

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv výchozích surovin na ztráty esterů při transesterifikaci olejů

Bc. Martina Měkotová

Diplomová práce

2019

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

The influence of raw materials on the ester losses at transesterification

Bc. Martina Měkotová

Master's Thesis

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Měkotová**
Osobní číslo: **C17508**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Vliv výchozích surovin na ztráty esterů při transesterifikaci olejů**
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 přípravě esterů, zaměřte se na použití různých typů výchozích surovin zejména při bazické homogenní katalýze a popisu ztrát esterů jako hlavního produktu.
2. Proveďte transesterifikace různých typů olejů s různými alkoholy za homogenní bazické katalýzy (KOH).
3. Produkty reakce analyzujte dostupnými technikami, zejména množství a zastoupení jednotlivých typů esterů ve vedlejší glycerolové fázi.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít a objasnit vztahy mezi ztrátami esterů a použitými surovinami.

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

Konzultant diplomové práce: **Ing. Aleš Vávra**

Katedra fyzikální chemie


Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

Martina Měkotová

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat svému manželovi a rodině za umožnění studia na vysoké škole a podporu během mého studia.

Také děkuji doc. Ing. Martinu Hájkovi Ph.D. za odborné vedení, podporu a cenné rady při vzniku této práce. A Ing. Aleši Vávrovi za pomoc a trpělivost nejen při zodpovídání mých nesčetných otázek.

ANOTACE

Práce je zaměřena na transesterifikaci olejů (olivový a palmový) či směsí olejů (slunečnicový a řepkový, olivový a řepkový) s alkoholem (methanol a butanol) za přítomnosti katalyzátoru hydroxidu draselného. Hlavním produktem je směs esterů vyšších mastných kyselin. Zastavení reakce bylo provedeno neutralizací katalyzátoru dvěma látkami (kyselina fosforečná nebo oxid uhličitý). Cílem bylo zejména (i) popsat ztráty esterů vyšších mastných kyselin, tj. jejich obsah ve vedlejším produktu a (ii) distribuci esterů podle mastných kyselin v obou vrstvách. Bylo zjištěno, že zastoupení methylesterů kyselin v esterové i glycerolové vrstvě je různé pro různé způsoby zastavení reakce. Podobně se liší i zastoupení butylesterů kyselin, ale s menšími rozdíly než v případě methylesterů. Dále bylo zjištěno, že palmový olej není příliš vhodný pro transesterifikaci provedenou popsaným způsobem. Důvodem je to, že palmový olej není za laboratorní teploty tekutý, a proto jsou vysoké ztráty, a tím nižší výtěžek esterů. Vybraná data z analýzy glycerolové vrstvy byla vyhodnocena statisticky pomocí grafů komponentních vah v programu Statistica 12.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bionafta, transesterifikace, methanol, butanol, ztráty esterů, distribuce

ANNOTATION

Transesterification of oils (olive and palm) or mixture of oils (sunflower and rapeseed, olive and rapeseed) with alcohol (methanol and butanol) using potassium hydroxide as catalyst was studied. The main product is mixture of esters of higher fatty acid. The transesterification was stopped by neutralization of the catalyst by phosphoric acid or gas carbon dioxide. The aim was especially (i) to describe loss of esters, i. e. their content in side product (the glycerol phase) and (ii) distribution of esters according to the fatty acid in both phases. It was found that the distribution of methyl esters in the ester and the glycerol phase depends on the types of reaction stopping. The distribution of butyl esters was also different, but with smaller differences than for methyl esters. It was also found that palm oil is not suitable for transesterification performed in the way that was described above. The reason is that palm oil is not liquid at room temperature and therefore esters loss is high and thereby esters yield is lower. The chosen data of the analysis of the glycerol phase was statistically evaluated by component analysis in the program Statistica 12.

KEYWORDS

Biodiesel, transesterification, methanol, butanol, esters loss, distribution

OBSAH

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	10
Seznam zkratk a symbolů.....	11
Úvod	12
1 Teoretická část	14
1.1 Transesterifikace	14
1.1.1 Homogenní katalýza	17
1.1.2 Heterogenní katalýza	24
1.1.3 Enzymatická katalýza	25
1.1.4 Superkritický a subkritický alkohol	26
1.2 Ztráty esterů	27
2 Experimentální část	29
2.1 Transesterifikace	29
2.2 Analýza esterové vrstvy	30
2.3 Analýzy glycerolové vrstvy	34
3 Výsledky měření a diskuze	37
3.1 Methanolýza.....	37
3.2 Butanolýza	41
3.3 Distribuce esterů podle kyselin.....	45
3.3.1 Distribuce methylesterů podle kyselin.....	45
3.3.2 Distribuce butylesterů podle kyselin.....	51
Závěr	56
Použitá literatura	58

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma transesterifikace.	14
Obr. 2: Schéma rozpouštění hydroxidu draselného v methanolu.	17
Obr. 3: Schéma bočné reakce.	17
Obr. 4: Aparatura pro transesterifikaci.	30
Obr. 5: Chromatogram z plynového chromatografu.	33
Obr. 6: Chromatogram distribuce esterů podle kyselin z HPLC.	34
Obr. 7: Záznam titrace vzorku kyselinou po zastavení reakce kyselinou.	36
Obr. 8: Záznam titrace vzorku kyselinou a hydroxidem po zastavení reakce CO ₂	36
Obr. 9: Závislost viskozity a obsahu draslíku na obsahu butylesteru ve směsi methyl a butylesterů.	43
Obr. 10: Zastoupení esterů podle kyselin v experimentech s methanolem.	47
Obr. 11: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) methanolýzy pro "složení" GV.	49
Obr. 12: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) methanolýzy pro distribuci esterů podle kyselin.	50
Obr. 13: Zastoupení esterů kyselin v experimentech s butanolem.	53
Obr. 14: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) butanolýzy pro "složení" GV.	54
Obr. 15: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) butanolýzy pro distribuci esterů podle kyselin.	55

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Obsah jednotlivých vyšších mastných kyselin v různých olejích. [31].....	15
Tab. 2: Vybrané vlastnosti vybraných alkoholů. [33]	16
Tab. 3: Vstupní množství výchozích látek methanolýzy.....	37
Tab. 4: Analýza esterové vrstvy methanolýzy - složení.....	38
Tab. 5: Analýza esterové vrstvy methanolýzy - vlastnosti.....	39
Tab. 6: Analýza glycerolové vrstvy methanolýzy.....	40
Tab. 7: Vstupní množství výchozích látek butanolýzy.....	41
Tab. 8: Analýza esterové vrstvy butanolýzy - složení.....	42
Tab. 9: Analýza esterové vrstvy butanolýzy - vlastnosti.....	43
Tab. 10: Analýza glycerolové vrstvy butanolýzy.....	44
Tab. 11: Distribuce methylesterů podle mastných kyselin po methanolýze.....	46
Tab. 12: Distribuce esterů podle mastných kyselin po butanolýze.....	51

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

M		methanol
B		butanol
Ř, S, O, P		řepkový, slunečnicový, olivový, palmový olej
K		zastavení reakce kyselinou fosforečnou
C		zastavení reakce oxidem uhličitým
EV		esterová vrstva
GV		glycerolová vrstva
FAME		methylestery vyšších mastných kyselin
MG, DG, TG		monoglyceridy, diglyceridy, triglyceridy
HPLC		vysokoúčinný kapalinový chromatograf
m_i	g	hmotnost látky i
w_i	hm %	hmotnostní procenta látky i
w_{ester}	hm %	hmotnostní procenta esterů v esterové vrstvě
w_{GF}	hm %	hmotnostní procenta glycerolu v esterové vrstvě
w_G	hm %	hmotnostní procenta glycerolu v glycerolové vrstvě
w_E	hm %	hmotnostní procenta esterů v glycerolové vrstvě (ztráty)
$w_{fosfo.}$	hm %	hmotnostní procenta fosforečnanů
$mol_{p_{alkohol}}$	-	molární poměr alkoholu k oleji
w_{GV}	hm %	hmotnostní procenta GV k oleji
x_{BE}	mol %	molární procenta butylesteru ve směsi s methylestery
\check{c}_k	mg/g	číslo kyselosti
w_{H_2O}	ppm	hmotnostní procenta vody v esterové vrstvě
K	mg/kg	obsah draslíku
M_i	g/mol	molární hmotnost látky i
c_i	mol/l	koncentrace látky i
V_i	ml	objem látky i
f_i	-	titrační faktor látky i
BV	°C	bod vzplanutí
ρ	kg/m ³	hustota
ν	mm ² /s	kinematická viskozita

ÚVOD

Globálně stoupá spotřeba ropy a její zásoby jsou tak stále menší, přestože jsou nalezeny možnosti jak ji získat i z ložisek, ze kterých je hůře dostupná. Dalším globálním problémem jsou emise skleníkových plynů, kterých neustále přibývá a které jsou škodlivé pro naše zdraví i planetu. Z těchto důvodů se usilovně zkoumá výroba biopaliv, která by alespoň částečně nahradila fosilní ropu, měla nižší emise skleníkových plynů, byla z obnovitelných zdrojů a snadno biologicky odbouratelná.

Mezi první automobilová paliva patřil ethanol, který jako první použil Henry Ford do svého auta, či arašídový olej pro naftové motory. Nafta byla v té době drahá a teprve až po objevení velkých ropných ložisek a zdokonalení technologie výroby její cena klesla a mohla být použita i jako palivo pro automobily. V dnešní době cena ropy opět stoupá a řeší se vliv výfukových spalin na globální oteplování. To vede k opětovnému obrácení pozornosti na biopaliva. Ropa z hlediska toho, z čeho pravděpodobně vznikla (z rostlinných a živočišných zbytků), by mohla být biopalivem, avšak neřadí se mezi ně, protože vzniká velmi pomalu, a proto patří mezi neobnovitelná paliva (fosilní paliva). [1]

Mezi biopaliva řadíme taková paliva, která jsou vyráběna z biomasy (rostliny či živočišný odpad), nikoli z fosilních zdrojů (např. ropa, uhlí, zemní plyn). Mohou být tuhá (např. dřevo, sláma), kapalná (např. bioethanol, bionafta) či plynná (např. bioplyn). Kapalná biopaliva se v současné době přidávají do benzínu či nafty. [2] Největší výhodou biopaliv je jejich rychlejší biologická odbouratelnost na rozdíl od fosilní nafty. Dalšími kladnými vlastnostmi je redukce emisí a obnovitelnost. [10]

Biopaliva první generace se vyrábí z rostlin, které se původně pěstovaly pouze pro potravinářské účely (např. řepka, sója). Jednou z nevýhod je, že jejich pěstování zabírá ornou půdu využitelnou pro pěstování rostlin pro potravinářské účely. [2] Z kapalných biopaliv se nejvíce vyprodukuje ethanolu, který se v USA vyrábí převážně z kukuřice a v Brazílii z cukrové třtiny, kde se používá jako 100% palivo nebo jako benzín s 85 % obsahu ethanolu. Druhým nejpopulárnějším kapalným biopalivem je bionafta vyráběná z olejnatých rostlin, jako jsou sója či palma olejnatá. Bionafta se přidává do fosilní nafty v různých podílech a hojně využívá našla v Evropě. [3]

Ve výzkumu následovala biopaliva druhé generace, která se vyráběla z rostlinných zbytků z dřevařského průmyslu či zemědělství. Lignocelulóza (např. obilná sláma, vylisovaná cukrová třtina) je dobře dostupný a nevyužívaný biomateriál na Zemi. Vstupní surovinou mohou

být celé rostliny (nejen semena), díky tomu pěstovatelné na horších půdách, a jsou zpracovávány různými termochemickými a biochemickými procesy. Při pyrolýze nebo zplyňování je biomasa podrobena termochemickému způsobu, zatímco u biochemického je nejprve konvertována na cukr a ten poté podroben mikrobiální fermentaci. [9] Nevýhodou je, že vstupní materiál obsahuje celulózu, lignin, hemicelulózu a další složky jako bílkoviny a minerální látky – tím tvoří poměrně komplexní materiál. Proto musí být nejprve vhodně upraven, aby se uvolnily cukry použitelné pro mikroorganismy. [24]

Poté přišla na řadu biopaliva třetí generace, kde byl jiný zdroj oleje, ale jeho použití stejné. Olej byl získáván z mikroorganismů, jako jsou mikroskopické řasy, plísně či prvoci, kteří obsahují velké množství tuku a rychle se reprodukuje. K jejich pěstování stačí osvětlená nádoba, aby mohla probíhat fotosyntéza, a malé množství živin (voda s anorganickými solemi jako zdroj dusíku, fosforu, síry či jiných mikroprvků, uhlík získávají ze vzduchu). Jejich nevýhodou je zatím vysoká cena sušiny za kg, čímž nejsou schopna konkurovat fosilním palivům, a náročná separace. [2] Výhodou je vyšší produktivita než u kukuřice či sóji, nepotřebnost orné půdy, nekonkurence potravinám. Také snižují množství skleníkových plynů a dalších znečišťujících látek, mají krátký životní cyklus (1–10 dní), neobsahují síru, jsou netoxické a biorozložitelné. [4]

Jako čtvrtá generace biopaliv se mohou nazývat biopaliva vyráběná z geneticky upravených mikroorganismů kvůli vyšší produkci. [2]

Bionafta patřící mezi biopaliva první generace se průmyslově vyrábí transesterifikací oleje s alkoholem za přítomnosti bazického katalyzátoru. Vzniklé dvě vrstvy (esterová a glycerolová) se musí separovat.

Práce se pokouší objasnit, jaký vliv má použití různých alkoholů (methanol, butanol), olejů (řepkový se slunečnicovým, řepkový s olivovým, olivový, palmový) a způsobů zastavení reakce (kyselinou fosforečnou, oxidem uhličitým) na obsah a distribuci esterů po transesterifikaci oleje v obou vrstvách produktu. Navazuje na bakalářskou práci [19] a snaží se zjistit, proč jsou ztráty esterů po transesterifikaci při použití methanolu jiné než při použití butanolu. Ztráty esterů, tedy obsah esterů v glycerolové vrstvě a jejich distribuci, řeší pouze malá část výzkumů, ostatní se tímto nezabývají, neboť glycerolová vrstva je vedlejší produkt a je brán jako odpad.

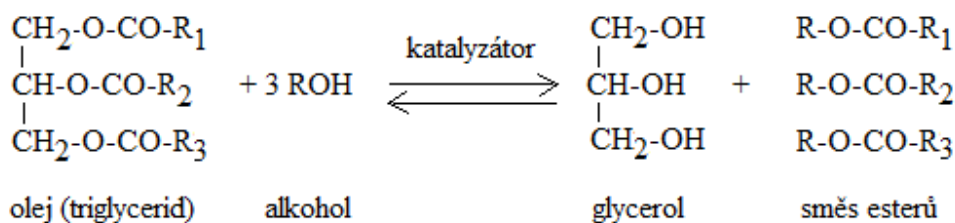
1 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část popisuje transesterifikaci rostlinných olejů s různými vstupními surovinami, reakčními podmínkami, druhy katalýzy, způsoby zastavení a část se zabývá ztrátami esterů.

1.1 Transesterifikace

Při použití neupraveného oleje přímo jako paliva je výhodou jeho dostupnost, biorozložitelnost, nízkoemisní profil, vysoký bod vzplanutí, vynikající mazivost a obnovitelnost. Na rozdíl od nafty je viskóznější a méně těkavý, což snižuje výkon motoru a hrozí jeho možné poškození kvůli hromadění zbytků a ucpání palivového potrubí. Také má nižší cetanové číslo (nafta 46, čistý řepkový olej 42,6, methylester řepkového oleje (MEŘO) 62 [30]). Proto se upravuje různými metodami jako je pyrolýza, ředění, mikroemulze a transesterifikace, která je nejpoužívanější. [16]

Transesterifikace je reakce triglyceridu (oleje) s alkoholem za přítomnosti katalyzátoru (při použití superkritického alkoholu není katalyzátor potřeba), vzniká esterová (bionafta) a glycerolová vrstva (viz *Obr. 1*).



R_1 , R_2 a R_3 jsou zbytky vyšších mastných kyselin (palmitová, olejová...).

Obr. 1: Schéma transesterifikace.

Zdrojem triglyceridu může být rostlinný olej (např. slunečnicový (S), řepkový (Ř), palmový (P), olivový (O)) nebo živočišný tuk. Alternativou je využití odpadního tuku po smažení, olejů nevhodných na konzumaci a další. Oleje mají různé zastoupení jednotlivých mastných kyselin (viz *Tab. 1*) a obsah dalších látek, zejména obsah vody, volných mastných kyselin (určují jeho kyselost) a další. Přesné složení olejů závisí i na konkrétní odrůdě, způsobu pěstování a klimatických podmínkách. Veškeré vlastnosti olejů ovlivňují jejich chování během transesterifikace a separace vrstev. Vyšší mastné kyseliny se označují podle počtu uhlíků a dvojných vazeb v řetězci, např. kyselina linolenová 18:3, linolová 18:2, olejová 18:1, palmitová 16:0 atd.

Tab. 1: Obsah jednotlivých vyšších mastných kyselin v různých olejích. [31]

olej	řepkový	slunečnicový	olivový	palmo- vý	sojový	palmo- jádrový	koko- sový	hovězí lůj	skopo- vý lůj	
obsah mastné kyseliny (%)	6:0*					<0,8	<0,6			
	8:0			<0,4		4	8			
	10:0			<0,2		4	6			
	12:0			<0,4	0,2	47	47		<0,6	
	14:0	<0,2		1	<0,5	16	18	3	5,6	
	16:0	4,5	6,5	11,5	45	10	9	9	26	27
	18:0	1,5	5	2,5	8	4	2,5	2,5	20	32
	20:0	0,5	0,5	<0,6	0,5	0,5		0,1		
	22:0	<0,5	<0,5			0,4				
	16:1	0,5	0,5	1,5	<0,6	<1			3,5	1,5
	18:1	56	24	74	38	21	15	7	40	32
	20:1	2	<0,5	0,2		0,5		<0,2		
	22:1	<2	<0,5			<0,3				
	18:2	21	63	9,5	10	56	2,5	2	4,5	1,6
18:3	10	<0,3	<1,5	<0,5	8		<0,5	0,5	0,2	

* počet uhlíků:počet dvojných vazeb

Pozn.: v tabulce nejsou uvedeny minoritní kyseliny a u majoritních jsou uvedeny průměrné hodnoty.

Nejpoužívanějším alkoholem při výrobě bionafty je methanol, protože má vhodné vlastnosti (je nejreaktivnější) a je levný. Zkoumá se také využití ethanolu či butanolu, neboť mají vyšší molekulovou hmotnost a výsledné estery vyšší spalné teplo bližší fosilní naftě. Ethanol je na rozdíl od methanolu méně toxický a snadněji vyrobitelný z obnovitelných zdrojů, ale méně používaný. Transesterifikace s ethanolem pobíhá za nižší teploty (25 °C) než s methanolem (60 °C), protože při vyšší teplotě běží rychleji bočná reakce (zmýdelnění) a díky nižší teplotě

je nutný delší reakční čas. [15] Některé vlastnosti methanolu, ethanolu a butanolu jsou uvedeny v *Tab. 2*.

Tab. 2: Vybrané vlastnosti vybraných alkoholů. [33]

	metanol	ethanol	1-butanol	2-butanol
molární hmotnost (g/mol)	32,042	46,07	74,12	74,12
hustota (20 °C) (g/cm ³)	0,7913	0,789	0,8095	0,8063
viskozita (20 °C) (mPa s)	0,5906	1,2	2,948	4,21
bod varu (standardní tlak) (°C)	64,7	78,3	117,66	99,55
dipólmoment (D) [34]	1,700	1,44	1,660	-
permitivita (20 °C)	34	24	17,51	16,56

Katalýza je prováděna kyselé či bazicky jako homogenní či heterogenní, také je možné použít enzymy. Homogenním kyselým katalyzátorem mohou být kapalné kyseliny, zásaditým roztok hydroxidu (např. sodného) (kapitola *1.1.1*). Heterogenní katalyzátor bývá pevný a využívají se různé směsné oxidy a nanosené katalyzátory (kapitola *1.1.2*).

Transesterifikace se může také nazývat alkoholýza podle použitého alkoholu, např. methanolýza, ethanolýza, atd. Při transesterifikaci reaguje nejprve triglycerid s alkoholem za vzniku diglyceridu a esteru. Diglycerid dále reaguje s další molekulou alkoholu na monoglycerid a ester. Posledním krokem je reakce monoglyceridu s alkoholem na glycerol a ester. [13] Výsledným produktem je glycerol a směs esterů (bionafta), podle použitého alkoholu je to směs methylesterů (FAME – fatty acid methyl ester) při použití methanolu či ethylesterů po ethanolýze a podobně. Vzniklé dvě vrstvy, esterová a glycerolová, se po separaci a vyčištění používají. Glycerol se využívá např. ve farmaceutickém, kosmetickém či potravinářském průmyslu. [10]

Téměř vždy se při transesterifikaci používá nadbytek alkoholu vůči stechiometrii kvůli posunutí rovnovážného složení reakce směrem k produktům. Po transesterifikaci je reakce ukončována neutralizací katalyzátoru (protože katalyzuje reakci oběma směry stejně), aby se zabránilo zpětné reakci a tím vzniku glyceridů.

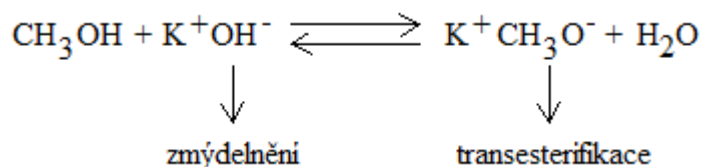
Bionafta podléhá evropské (EN 14214) a americké normě (ASTM D6751), které určují její charakteristické chemické a fyzikální vlastnosti. Regulují obsah monoglyceridů, diglyceridů,

triglyceridů, vody a draslíku, číslo kyselosti, bod vzplanutí a další. Normy zatím regulují pouze methylestery vyšších mastných kyselin, ethylestery a butylestery se nezabývají.

1.1.1 Homogenní katalýza

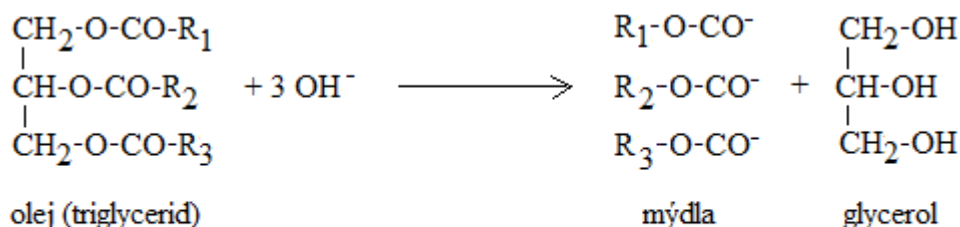
Homogenní katalyzátor je ve stejné fázi jako reakční směs, což je obvykle kapalina. Výhodné je, že nemusíme uvažovat přechod látek přes fázové rozhraní. Nevýhodou je obvykle náročné a často nemožné oddělení katalyzátoru od reakční směsi po proběhnutí reakce a tím ztráta možnosti opakovaně používat stejný katalyzátor. [4]

Bazická homogenní katalýza je rychlejší než kyselá a také nejpoužívanější. Při methanolýze je katalyzátor (NaOH, CH₃ONa, KOH) rozpuštěn v methanolu. Při použití hydroxidů jako katalyzátorů je nižší výtěžek než při použití methoxidů, neboť vznikne více mýdel bočnou reakcí, tzv. zmýdelněním. Důvodem je, že rozpuštěním hydroxidu v methanolu vznikne methoxid a voda (viz Obr. 2), jedná se o rovnovážnou reakci, a protože hydroxidové ionty katalyzují zmýdelnění a methoxidové ionty transesterifikaci, probíhají pak obě reakce - transesterifikace i zmýdelnění. V případě použití methoxidů vznikne jen malé množství hydroxidu a tím i méně mýdel.



Obr. 2: Schéma rozpouštění hydroxidu draselného v methanolu.

Při zmýdelnění spolu reaguje olej s hydroxidem a vznikají mýdla a glycerol místo směsi esterů a glycerolu (viz Obr. 3).



R₁, R₂ a R₃ jsou zbytky vyšších mastných kyselin (palmitová, olejová...).

Obr. 3: Schéma bočné reakce.

Mýdla jsou polární látky, a proto po reakci přechází v průběhu separace do polární glycerolové vrstvy. Také zvyšují rozpustnost esterů v glycerolové vrstvě a tím snižují jeho výtěžek, čili zvyšují jeho ztráty. Vyššího výtěžku lze dosáhnout s použitím čistých olejů (97 %) jako výchozích látek ve srovnání s odpadními fritovacími oleji (92 %), neboť bazický katalyzátor je citlivý na čistotu reaktantů. Obsah volných mastných kyselin může být maximálně do 3 %. Pro minimální zmýdelnění ovšem pouze do 0,5 hm % a obsah vody do 0,05 hm %. [4]

Transesterifikace se ukončuje neutralizací katalyzátoru. To je možné přidavkem silné kyseliny (H_3PO_4 , HCl), které je však potřeba přidat přesné množství tak, aby byl neutralizován pouze katalyzátor. V případě většího množství hrozí rozklad mýdel vzniklých bočnou reakcí na volné mastné kyseliny, které zvyšují číslo kyselosti (omezeno normou EN 14214). Při použití kyseliny fosforečné vzniknou při přesném přidání hydrogenfosforečnany, které jsou méně kyselé než dihydrogenfosforečnany. Druhou možností je neutralizace slabou kyselinou (např. oxidem uhličitým), u které nehrozí vznik volných mastných kyselin, protože je slabá a není schopna převést mýdla na vyšší mastné kyseliny. Oxid uhličitý se používá v plynné formě a je jím saturována reakční směs. Je použitelný pro všechny výchozí látky, zásadité hydroxidy a alkoholy, realizace je jednoduchá a splňuje normu z hlediska čísla kyselosti. [13]

Kyselá homogenní katalýza je méně používaná než bazická a asi 4 000 krát pomalejší [4]. Její výhodou je, že není tolik citlivá na čistotu reaktantů, zejména na přítomnost volných mastných kyselin a vody, neboť katalyzuje jak transesterifikaci, tak esterifikaci (nevznikají mýdla jako u bazické katalýzy). Proto se může využívat na přímou výrobu bionafty z levných surovin, jako jsou použité fritovací oleje a tuky (obsahují více jak 6 hm % volných mastných kyselin). Katalyzátorem může být kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná, BF_3 či organické sulfonové kyseliny. Pro použité rostlinné oleje je lepší katalyzátor kyselina sírová než chlorovodíková. [4]

Homogenní katalýza je účinnější než heterogenní. Její nevýhodou je však tvorba vedlejších produktů (mýdel z volných mastných kyselin), nemožná separace katalyzátoru z reakční směsi a více odpadní vody použité na separaci a čišťení katalyzátoru a produktů reakce. [10]

V práci [25] se věnují rozdílům transesterifikace řepkového oleje s methanolem za přítomnosti katalyzátoru hydroxidu sodného s mechanickým mícháním vůči použití ultrazvuku. Řepkový olej získali zahříváním řepkových semen na 85 °C po dobu 1 hodiny a extrakcí ropným éterem (směs uhlovodíků vzniklých z ropy), který byl poté odpařen při 40 °C s použitím vakuové rotační pumpy. Tento olej podrobili transesterifikaci s methanolem v molárním poměru

1:7 s katalyzátorem hydroxidem sodným (1,0; 1,5 a 2,0 hm %) při teplotě 60 °C. Míchání bylo zajištěno mechanickým míchadlem nastaveným na 600 rpm nebo ultrazvukem (24 kHz). Byly odebírány vzorky na analýzu a po kompletní konverzi oleje byla reakce ukončena a separovány vrstvy. Esterová vrstva byla poté čištěna ropným éterem a vodou a po upravení hodnoty pH kyselinou fosforečnou na 7 a trojitým promytí vodou byly estery vysušeny s použitím bezvodého síranu sodného. Bylo zjištěno, že při použití mechanického míchadla proběhla reakce za 20 minut s 2,0 hm % katalyzátoru. Naopak při obsahu katalyzátoru 1,0 či 1,5 hm % nebyla reakce dokončena ani za 40 minut. Obvykle vysoký obsah katalyzátoru s vysokým obsahem volných mastných kyselin způsobí vznik velkého množství mýdel, která snižují výtěžek. Tato situace tu kupodivu nenastala, protože vysoký obsah katalyzátoru zvýšil výtěžek esterů, což může být způsobeno použitím spíše surového oleje, k jehož transesterifikaci je nutné použít více alkoholu. Naopak s použitím 2,5 hm % katalyzátoru intenzivně vznikala mýdla, která snižovala výtěžek esterů. Podobná situace byla při použití ultrazvuku, kdy proběhla reakce za 20 minut s obsahem 2,0 hm % hydroxidu sodného. Při obsahu 1,5 hm % katalyzátoru trvala reakce pouze 30 minut, ale při 1,0 hm % katalyzátoru neproběhla ani za 40 minut. Při použití ultrazvuku byly obecně výtěžky esterů vyšší než při použití mechanického míchadla, pravděpodobně z důvodu vzniku menšího množství mýdel, který autoři v článku neuvedli a nevysvětlili. S ultrazvukem byla reakční směs po 1 minutě homogenní, ale výtěžku 96 % bylo dosaženo za 20 minut stejně jako v případě použití mechanického míchání. [25]

Transesterifikací olivového oleje z olivových výlisků ze sezóny 2007-2008 a 2008-2009 se zabývá studie [26]. Po úpravách a centrifugaci byl získaný olej nejprve podroben kyselé esterifikaci volných mastných kyselin a poté zásadité transesterifikaci. Esterifikace byla prováděna methanolem s molárním poměrem k oleji 8:1 a v přítomnosti 1 hm % kyselého katalyzátoru (H_2SO_4) po dobu 60 minut při pokojové teplotě. Následovalo oddělení kyselé metanolové vrstvy centrifugou a takto upravený olej měl nižší číslo kyselosti, což napomáhá k minimalizaci saponifikace během zásadité transesterifikace. Ta byla prováděna při teplotě 60 °C, protože při vyšší teplotě dochází k odpařování methanolu a rozkladu methylesterů, což snižuje výtěžek. Byl zkoumán vliv obsahu katalyzátoru hydroxidu sodného (1,0; 1,1; 1,3 hm %), doby reakce (20 až 120 minut) a molární poměr methanolu k oleji (3:1, 6:1, 10:1, 15:1, 20:1) na transesterifikaci olivového oleje a výtěžek bionafty. Po proběhnutí transesterifikace byly separovány vrstvy a esterová vrstva byla promyta vodným roztokem chloridu sodného pro odstranění nečistot, poté byl vakuovou destilací odstraněn přebytečný methanol a po závěrečném promytí vodou, také pro odstranění nečistot, byla získána čistá bionafta. Bylo

zjištěno, že esterifikací klesne obsah volných mastných kyselin z 9 až 15 % na 3 %, při kterých už je vhodné použít zásaditě katalyzovanou transesterifikaci. Zkoumání vlivu molárního poměru methanolu k oleji při transesterifikaci na výtěžek methylesterů mastných kyselin bylo prováděno při obsahu 1 hm % katalyzátoru, 60 °C a reakční době 80 minut. Při použití molárního poměru 3:1 byl výtěžek velmi nízký (menší než 15 %) a při 6:1 byl dosažen maximální výtěžek přibližně 95 %. Z jiných výzkumů bylo zjištěno, že při nižším poměru než 6:1 neproběhne reakce úplně a naopak při vyšším poměru dojde ke snížení výtěžku z důvodu zvyšování rozpustnosti glycerolu dodatečným množstvím methanolu, které posouvá rovnovážné složení směrem zpět k výchozím látkám, a to snižuje výtěžek a zvyšuje náklady na využití methanolu. Nejvyšší konverze bylo dosaženo s obsahem 1,0 hm % katalyzátoru hydroxidu sodného. Při vyšším obsahu došlo ke snížení výtěžku z důvodu hydrolýzy, zmýdelnění a tvorby emulzí, což blokuje reakci. Z jiných studií bylo zjištěno, že při obsahu hydroxidu sodného v rozmezí 0,5 až 1 hm % nedojde k úplné přeměně triglyceridů na estery kyselin. Vliv reakční doby na výtěžek esterů kyselin byl zkoumán odebráním vzorků během reakce v časových intervalech. Bylo zjištěno, že s rostoucím časem roste výtěžek esterů, a to do 80 minut, kdy je reakce dokončena. Delší reakční čas než 80 minut snižuje výtěžek díky probíhající zpětné reakci nebo rozkladu esterů. Pro maximální výtěžek přibližně 95 % je potřeba reakční čas kratší než 90 minut. Vzniklá bionafta splňovala normy ASTM D6751 a evropskou EN 14214. Bylo také stanoveno zastoupení jednotlivých methylesterů vyšších mastných kyselin v bionaftě. Z jiných studií bylo zjištěno, že transesterifikace nemění zastoupení jednotlivých esterů kyselin. Distribuce byla 16 % esteru kyseliny palmitové (16:0), 79 % olejové (18:1), 12 % linolové (18:2) a 0,6 % linolenové (18:3). [26]

Studie [27] se snaží optimalizovat transesterifikaci lískooříškového a slunečnicového oleje či jejich směsi (50:50 hm %) s methanolem v přítomnosti hydroxidu draselného jako katalyzátoru. Po transesterifikaci byla reakční směs ponechána separaci přes noc v dělicí nálevce. Zbytek glycerolu v esterové vrstvě byl oddělen pomocí centrifugy a poté byla esterová vrstva promyta horkou vodou, aby byly odstraněny zbytky katalyzátoru. Nezareagovaný methanol a voda byly oddestilovány při sníženém tlaku a 80 °C po dobu 1 h. Díky tomu, že jsou methanol i glycerol rozpustné ve vodě, byly odstraněny trojitým promytím deionizovanou vodou, stejně jako zbytky draselných solí a mýdel. Pokaždé byla vodná vrstva se zbylým methanolem, katalyzátorem a glycerolem oddělena centrifugou. Esterová vrstva byla nakonec dosušena ve vakuovém exsikátoru. (Celý tento postup separace, neutralizace a čištění vrstev je relativně zdlouhavý a náročnější než postup prováděný na našem pracovišti, viz kapitola 2

Experimentální část.) Reakční směs se začala separovat za 10 min, ale esterová vrstva byla neprůhledná, což značilo, že separace není úplná a s dalším časem se může stát průhlednou, a to po 8–18 h. A proto podle autorů během separace zřejmě ještě pokračuje transesterifikace, a tak je delší separační čas výhodnější pro separaci a konverzi olejů. Maximální konverze 97,5 % (olej k esteru) bylo dosaženo s použitím 100% methanolu v molárním poměru k lískooříškovému oleji 6:1. Jelikož obsah vody způsobuje bočnou reakcí vznik mýdel, je výhodné použít bezvodé suroviny, protože mýdla spotřebovávají katalyzátor, čímž snižují jeho účinnost a také ztěžují separaci vrstev. Byla nalezena optimální teplota 60 °C, otáčky 200 rpm, doba reakce 2 h a obsah hydroxidu draselného 0,7 % pro všechny výchozí oleje či směs olejů, při kterých byl výtěžek pokaždé nad 97 %. Což značí, že transesterifikace není vůči výchozímu oleji selektivní a s výhodou může být použita i směs olejů při jejich omezené dostupnosti. Lze tím získat i bionaftu lepší kvality, protože lískooříškový olej obsahuje více nasycených mastných kyselin a slunečnicový více nenasycených kyselin. Použití hydroxidu draselného jako katalyzátoru má výhodu, že je na rozdíl od hydroxidu sodného snadno rozpustitelný v methanolu a promývací voda je použitelná jako hnojivo. S klesajícím množstvím katalyzátoru klesl i výtěžek. Vlastnosti získaných methylesterů splňují normy ASTM D6751 a EN 14214. [27]

Transesterifikací směsi olejů (slunečnicový a ricinový) se zabývá také studie [28]. Ricinový olej je neředlý, má vysokou viskozitu a molekulovou hmotnost a obsah oleje v semenech je vysoký, 40-55 %, což má velký potenciál pro jeho využití v porovnání s ostatními olejnatými plodinami (sója 15-20 %, slunečnice 25-35 %, řepka 38-46 %, palma 30-60 % [32]. Transesterifikace byla prováděna v průtokovém mikroreaktoru, jehož výhodami jsou vyšší rychlost reakce a zlepšení výtěžku a energetické účinnosti. Rychlost reakce zvyšuje rychlejším přenosem hmoty díky vysokému mezifázovému povrchu a vnitřnímu cirkulačnímu toku. Pevnými parametry byly molární poměr methanolu k oleji 21:1, obsah katalyzátoru hydroxidu draselného 5,4 hm % rozpuštěného v methanolu, reakční doba 3 minuty a teplota 60 °C. Měněn byl poměr ricinového a slunečnicového oleje (100:0 ml, 80:20 ml, 60:40 ml, 40:60 ml, 20:80 ml, 0:100 ml) s cílem zjistit, jaký vliv má různý poměr olejů na výtěžek methylesterů vyšších mastných kyselin a na proudění v reaktoru, protože oleje mají rozdílnou hustotu a viskozitu. Transesterifikace byla ukončena kyselinou octovou, vrstvy byly separovány pomocí centrifugy při 4500 rpm po dobu 15 minut, poté byla esterová vrstva třikrát promyta kvůli odstranění nezreagovaného methanolu a zbytku hydroxidu draselného a analyzována. Bylo zjištěno, že klesá viskozita směsi olejů při zvyšujícím se obsahu slunečnicového oleje, a tím

stoupá výtěžek methylesterů. Při použití ricinového oleje se v reaktoru tvoří dvě vrstvy, olejová a methanolová, zatímco při použití slunečnicového oleje nevznikají, ale vzniká tzv. slug flow, což jsou kapičky methanolu v oleji. Slug flow vzniká také ve směsi olejů od poměru ricinového a slunečnicového oleje 40:60 ml, což zvyšuje výtěžek, a nejvyšší (88,4 %) byl při poměru 20:80 ml. Nejvyššího výtěžku 98,9 % bylo dosaženo při použití čistého slunečnicového oleje. [28]

Zajímavou studií je [11], kde řeší transesterifikaci jatropha oleje (Dávivec) homogenní či heterogenní bazickou katalýzou. Jatropha olej byl vybrán, protože se jedná o nejedlý olej, jeho pěstování tedy nekonkuruje potravinovým plodinám. Byly použity dvě metody: konvenční se dvěma kroky, kde nejprve proběhne extrakce oleje z jeho semen a poté samotná katalyzovaná transesterifikace. Druhou metodou je tzv. *in-situ* transesterifikace, kde probíhá extrakce a transesterifikace v jednom reaktoru. U konvenční homogenní transesterifikace byl použit jako katalyzátor hydroxid sodný v poměru k oleji 1 hm % a methanol. Reakce probíhala 3 h při 65 °C s molárním poměrem oleje k alkoholu 1:9, po ochlazení a promytí reakční směsi byly odseparovány vrstvy a výtěžek byl 99,9 %. Heterogenním katalyzátorem, testovaným v této studii, byl Na_2ZrO_3 v poměru k oleji 3 hm %, reakce probíhala také při 65 °C po dobu 3 h s molárním poměrem oleje k methanolu 1:16, poté byly separovány jednotlivé vrstvy na centrifuze bez promytí vodou a byl získán výtěžek 99,9 %. Při přímé homogenní transesterifikaci bylo 50 g jatropha semen rozdrceno, vysušeno při 70 °C pod vakuem, smícháno s n-hexanem nebo methanolem a vystaveno ultrazvuku po dobu 1 h při pokojové teplotě. K této směsi byl přidán katalyzátor NaOH v poměru k oleji 0,3–2 hm % a na základě použitého rozpouštědla byl použit reflux. Poté následovala separace filtrací, promytím okyselenou vodou a vysušení esterové vrstvy. Bylo dosaženo 99,9 % výtěžku při použití 1 hm % NaOH s poměrem oleje k methanolu 1:16, s rozpouštědlem n-hexanem, resp. s poměrem 1:65 a s rozpouštědlem methanolem. U heterogenní přímé transesterifikace bylo 50 g semen smícháno s n-hexanem nebo methanolem a poté byl přidán katalyzátor Na_2ZrO_3 v poměru k oleji 1–10 hm %. Reakce probíhala 8 h při 65 °C s použitím refluxu, následovala separace filtrací (bez přídavku vody) a vysušení. Výtěžek byl 99,9 % s použitím 5 hm % katalyzátoru, molárním poměrem oleje k methanolu 1:65 a s rozpouštědlem methanolem. Také byla zkoumána stabilita heterogenního katalyzátoru, kdy byl výtěžek vyšší než 72,5 % po pět cyklů. Přímá heterogenní transesterifikace se autorům jeví jako slibná alternativa výroby FAME díky tomu, že je čistší, efektivnější a cenově efektivnější.

Simulací dvoukrokové transesterifikace slunečnicového oleje se zabývá práce [18]. Dvoukroková transesterifikace je od používané jednokrokové odlišná tím, že po proběhnutí první transesterifikace a odseparování vrstev je vrchní esterová vrstva vstupní surovinou druhé transesterifikace spolu s dalším množstvím katalyzátoru a methanolu. Bylo zjištěno, že při tlaku 1 atmosféra a teplotě 60 °C má katalyzátor hydroxid sodný malý vliv na reakční rychlost při obsahu vyšším než 0,5 hm % (k oleji), což bylo v obou reaktorech splněné. Proto neznámé parametry byly pouze čtyři: celkový molární poměr methanolu k oleji (5:1 až 9:1), celkový reakční čas (20-40 min), poměr vstupního množství methanolu do prvního reaktoru k jeho celkovému množství (0-1) a poměr reakčního času v prvním reaktoru k celkové reakční době (0-1). Na základě kinetického modelu homogenní bazicky katalyzované transesterifikace slunečnicového oleje a rovnováhy fází kapalina-kapalina produktu byly kvantitativně stanoveny parametry transesterifikace. Tento postup by byl vhodný i pro výrobu bionafty z jiných olejů v případě, že je známá kinetika reakce. V simulaci byly pevně nastaveny hmotnostní poměry rozložení triglyceridů, diglyceridů, monoglyceridů, methylesterů, methanolu a glycerolu (0,001; 0,001; 0,001; 0,001; 0,4 a 0,94), protože malé množství monoglyceridů může významně ovlivnit přesnost výpočtů. Bylo zjištěno, že se stoupajícím poměrem methanolu k oleji a dobou reakce roste výtěžek bionafty, avšak pouze do poměru methanolu k oleji 7:1, při vyšším má malý vliv na výtěžek, který je vyšší než 99 % v celém rozsahu reakčního času. Při vyšším poměru také rostou náklady na separaci (více přebytečného methanolu) a čím vyšší je reakční čas, tím větší je třeba objem reaktoru při kontinuálním provedení. Proto kompromisem mezi výtěžkem bionafty a náklady byl poměr methanolu stanoven na 7:1 a reakční čas na 30 minut, kdy je výtěžek 99,4 % a téměř všechen olej spotřebován. Při tomto maximálním výtěžku byly vypočítány poměry methanolu v prvním reaktoru k celkovému na 0,84 a poměr reakční doby v prvním reaktoru k celkové době na 0,53. Což znamená, že první reaktor spotřebuje více methanolu než druhý, přičemž doba reakce je téměř stejná. Navíc jejich změna v okolí maxima nemá zjevný vliv na výtěžek, který pak není citlivý na poměry rozdělení methanolu a doby reakce mezi reaktory. Vypočítaný výtěžek je vyšší než experimentální získaný od jiných výzkumníků, protože simulace zanedbává vedlejší reakce vedoucí ke ztrátě oleje. Dále byly porovnávány dva způsoby provedení separace konečného produktu, a to konvenční destilace a vylepšená separace (nová), která spočívala v promývání reakční směsi vodou místo energeticky náročné destilace (vysoké teploty varu esterové a glycerolové vrstvy). Oba způsoby separace mají podobný separační účinek a splňují specifikaci bionafty, ale klasická metoda má nevýhodu vysoké investice do zařízení (hlavně dvě destilační kolony) a vysoké energetické náročnosti. Metoda separace s promýváním vodou (55 kg/h vody) snižuje

investice, protože používá pouze jednu destilační kolonu a její energetická náročnost je asi o 35 % nižší než destilační. [18]

1.1.2 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalyzátor (např. CaO, Li/CaO, KNO₃/Al₂O₃, KI/Al₂O₃, Mg-Al hydrotalcity, směsné oxidy, KOH/NaX zeolity, Na/NaOH/ Al₂O₃) se také dělí na bazické a kyselé. Katalyzátor je v jiné fázi než reakční směs a je tedy nutné uvažovat i přechody látek přes fázová rozhraní. Výhodou je snadná separace katalyzátoru a jeho opětovné použití. Heterogenní katalyzátor bývá často pevný, proto se v průtokovém uspořádání obvykle používá reaktor s pevným ložem. Použitím kyselého katalyzátoru se eliminuje zmydelnění na rozdíl od použití bazického katalyzátoru. Díky snadné separaci a možnosti opakovaně používat stejný katalyzátor může klesnout cena produktu. Nevýhodou je vyšší cena heterogenních katalyzátorů ve srovnání s homogenními [4], delší reakční čas a nutnost vyšší reakční teploty a tlaku, což je energeticky náročnější. [10]

Heterogenní bazickou transesterifikací s použitím ultrazvuku se zabývá práce [12]. K sójovému oleji byl přidán methanol a oxid vápenatý jako pevný katalyzátor a byl použit ultrazvuk. Jeho fyzikální, chemické a topné účinky zvyšují rychlost reakce, díky tomu může být využit pro přípravu roztoku, syntézu a destrukci látek, zlepšení a zrychlení chemické reakce a pro přípravu materiálu. Působením vysoce výkonných ultrazvuků vznikají, rostou a zanikají kavitační bubliny v roztoku a tím roste teplota a tlak. Proto je okolní rozpouštědlo a rozpuštěný plyn pyrolyticky rozložen a vznikají volné radikály, což je chemický účinek ultrazvuku. Fyzickým efektem je narušení nemísitelných vrstev, urychlení přenosu hmoty mezi kapalinou a kapalinou, resp. pevnou látkou a rázová vlna. Ultrazvuk zvyšuje rychlost také homogenní transesterifikace.

V práci [16] se zabývali heterogenní bazickou katalýzou transesterifikace sójového oleje s methanolem za mírných reakčních podmínek a jako katalyzátor použili pemzu obsahující sodík. Pemza je velice porézní, relativně levná a snadno přístupná. Experiment byl proveden při teplotě 60 °C a 450 otáček za hodinu, po transesterifikaci byl katalyzátor odfiltrován, methanol odpařen za sníženého tlaku a směs byla separována na centrifuze. Cílem bylo najít optimální hodnoty tří faktorů reakce, a to reakční čas (1, 2,5 a 4 h), množství katalyzátoru (4, 12 a 20 hm %) a molární poměr methanolu a alkoholu (6:1, 15:1 a 24:1). Také byla zkoumána kinetika transesterifikace a možnost opakovaného použití stejného katalyzátoru po regeneraci (bez úpravy či dvakrát promytý methanolem a sušený při 120 °C 3 h). Katalyzátor byl připra-

vován mokrým napařováním 3 mol/l roztokem hydroxidu sodného. Byly nalezeny optimální podmínky transesterifikace 24:1 molární poměr methanolu a oleje, 13 hm % katalyzátoru, 60 °C a reakční čas 2,75 h s maximálním výtěžkem vyšším než 99 % pro promytý katalyzátor bez rozdílu katalytické efektivity po tři cykly. U katalyzátoru bez úprav klesla konverze na 85 % po druhém cyklu a po třetím na 79 %, což může být způsobeno blokadou aktivních center vedlejšími produkty. V literatuře byl nalezen katalyzátor pemza s obsahem draslíku se stálostí 5 cyklů s výtěžkem 90 % FAME a $C_4H_4O_6KNa-Al/Si$ po 5 cyklech s poklesem 1 % a 5 % po prvním a čtvrtém cyklu. Transesterifikace katalyzovaná pemzou s obsahem sodíku je kineticky pseudoprvní řád vzhledem k vysokému molárnímu poměru methanolu k oleji.

Bazicky katalyzovanou transesterifikací odpadního kuchyňského oleje se zabývá práce [17]. Mezi různými skupinami heterogenních katalyzátorů vynikají ty na bázi jílovitých minerálů a to svou nízkou cenou, vysokou kapacitou výměny kationtů a velmi vysokým specifickým povrchem. Autoři si z této skupiny vybrali kaolinit, protože je snadno dostupný a jeho cena je nižší než kvalitnějších bentonitů a montmorillonitů. Obecně se zkoumá použití katalyzátorů na bázi kaolinitu jen málo, protože slouží jako prekurzor při syntéze zeolitu A, neboť při vysoké teplotě kalcinace stoupá kapacita kationové výměny, ale klesá jeho stabilita. Cílem bylo optimalizovat transesterifikaci odpadního kuchyňského oleje s methanolem při použití kaolinitu dopovaným draselnými ionty. Studovanými parametry byly reakční čas, teplota, molární poměr methanolu k oleji, hmotnost katalyzátoru a opětovné použití. Katalyzátor byl připraven z namletého kaolinitu, který byl ošetřený kyselinou chlorovodíkovou po dobu 3 h a 50 °C kvůli aktivaci a redukci nečistot kovů, poté byl promyt vodou, přidán do roztoku hydroxidu draselného při pokojové teplotě po dobu 18 h a kalcinován 5 h při 300 °C. Byl zkoumán vliv teploty kalcinace a koncentrace hydroxidu draselného na připravený katalyzátor. Nejlepší bazicitu a katalytickou aktivitu měl katalyzátor při použití 30% roztoku hydroxidu draselného a teplotě kalcinace 300 °C. Výtěžek byl 95 % při optimálních podmínkách, kterými byly teplota 70 °C, molární poměr methanolu k oleji 14:1, doba reakce 3 h a 15 hm % katalyzátoru. Katalyzátor byl stabilní po 5 cyklů, po kterých produkty splňovaly mezinárodní standardy. Katalyzátor byl regenerován promytím třemi různými rozpouštědly (voda, methanol a aceton), z nichž byla lepší organická rozpouštědla.

1.1.3 Enzymatická katalýza

Enzymatické katalyzátory (např. lipasy) vypadají slibně díky jednoduché separaci, vzniku minima odpadní vody a nepřítomnosti vedlejších reakcí. V praxi to jsou pseudohomogenní

katalyzátory a mají několik technických obtíží, jako je kontaminace produktů enzymy a vyšší náklady. Částečně to řeší použití imobilizovaných enzymů, které je možno opakovaně používat, což snižuje cenu a řeší i kvalitu produktu. Při použití methanolu nastává další problém kvůli jeho nízké rozpustnosti v oleji. Tvořící se kapky methanolu mají negativní vliv na aktivitu enzymu. Z tohoto hlediska je výhodnější přidávat methanol po částech, protože ve vzniklém esteru je methanol více rozpustný než v oleji. Situaci pak může komplikovat vzniklý glycerol, který může inhibovat reakci omezením difúze substrátu a produktu v důsledku jeho nerozpustnosti v oleji i organickém rozpouštědle. Proto byla studována transesterifikace v roztoku ropného éteru (směs uhlovodíků vzniklých z ropy), hexanu a benzínu, ovšem nízkou rozpustností methanolu a glycerolu to nevyřešilo. Osvědčilo se až použití terc-butanolu jako rozpouštědla, protože v něm je methanol i glycerol rozpustný. [4]

Zkoumalo se také použití různých alkoholů. Primární alkoholy (methanol, ethanol, propanol, butanol) jsou toxické pro imobilizované enzymy a stupeň deaktivace je nepřímo úměrný počtu atomů uhlíku v řetězci lineárních nižších alkoholů. U rozvětvených alkoholů (isopropanol, 2-butanol, isobutanol) je stupeň deaktivace nižší než u lineárních. [4]

Doporučuje se optimalizovat přídavek vody pro daný systém, neboť obsah vody je rozdílný ve výchozích látkách (odpadní oleje versus rafinované oleje). Dále záleží na zdroji lipáz (některé je nutno rozpustit), imobilizační technice (mohou zahrnovat použití vody) či typu acylového akceptoru (analytická čistota). [4]

Enzymatická katalýza má oproti chemickému přístupu více výhod, ale zejména vysoké náklady na lipázu zatím brání použití v průmyslu. Cenu lipáz by bylo možné snížit dvěma cestami: první by bylo snížení výrobních nákladů vývojem nových typů lipáz, optimalizací fermentace nebo zlepšením následného zpracování. Druhou cestou by mohlo být prodloužení životnosti lipáz imobilizací, optimalizací transesterifikace, atd. [4]

1.1.4 Superkritický a subkritický alkohol

Superkritický alkohol je za podmínek vyšší teploty a tlaku, než je jeho kritická teplota a kritický tlak, a má unikátní vlastnosti: hustotu jako kapalina a viskozitu jako plyn (methanol má kritickou teplotu 239 °C a kritický tlak 8,1 MPa). Subkritický alkohol se používá za podmínek blízkých superkritickému alkoholu, ale pod kritickým bodem. Je selektivnější než superkritický alkohol, ale má nižší účinnost a delší reakční čas. Použití superkritického alkoholu otevírá nové cesty, neboť reakce proběhnou velmi rychle (pár minut) a bez použití katalyzátoru. Jeho

použití je řešením problému nízké rozpustnosti methanolu v oleji, protože použitím superkritického alkoholu je systém homogenní a neexistence fázových přechodů látek zrychluje reakci (minuty). Velkou výhodou je, že methanol zároveň esterifikuje volné mastné kyseliny přítomné v reakční směsi a obsah vody nemá velký vliv na výtěžek. Nevýhodou je nutnost aparatury, která vydrží vysokou teplotu a tlak (optimální podmínky pro reakci s methanolem: 350 °C a 43 MPa) [20], z tohoto důvodu je její pořizovací cena vysoká. Při použití spolurozpouštědel (CO₂, hexan, propan, subkritický alkohol s malým množstvím katalyzátoru) se sníží operační teplota, tlak a množství alkoholu. [4]

1.2 Ztráty esterů

Po proběhnutí transesterifikace je nutné separovat esterovou vrstvu od glycerolové, aby byla získána bionafta. Její část ale zůstává rozpuštěná v glycerolové vrstvě, neboť separace nebývá dokonalá, a to jsou právě zmiňované ztráty esterů, tedy obsah esterů v glycerolové vrstvě. Touto problematikou se zatím zabývá jen několik málo prací. Ztráty esterů závisí na reakčních podmínkách (teplota, čas, množství katalyzátoru) a způsobu zastavení transesterifikace.

Práce [5] se zabývá ztrátami esterů při transesterifikaci řepkového oleje s methanolem za přítomnosti katalyzátoru hydroxidu draselného. Zastavení reakce bylo provedeno neutralizací katalyzátoru třemi způsoby: (i) saturací oxidem uhličitým, (ii) saturací oxidem uhličitým s následným přidavkem vody (pro zrychlení separace) nebo (iii) přidavkem kyseliny fosforečné. Glycerolová vrstva obsahovala 6–8 hm % esterů u všech způsobů zastavení reakce, což je ve shodě s prací [6] (5–10 hm % při zastavení oxidem uhličitým). Dále bylo zjištěno, že přidavek vody zvyšuje ztráty esterů, neboť voda způsobuje vyšší disociaci mýdel, která se chovají jako emulgátory a tím ztěžují separaci esterové a glycerolové vrstvy. Obsah glycerolu v glycerolové vrstvě byl stejný při zastavení reakce oxidem uhličitým a kyselinou fosforečnou a různý (o 15 %) při zastavení oxidem uhličitým s přidavkem vody v porovnání se zastavením pouze oxidem uhličitým. Důvodem je, že voda ředí glycerolovou vrstvu, tj. klesá koncentrace glycerolu, a navíc zvyšuje rozpustnost esterů. Dále byla stanovena distribuce esterů podle kyselin v glycerolové vrstvě, což je zastoupení jednotlivých esterů vyšších mastných kyselin ve vzorku. Každý typ oleje má jiné zastoupení vyšších mastných kyselin a vyšší mastné kyseliny jsou transesterifikací přeměněny na estery, jejichž zastoupení může být rozdílné od zastoupení ve vstupním oleji. Bylo zjištěno, že distribuce je rozdílná ve vstupním oleji a pro každé zastavení. V glycerolové vrstvě při zastavení reakce oxidem uhličitým byl nejvyšší obsah esteru kyseliny olejové a následovaly estery kyselin linolenové, linolové a palmitové. Při

zastavení reakce přidavkem kyseliny fosforečné byl nejvyšší obsah esteru kyseliny linolenové následován estery kyselin olejové a linolové, obsah esteru kyseliny palmitové byl minimální.

Práce [7] se zabývá vlivem teploty na separaci vrstev po ethanolýze v přítomnosti katalyzátoru hydroxidu sodného a draselného. Byla provedena transesterifikace řepkového oleje s ethanolem v přítomnosti hydroxidu sodného či draselného. Reakční teplota byla 25 °C, reakce trvala 1,5 hodiny a byla ukončena oxidem uhličitým. Po oddestilování nezreagovaného ethanolu byla reakční směs rozdělena na 4 části a ponechána separaci při 5, 25, 60 a 90 °C. Při použití hydroxidu draselného bylo zjištěno, že vyšší separační teplota snižuje obsah esterů v glycerolové vrstvě a zvyšuje výtěžek esterové vrstvy, ale snižuje její kvalitu. Při použití hydroxidu sodného je glycerolová vrstva po ukončení reakce kapalná, ale při pokojové teplotě ztuhne, protože vzniklá sodná mýdla jsou také pevná, a to bez ohledu na teplotu separace. Je-li použit hydroxid draselný jako katalyzátor, zůstane glycerolová vrstva kapalná. V případě hydroxidu sodného se ztráty esterů dají snížit opětovným zahřátím oddělené glycerolové vrstvy. Oddělí se další esterová vrstva, která však obsahuje více nečistot (zejména glyceridy) než první. Ani takto ztráty esterů neklesnou pod 30 hm %.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole je popsáno provedení transesterifikace a analýzy jejich produktů, a to esterové i glycerolové vrstvy.

2.1 Transesterifikace

Transesterifikace byla provedena s různými oleji nebo jejich směsmi: čistým olivovým (O) a palmovým olejem (P), dále byly použity směsi olejů slunečnicový s řepkovým (S:Ř) a olivový s řepkovým (O:Ř) v hmotnostním poměru 1:1. Jako alkoholy byly použity methanol (M) a butanol (B). Reakce byla zastavována neutralizací katalyzátoru buď přidavkem přesného množství kyseliny fosforečné (K), nebo saturací oxidem uhličitým (C).

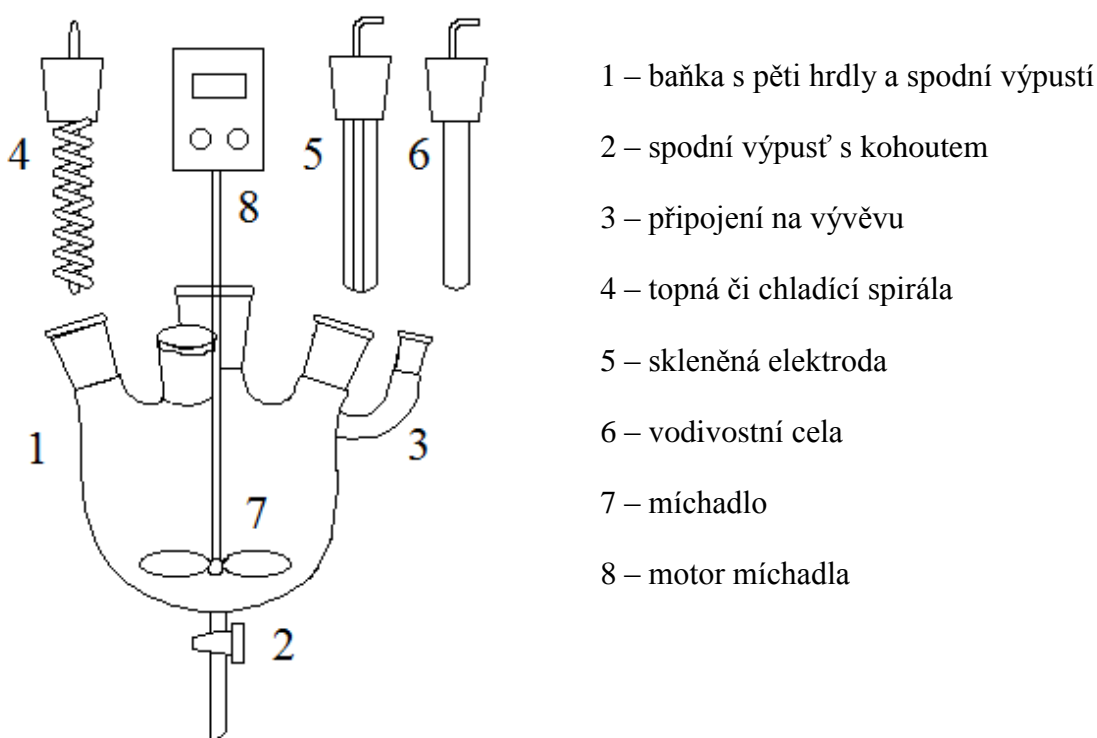
Vstupní hodnoty včetně tabulek jsou uvedeny v části 3 *Výsledky měření a diskuze*. Olej nebo směs olejů byla předložena do reaktoru a zahřáta na reakční teplotu. Po rozpuštění naváženého hydroxidu draselného v alkoholu a zahřátého na danou teplotu byl tento roztok přidán k oleji, čímž byla reakce zahájena.

Methanolýza probíhala po dobu 90 minut při 60 °C a 400 otáčkách za minutu, butanolýza pak probíhala při 25 °C a 300 otáčkách za minutu 120 minut.

Reakce byla ukončena saturací oxidu uhličitého po dobu přibližně 15 minut a ustálení pH na konstantní hodnotě 7,5-8 nebo přesným přidavkem kyseliny fosforečné tak, aby zneutralizovala pouze katalyzátor zbylý po reakci, ale nikoliv vzniklá mýdla. Její přidavek byl vypočítán z potenciometrické titrace kyselinou chlorovodíkovou (1 mol/l) odebraného vzorku reakční směsi (2,41 g) smíchaného s 30 ml elektrolytu (roztok ethanolu a toluenu v poměru 50:50). Spotřeba kyseliny určená z titračního skoku byla přepočítána na kyselinu fosforečnou a celou reakční směs. Poté byl oddestilován nezreagovaný alkohol za sníženého tlaku a zvýšené teploty. Směs byla přelita do dělicí nálevky, ve které se oddělila esterová vrstva od glycerolové.

Použitými chemikáliemi byly řepkový olej (Ceresol Lukana, s \check{c}_k 0,19 mg/g a obsahem vody 0,049 hm %), slunečnicový olej (vegetol s \check{c}_k 0,23 mg/g a obsahem vody 0,044 hm %), olivový olej (Ondoliva s \check{c}_k 0,54 mg/g a obsahem vody 0,051 hm %), palmový olej (Paloma frit, Fabio Produkt, \check{c}_k 0,34 mg/g a obsah vody 0,037 hm %), methanol (Lach-Ner, 99,99 %), butanol (Lach-Ner, 99,82 %), hydroxid draselný pecky (Penta, min. 85 %), kyselina fosforečná (Penta, 85 % p. a.) a plynný oxid uhličitý (Linde gas).

Aparaturu pro transesterifikaci (Obr. 4) tvořila baňka o objemu 1 l s pěti hrdly a spodní výpustí s kohoutem, kde na jednom hrdle bylo boční hrdlo, které sloužilo k připojení vodní vývěvy. Do prostředního hrdla bylo vsunuto mechanické dvoulopatkové míchadlo napojené na motor s regulací otáček (RZR 2020, Heidolph). Ve dvou sousedních hrdlech byly topné spirály napojené na termostat (EH 5, Julabo EH), v dalším skleněná pH elektroda (HI 1121) naplněná ethanolytickým roztokem chloridu lithného o koncentraci 1 mol/l a v posledním hrdle byla vodivostní cela s teplotním čidlem (HI 76312). Vodivostní cela a skleněná elektroda byly připojeny k pH metru (HI 5522, Hanna).



Obr. 4: Aparatura pro transesterifikaci.

2.2 Analýza esterové vrstvy

Byla stanovena hustota, viskozita, číslo kyselosti, bod vzplanutí, obsah vody, draslíku, monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a glycerolu, což jsou jedny z parametrů normy pro methylester EN 14214. Zastoupení jednotlivých esterů vyšších mastných kyselin (např. esterů kyseliny linolenové, palmitové, olejové atd.) norma nestanovuje, pouze omezuje maximální obsah methylesteru kyseliny linolenové na 12 hm %.

Hustota

Hustota (ρ) byla odečtena z ponorného hustoměru ponořeného do vzorku v odměrném válci při laboratorní teplotě.

Viskozita

Kinematická viskozita (ν) byla stanovena pomocí Ubbelohdeho viskozimetru. Byla stanovena doba, za kterou daný objem vzorku protekl mezi ryskami vyznačenými na baňce v temperované lázni na 40 °C. Tato doba byla vynásobena konstantou viskozimetru.

Číslo kyselosti

Číslo kyselosti (\check{c}_k) udává spotřebu hydroxidu draselného (v mg) na neutralizaci volných kyselin v 1 g vzorku. Číslo kyselosti bylo určeno z titrace vzorku s elektrolytem (v hmotnostním poměru 1:1 ethanolu a toluenu) na indikátor fenolftalein ethanolickým roztokem hydroxidu draselného, na jehož přípravu byl použit normanál. Titrace byla ukončena, když roztok přešel z bezbarvého zabarvení do slabě růžového. Objem spotřebovaného hydroxidu (V_{KOH} , ml) byl vynásoben jeho titračním faktorem (f_{KOH}), koncentrací (c_{KOH} , mol/l) a molekulovou hmotností (M_{KOH} , g/mol) a podělen hmotností vzorku (m_{nav} , g). Tím bylo vypočítáno číslo kyselosti, viz vztah (1).

$$\check{c}_k = \frac{M_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot f_{KOH} \cdot 10^3}{m_{nav}} \quad (1)$$

Bod vzplanutí

Bod vzplanutí byl určen metodou Penskyho a Martense. Vzorek byl zahříván v uzavřené nádobě (kelímku) a přibližně po 5 °C bylo zjišťováno, zda páry nad vzorkem po iniciaci plamenem vzplanou. Z bodu vzplanutí lze určit obsah alkoholu ve vzorku z jeho logaritmické závislosti, viz následující vztahy. Za předpokladu, že nízko vroucí látka je jeden typ alkoholu.

Závislost bodu vzplanutí na obsahu methanolu [13] s koeficientem $R^2 = 0,989$:

$$\text{bod vzplanutí} = 45,07 - 35,89 \cdot \ln(w_M + 0,0138) \quad (2)$$

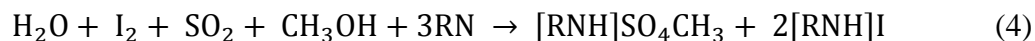
Závislost bodu vzplanutí na obsahu butanolu [13] s koeficientem $R^2 = 0,998$:

$$\text{bod vzplanutí} = 88,39 - 24,386 \cdot \ln(w_B + 0,0443) \quad (3)$$

w_M jsou hmotností procenta methanolu v esterové vrstvě a w_B butanolu.

Obsah vody

Voda se stanovuje pomocí Karl-Fischerovy titrace s potenciometrickým stanovením bodu ekvivalence. Principem je oxidace oxidu siřičitého jódem podle následující rovnice:



Při coulometrickém provedení titrace je jód generován přímo v titrační cele elektrochemickou oxidací jodidu do té doby, než je zjištěn nezreagovaný jód. Množství vygenerovaného jódu je určeno z prošlého proudu pomocí Faradayova zákona. [8]

Vzorek esterové vrstvy (0,8–1 g) byl nadávkován do přístroje Titro Line 7750 (SI Analytics GmbH, Německo), kterým byl stanoven obsah vody.

Obsah draslíku

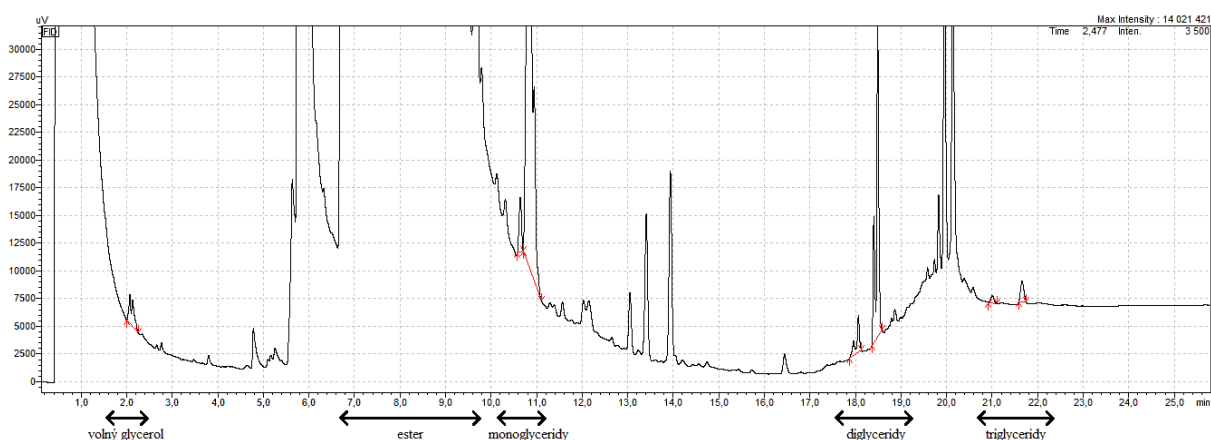
Pomocí plamenového fotometru Flame photometer 410 (Sherwood, UK) byl určen obsah draslíku ve vzorku pomocí kalibrační přímky, která byla připravena z kalibrační řady připravené ze standardu draslíku v oleji s koncentrací 1 g/kg do esterové fáze, která byla promyta vodou (zbavení iontů). Samotný vzorek nebyl nijak upravován ani ředěn.

Obsah monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a glycerolu

Obsah monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a glycerolu byl určen z chromatogramu plynového chromatografu (GC – Shimadzu 2010, Shimadzu, Japonsko) s plameno-ionizačním detektorem. Vzorek s derivatizačním činidlem byl třepán 15 minut, následně bylo přidáno 8 ml hexanu, po promíchání a přelití do viálek, byl vzorek dávkován autosamplermem na kolonu zahřátou na 80 °C. Teplotní program nejprve zvyšoval teplotu o 20 °C za minutu prvních pět minut. Následně byla rychlost ohřevu snížena na 10 °C za minutu až do 280 °C (sedmnáctá minuta), kdy byla až do dosažení 350 °C zvýšena na 35 °C za minutu. Za této teploty proběhla analýza a z chromatogramu v programu LabSolutions (verze 5.92) bylo provedeno vyhodnocení. Příklad chromatogramu a jeho vyhodnocení je na *Obr. 5*.

Pokud byl u daného vzorku zjištěn vysoký obsah draslíku, bylo nutné snížit jeho obsah před analýzou, aby nedošlo k poškození kolony. Ke vzorku byla přidána 1% kyselina chlorovodíková, následovalo třepání přibližně 5 minut. Po oddělení vrstev v centrifuze (10 minut, 4000

otáček) byla vrchní vrstva odebrána, opět třepána 5 minut s přidavkem vody a po rozdělení vrstev pomocí centrifugy, byla vrchní vrstva připravena na analýzu na plynovém chromatografu.



Obr. 5: Chromatogram z plynového chromatografu.

Obsah esterů

Hmotností procenta esterů byla vypočítána odečtením obsahu monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a glycerolu v esterové vrstvě od 100 %, viz následující vztah.

$$w_{ester} = 100 - (w_{MG} + w_{DG} + w_{TG} + w_{GF}) \quad (5)$$

Výtěžek esterů

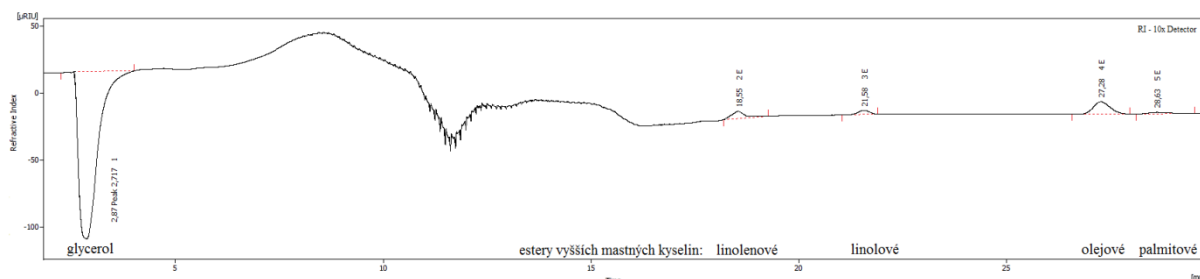
Výtěžek esterů vyšších mastných kyselin byl vypočítán jako poměr hmotnosti esterové vrstvy k hmotnosti použitého oleje a vynásoben obsahem esterů v EV, viz následující vztah.

$$výtěžek = \frac{m_{EV}}{m_{olej}} \cdot w_{ester} \quad (6)$$

Distribuce esterů podle mastných kyselin

Distribuce esterů podle mastných kyselin byla zjištěna z chromatogramu vysokoúčinného kapalinového chromatografu (ECOM 2000 série, ECOM, Česko) s refraktometrickým detektorem (Shodex RI – 101, ECOM, Česko) a kolonou Kromasil 100 C18 (150 mm x 4,6 mm) pomocí programu Clarity (verze 8.0.1.135). Byla použita lineární gradientová eluce s mobilní fází vodou a acetonitrilem při laboratorní teplotě, která začínala s 60 % acetonitrilu vůči vodě od 0 do 2 min, od 2 do 6 minut byl poměr postupně měněn na 100 % acetonitrilu a od 6. minuty do konce byl používán čistý acetonitril. Voda zde je kvůli stanovení glycerolu, který je

polární látkou a nezadržuje se na koloně, a proto vystupuje v mrtvém čase (2,5 min). Vzorek esterové vrstvy byl před stanovením naředěn acetonitrilem v hmotnostním poměru přibližně 1:25, aby se nacházel v oblasti kalibrace. Příklad chromatogramu a jeho vyhodnocení je na Obr. 6.



Obr. 6: Chromatogram distribuce esterů podle kyselin z HPLC.

2.3 Analýzy glycerolové vrstvy

U každého pokusu byl stanoven obsah glycerolu, vody, esterů, mýdel, fosforečnanů či uhličitánů a distribuce jednotlivých esterů podle kyselin.

Hmotnostní procenta GV k oleji

Hmotnostní poměr glycerolové vrstvy k oleji byl vypočítán jako poměr hmotnosti glycerolové vrstvy k hmotnosti použitého oleje a vynásoben 100 %, viz následující vztah.

$$w_{GV} = \frac{m_{GV}}{m_{olej}} \cdot 100 \quad (9)$$

Obsah glycerolu a esterů a distribuce jednotlivých esterů

Viz výše distribuce esterů podle mastných kyselin v esterové vrstvě. Vzorek glycerolové vrstvy byl naředěn vodou přibližně v hmotnostním poměru 1:15.

Obsah vody

Viz výše stanovení obsahu vody v EV (dávkováno bylo přibližně 30–50 mg vzorku).

Obsah mýdel a fosforečnanů či uhličitánů

Byly prováděny dva způsoby zastavení reakce (tj. neutralizace nezreagovaného katalyzátoru): buď přidávkem kyseliny fosforečné, nebo saturací oxidem uhličitým. Glycerolová vrstva pak

podle způsobu zastavení obsahuje různé látky, které je nutné analyzovat odlišně. Pokaždé byl stanovován obsah mýdel, dále při neutralizaci kyselinou fosforečnou obsah fosforečnanů. Naopak při zastavení transesterifikace saturací oxidem uhličitým byl určován obsah uhličitánů a hydrogenuhličitánů. U zastavení reakce pomocí oxidu uhličitého nehrozí příliš nízké pH a vznik volných mastných kyselin, protože jeho rozpouštěním ve směsi vznikající kyselina uhličitá je slabá.

V obou případech byla provedena titrace vzorku s přidavkem směsi isopropanolu a vody (v hmotnostním poměru 65:35) standardizovanou kyselinou chlorovodíkovou při zaznamenávání pH. Při zastavení reakce oxidem uhličitým bylo nutno provést ještě zpětnou titraci standardizovaným roztokem hydroxidu draselného, protože jsou stanovovány tři látky a na to je nutné mít více než dva skoky. Ze záznamu titrace byly odečteny objemy odpovídající inflexním bodům na křivce. Druhou možností je odečtení objemů ze zderivovaného záznamu, a to v lokálním extrému (viz *Obr. 7*). Takto byly získány dvě hodnoty objemů či v případě zpětné titrace čtyři (viz *Obr. 8*). Obsah mýdel ($w_{mýdla}$), uhličitánů ($w_{K_2CO_3}$) a hydrogenuhličitánů (w_{KHCO_3}) při zastavení reakce saturací oxidem uhličitým byl spočítán podle následujících vztahů.

$$w_{K_2CO_3} = \frac{c_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot V_1}{10^3} \cdot \frac{M_{K_2CO_3}}{m_{GVS}}$$

$$w_{KHCO_3} = \frac{c_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot (V_2 - 2 \cdot V_1) - c_{KOH} \cdot f_{KOH} \cdot (V_4 - V_3)}{10^3} \cdot \frac{M_{KHCO_3}}{m_{GVS}} \quad (7)$$

$$w_{mýdla} = \frac{c_{KOH} \cdot f_{KOH} \cdot (V_4 - V_3)}{10^3} \cdot \frac{M_{mýdla}}{m_{GVS}}$$

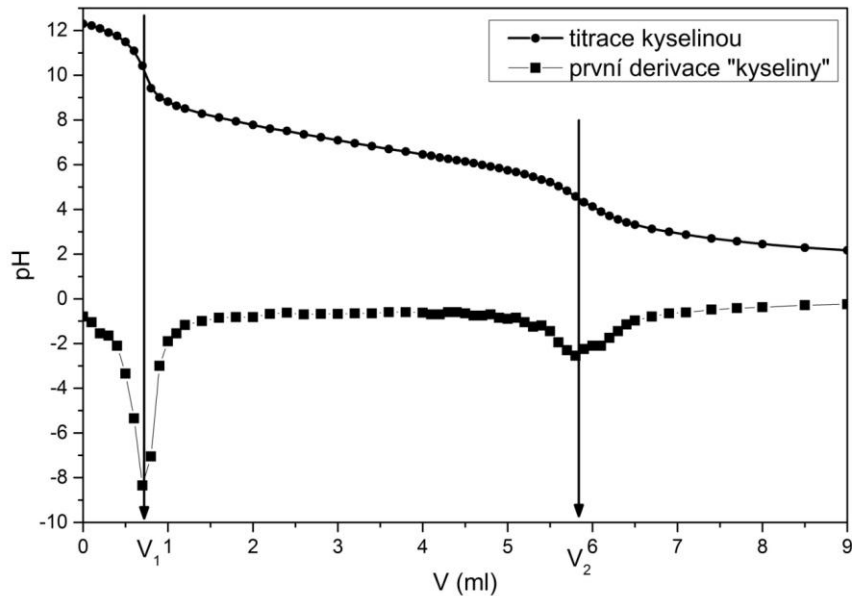
Obsah fosforečnanů ($w_{fosfo.}$) a mýdel ($w_{mýdla}$) při zastavení reakce přidavkem kyseliny fosforečné byl vypočítán podle vztahů níže.

$$w_{fosfo.} = \frac{c_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot V_1 \cdot 2}{10^3} \cdot \frac{M_{fosfo.}}{m_{GVS}}$$

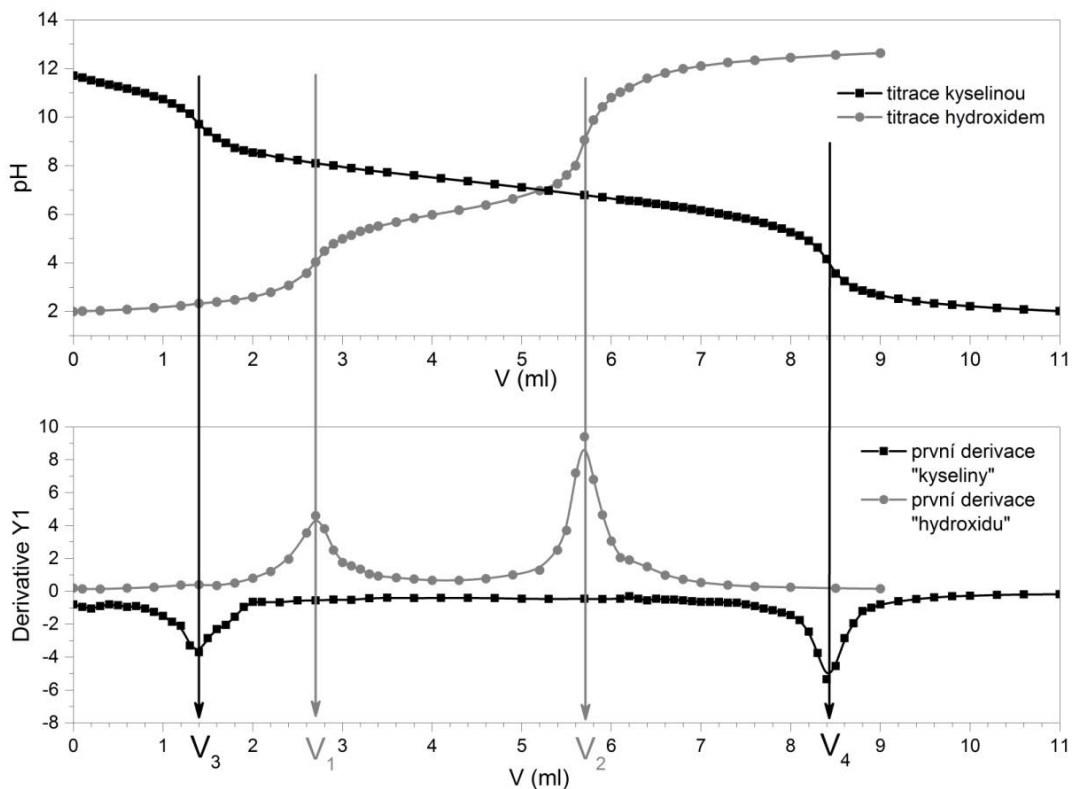
$$w_{mýdla} = \frac{c_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot (V_2 - 2 \cdot V_1)}{10^3} \cdot \frac{M_{mýdla}}{m_{GVS}} \quad (8)$$

c_{HCl} (mol/l) je koncentrace kyseliny chlorovodíkové, f_{HCl} je faktor titrace kyseliny chlorovodíkové, $M_{K_2CO_3}$ (g/mol) molární hmotnost uhličitánu draselného, m_{GV} (g) hmotnost glycerolové vrstvy, c_{KOH} (mol/l) koncentrace hydroxidu draselného, f_{KOH} je faktor titrace hydroxidu draselného, M_{KHCO_3} (g/mol) molární hmotnost hydrogenuhličitánu draselného, $M_{mýdla}$

(g/mol) molární hmotnost mýdel a V_1 , V_2 , V_3 a V_4 (ml) objemy určené první derivací skoků na titrační křivce (extrém). Záznam průběhu pH na spotřebovaném objemu titračního činidla a jeho vyhodnocení první derivací je zobrazen pro kyselinou chlorovodíkovou na Obr. 7 a pro titraci kyselinou chlorovodíkovou s následnou zpětnou titrací hydroxidem draselným na Obr. 8.



Obr. 7: Záznam titrace vzorku kyselinou po zastavení reakce kyselinou.



Obr. 8: Záznam titrace vzorku kyselinou a hydroxidem po zastavení reakce CO_2 .

3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

Po transesterifikaci oleje s alkoholem za přítomnosti katalyzátoru hydroxidu draselného a zastavení reakce neutralizací katalyzátoru byly odseparovány vrstvy, které byly následně analyzovány. Výsledky jsou na následujících stránkách popsány a diskutovány. Pokusy jsou označeny podle použitého oleje, alkoholu a způsobu neutralizace katalyzátoru. Alkoholy a oleje byly označeny svými počátečními písmeny, při použití směsi olejů byla použita dvojtečka. Zastavení reakce přidávkem kyseliny fosforečné je označeno K a oxidem uhličitým C. První písmeno je alkohol, druhé olej a poslední je způsob zastavení. Například M_O_C je pokus s methanolem a olivovým olejem zastavený oxidem uhličitým. Esterová vrstva je značena EV, glycerolová GV. Vstupní množství jednotlivých látek pro methanolýzu a butanolýzu je uvedeno v Tab. 3, resp. Tab. 7, a reakční podmínky byly použity z předchozích optimalizovaných pokusů (methanolýza z práce [21], butanolýza z [22] a [23]).

3.1 Methanolýza

Množství výchozích látek (oleje, katalyzátoru, alkoholu), které bylo použito pro transesterifikaci oleje s methanolem, je uvedeno v Tab. 3 i s odpovídajícími hmotnostními procenty katalyzátoru vůči oleji (w_{KOH}) (olej je 100 %) či molárním poměrem alkoholu k oleji ($mol_p_{alkohol}$).

Tab. 3: Vstupní množství výchozích látek methanolýzy.

pokusy	m_{olej} (g)	m_{KOH} (g)	$m_{alkohol}$ (g)	w_{KOH} (hm %)	$mol_p_{alkohol}$ (-)
M_S:Ř_K	418,3	3,7	92,0	0,89	6
M_S:Ř_C	302,4	2,7	66,2	0,89	6
M_O:Ř_K	433,0	3,5	92,0	0,81	6
M_O:Ř_C	418,6	3,6	92,0	0,85	6
M_O_K	252,6	2,1	55,2	0,85	6
M_O_C	251,0	2,2	55,2	0,86	6
M_P_K	421,8	3,7	92,0	0,88	6
M_P_C	420,0	3,7	92,0	0,88	6

Analýza esterové vrstvy methanolýzy z hlediska složení je v Tab. 4. Výtěžek esterů vyšších mastných kyselin po methanolýze byl nad 94 % vyjma vzorku methanolýzy palmového oleje zastavené přídavkem kyseliny fosforečné, kdy byl 89 %.

Tab. 4: Analýza esterové vrstvy methanolýzy - složení.

pokusy	m_{EV} (g)	výtěžek esterů (%)	w_{MG} (hm %)	w_{DG} (hm %)	w_{TG} (hm %)	w_{GF} (hm %)	w_{ester} (hm %)
M_S:Ř_K	405,2	95,2	1,04	0,21	0,47	0,03	98,25
M_S:Ř_C	286,2	93,5	0,97	0,08	0,08	0,03	98,83
M_O:Ř_K	422,9	96,7	0,63	0,13	0,18	0,03	99,03
M_O:Ř_C	411,8	96,8	0,91	0,25	0,42	0,02	98,41
M_O_K	243,4	94,1	1,35	0,47	0,50	0,02	97,65
M_O_C	244,3	95,2	1,12	0,46	0,57	0,02	97,83
M_P_K	380,9	88,8	0,88	0,46	0,29	0,02	98,36
M_P_C	407,8	95,4	0,52	0,44	0,79	0,02	98,25

Výtěžek transesterifikace směsi slunečnicového a řepkového oleje byl 95,2 % pro zastavení kyselinou, což je nižší než ve studii [28], kde byl výtěžek 98,9 % pro methanolýzu (molární poměr k oleji 21:1, který je velmi vysoký) čistého slunečnicového oleje s katalyzátorem hydroxidem draselným (5,4 %) v mikroreaktoru za 3 minuty. Také ve studii [27] zabývající se methanolýzou (molární poměr k oleji 6:1) čistého slunečnicového oleje v přítomnosti hydroxidu draselného (0,7 %), byl zjištěn výtěžek methylesterů vyšší než 97 %. Methanolýzou (molární poměr k oleji 6:1) čistého řepkového oleje v přítomnosti hydroxidu draselného (0,9 hm %) se zabývala práce [19], kde obsah esteru v EV byl přes 99 hm %, což je podobné jako v této práci, kde vyšel obsah esterů při použití směsi olejů s řepkovým přes 98 hm % či přes 99 hm %. Také ve studii [29] zkoumali methanolýzu (molární poměr k oleji 6:1) čistého řepkového oleje v přítomnosti hydroxidu draselného (0,65-0,9 mg/g oleje), kde výtěžek byl v rozmezí 91–97 %, což je podobné jako v této práci 95–96,8 hm % s výjimkou pokusu se směsí slunečnicového a řepkového oleje zastaveného oxidem uhličitým, kdy byl nižší: 67,4 hm %. Methanolýzou olivového oleje byl získán výtěžek přes 94 % pro oba způsoby zastavení reakce, což je podobný výsledek jaký byl dosažen v práci [26] methanolýzou (mo-

lární poměr k oleji 6:1) olivových výlisků v přítomnosti katalyzátoru hydroxidu sodného (1 hm %) za 80 minut.

Normu z hlediska obsahu monoglyceridů (w_{MG}) splňují pouze dva vzorky, a to M_O:Ř_K a M_P_C, v ostatních případech byl obsah v rozmezí 0,88 až 1,35 hm %. Obsah diglyceridů (w_{DG}) ve vzorku v polovině případů splňoval normu a v druhé polovině byl přibližně 0,46 hm %. Podobně jako obsah monoglyceridů na tom byl obsah triglyceridů (w_{TG}), který splňoval normu ve dvou případech, M_S:Ř_C a M_O:Ř_K, jinak byl od 0,29 do 0,79 hm %. U pokusů s olivovým olejem jsou vyšší hodnoty obsahu monoglyceridů, diglyceridů a triglyceridů. Obsah volného glycerolu (w_{GF}) nesplňovaly tři vzorky, a to methanolýza směsi slunečnicového a řepkového oleje a M_O:Ř_K a byl 0,03 hm %. Glycerol obsažený v esterové vrstvě může být odstraněn dalším čištěním. Obsah esterů vyšších mastných kyselin v esterové vrstvě (w_{ester}) byl 97,7 až 99,0 hm %.

Tab. 5: Analýza esterové vrstvy methanolýzy - vlastnosti.

pokusy	ν (mm ² /s)	ρ (kg/m ³)	\check{c}_k (mg/g)	w_{H_2O} (ppm)	K (mg/kg)	BV (°C)
M_S:Ř_K	5,0	880	0,6	731	0,2	nad 120
M_S:Ř_C	-	-	0,1	1582	0,6	nad 120
M_O:Ř_K	-	872	0,2	272	0,0	nad 120
M_O:Ř_C	-	-	0,2	316	0,5	nad 120
M_O_K	5,0	874	0,2	482	0,3	nad 120
M_O_C	-	-	0,2	498	0,3	nad 120
M_P_K	-	-	0,2	456	7,8	nad 120
M_P_C	4,6	872	0,2	483	1,7	nad 120

Tab. 5 obsahuje výsledky analýzy esterové vrstvy transesterifikace s methanolem. Kinematická viskozita (ν) byla měřena pouze u několika vzorků na ověření, neboť se předpokládá, že se u jednotlivých vzorků příliš neliší, a byla v rozsahu 4,6 až 5,0 mm²/s. Měření hustoty (ρ) vzorků bylo ze stejných důvodů také provedeno pouze několikrát a byla přibližně 870 kg/m³. Změřené číslo kyselosti (\check{c}_k) bylo přibližně 0,2 mg/g ve všech vzorcích, což znamená, že téměř nevznikly volné mastné kyseliny, protože kyselina fosforečná byla přidána v přesném

množství potřebném k neutralizaci katalyzátoru. Výjimkou byl pokus methanolýzy směsi slunečnicového a řepkového oleje zastavené přidávkem kyseliny, kdy bylo 0,6 mg/g, protože byla kyselina přidána ve větším množství a částečně zneutralizovala i mýdla na volné mastné kyseliny. Stanovení přidávaného množství kyseliny fosforečné je velmi obtížné, neboť stačí přidat malé množství navíc a vznikne větší množství volných mastných kyselin. Obsah vody (w_{H_2O}) v esterové vrstvě byl přibližně 300 až 500 ppm mimo vzorků po methanolýze slunečnicového a řepkového oleje zastavených kyselinou a oxidem uhličitým, kde byl 730 ppm, resp. 1580 ppm, pravděpodobně se jedná o náhodnou chybu (znečištění vstupních chemikálií vodou). Obsah draslíku (K) splňoval normu a byl v rozmezí 0,1 až 1,7 mg KOH/kg s výjimkou vzorku methanolýzy palmového oleje zastavené kyselinou fosforečnou, který byl 7,8 mg KOH/kg. Stanovení obsahu draslíku závisí na způsobu separace a na čase, za který je obsah draslíku měřen, protože s časem jeho obsah ve vzorku klesá, neboť se usazuje na dně. Bod vzplanutí (BV) byl u všech vzorků nad 120 °C, což splňuje normu a znamená, že byl téměř všechn methanol oddestilován. Z bodu vzplanutí byl z rovnice (2) vypočítán obsah methanolu menší než 0,11 hm %.

Tab. 6: Analýza glycerolové vrstvy methanolýzy.

pokusy	w_{GV} (hm %)	w_G (hm %)	$w_{mýdla}$ (hm %)	w_{KHCO_3} (hm %)	$w_{K_2CO_3}$ (hm %)	$w_{fosfo.}$ (hm %)	w_{H_2O} (hm %)	w_E (hm %)
M_S:Ř_K	12,8	59,6	27,01	-	-	1,43	1,74	6,90
M_S:Ř_C	12,9	60,8	14,86	1,82	1,97	-	1,61	10,10
M_O:Ř_K	12,0	67,6	16,30	-	-	5,81	1,37	4,50
M_O:Ř_C	11,9	70,7	10,08	5,55	0,96	-	1,02	3,90
M_O_K	12,2	72,2	16,49	-	-	2,87	1,46	11,40
M_O_C	11,9	74,4	10,85	2,96	2,20	-	1,29	7,70
M_P_K	9,8	63,3	12,13	-	-	7,96	0,42	6,70
M_P_C	12,4	81,3	10,59	4,22	2,74	-	1,18	7,10

Výsledky analýzy glycerolové vrstvy methanolýzy jsou uvedeny v Tab. 6. Hmotnostní procenta glycerolové vrstvy k oleji (w_{GV}) je podobný u všech vzorků, a to od 9,3 do 12,8 hm %. Obsah glycerolu (w_G) se pohybuje v rozmezí od 59,6 do 81,3 hm % a obsah mýdel ($w_{mýdla}$) od

10,1 do 16,5 hm %. Vzorek s nejvyšším obsahem mýdel měl nejnižší obsah glycerolu, protože mýdla ztěžují separaci vrstev, neboť působí jako emulgátory a zvyšují vzájemnou rozpustnost vrstev, také ředí glycerolovou vrstvu. Podle způsobu zastavení reakce neutralizací katalyzátoru saturací oxidem uhličitým nebo přidávkem kyseliny fosforečné byl stanovován obsah hydrogenuhličitanů (w_{KHCO_3}) a uhličitanů ($w_{K_2CO_3}$), respektive fosforečnanů ($w_{fosfo.}$), které byly rozdílné u všech vzorků, a to v rozmezí 1,8 až 5,5 hm%, 0,96 až 2,74 hm %, respektive 1,4 až 7,9 hm%. Na rozdíl od obsahu vody (w_{H_2O}), který byl ve všech vzorcích podobný v rozsahu 1,02 až 1,74 hm % s výjimkou methanolýzy palmového oleje zastavené kyselinou fosforečnou, kde byl 0,42 hm %. Z toho důvodu, že ve všech experimentech byly použity podobné suroviny (podobný obsah vody) a stejný postup. Ztráty esterů (w_E) byly různé od 3,9 do 11,4 hm %, neboť závisí na použitém vstupním oleji či jejich směsi a na způsobu zastavení.

3.2 Butanolýza

Vstupní množství výchozích látek pro transesterifikaci s butanolem je v *Tab. 7*. Hmotnostní procenta katalyzátoru hydroxidu draselného vůči oleji byla přibližně 1,1 hm % a molární poměr butanolu k oleji přibližně 14:1 (hodnoty byly převzaty z optimalizovaných pokusů).

Tab. 7: Vstupní množství výchozích látek butanolýzy.

pokusy	m_{olej} (g)	m_{KOH} (g)	$m_{alkohol}$ (g)	w_{KOH} (hm %)	$mol_p_{alkohol}$ (-)
B_S:Ř_K	279,6	3,1	329,6	1,11	14
B_S:Ř_C	280,2	3,1	330,3	1,11	14
B_O:Ř_K	280,5	3,2	330,6	1,13	14
B_O:Ř_C	280,9	3,1	330,3	1,11	14
B_O_K	139,9	1,6	165,0	1,17	14
B_O_C	142,2	1,6	165,1	1,13	14
B_P_K	291,7	3,1	330,2	1,07	14
B_P_C	279,9	3,1	330,4	1,12	14

Hodnoty z analýzy esterové vrstvy butanolýzy byly zaznamenány do *Tab. 8* a *Tab. 9*.

Výtěžek esterů po butanolýze byl o trochu vyšší než 100 % a ve dvou případech, při použití palmového oleje, byl naopak nižší (72 %, resp. 95 %), protože při separaci vrstev vznikly spíše tři vrstvy než dvě, přičemž v prostřední vrstvě byly jak estery, tak glycerol a nedaly se oddělit. Vysvětlením by mohl být fakt, že palmový tuk je při laboratorní teplotě tuhý. Obsah monoglyceridů, diglyceridů a triglyceridů byl u všech vzorků vyšší než po methanolýze. Obsah diglyceridů u butanolýzy palmového oleje zastavené kyselinou fosforečnou byl extrémně vysoký (3,3 hm %); to je více jak sedmkrát vyšší než po transesterifikaci methanolu. Obsah triglyceridů splňoval normu pro methylestery a byl nižší než u methanolýzy. Volný glycerol téměř nebyl stanovován, protože vzorky byly před analýzou upraveny extrakcí kyselinou chlorovodíkovou a poté vodou, aby vysoký obsah draslíku nepoškodil kolonu plynového chromatografu. Tímto postupem se spolu s draslíkem vyextrahoval i glycerol. Obsah esterů byl podobný u všech vzorků, a to mezi 95,1 až 97,1 hm %, což je méně než po methanolýze.

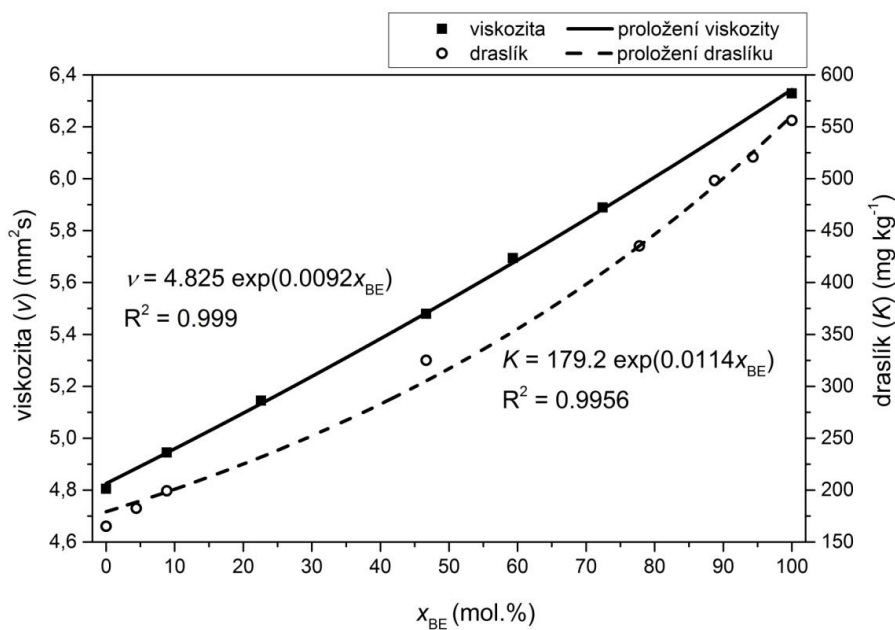
Tab. 8: Analýza esterové vrstvy butanolýzy - složení.

pokusy	m_{EV} (g)	výtěžek esterů (%)	w_{MG} (hm %)	w_{DG} (hm %)	w_{TG} (hm %)	w_{GF} (hm %)	w_{ester} (hm %)
B_S:Ř_K	301,0	102,7	3,79	0,75	0,05	-	95,40
B_S:Ř_C	293,1	100,4	3,33	0,57	0,13	-	95,98
B_O:Ř_K	310,3	107,3	2,83	0,17	0,03	-	96,97
B_O:Ř_C	297,7	102,9	2,51	0,34	0,05	-	97,11
B_O_K	145,3	100,4	2,18	0,97	0,18	0,03	96,64
B_O_C	152,8	103,7	2,20	0,77	0,27	0,26	96,51
B_P_K	220,1	71,8	1,32	3,32	0,23	-	95,13
B_P_C	268,8	94,5	1,18	0,33	0,14	-	98,35

Viskozita (kinematická) vzorků byla mezi 5,5 až 6,5 mm²/s, což je vyšší než u methanolýzy. Hustota vycházela přibližně stejná pro všechny vzorky, 870 kg/m³, což je stejné jako u methanolýzy. Číslo kyselosti bylo u všech vzorků stanoveno nízké (0,2 až 0,4 mg/kg), protože téměř nevznikly volné mastné kyseliny. Také obsah vody ve vzorcích je nízký (430 až 790 ppm), ale vyšší než po transesterifikaci methanolu, pravděpodobně z důvodu vyšší rozpustnosti.

Tab. 9: Analýza esterové vrstvy butanolýzy - vlastnosti.

pokusy	ν (mm ² /s)	ρ (kg/m ³)	\check{c}_k (mg/g)	w_{H_2O} (ppm)	K (mg/kg)	BV (°C)
B_S:Ř_K	-	-	0,2	642	51,4	nad 120
B_S:Ř_C	5,5	870	0,2	702	103,0	nad 120
B_O:Ř_K	-	-	-	632	119,7	115
B_O:Ř_C	-	-	0,4	791	10,3	100
B_O_K	6,5	867	0,4	428	3,7	120
B_O_C	6,5	868	0,4	457	38,9	nad 125
B_P_K	-	-	0,2	679	7,3	nad 120
B_P_C	5,8	865	0,2	488	9,3	nad 120



Obr. 9: Závislost viskozity a obsahu draslíku na obsahu butylesteru ve směsi methyl a butylesterů.

Zato obsah draslíku je skoro ve všech vzorcích vyšší a mnohem vyšší než po methanolýze. Podle práce na našem pracovišti závisí kinematická viskozita a obsah draslíku na typu esteru, a tudíž použitím alkoholu pro reakci. Z grafu závislosti kinematické viskozity a obsahu draslíku na molárních procentech butylesteru (x_{BE}) v methylesteru na Obr. 9 vyplývá, že obsah draslíku i kinematická viskozita čistého methylesteru je mnohem nižší než čistého butylesteru.

Důvodem je, že rozpustnost draselných iontů je vyšší v butylesterech než v methylesterech. Bod vzplanutí byl nad 120 °C, což podle rovnice (3) odpovídá méně než 0,229 hm % butanolu, kromě vzorků butanolýzy olivového a řepkového oleje zastaveného kyselinou fosforečnou, resp. oxidem uhličitým, a to 115 °C (0,292 hm % butanolu), resp. 100 °C (0,577 hm % butanolu), u kterých nebyl všechen butanol oddestilován.

Tab. 10: Analýza glycerolové vrstvy butanolýzy.

pokusy	w_{GV} (hm %)	w_G (hm %)	$w_{mýdla}$ (hm %)	w_{KHCO_3} (hm %)	$w_{K_2CO_3}$ (hm %)	$w_{fosfo.}$ (hm %)	w_{H_2O} (hm %)	w_E (hm %)
B_S:Ř_K	14,6	54,9	21,36	-	-	3,62	0,26	13,80
B_S:Ř_C	17,4	34,2	17,66	3,06	0,41	-	0,21	15,10
B_O:Ř_K	11,8	72,1	22,30	-	-	1,16	0,28	4,50
B_O:Ř_C	15,0	60,3	31,18	7,30	1,26	-	0,42	13,70
B_O_K	10,2	60,3	18,96	-	-	4,56	0,47	7,70
B_O_C	13,8	63,6	15,91	3,76	0,77	-	0,46	13,90
B_P_K	13,1	42,8	18,33	-	-	3,94	0,16	12,3
B_P_C	14,5	61,8	20,29	4,85	0,65	-	0,28	10,9

Tab. 10 obsahuje hodnoty z analýzy glycerolové vrstvy jako hmotnostní procenta glycerolové vrstvy k oleji, hmotnostní procenta mýdel ($w_{mýdla}$), hydrogenuhličitanů (w_{KHCO_3}), uhličitánů ($w_{K_2CO_3}$), fosforečnanů ($w_{fosfo.}$), vody (w_{H_2O}) či esteru (w_E). Přičemž hmotnostní procenta glycerolové vrstvy k oleji byla nízká, 10,2 až 17,4 hm %, a podobná jako u methanolýzy, což je žádoucí, neboť glycerol je vedlejší produkt. Obsah glycerolu byl také nízký (34,2 až 61,8 hm %) a nižší než u methanolýzy, s výjimkou vzorku butanolýzy směsi olivového a řepkového oleje zastavené kyselinou fosforečnou, kdy byl 84,6 hm %. Obsah mýdel byl vyšší než po transesterifikace methanolu, a to v rozmezí 15,9 až 22,3 hm % kromě vzorku butanolýzy směsi olivového a řepkového oleje zastavené oxidem uhličitým (31,1 hm %). Důvodem je, že reakční směs je na rozdíl od methanolýzy homogenní, a proto je vyšší i zmýdelnění, tj. vznikne více mýdel, která přechází do GV a kvůli tomu je nižší obsah glycerolu. Obsah hydrogenuhličitanů, uhličitánů a fosforečnanů byl různý, ale vyšší než po methanolýze. Zatímco obsah vody byl buď okolo 0,26 hm % nebo 0,45 hm %, což je méně než u methanolýzy, a

ztráty esterů byly různé od 4,5 do 15,1 hm % a ve většině případů vyšší než u methanolýzy, neboť vzniklo více mýdel, která ztěžují separaci.

3.3 Distribuce esterů podle kyselin

Po transesterifikaci s methanolem nebo butanolem a separací vrstev byla určena distribuce esterů v esterové i glycerolové vrstvě podle vyšších mastných kyselin, tj. estery kyseliny linolenové, linolové, olejové a palmitové. Distribuce je ovlivněna především zastoupením vyšších mastných kyselin ve vstupním oleji a transesterifikace by ji neměla téměř měnit. Hodnoty zastoupení esterů byly zaznamenány do *Tab. 11* pro methanolýzu a do *Tab. 12* pro butanolýzu a pro lepší přehlednost byly vytvořeny grafy na *Obr. 10* a *Obr. 13*. V *Tab. 11* a *Tab. 12* značí K zastavení reakce neutralizací katalyzátoru přídavkem kyseliny fosforečné a C saturací oxidem uhličitým. Jednotlivé zastoupení esterů vyšších mastných kyselin v glycerolové vrstvě bylo určováno ve ztrátách esterů (tj. obsah esterů v GV), které byly v rozmezí 3,9 až 15,1 hm %.

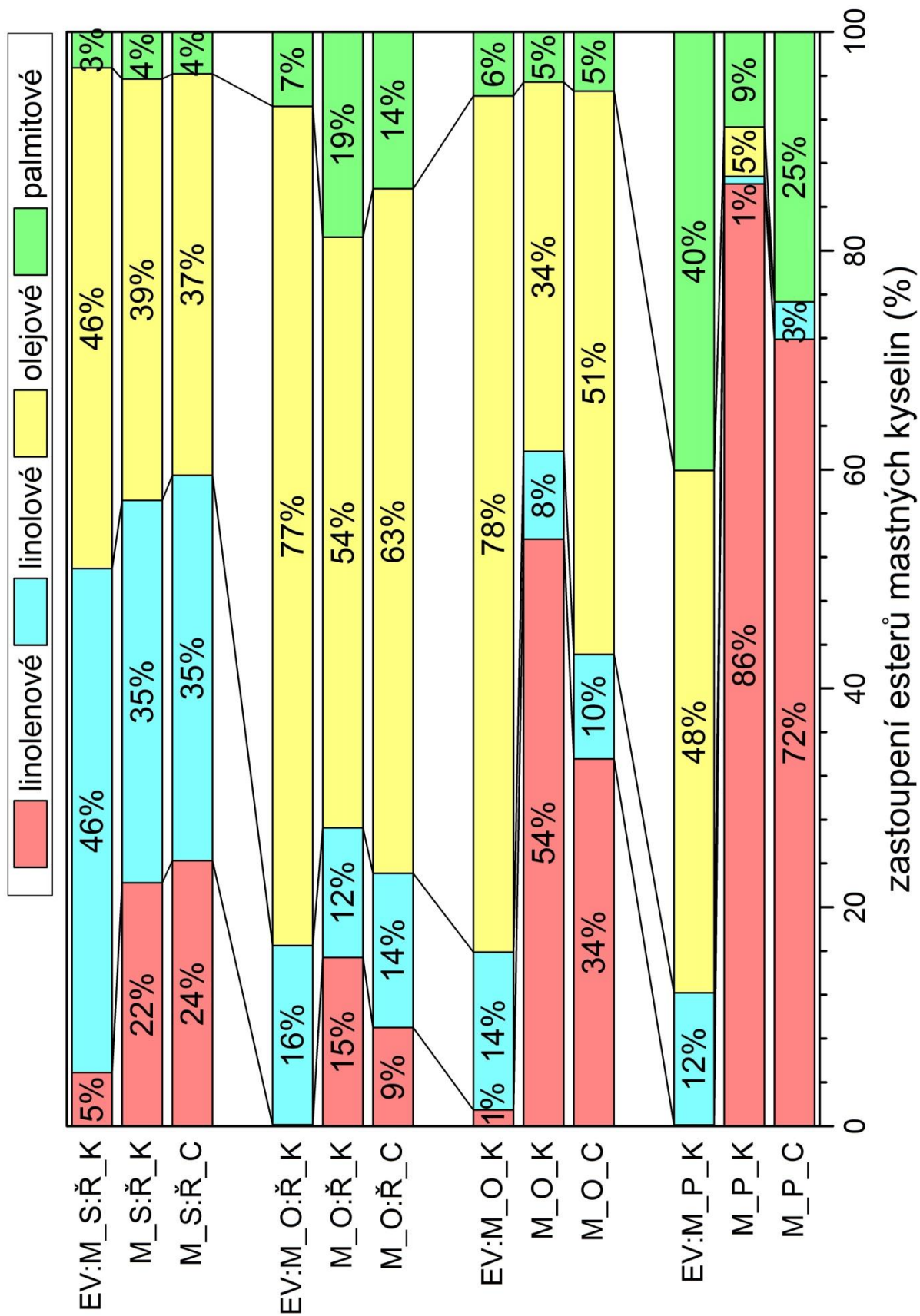
3.3.1 Distribuce methylesterů podle kyselin

Zastoupení esterů podle kyselin bylo rozdílné v esterové (EV) i glycerolové vrstvě (GV) a v glycerolové vrstvě navíc závisí na způsobu zastavení reakce. Po methanolýze směsi slunečnicového a řepkového oleje vzrostl obsah esterů kyseliny linolenové z 5 % v esterové vrstvě na 23 % v glycerolové vrstvě, a to na úkor esteru kyseliny linolové (ze 46 % na 35 %) a olejové (z 46 % na 38 %), obsah esteru kyseliny palmitové se téměř nezměnil a změny byly pro oba způsoby zastavení stejné. Po transesterifikaci směsi olivového a řepkového oleje byly změny v distribuci esterů podle kyselin v GV také stejné pro oba způsoby zastavení reakce. Obsah esteru kyseliny linolenové vzrostl z téměř 0 % na přibližně 12 % na rozdíl od obsahu esteru kyseliny linolové, který zůstal přibližně 14 % a obsahu esterů kyseliny olejové, který klesl ze 77 % na přibližně 59 %. Obsah esteru kyseliny palmitové opět vzrostl, ze 7 % na 17 %. Změny v distribuci po použití olivového oleje byly větší než předchozí a lišily se i pro jednotlivé způsoby zastavení, obsah esteru kyseliny linolenové vzrostl z 1 % v EV na 54 % po zastavení kyselinou a po zastavení oxidem uhličitým pouze na 34 %. Obsah esteru kyseliny linolové klesl mírně ze 14 % v EV na 8 %, resp. 10 % po zastavení kyselinou či oxidem uhličitým. Na rozdíl od obsahu esteru kyseliny olejové, který klesl ze 78 % na 34 %, resp. na 51 % a obsah esteru kyseliny palmitové zůstal 6 %. Nejvíce se změnila distribuce v GV po methanolýze palmového oleje a opět byla různá pro různé způsoby neutralizace katalyzátoru.

Obsah esteru kyseliny linolenové vzrostl z téměř 0 % na 86 %, resp. 72 % při zastavení reakce kyselinou, oxidem uhličitým, obsah esteru kyseliny linolenové klesl ze 12 % téměř na 0 %, resp. 3 %, ovšem nejvíce klesl obsah esteru kyseliny olejové ze 47 % na 4 %, resp. 0 % a obsah esteru kyseliny palmitové také klesl za 40 % na 9 %, resp. 25 %. V porovnání s prací [19] byla distribuce esterů podle kyselin po methanolýze čistého řepkového oleje v přítomnosti katalyzátoru hydroxidu draselného rozdílná od distribuce esterů směsi olejů s řepkovým v této práci.

Tab. 11: Distribuce methylesterů podle mastných kyselin po methanolýze.

pokus	vrstva	způsob zastavení	zastoupení esterů vyšších mastných kyselin (%)			
			linolenové	linolové	olejové	palmitové
M_S:Ř	EV		4,90	46,06	45,76	3,27
	GV	K	22,22	34,97	38,50	4,30
		C	24,25	35,23	36,68	3,83
M_O:Ř	EV		0,11	16,38	76,70	6,81
	GV	K	15,40	11,84	53,99	18,76
		C	9,02	14,07	62,56	14,34
M_O	EV		1,49	14,40	78,25	5,86
	GV	K	53,64	8,03	33,74	4,59
		C	33,55	9,56	51,48	5,41
M_P	EV		0,10	12,08	47,74	40,08
	GV	K	86,10	0,68	4,53	8,69
		C	71,90	3,42	0	24,68



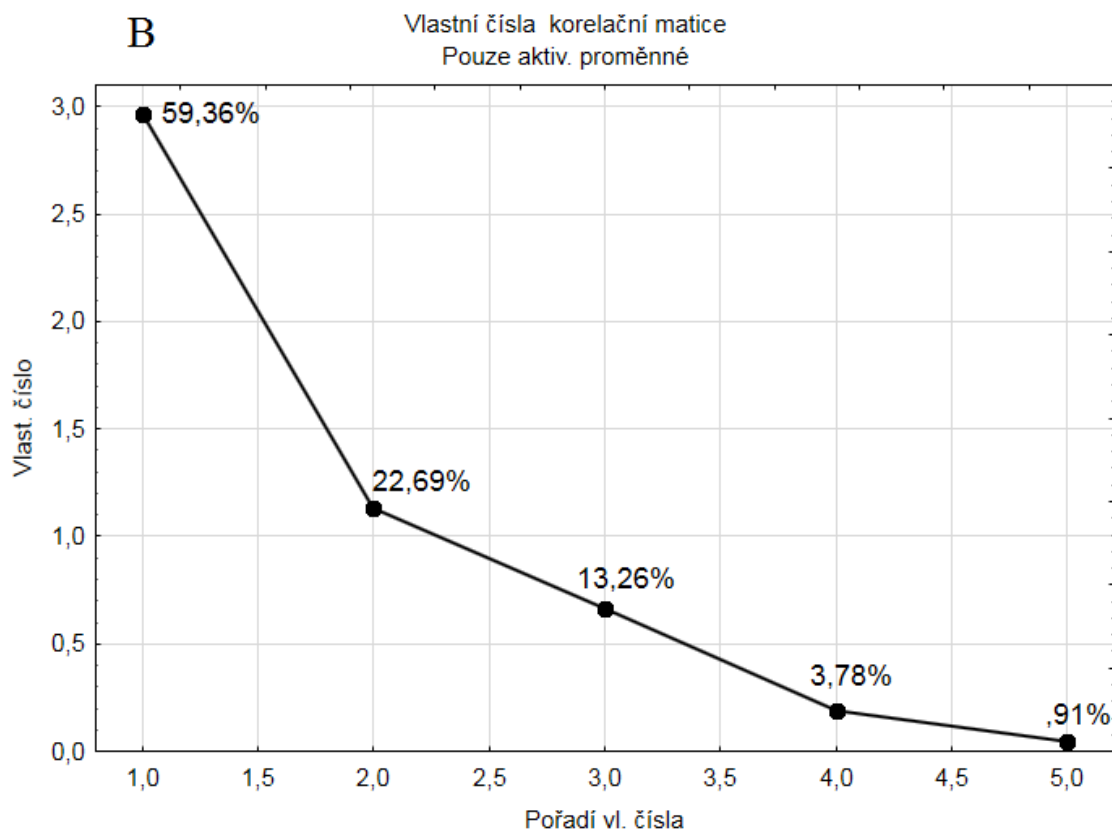
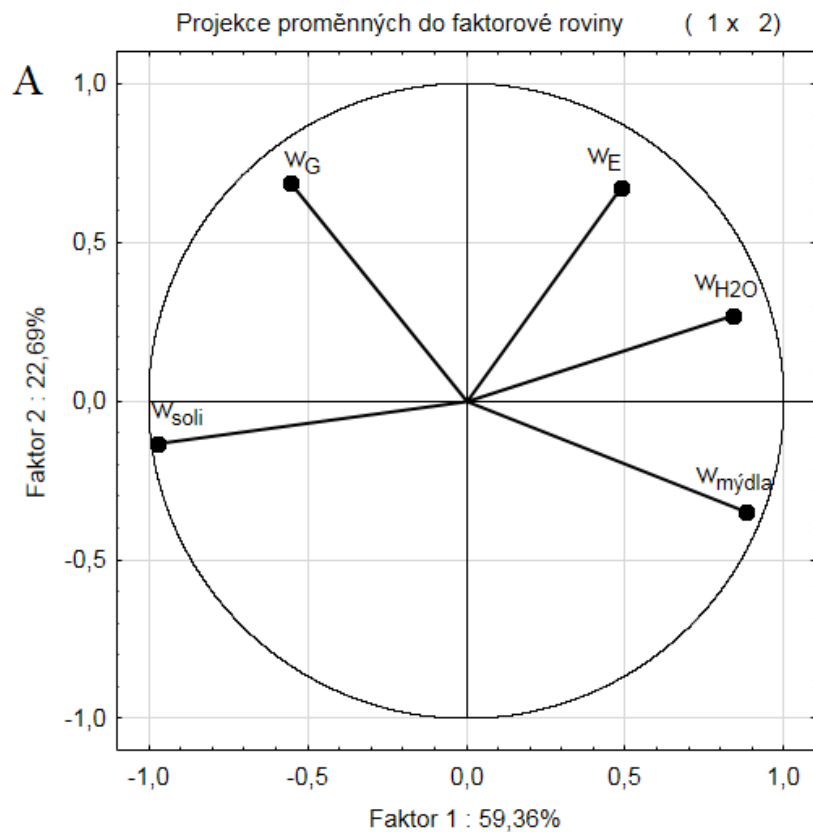
Obr. 10: Zastoupení esterů podle kyselin v experimentech s methanolem.

Dále byly výsledky statisticky zpracovány pomocí programu Statistica 12 a vytvořeny grafy komponentních vah a sutinový graf na *Obr. 11* pro hmotnostní procenta glycerolu (w_G), esterů (w_E), vody (w_{H_2O}), mýdel ($w_{mýdla}$) a solí ($w_{solí}$) v GV a pro obsah esterů a distribuci esterů podle kyselin v GV na *Obr. 12*. Hmotnostní procenta solí byla buď sečtený obsah hydrogenuhličitanů a uhličitánů, nebo obsah fosforečnanů (podle způsobu zastavení). Sutinový graf napovídá, zda mezi sebou mají dané faktory nějakou korelaci, součet procent faktorů určuje, kolik procent dat tento graf popisuje (zde 82 %). Body nacházející se v grafu komponentních vah blíže k jednotkové kružnici mají větší váhu, než body blíže u středu, které mají malou váhu. Body ležící blízko sebe mají pozitivní korelaci, tzn. čím vyšší obsah jednoho, tím vyšší obsah i druhého. Naopak body ležící proti sobě na přímkce mají negativní korelaci, tzn. čím vyšší obsah jednoho, tím nižší obsah druhého. Body, jejichž spojnice se středem svírají pravý úhel, spolu nemají žádnou korelaci. Sutinový graf popisuje, jaký vliv mají jednotlivé faktory. Ideální případ je, když se součet dvou faktorů blíží k 100 % a součet zbylých k nule.

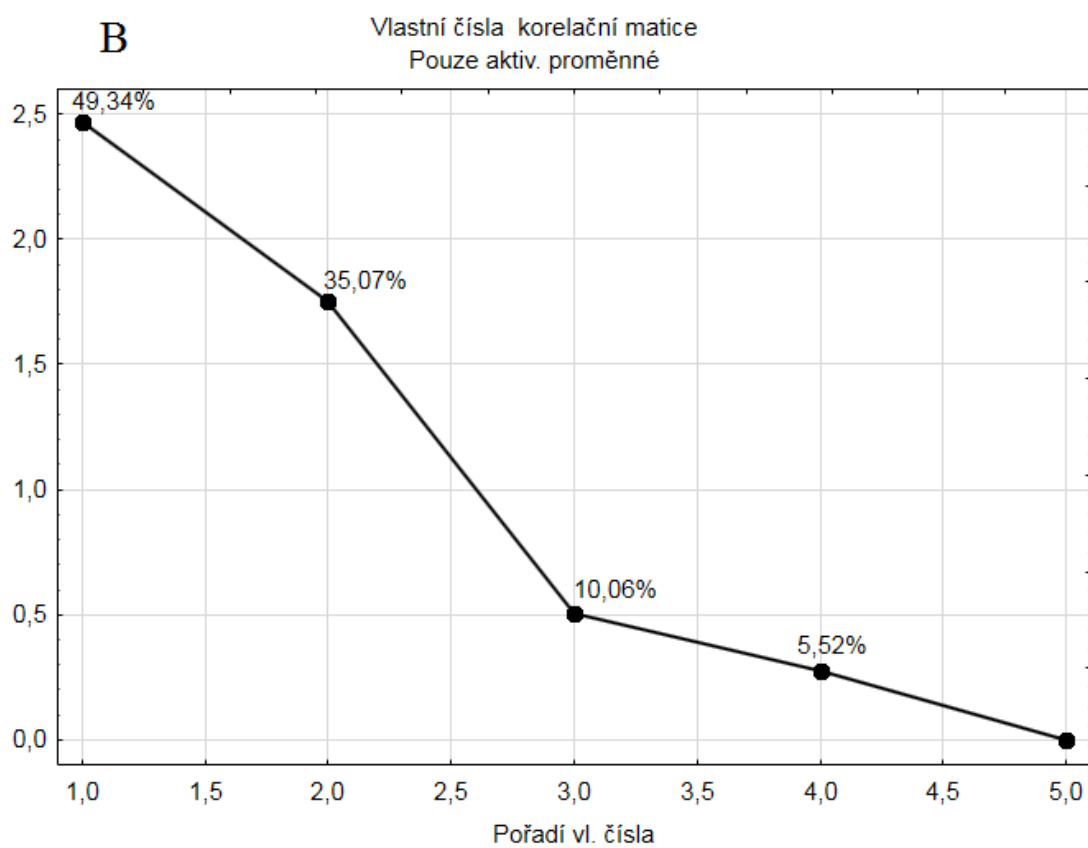
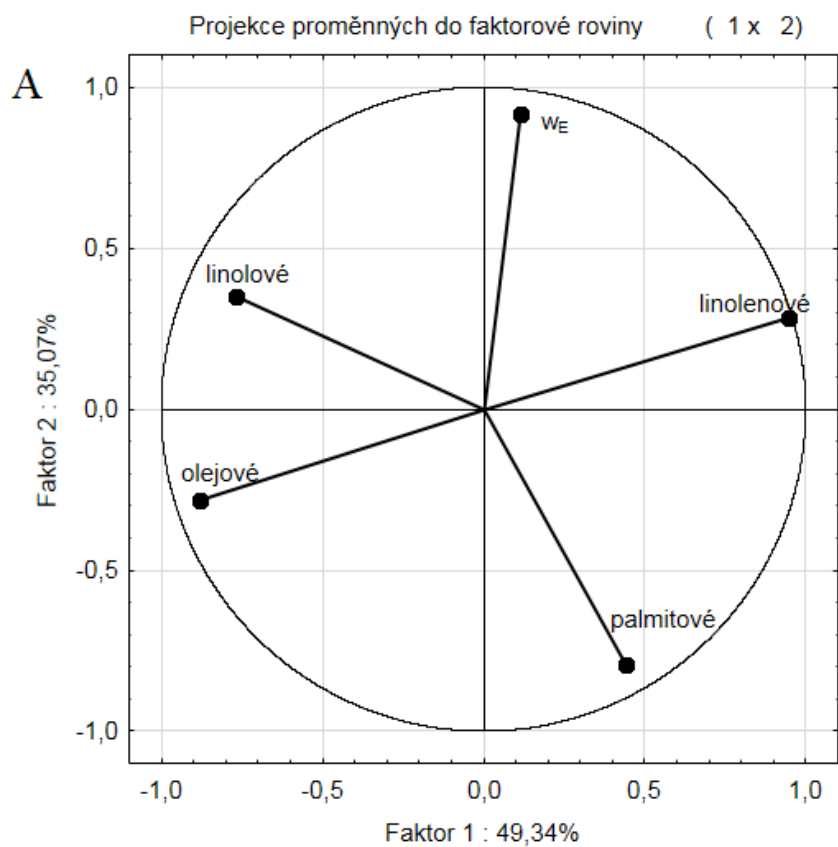
V případě methanolýzy ani butanolýzy nevyšly nijak silné korelace jak mezi faktory složení, tak distribuce esterů v GV. Pro průkaznější výsledky by bylo dobré mít více dat, tzn. více pokusů. Tato práce však není primárně zaměřena na zjištění korelací mezi jednotlivými faktory, ale je to její zajímavý doplněk.

V grafu komponentních vah (*Obr. 11*), který vysvětluje 82 % dat, je negativní korelace mezi obsahem solí a obsahem vody. O jiných korelacích se nedá uvažovat, protože jsou slabé.

V grafu komponentních vah distribuce esterů podle kyselin (*Obr. 12*), který platí pro 84 %, je vidět negativní korelace mezi zastoupením esterů kyseliny olejové a linolenové, jiné korelace jsou slabé.



Obr. 11: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) methanolýzy pro "složení" GV.



Obr. 12: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) methanolýzy pro distribuci esterů podle kyselin.

3.3.2 Distribuce butylesterů podle kyselin

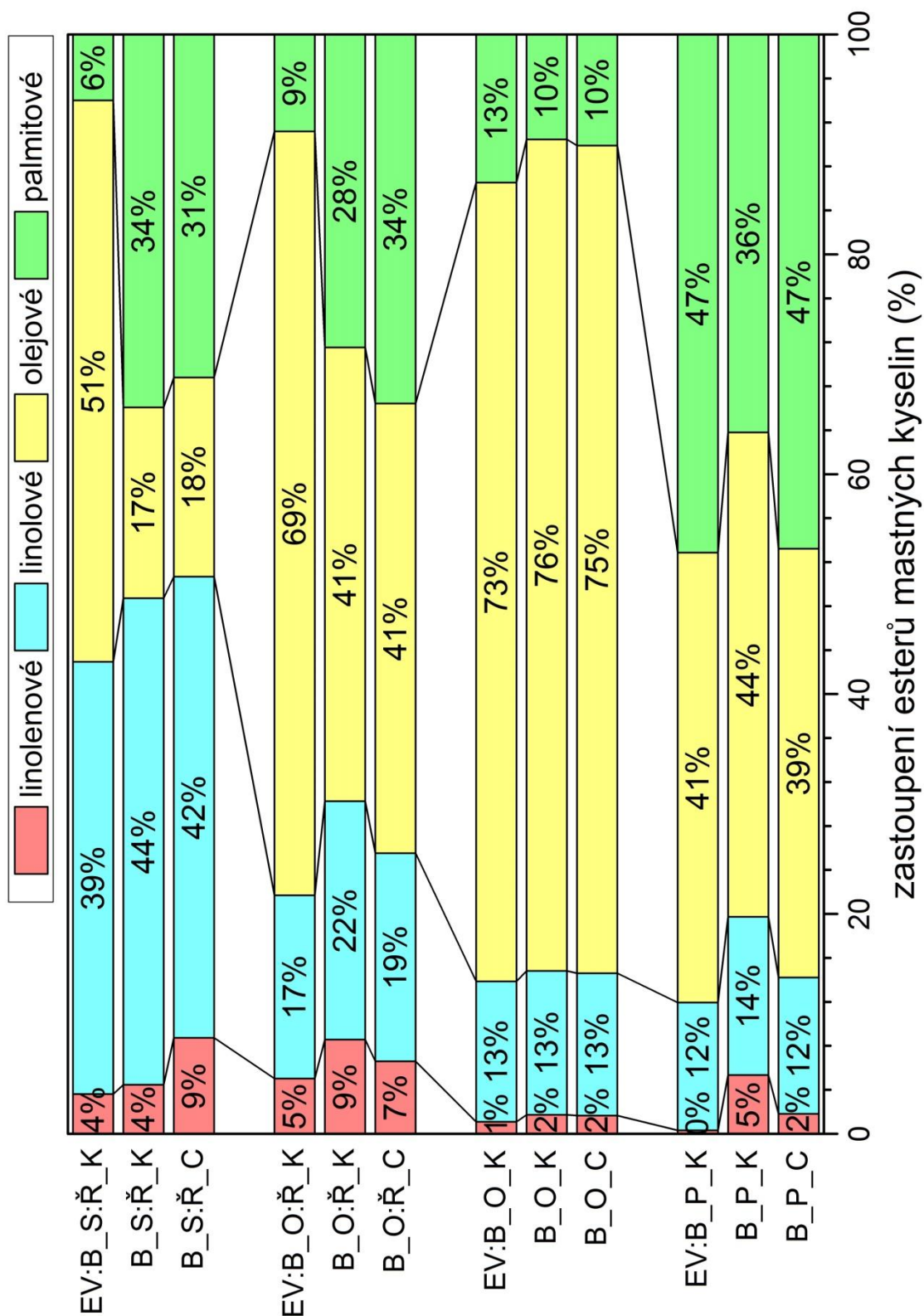
U butanolýzy byla distribuce esterů kyselin pro jednotlivé oleje či jejich směsi různá, ale s menšími rozdíly mezi esterovou a glycerolovou vrstvou než u methanolýzy. Navíc rozdíly v distribuci se mezi jednotlivými způsoby neutralizace katalyzátoru téměř nelišily (viz *Tab. 12* a *Obr. 13*).

Tab. 12: Distribuce esterů podle mastných kyselin po butanolýze.

pokus	vrstva	způsob zastavení	zastoupení esterů vyšších mastných kyselin (%)			
			linolenové	linolové	olejové	palmitové
B_S:Ř	EV		3,61	39,33	51,07	5,99
	GV	K	4,47	44,25	17,36	33,92
		C	8,73	41,94	18,12	31,20
B_O:Ř	EV		5,02	16,68	69,48	8,82
	GV	K	8,57	21,68	41,28	28,47
		C	6,59	18,93	40,91	33,57
B_O	EV		1,09	12,78	72,65	13,49
	GV	K	1,72	13,09	75,65	9,54
		C	1,66	12,94	75,29	10,12
B_P	EV		0,31	11,64	40,91	47,14
	GV	K	5,34	14,39	44,07	36,20
		C	1,82	12,40	39,00	46,78

V případě směsi slunečnicového a řepkového oleje se nejvíce zvýšil obsah esteru kyseliny palmitové z 6 % na 33 % na úkor esteru kyseliny olejové, jehož podíl klesl z 51 % na 18 % v glycerolové vrstvě na rozdíl od esterové vrstvy, ostatní estery zůstaly přibližně stejné. U směsi olejů olivového a řepkového to bylo podobné, i když v menší míře než u směsi slu-

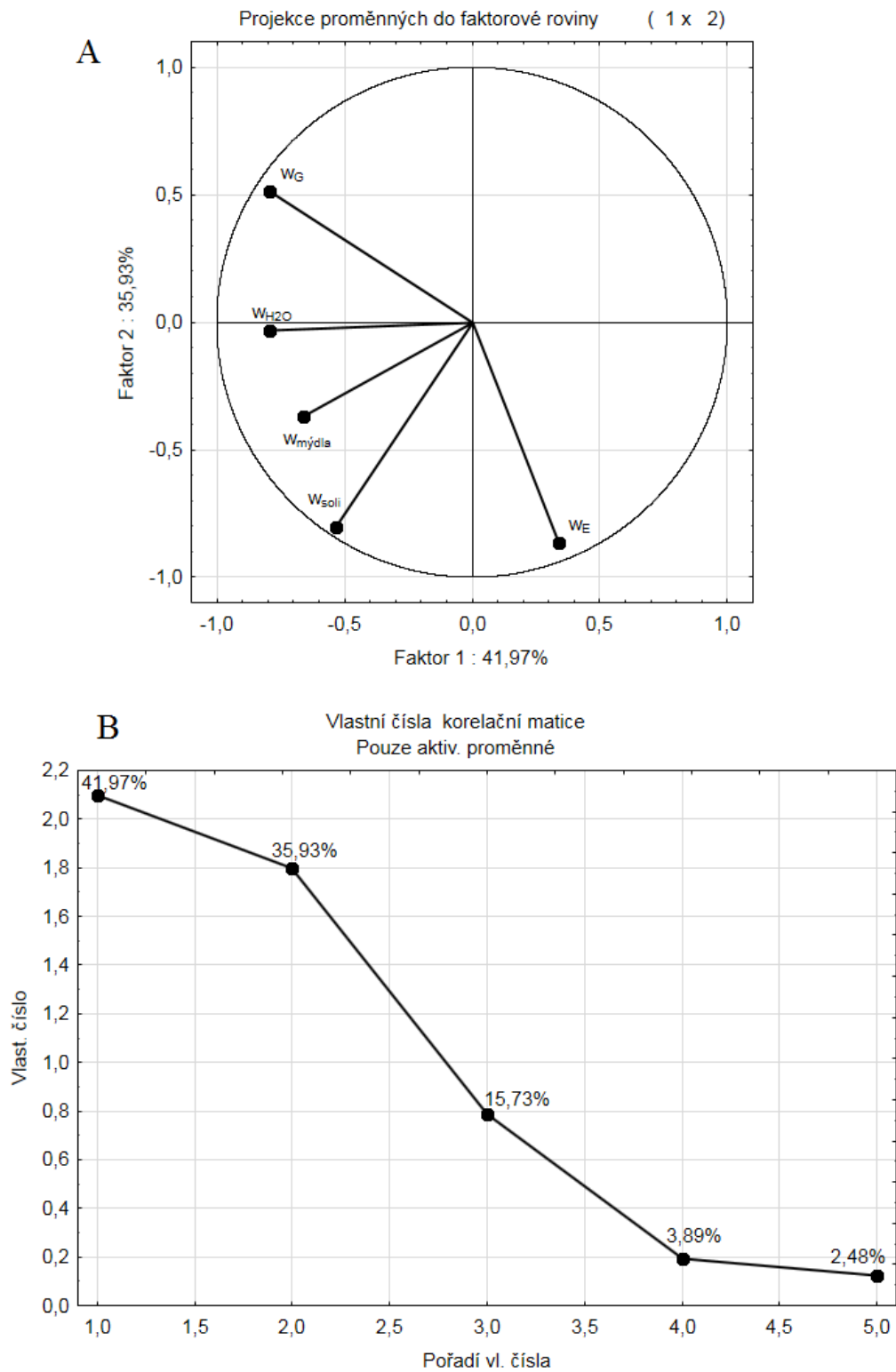
nečnicového a řepkového oleje, protože obsah esterů kyselin linolenové a linolové se skoro nezměnil v GV a obsah esteru kyseliny olejové klesl z 69 % v EV na 41 %, kdežto obsah esteru kyseliny palmitové stoupl z 9 % na 30 %. Přibližně beze změn v distribuci esterů podle kyselin bylo použití olivového oleje, kdy nejvíce byl zastoupen ester kyseliny olejové (75 %), podobně i v případě palmového oleje byla distribuce velice podobná, i když se mírně lišila pro jednotlivé způsoby zastavení reakce, hlavně v poměru esterů kyselin olejové a palmitové, které byly 41 %, 44 % a 39 % pro ester kyseliny olejové v EV, v GV pro zastavení kyselinou a v GV pro zastavení oxidem a pro ester kyseliny palmitové byl obsah 47 % v EV a v GV 36 % po zastavení kyselinou a 47 % po zastavení oxidem. V porovnání s prací [19] byla distribuce esterů podle kyselin po butanolýze čistého řepkového oleje v přítomnosti katalyzátoru hydroxidu draselného rozdílná od distribuce esterů směsi olejů s řepkovým v této práci.



Obr. 13: Zastoupení esterů kyselin v experimentech s butanolem.

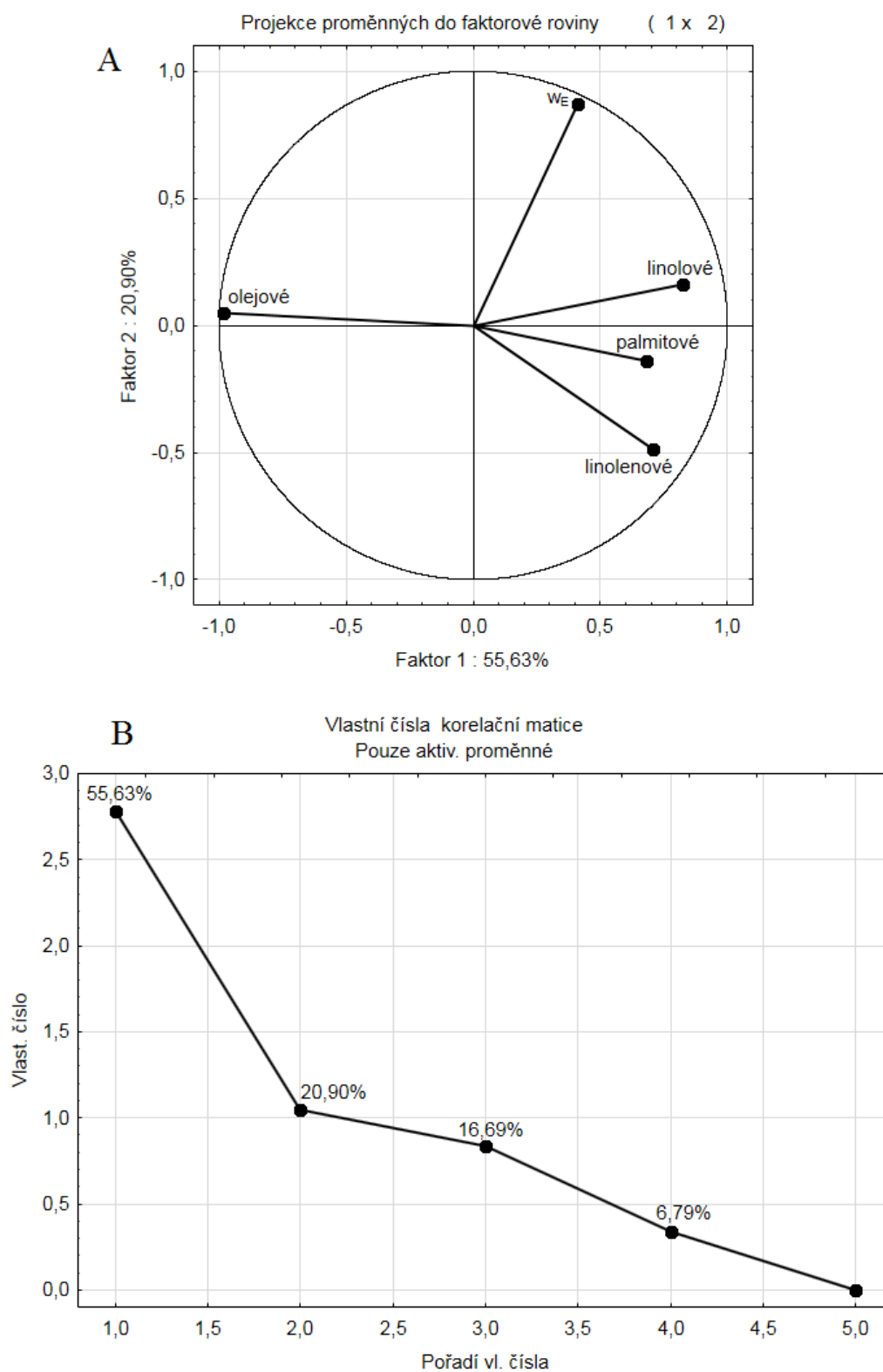
Hodnoty z analýzy glycerolové vrstvy butanolýzy jako obsah glycerolu, vody, mýdel, solí a esterů a jejich distribuce podle kyselin byly statisticky zpracovány do grafů komponentních vah a sutinových grafů (Obr. 14 a Obr. 15) podobně jako u methanolýzy.

U butanolýzy je z grafu komponentních vah „složení“ GV (Obr. 14), který popisuje 78 % dat, ještě obtížnější vyčíst existenci nějaké významnější korelace než v případě methanolýzy, jedi- ně snad negativní korelaci mezi obsahem glycerolu a esterů, tj. čím více jednoho, tím méně druhého.



Obr. 14: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) butanolýzy pro "složení" GV.

Negativní korelaci mezi zastoupením esterů kyseliny olejové a linolové je vidět v grafu komponentních vah distribuce esterů v GV po butanolýze (Obr. 15), který vysvětluje pouze 76,5 % dat.



Obr. 15: Graf komponentních vah (A) a sutinový graf (B) butanolýzy pro distribuci esterů podle kyselin.

ZÁVĚR

Práce začíná teoretickou částí, ve které jsou popisována biopaliva a transesterifikace olejů na bionaftu. Je popsáno použití různých typů olejů a alkoholů jako vstupních surovin, dále také různé reakční podmínky, způsoby míchání (mechanické míchadlo, ultrazvuk), možnosti homogenní, heterogenní nebo enzymatické katalýzy či reakce bez použití katalyzátoru za superkritických podmínek a způsobů zastavení reakce neutralizací katalyzátoru. Následuje experimentální část, ve které je popsán postup prováděné transesterifikace, použitá aparatura a postup analýzy separované esterové a glycerolové vrstvy. V další části jsou získané hodnoty popisovány a některé jsou vysvětleny nebo zdůvodněny.

Byla provedena transesterifikace různých olejů (olivový a palmový) či jejich směsí (slunečnicový a řepkový, olivový a řepkový) s různými alkoholy (methanol a butanol) za přítomnosti katalyzátoru hydroxidu draselného a zastavené různými způsoby neutralizace katalyzátoru (kyselina fosforečná a oxid uhličitý). Po reakci byly separovány vrstvy (esterová a glycerolová), které byly následně analyzovány s cílem určit (i) rozdíly mezi použitými surovinami a způsoby zastavení reakce na vlastnosti (obsah vody, draslíku, bod vzplanutí, atd.), konverzi (obsah monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů, esterů), s důrazem na (ii) ztráty esterů (obsah esterů v glycerolové vrstvě) a (iii) zastoupení esterů jednotlivých vyšších mastných kyselin v GV provedených experimentů. Analýzy esterové fáze byly prováděny také s ohledem na normy pro methylestery, kterým vzniklá bionafta podléhá při jejím použití jako paliva nebo přísady do paliva (pro butylestery taková norma neexistuje). Složení glycerolové vrstvy bylo dále statisticky zpracováno do grafů komponentních vah a sutinových grafů s cílem zjistit vzájemné korelace mezi proměnnými.

Bylo zjištěno, že transesterifikace s palmovým olejem byly problémové zvláště u butanolýzy, protože palmový olej není za laboratorní teploty tekutý a z toho důvodu byly vyšší ztráty a nepodařilo se úplně separovat esterovou a glycerolovou fázi.

Z analýzy esterové vrstvy bylo zjištěno, že butylestery mají vyšší kinematickou viskozitu a obsah draslíku než methylestery. Důvodem je, že tyto vlastnosti závisí na typu esteru, a tudíž na použitém typu alkoholu pro reakci, protože draslík má vyšší rozpustnost v butylesterech než methylesterech. Navíc stanovení obsahu draslíku závisí také na době, která proběhne od separace vrstev do jeho stanovení, neboť s časem klesá obsah draselných mýdel (polární látka) v esterové vrstvě (nepolární látka), pravděpodobně se totiž usazuje na dně.

Methanolýzou bylo ve většině případů dosaženo výtěžku esterů v rozmezí 94–97 % s výjimkou použití palmového oleje a zastavení kyselinou, kde byl pouze 89 %. Obsah esterů v esterové vrstvě byl okolo 98 hm %. Butanolýzou bylo dosaženo vyšších výtěžků než methanolýzou, a to v rozmezí 100–107 % vyjma pokusů s palmovým olejem, kde byl 72 %, resp. 94 %, protože se nepodařilo zcela oddělit vzniklé vrstvy. Což odpovídá i nižšímu obsahu esterů v EV, a to v rozmezí 95–98 % pro všechny pokusy.

Byly také určeny distribuce esterů podle mastných kyselin jak v esterové, tak glycerolové vrstvě, tj. poměr zastoupení jednotlivých esterů vyšších mastných kyselin ve vzorku. Distribuce esterů podle kyselin byla rozdílná pro použitý alkohol a ve většině případů závisela i na vrstvě a způsobu zastavení reakce. V případě použití methanolu byly v distribuci větší rozdíly než při použití butanolu. U methanolýzy byl velký rozdíl v distribuci mezi vrstvami, hlavně při použití olivového a palmového oleje, pravděpodobně kvůli rozdílnému obsahu vyšších mastných kyselin v použitém oleji. U těchto olejů byly také značné rozdíly distribuce mezi různými způsoby neutralizace katalyzátoru. Při použití butanolu byly rozdíly v distribuci mezi vrstvami menší než u methanolýzy a rozdíly mezi způsoby zastavení reakce byly minimální. Při butanolýze olivového oleje nebyly zaznamenány téměř žádné rozdíly v distribuci mezi vrstvami ani mezi způsoby neutralizace katalyzátoru.

Vytvořené statistické grafy komponentních vah a sutinové grafy „složení“ GV (obsah esterů, glycerolu, vody, mýdel a solí (obsah fosforečnanů či součet obsahu hydrogenuhličitanů a uhličitanů)) a zastoupení esterů v GV nepřinesly mnoho informací o korelacích mezi proměnnými. Pravděpodobně by pomohlo větší množství pokusů, tudíž dat, ale na to nebyla tato práce primárně zaměřena. Nějaké korelace lze vyčíst z grafů pro methanolýzu, a to negativní korelaci mezi obsahem solí a obsahem vody pro „složení“ GV a pro distribuci esterů podle kyselin v GV také negativní korelaci mezi zastoupením esterů kyseliny olejové a linolenové. Negativní korelace znamená, že čím více je jednoho, tím méně je druhého.

Lze tedy uzavřít tuto práci tím, že z pokusů vyplývá, že použití palmového oleje není vhodné pro výrobu bionafty transesterifikací popisovaným způsobem. Bylo dosaženo značných rozdílů při použití různých alkoholů na výsledné vlastnosti vzniklé bionafty i na zastoupení esterů vyšších mastných kyselin ve vrstvách, které také závisí na způsobu zastavení reakce.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Biofuels. In: *National Geographic* [online]. National Geographic Society, © 1996-2015 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://www.nationalgeographic.com/environment/global-warming/biofuel/>.
- [2] PILÁTOVÁ, Jana. Kde je budoucnost biopaliv?: Otázka s dosud otevřeným koncem. *Přírodovědci.cz* [online]. 2018, ročník 7, číslo 4, s. 20-21 [cit. 2019-03-20]. ISSN 1805-5591. Dostupné z: <https://www.prirodovedci.cz/templates/modules/magazin/pc/index.php?uuid=0957293e-4f0e-11e9-b4c2-0025900e353a>.
- [3] SELIN, Noelle Eckley, Clarence LEHMAN. Biofuel. In: *Encyclopaedia Britannica* [online]. Encyclopaedia Britannica, © 2019, 2. října 2008 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/biofuel>.
- [4] VYAS, Amish P., Jaswant L. VERMA, N. SUBRAHMANYAM. A review on FAME production processes. *Fuel* [online]. 2010, volume 89, issue 1, s. 1–9 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.014>.
- [5] HÁJEK, Martin, Aleš VÁVRA, František SKOPAL, Martina MĚKOTOVÁ, Martin MUSIL. Biodiesel. The study of methyl esters loss in the glycerol phase at various conditions. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2018, volume 197, issue 1, s. 1573–1578 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.287>.
- [6] HÁJEK, Martin, František SKOPAL, Jiří KWIECIEN, Michal ČERNOCH. Determination of esters in glycerol phase after transesterification of vegetable oil. *Talanta* [online]. 2010, volume 82, issue 1, s. 283–285 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.035>.
- [7] HÁJEK, Martin, František SKOPAL, Michal ČERNOCH. Effect of phase separation temperature on ester yields from ethanolsis of rapeseed oil in the presence of NaOH and KOH as catalysts. *Bioresource Technology* [online]. 2012, volume 110, s. 288–291 [cit. 2019-03-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.143>.

- [8] Karl Fischer titration for water determination. In: *Mettler Toledo* [online]. METTLER TOLEDO [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: https://www.mt.com/de/en/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/moisture_determination_by_karl_fischer.html.
- [9] BHATIA, Shashi Kant, Sang-Hyoun KIM, Jeong-Jun YOON, Yung-Hun YANG. Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems. *Energy Conversion and Management* [online]. 2017, volume 148, s. 1142–1156 [cit. 2019-03-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.073>.
- [10] VICENTE, Gemma, Mercedes MARTÍNEZ, José ARACIL. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysis systems. *Bioresource Technology* [online]. 2004, volume 92, issue 3, s. 297–305 [cit. 2019-03-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>.
- [11] MARTÍNEZ, Araceli, Gabriela E. MIJANGOS, Issis C. ROMERO-IBARRA, Raúl HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, Violeta Y. MENA-CERVANTES. In-situ transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds using homogeneous and heterogeneous basic catalysts. *Fuel* [online]. 2019, volume 235, s. 277–287 [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.082>.
- [12] KOJIMA, Yoshihiro, Shinya TAKAI. Transesterification of vegetable oil with methanol using solid base catalyst of calcium oxide under ultrasonication. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. 2019, volume 136, s. 101–106 [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.007>.
- [13] HÁJEK, Martin, Jiří KWIECIEN, František SKOPAL. Biodiesel: The influence of dealcoholization on reaction mixture composition after neutralization of catalyst by carbon dioxide. *Fuel* [online]. 2012, volume 96, s. 85–89 [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.037>.
- [14] HÁJEK, Martin, František SKOPAL, Aleš VÁVRA, Jaroslav KOCÍK. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, volume 155, part 1, s. 28–33 [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.007>.
- [15] ČERNOCH, Michal, Martin HÁJEK, František SKOPAL. Ethanolysis of rapeseed oil - Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases.

- Bioresource Technology* [online]. 2010, volume 101, issue 7, s. 2071–2075 [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.035>.
- [16] DE LUNA, Mark Daniel G., Jodel L. CUASAY, Nolan C. TOLOSA, Tsair-Wang CHUNG. Transesterification of soybean oil using a novel heterogeneous base catalyst: Synthesis and characterization of Na-pumice catalyst, optimization of transesterification conditions, studies on reaction kinetics and catalyst reusability. *Fuel* [online]. 2017, volume 209, s. 246–253 [cit. 2019-04-03]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.086>.
- [17] ABUKHADRA, Mostafa R., Mohamed Adel SAYED. K^+ trapped kaolinite ($Kaol/K^+$) as low cost and eco-friendly basic heterogeneous catalyst in the transesterification of commercial waste cooking oil into biodiesel. *Energy Conversion and Management* [online]. 2018, volume 177, s. 468–476 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.083>.
- [18] YE, Jianchu, Song TU, Yong SHA. Investigation to biodiesel production by the two-step homogeneous base-catalyzed transesterification. *Bioresource Technology* [online]. 2010, volume 101, issue 19, s. 7368–7374 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.148>.
- [19] PETRŽILKOVÁ, Martina. *Vliv typu alkoholu na množství ztrát esterů při transesterifikaci*. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.
- [20] KUSDIANA, Dadan, Shiro SAKA. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* [online]. 2004, volume 91, issue 3, s. 289–295 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3).
- [21] KWIECIEN, Jiří, Martin HÁJEK, František SKOPAL. The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification. *Bioresource Technology* [online]. 2009, volume 100, issue 23, s. 5555–5559 [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.002>.
- [22] HÁJEK, Martin, František SKOPAL, Aleš VÁVRA, Jaroslav KOCÍK. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *Journal of Cleaner Producti-*

- on [online]. 2017, volume 155, part1, s. 28–33 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.007>.
- [23] MUSIL, Martin, František SKOPAL, Martin HÁJEK, Aleš VÁVRA. Butanolysis: Comparison of potassium hydroxide and potassium *tert*-butoxide as catalyst for biodiesel preparing from rapeseed oil. *Journal of Environmental Management* [online]. 2018, volume 218, s. 555–561 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.100>.
- [24] PAULOVÁ, Leona, E. PAVLOVÁ, V. OLŠAN, K. JAISAMUT, J. LIPOVSKÝ, M. RYCHTERA, K. MELZUCH. Využití odpadních materiálů na bázi lignocelulózy jako suroviny pro výrobu bioethanolu. *CHEMagazín* [online]. 2010, ročník 20, číslo 5, s. 16-18 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XX_5_cl3.pdf.
- [25] GEORGOGIANNI, K. G., A. K. KATSOULIDIS, P. J. POMONIS, G. MANOS, M. G. KONTOMINAS. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalyst. *Fuel Processing Technology* [online]. 2009, volume 90, issue 7-8, s. 1016–1022 [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.002>.
- [26] LAMA-MUNOZ, Antonio, Paloma ÁLVAREZ-MATEOS, Guillermo RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, María Montana DURÁN-BARRANTES, Juan FERNÁNDEZ-BOLANOS. Biodiesel production from olive-pomace oil of stream-treated alperujo. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2014, volume 67, s. 443–450 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.023>.
- [27] SAYDUT, Abdurrahman, Sait ERDOGAN, Aylin Beycar KAFADAR, Canan KAYA, Firat AYDIN, Candan HAMAMCI. Process optimization for production of biodiesel from hazelnut oil, sunflower oil and their hybrid feedstock. *Fuel* [online]. 2016, volume 183, s. 512-517 [cit. 2019-04-25]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.114>.
- [28] JAMIL, Muhammad Fitri, Yoshimitsu UEMURA, Katsuki KUSAKABE, Olumide Bolarinwa AYODELE, Noridah OSMAN, Nik Muhammad Nik ABMAJID, Suzana YU-

- SUP. Transesterification of Mixture of Castor Oil and Sunflower Oil in Millichannel Reactor: FAME Yield and Flow Behaviour. *Procedia Engineering* [online]. 2016, volume 148, s. 378-384 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.487>.
- [29] KWIECIEN, Jiří, Martin HÁJEK, František SKOPAL. Combined effect of water and KOH on rapeseed oil methanolysis. *Bioresource Technology* [online]. 2010, volume 101, issue 9, s. 3121–3125 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.051>.
- [30] BERÁNEK, Adam. *Alternativní paliva pro vznětové motory*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.
- [31] VÁVRA, Aleš. *Odstraňování volných mastných kyselin z bionafty*. Pardubice, 2015. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. František Skopal, CSc.
- [32] KEERA, S. T., S. M. EL SABAGH, A. R. TAMAN. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2018, volume 27, issue 4, s. 979–984 [cit. 2019-04-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>.
- [33] Methyl Alcohol. In: *National Institute of Standards and Technology* [online]. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, © 2018 [cit. 2019-05-02]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=methanol&Units=SI>.
- [34] Experimental Dipoles. In: *Computational Chemistry and Benchmark DataBase* [online]. U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, © 2018 [cit. 2019-05-02]. Dostupné z: <https://cccbdb.nist.gov/diplistx.asp>.