

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

## **Možnosti epoxidace esterů připravených z rostlinných olejů**

Vojtěch Apeltauer

Bakalářská práce

2021

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Apeltauer**  
Osobní číslo: **C18405**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Možnosti epoxidace esterů připravených z rostlinných olejů**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši o rostlinných olejích/živočišných tucích jako možných zdrojích pro chemický průmysl, zejména petrochemický průmysl.
2. Zaměřte se zejména na epoxidaci rostlinných olejů a esterů za různých podmínek (typ oleje, katalyzátoru, způsob čištění ...).
3. Popište i možné analytické metody pro charakterizaci produktů.
4. Proveďte epoxidaci metyl esterů vyšších mastných kyselin za různých podmínek a výsledky zhodnotte.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

**26. února 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**2. července 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**Prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.**  
Vedoucí katedry

V Pardubicích dne

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne: 7.7.2021

Vojtěch Apeltauer

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. a Ing. Aleši Vávrovi, Ph.D. za vedení při měření během experimentální části, psaní bakalářské práce, cenné rady, získané zkušenosti a pevné nervy.

## **Anotace**

Bakalářská práce se zabývá epoxidací různých esterů řepkového a slunečnicového oleje, a jejich následnou analýzou. Teoretická část je primárně zaměřena na přeměny olejů a esterů na biomaziva. Jsou popsány (i) reakční podmínky epoxidace, (ii) použití možných katalyzátorů a (iii) vybrané analytické metody, kterými se zjišťovaly vlastnosti epoxidovaných esterů. Experimentální část popisuje transesterifikaci řepkového a slunečnicového oleje pomocí různých alkoholů (methanol, ethanol a butanol), jejich následnou epoxidaci a analytické stanovování. Ke zjištění vlastností epoxidovaných esterů byla použita HPLC, stanovení jodového čísla, měření viskozity a obsahu vody. Bylo zjištěno, epoxidace proběhla u všech esterů, ale u estery z alkoholů s více uhlíky se epoxidují podstatně hůře (za stejných podmínek), než estery z nižších alkoholů a mají vyšší viskozitu.

## **Klíčová slova**

Maziva, biomaziva, epoxidace, oleje, alkoholýza, estery

## **Title**

The possibilities of epoxidation of esters synthesis from vegetable oils.

## **Annotation**

The bachelor thesis deals with the epoxidation of various esters of rapeseed and sunflower oil, and their subsequent analysis. The theoretical part is primarily focused on the conversion of oils and esters into biolubricants. (I) epoxidation reaction conditions are described, (ii) the use of possible catalysts and (iii) selected analytical methods for determining the properties of epoxidized esters. The experimental part describes the transesterification of rapeseed and sunflower oil using various alcohols (methanol, ethanol and butanol), their subsequent epoxidation and analytical determination. HPLC, determination of iodine value, measurement of viscosity and water content were used to determine the properties of epoxidized esters. It was found that epoxidation took place for all esters, but for esters from alcohols with more carbons they epoxidize significantly worse (under the same conditions) than esters from lower alcohols and have a higher viscosity.

## **Key words**

Lubricants, biolubricants, epoxidation, oils, alcoholysis, esters

# Obsah

1	Úvod .....	10
2	Teorie.....	11
2.1	Maziva z ropy.....	11
2.2	Maziva z alternativních zdrojů.....	12
2.3	Přeměny olejů a esterů na podobné látky jako z ropy .....	17
2.4	Epoxidace .....	20
2.5	Používané analytické metody.....	23
3	Experimentální část .....	26
3.1	Použité chemikálie.....	26
3.2	Alkoholýza .....	26
3.3	Epoxidace .....	28
3.4	Analytické stanovení .....	29
4	Výsledky a diskuze.....	31
4.1	HPLC.....	31
4.2	Jodové číslo .....	34
4.3	Viskozita.....	34
4.4	Obsah vody.....	35
5	Závěr .....	36
6	Seznam literárních zdrojů.....	37

## **Seznam zkratek a značek**

č.k. – číslo kyselosti

EH – ethylhexyl

FAME – methylester mastné kyseliny

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

ME – methyl ester

MK – mastná kyselina

NPG – neopentylglycol

PE – polyethylen

POV – použitý olej na vaření

TMP – trimethylolpropan



# 1 Úvod

Již několik desítek let dochází k masivnímu využívání neobnovitelných zdrojů energie ve formě paliv, které pohánějí, nebo udržují v chodu stroje, či jiná zařízení, s nimiž se dostáváme do styku každý den, a bez jejichž využívání v novodobém světě si náš soudobý život již téměř nedokážeme ani představit. Toto vysoce frekventované zpracovávání neobnovitelných zdrojů energie, jako je těžba ropy, uhlí a zemního plynu, a jejich využívání, vede jak k jejich postupnému kapacitnímu úbytku, tak i špatným dopadům pro životní prostředí. Z těchto důvodů se hledají alternativní obnovitelné zdroje energie, které by dokázaly postupem času úplně nahradit těžbu a využívání jak fosilních paliv, tak i maziv z nich vyráběných. Ať už z důvodu jejich kompletního vyčerpání, či ke zlepšení ekologických dopadů na Zemi, a také z ekonomického hlediska.

V dnešní době se hledají různé nové varianty obnovitelné energie, ať už se jedná o solární, větrnou nebo vodní energie. Tyto zdroje jsou bohužel svým čerpáním omezené. Ať už denní dobou, počasím, ročním obdobím nebo geografickou polohou.

S oblastí paliv a jejich zdrojů úzce souvisí i oblast určitých maziv, které se stejně jako paliva stále z velké části vyrábějí z fosilních paliv, a to především z ropy. Mohou se vyskytovat v jakémkoliv skupenství. Ať už jde o skupenství tekuté, do kterého spadají mazací oleje, či obráběcí kapaliny, plastické skupenství, které zastupují mazací tuky, dále pevná maziva ve formě grafitu, a posledním zástupcem je skupenství plynné, což může být například i vzduch. I maziva hrají důležitou roli jak v průmyslu, tak i v obyčejném životě, kde díky svým vlastnostem například omezují tření mezi povrchy, odvádějí teplo, a také plní funkci rozpouštědla. Proto je i zde snaha o nalezení vhodné alternativy výroby maziv, která by v budoucnu nahradila současnou výrobu z fosilních paliv.

Jednou z možných cest je právě epoxidace zdrojů biopaliv první generace, tedy rostlinných olejů a esterů vyšších mastných kyselin, sledování vlastností těchto látek po reakci a vyhodnocení, zda by v budoucnu dokázali nahradit alespoň částečně výrobu maziv z ropy.

## 2 Teorie

### 2.1 Maziva z ropy

Hlavní složkou naprosté většiny maziv je základový olej, jehož obsah se pohybuje v hotovém produktu mezi 70 až 99 %. Kvalita maziv úzce souvisí s typem rafinované ropy a postupem při jejím zpracování. Jedná se o uhlovodíkové řetězce o délkách  $C_{20} - C_{35}$ . [1]

#### Výroba

Výchozí surovinou je ropa, což je směs uhlovodíků, a to především alkanů. Ta se zpracovává rafinací, před níž ještě musí proběhnout odsolování ropy, z důvodu působení koroze v zařízení, usazování v potrubí, pecích, na plochách výměníků tepla, čímž negativně ovlivňují funkčnost zařízení a také ucpávají póry katalyzátorů. [2]

Jednou z metod pro získání mazacího oleje, je provedení atmosférickou destilací, která oddělí odpařující jednotlivé frakce ropy na základě jejich různých teplot, při kterých kondenzují. Tímto způsobem lze získat především frakce benzínu, nafty a lehkých topných olejů. Důvodem je příliš velká délka uhlovodíkových řetězců ostatních frakcí, které se vypařují za těchto podmínek obtížně. Proto se dále využívá destilace vakuová, která probíhá za sníženého tlaku, a která způsobí odpařování i frakcí s delšími uhlovodíkovými řetězci. Za těchto podmínek se získávají především oleje různé viskozity. Tyto oleje, které byly získány z obou způsobu destilace, jsou poté rafinovány při čemž dojde ke zlepšení základních vlastností získaných olejů. Během procesu jsou z oleje odstraňovány nežádoucí příměsi a upraveny struktury molekul uhlovodíků, ze kterých je dotýčný olej složen. Posledním krokem přípravy oleje je odstranění parafínů, které zhoršují vlastnosti oleje při nízkých teplotách. [2] [3]

Další možnou metodou je hydrokrakování produktů rafinace ropy, kde se pomocí hydrokrakování rozštěpují řetězce uhlovodíků s řetězcem o délce  $C_{35}$  a více, na řetězce o délkách  $C_{20} - C_{35}$ , které odpovídají délkám řetězců mazacích olejů. Toho lze docílit pomocí krakování a následné hydratace. Zde jsou dlouhé řetězce molekul uhlovodíků rozštěpovány na krátké řetězce molekul olejů, a na místa rozštěpení v molekulách se navážou atomy vodíku. Poté následuje destilace za sníženého tlaku, která je obdobná vakuové destilaci při běžné rafinaci ropy. I zde dojde u jednotlivých frakcí produktu hydrokrakování k odpaření a následné

selektivní kondenzaci při různých teplotách. Výsledkem jsou opět oleje o různých viskozitách neboli délkách řetězců. Ty jsou také v závěrečném kroku podrobeny odparafinování. [2] [4]

## Využití

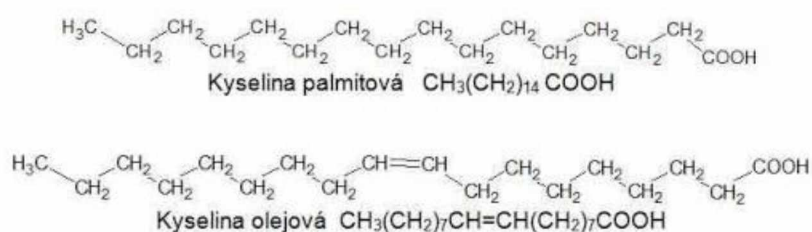
Maziva získávána z výše uvedené výroby se nachází v kapalném skupenství, což je také největší zastoupení maziv používaných v praxi. Jejich úkolem je nejen snižování tření v místech dotyku dvou těles, ale také odvádět teplo, zbavovat třecí plochy nečistot, ochraňovat kovové plochy před korozi, a v současné době je také vyžadováno, aby bylo mazivo možné využít i jako elektroizolační prostředek, tlumilo rázy a sloužilo jako zprostředkovatel přenosu síly. Aby maziva určité požadavky splňovala, jsou obohacena o aditiva, které upravují jejich vlastnosti. Důležitou roli hraje také viskozita a viskozitní index. Viskozita určuje míru tvorby tření a tím i mazání, těsnící schopnosti oleje, jejich tekutost a čerpatelnost. Viskozitní index udává závislost změny viskozity na teplotě, kde je účelem mít hodnotu viskozitního indexu co nejvyšší. Všechny tyto kroky úprav se odvíjejí podle základového oleje, získávaného z rafinérií, který udává základní vlastnosti tekutých maziv. Oblasti využití tekutých maziv v praxi jsou různorodé. Může jít o oleje využívané jako ložiskové, turbínové, kompresorové, hydraulické, převodové pro průmyslové převody nebo válcové pro kluzná vedení, obrábění a různé specifické účely. Velký důraz se také klade na jejich oxidační stabilitu. [5]

## 2.2 Maziva z alternativních zdrojů

Možnou náhradou maziv z neobnovitelných zdrojů energie mohou být v budoucnu maziva ze zdrojů rostlinných olejů, takzvaná biomaziva. Jedná se buď o produkty jejichž základem jsou přímo rostlinné oleje nebo syntetické estery, které se vyrábí z modifikovaných recyklovaných olejů. Další důvody pro používání biomaziv souvisí s jejich vlastnostmi. Vykazují menší emise způsobené vysokým bodem varu esterů, což je velmi dobré pro ekologické dopady související s jejich používáním. Na rozdíl od maziv z ropy se biomaziva v přírodě rychle rozkládají, protože neobsahují aromatické uhlovodíky, a nejsou toxická pro člověka ani jiné živočichy a rostliny. Polární skupiny esterů snižující tření, které jsou obsaženy v biomazivu, způsobují vyšší tendence nástrojů ke smáčivosti, a tím pádem zajišťují živostnost těchto nástrojů stejnou nebo dokonce i delší. A v neposlední řadě se jejich index viskozity v široké teplotní oblasti téměř nemění. Na druhou stranu jsou méně stabilní po chemické stránce, více drahé a nabízené jen v úzkém měřítku viskozit, než je tomu u maziv z ropy. [6]

## Olej

Oleje jsou látky hydrofobního charakteru, které mají menší hustotu než voda. Jejich hlavní složkou jsou triglyceridy, což jsou látky složené z esterů trojsytných alkoholů glycerolu a vyšších mastných kyselin, které jsou na tomto alkoholu spojeny právě přes esterovou vazbu. Mastné kyseliny na glycerolu mohou být odlišné, nebo se může jednat o tři totožné zástupce. Dle přítomnosti či absence dvojných vazeb v uhlíkatých řetězcích těchto vyšších mastných kyselin se určuje, zda se jedná o kyseliny nasycené neboli mastné kyseliny neobsahující dvojnou vazbu, nebo kyseliny nenasycené. Zástupcem nasycené kyseliny je například kyselina palmitová a zástupcem nenasycených kyselin kyselina olejová. Mastné kyseliny se také liší podle množství dvojných vazeb a délek jejich řetězců. [7]



Obrázek 1: kyselina palmitová a kyselina olejová [7]

Získávání olejů probíhá lisováním semen nebo plodů a pokračujícím zpracováním z konkrétních rostlin, obohacených právě o tyto oleje. Zdroje olejů se liší dle geografických poloh a podnebních podmínek pro pěstování s co největší výtěžností konkrétního oleje. V České republice jsou v současnosti nejvíce zastoupené rostliny, ze kterých získáváme řepkový olej. Kvalitu finálního produktu, ať už z fyzikálního nebo chemického hlediska, ovlivňuje především obsahové množství těchto triglyceridů v jednotlivých olejích. Průměrné obsahy jednotlivých mastných kyselin ve vybraných olejích jsou zobrazeny v tabulce 1. Hodnoty uvedené v tabulce se mohou lišit. Může za to především to, o jaký druh rostliny se jedná, jak se pěstuje, a za jakých podmínek se pěstuje. [8][9]

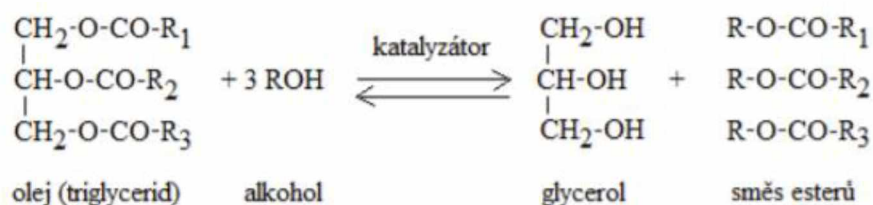
Tabulka 1: obsah jednotlivých mastných kyselin ve vybraných olejích [10]

Olej	Zastoupení vyšších mastné kyseliny, hm. %					
	Palmitová 16:0*	Stearová 18:0*	Olejevá 18:1*	Linolová 18:2*	Linoleová 18:3*	Ostatní
Řepkový	3,49	0,85	64,4	22,3	8,23	0,73
Sójový	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31	0
Slunečnicový	6,08	3,26	16,93	73,73	0	0
Olivový	11,5	2,5	74	9,5	1,5	1
Palmový	44	5	39	11	0,5	0,5

\*Počet uhlíků: počet dvojných vazeb

## Transesterifikace olejů na estery

Jejími hlavními reaktanty jsou olej, získaný z rostlin s vysokým obsahem triglyceridů nebo z živočišného tuku. A druhým reaktantem je alkohol, jako je methanol, ethanol nebo butanol, který se do reakce nejčastěji dodává. Jedná se o reakci, která probíhá za zvýšené teploty. Podmínky reakce jsou závislé na použitém alkoholu. Jedná se například o čas reakce, teplotu nebo množství. Z důvodu rychlejšího průběhu reakce a získáním co největšího výtěžku, byl do reakce přidán katalyzátor. Výhoda této reakce spočívá i v tom, že je bezodpadová, jelikož vznikající glycerol nachází své využití v dalším jiném zpracování. [10] [12]



Obrázek 2: obecné reakční schéma transesterifikace [11]

Aby se docílilo v co nejlepší průběh reakce, a tím se zvýšila kvantita produktu, je třeba do výše uvedené rovnovážné reakce přidávat alkohol v dvojnásobném přebytku, což je 6 molů alkoholu na 1 mol oleje. Kvalitu získaných esterů ovlivníme správnou volbou jednotlivých typů alkoholů i olejů, a jejich čistotou. Další způsoby ovlivnění reakce je volba katalyzátoru, teploty a času, po který budou reaktanty reagovat. [12]

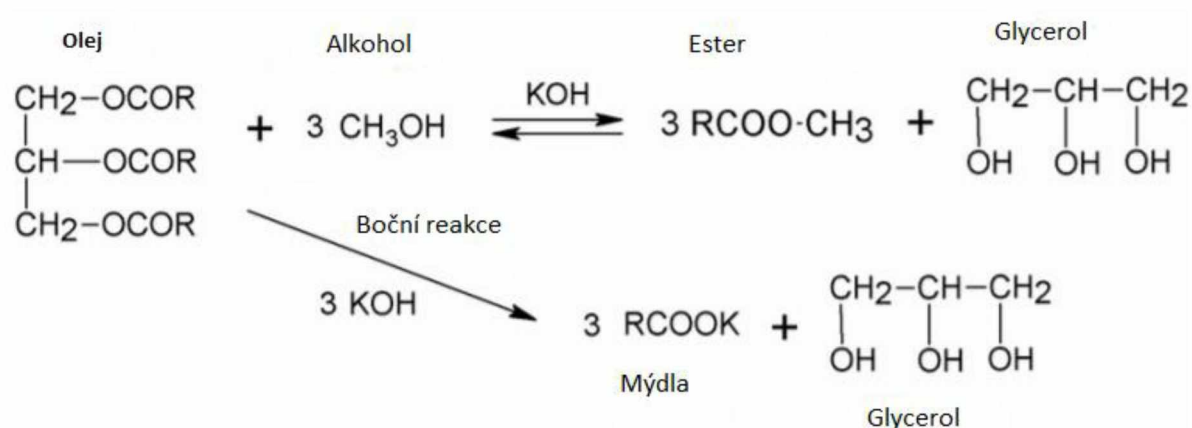
## Katalýza

Z důvodu velmi pomalého probíhání reakce za normálních podmínek se reakce uskutečňuje pomocí katalýzy. Ta zapříčiňuje zrychlení průběhu celé reakce tím, že se do reakce vloží

katalyzátor, který reaguje s jednotlivými reaktanty, aniž by docházelo k jeho spotřebování. Jednotlivé katalýzy lze rozdělit podle různých hledisek, a to dle skupenství reakční směsi na homogenní a heterogenní katalýzy, nebo dle použitého katalyzátoru a v poslední řadě dle způsobu aplikace. [13]

Homogenní katalýza při transesterifikaci probíhá dvěma způsoby. Prvním způsobem je kyselá katalýza, která se provádí například pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  nebo  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Obrovskou výhodou této katalýzy je nulová tvorba mýdel, které představují nežádoucí produkt reakce. Zároveň dochází k esterifikaci volných mastných kyselin, vedoucí ke vzniku esterů vyšších mastných kyselin, díky čemuž se zvyšuje výtěžnost. Z těchto důvodů je mimo jiné možné pracovat i s méně kvalitními a odpadními oleji. Pokud v reakci použijeme vyšší alkohol, zvýší se jeho bod varu, což nám umožní v kapalném reakčním systému zvýšit celkovou teplotu při reakci a udržovat v ní i mírný tlak. Tyto podmínky vedou ke zvýšení reakční rychlosti. I přes splnění podmínek pro rychlejší provedení reakce je nevýhodou kyselé katalýzy její celková reakční rychlost, která je zhruba 4000x pomalejší než rychlost bazické homogenní katalýzy. Další nevýhodou kyselé katalýzy je potřeba dodávat vyšší poměr alkoholu k oleji a korozivní vlastnosti katalyzátoru. [14]

Druhým způsobem homogenní katalýzy je bazická katalýza. Výhodou bazické katalýzy je rychlost reakce, která je mnohonásobně vyšší než rychlost reakce při kyselé katalýze, jak již bylo zmíněno výše. Tyto katalyzátory jsou v praxi více zastoupeny také díky svým vlastnostem vedoucím k většímu zisku výtěžku, nepřiliš náročným reakčním podmínkám, svou dostupností a cenou. Nejčastějšími zástupci bazických katalyzátorů jsou  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$  a  $\text{KOH}$ . Nevýhodou při používání bazických katalyzátorů je vznik vedlejšího nežádoucího produktu ve formě mýdla, který vzniká v reakci. Nejdůležitějšími parametry čistoty reaktantů jsou obsahy volných mastných kyselin a vody. Obě tyto látky zapříčiňují boční reakci při transesterifikaci, při které dochází ke zmýdelňování. Zásaditý katalyzátor se tím pádem více spotřebovává na boční reakci než na reakci hlavní, což vede ke snížení jeho efektivity. Při zmýdelňování také dochází k vytváření gelu, který snižuje výtěžek esterů vyšších mastných kyselin a ztěžuje oddělování glycerolu ze směsi. [15]



Obrázek 3: bazická katalýza [16]

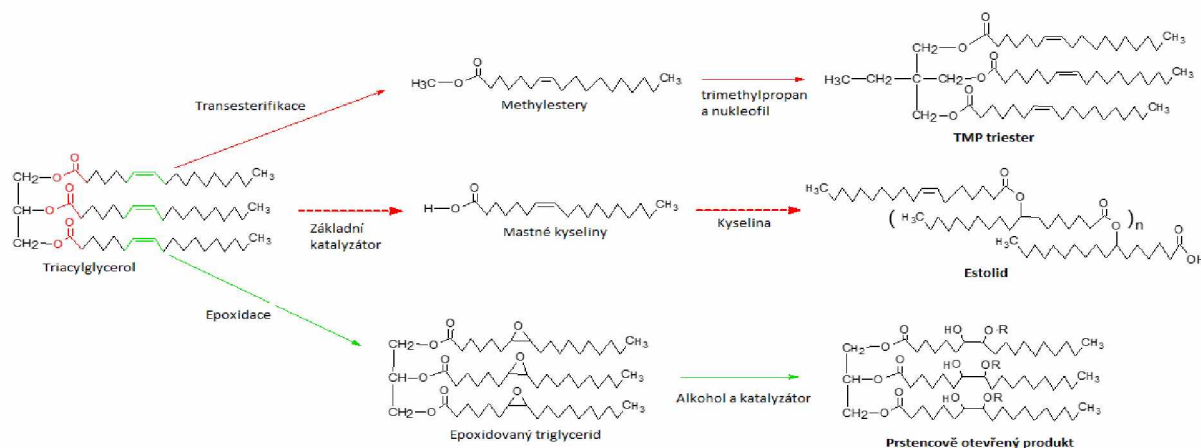
Další možnou katalýzou je heterogenní katalýza. Při tomto způsobu katalýzy se katalyzátor používá ve formě další kapaliny, která se nemísí ani s jedním z reaktantů, pevné látky nebo plynu. Díky této formě se katalyzátor po proběhnutí reakce dobře separuje ze směsi a může se znovu použít. Při transesterifikaci se uplatňují především katalyzátory, které se nerozpouští v alkoholu. Mohou být v pevném skupenství ve formách prášků, granulí nebo tablet o různém složení, které může obsahovat organokovové komplexy, oxidy kovů nebo směsné oxidy. Heterogenní katalýza se dělí stejně jako homogenní katalýza na kyselou a bazickou. Kyselá heterogenní katalýza disponuje stejnou výhodou jako homogenní kyselá katalýza a to, že při reakci nedochází ke zmýdelňování. Nevýhodou heterogenní katalýzy je nižší konverze, vyšší nároky na čas a energii, a cena katalyzátoru, která je ve výsledku kompenzována jeho opakovaným použitím. [17]

Poslední možnou katalýzou je enzymatická katalýza, při které se používá biokatalyzátor ve formě přirozeně se vyskytující lipázy, které se získávají separací z bakteriálních kmenů. Výhody v této katalýze spočívají v nízkých nárocích na reakční podmínky a jejich specifčnost, díky které nedochází ke zmýdelňování. Ačkoliv jsou výhody těchto biokatalyzátorů velmi přínosné, do jejich nevýhod patří příliš dlouhá doba reakce. Také musí být použity speciální bakterie, které jsou vůči působení alkoholu více rezistentní. Enzymatická katalýza navíc musí probíhat za nižších teplot a její katalyzátory nejsou tolik aktivní, což vede k pomalejšímu proběhu reakce, než je tomu u jiných druhů katalýz. [18]

## 2.3 Přeměny olejů a esterů na podobné látky jako z ropy

V této práci se přeměnou olejů a esterů na podobné látky myslí především přeměny na biomaziva. Rostlinné oleje mohou vykonávat činnost maziva už sami od sebe bez toho, aniž by byly nějak modifikované. To jim umožňuje už tak velká mazivost s vysokým indexem viskozity, kterým disponují již v surovém stavu. I ostatní vlastnosti rostlinných olejů a esterů, které mají společné s modifikovanými biomazivy, si jsou podobné. Jedná se především o bod zákalu, bod tuhnutí, bod vzplanutí, bod hoření, číslo kyselosti, oxidační stabilitu a jodové číslo. Modifikace rostlinných olejů a esterů probíhá proto, aby se odstranily nedostatky, kterými nemodifikované oleje disponují. Těmi jsou především špatné vlastnosti při nízké teplotě, při níž dochází ke tvorbě makrokystalů, a nízká oxidační a tepelná stabilita, které způsobuje přítomnost acylových skupin obsažených v triglyceridu. Dalším problémem je přítomnost nenasycených mastných kyselin, které podporují nestabilitu olejů. [19]

Z důvodu výše uvedených negativních vlastností nemodifikovaných maziv se proto volí cesty jejich úprav, aby tyto nedostatky byly potlačeny. Jednou z možností je přidáváním do již vytvořených biomaziv antioxidanty, jako je vitamín E, C nebo deriváty kyseliny citrónové. Nebo snižování obsahu nenasycených mastných kyselin. Další možnou cestou je chemická transformace funkčních skupin, které představují dvojné vazby. To má za následek zlepšení stability a vlastností při nízké teplotě. Tuto transformaci lze provést v zásadě třemi způsoby, a to převedením triglyceridu na triester, estolid či epoxid. [19]



Obrázek 4: možné cesty přípravy biomaziv [19]



## Příprava triesterů

První krok této metody je stejný jako způsob přípravy esterů transesterifikací, která je vysvětlena výše. Spočívá v transesterifikaci triacylglycerolu s methanolem v přítomnosti bazického katalyzátoru vedoucí methylesterů. Následně methylestery reagují s různými typy alkoholů, kterými může být trimethylolpropan, kyselina valerová nebo pentaerythritol za vzniku výsledného triesteru. Triestery připravené tímto způsobem mají výrazně lepší vlastnosti při nízkých teplotách a také tepelně-oxidační stabilitu. Výběr mezi homogenním a heterogenním katalyzátorem při této reakci nehraje velkou roli. Je ovšem důležité mít přehled o jejich výhodách a nevýhodách. Heterogenní katalyzátory lze po reakci například opakovaně dobře separovat a znovu použít, ale na druhou stranu jsou náchylnější. Data výtěžnosti některých triesterů, za konkrétních podmínek, jsou znázorněny v následující tabulce. [19]

Tabulka 2: Přehled vybraných katalýz používaných pro triestery biomaziv [19]

Katalyzátor	surovina	reakční podmínky (T / p / t / ostatní)*	výtěžnost v %
Methoxid sodný	Olej dávivce, TMP	150 °C / 10 mbar / 3 h	>80
Methoxid vápenatý	Palomý ME, TMP		
Dibutylcindilaurát	Ricinová bionafta TMP	170 °C / 0,01 bar	89,7
Fe-Zn dvojitý kyanid kovu	Slunečnicový olej, oktanol	170 °C / 8 h	98
kys. P-toluensulfonová	Olej gumových semen ME, NPG/TMP/PE	135-140 °C do teoretické ukončení reakce	94,5-96,5
kys. P-toluensulfonová	ME ostálky pomponkovité, xylén, NPG/TMP/PE	135-140 °C do konce reakce	89-95
Candida antarctica lipáza	Řepkový ME, NPG/TMP/PE	200 °C / 50 h	98
Ca(OH) <sub>2</sub>	Dýňová semena, TMP	160 °C / 6 h	81,4
2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gumová semena, TMP	150 °C / 5 h	79
0,9% NaOCH <sub>3</sub>	Palmový olej, TMP	130 °C / 10 mmHg / 4 h	97,8
0,8% kys. O-fosforečná	Ricinová semena, TMP	120 °C / 1 h	96,6

\*T – teplota; p – tlak; t – čas

## Příprava estolidů

Příprava estolidů vychází z mastných kyselin. Jedná se o modifikaci triacylglycerolů vytvářením forem estolidů získaných z acylových skupin, které reagují hydrolýzou triacylglycerolů k získání různých typů esterů. Během reakce dochází k nukleofilnímu ataku ze strany mastných kyselin, který vede k vytvoření esterové vazby z důvodu vytvoření karbokationtu v nenasycených oblastech. Funkční karboxylová skupina je vázána na jiných mastných kyselinách přes dvojnou vazbu. Estolidy se mohou při tomto postupu formovat jak za přítomnosti katalyzátoru, tak i za jeho absence. Souhrn některých využívaných surovin pro reakci včetně pracovních podmínek a výsledné výtěžnosti se nachází v tabulce č.: 3. Biomaziva připravena touto cestou mají zlepšenou oxidační stabilitu, mazivost a vlastnosti při nízkých teplotách. [19]

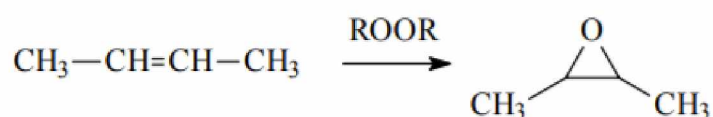
Tabulka 3: Přehled vybraných katalýz používaných pro estolidy [19]

Katalyzátor	Surovina	Reakční podmínky (T / p / t / ostatní)	Výtěžnost v %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , nebo kys p-Toluensulfonová	Slunečnicový olej	50-100 °C (záleží na katalyzátoru) / 3-24 Pa	---
2-ethylhexanoát cínatý	Ricinový ester 2-EH, kys. laurová	130 °C / 12–18 Pa / 24 h	73
---	Ricinový ester 2-EH, estolid, butanethiol	-28 → -18 °C / 3 h / Fotochemický reaktor	91
BF <sub>3</sub>	estolid kys. olejové, lineární alkoholy	60-80 °C do 99% proběhnutí	---
HClO <sub>4</sub>	Koriandr MK, 2-EH Různé MK	Estolid: 60 °C / 7.5-10.9 kPa / 24 h Ester: Příklad 3-4 h poté přidat 2-EH	65-76
---	Ricinový 2-EH ester estolid, butanethiol	-28 → -18 °C / 3h / Fotochemický reaktor	96

\*T – teplota; p – tlak; t – čas

## 2.4 Epoxidace

Poslední a v této práci nejstěžejnější cestou je epoxidace triacylglycerolu. Princip obecné epoxidace spočívá v jedнокrokové reakci alkenu, který reaguje s peroxosloučeninou. Při reakci dochází k porušení vazby mezi dvěma uhlíky alkenu, jejíž  $\pi$ -elektrony atakují kyslík -oxy skupiny na peroxosloučenině, který v nedotčeném stavu obsahuje dva volné elektronové páry. Během ataku jeden z těchto dvou volných elektronových párů na kyslíku napadne jeden z uhlíků, mezi nimiž se nacházela násobná vazba. V závěru dojde ke vzniku jednoduché vazby epoxidu, což je cyklický ether trojúhelníkového tvaru, kdy jeden atom kruhu je tvořen kyslíkem, a zbylé dva jsou uhlíky. [20]



Obrázek 5: schéma epoxidace [20]

Jak již bylo popsáno výše, tak i při epoxidaci mastných kyselin dochází k odstranění dvojné vazby mezi dvěma uhlíky vazbou kyslíku. Tím dochází ke vzniku epoxidové, neboli oxiranové funkční skupině, která následně může přejít z důsledku vlivů nukleofilu a katalyzátoru na oxiranový otevřený kruh (Obr: 4). [19]

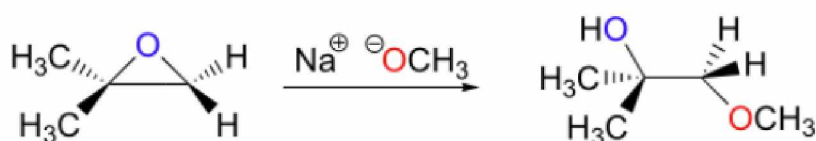
Poslední dobou vychází nové studie katalýzy s použitím komplexů přechodných kovů. Důvody pro studie tohoto druh katalýzy spočívají ve využití jak při zpracování fosilních zdrojů energie, kdy jsou například kladeny požadavky na větší funkcionalizaci nižších alkenů, které vznikají jako vedlejší produkty při výrobě benzínu krakováním plynného oleje, tak i právě k lepšímu pochopení biologických důležitých reakcí. Jednou z největších výhod je možnost selektivnější reakce, ze které se získá produkt se specifickou prostorovou strukturou. [21]

### Mechanismus epoxidace

K docílení získání oxiranového otevřeného kruhu je důležité do reakce dodat katalyzátor, který kromě urychlení reakce také zabraňuje možnému vzniku jiných produktů, nebo alespoň jejich výraznému snížení. Katalýza se uplatňuje především ve druhém kroku reakce. Konkrétněji začíná hrát roli až při přechodu epoxidované mastné kyseliny na prstencově otevřený produkt.

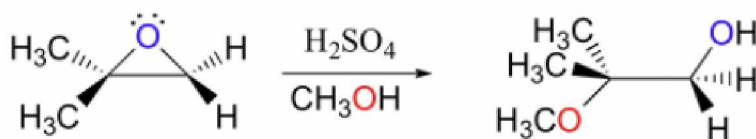
[22] Na základě výběru neenzymatického katalyzátoru jsou dva mechanismy, které se budou během reakce upřednostňovat při otevírání kruhu. Jedná se o mechanismy  $SN_1$  a  $SN_2$ , a jejich volba větší selekce závisí na použití buď bazického, či kyselého katalyzátoru.

Pokud epoxid podstoupí bazickou katalýzu, reakce se spolu s hydroxidem zúčastní ještě nukleofil ve formě například methoxy skupiny, dochází k otevírání kruhu, při kterém bude upřednostněn mechanismus  $SN_2$ , kdy je méně substituovaný uhlík místem nukleofilního útoku. Mechanismus spočívá v tom, že odstupující skupinou je alkoxidový aniont, protože k dispozici není žádná kyselina, která by protonovala kyslík před otevřením kruhu. Otevření kruhu se neobejde bez působení nukleofilu proto, že je alkoxid sám o sobě špatně odstupující skupina. Pokud tedy máme v reakci špatně odstupující skupinu a silný nukleofil, je velmi pravděpodobné, že reakce poběží mechanismem  $SN_2$ . Elektrophil se bude vázat v epoxidu na elektrofilní uhlík, kterému je v tom nejméně bráněno. [22][23]



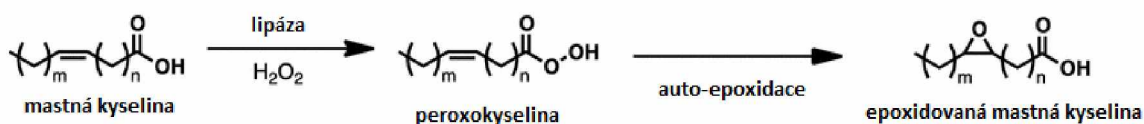
Obrázek 6: bazická katalýza [22]

Při použití kyselé katalýzy bude převládat mechanismus  $SN_1$ . Kyselý katalyzátor bude tentokrát ve formě kyseliny, a bude opět doprovázen nukleofilem, kterým je nejvíce používaný alkohol. Během této reakce je nejprve kyslík protonován. Poté se vazba uhlík-kyslík začne lámat a pozitivní náboj se začne hromadit na substituovaném uhlíku. Na rozdíl od bazické katalýzy, při kyselé katalýze nukleofil atakuje substituovanější uhlík, protože právě tento uhlík má vyšší stupeň kladného náboje. [22][24]



Obrázek 7: kyselá katalýza [22]

Mechanismus enzymatické katalýzy probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku nenasycené methylestery, které jsou přítomné ve směsi FAME z rostlinných olejů, reagují s  $H_2O_2$  za vzniku odpovídající peroxokyseliny. Ve druhém kroku peroxokyselina spontánně odevzdá kyslík na dvojnou vazbu nenasycených FAME, čímž se získají methylester epoxy-kyseliny. Oproti kyselé katalýze je tento proces poněkud náročnější. Při použití kyselé katalýzy je zapotřebí k otevření epoxidu v kruhu a tvorbě karbokationtu především použití silné kyseliny. Naproti tomu je za biologických podmínek tvorba kationtového meziproductu náročnější. Při enzymatické katalýze se musí splnit tři požadavky. Prvním je přítomnost dostatečně silné kyseliny v reakci, aby protonovala epoxid, druhým je správné štěpení CO bez primární pomoci z proximálních nukleofilů, jako jsou olefiny a hydroxylové skupiny a poslední je dostatečná stabilizace výsledné karbokace bez uhašení postranními řetězci vodou nebo enzymy, aby došlo k přesmykové reakci. Jako enzymatické katalyzátory se nejvíce používají lipázy. [25][26]



Obrázek 8: enzymatická katalýza [25]

## Reakční podmínky

Kromě druhu katalyzátoru hrají také důležitou roli během reakce i další pracovní podmínky. První z podmínek je udržení teploty na správném rozmezí. Teplota pohybuje v rozmezí 4 °C až 150 °C. Teploty se mění na základě toho, v jaké fázi se reakce momentálně nachází. Na rozdíl od přípravy estolidů, či transesterifikaci triacylglyceridů, epoxidace neběží při specifickém tlaku. Na průběh epoxidace vystačí tlak atmosférický. Poslední z nejdůležitějších podmínek je čas probíhající reakce. Ten se pohybuje v maximálních hodnotách okolo 15 hodin. Některé z reakcí ještě potřebují další pracovní podmínky, například specifický reaktor, ve kterém reakce bude probíhat. Při některých reakcích se přidávají další látky, nebo se během reakce podmínky upravují. [19][27] Přehled některých operací a jejich podmínek v tabulce č.: 4.

Tabulka 4: Přehled vybraných katalýz používaných pro syntézu biomaziv epoxidací

Katalyzátor	Surovina	Reakční podmínky (T / t / ostatní)*	Výtěžnost, %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dávivcový olej, Kys. mravenčí, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 °C na 2 h po přidání H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zahřát na 60 °C	96
---	Methyl oleát, Kys. mravenčí, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	---	97
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> , or CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	Epoxidovaný hořčičný olej, 2-EH	120 °C po celý průběh	92-95
Sulfátový Ti-SBA-15	Epoxidovaný řepkový olej, acet anhydrid	130 °C / 5 h	100

\*T – teplota; p – tlak; t – čas

## Vlastnosti a využití

Rostlinné oleje a produkty jejich transformací jsou důležitými surovinami pro výrobu produktů nejen v odvětví maziv, ale také jako nátěry, barvy, mýdla a inkousty. A pro tyto účely je právě jednou z nejzajímavějších funkčních skupin epoxidový kruh. Epoxidy jsou hlavní klíčové suroviny pro širokou škálu průmyslových výrobků, jako jsou polymerní plastifikátory, agrochemikálie, kosmetika, farmaceutika a potravinářské přísady. Především epoxidy odvozené z rostlinných olejů se používají jako stabilizátory PVC, změkčovadla, a při výrobě polyuretanu. Mohou být také užitečné jako reaktivní ředidla pro barvy, výrobu povrchově aktivních látek a antikorozní prostředky. Použitím epoxidovaných ME mastných kyselin z nenasycených rostlinných olejů je možné získat polymery a kompozity s lepšími mechanickými, elektrickými a tepelnými vlastnostmi, než mají polymery získané z petrochemických produktů, a větší odolnosti proti oxidaci. [19][28]

## 2.5 Používané analytické metody

U získaných produktů, které poté mohou nacházet využití jak v oblastech biomaziv, tak i v oblastech dalších, je třeba zjistit, jak moc kvalitní produkt se povedlo získat. Z tohoto důvodu se provádí různé analytické metody ke zjištění chemicko-fyzikálních vlastností látek. Ať už se jedná o samotnou čistotu a kvalitu produktu, tak i jeho chování při změně podmínek jako je třeba teplota, či náročnější namáhání. Použité analytické metody jsou popsány níže.

## HPLC

Zkratka HPLC se používá pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii. Jedná se o separační a zároveň analytickou techniku, která slouží k oddělení jednotlivých složek vzorku na základě jejich povahy a k následné identifikaci a kvantifikaci. Pro separaci se využívá distribuce látek mezi mobilní a stacionární fází.

Obecně se kapalinových chromatograf skládá z vysokotlakého čerpadla, který slouží k transportu mobilní fáze, ze zařízení sloužící pro dávkování vzorku (automatické či manuální), z chromatografické kolony a detektoru, který zaznamenává signál, jenž je dán rozdílem mezi průchodem čistě mobilní fáze a mobilní fází obsahující vzorek. [29]

## Coulometrická titrace

Coulometrická titrace je založena na měření náboje potřebného k úplné přeměně stanovované látky. Při této metodě se využívá Faradayův zákon, který nám říká, že množství látky vyloučené na elektrodě je přímo úměrné elektrickému náboji, který prošel článkem. Coulometrická analýza se může uskutečňovat za konstantního potenciálu pracovní elektrody nebo za konstantního proudu. [30]

V této práci je stěžejní stanovit obsah vody ze vzorku coulometricky. K tomu slouží metoda Karl Fischerovy titrace. Při Karl Fischerovy titraci je jód, který se účastní reakce, vytvářen přímo v titrační cele elektrochemickou oxidací jodidu. Titrace trvá do okamžiku, kdy se zjistí první stopy nezreagovaného jodu. Pomocí Faradayova zákona se poté vypočítá vytvořený jod z množství spotřebované elektrické energie. [31]

## Viskozita

Viskozita je fyzikální veličina, která udává poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečné kapaliny. Viskozita charakterizuje tření a závisí na přitažlivých silách mezi částicemi. Čím je viskozita větší, tím je bržděný pohyb kapalin, či těles v kapalině. Větší viskozitu mají kapaliny, které mají větší přitažlivou sílu. Viskozita zpravidla klesá s rostoucí teplotou.

K měření viskozity se používají viskozimetry. Nejběžnější viskozimetr je kapilární Ubelohdeho viskozimetr. V tomto viskozimetru se měří doba průtoku určitého množství kapaliny tenkou kapilárou. Z doby průtoku se poté vypočte kinematická viskozita. Celé zařízení je udržováno na určité teplotě ve vodní lázni. [32]

## Jodové číslo

Jodové číslo se používá ke zjišťování obsahu nenasycených mastných kyselin, přesněji určuje obsah dvojných vazeb ve stanovované látce. Také slouží k posouzení čistoty stanovovaného tuku, k identifikaci neznámých tuků a k posouzení použitelnosti tuku pro různé účely. Jodové číslo se udává jako množství halogenu vyjádřené jako hmotnost jodu v gramech, které se může adovat na 100 g tuku.

Jodové číslo se stanovuje jodometrickou metodou odměrné analýzy. Z důvodu existence více metod stanovení jodového čísla, je nutné vždy uvádět, která metoda ke stanovení byla použita. Nejčastější metodou je stanovení podle Hanuše. Při této metodě se v organickém rozpouštědle rozpustí vzorek, a přidá se jodmonobromid jako reakční činidlo. Nezareagovaný jodmonobromid poté necháme reagovat s jodidem draselným za vzniku jódu, který se bude stanovovat titrací thiosíranem za přítomnosti škrobového mazu jako indikátoru. Další možnou metodou, která se používá ke stanovení jodového čísla je například Wijsova metoda, od které se ustupuje z důvodu vysoké toxicity používaných rozpouštědel. Ve Wijsově metodě se používá 0,2 N roztok kyseliny octové/tetrachloridu jako rozpouštědla a reakční doba se pohybuje mezi 1 až 2 hodinami. [33]



## 3 Experimentální část

K pokusu byl vybrán řepkový a slunečnicový olej. Důvodem výběru těchto dvou olejů, je jejich velmi snadná dostupnost a rozdílného zastoupení vyšší mastných kyselin. Oleje byly nejprve alkoholýzou převedeny na estery příslušného alkoholu, a následně byly estery epoxidovány. Alkoholýza byla prováděna pro jednotlivé alkoholy dle již ověřených metod pro methanol [34], ethanol [35] a butanol [36]. Následná epoxidace byla provedena opět dle již ověřených metod [38]. Takto připravené estery a epoxidované estery byly analyzovány vybranými analytickými metodami, díky kterým byly zjištěny jejich vlastnosti.

### 3.1 Použité chemikálie

- Řepkový olej – č.k. = 0,45 mg KOH/g, 320 ppm, Fabio produkt s.r.o. Česká Republika
- Slunečnicový olej – č.k. = 0,4 mg KOH/g, 400 ppm, Clever, Maďarsko
- Methanol – p.a. 100 %, PENTA
- Ethanol – p.a. 100 %, PENTA
- Butanol – p.a. 100 %, PENTA
- Hydroxid draselný – p.a. 85 %, PENTA
- Oxid uhličitý – potravinářská čistota, Linde
- Kyselina mravenčí – p.a. 98 %, PENTA
- Kyselina sírová – p.a. 96 %, PENTA
- Peroxid vodíku – p.a. 30 %, PENTA
- Uhličitan draselný – p.a. 99 %, PENTA

### 3.2 Alkoholýza

K alkoholýze byl použit methanol, ethanol a butanol. Nejprve se navážilo potřebné množství oleje, které bylo následovně převedeno do reaktoru. Po navážení oleje se poměrově vypočítaly navážky alkoholu a hydroxidu draselného, který při alkoholýze funguje jako katalyzátor (tabulka 5). Hydroxid draselný se musel nejdříve rozpustit v příslušném alkoholu. Pokud by byl převeden do oleje v nerozpuštěné formě, katalyzátor by se nerozpustil, a nebylo by ho možné v reakci efektivně využít. Po rozpuštění hydroxidu draselného v alkoholu, byl alkohol společně s rozpuštěným katalyzátorem převeden do reaktoru s olejem. Takto připravená směs v reaktoru se začala promíchat míchadlem zhruba o rychlosti 400 otáček za minutu. Teplota byla udržována dle typu použitého alkoholu od teploty 25 °C do 60 °C. Doba reakce se opět pohybovala na základě typu použitého alkoholu mezi 90 až 270 minut. Konkrétní reakční podmínky jednotlivých výchozích látek jsou zobrazeny v tabulce č.: 5.

Tabulka 5: Navážky výchozích látek a reakční podmínky pro alkoholýzu

methanolýza	m <sub>oleje</sub> [g]	m <sub>Methanol</sub> [g]	m <sub>KOH</sub> [g]	Teplota [°C]	Otáčky [ppm]	Doba [min]
řepkový olej	440,61	97,94	3,88	60	400	90
slunečnicový olej	421,46	92,22	3,58	60	400	90
Ethanolýza		m <sub>ethanol</sub>				
řepkový olej	429,64	165,19	5,13	25	400	270
slunečnicový olej	421,40	158,30	5,02	25	400	270
butanolýza		m <sub>Butanol</sub>				
řepkový olej	282,22	331,70	3,16	30	300	120
slunečnicový olej	281,16	332,62	3,12	30	300	120

Po zreagování směsi byla reakce zastavena probubláváním oxidem uhličitým přímo v reaktoru po dobu zhruba 10 minut. [37] Zastavení reakce probíhá tak, že oxid uhličitý zneutralizuje hydroxid draselný za vzniku hydrogen uhličitanu draselného. Následně byla zreagovaná směs podrobena vakuové destilaci z důvodu odstranění přebytečného alkoholu. Tento krok byl nezbytný pro destilaci alkoholu ze směsi. Samotná destilace alkoholů ze směsi probíhala do dosažení teplot 70 °C až 90 °C a podtlaku 2 až 4,5 kPa (tabulka 6).

Během destilace ethanolu a butanolu je třeba, aby byla směs probublávána oxidem uhličitým i během samotné destilace. Oxid uhličitý se přidává z důvodu zamezení vzniku uhličitanu draselného, který reakci opět katalyzuje ve prospěch výchozích látek. Při destilaci směsi, která podstoupila butanolýzu, je třeba odpařující se alkohol vymrazovat. A to především z toho důvodu, že se do reakce dává ve větším množství než olej samotný. Veškeré údaje potřebné k oddestilaci alkoholu jsou zobrazeny v tabulce č.: 6.

Tabulka 6: Přehled reakčních podmínek pro destilaci alkoholu z alkoholýzy

Methylester	Teplota[°C]	Otáčky [ppm]	tlak [kPa]	přívod CO	Vymrazování
řepkového oleje	70	400	2	ne	ne
slunečnicového oleje	70	400	2	ne	ne
Ethylester					
řepkového oleje	90	400	4,5	ano	ne
slunečnicového oleje	90	400	4,5	ano	ne
butylester					
řepkového oleje	95	400	3,5	ne	ano
slunečnicového oleje	95	400	3,5	ne	ano

Po provedení destilace byla směs převedena do děličky, v níž se zhruba po dobu 24 hodin rozdělávala. Po uplynutí rozdělovací doby byla spodní fáze heterogenní směsi oddělena jako odpadní produkt od primárního produktu, který tvořila horní fáze.

### 3.3 Epoxidace

Estery vytvořené alkoholózou byly následně epoxidovány. Ke konkrétnímu množství esteru bylo dodáno adekvátní množství kyseliny mravenčí a kyseliny sírové, která během epoxidace funguje jako katalyzátor. Směs v reaktoru složená z esteru, kyseliny mravenčí a kyseliny sírové se poté vytemperovala na 2-10 °C. Reakční směs byla míchána po celou dobu reakce rychlostí 300 otáček za minutu. Do takto zchlazené směsi se začalo přikapávat adekvátní množství hydrogen peroxidu vodíku. Během přikapávání hydrogen peroxidu vodíku dochází k exotermní reakci, proto je potřeba udržovat směs před i během přikapávání v již výše zmíněném tepelném rozmezí. Po přidání hydrogen peroxidu vodíku se směs v reaktoru zahřála na 60 °C, a nechala se reagovat po dobu 2 hodin.

Po uplynutí reakční doby bylo ve směsi rozpuštěno několik lžiček uhličitanu draselného. Směs byla převedena do děličky a promývána horkou destilovanou vodou do neutrálního pH. Veškeré reakční podmínky, které jsou zde uvedené, jsou totožné pro přípravu všech vzorků. Množství jednotlivých výchozích látek jsou uvedeny v tabulce č.: 7, a v tabulce č.: 8.

Tabulka 7: Množství výchozích látek k přípravě epoxidovaných esterů řepkového oleje

	V <sub>ester</sub> [ml]	V <sub>kys. Mravenčí</sub> [ml]	V <sub>1% kys. Sírová</sub> [ml]	V <sub>hydrogen peroxid vodíku</sub> [ml]
methylester	321	21	0,350	265
ethylester	321	21	0,350	265
butylester	200	13	0,218	165

Tabulka 8: Množství výchozích látek k přípravě epoxidovaných esterů slunečnicového oleje

	V <sub>ester</sub> [ml]	V <sub>kys. Mravenčí</sub> [ml]	V <sub>1% kys. Sírová</sub> [ml]	V <sub>hydrogen peroxid vodíku</sub> [ml]
methylester	321	21	0,350	265
ethylester	321	21	0,350	265
butylester	200	13	0,218	165

### 3.4 Analytické stanovení

Ke stanovení kvality epoxidovaných esterů byly zvoleny metody analýzy pomocí HPLC, coulometrické titrace, stanovení viskozity a stanovení jodového čísla. Pomocí HPLC bylo zjišťováno zastoupení jednotlivých mastných kyselin v měřeném vzorku. Při coulometrické titraci se zjišťoval obsah vody v produktech. A pomocí stanovení jodového čísla ve vzorkách bylo zjišťováno zastoupení dvojných vazeb.

#### HPLC

Měření bylo prováděno na HPLC (ECOM spol. s.r.o., Česká republika) s refraktometrickým detektorem (Shodex, RI-101, Japonsko) – měření indexu lomu. Z důvodu stanovení esterů jako nepolárních látek byl použit systém s obrácenými fázemi (nepolární kolna C18 a polární mobilní fáze acetonitril). Ke stanovení byla zvolena izokratická metoda – použita jen jedna mobilní fáze. Vzorky byly před samotným měřením 15x zředěny acetonitrilem. Acetonitril byl vybrán na základě dobrých rozpouštěcích vlastností jak pro epoxidované estery řepkového oleje, tak i epoxidované estery slunečnicového oleje. Přehled jednotlivých navážek epoxidovaných esterů a acetonitrilu je znázorněn v tabulkách č.: 9 a 10.

Tabulka 9: Navážky EPO esterů řepkového oleje a acetonitrilu

	EPO-methylester	EPO-ethylester	EPO-butylester
$m_{\text{epo-ester}}$ [g]	0,2312	0,2133	0,2075
$m_{\text{acetonitril}}$ [g]	2,7796	2,8083	2,7947

Tabulka 10: Navážky EPO esterů slunečnicového oleje a acetonitrilu

	EPO-methylester	EPO-ethylester	EPO-butylester
$m_{\text{epo-ester}}$ [g]	0,2094	0,2032	0,2016
$m_{\text{acetonitril}}$ [g]	2,8057	2,8026	2,8022

Vzorek byl do kolony vpravován pomocí injekční stříkačky. Doba měření jednoho vzorku byla 27 minut.

## Jodové číslo

Jodovým číslem se stanovovalo množství dvojných vazeb v esterech. Do titračních baněk bylo naváženo zhruba 0,5 g jednotlivých vzorků esterů. Ke každému vzorku bylo přidáno 5 ml chloroformu a 12,5 ml Hanušova roztoku (0,1 mol/l IBr v kyselině octové). Takto připravené vzorky byly ponechány ve tmě po dobu 30 minut. Poté bylo k jednotlivým vzorkům přidáno 25 ml destilované vody a 7,5 ml 10% KI. Takto připravené vzorky byly připraveny k titraci thiosíranem sodným. Nejprve se vzorek titroval z tmavě hnědé barvy do rezavé barvy. Během tohoto prvního přechodu se do vzorku přidal škrob, a titrace pokračovala až do odbarvení jednotlivých roztoků. Z navážek a spotřeb bylo pro každý vzorek spočítáno jodové číslo. Průměrné navážky a spotřeby titrace jsou uvedeny v tabulce č.: 11.

Tabulka 11: Přehled průměrných navážek epoxidovaných esterů a jejich spotřeb

	Řepkový olej			Slunečnicový olej		
	Methylester	Ethylester	Butylester	Methylester	Ethylester	Butylester
Navážka [g]	0,51	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Spotřeba thiosíranu [ml]	16,35	10,10	3,90	15,20	12,55	12,65

## Kinematická Viskozita

K měření kinematické viskozity byl použit Ubbelohdeho viskozimetr. Viskozita byla měřena u esterů i epoxidovaných esterů. Viskozimetr byl umístěn ve vodní lázni vytemperované na 40 °C, aby byly zajištěny konstantní podmínky pro všechny měřené vzorky. Vzorky esterů a epoxidovaných esterů byly postupně změřeny viskozimetrem, kde byl sledován čas průtoku kapaliny mezi horní a spodní ryskou. Ze získaných časů byla pomocí konstanty uvedené na viskozimetru ( $0,0999 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ ) určena viskozita.

## Stanovení vody

Ke stanovení vody ve vzorku byla využita Karl Fischerova titrace, která využívá metodu coulometrické titrace. Vzorky byly zváženy, a vloženy do automatického titračního zařízení. Po konci titrace byl vyhodnocen obsah vody ve stanovovaných vzorkách.

## 4 Výsledky a diskuze

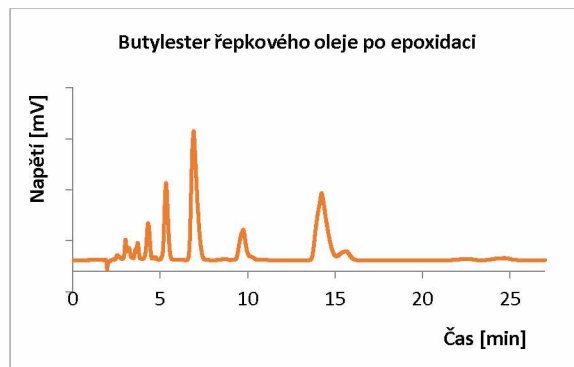
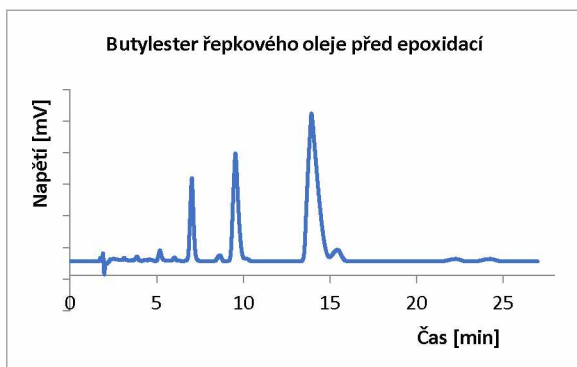
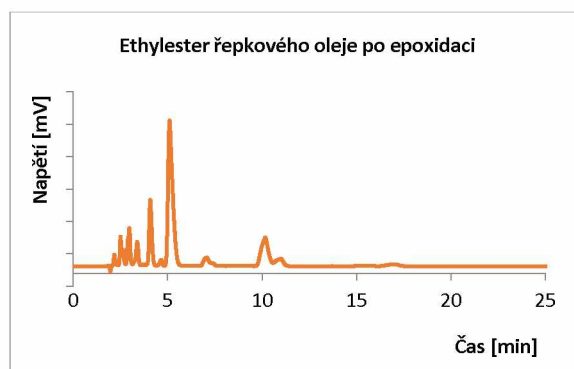
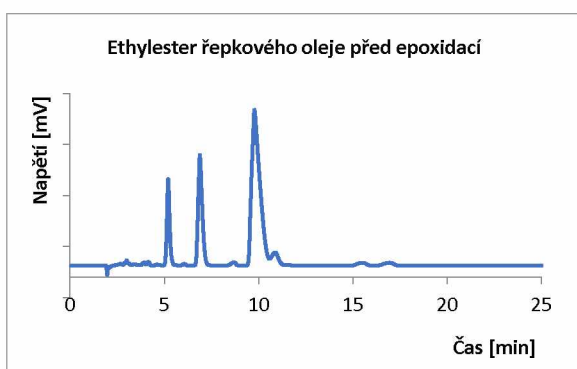
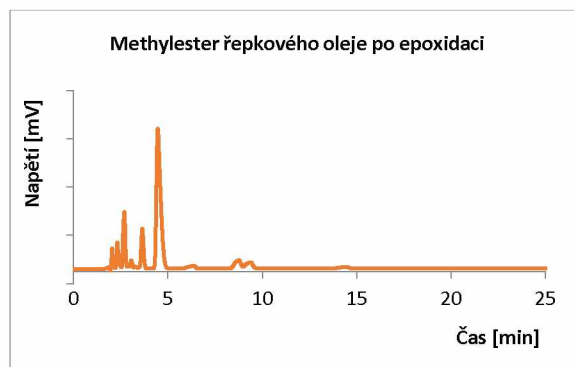
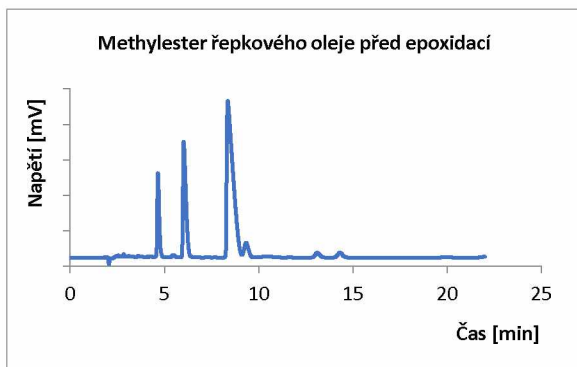
Příprava esterů probíhala podle standardizovaných dříve publikovaných článků. Dalo se tedy předpokládat, že vlastnosti připravených esterů odpovídají běžným standardům. Úspěšnost transesterifikace byla ověřena razantním poklesem viskozity (z 35 na cca 5-7 mm<sup>2</sup>/s), která odpovídá publikovaným výsledkům.

### 4.1 HPLC

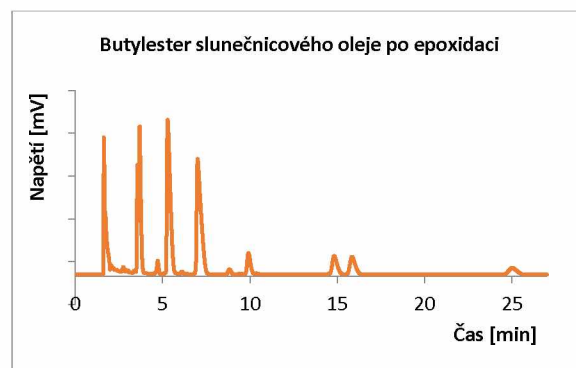
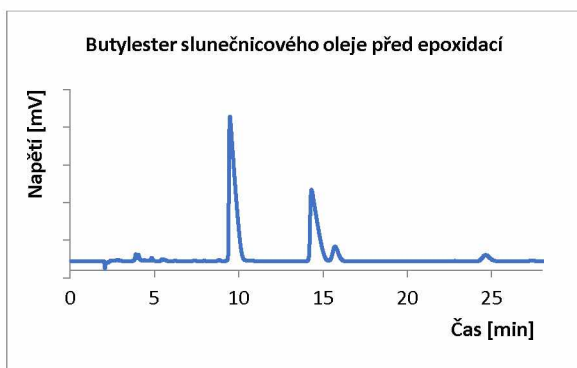
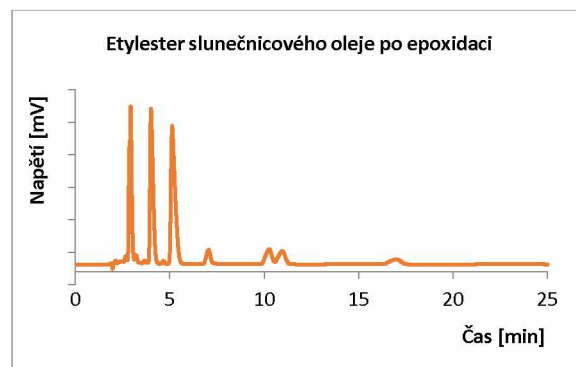
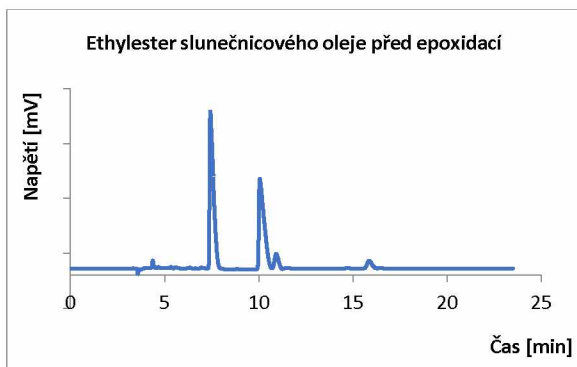
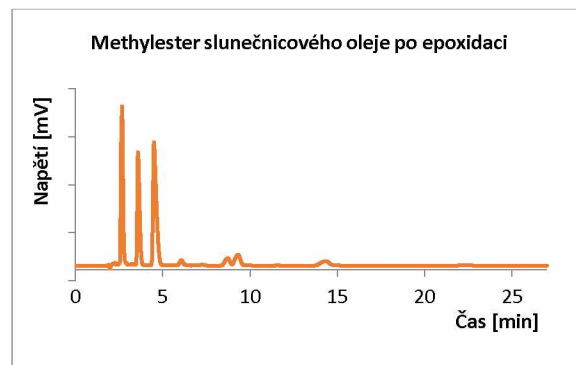
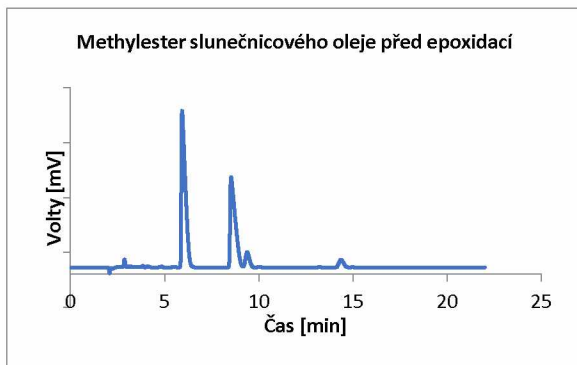
Reakční směs po a před epoxidací byla analyzována pomocí HPLC za účelem zjištění množství esterů a epoxidovaných esterů. V následujících grafech jsou znázorněni záznamy vzorků jednotlivých esterů před a po epoxidaci (Obr 9 a 10). Z grafů před epoxidací lze vyčíst, že se v cca 5 minutách objevuje pík, který odpovídá esteru kyseliny linolenové (18:3), po cca 6 minutách pík esteru kyseliny linolové (18:2), kolem cca 10 min pík esteru kyseliny olejové (18:1) a hned za ním je ester kyseliny palmitové (16:0). Čím delším uhlíkatým řetězcem alkohol disponuje, tím více docházelo k posunu retenčních časů k vyšším hodnotám. Při použití ethanolu byl posun cca o 1 minutu a u butanolu ve vzorku byl posun až o 5 min, než tomu bylo u vzorku s methanolem. Kalibrace na estery jednotlivých alkoholů (neepoxidované) by bylo možné udělat (jednalo by se o 3 kalibrační řady pro každý alkohol). Avšak z časových důvodů nebylo možné.

Ze záznamu grafů po epoxidaci je vidět jako první do cca 5 minut píky směsi epoxidovaných esterů. U butylesteru lze tuto směs pozorovat až do cca 7 minut. Tento počáteční úsek záznamu je k identifikaci jednotlivých složek nejkomplicovanější. Dochází k překryvu píků esteru kyseliny linolenové C<sub>18:3</sub> a epoxidovaného esteru kyseliny olejové C<sub>18:1</sub>. Proto nejsme schopni vyhodnotit přesně, o jaké konkrétní složky v měřeném vzorku se jedná a jejich přesné zastoupení. Navíc pro epoxidované estery neexistují standardy, tudíž píky nelze přesně identifikovat a pro jejich stanovení nebylo možné použít metodu kalibrace. Až po tomto počátečním intervalu jsou vidět píky jednotlivých esterů, které po epoxidaci téměř zmizely, což byl hlavní cíl. U esterů obsahující více dvojných vazeb mohlo dojít jen k částečné epoxidaci. Nejlépe si toho lze povšimnout u grafů s methylesterem řepkového oleje, protože řepkový olej obsahuje více kyseliny linolenové (C<sub>18:3</sub>) než slunečnicový.

Obrázek 9: Záznamy HPLC esterů řepkového oleje



Obrázek 10: Záznamy HPLC esterů slunečnicového oleje





## 4.2 Jodové číslo

Z naměřených a vypočítaných hodnot je jasně vidět, že veškerým esterům po epoxidaci kleslo jodové číslo, což znamená, že u všech esterů epoxidace vždy proběhla. Snížení jodového čísla odpovídá úbytku množství esterů ve směsi (kapitola 2.5 – jodové číslo). Největší snížení jodového čísla proběhlo u methylesterů řepkového a slunečnicového oleje, a to až zhruba o 84 %. Lze tedy také usuzovat, že čím vyšší alkohol byl v reakci použit, tím hůře se epoxidoval, a tím pádem nedošlo ke značnému snížení jodového čísla. Důvodem obtížnější epoxidace může být například velikost molekul ve sloučenině, kdy velikosti molekul stoupají od methanolu k butanolu. Během měření bylo zjištěno, že pro ethylester a butylester vycházejí hodnoty téměř totožně. Ke zjištění důvodu, proč tomu tak je, je zapotřebí provést další měření.

Tabulka 12: Výsledné hodnoty jodového čísla epoxidovaných esterů

Výchozí olej	Jodové číslo	Průměrná hodnota jodového čísla [I <sub>2</sub> /100 g]		
		Methylester	Ethylester	Butylester
Řepka	107	16,5	32,5	47,9
Slunečnice	111	19,6	26,4	26,3

## 4.3 Viskozita

U všech epoxidovaných vzorků došlo ke zvýšení kinematické viskozity. Nejvyšší viskozitu vykazují epoxidované estery, připraveny ze slunečnicového oleje, což lze vysvětlit tím, že slunečnicový olej obsahuje 2x více methylesteru kyseliny linoleové (18:2), která obsahuje dvě dvojně vazby. Chemická struktura epoxidovaných esterů ze slunečnicového oleje netvoří přímo lineární řetězec, ale rozvětvenější strukturu, která je zodpovědná za zvýšenou kinematickou viskozitu. Tato rozvětvená struktura vzniká vysokým obsahem kyslíků. Množství kyslíků v řetězci závisí na dvojných vazbách, ze kterých vznikají oxiranové vazby. Další vliv na viskozitu má délka uhlíkatého řetězce alkoholů. Čím vyšší alkohol, tím je vyšší viskozita. Souhrn průměrných hodnot pro jednotlivé vzorky esterů před epoxidací a esterů po epoxidaci obsahuje tabulka č. 1

Tabulka 13: Přehled průměrných hodnot viskozit esterů před epoxidací a po epoxidaci

Výchozí olej		Viskozita [mm <sup>2</sup> /s]		
		Methylester	Ethylester	Butylester
Řepka	Před epoxidací	4,0	4,4	5,3
	Po epoxidaci	7,6	6,8	6,7
Slunečnice	Před epoxidací	3,9		
	Po epoxidaci	7,2	8,3	9,6

## 4.4 Obsah vody

Množství vody v esterech je důležitý parametr pro další využití. Obsah vody dosahuje vyšších hodnot, než odpovídá dalšímu využití. Byl by třeba delší čas destilace, popřípadě zvolit jinou metodu na odstranění vody. Odstranění vody závisí na podmínkách, které byly velmi proměnné (teplota, čas a tlak) a způsob destilace vody je třeba ještě optimalizovat. Tato situace může být tématem dalšího měření a zkoumání. Souhrn množství vody v jednotlivých epoxidovaných esterech jsou znázorněny v tabulce č. 14.

Tabulka 14: Obsah vody v epoxidovaných esterech řepkového a slunečnicového oleje

Výchozí olej	Obsah vody [hm. %]		
	Methylester	Ethylester	Butylester
Řepka	0,1687	0,0995	0,2339
Slunečnice	0,0604	0,1588	0,0372

## 5 Závěr

V teorii je popsáno, co to jsou maziva z ropy, a jak by se dala syntetizovat z alternativních zdrojů. Jedním z možných alternativních zdrojů jsou rostlinné oleje. Jsou známe tři cesty transformace těchto olejů na maziva. První je pomocí přípravy triesterů a druhý pomocí přípravy estolidů. Třetí, a pro tuto práci nejtěžejnější cestou, je epoxidace. Při epoxidaci dochází k zániku dvojných vazeb obsažených v mastných kyselinách a vzniku oxiranových skupin. Společně s epoxidací byly popsány i reakční podmínky včetně použití různých katalyzátorů. Závěr teoretické části je zaměřený na vybrané analytické metody, které byly použity pro zjištění kvality a vlastností jednotlivých epoxidovaných vzorků.

V experimentální části byla popsána nejprve transesterifikace dvou druhů olejů řepkový a slunečnicový, které se liší zastoupením jednotlivých mastných kyselin. Připravené estery byly použity pro samotnou epoxidaci. Před samotnou epoxidací byly oleje transesterifikovány s vybranými alkoholy. Vybrané alkoholy byly methanol, ethanol a butanol. Transesterifikace i epoxidace probíhaly dle již dlouhodobě ověřených metod. Epoxidované vzorky byly poté analyzovány vybranými analytickými metodami: (i) pomocí HPLC byl zjišťován pokles množství esterů ve vzorcích po epoxidaci, neboli účinnost epoxidace; (ii) jodovým číslem se zjišťovalo množství dvojných vazeb před a po epoxidaci; (iii) Pomocí viskozimetru se sledoval rozdíl viskozity mezi estery před a po epoxidací; (iv) Coulometrickou titrací se stanovovalo množství vody v každém epoxidovaném esteru.

Z analytického měření bylo zjištěno, že se nejlépe epoxidují estery z nízkých alkoholů. Stoupající obtížnost epoxidace vyšších alkoholů je zřejmě zapříčiněna vlastnostmi konkrétních alkoholů. Může se například jednat o větší velikost molekul ve sloučenině. Pro co nejlepší vlastnosti biomaziva hraje velkou roli volba výchozího oleje. Epoxidované estery ze slunečnicového oleje vykazují vyšší viskozitu než epoxidované estery z řepkového oleje. Důvodem je vyšší zastoupení vyšších mastných kyselin s více dvojnými vazbami, které umožňují „rozvětvenější“ chemická struktura a vyšší obsah oxiranových skupin.

## 6 Seznam literárních zdrojů

1. [Online] <https://www.oleje.cz/clanek/Zakladove-oleje>
2. BLAŽEK J.; RÁBL V.: *Základy zpracování a využití ropy*. Vydavatelství VŠCHT, 2006.
3. SKOBLO I.; TREGUBOVA A.; MOLOKANOV K.: *Procesy a zařízení pro průmyslové zpracování ropy*. Státní nakladatelství technické literatury, 1989.
4. GARY H., et al.: *Petroleum refining: technology and economics*. CRC press, 2007.
5. MILLER W.: *Lubricants and their applications*. McGraw-Hill Companies, 1993.
6. BART J. CJ; GUCCIARDI E.; CAVALLARO S.: *Biolubricants: science and technology*. Elsevier, 2012.
7. [Online] [http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni\\_latky\\_lipidy.html](http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_lipidy.html)
8. KRYKORKOVÁ J.; URBANOVÁ D.: IDENTIFIKACE ROSTLINNÝCH OLEJŮ IDENTIFICATION OF VEGETABLE OILS.
9. SOVOVÁ H.: Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>—I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49.3: 409-414.
10. BĚLAVA O.: Modifikace směsných oxidů a jejich využití v transesterifikaci rostlinných olejů. 2020.
11. MĚKOTOVÁ M.: Vliv výchozích surovin na ztráty esterů při transesterifikaci olejů. 2019.
12. HÁJEK, M.: Teorie a praxe transesterifikace rostlinných olejů. 2014.
13. OTERA J.: Transesterification. *Chemical reviews*, 1993, 93.4: 1449-1470.
14. LOTERO E. et al.: Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, 44.14: 5353-5363.
15. METCALFFE, L. D.; WANG, C. N.: Rapid preparation of fatty acid methyl esters using organic base-catalyzed transesterification. *Journal of Chromatographic Science*, 1981, 19.10: 530-535.
16. [Online] <http://people.fsv.cvut.cz/~vydra/files/EZ1-Navody/bionafta.pdf>
17. PETRŽILKOVÁ M.: Vliv typu alkoholu na množství ztrát esterů při transesterifikaci. 2017.
18. SUSTAITA-RODRÍGUEZ A., et al.: Lipase catalyzed epoxidation of fatty acid methyl esters derived from unsaturated vegetable oils in absence of carboxylic acid. *Chemistry Central Journal*, 2018, 12.1: 1-7.
19. HÁJEK M., VÁVRA A., PAZ CARMONA H. et al.: The transformation of vegetable oils or animal fats to biofuels and biolubricants: a review
20. VOPIČKA V.: UNIVERZITA PARDUBICE. Fakulta chemickotechnologická Katedra organické chemie. Ing. Petr Šimůnek.
21. JØRGENSEN K.: Transition-metal-catalyzed epoxidations. *Chemical Reviews*, 1989, 89.3: 431-458.
22. SMITH J. Gorzynski.: Synthetically useful reactions of epoxides. *Synthesis*, 1984, 1984.08: 629-656.
23. HOUSE O.; Rolland S.: The stereochemistry of base-catalyzed epoxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80.10: 2428-2433.
24. SAURABH T., et al.: Epoxidation of vegetable oils: a review. *Int. J. Adv. Eng. Technol*, 2011, 2.4: 491-501.
25. SUSTAITA-RODRÍGUEZ A., et al.: Lipase catalyzed epoxidation of fatty acid methyl esters derived from unsaturated vegetable oils in absence of carboxylic acid. *Chemistry Central Journal*, 2018, 12.1: 1-7.
26. ZOU, Yi, et al.: Enzyme-catalyzed cationic epoxide rearrangements in quinolone alkaloid biosynthesis. *Nature chemical biology*, 2017, 13.3: 325-332.
27. LU H., et al.: Enzymatic epoxidation of soybean oil methyl esters in the presence of free fatty acids. *European journal of lipid science and technology*, 2010, 112.10: 1101-1105.

28. MOBARAK H. M., et al.: The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2014, 33: 34-43.
29. ZATLOUKAL F.: Využití vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií v analýze potravin. 2015.
30. BAČOVÁ V.: *Stanovení kyseliny askorbové a fosforečnanů coulometricky*. 2010. PhD Thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
31. BRUTTEL P.; SCHLINK R.: Water determination by Karl Fischer titration. *Metrohm monograph*, 2003, 8.5003: 2003-09.
32. JANALÍK J.: Viskozita tekutin a její měření. *Ostrava: VŠB-TUO*, 2010.
33. MICHALÍKOVÁ A.: Charakterizace a hodnocení stability olejů z plodů rakytníku. 2017.
34. Hájek M., Skopal F., Kwiecien J.: Biodiesel preparation in a batch emulsification reactor, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(10), 979-984 (2009)
35. Černoch M., Hájek M., Skopal F.: Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation, *Bioresource Technology*, 101(4), 1213-1219 (2010)
36. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J.: Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester, *Journal of Cleaner Production*, 155, 34-38 (2017)
37. Hájek M., Kwiecien J., Skopal F.: Biodiesel: The influence of dealcoholization on reaction mixture composition after neutralization of catalyst by carbon dioxide, *Fuel*, 96, 85-89 (2012)
38. [Online][https://www.researchgate.net/publication/241631899\\_Formulation\\_of\\_green\\_cran\\_kcase\\_oil\\_-\\_A\\_novel\\_approach](https://www.researchgate.net/publication/241631899_Formulation_of_green_cran_kcase_oil_-_A_novel_approach)