtěžku esteru na čase za absence a při použití kosolventu. [37]

Obrázek 8 srovnává průběh závislosti výtěžku esteru pro reakci bez použití kosolventu s reakcí, kdy byl použit kosolvent (diethyl ether). Lze vidět, že reakce při použití kosolventu je rychlejší. Obě křivky prudce rostou přibližně do 30 minuty a přibližně od 60 minuty je již výtěžek esteru téměř konstantní. Dále lze konstatovat, že přidavek kosolventu zvýšil výtěžek esteru. Vysokého výtěžku lze dosáhnout při použití tetrahydrofuranu, diethyl etheru nebo methyl tert-butyl etheru (viz obrázek 9). Při použití tetrahydrofuranu nebo methyl tert-butyl etheru, kteří mají bod varu blízko methanolu je problém kosolvent oddělit od methanolu a znovu použít. Nejlepším kosolventem byl tedy zvolen diethyl ether (stejně jako v předchozím případě), který má bod varu mnohem menší než methanol.



Obrázek 9: Srovnání výtěžku esteru při použití různých kosolventů [37]

Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při zvolení 0,7% katalyzátoru KOH, kosolventu diethyletheru, teploty reakce 30 °C, doby reakce 120 minut, molárního poměru olej:methanol byl 1:9 a molárního poměru methanol:diethyl ether byl 1:1. [37]

3 Experimentální část

Použité chemikálie

- řepkový olej; výrobce Ceresol, *č.k.olej* = 0,27 mg KOH/kg
- hydroxid draselný; výrobce Penta, čistota = 84,54 %
- butanol; výrobce Lach – Ner, čistota = 99,86 %
- methanol p.a.; výrobce Penta, čistota = 99 %
- n-hexan; výrobce Penta, čistota = 95 %
- CO₂; výrobce Linde
- demineralizovaná voda

Postup měření

Byl sestaven ternární diagram pro systém olej:methanol:butanol při teplotě 25 °C za použití chemikálií s nízkým obsahem vody. Pro tento fázový systém (olej:methanol:butanol) byl studován vliv čistoty použitých chemikálií na velikost a tvar heterogenní oblasti. S optimálním molárním poměrem výchozích látek byla provedena transesterifikační reakce při teplotě 25 °C a 60 °C. V průběhu obou transesterifikačních reakcí byly odebírány vzorky a sledována závislost hmotnostní koncentrace produktů na čase. Dále byl studován vliv způsobu zastavení reakce (kyselina fosforečná a oxid uhličitý), volby molárního poměru olej:methanol:butanol a množství katalyzátoru. V případě studování vlivu molárního poměru byla opět sledována závislost hmotnostní koncentrace produktů na čase.

3.1 Ternární diagram

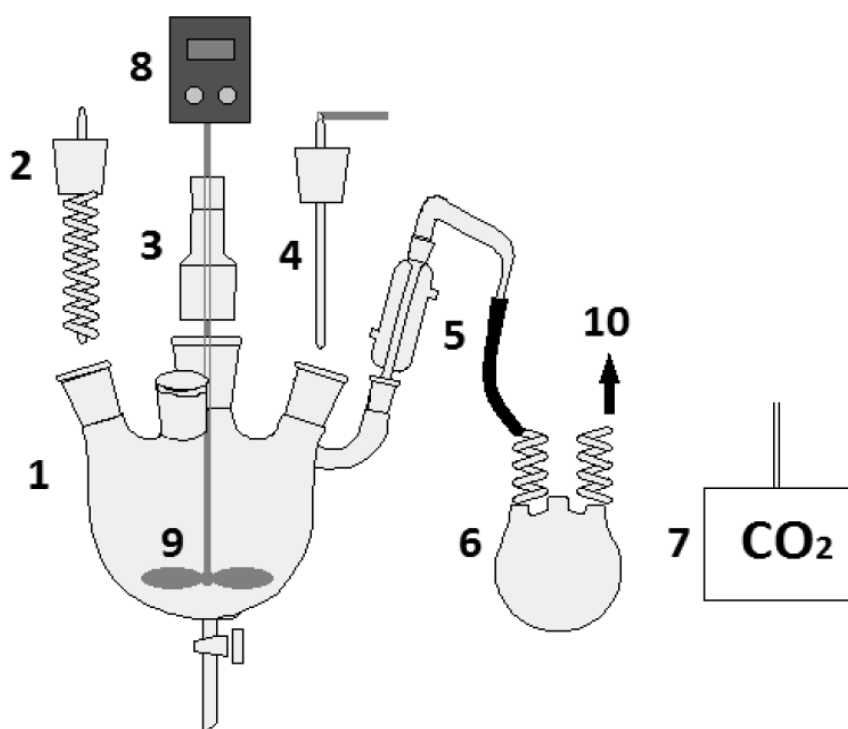
Pro sledování homogenity směsi byl použit spektrofotometr, ve kterém bylo možné prostor pro kyvetu vyhřívat a navíc směs v kyvetě míchat. Do kyvety byla nadávkována směs obsahující olej s methanolem a kyveta byla umístěna do spektrofotometru, kde byla směs temperována na teplotu 25 °C, otáčky míchání byly nastaveny na 700 rpm. Na začátku měření byla směs heterogenní a po malých přídavicích byl přidáván butanol. Byla sledována transmitance a ve chvíli, kdy transmitance začala prudce růst, směs byla homogenní. Pro určení velikosti vlivu čistoty použitých chemikálií na velikost a tvar heterogenní oblasti

byl použit olej, do kterého byla přidána voda tak, aby koncentrace vody v oleji byla zvýšena na 1000 ppm.

3.2 Transesterifikace

Popis aparatury

Jako reaktor byla použita čtyřhrdlá baňka o objemu 1 dm³. Tato baňka má na dně kohout sloužící jako výpusť. Jedno z bočních hrdel baňky slouží k připojení vývěvy, další k zapojení topné spirály, která reakční směs ohřívá. Reakční směs je míchána dvoulopatkovým míchadlem propojeným s motorem s regulací otáček. Hřídel míchadla prochází přes vakuovou průchodku, zajišťující těsnost aparatury a zároveň umožňuje míchání. Další součástí aparatury je teplotní čidlo a kapilára, která slouží po transesterifikaci pro přívod oxidu uhličitého pro udržení pH v kyselé oblasti, kde katalyzátor je ve formě katalyticky neúčinného hydrogenuhličitanu draselného. Před vývěvou je zařazen rezervoár na jímání kondenzujícího alkoholu. Tato baňka je chlazena vodou s ledem.



Obrázek 10: Aparatura [8]

- 1 – čtyřhrdlá baňka
- 2 – topná spirála
- 3 – průchodka míchadla
- 4 – hrdlo pro pH metr nebo teploměr s kapilárou pro přívod oxidu uhličitého
- 5 – deflegmátor
- 6 – rezervoár na oddestilovaný alkohol
- 7 – zásobník oxidu uhličitého
- 8 – motor míchadla
- 9 – míchadlo
- 10 – připojení k vývěvě

Postup transesterifikace

Do reakční nádoby byl vždy diferenčně navážen olej a bylo zapnuto míchání (400 rpm). Dle vztahu (5) bylo vypočítáno množství katalyzátoru (hydroxid draselný) potřebného k reakci [38]. V Erlenmeyerova baňce byl katalyzátor rozpuštěn a vytemperován na teplotu reakce.

$$m_{KOH} = m_{olej} \cdot \left(0,0063 + \frac{\check{c}.k_{olej}}{1000} \right) \cdot \frac{1}{w_{KOH}} \quad (5)$$

kde m_{KOH} je navážka katalyzátoru KOH, m_{olej} navážka oleje, $\check{c}.k_{olej}$ číslo kyselosti oleje a w_{KOH} udává hmotnostní procento KOH v navážce.

Po vytemperování oleje (v reakční nádobě) a směsi alkoholů s katalyzátorem (na vodní lázni) na teplotu reakce bylo k oleji v reakční nádobě nalita směs alkoholů s katalyzátorem. V okamžiku smíchání oleje s alkoholů s katalyzátorem došlo ke zčervenání směsi a následně se směs zbarvila se do oranžova. V případě studování závislosti hmotnostní koncentrace produktů na čase byly odebírány vzorky v průběhu reakce a ihned v těchto vzorcích byla reakce ukončena. Princip ukončení reakce v odebíraných vzorcích bude popsán níže. Po uplynutí zvolené doby reakce byl katalyzátor zneutralizován plynným oxidem uhličitým, který do reakční směsi proudil kapilárou napojenou na systém s tlakovou lahví.

V průběhu neutralizace katalyzátoru byla sledována křivka poklesu pH. Až se pH ustálilo na konstantní hodnotě pH byl všechen katalyzátor neutralizovaný. Jelikož bylo pH měřeno

v bezvodém prostředí, byla brána v potaz pouze jeho změna. Počáteční pH se pohybovalo kolem hodnoty 14 a po neutralizaci bylo pH kolem 9. Neutralizace katalyzátoru probíhala přibližně 15 minut a konec neutralizace byl indikován poklesem pH o minimálně 9 jednotek. Dalším krokem bylo odstranění přebytečného alkoholu. Tlaková lahev byla v průběhu dealkoholizace nahrazena nízkotlakým zásobníkem. Napojením systému na vodní vývěvu byl snížen tlak a tím došlo k probublávání oxidu uhličitého a udržení katalyzátoru ve formě hydrogenuhličitanu, který je katalyticky neúčinný. Termostat byl nastaven na teplotu 110 °C. Oddestilované alkoholy byly jímány do rezervoáru ponořeného v chladicí lázni. Dealkoholizace trvala zhruba hodinu a byla ukončena dosažením teploty 100 °C. Poté byla reakční směs nalita do dělicí baňky, kde došlo k rozdělení na těžší glycerolovou část a lehčí esterovou část. Po rozdělení byly obě vrstvy převedeny do zásobních lahví.

Zastavení reakce v odebíraných vzorcích

V případě odběru vzorku při reakci je nutné co nejrychleji reakci, která stále ve vzorku probíhá zastavit. Zastavení pomocí zavedení oxidu uhličitého není v tomto případě vhodné z důvodu nutnosti odstranění alkoholu a vzniklého glycerolu až po samotné neutralizaci katalyzátoru a navíc by tento postup byl mnohem experimentálně náročný. Pro zastavení reakce v odebíraných vzorcích byl použit 1% roztok kyseliny chlorovodíkové. Do připravené lékovky s 2 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové byly přidány 2 ml odebrané reakční směsi a lékovka rychle protřepána. Tímto postupem byl okamžitě glycerol a methanol rozpuštěn ve vodě a kyselina chlorovodíková zneutralizovala katalyzátor. Lékovka byla následně umístěná na 10 minut na třepačku. Pro odstranění maximálního množství draslíku, který poškozuje kolonu plynového chromatografu, byla spodní vrstva oddělena a nahrazena 2 ml destilované vody a lékovka byla opět umístěná na 10 minut na třepačku. Nakonec pro perfektní oddělení jednotlivých fází byla směs dána na 10 minut na centrifugu.

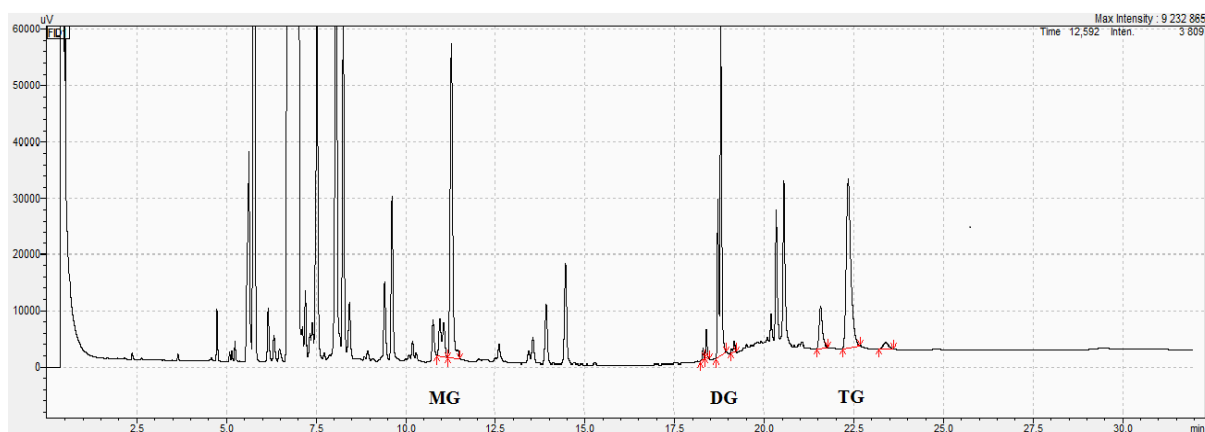
3.3 Analýza produktů

Stanovení konverze triglyceridů

Analyzovaný vzorek bylo nutné před samotnou analýzou zbavit obsahu draslíku. V lékovce byly důkladně protřepány 2 ml vzorku esterové fáze s 2 ml 1% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Následně byla spodní vrstva oddělena a nahrazena 2 ml destilované vody

a lékovka byla intenzivně protřepána. Pro perfektní oddělení jednotlivých fází byla směs dána na 10 minut na centrifugu. Poté bylo 40-60 mg esterové fáze zbavené draslíku odebráno do lékovky a přidáno 100 μ l derivatizačního činidla. Lékovka byla nechána na třepačce 10 minut a poté bylo k roztoku přidáno 8 ml n-heptanu. Takto připravený roztok byl převeden do vialek, které byly následně vloženy do autosampleru.

Konverze byla stanovena pomocí plynového chromatografu s plameno-ionizačním detektorem. Nástřik na kolonu byl proveden autosamplermem, dávkovaný objem byl 1 μ l. Kapilární kolona v okamžiku nástřiku měla teplotu 80 °C. Teplota se zvyšovala v prvních 5 minutách o 20 °C za jednu minutu, následně byla intenzita ohřevu snížena na polovinu. V 17 minutě teplota kolony dosahovala 280 °C a intenzita ohřevu kolony byla zvýšena na 35 °C za jednu minutu až bylo dosaženo teploty kolony 350 °C. Při této teplotě byla provedena samotná analýza. Z grafického vyhodnocení analýzy tzv. chromatogramu (obrázek 11) byl pomocí programu GC Solution 5.92 stanoven obsah monoglyceridů, diglyceridů a triglyceridů. Obsah esteru v esterové fázi (w_{ester}) byl určen jako 100 minus suma jednotlivých glyceridů. Píky monoglyceridů, diglyceridů a triglyceridů jsou vyznačeny na obrázku 11.

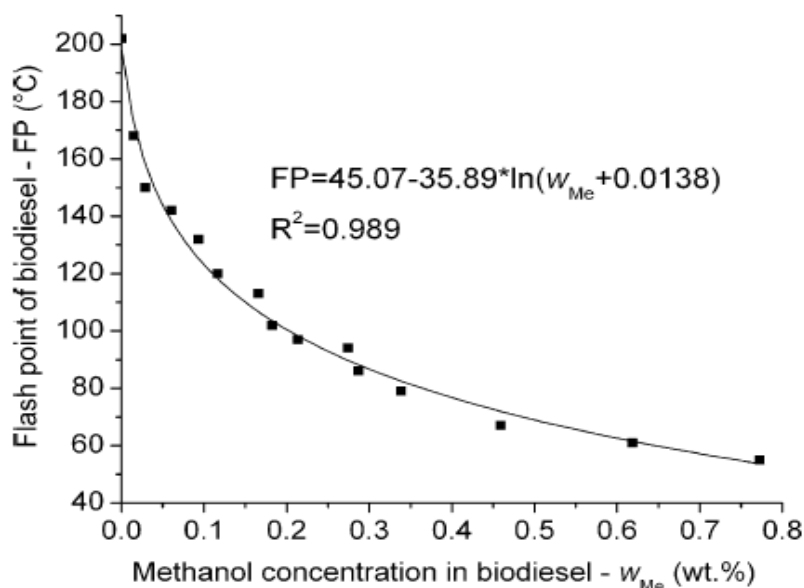


Obrázek 11: Chromatogram

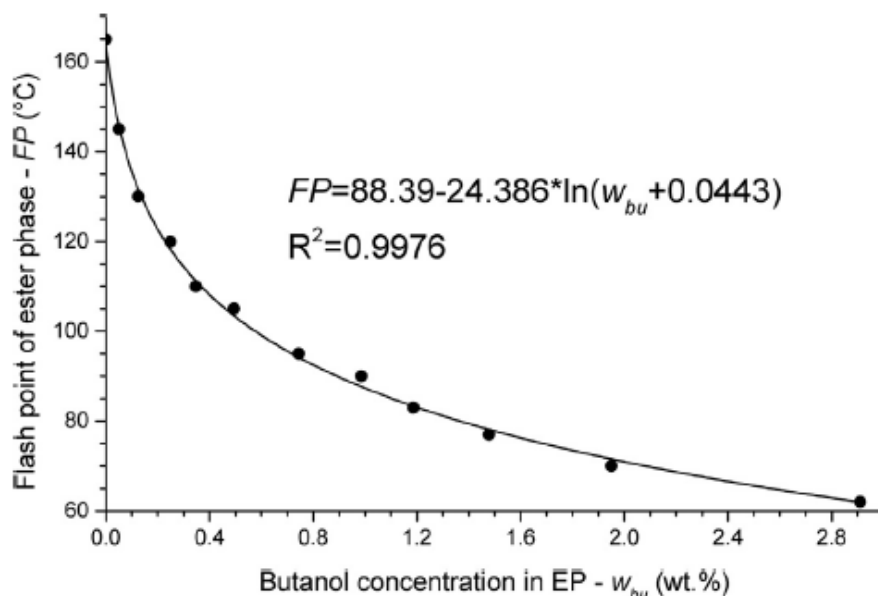
Stanovení bodu vzplanutí

Bod vzplanutí je teplota, při které páry nad roztokem jsou natolik koncentrované, že iniciací zkušebním plamínkem vzplanou. Hodnota bodu vzplanutí je kritériem zařazování jednotlivých hořlavín do tříd. Stanovení bylo provedeno podle Penskyho a Martense metody

[39]. Norma [40] určuje bod vzplanutí biodieselu na teplotu minimální 120 °C. Na obrázku 12 a 13 je vidět závislost bodu vzplanutí esteru na obsahu alkoholu (methanol a butanol) v esterové fázi [30], [31].



Obrázek 12: Závislost bodu vzplanutí esteru na koncentraci methanolu v esterové fázi [31]



Obrázek 13: Závislost bodu vzplanutí esteru na koncentraci butanolu v esterové fázi [30]

Stanovení draslíku

Obsahu draslíku v esteru byl stanoven pomocí plamenové fotometrie. Stanovení bylo provedeno na přístroji Flame Photometer 410. Obsah draslíku byl ze získaného signálu

přepočítán z kalibrační křivky. Vzorky, které obsahovaly vyšší množství draslíku bylo nutné předem zředit čistým esterem tak, aby koncentrace draslíku byla v rozsahu odezvy přístroje.

Výpočet výtěžku esteru

Výtěžek esteru byl vypočítán z následujícího vztahu

$$Y_{ester} = \frac{m_{EF}}{m_{ester}^{teo}} \cdot w_{ester}$$

kde Y_{ester} je výtěžek esteru, m_{EF} je hmotnost esterové fáze, m_{ester}^{teo} je hmotnost esteru, který by měl vzniknout a w_{ester} je koncentrace esteru v esterové fázi.

Stanovení vody

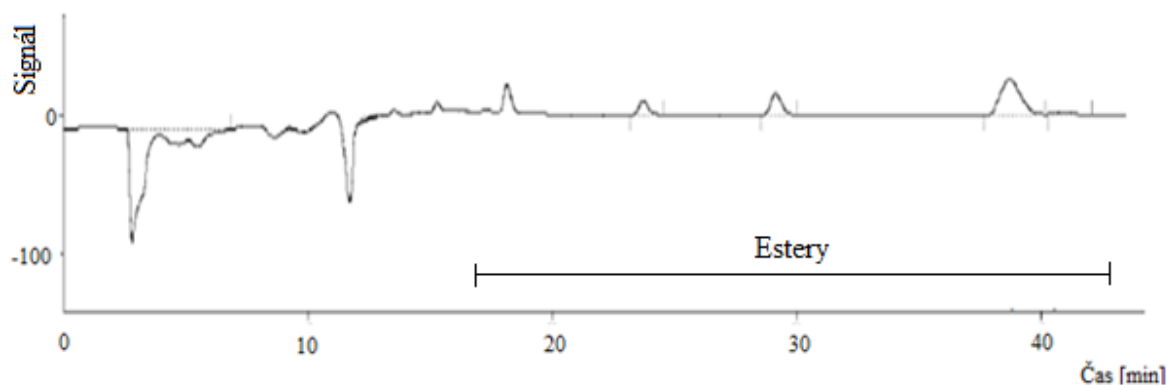
Obsah vody v esterové a glyceridové fázi byl stanoven pomocí Karl-Fischerové titrace s biamperometrickou indikací bodu ekvivalence [41], [42]. Metoda je založena na oxidaci oxidu siřičitého jodem v prostředí alkoholu, vody a dusíkaté báze (pyridin, imidazol) (6).



Do reakční nádoby s rozpouštědlem je vložen diferenčně navážený vzorek a poté spuštěna automatická titrace. Přístroj automaticky nalezne bod ekvivalence a vypočítá obsah vody ve stanovovaném vzorku.

Stanovení glycerolu a esterů v GVS

Ke stanovení obsahu glycerolu a esterů v glycerolové fázi byl použit vysokoúčinný kapalinový chromatograf ECOM 2000 s refraktometrickým detektorem Shodex RI-101. Na kolonu Biospher SI C18 (délka 15 cm a průměr 3 mm) se nadávákuje objem 20 μl vzorku při laboratorní teplotě. Stanovení probíhá gradientovou metodou. Při spuštění analýzy mobilní fáze obsahuje 60% acetonitrilu a 40% vody. Po 6 minutě dojde ke změně a až do konce analýzy je mobilní fází čistý acetonitril [43]. Na obrázku 14 je ukázán příklad chromatogramu.



Obrázek 14: Chromatogram z HPLC

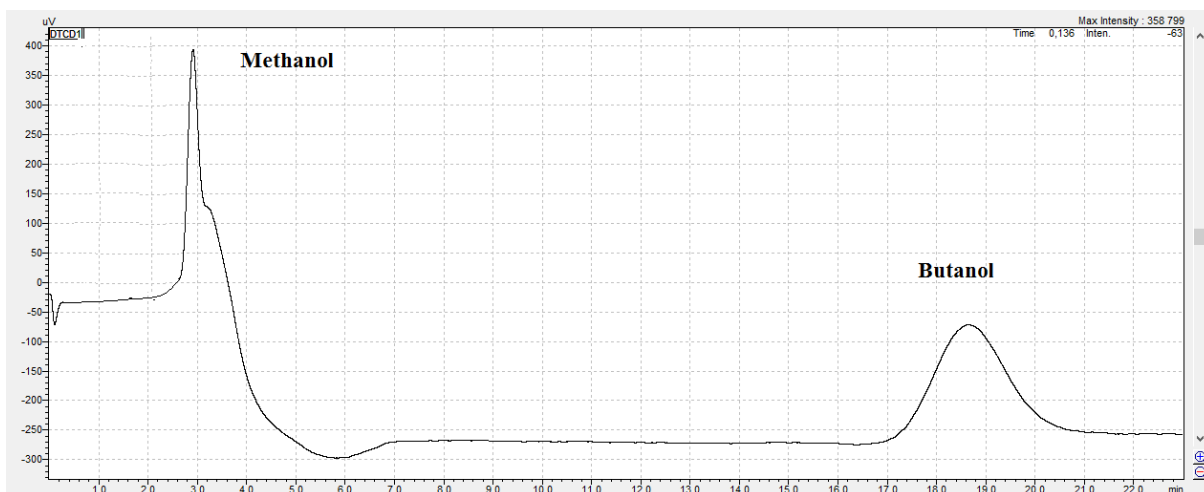
Estery se stanovují až v prostředí acetonitrilu a jednotlivé estery vyšších mastných kyselin dorazí na detektor v různý eluční čas a lze je podle tohoto času identifikovat. Eluční čas esterů závisí na čísle ECN. Pořadí jednotlivých esterů je následující: linolenový, linolový, olejový, palmitový a stearový.

Stanovení čísla kyselosti

Číslo kyselosti udává spotřebu hydroxidu draselného v miligramech, která je potřeba ke zreagování všech volných kyselin v jednom gramu látky. Metoda je založena na alkalimetrické titraci odměrným roztokem hydroxidu draselného o koncentraci 0,01 mol/l v ethanolu. Jako indikátor byl použit fenolftalein. Navážka vzorku byla převedena do 30 ml elektrolytu ethanol:toulen (1:1) a byla provedena titrace. Ze spotřeby odměrného roztoku bylo vypočítáno číslo kyselosti.

Stanovení alkoholu v GVS

Obsah alkoholů v glycerolové fázi byl stanoven na plynovém chromatografu Shimadzu GC 2014 s náplňovou kolonou Porapak Q o délce 1 m. Pro detekci byl použit tepelně vodivostní detektor. Pomocí autosampleru byl nadávkován do kolony 1 μ l vzorku. Při analýze byla teplota kolony 180 °C a jako nosný plyn bylo použito helium o průtoku 50 ml/min. Z chromatogramu byly určeny plochy píků alkoholů a z kalibrační křivky byl vypočítán obsah alkoholů v glycerolové fázi. Na obrázku 15 ukázán příklad chromatogramu vzorku obsahující metanol a butanol.



Obrázek 15: Chromatogram vzorku s methanolem a butanolem

Stanovení hustoty

Hustota esterové fáze byla určena pyknometricky při teplotě 25 °C.

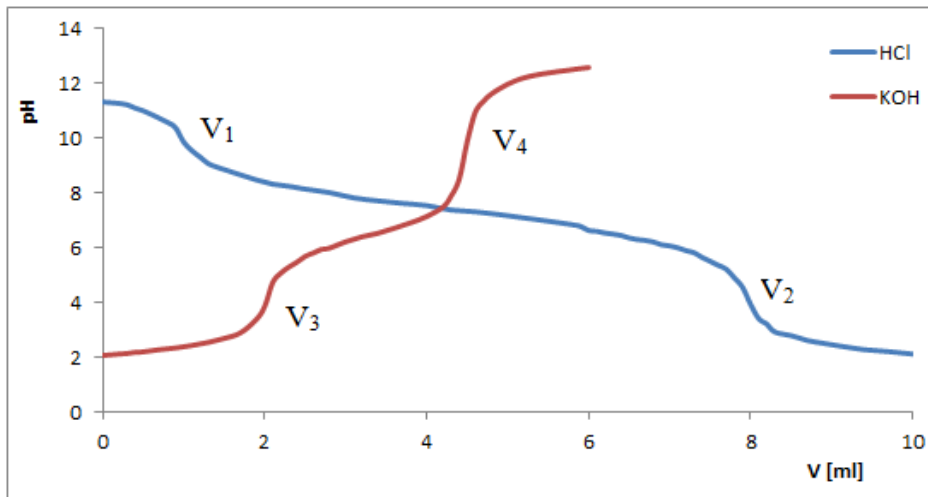
Stanovení kinematické viskozity

Stanovení kinematické viskozity bylo provedeno podle Ubbelohde. Měřený vzorek byl nalit do viskozimetru, který byl následně ponořen a nechán temperovat ve 40 °C vodní lázni. Po vytemperování byla měřena doba průtoku vzorku mezi vyznačenými ryskami. Tento čas byl následně vynásoben konstantou viskozimetru a tím byla vypočítána kinematická viskozita esterové fáze.

Stanovení mýdel, uhličitánů a hydrogenuhličitánů

Kromě složek, které byly již stanoveny v polární glycerolové fáze obsahuje tato fáze následující alkalické látky: uhličitany, hydrogenuhličitany a produkty vedlejší reakce mýdla. Principem stanovení těchto složek je acidometrická titrace s potenciometrickou indikací, ke které byla použita kombinovaná skleněná elektroda. Nejdříve byl vzorek titrován odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1M. První skok odpovídá spotřebě reakce s uhličitánem draselným. Druhý skok odpovídá spotřebě reakce hydrogenuhličitánu draselného a mýdel s kyselinou chlorovodíkovou. Poté byla provedena zpětná titrace odměrným roztokem KOH o koncentraci 0,1M. První skok při této titraci náleží zreagování přebytečné kyseliny chlorovodíkové hydroxidem draselným a druhý skok

odpovídá spotřebě na neutralizaci volných mastných kyselin. Grafický záznam obou titrací je znázorněn na obrázku 16. Detailní popis provedení této analýzy a následného vyhodnocení poskytuje práce [26].



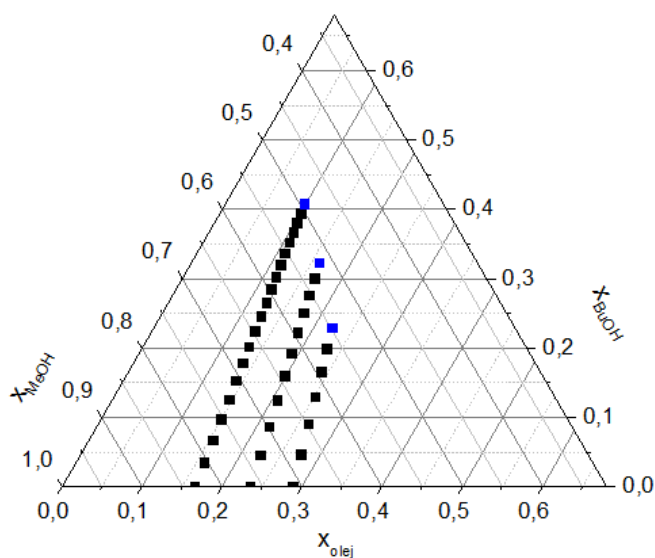
Obrázek 16: Grafické znázornění titrace

4 Výsledky a diskuze

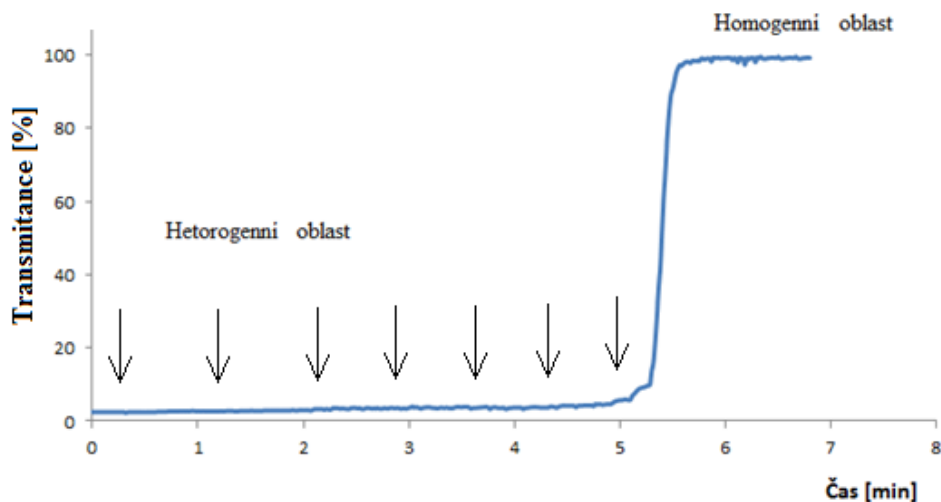
4.1 Ternární diagram

Mísitelnost směsi obsahující olej, methanol a butanol závisí na poměru jednotlivých složek směsi. Nejprve bylo nutné tuto závislost zjistit a určit molární poměr olej:methanol:butanol, při kterém je směs homogenní. Mísitelnost popsaného systému graficky popisuje ternární diagram.

Jednotlivé body binodální křivky byly měřeny pomocí spektrofotometru. V závislosti na molárním poměru složek směsi bylo nutné zvolit experimentální postup. Kyveta, do které byla směs připravována má konstantní objem (30 ml) a je nutné, aby na začátku měření byla hladina směsi 2 složek dostatečně vysoko, ale zároveň musí být v kyvetě dostatek místa pro přidávek třetí složky zajišťující přechod z homogenní oblasti do heterogenní nebo naopak. Obecně byla přidávána složka, které bylo nejméně. Na obrázku 17 je zaznamenán průběh 3 pokusů. Každý bod v ternárním diagramu představuje molární poměr směsi vzniklý po každém přidavku chybějící složky, v tomto případě se do směsi obsahující olej a methanol přidával butanol. Černou barvou jsou označeny body, při kterých byla výsledná směs heterogenní a modrou barvou jsou označeny body při kterých již směs byla homogenní. Na obrázku 18 je ukázán záznam ze spektrofotometru na kterém je vidět indikace přechodu mezi heterogenní a homogenní oblastí.



Obrázek 17: Jednotlivé přidavky olej:methanol:butanol v ternárním diagramu



Obrázek 18: Závislost transmittance na čase, každá šipka označuje jeden přídavek butanolu.

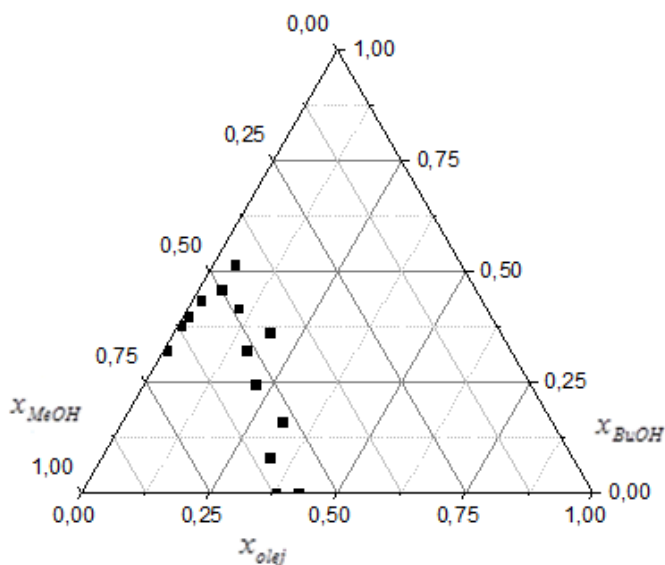
Tabulka 5: Molární poměry jednotlivých komponent ke konstrukci ternárního diagramu

Vzorek	x_{olej}	x_{MeOH}	x_{BuOH}
N1	0,004	0,673	0,323
N2	0,008	0,593	0,398
N3	0,014	0,550	0,436
N4	0,043	0,498	0,459
N5	0,096	0,486	0,417
N6	0,159	0,517	0,324
N7	0,216	0,539	0,245
N8	0,327	0,594	0,079
N9	0,380	0,620	0
V1	0,005	0,616	0,379
V2	0,040	0,443	0,516
V3	0,186	0,451	0,362
V4	0,311	0,529	0,160
V5	0,423	0,577	0

V tabulce 5 jsou zaznamenány dvě série pokusů. První série je označena N a představuje molární poměry jednotlivých komponent pro konstrukci ternárního diagramu pokud

jsou použity chemikálie s nízkým obsahem vody. Konkrétně olej obsahoval 350 ppm vody, methanol obsahoval 220 ppm a butanol obsahoval 100 ppm. Druhá série je označena V a představuje molární poměry jednotlivých komponent pro konstrukci ternárního diagramu v případě, že je použita surovina s vysokým obsahem vody. V našem případě byl vysoký obsah vody v surovině simulován přidávkem vody do oleje tak, aby koncentrace vody v oleji byla 1000 ppm, tj. cca 3 krát více než v sérii N.

Naměřené hodnoty byly zpracovány v programu OriginPro 9.1, ve kterém byl vytvořen fázový diagram pro omezené mísitelní kapaliny bez rozlišení heterogenní a homogenní oblasti (obrázek 19).

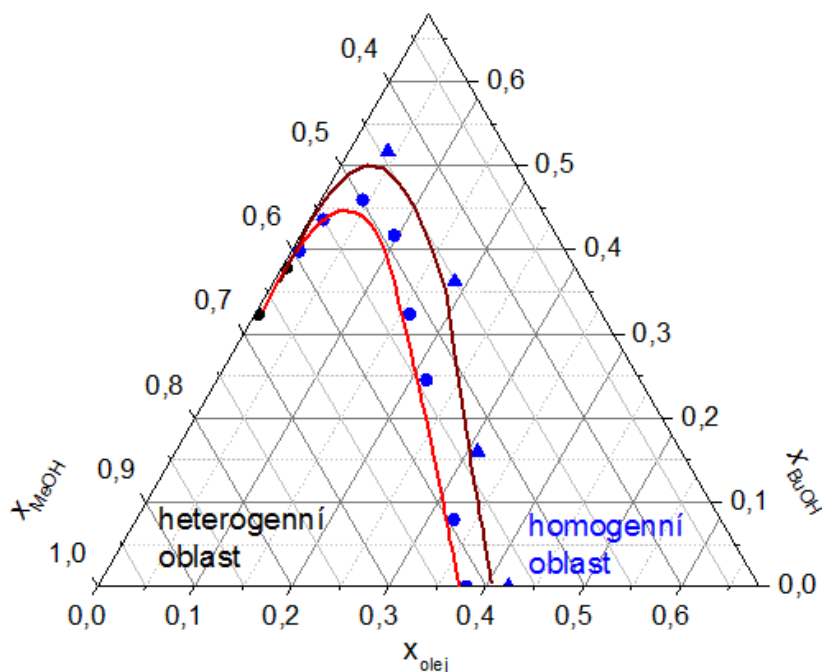


Obrázek 19: Ternární diagram pro systém olej:methanol:butanol pro teplotu 60 °C

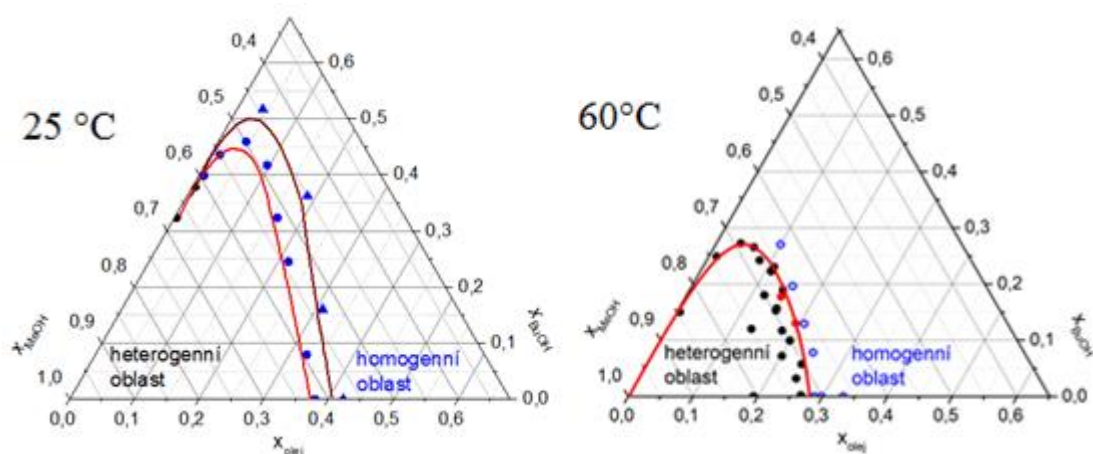
Z ternárního diagramu je vidět, že heterogenní oblast diagramu je oproti homogenní relativně malá. Pro větší přehlednost byl vytvořen výřez z celkového fázového diagramu, ve kterém je vidět mnohem lépe rozhraní mezi heterogenní a homogenní oblastí (obrázek 20). Ve fázovém diagramu jsou body při kterých je směs heterogenní označeny černou barvou a body při kterých je směs homogenní modrou barvou. Konkrétně modré kolečka označují body při kterých je směs homogenní při použití surovin s minimálním množstvím vody a modré trojúhelníky při použití oleje s obsahem 1000 ppm vody. Dále byla červenou barvou označena binodální křivka při použití surovin s minimálním množstvím vody a hnědou barvou binodální křivku při použití oleje s obsahem 1000 ppm vody. Je vidět, že v případě použití suroviny s vyšším obsahem vody dochází ke snížení vzájemné mísitelnosti složek

a tím i k výraznému zvětšení heterogenní oblasti. Což může souviset s tím, že olej je s vodou prakticky nemísitelný a butanol omezeně mísitelný.

Z ternárního diagramu byla určena hodnota molárního poměru směsi obsahující olej, methanol a butanol, při které by byla směs homogenní. S těmito molárními poměry budou dále prováděny transesterifikační reakce.



Obrázek 20: Výřez z ternární diagramu pro systém olej:methanol:butanol pro teplotu 25 °C: binodální křivka při použití surovin s minimálním množstvím vody (červená barva) a při použití oleje s obsahem 1000 ppm vody (hnědá barva).



Obrázek 21: Srovnání ternárního diagramu systému olej:methanol:butanol pro teplotu 25 °C a 60 °C

Na obrázku 21 jsou vedle sebe ternární diagramy pro 25 °C a 60 °C. V práci [35] bylo při sestavování ternárního diagramu pro 60 °C zjištěno, že v rozmezí molárního poměru oleje 0,1 až 0,25 se nachází metastabilní oblast. Nestabilita v této oblasti při měření ternárního diagramu pro 25 °C nebyla pozorována. Lze tedy předpokládat, že tato oblast je při nižší teplotě velmi malá a vůbec se neprojevuje. Při teplotě 25 °C je heterogenní oblast v ternárním diagramu přibližně o polovinu větší (je vyšší i širší) než heterogenní oblast v ternárním diagramu při 60 °C. Toto zvětšení heterogenní oblasti je zapříčiněno tím, že při vyšší teplotě jsou kapaliny více mísitelné.

4.2 Vliv teploty a zastavení transesterifikace

Rychlost reakce je stejně jako mísitelnost kapalin a tedy i fázová rovnováha závislá na teplotě. V této kapitole bude nejdříve věnována pozornost studiu koncentrací meziproductů a produktů v průběhu reakce. Zároveň byl studován vliv zastavení reakce pomocí oxidu uhličitého a kyseliny fosforečné na vlastnosti esterové a glycerolové fáze. Byly provedeny reakce při teplotě 25 °C a 60 °C. Teplota 60 °C byla zvolena díky tomu, že se jedná o standardní teplotu při použití methanolu a teplota 25 °C byla zvolena z důvodu, že bylo vhodné určit, zda bude výhodnější provádět transesterifikaci za nižší teploty (nižší energetické nároky). S ohledem na skutečnost, že fázová rovnováha směsi je závislá na teplotě byl pro každou teplotu zvolen molární poměr olej:methanol:butanol tak, aby směs byla homogenní.

V tabulce 6 jsou uvedeny vstupní podmínky 4 transesterifikačních reakcí. Jednotlivé pokusy jsou označeny podle vstupních podmínek. Pokusy jejíž název začíná písmenem C označují pokusy při kterých byl po reakci katalyzátor neutralizován oxidem uhličitým. Písmenem P začínají pokusy při kterých byla neutralizace katalyzátoru provedena kyselinou fosforečnou. Za písmenem C nebo P je uvedena teplota reakce. Desetinné číslo v názvu pokusu udává koncentraci katalyzátoru KOH v hm% vůči oleji. Za množstvím katalyzátoru je uvedeno pořadí pokusu při stejném molárním poměru olej:methanol:butanol. Byly také provedeny srovnávací pokusy, při kterých nebyl přidáván butanol. Tyto pokusy jsou místo čísla označeny písmenem S (standardní methanolýza). Například označení pokusu C25_0,8_1 znamená, že reakce probíhala při teplotě 25 °C, bylo použito 0,8 hm% KOH vůči navážce oleje a reakce byla ukončena pomocí oxidu uhličitého.

Tabulka 6: Vstupní parametry

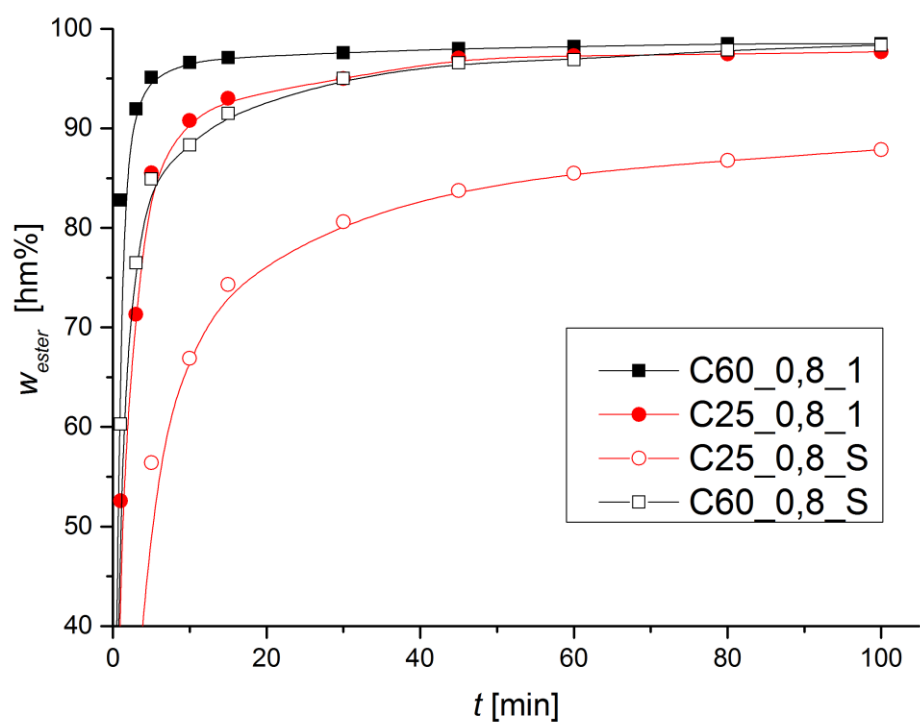
Pokus	Molární poměr olej:methanol:butanol	T [°C]	t [min]	Otáčky [rpm]	w_{KOH} * [hm%]	Ukončení
C25_0,8_1	1:5:4,7	25	100	400	0,8	CO ₂
C60_0,8_1	1:6:2,3	60	100	400	0,8	CO ₂
P25_0,8_1	1:5:4,7	25	60	400	0,8	H ₃ PO ₄
P60_0,8_1	1:6:2,3	60	40	400	0,8	H ₃ PO ₄
C25_0,8_S	1:5:0	25	100	400	0,8	CO ₂
C60_0,8_S	1:6:0	60	100	400	0,8	CO ₂

*Hodnota w_{KOH} udává množství katalyzátoru KOH o čistotě 83% vůči navážce oleje v hm%.

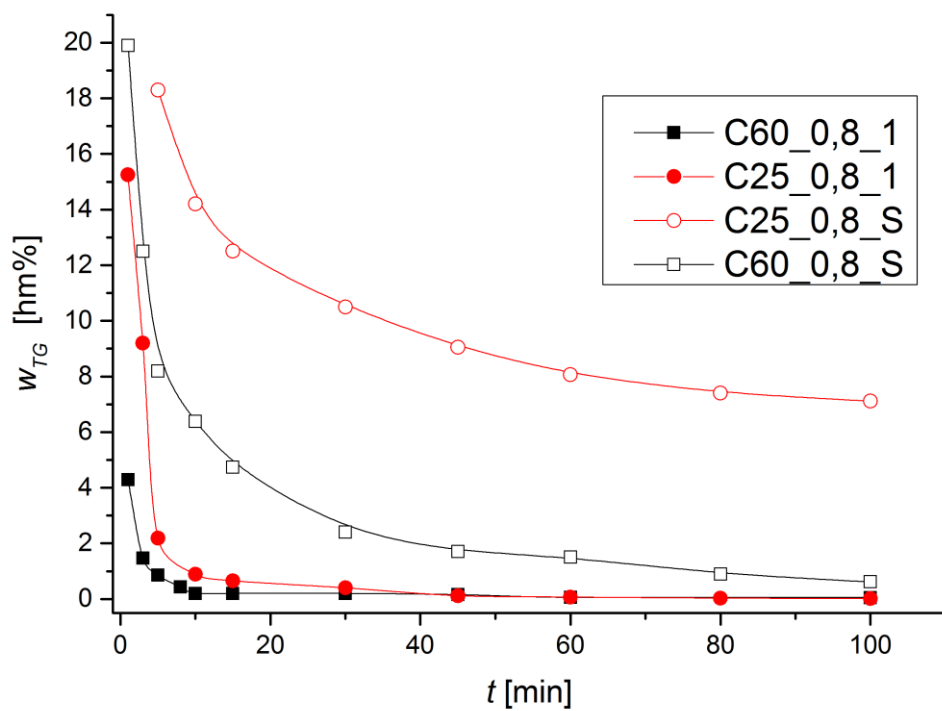
Průběh reakce byl sledován u prvních dvou pokusů (C25_0,8_1 a C60_0,8_1). Pro porovnání vlivu homogenity reakční směsi (přídavek butanolu) na koncentrační závislost produktu a meziproductů byl sledován průběh reakce za stejných reakčních podmínek ale bez přídavku butanolu. U pokusů P25_0,8_1 a P60_0,8_1 nebylo nutné sledovat průběh reakce, protože podmínky transesterifikace byly shodné s předcházejícími pokusy a byl studován pouze rozdíl spočívající v odlišném způsobu zastavení pomocí H₃PO₄. Jak je uvedeno výše v průběhu reakce při pokusech C25_0,8_1, C60_0,8_1, C25_0,8_S, C60_0,8_S byly odebírány vzorky reakční směsi, které byly následně zanalyzovány (tabulka 7). Z důvodu vysokého zmýdelnění po neutralizaci katalyzátoru v odebíraných vzorcích v čase 1 a 3 minuty u pokusu C25_0,8_S (tj. při použití samotného metanolu) nebylo možné vzorky analyzovat a tedy získat koncentrace produktu a meziproductů reakce v těchto časech. Ze získaných dat byly sestrojeny grafy popisující a srovnávající hmotnostní koncentraci esteru (obrázek 22), triglyceridů (obrázek 23) diglyceridů (obrázek 24) a monoglyceridů (obrázek 25) na čase pro teplotu 25 °C a 60 °C pro reakci s přídavkem a bez přídavku butanolu.

Tabulka 7: Závislost koncentrace meziproduktů a produktu transesterifikce

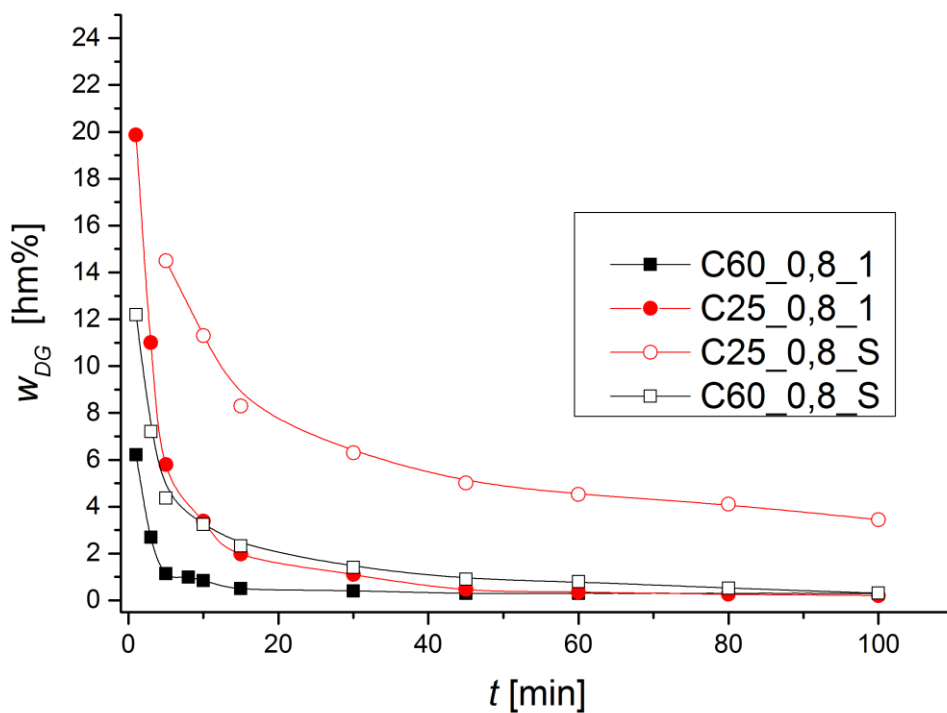
Pokus		t [min]									
		1	3	5	10	15	30	45	60	80	100
C25_0,8_1	w_{ester} [hm%]	52,6	71,3	85,5	90,8	93	95	97	97,3	97,5	97,7
	w_{MG} [hm%]	12,3	8,5	6,5	4,9	4,4	3,5	2,4	2,3	2,3	2,1
	w_{DG} [hm%]	19,9	11	5,8	3,4	2	1,1	0,5	0,4	0,3	0,2
	w_{TG} [hm%]	15,24	9,2	2,19	0,89	0,66	0,4	0,12	0,07	0,03	0,01
C60_0,8_1	w_{ester} [hm%]	82,8	92	95,1	96,6	97,1	97,6	98	98,2	98,5	98,5
	w_{MG} [hm%]	6,7	3,9	2,9	2	1,8	1,7	1,5	1,3	1,1	1,1
	w_{DG} [hm%]	6,2	2,7	1,1	1	0,8	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
	w_{TG} [hm%]	4,28	1,47	0,86	0,43	0,31	0,15	0,17	0,15	0,06	0,05
C25_0,8_S	w_{ester} [hm%]	-	-	56,4	66,9	74,3	80,6	83,8	85,5	86,8	87,9
	w_{MG} [hm%]	-	-	10,8	7,6	4,9	2,6	2,2	1,9	1,7	1,6
	w_{DG} [hm%]	-	-	14,5	11,3	8,3	6,3	5	4,5	4,1	3,4
	w_{TG} [hm%]	-	-	18,3	14,2	12,5	10,5	9,1	8,1	7,4	7,1
C60_0,8_S	w_{ester} [hm%]	60,3	76,5	84,9	88,3	91,5	95	96,6	96,9	97,9	98,4
	w_{MG} [hm%]	7,6	3,8	2,5	2	1,4	1,2	0,8	0,8	0,7	0,7
	w_{DG} [hm%]	12,2	7,2	4,4	3,2	2,3	1,4	0,9	0,8	0,5	0,3
	w_{TG} [hm%]	19,9	12,5	8,2	6,4	4,7	2,4	1,7	1,5	0,9	0,6



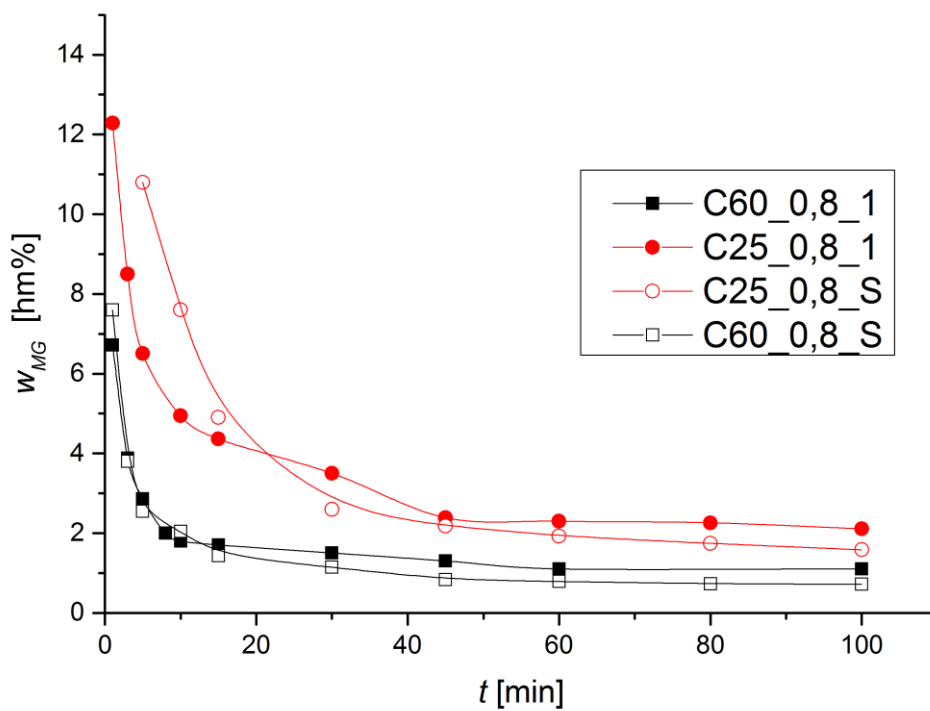
Obrázek 22: Závislost w_{ester} na čase reakce při 25 °C a 60 °C



Obrázek 23: Závislost w_{TG} na čase reakce při 25 °C a 60 °C



Obrázek 24: Závislost w_{DG} na čase reakce při 25 °C a 60 °C



Obrázek 25: Závislost w_{MG} na čase reakce při 25 °C a 60 °C

Porovnáme-li průběh reakce bez přídavku a s přídavkem butanolu je ze změřené závislosti koncentrace meziproductů a produktu reakce zřejmé, že v případě kdy butanol není do reakční směsi přidán, je reakce mnohem pomalejší. V případě reakce při 60 °C za přítomnosti butanolu se dosáhne koncentrace esteru 98 hm% již po 45 minutách, zatímco bez přídavku butanolu se stejné koncentrace dosáhne až po více než 80 minutách. Při reakci za teploty 25 °C je tento rozdíl mnohem vyšší a navíc ani při reakci trvající 100 minut nelze bez přídavku butanolu dosáhnout vysoké koncentrace esteru (87,9 hm%) jako v případě že butanol byl přidán do reakční směsi (dosaženo 97,4 hm% po cca 50 min). Z výsledků jednoznačně plyne, že kosolvent zrychluje transesterifikaci.

Dále lze porovnat průběh transesterifikace za různých teplot. Z uvedených závislostí hmotnostních koncentrací vyplývá, že při vyšší teplotě probíhá reakce rychleji, což není překvapivé, protože rychlostní konstanta reakce dle Arrheniovy teorie s teplotou exponenciálně roste. Při ukončení reakce (po 100 min) lze sledovat, že koncentrace diglyceridů a monoglyceridů je při obou teplotách velmi podobná a rozdíl v koncentraci esteru mezi těmito teplotami je zapříčiněn rozdílnou koncentrací monoglyceridů. Z průběhu závislosti bylo zjištěno, že vysoké konverze je dosaženo u pokusu C25_0,8_1 po 1 hodině a u pokusu C60_0,8_1 po 40 minutách. Po této době reakce je konverze dostatečně vysoká a výrazně se již nezvyšuje (rozdíl v konverzi mezi jednotlivými odběry je menší než 0,2 hm%). Poté je i koncentrace meziproductů téměř neměnná a lze reakci po této době ukončit. S těmito časy byly provedeny další dvě transesterifikační reakce ve kterých byl studován vliv zastavení reakce pomocí oxidu uhličitého a kyseliny fosforečné.

Výtěžek a vlastnosti připravené esterové fáze jsou shrnuty v tabulce 8. V tabulce 9 jsou shrnuty výsledky provedených analytických stanovení složení esterové fáze. Prokázalo se, že lze zkrátit reakční dobu (pokusy P25_0,8_1 a P60_0,8_1) a konverze je stále vysoká. Bylo zjištěno, že v případě použití kyseliny fosforečné k neutralizaci katalyzátoru dochází ke zvýšení čísla kyselosti esteru což je způsobeno tím, že část mýdel přešla na mastné kyseliny. Dále lze pozorovat mírný pokles obsahu vody v esteru. Obsah draselných iontů byl ve všech pokusech vysoký, ale je zde vidět, že při volbě nižší teploty reakce je obsah těchto iontů vyšší. Z výsledků dále vyplývá, že hustota esterové fáze nezávisí na teplotě ani na způsobu zastavení reakce. Hmotnostní koncentrace esteru je u pokusu ukončených pomocí oxidu uhličitého nepatrně vyšší než u pokusů ukončených kyselinou fosforečnou. Tento rozdíl je zapříčiněn tím, že pokusy ukončené oxidem uhličitým probíhaly delší dobu. Při použití samostatného methanolu s ukončením pomocí oxidu uhličitého je obsah vody v esterové fázi

nad normou [28]. Výhodou použití butanolu, který zajišťuje homogenitu směsi je skutečnost, že všechny pokusy splňovali normu na obsah vody v esterové fázi která je 500 ppm. U pokusů s přidavkem butanolu byl obsah vody v esterů cca 5 krát nižší než udává norma.

Bod vzplanutí esterové fáze je u většiny pokusů nad teplotou, což znamená, že obsah alkoholu v esterové fázi je minimální. Vzorky esterové fáze obsahují oba alkoholy, ale lze předpokládat, že díky vyššímu bodu varu butanolu je butanolu v esterové fázi více. Z grafického vyjádření závislosti bodu vzplanutí na koncentraci methanolu a butanolu (obrázek 12 a 13 v experimentální části) vyplívá, že v případě že by esterová fáze obsahovala pouze jeden alkohol (methanol nebo butanol) by bod vzplanutí 130 °C znamenal obsah methanolu 0,08 % a 0,13 % butanolu. Vzhledem na skutečnost, že vzorek obsahuje oba alkoholy a bod vzplanutí je nad 130 °C, lze předpokládat, že koncentrace alkoholů bude ještě nižší, než byla výše vypočítána.

Tabulka 8: Výtěžek a vlastnosti připravené esterové fáze

pokus	Y_{ester} [hm%]	ρ_{EF} [g/cm ³]	B_{vzp} [°C]	ν [mm ² /s]
C25_0,8_1	95,65	0,875	75	5,06
C60_0,8_1	94,58	0,875	130+	5,20
P60_0,8_1	95,01	0,875	85	4,78
P25_0,8_1	96,03	0,875	130+	5,00
C25_0,8_S	89,15	0,878	130+	4,93
C60_0,8_S	96,11	0,878	130+	4,62

Tabulka 9: Složení esterové fáze

pokus	w_{ester} [hm%]	w_{MG} [hm%]	w_{DG} [hm%]	w_{TG} [hm%]	$\check{c}.k$ [mg KOH/g]	$voda$ [ppm]	m_K [mg/kg]
C25_0,8_1	97,74	2,05	0,20	0,01	0,19	131	238
C60_0,8_1	98,66	0,78	0,31	0,26	0,19	96	100
P60_0,8_1	98,02	1,71	0,24	0,03	0,52	70	102
P25_0,8_1	97,37	2,26	0,34	0,03	0,92	67	176
C25_0,8_S	87,86	1,58	3,42	7,14	0,19	624	73
C60_0,8_S	98,35	0,72	0,35	0,58	0,19	561	30

Tabulka 10: Složení glycerolové fáze

pokus	$w_{glycerol}$ [hm%]	w_{ester} [hm%]	$w_{K_2CO_3}$ [hm%]	w_{KHCO_3} [hm%]	$w_{mýdla}$ [hm%]	w_{voda} [hm%]	$w_{K_2HPO_4}$ [hm%]	$w_{Butanol}$ [hm%]
C25_0,8_1	82,13	5,6	1,30	3,31	7,17	0,49	-	2,22
C60_0,8_1	61,47	20,8	0,39	2,10	14,78	0,47	-	0,45
P60_0,8_1	60,13	20,1	-	-	19,28	0,28	0,21	1,09
P25_0,8_1	77,32	9,6	-	-	12,10	0,26	0,99	0,43
C25_0,8_S	81,30	5,0	0,98	8,15	2,96	1,62	-	-
C60_0,8_S	78,06	6,26	2,35	3,21	9,29	0,83	-	-

V tabulce 10 jsou shrnuty výsledky analýz složení glycerolové fáze. Z výsledků je vidět, že vyšší obsah glycerolu je při transesterifikační reakci za nižší teploty. Toto je zapříčiněno tím, že při vyšší teplotě dochází více ke zmydelňování a tím se více v glycerolové fázi rozpouští esteru. Konkrétně obsah esteru při teplotě 60 °C se pohyboval kolem 20 hm% a při teplotě reakce 25 °C glycerolová fáze obsahovala od 5 do 9 hm% esteru. Detailněji o ztrátách bude pojednávat kapitola 4.5. Obsah butanolu v glycerolové fázi souvisí s množstvím

v esterové fázi, čím více je butanolu v esterové fázi tím více je butanolu v glycerolové fázi [32]. Zároveň s určováním obsahu butanolu byl také určován obsah methanolu. Bylo zjištěno, že obsah methanolu ve všech vzorcích je na hranici stanovitelnosti. U pokusů C25_0,8_1 a C60_0,8_1 není uvedena hodnota obsahu hydrogenfosforečnanu draselného a to z důvodu že při těchto pokusech byla reakce zastavena pomocí oxidu uhličitého a tedy hydrogenfosforečnan při neutralizaci nevznikal. Z obdobného důvodu nejsou uvedeny u pokusů P60_0,8_1 a P25_0,8_1 hodnoty obsahu uhličitánu draselného a hydrogenuhličitánu draselného. V tomto případě byla reakce ukončena pomocí kyseliny fosforečné a tyto sloučeniny při neutralizaci katalyzátoru nevznikají.

4.3 Vliv molárního poměru

V této kapitole byl studován vliv celkového molárního poměru olej:alkohol na transesterifikační reakci. Jednotlivé molární poměry olej:methanol:butanol byly zvoleny na základě fázového diagramu tak, aby reakční směs byla homogenní a navíc aby se celkový poměr olej:alkohol zmenšoval. Cílem je s co nejmenším molárním poměrem dosáhnout co nejvyššího výtěžku esteru, který bude splňovat všechny nároky normy.

Pro studium vlivu molárního poměru byly zvoleny pokusy s reakční teplotou 60 °C, které byly ukončeny oxidem uhličitým. Mezi hlavní důvody volby této kombinace patří vyšší rychlost chemické reakce, vzniklý ester má nižší obsah draselných iontů a číslo kyselost je také nízké. V tabulce 11 jsou uvedeny vstupní podmínky transesterifikačních reakcí, které slouží ke zjištění vlivu molárního poměru olej:methanol:butanol. Jednotlivé pokusy jsou označeny podle vstupních podmínek, viz kapitola 4.2

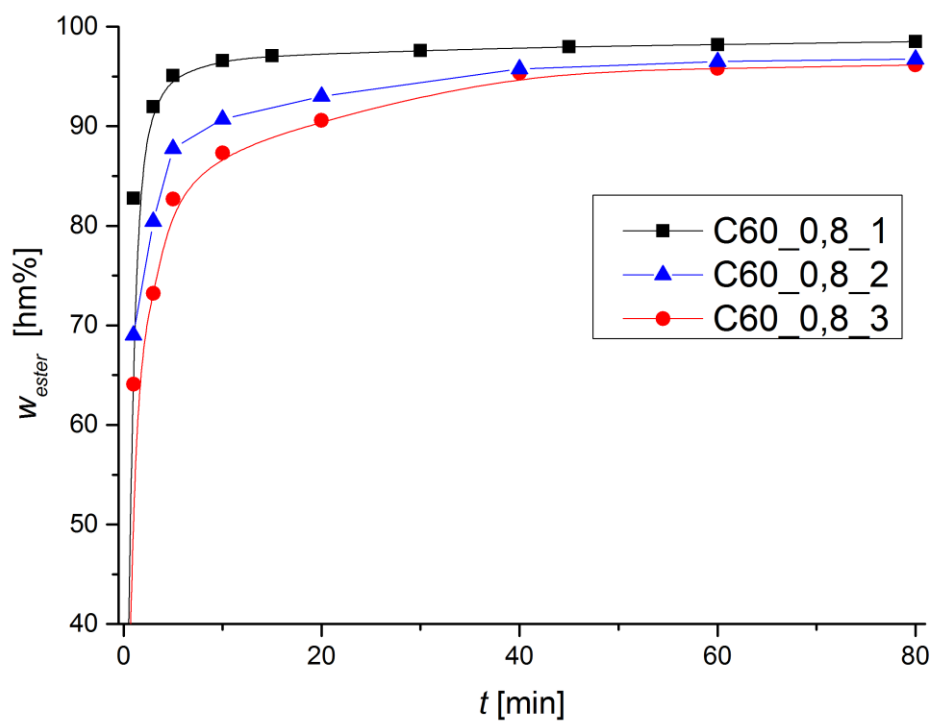
Tabulka 11: Vstupní parametry

Pokus	Molární poměr olej:methanol:butanol	Molární poměr olej:alkohol	T [°C]	t [min]	Otáčky [rpm]	w_{KOH} [hm%]	Ukončení
C60_0,8_1	1:6,0:2,3	1:8,3	60	80	400	0,8	CO ₂
C60_0,8_2	1:4,6:1,5	1:6,1	60	80	400	0,8	CO ₂
C60_0,8_3	1:3,9:1,1	1:5	60	80	400	0,8	CO ₂

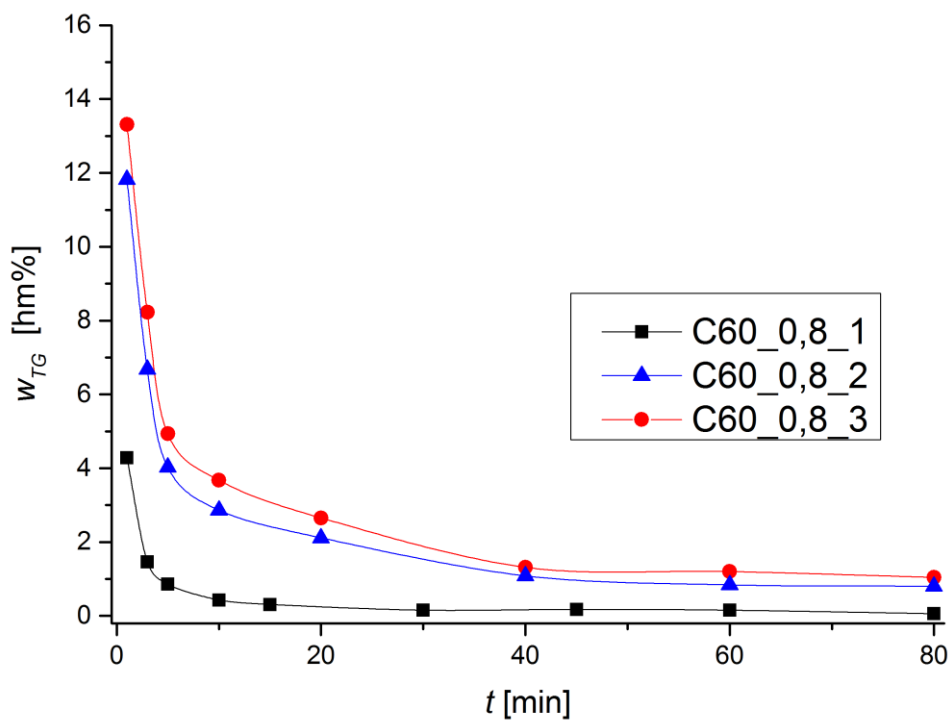
Pro zvolené molární poměry bylo v průběhu transesterifikace u všech pokusů odebíráno malé množství vzorku reakční směsi, které byly následně analyzovány (tabulka 12) a ze získaných dat byly sestrojeny grafy popisující a srovnávající koncentraci esteru (obrázek 26), triglyceridů (obrázek 27) diglyceridů (obrázek 28) a monoglyceridů (obrázek 29) v závislosti na čase při použití různého molárního poměru olej:methanol:butanol.

Tabulka 12: Závislost koncentrace meziproductů a produktu na čase transesterifikace

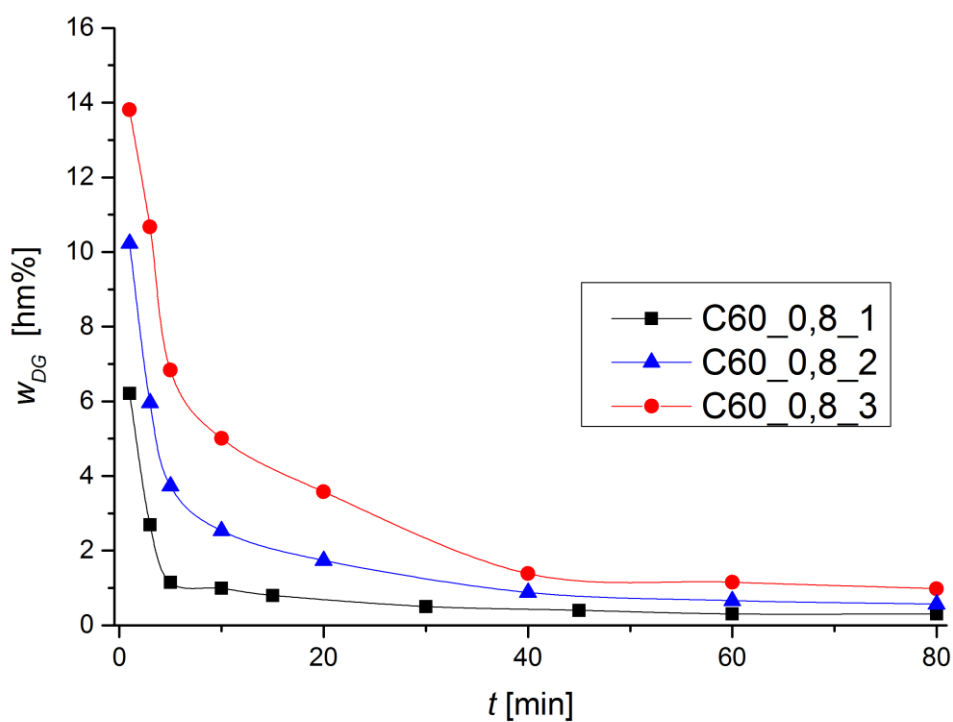
Pokus		t [min]							
		1	3	5	10	20	40	60	80
C60_0,8_2	w_{ester} [hm%]	69	80,5	87,8	90,7	93	95,8	96,5	96,7
	w_{MG} [hm%]	8,9	6,9	4,5	3,9	3,1	2,3	2	1,9
	w_{DG} [hm%]	10,2	6	3,7	2,5	1,7	0,9	0,7	0,6
	w_{TG} [hm%]	11,8	6,7	4	2,9	2,1	1,1	0,8	0,8
C60_0,8_3	w_{ester} [hm%]	64,1	73,2	82,7	87,3	90,6	95,4	95,8	96,2
	w_{MG} [hm%]	8,8	7,9	5,6	4,1	3,2	1,9	1,8	1,8
	w_{DG} [hm%]	13,8	10,7	6,8	5	3,6	1,4	1,2	1
	w_{TG} [hm%]	13,3	8,2	4,9	3,7	2,7	1,3	1,2	1



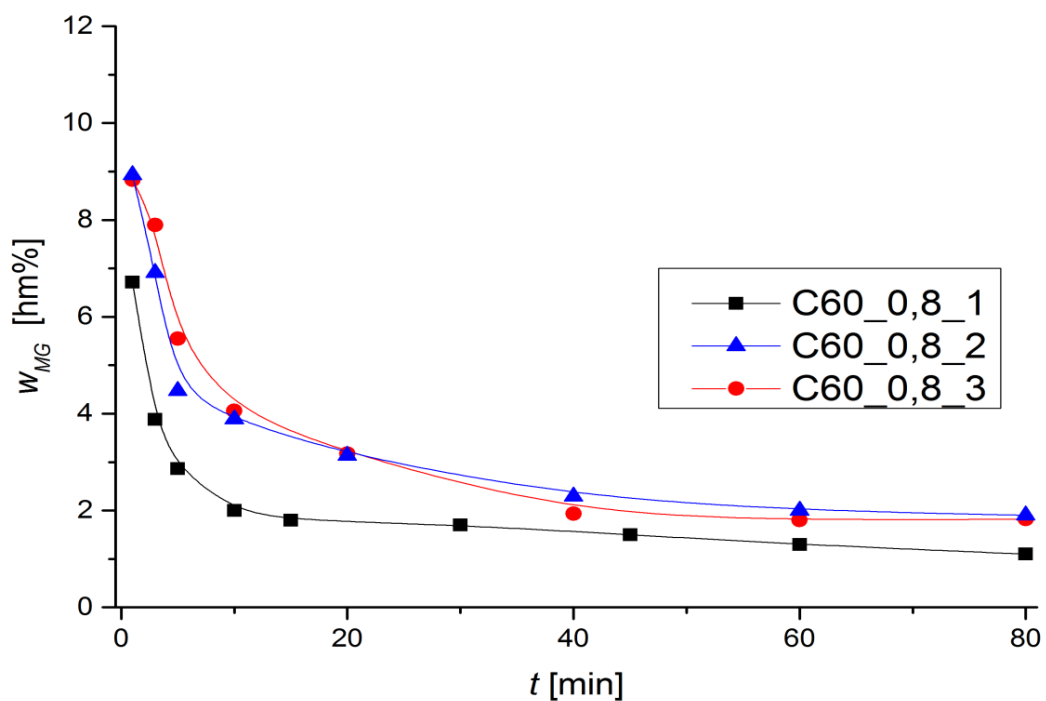
Obrázek 26: Závislost w_{ester} na čase reakce pro různé molární poměry



Obrázek 27: Závislost w_{TG} na čase reakce pro různé molární poměry



Obrázek 28: Závislost w_{DG} na čase reakce pro různé molární poměry



Obrázek 29: Závislost w_{MG} na čase reakce pro různé molární poměry

Z uvedených závislostí hmotnostních koncentrací na čase pro různé molární poměry olej:methanol:butanol vyplývá, že při nejvyšším celkovém poměru olej:alkohol probíhá transesterifikační reakce nejrychleji. Toto zrychlení je v souladu s Le Chatelierovým principem, který říká, že chemickou reakci lze urychlit zvýšením koncentrace jedné výchozí látky nebo produktu. Oproti situaci při sledování vlivu teploty na průběh transesterifikační reakce je rozdíl v dosažené konverzi esteru dán součtem menších rozdílů v koncentracích triglyceridu, diglyceridů a monoglyceridů. Výtěžek a vlastnosti připravené esterové fáze jsou shrnuty v tabulce 13.

Tabulka 13: Výtěžek a vlastnosti připravené esterové fáze pro pokusy za různého molárního poměru

pokus	Y_{ester} [hm%]	ρ_{EF} [g/cm ³]	B_{vzp} [°C]	ν [mm ² /s]
C60_0,8_1	94,58	0,875	130+	5,20
C60_0,8_2	95,25	0,877	130+	5,00
C60_0,8_3	94,47	0,876	130+	5,16

Tabulka 14: Složení esterové fáze pro pokusy za různého molárního poměru

pokus	w_{ester} [hm%]	w_{MG} [hm%]	w_{DG} [hm%]	w_{TG} [hm%]	č.k [mg KOH/g]	voda [ppm]	m_K [mg/kg]
C60_0,8_1	98,66	0,78	0,31	0,25	0,19	96	100
C60_0,8_2	96,67	2,05	0,56	0,72	0,20	60	168
C60_0,8_3	96,14	1,71	1,11	1,03	0,23	72	259

V tabulce 14 jsou shrnuty výsledky provedených analytických stanovení pro zjištění složení esterové fáze. Nejvyšší obsah esteru byl dosažen při použití nejvyššího celkového molárního poměru olej:alkohol a naopak nejnižšího obsahu esteru v esterové fázi bylo dosaženo při použití nejnižšího molárního poměru olej:alkohol. Obsah vody ve všech vzorcích je velmi

nízký a číslo kyselosti je pod maximální hodnotou udávanou normou. U všech vzorků esteru byl bod vzplanutí vyšší než 130°C, což znamená, že obsah alkoholu v esteru je nízký (viz. kapitola 4.2). Je vidět, že na ostatní vlastnosti esterové fáze má vliv volba celkového molárního poměru olej:alkohol, ale tento vliv nelze přesně definovat. Obsah draselných iontů byl ve všech pokusech vysoký, ale je zde vidět, že při nejvyšším celkovém poměru olej:alkohol je obsah draselných iontů nejnižší.

Tabulka 15: Složení glycerolové fáze pro pokusy za různého molárního poměru

pokus	$w_{glycerol}$ [hm%]	w_{ester} [hm%]	$w_{K_2CO_3}$ [hm%]	w_{KHCO_3} [hm%]	$w_{mýdla}$ [hm%]	w_{voda} [hm%]	$w_{Butanol}$ [hm%]
C60_0,8_1	61,47	20,8	0,39	2,09	14,77	0,47	0,45
C60_0,8_2	64,80	16,50	0,27	1,29	16,86	0,29	0,42
C60_0,8_3	62,43	18,7	0,66	1,05	16,50	0,66	0,51

V tabulce 15 jsou shrnuty výsledky analýz složení glycerolové fáze. Z výsledků analýz plyne, že nelze výrazně ovlivnit složení glycerolové fáze volbou různého molárního poměru olej:methanol:butanol. Obsah rozpuštěných esterů (ztrát esteru) je při všech pokusech poměrně vysoký. Ztráty esteru při současném použití methanolu a butanolu nejsou zatím publikovány, ale jsou známy hodnoty ztrát esteru při použití methanolu a butanolu samostatně. V práci [44] bylo zjištěno, že obsah rozpuštěných methylesterů vyšších mastných kyselin se pohybuje mezi 6 až 9 hm%. V další práci [45] bylo určeno rozmezí obsahu rozpuštěných butylesterů v glycerolové fázi na 16 až 30 hm%. Koncentrace butanolu v glycerolové fázi byla stanovena v rozmezí od 0,4 do 0,5 hm% a koncentrace methanolu je pod hranicí detekce (0,05 hm%).

4.4 Vliv množství katalyzátoru

V této kapitole byl studován vliv množství katalyzátoru na vlastnosti a složení produktů transesterifikace. Cílem tedy bylo zjistit vliv změny množství katalyzátoru na výtěžek esteru a další vlastnosti a složení esterové a glycerolové fáze. Z kapitoly 4.3 byl vybrán pokus

s nejvíce optimálními výsledky (C60_0,8_2) a byl proveden pokus s nižším množstvím katalyzátoru a pokus s vyšším množstvím katalyzátoru. Jednotlivé pokusy jsou označeny podle vstupních podmínek viz. kapitola 4.2. V tabulce 16 jsou uvedeny vstupní podmínky tří transesterifikačních reakcí sloužící ke zjištění vlivu množství katalyzátoru.

Tabulka 16: Vstupní parametry pokusů při použití různého množství katalyzátoru

Pokus	Molární poměr olej:methanol:butanol	T [°C]	t [min]	Otáčky [rpm]	w_{KOH} [hm%]	Ukončení
C60_0,7	1:4,6:1,5	60	80	400	0,7	CO ₂
C60_0,8	1:4,6:1,5	60	80	400	0,8	CO ₂
C60_0,9	1:4,6:1,5	60	80	400	0,9	CO ₂

Výtěžek a vlastnosti připravené esterové fáze jsou shrnuty v tabulce 17. Z hodnot výtěžků prvních dvou pokusů se zdá, že výtěžek esteru roste se zvyšujícím se množstvím katalyzátoru. Nicméně při třetím pokusu (C60_0,9) se výtěžek snížil. Toto snížení je zapříčiněno tím, že při separaci se mezi esterovou a glycerolovou fází vytvořila třetí nerozseparovatelná emulzní fáze obsahující směs esteru i glycerolu. Vznik emulzní vrstvy byl pravděpodobně způsoben vyšším obsahem mýdel. U všech vzorků esteru byl bod vzplanutí vyšší než 130°C, což znamená nízký obsah alkoholu v esteru (viz kapitola 4.2). Z výsledků vyplývá, že hustota a kinematičká viskozita esterové fáze nezávisí na množství katalyzátoru.

Tabulka 17: Výtěžek a vlastnosti esterové fáze při použití různého množství katalyzátoru

pokus	Y_{ester} [hm%]	ρ_{EF} [g/cm ³]	B_{vzp} [°C]	ν [mm ² /s]
C60_0,7	94,18	0,876	130+	5,00
C60_0,8	95,25	0,877	130+	5,00
C60_0,9	89,85	0,875	130+	5,00

V tabulce 18 jsou shrnuty výsledky provedených analytických stanovení pro zjištění složení esterové fáze. Z hodnot složení esterové fáze je vidět, že čím více se použije katalyzátoru tím vyšší je obsah esteru a nižší obsah meziproduktů. Číslo kyselosti esteru je dostatečně nízké, splňuje normu a díky neutralizaci katalyzátoru pomocí oxidu uhličitého nemá vliv množství katalyzátoru na hodnotu čísla kyselosti. Z výsledků je vidět, že množství katalyzátoru má vliv na obsah vody nebo množství draselných iontů, ale tento vliv nelze přesně definovat.

Tabulka 18: Složení esterové fáze

pokus	w_{ester} [hm%]	w_{MG} [hm%]	w_{DG} [hm%]	w_{TG} [hm%]	$\check{c}.k$ [mg KOH/g]	$voda$ [ppm]	m_K [mg/kg]
C60_0,7	96,30	2,34	0,58	0,78	0,21	30	104
C60_0,8	96,67	2,05	0,56	0,72	0,20	60	168
C60_0,9	97,28	2,04	0,35	0,34	0,23	30	111

Tabulka 19: Složení glycerolové fáze

pokus	$w_{glycerol}$ [hm%]	w_{ester} [hm%]	$w_{K_2CO_3}$ [hm%]	w_{KHCO_3} [hm%]	$w_{m\ddot{y}dla}$ [hm%]	w_{voda} [hm%]	$w_{Butanol}$ [hm%]
C60_0,7	63,77	17,60	0,29	1,88	16,15	0,32	0,29
C60_0,8	64,80	16,50	0,27	1,30	16,86	0,29	0,43
C60_0,9	57,80	21,30	0,26	1,23	19,21	0,20	0,34

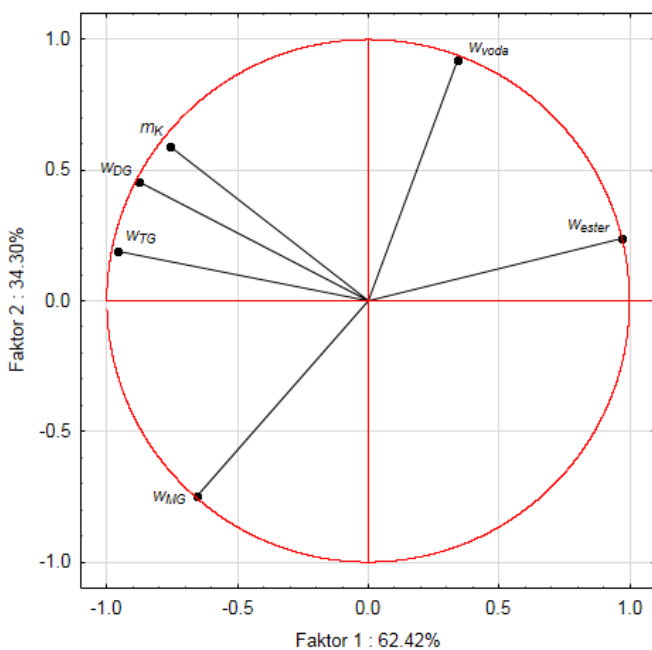
V tabulce 19 jsou shrnuty výsledky analýz složení glycerolové fáze. Z hodnot složení glycerolové fáze je vidět, že na složení glycerolové fáze má vliv množství katalyzátoru. Tato závislost je ale komplikovaná. Při použití většího množství katalyzátoru dochází k výraznějšímu zmýdelňování a tedy čím je více mýdel tím je více rozpuštěných esterů v glycerolové fázi (vyšší ztráty esteru) a menší výtěžek. Zároveň čím více je mýdel tím je koncentrace glycerolu v glycerolové fázi nižší. Obsah vody v glycerolové fázi je nízký

(rozmezí 0,2-0,3 hm%). Jelikož se jedná pouze o 3 pokusy nelze provést objektivní závěr o závislostech.

4.5 Statistické zhodnocení výsledků transesterifikace

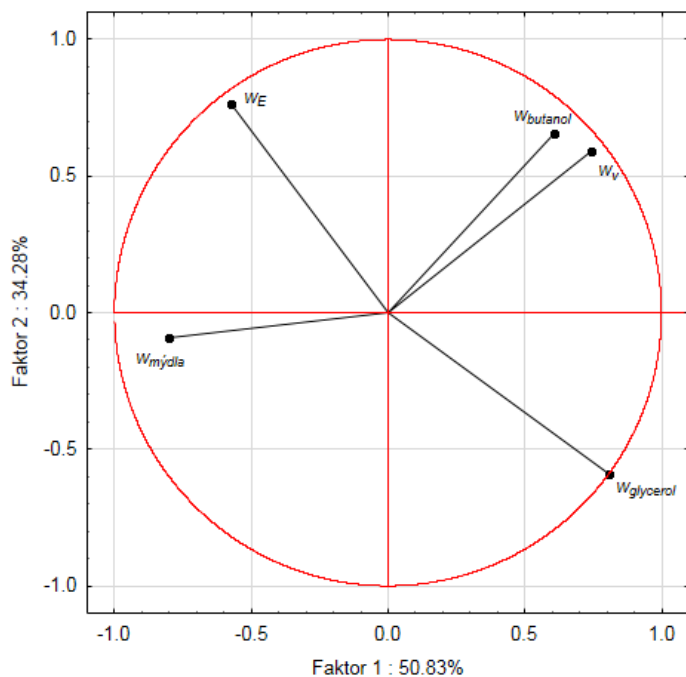
Výsledky transesterifikace pro kombinaci obou alkoholů, tj. vlastnosti a složení esterové a glycerolové fáze byly statisticky zhodnoceny pomocí grafu komponentních vah v programu Statistika 9. Graf slouží k určení vzájemných souvislostí mezi nezávisle proměnnými (vlastnosti a složení obou fází). Počet faktorů nezbytných pro vyhodnocení byl určen podle sutinového grafu: u esterové fáze vysvětlují 2 faktory téměř 97% variability a u glycerolové fáze 2 faktory vysvětlují 85 % variability. Další faktory tedy nejsou potřeba. Pokud jsou proměnné u sebe, znamená, že jejich korelace je pozitivní a jsou-li naproti sobě – negativní korelace. Pravý úhel mezi proměnnými značí žádnou korelaci. Byla vypracována analýza pro každou fázi zvlášť (Obrázek 30 a 31). V grafu nejsou zahrnuty proměnné, které jsou pro všechny pokusy téměř stejné, např. hustota a bod vzplanutí.

Z grafu pro esterovou fázi vyplývá, že množství diglyceridů a draslíku vzájemně pozitivně korelují, tj. čím více jednoho tím více druhého. Množství triglyceridů s nimi vykazuje slabší korelaci a zároveň negativně koreluje s množstvím esteru, tj. čím je více triglyceridů tím méně esteru a naopak. Tato korelace je předpokládaná, protože z triglyceridu vzniká nakonec ester.



Obrázek 30: Statistická analýza pro esterovou fázi

Z grafu pro glycerolovou fázi, lze zjistit pozitivní korelaci mezi množstvím butanolu a množstvím vody, což může souviset s odstraňováním alkoholů destilací. Při oddestilování alkoholů se zároveň oddestilovává i voda a jejich množství klesají. Negativně spolu koreluje množství esteru a obsah glycerolu, tj. čím je více esteru v glycerolové fázi tím je menší obsah glycerolu v glycerolové fázi a naopak.

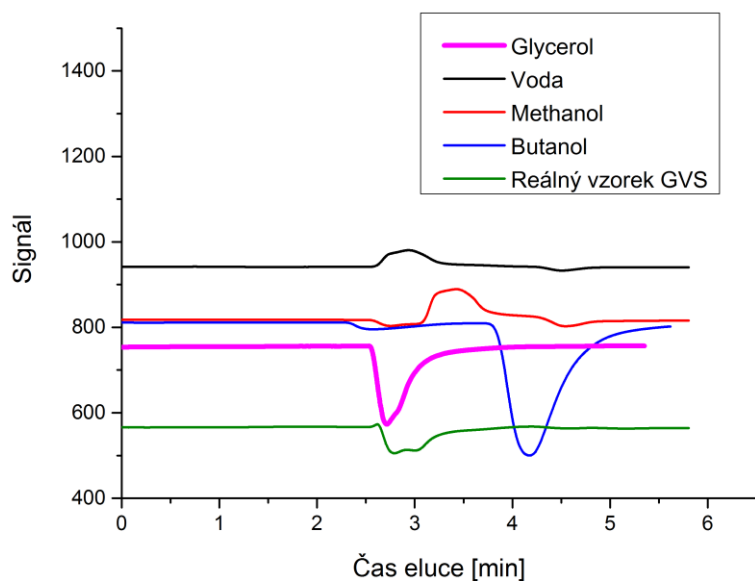


Obrázek 31: Statistická analýza pro esterovou fázi

4.6 Stanovení glycerolu a ztrát esteru

Při analýze sloužící ke zjištění množství rozpuštěného esteru v glycerolové fázi se v mrtvém retenčním čase objevuje v chromatogramu pík patřící pravděpodobně glycerolu. Nejdříve bylo nutné určit, zdali se jedná o pík glycerolu nebo tento pík patří jiné látce v glycerolové fázi. Dále bylo nutné určit, zda na tento pík nemá vliv jiná polární látka obsažená v polární glycerolové fázi. Na přístroji HPLC byl proto změřen chromatogram vody, methanolu, butanolu, glycerolu a reálný vzorek glycerolové fáze. Chromatogramy jsou shrnuty v obrázku 32.

Na obrázku 32 je vidět, že pík s elučním časem 2,5 minut odpovídá píku glycerolu. Bylo zjištěno, že na pík glycerolu nemá vliv butanol s elučním časem 4,2 minuty. Bohužel, ale čas eluce vody je přibližně 2,6 minuty a eluční čas methanolu přibližně 2,9 minuty. Z toho vyplývá, že pík glycerolu může ovlivnit pouze přítomnost vody a methanolu.

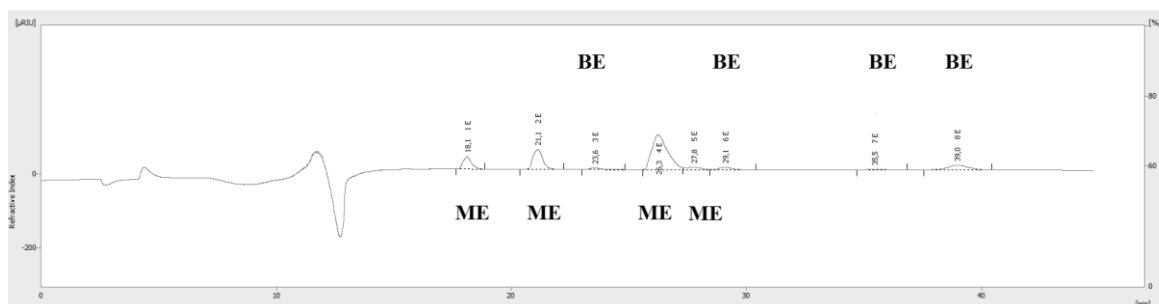


Obrázek 32: Chromatogram měřených vzorů

Dalšími analýzami glycerolové fáze bylo zjištěno, že obsah methanolu je pod mezí stanovitelnosti (tj. téměř není obsažen) a obsah vody v glycerolové fázi je relativně malý (cca 200x menší koncentrace než glycerolu). Na reálném vzorku je ale vidět že pík glycerolu je ovlivňován (výsledný pík je zespondu zdeformován a je tedy menší) a při vyhodnocení plochy a přepočtu pomocí kalibrace obsahu glycerolu je vypočtený obsah menší než pokud by se obsah glycerolu určoval pomocí odečtu minoritních obsahů látek obsažených v glycerolové fázi od 100 %. Z důvodu ovlivnění píku glycerolu u reálných vzorků byl obsah glycerolu určen zmíněným odpočtem minorit od 100 %.

Při vyhodnocování množství rozpuštěných esterů v GVS neboli ztrát esterů z chromatogramu glycerolové fáze byla zaznamenávána i plocha jednotlivých píku esterů (eluce po 15 min). Ze znalosti elučních času methylesterů [35] byly identifikovány píky methylesterů a píky které zbývaly musely patřit butylesterům.

Na obrázku 33 je vidět rozlišení methyl a butylestrů vyšších mastných kyselin. Zkratkou ME jsou označeny píky methylesterů a zkratkou BE jsou označeny píky butylesterů. V práci [43] bylo zjištěno, že pořadí methylesterů je následující: ester kyseliny linolenové, linolové, olejové a nakonec stearové (odpovídá ECN). Lze předpokládat, že u butylesterů je pořadí shodné.



Obrázek 33: Rozlišení methyl a butyl esterů v GVS

Podělením součtu ploch píků methylesterů součtem ploch píků butylesterů byl získán hmotnostní poměr methyl a butyl esterů rozpuštěných v glycerolové fázi, tj. ztráty esterů. Stejným způsobem byl získán poměr esterů v esterové fázi. V tabulce 20 jsou tyto poměry srovnány a navíc porovnány s poměrem methanol:butanol na vstupu.

Tabulka 20: Srovnání poměru methyl:butyl esterů obsažených v esterové a glycerolové fázi s poměrem methanol:butanol na vstupu.

Pokus	Molární poměr M:B na vstupu	Hmotnostní poměr ME:BE v GVS	Hmotnostní poměr ME:BE v EF	Množství esteru v GVS [hm%]
C25_0,8_1	1,1:1	2,9:1	3,2:1	5,6
C60_0,8_1	2,7:1	5,6:1	4,6:1	20,8
P60_0,8_1	2,7:1	6,3:1	4,9:1	20,1
P25_0,8_1	1,1:1	3,5:1	3,7:1	9,6
C60_0,8_2	3,1:1	14:1	11,2:1	16,5
C60_0,8_3	3,5:1	11,4:1	10,7:1	18,7
C60_0,7	3,1:1	11,7:1	10,2:1	17,6
C60_0,9	3,1:1	11,4:1	10,5:1	21,3

Bylo zjištěno, že množství methylesterů je v esterové a glycerolové fázi vždy více než butylesterů což je zapříčiněno vyšší množstvím methanolu a zejména jeho vyšší reakční rychlostí s olejem [30]. Při porovnání poměru methyl a butyl esterů v esterové a glycerolové fázi lze konstatovat, že většinou je jejich poměr o trochu vyšší v glycerolové fázi. Glycerolová fáze tedy obsahuje větší podíl methylesterů nehledě na podmínky reakce. Dále lze konstatovat, že velikost ztrát esterů je nižší u teploty 25 °C než u teploty 60 °C (cca 2x) což je v souladu se skutečností, že rozpustnost látek s rostoucí teplotou roste. Obdobná závislost byla zjištěna i v případě ztrát ethylesterů v práci [46].

5 Závěr

Diplomová práce je zaměřena na možnost použít methanol a butanol současně při transesterifikaci. V teoretické části diplomové práce je popsána transesterifikace, možnosti volby katalyzátoru, vstupní suroviny pro transesterifikaci a možnosti volby typu zastavení reakce. Dále je v teoretické části věnována pozornost trojsložkovým dvoufázovým rovnováhám, použití kosolventů pro transesterifikaci a již publikovaným použitím více alkoholů současně při transesterifikaci.

V experimentální části diplomové práce byl nejdříve pro zjištění vzájemné mísitelnosti oleje, methanolu a butanolu sestaven ternární diagram pro směs obsahující tyto suroviny při teplotě 25 °C. Navíc byl studován vliv množství vody na tvar a velikost heterogenní oblasti v ternárním diagramu. Bylo zjištěno, že v případě vyššího množství obsahu vody v chemikáliích dochází k výraznému zvětšení heterogenní oblasti. Toto zvětšení je způsobeno snížením vzájemné mísitelnosti složek. Dále byl ternární diagram porovnán s již publikovaným ternárním diagramem pro směs obsahující stejné složky při 60 °C. Oproti ternárnímu diagramu při 60 °C se v ternárním diagramu nevyskytuje oblast nestability a heterogenní oblast je přibližně o polovinu větší.

S vhodnými molárními poměry olej:methanol:butanol, které byly získány z ternárních diagramů, tak aby byl systém homogenní, byly dále provedeny transesterifikační reakce při teplotách 25 °C a 60 °C. V průběhu reakce byla sledována koncentrace produktu a meziproduktů reakce na čase. Pro porovnání byly změřeny i stejné závislosti se stejným molárním poměrem olej:methanol, butanol se při těchto pokusech nepřidával. Bylo zjištěno, že při obou teplotách se při přidavku butanolu do reakční směsi výrazně zvýší reakční rychlost. Při teplotě 60 °C se stejné hmotnostní koncentrace esteru která byla dosažena bez přidavku butanolu dosáhne v případě použití butanolu již po 30 minutách reakce. V případě reakce při teplotě 25 °C a použití butanolu byla dosažena koncentrace esteru po 45 minutách 97 hm%, ale v případě kdy butanol nebyl použit koncentrace esteru byla po konci reakce (100 min) pouze 88 %. Ze sestavených závislostí byly určeny časy, kdy se koncentrace již téměř neměnila a s těmito časy byla provedena studie dalších vlivů, tj. typ zastavení, molární poměry surovin a množství katalyzátoru. Z analýz esterové a glycerolové fáze bylo zjištěno, že lepších výsledků bylo dosaženo při použití oxidu uhličitého k zastavení reakce.

Dále byl studován vliv celkového molárního poměru olej:alkohol. Opět byly zjišťovány časové závislosti esterů i meziproductů. Z časové závislosti esteru na čase vyplývá, že nejvyšší koncentraci esteru se dosáhne po konci reakce při největším molárním poměru olej:alkohol. Z výsledků analýz esterové fáze plyne, že číslo kyselosti roste se zvyšujícím se molárním poměrem olej:alkohol a obsah draselných iontů byl při nejvyšším molárním poměru nejmenší. Dále byl studován vliv množství katalyzátoru na vlastnosti a složení produktů transesterifikace. Z výsledků plyne, že čím více se použije katalyzátoru tím vyšší je obsah esteru a nižší obsah meziproductů.

Také byly studovány ztráty esterů v glycerolové fázi. Bylo dokázáno, že pík na chromatogramu v mrtvém čase patří glycerolu a ovlivňují ho methanol a voda. Dále na chromatogramu byly rozlišeny píky patřící methylesterům a butylesterům vyšších mastných kyselin. Ztráty esterů jsou nižší u teploty 25 °C než u teploty 60 °C (cca 2x).

Prakticky žádný z připravených esterů nesplňoval normu EN 14214, která je navržena pro methylestery vyšších mastných kyselin a není v ní počítáno s přidavkem butanolu do reakční směsi s tím spojené odlišnosti ve vlastnostech esteru. U téměř všech pokusů bylo číslo kyselosti dostatečně nízké a obsah vody v esteru pod hodnotou udávanou normou. Všechny vzorky se dále pohybovali kolem horní meze viskozity. Problém byl ale obsah draslíku a obsah mono, di a triglyceridů.

Výzkum transesterifikace při které jsou použity dva alkoholy přičemž jeden zajišťuje homogenitu, v našem případě methanol a butanol, je v počátcích a nelze tedy očekávat produkt splňující všechny body normy EN 14214.

6 Seznam literatury

- [1] Hromádka, J., Hromádka, J., Miler, P.: Technologie výroby biopaliv Chemické listy, 107, 784-790, 2010
- [2] Hu, Q. , Sommerfeld, M. , Jarvis, E. , Ghirardi, M. , Posewitz, M. , Seibert, M. and Darzins, A., Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. The Plant Journal, 54, 621-639, 2008
- [3] Leung, D. Y. C. at al. A review on biodiesel ... Applied Energy. 87, 1083-1095, 2010
- [4] Aisyah J., Abrar M., Performance of KOH as a catalyst for Trans-esterification of Jatropha Curcas Oil, Ijera, 2, 635-639, 2012
- [5] Reyero I., Arzamendi G., Gandía M., Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel, Fuel Processing Technology, 129, 147-155, 2015
- [6] Zeng D., Yang L., Fang T., Process optimization, kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production by supercritical methanol transesterification with CH₃ONa catalyst, Fuel, 203, 739-748, 2017
- [7] Vincente, G., Martinez, M. a Aracil J., Integratede biodiesel production: a comparsion of diferen homogenous catalyst system. Bioresource technology, 92, 297-305, 2004.
- [8] Musil M., Butanolýza řepkového oleje a separace reakční směsi, Univerzita Pardubice 2016
- [9] Skopal F., Hájek M., Černoš M. Příprava bionafty ethanolýzou řepkového oleje. APROCHEM, 1417-1420, 2009
- [10] Kim B., Im H., Lee J., In situ transesterification of highly wet microalgae using hydrochloric acid, Bioresource Technology, 185, 421-425, 2015
- [11] Luo H., Wang Y., Fan W., Nan G., Regeneration of caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquid during transesterification of Jatropha oil, Chemical Engineering Research and Design, 130, 29-34, 2018
- [12] Bynes A., Eide I., Jørgensen K., Optimization of acid catalyzed transesterification of jatropha and rapeseed oil with 1-butanol, Fuel, 137, 94-99, 2014

- [13] N. Saravanan, Sukumar Puhan, G. Nagarajan, N. Vedaraman, An experimental comparison of transesterification proces with different alcohols using acid catalyts, *Biomass and bioenergy*, 34, 999–1005, 2010
- [14] Carvalho A., Conceição L., Silva J., Perez V., Biodiesel production from *Mucor circinelloides* using ethanol and heteropolyacid in one and two-step transesterification, *Fuel*, 202, 503-511, 2017
- [15] Melero J., Bautista L., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vazquez R., Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 197-204, 2017
- [16] Li H., Niu S., Lu Ch., Li J., Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production, *Fuel*, 176, 63-71, 2016
- [17] Kocík J. Studium pevných katalyzátorů pro přípravu metylesterů z olejů a mastných kyselin, Univerzita Pardubice, 2012
- [18] <http://www.e-chembook.eu/enzymy>
- [19] Šnajdrová V., Potenciál enzymatické katalýzy při výrobě bionafty. Univerzita Pardubice, 2012
- [20] Kazanceva I., Makarevičienė V., Kazancev K. Application of Biotechnological Method to Biodiesel Fuel Production using n-butanol.: Litva, Lithuanian University of Agriculture, 35-42, 2011
- [21] Kazancev K., Kazanceva I. a Sendzikiene E. Application of enzymatic proces for biodiesel synthesis from vegetable oil with high fatty acid content using butanol. Jelgava, Engineering for Ural development, 2015.
- [22] Murray R., Harperova ilustrovaná biochemie. 2012. ISBN 978-80-7262-907-7.
- [23] http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta_oleje
- [24] Víšek, L. a Pokorný, M. Výroba esterů mastných kyselin (bionafty) z odpadních živočišných tuků *Chemické listy*, 107, 476-478, 2013
- [25] Nekulová H., Fázové rovnováhy při výrobě bionafty, VŠCHT Pardubice 1993
- [26] Nithyanandan K., Zhang J, Li Y., Wu H., Lee T., Lin Y., Lee Ch., Improved SI engine efficiency using Acetone–Butanol–Ethanol (ABE), *Fuel*, 174, 333-343, 2016

- [27] Lipovský, J., a další, Perspektivy produkce butanolu ze škrobnatých a celulosových materiálů, Chem. Listy 103, str. 479-483, 2009
- [28] http://www.cukr-listy.cz/on_line/2014/PDF/323-327.pdf
- [29] http://www.cukr-listy.cz/on_line/2011/PDF/46-49.pdf
- [30] Hájek M, Skopal F, Vávra A, Kocík J: Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. Journal of Cleaner Production, 155, 28 – 33, 2017.
- [31] Hájek M., Kwiecien J., Skopal F., Biodiesel: The influence of dealcoholization on reaction mixture composition after neutralization of catalyst by carbon dioxide, Fuel, 96, 85 – 89, 2012.
- [32] Čičmanec P., Hájek M., Drobná H., Frolich K., Fyzikální chemie pro bakalářské studium, Univerzita Pardubice 2017
- [33] TOCKSTEIN. Základy fyzikální chemie: 1.díl. Univerzita Pardubice, 2000.
- [34] Mach A., Transesterifikace provedená dvěma alkoholy současně, Univerzita Pardubice 2017
- [35] Hrušat B., Příprava směsi methyl a butyl esterů mastných kyselin, Univerzita Pardubice 2016
- [36] Boocock, D., Konar, S., Buligan, S. Fast formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils. JAOCS, 75, 1167-1173, 1998
- [37] Encinar J., González J., Pardal A., Martínez G., Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvent, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice 2010
- [38] Macura R., Butanolýza řepkového oleje. Univerzita Pardubice 2013
- [39] EN ISO 2719
- [40] ČSN EN 14214
- [41] Andrea Felgner A., Schlink R., Kirschenbühler P., Faas B., Isengard H., Automated Karl Fischer titration for liquid samples – Water determination in edible oils, Food Chemistry, 106, 1379-1384, 2008
- [42] De Caro C., Aichert A., Walter C., Efficient, precise and fast water determination by the Karl Fischer titration, Food Control, 12, 431-436, 2001

- [43] Hájek M., Skopal F., Kwiecien J., Černoš M., Determination of esters in glycerol phase after transesterification of vegetable oil, *Talanta*, 82, 283-285, 2010
- [44] Hájek M., Skopal F., Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production, *Bioresource Technol*, 101, 2010.
- [45] Petržílková M., Vliv typu alkoholu na množství ztrát esterů při transesterifikaci. Univerzita Pardubice, 2017
- [46] Hájek M., Skopal F., Černoš M., Effect of phase separation temperature on ester yields from ethanolsis of rapeseed oil in the presence of NaOH and KOH as catalysts, *Bioresource Technology*, 110, 288-291, 2012