

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů – vyšších mastných kyselin a
jejich esterů

Diplomová práce

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Anna Straková**
Osobní číslo: **C19561**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Téma práce: **Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů – vyšších mastných kyselin a jejich esterů**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši o epoxidaci olejů, případně esterů nebo vyšších mastných kyselin. Zaměřte se na použití různých typů výchozích surovin a typů katalýzy. Popište také využití vzniklých produktů.
2. Proveďte epoxidaci různých typů vstupních látek (olejů, vyšších mastných kyselin a jejich esterů).
3. Produkty i průběh reakce analyzujte dostupnými technikami.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít vhodné suroviny a postupy epoxidace.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Aleš Vávra, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů – vyšších mastných kyselin a jejich esterů 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), 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 odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12.7.2021

Bc. Anna Straková v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Martinu Hájkovi, PhD., za odborné vedení, cenné rady a konzultace při psaní diplomové práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Aleši Vávrovi, PhD., za pomoc s experimentální částí práce a vyhodnocením dat.

Také děkuji svojí rodině za podporu během studia a mému příteli za trpělivost a ochotnou pomoc s finální verzí diplomové práce.

ANOTACE

Práce se zabývá epoxidací různých typů olejů a methylesterů peroxidem vodíku s kyselinou mravenčí a homogenně katalyzovanou pomocí kyseliny sírové. V teoretické části práce jsou popsány různé způsoby přípravy biolubrikantů (triestery, estolidy a epoxidy), ale především je popsána detailně epoxidace včetně (i) různých katalyzátorů, (ii) reakčních podmínek a (iii) výchozích látek. V experimentální části je popsána příprava methylesterů z různých olejů a zejména příprava epoxidů z methylesterů, u kterých bylo detailně sledováno zastoupení jednotlivých (epoxidovaných) methylesterů mastných kyselin pomocí HPLC a GC. U epoxidů bylo dále stanoveno jodové číslo, epoxidový ekvivalent, kinematická viskozita, obsah vody a oxidační stabilita. Připravené epoxidy jsou teplotně stabilní, mají vysokou oxidační stabilitu, vysoký viskozitní index a nízký obsah vody a jsou vhodnější pro použití jako biolubrikanty v porovnání s methylestery nebo oleji.

KLÍČOVÁ SLOVA

epoxidace, oleje, methylestery, biolubrikanty, HPLC

TITLE

Epoxidation of oils and products prepared from oils – higher fatty acids and their esters

ANNOTATION

The thesis is focused on the epoxidation of various types of oils and methylesters with hydrogen peroxide and formic acid homogeneously catalyzed by sulfuric acid. In the theoretical part are described different methods of preparation of biolubricants (triesters, estolides and epoxides) and especially the epoxidation is described in detail, including (i) various catalysts, (ii) reaction conditions and (iii) materials. In the experimental part is described preparation of methylesters from various oils and especially preparation of epoxides from methylesters, in which the proportion of (epoxidized) methylesters of fatty acids were monitored in detail by HPLC and GC. For epoxides, iodine number, epoxy equivalent, kinematic viscosity, water content and oxidative stability were further determined. Prepared epoxides are thermally stable, have high oxidative stability, high viscosity index and low water content and they are more suitable for the usage as biolubricants compared to methylesters or oils.

KEYWORDS

Epoxidation, oils, methylesters, biolubricants, HPLC

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ.....	9
SEZNAM TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
Úvod.....	12
1 Teoretická část.....	14
1.1 Rostlinné oleje.....	14
1.2 Příprava biolubrikantů.....	16
1.2.1 Syntéza triesterů.....	17
1.2.2 Syntéza estolidů	19
1.2.3 Epoxidace.....	20
1.3 Analytické metody	29
1.3.1 Jodové číslo (Jodometrie)	29
1.3.2 Obsah oxiranových skupin.....	30
1.3.3 Plynová chromatografie	31
1.3.4 Kapalinová chromatografie.....	33
2 Experimentální část	35
2.1 Použité chemikálie	35
2.2 Postup.....	35
2.3 Analytické metody	36
2.3.1 Kinematická viskozita.....	36
2.3.2 Obsah vody	37
2.3.3 Jodové číslo.....	37
2.3.4 Obsah oxiranových skupin.....	38
2.3.5 Kapalinová chromatografie.....	38
2.3.6 Další analytické metody.....	39

3	Výsledky a diskuse	41
3.1	Epoxidace olejů.....	42
3.2	Epoxidace methylesterů	43
3.2.1	Prvotní analytické testy.....	43
3.2.2	Průběh epoxidace	52
3.2.3	Viskozita	58
3.2.4	Obsah vody	61
4	Závěr.....	64
5	Seznam literatury.....	66

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Využití rostlinných olejů v procentech [9].....	15
Obrázek 2: Příprava biolubrikantů.....	16
Obrázek 3: Syntéza TMPE	17
Obrázek 4: Syntéza EGDE [12].....	19
Obrázek 5: Konvenční metoda epoxidace [17].....	21
Obrázek 6: Závislost konverze na čase při použití anorganických kyselin [20]	23
Obrázek 7: Vliv teploty na konverzi na oxiran [23]	25
Obrázek 8: Kyselá iontově-výměnná pryskyřice [24]	26
Obrázek 9: Vliv karboxylové kyseliny na epoxidaci [27]	27
Obrázek 10: Jodové číslo a obsah epoxidového kyslíku v průběhu reakce [29]	28
Obrázek 11: Schéma HPLC chromatografu [41].....	33
Obrázek 12: Automatický titrátor TitroLine 7750.....	37
Obrázek 13: Stanovení indukční periody oxidace	40
Obrázek 14: Příklad RANCIMAT.....	40
Obrázek 15: SIMDIS – řepkový olej (RO) a epoxidovaný řepkový olej (E_RO).....	43
Obrázek 16: Záznam SIMDIS – methylestery a epoxidované methylestery	44
Obrázek 17: Složení směsi v čase 0 h.....	45
Obrázek 18: Složení směsi v čase 3,5 h.....	45
Obrázek 19: Zastoupení methylesterů v průběhu epoxidace dle knihovny	46
Obrázek 20: Zastoupení epoxidovaných methylesterů v průběhu epoxidace.....	47
Obrázek 21: Chromatogram reakční směsi ME_PO v čase 0 a po 3,5 h.....	48
Obrázek 22: Chromatogram reakční směsi ME_SO v čase 0 a po 3,5 h.....	49
Obrázek 23: Chromatogram reakční směsi ME_RO v čase 0 a po 3,5 h	50
Obrázek 24: Chromatogram reakční směsi ME_FO v čase 0 a po 3,5 h.....	51
Obrázek 25: Epoxidace methylesterů oleje <i>Camelina sativa</i>	53
Obrázek 26: Epoxidace methylesterů palmového oleje.....	54
Obrázek 27: Epoxidace methylesterů slunečnicového oleje.....	54
Obrázek 28: Epoxidace methylesterů řepkového oleje.....	55
Obrázek 29: Obsah methylesterů jednotlivých olejů v průběhu epoxidace.....	56
Obrázek 30: Závislost indukční periody, jodového čísla a obsahu methylesterů na čase epoxidace	58
Obrázek 31: Závislost viskozity na obsahu E_ME-RO	60
Obrázek 32: Obsah vody při destilaci.....	62

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Obsah vyšších mastných kyselin v rostlinných olejích [9].....	14
Tabulka 2: Přehled katalyzátorů pro syntézu triesterů [11].....	17
Tabulka 3: Přehled katalyzátorů pro přípravu estolidů [11].....	20
Tabulka 4: Přehled katalyzátorů pro epoxidaci [11].....	21
Tabulka 5: Vlastnosti a složení olejů.....	35
Tabulka 6: Viskozita směsi RO a E_RO	42
Tabulka 7: Jodové číslo a epoxidový ekvivalent	52
Tabulka 8: Obsah methylesterů z olejů v závislosti na času epoxidace	55
Tabulka 9: Indukční periody epoxidů.....	57
Tabulka 10: Obsah methylesterů, jodové číslo a indukční perioda	57
Tabulka 11: Kinematická viskozita a obsah vody	59
Tabulka 12: Viskozita směsi epoxidovaného esteru a epoxidovaného oleje.....	59
Tabulka 13: Viskozitní index.....	61
Tabulka 14: Obsah vody při destilaci	62
Tabulka 15: Obsah vody ME a E_ME.....	63

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AIER	kyselé iontově-výměnné pryskyřice
CO	olej <i>Camelina Sativa</i>
EGDE	ethylenglykol diestery
E_ME	epoxidované methylestery
E_RO	epoxidovaný řepkový olej
FO	fritovací olej
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GC-MS	plynový chromatograf s hmotnostním detektorem
HPLC	vysokoúčinný kapalinový chromatograf
ME	methylestery
NMR	nukleární magnetická rezonance
PO	palmový olej
RO	řepkový olej
ROC	relativní konverze na oxiran
SIMDIS	simulovaná destilace
SO	slunečnicový olej
TGA	termogravimetrická analýza
TG	triacylglyceridy
TMPE	trimethylolpropan
EE	epoxidový ekvivalent, mol/kg
f	faktor odměrného roztoku látky
j.č.	jodové číslo, g I ₂ /100 g
k _i	konstanta viskozimetru
M _i	molární hmotnost látky, g/mol
m _i	hmotnost látky, g
v	kinematická viskozita, mm ² /s
ρ _i	hustota látky, g/cm ³
V _i	objem látky, ml

Úvod

Maziva neboli lubrikanty jsou látky na bázi oleje s rozsáhlým uplatněním v průmyslu. Používají se například ke snížení tření mezi povrchy, omezení opotřebení strojů, pro přenos tlaku a odvod tepla. Dle způsobu využití je lze rozdělit na oleje mazací (např. motorové, převodové) a na oleje speciální (hydraulické, transformátorové, kabelové, medicínální oleje) [1]. Výchozí surovinou pro výrobu maziv je především ropa, ale roste i význam lubrikantů připravených z obnovitelných zdrojů, převážně z rostlinných olejů.

Již ve starověku byly živočišné tuky a oleje využívány díky svým vlastnostem jako paliva a maziva [2]. V současnosti největší zastoupení na trhu mají minerální oleje. Tyto oleje se připravují z ropy pomocí destilace a rafinace, kdy dochází k oddělení příslušné frakce a její úpravě. Vlastnosti oleje mohou být vylepšeny přidávkami aditiv. Od 40. let 20. století začaly být minerální oleje nahrazovány syntetickými oleji, kde při výrobě dochází ke slučování kratších nízkomolekulárních řetězců za vzniku olejů o požadovaných vlastnostech. Výchozí látky pro výrobu syntetických olejů jsou také získávány z ropy jako v případě minerálních olejů. Výhodou syntetických olejů je, že na rozdíl od minerálních se nejedná o komplexní směs, ale o konkrétní sloučeniny. Nejčastěji používané jsou syntetické uhlovodíky (50-55 %) a organické estery (25 %), dále také polyglykoly (10 %) a estery fosfátů (5 %) [3].

Nyní maziva z obnovitelných zdrojů představují alternativu k mazivům získaným z ropy. Jedná se o rostlinné oleje a jejich chemické modifikace, které jsou v přírodě snadno odbouratelné a netoxické k živým organismům. Rostlinné oleje v porovnání s minerálními oleji mají vyšší mazivost, vysoký viskozitní index (nízké změny viskozity s teplotou), vyšší bod vzplanutí a nízké ztráty při zahřívání. Výhodou je také nižší množství vyprodukovaných emisí a nebezpečných látek pro životní prostředí. Nevýhodou rostlinných olejů je jejich nízká oxidační stabilita, omezené použití za nižších teplot, horší kompatibilita s barvami a tmely, jelikož rostlinné oleje mají v porovnání s minerálními oleji nižší viskozitu, a vyšší cena [4].

Oleje je možné dle nenasycenosti rozdělit na vysýchavé, polovysýchavé a nevysýchavé. Mezi vysýchavé oleje s vysokým stupněm nenasycenosti patří například lněný a tungový olej. V přítomnosti kyslíku zde dochází k polymeraci, což má za následek tuhnutí olejů, proto se uplatňují jako součást nátěrových hmot a laků. Polovysýchavé oleje jako například sójový nebo slunečnicový olej tvoří v přítomnosti kyslíku elastický film. Jsou méně nenasycené a jejich vysýchání trvá déle. Nevysýchavé oleje v přítomnosti kyslíku netuhnou ani po delší době a

nevytváří film. Používají se především v potravinářství jako například kokosový, olivový a palmový olej [5].

Rostlinné oleje je možné dále upravit a získat látku s lepšími mazacími vlastnostmi. Zde se využívá parciální selektivní hydrogenace, genetické modifikace, biotechnologií, přidavku aditiv, epoxidace a transesterifikace [6]. Lze takto upravit viskozitní index, bod vzplanutí nebo tuhnutí, oxidační stabilitu a zlepšit antikorozi vlastnosti.

Použití biolubrikantů je vhodné především v oblastech, kde by mohlo dojít k ohrožení životního prostředí, a to v blízkosti vodních toků, lesních porostech a zemědělských půdách. Uplatňují jako ztrátové mazání (řetězové oleje do pil a oleje do dvoutaktních motorů) nebo u strojů, kde může dojít k úniku olejů (hydraulické oleje, oleje pro motory, převodovky) [7].

Jedná se o první práci na katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice, která se zabývá epoxidací rostlinných olejů a jejich methylesterů.

1 Teoretická část

1.1 Rostlinné oleje

Rostlinné oleje jsou přírodní látky tvořené triacylglyceridy (TG) neboli estery glycerolu a vyšších mastných kyselin. Oleje jsou z rostlin (semen, fazolí, plodů) získávány pomocí lisování nebo extrakce a následně jsou dále upraveny. Způsob úpravy olejů závisí na jejich dalším použití. Některé oleje používané v potravinářství, například panenský olivový olej, se po lisování neupravují [8]. Jednotlivé druhy olejů se od sebe liší svým složením: (i) různým zastoupením mastných kyselin v molekule TG a (ii) obsahem dalších látek (voda a mastné kyseliny). Jelikož se nejedná o syntetické látky, může se podíl určitých mastných kyselin lišit i v případě, že se jedná o stejný druh oleje, a pro zjištění přesného složení je třeba provést analýzu konkrétního vzorku.

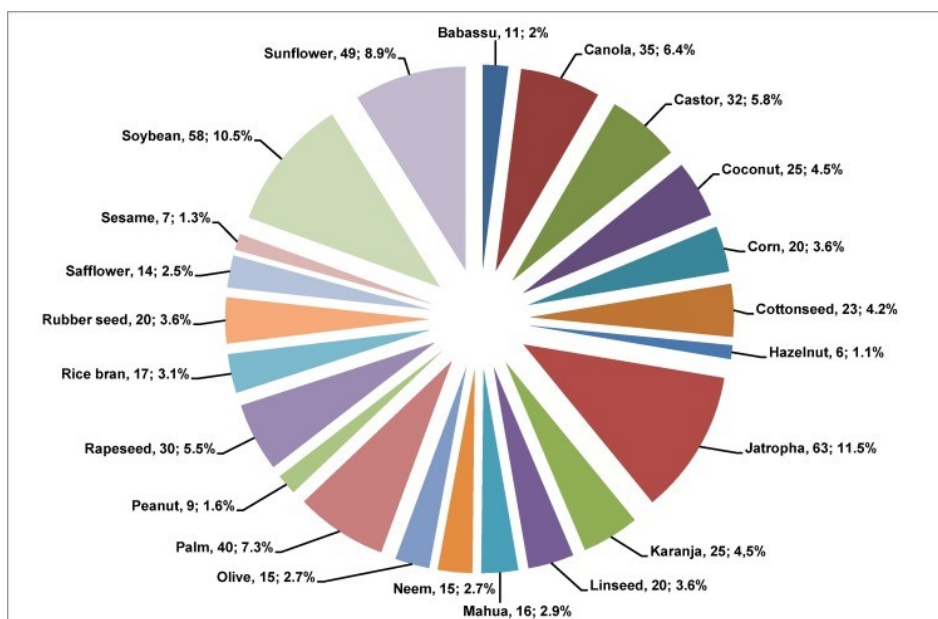
V Tabulce 1 jsou uvedena procenta mastných kyselin v rostlinných olejích. Nejčastěji se v olejích vyskytují kyselina palmitová, stearová, olejová, linolová a linolenová.

Tabulka 1: Obsah vyšších mastných kyselin v rostlinných olejích [9]

Kyseliny	Laurová	Myristová	Palmitová	Stearová	Olejová	Ricinolejová	Linolová	Linolenová
	12:0 $C_{12}H_{24}O_2$	14:0 $C_{14}H_{28}O_2$	16:0 $C_{16}H_{32}O_2$	18:0 $C_{18}H_{36}O_2$	18:1 $C_{18}H_{34}O_2$	18:1 OH $C_{18}H_{34}O_3$	18:2 $C_{18}H_{32}O_2$	18:3 $C_{18}H_{30}O_2$
Zdroj oleje								
Canola	–	–	4,52	1,99	60,43	–	21,19	9,42
Kokos	46,7	18,75	9,73	2,78	6,86	–	2,25	0,04
Kukuřice	–	–	11,88	2,1	27,23	–	57,74	0,64
Bavlna	–	0,72	25,19	1,79	16,47	–	54,83	0,19
Jatropha	0,71	0,27	14,39	5,83	42,05	–	35,9	0,23
Len	0,03	0,04	5,18	3,26	19,04	–	16,12	54,59
Olivy	–	0,08	11,26	2,79	74,52	–	9,82	0,51
Palmy	0,36	1,13	42,31	4,27	40,9	–	10,07	0,28
Arašíd	–	–	10,33	2,79	49,63	–	31,52	0,64
Řepka	–	0,04	4,06	1,54	62,29	–	20,65	8,71
Sója	0,08	0,12	11,5	4,11	23,5	–	53,33	6,76
Slunečnice	–	0,04	6,35	3,92	20,91	–	67,58	0,17

Zde je zřejmé, že každý druh oleje obsahuje jiné zastoupení jednotlivých mastných kyselin. V oleji z rostliny *Jatropha* tvoří největší podíl kyselina olejová (42,05 %), kyselina linolová (35,9 %) a kyselina palmitová (14,39 %). Tyto kyseliny mají také největší zastoupení u olejů slunečnicového (kyselina linolová 67,58 %, kyselina olejová 20,91 % a kyselina palmitová 6,35 %) a sójového (kyselina linolová 53,33 %, kyselina olejová 23,5 % a kyselina palmitová 11,5 %). Naopak v případě palmového oleje tvoří největší procento mastných kyselin kyselina palmitová (42,31 %) a olejová (40,9 %), kyseliny linolové je zde pouze 10,07 %. V České republice je často využíván olej řepkový, kde největší zastoupení má kyselina olejová (62,29 %), kyselina linolová (20,65 %) a kyselina linolenová (8,71 %).

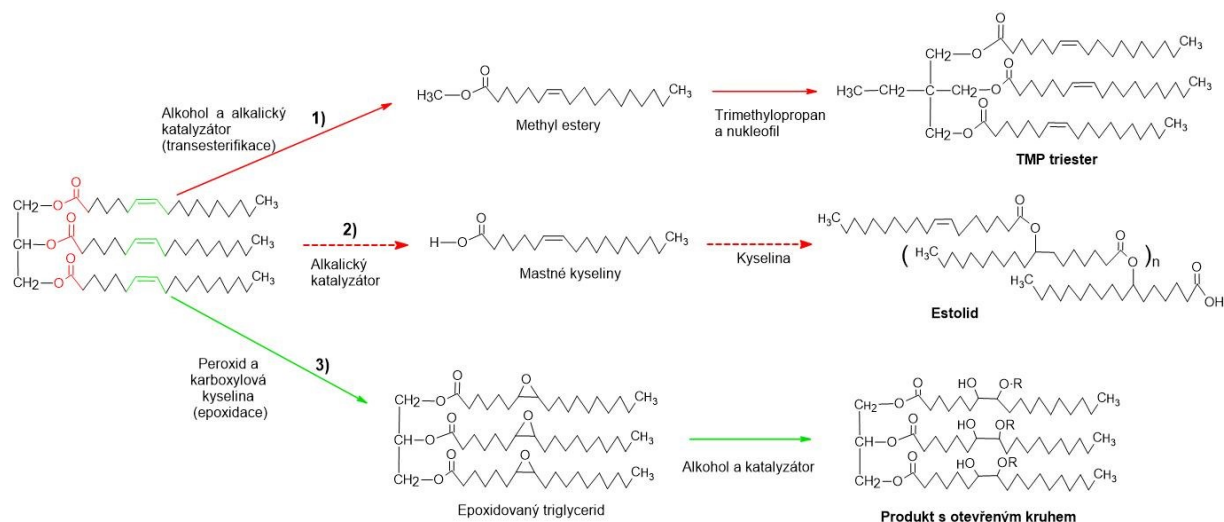
V současnosti jsou dle statistik nejčastěji studovány oleje z rostliny *Jatropha* (11,5 %), ze sóji (10,5 %), slunečnice (8,9 %) a palmy (7,3 %). Zastoupení dalších rostlinných olejů v oblasti výzkumu je uvedeno v grafu (Obrázek 1). Výběr těchto surovin je ovlivněn jejich dostupností a lokalitou [9].



Obrázek 1: Využití rostlinných olejů v procentech [9]

1.2 Příprava biolubrikantů

Přímé použití rostlinných olejů jako biolubrikantů je omezeno jejich nízkou oxidační a tepelnou stabilitou, které způsobují přítomné nenasycené mastné kyseliny. Naopak živočišné tuky tvořené nasycenými mastnými kyselinami mají vyšší oxidační stabilitu, ale špatné vlastnosti při nízkých teplotách. Rostlinné oleje lze dále upravit pomocí přidavku antioxidantů, změnou profilu mastných kyselin nebo katalytickou přeměnou funkčních skupin [6]. Způsoby přeměny jsou znázorněny v schématu (Obrázek 2).



Obrázek 2: Příprava biolubrikantů

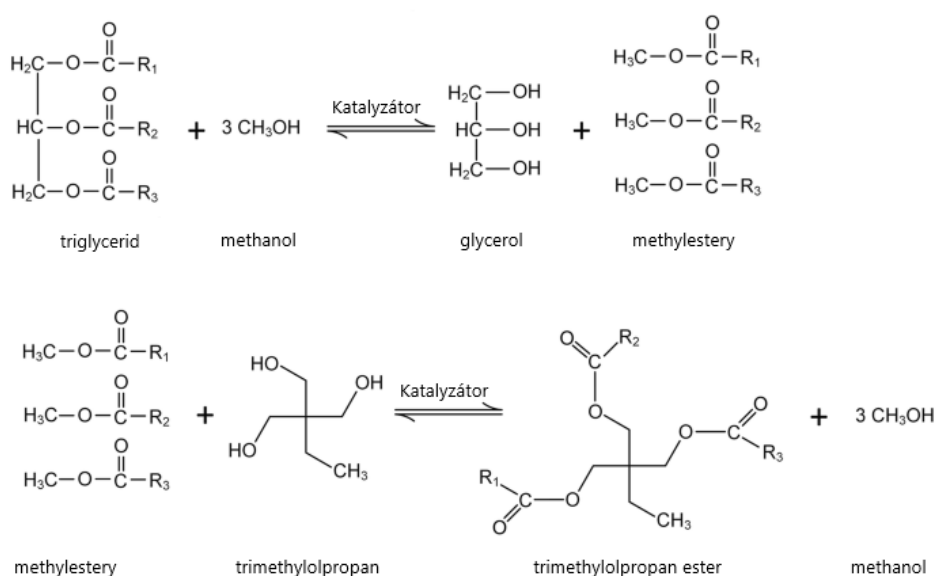
První možností je příprava trimethylpropan triesterů (TMPE). Nejprve probíhá reakce oleje s alkoholem za přítomnosti katalyzátoru (obvykle alkalického) neboli transesterifikace. Vznikají zde methylestery, které dále reagují s jiným alkoholem (například trimethylpropan) a katalyzátorem a výsledným produktem je poté triester.

Druhá možnost přípravy biolubrikantů je přeměna olejů na estolidy pomocí hydrolýzy. V přítomnosti alkalického katalyzátoru nejprve dochází k rozkladu esteru na mastné kyseliny a poté v přítomnosti kyselého katalyzátoru dochází k vytvoření vazby mezi karboxylovou skupinou jedné mastné kyseliny a dvojnou vazbou C=C druhé. Výsledným produktem je estolid, který lze připravit i bez použití katalyzátorů.

Třetí možností je epoxidace olejů. Reakce oleje s peroxidem vodíku probíhá za přítomnosti karboxylové kyseliny (reakční činidlo) a silné kyseliny (katalyzátor). Vzniká zde epoxidovaný triglycerid, který lze použít jako biolubrikant, nebo může následovat další reakce s alkoholem v přítomnosti katalyzátoru, kdy dojde k otevření oxiranového kruhu.

1.2.1 Syntéza triesterů

Příprava biolubrikantů probíhá ve dvou krocích (Obrázek 3). Prvním krokem je transesterifikace rostlinného oleje. Jedná se o reakci oleje s alkoholem v přítomnosti katalyzátoru, kdy nejčastější je použití methanolu jako alkoholu a hydroxidu sodného jako homogenního alkalického katalyzátoru. Produktem jsou methyl estery mastných kyselin a jako vedlejší produkt vzniká glycerol. Methyl estery se účastní další reakce s alkoholem (například trimethylolpropan) a methoxidem sodným jako katalyzátorem, který je možné použít i pro transesterifikaci. Výsledným produktem je triester (v případě trimethylolpropanu je to trimethylolpropan ester (TMPE)) [10].



Obrázek 3: Syntéza TMPE

Na druhý krok lze použít katalyzátory homogenní, heterogenní nebo enzymatické.

V Tabulce 2 jsou uvedeny katalyzátory pro výrobu biolubrikantů s využitím transesterifikace, výchozí látky, reakční podmínky a dosažené výtěžky.

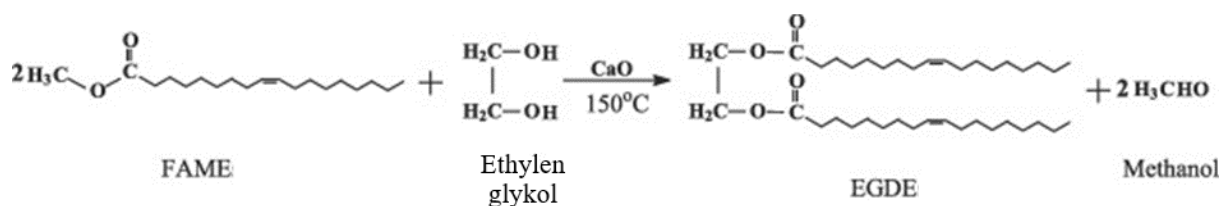
Tabulka 2: Přehled katalyzátorů pro syntézu triesterů [11]

Katalyzátory	Výchozí látky	Reakční podmínky (teplota/tlak/čas/další)	Výtěžek, %
Methoxid vápenatý	Palmový ME, TMP	180 °C / 50 mbar / 8 h	92.4
Methoxid sodný	Canola biodiesel, ME, TMP	110 °C / 1 mbar / 5 h	90.9

Katalyzátory	Výchozí látky	Reakční podmínky (teplota/tlak/čas/další)	Výtěžek, %
Dibutyltin dilaurát	Castor biodiesel, TMP	170 °C / 0.01 bar	89.7
KOH	UCO ME, TMP	128 °C / 200 Pa / 1.5 h	85.7
Fe-Zn kyanid	Slunečnicový olej, oktanol	170 °C / 8 h	98
p-toluensulfonová kyselina	Rubber ME, NPG/TMP/PE	135-140 °C do ukončení reakce	94.5-96.5
C Antarctica lipása	Řepkový ME, NPG/TMP/PE	200 °C / 50 h	98
p-toluensulfonová kyselina	Thumba ME, xylen, NPG/TMP/PE	135-140 °C do ukončení reakce	89-95
1 % NaOCH ₃	Jatropha, TMP	150 °C / 10 mbar / 3 h	47
Ca(OH) ₂	Telfairia occidentalis, TMP	160 °C / 6 h	81.4
2 % H ₂ SO ₄	Rubber, TMP	150 °C / 5 h	79
0,8 % o-fosforečná kyselina	Castor, TMP	120 °C / 1 h	96.6

Syntéza biolubrikantů z palmového oleje a oleje *Jatropha* byla provedena v práci [10], kde byla provedena homogenní alkalicky katalyzovaná transesterifikace s následným oddělením nežádoucích příměsí. Metylestery olejů o hmotnosti 150 g byly smíseny s trimethylolpropanem a temperovány na teplotu 120-130 °C. Poté bylo přidáno 0,9-1 hm.% methoxidu sodného jako katalyzátoru (v závislosti na typu methylesterů). Reakce probíhala za sníženého tlaku po dobu 4 h. Po ukončení byla směs ochlazena na laboratorní teplotu, byl přidán ethyl acetát a pomocí vakua odstraněn katalyzátor. Výsledné TMPE připravené z palmového oleje a oleje *Jatropha* byly poté analyzovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a termogravimetrické analýzy (TGA) [10].

V práci [12] byla popsána výroba biolubrikantů ze slunečnicového, sójového, Jatropha a odpadního oleje. Nejprve byla provedena transesterifikace, kdy byl molární poměr methanol:olej 6:1 a množství hydroxidu draselného 1 hm.%. Reakce probíhala 60 min při teplotě 60 °C. Připravené methylestery jednotlivých olejů o hmotnosti 500 g poté reagovaly s 53 g ethylenglykolu v přítomnosti oxidu vápenatého jako heterogenního alkalického katalyzátoru (1,2 hm.%) při teplotě 150 °C za stálého míchání (Obrázek 4). Výsledným produktem jsou poté ethylen glykol diestery neboli (EGDE) získané z jednotlivých olejů, u kterých byla provedena analýza pomocí FTIR a TGA [12].



Obrázek 4: Syntéza EGDE [12]

Biolubrikanty byly v práci [13] připraveny reakcí TMPE nebo neopentyl glykolu (NPG) se sójovým olejem v přítomnosti enzymu lipázy jako katalyzátoru. Sójový olej byl nejprve upraven destilací tak, aby obsahoval více než 90 % volných mastných kyselin. K oleji byl za stálého míchání přidán TMPE nebo NPG a enzym Lipomod 34MDP (4 hm.%). Tato reakce probíhala při teplotě 45 °C a v průběhu byly odebrány vzorky. Obsah volných mastných kyselin byl poté stanoven alkalimetrickou titrací 0,04 mol/dm³ roztokem hydroxidu sodného. Struktura a čistota produktu byla sledována pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) [13].

1.2.2 Syntéza estolidů

Druhou možností, jak lze z olejů připravit biolubrikanty, je syntéza estolidů, která probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je hydrolýza esterů rostlinného oleje v přítomnosti alkalického katalyzátoru (např. hydroxidu draselného) a vznikají jednotlivé mastné kyseliny. Ve druhém kroku dochází u mastných kyselin k vytvoření karbokationtu v místě, kde se nachází vazba C=C. Tento karbokationt poté nukleofilně reaguje s karboxylovou skupinou další mastné kyseliny za vzniku estolidu. Tato reakce probíhá v přítomnosti kyselého katalyzátoru jako například kyselina chloristá nebo kyselina sírová, ale je možné i provedení reakce bez katalyzátoru [14].

Tabulka 3: Přehled katalyzátorů pro přípravu estolidů [11]

Katalyzátory	Výchozí látky	Reakční podmínky (teplota/tlak/čas/další)	Výtěžek, %
H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , nebo p-toluensulfonová kyselina	Slunečnicový olej	50-100 °C (v závislosti na katalyzátoru) / 3-24 h	---
H ₂ SO ₄	Olivový olej	100 °C / 3-24 h	---
H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , nebo p-toluensulfonová kyselina	Ricinoolejová kyselina	50-100 °C (v závislosti na katalyzátoru)	---
Tin (II) 2-ethylhexanoát	Castor 2-EH ester, laurová kyselina	130 °C / 12–18 Pa / 24 h	73
BF ₃	Estolid kyseliny olejové, lineární alkoholy	60-80 °C, dokud reakce neproběhla z 99 %	---
HClO ₄	Coriander FA, 2-EH, s různými FA	Estolid: 60 °C / 7.5-10.9 kPa / 24 h Ester: další 3-4 h poté přidán 2-EH	65-76
---	Castor 2-EH ester estolid, butanethiol	-28 to -18 °C / 3 h / fotochemický reaktor	96

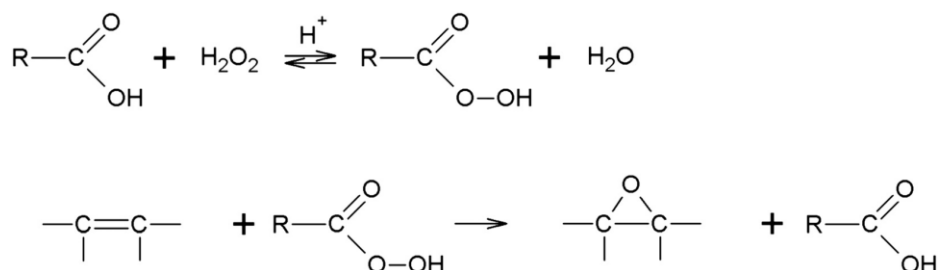
1.2.3 Epoxidace

Poslední možností je epoxidace olejů. Při epoxidaci dochází k odstranění dvojné vazby mezi dvěma uhlíky a v přítomnosti atomu kyslíku vzniká epoxidová funkční skupina (oxiran). Obecně tedy platí, že vyššího stupně epoxidace se dosáhne s oleji s vyšším obsahem mastných kyselin obsahujících dvojnou vazbu. Vzniklý epoxid může být meziproduct pro další reakce a dochází poté k otevření oxiranového kruhu a navázání dalších funkčních skupin. Oleje po úpravě pomocí epoxidace mají vyšší oxidační stabilitu, vyšší adsorpci na kovové povrchy a tím i lepší mazivost, nižší viskozitní index a vyšší bod tuhnutí [15]. Metody epoxidace lze rozdělit podle typu použitého katalyzátoru: (i) homogenní, (ii) pomocí kyselé iontoměničové pryskyřice, (iii) pomocí enzymů, (iv) za použití kovového katalyzátoru a jiné.

Konvenční metoda (homogenní katalýza)

Konvenční metoda je nejrozšířenější způsob epoxidace rostlinných olejů, který je využíván i v průmyslu. Obvykle se jedná o reakci oleje s koncentrovaným peroxidem vodíku (30 %) a karboxylovou kyselinou (kyselina octová nebo kyselina mravenčí) v přítomnosti silné anorganické kyseliny (HCl, H₂SO₄, HNO₃) jako katalyzátoru [16].

Při této metodě reaguje nejprve karboxylová kyselina s peroxidem vodíku v přítomnosti H^+ iontů za vzniku peroxokyseliny, která se vytváří in-situ. Peroxokyselina poté reaguje s olejem v místě, kde se nachází dvojná vazba, zde dochází ke vzniku oxiranového kruhu (Obrázek 5).



Obrázek 5: Konvenční metoda epoxidace [17]

Reakce probíhá při teplotách 30-75 °C a s vyšší teplotou dochází k rychlejší hydrolyze epoxidů. Nevýhodou konvenční metody je nízká selektivita, protože probíhají bočné reakce. Reakcí peroxokyseliny a silné anorganické kyseliny dochází k otevírání oxiranového kruhu. Dalším typem bočné reakce je katalytická izomerace oxiranového kruhu za vzniku keto a di-keto derivátů. Aby bylo zabráněno nežádoucím bočným reakcím, je nutné po proběhnutí reakce kyseliny zneutralizovat (např. přidavek hydroxidu sodného) nebo promýt teplou vodou, dokud pH nebude neutrální [17].

V Tabulce 4 jsou uvedeny katalyzátory pro výrobu biolubrikantů pomocí epoxidace, výchozí látky, reakční podmínky a dosažené výtěžky.

Tabulka 4: Přehled katalyzátorů pro epoxidaci [11]

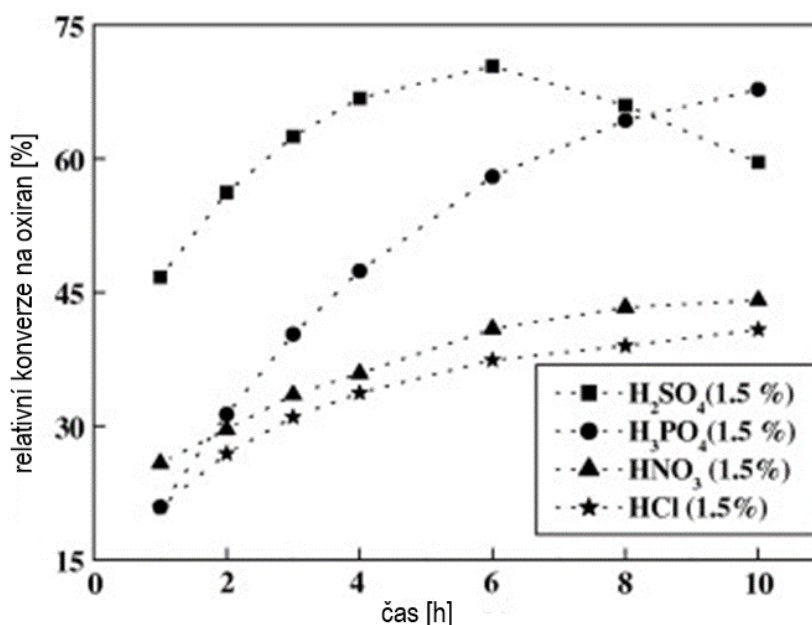
Katalyzátory	Výchozí látky	Reakční podmínky (teplota/tlak/čas/další)	Výtěžek, %
---	Kyselina olejová, kyselina mravenčí, H_2O_2	4 °C / 2 h	---
---	Passion fruit olej, kyselina mravenčí, H_2O_2	10 °C při přidávání H_2O_2 , poté ohřev na 60 °C, 7 h	---
H_2SO_4	Jatropha olej, kyselina mravenčí, H_2O_2	10 °C po dobu 2 h při přidávání H_2O_2 , poté 60 °C do konce reakce	96
sulfátovaný- SnO_2 katalyzátor	Canola olej, kyselina octová, H_2O_2	70 °C / 6.5 h	---
---	Methyl oleát, kyselina mravenčí, H_2O_2	---	97
---	Methyl linolenát, kyselina mravenčí, H_2O_2	---	85
H_2SO_4 , H_3NSO_3 , nebo CH_4O_3S	Epoxidovaný hořčičný olej, 2-EH	120 °C do konce reakce	92-95

Katalyzátory	Výchozí látky	Reakční podmínky (teplota/tlak/čas/další)	Výtěžek, %
sulfatovaný Ti-SBA-15	Epoxidovaný canola olej, acetanhydrid	130 °C / 5 h	100
H ₂ SO ₄	Epoxidovaný sojový olej, Guerbet alkoholy	110 °C / 20 h / 0,47 mol alkohol	---
CaO	Epoxidované FA UCO ME, methanol, isooktadekanol	90-140 °C	---
Pyridin	9,10-hydroxyacyloxy-stearová kyselina ME, CCl ₄ , acylchloridy	50 °C / 5 h	66-88
p-toluensulfonová kyselina	Monoepoxid kyseliny linolové, kyselina olejová	70-80 °C po dobu 1,5 h přidávána kyselina olejová, poté 90-110 °C po dobu 3-6 h	---
Amberlyst-15	Epoxidovaný canola olej, n- butanol	100 °C / 15 h	---
p-toluensulfonová kyseliny	Epoxidovaný lněný olej, kyselina olejová, xylen	150 °C / 4-5 h	---

V práci [18] byla provedena epoxidace oleje z rostliny *Jatropha* za použití kyseliny mravenčí (85 %), kyseliny sírové a vodného peroxidu vodíku (30 %). Nejprve byla za mechanického míchání a teploty 10 °C připravena směs z 500 g oleje *Jatropha*, 44,5 ml kyseliny mravenčí a 6,1 ml kyseliny sírové. Roztok peroxidu vodíku o objemu 460 ml byl poté pomalu přidáván pomocí dělicí nálevky po dobu 2 h. Pomalé přidávání peroxidu brání přehřívání směsi z důvodu exotermní reakce. Po přidávku peroxidu reakce pokračovala za stálého míchání při teplotě 60 °C. Po ukončení reakce byla výsledná směs zchlazena a promyta vodou pro odstranění kyselin. Pro separaci produktu z vodné fáze byl použit hydroxid etylacetát. Poté byl produkt sušen bezvodým síranem sodným a byl sušen za sníženého tlaku. U produktu byl stanoven výtěžek (96 hm.%) a obsah oxiranu (Kapitola 1.3.2) a byl analyzován pomocí infračervené spektroskopie a nukleární magnetické rezonance [18].

Epoxidace bavlníkového oleje byla popsána v práci [19]. Pro tuto reakci byla použita kyselina octová (99-100 %), peroxid vodíku (30 %) a kyselina sírová (98 %). Ke 200 ml oleje byla přidána kyselina octová a směs byla míchána po dobu 30 min. Poté byl po kapkách přidáván peroxid vodíku a celkový čas reakce byl 4-6 h. V průběhu reakce a po ukončení byly odebrány vzorky, které byly nejprve filtrovány, poté extrahovány pomocí diethyl etheru a následně promyty horkou vodou pro odstranění kyselin. U produktu bylo stanoveno jodové číslo (Kapitola 1.3.1.) a obsah oxiranu (Kapitola 1.3.2) [19].

V práci [20] byla také provedena epoxidace bavlníkového oleje pomocí kyseliny octové (99 %) nebo kyseliny mravenčí (85 %), peroxidu vodíku (50 %) a anorganické kyseliny jako katalyzátoru. Z anorganických kyselin byla použita kyselina sírová (98 %), kyselina dusičná (70 %), kyselina fosforečná (85-87 %) a kyselina chlorovodíková (35 %). Nejprve bylo k oleji přidáno odpovídající množství karboxylové kyseliny a katalyzátoru a mícháno po dobu 30 min. Poté byl k reakční směsi po kapkách přidáván peroxid vodíku. Po ukončení reakce byly vzorky extrahovány pomocí diethyl etheru a promyty studenou a horkou vodou. Poté byla určena hodnota jodového a oxiranového čísla. Měření bylo provedeno při teplotách 30-75 °C, kdy bylo nejvyšší konverze na oxiran dosaženo při 60 °C. Při vyšších teplotách je konverze nižší z důvodu zvýšení rychlosti hydrolýzy oxiranu a při nižších teplotách probíhá epoxidace pomaleji. Vliv na konverzi má také množství peroxidu vodíku a karboxylové kyseliny. Byla provedena měření s použitím kyseliny mravenčí a kyseliny octové. V případě kyseliny mravenčí bylo dosaženo konverze na oxiran 67,5 %, což je vyšší než v případě kyseliny octové, kdy bylo dosaženo konverze 55,7 %. Pokud ale byla porovnána jodová čísla při maximální konverzi, tak u kyseliny mravenčí je jeho hodnota vyšší a vzniká zde více nežádoucích produktů. V práci byl také sledován vliv množství peroxidu vodíku a kyseliny octové a vhodnost jednotlivých anorganických kyselin (Obrázek 6).



Obrázek 6: Závislost konverze na čase při použití anorganických kyselin [20]

Na Obrázku 6 jsou porovnány hodnoty konverze na oxiran v závislosti na čase za katalýzy anorganickými kyselinami. Z grafu je zřejmé, že nejlepších výsledků je dosaženo při použití kyseliny sírové, kdy v čase 6 h je konverze na oxiran přibližně 70 %. V případě kyseliny

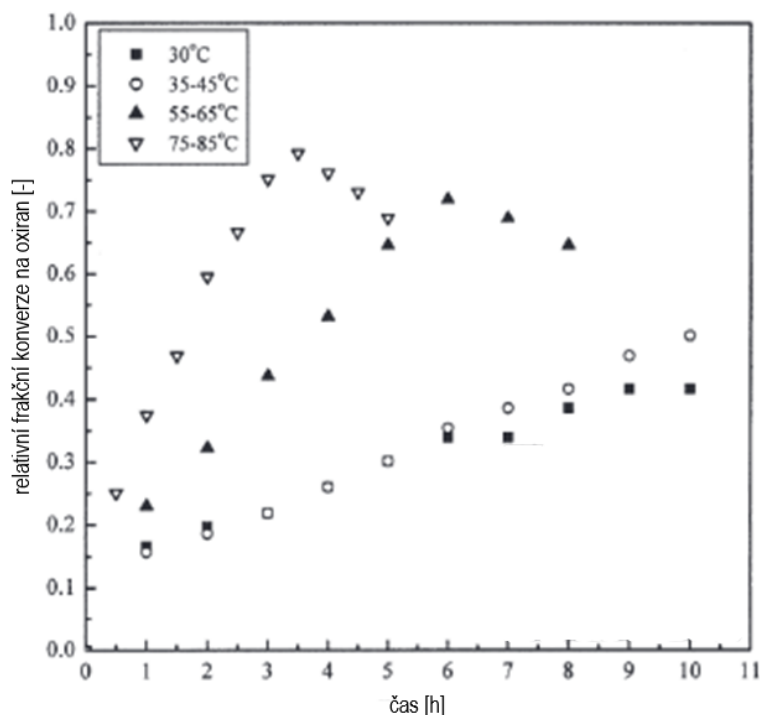
fosforečné je dosaženo konverze 67,5 %, ale až po 10 h. Kyselina dusičná a chlorovodíková umožňují dosažení pouze nízké konverze a nejsou pro tuto reakci vhodné [20].

Epoxidace řepkového oleje je popsána v práci [21]. Do vsádkového reaktoru bylo přidáno 326 ml řepkového oleje, 31,4 ml kyseliny mravenčí (molární poměr 0,75:1 na hmotnost oleje) a 0,358 ml 1 % kyseliny sírové jako katalyzátor. Reakční směs byla za stálého míchání chlazena na teplotu 0-10 °C. Poté bylo během 15 min přidáno po kapkách 265,72 ml 30 % peroxidu vodíku. Reakční směs byla následně ohřáta na 55-60 °C. Po ukončení reakce byla provedena dekantace pro oddělení epoxidovaného oleje od vodné fáze. Epoxidovaný olej byl poté promyt teplou vodou pro odstranění nežádoucích látek. K otevření oxiranového kruhu byly použity methanol a voda (molární poměr olej:methanol:voda 1:4:2) a para-toluensulfonová kyselina jako katalyzátor. Při otevření došlo k navázání -CH₃ skupiny na kyslík z oxiranového kruhu a k navázání -OH skupiny na sousední atom uhlíku, který byl předtím součástí kruhu. V průběhu reakce byly odebírány vzorky, které byly promyty teplou vodou, extrahovány v děličce pomocí ethyl acetátu a následně sušeny. U produktů bylo stanoveno jodové číslo, obsah oxiranu a změřeno FTIR spektrum [21].

V práci [22] byla provedena příprava lubrikantu z oleje ryby Tilapia ve 3 krocích: transesterifikace, epoxidace a reakce otevírající oxiranový kruh. Nejprve byla provedena homogenní alkalická transesterifikace za použití methanolu a hydroxidu draselného. Reakce probíhala 1 h při teplotě 60 °C. Poté proběhla separace methylesterové a glycerolové fáze. K 80 g methylesteru bylo přidáno 200 ml toluenu a 14 ml kyseliny mravenčí. K této směsi bylo po kapkách přidáno 100 ml peroxidu vodíku během 60 min. Reakce probíhala při laboratorní teplotě po dobu 16 h. Poté byla organická vrstva promyta 10 % hydrogenuhličitanem sodným a za sníženého tlaku byl odstraněn toluen sloužící jako rozpouštědlo a produkt byl analyzován pomocí FTIR a NMR. Výtěžek epoxidovaných methylesterů byl 94 hm.%. Následně bylo k 20 g epoxidu přidáno 50 ml toluenu a při 80 °C po dobu 1,5 h bylo po kapkách přidáváno odpovídající množství alkoholu (hexanol, 2-etyl hexanol, isoamyl alkohol) a kyseliny p-toluensulfonové jako katalyzátor. Výtěžek biolubrikantů dle typu alkoholu byl 78-87 hm.% [22].

Epoxidace Karanja oleje byla popsána v práci [23]. Nejprve bylo k oleji přidáno odpovídající množství kyseliny octové a kyselina sírová jako katalyzátor. Směs byla poté míchána po dobu 30 min. Následně byl po kapkách přidáván 30 % peroxid vodíku po dobu 30 min. V průběhu reakce po dobu 10 h byly odebírány vzorky, u kterých poté byla provedena extrakce diethyl

etherem a byly promyty vodou pro odstranění volných kyselin. U jednotlivých vzorků bylo stanoveno jodové číslo a obsah oxiranu. Zde bylo provedeno více experimentů a pozorován vliv rychlosti míchání, teploty (Obrázek 7), množství peroxidu vodíku a kyseliny octové.



Obrázek 7: Vliv teploty na konverzi na oxiran [23]

Na Obrázku 7 jsou porovnány hodnoty konverze při různých teplotách. Ve všech případech se jedná o reakci 28,8 g oleje, 17 g peroxidu vodíku, 3 g kyseliny octové a 0,40 g kyseliny sírové (2 %) při rychlosti míchání 2500 rpm. Nejvyšší konverze na oxiran bylo dosaženo při teplotě 75-85 °C, kdy po 3,5 h byla konverze 80 % a poté klesá. Při nižších teplotách konverze roste výrazně pomaleji a při 30 °C je po 10 h dosaženo konverze pouze 0,4 [23].

Katalýza za kyselých iontoměničových pryskyřic

Pro katalýzu je možné využít i kyselých iontoměničových pryskyřic (označovány jako AIER, zkratka z názvu Acidic Ion Exchange Resin). Pryskyřice je nerozpustný gelový katalyzátor, který je tvořen organickými polymery nažloutlé barvy (Obrázek 8). Běžně se používá ke katalýze esterifikace, kondenzace, hydrolýzy, dehydratace a dalších chemických reakcí.

Nejprve probíhá reakce peroxidu vodíku s karboxylovou kyselinou (kyselina mravenčí, kyselina octová) za vzniku peroxykyseliny. Poté dochází k interakci peroxykyseliny

s katalyzátorem. Homogenní katalyzátory jsou cenově dostupnější, ale zároveň obtížně recyklovatelné a probíhají bočné reakce. Heterogenní katalyzátory lze z reakční směsi snadno separovat a zároveň také snižují degradaci epoxidových skupin [16].



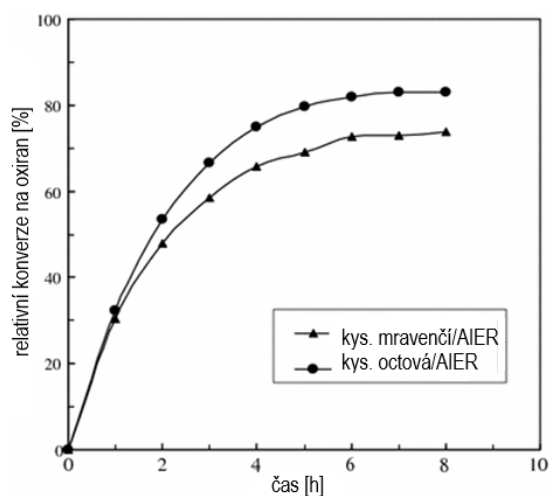
Obrázek 8: Kyselá iontově-výměnná pryskyřice [24]

Epoxidace řepkového oleje byla provedena v práci [25]. Tento olej reaguje s kyselinou octovou a peroxidem vodíku za vzniku epoxidů. V případě kyseliny mravenčí nebylo nutné použití katalyzátoru, ale její použití není ekonomicky výhodné. Při nahrazení této kyseliny je nutné použít kyselý katalyzátor. V práci byla jako katalyzátor použita amberlitová pryskyřice (Amberlite IR120 H). Reakce probíhala ve vodní lázni za stálého míchání. Nejprve bylo smíseno 50 g oleje, kyseliny octové a katalyzátoru. Následně byl k připravené směsi přidáván peroxid vodíku (30 % nebo 50 %) a poté směs 5 h reagovala při teplotě 50-60 °C. Po odfiltrování katalyzátoru byla odseparována organická fáze, které byla třikrát promyta 150 ml nasyceným roztokem uhličitanu sodného a třikrát 150 ml vodou o teplotě 50 °C. Organická vrstva byla sušena pomocí síranu hořečnatého a následně, který byl následně vakuovou filtrací odstraněn [25].

V práci [26] byla také provedena epoxidace řepkového oleje. K 90,4 g oleje byla přidána nejprve kyselina octová a pryskyřice Amberlite IR120 H (22 % na hmotnost oleje). Směs byla 30 min míchána při teplotě 65 °C. Poté bylo během 30 min po kapkách přidáno 68 g peroxidu vodíku o koncentraci 30 %. Reakce pokračovala 7 h za intenzivního míchání. Následně byl produkt odfiltrován, extrahován diethyl etherem v děličce a pro odstranění volných mastných kyselin byl promyt studenou a horkou vodou. U produktu bylo stanoveno oxiranové a jodové číslo. Připravený epoxidovaný olej poté reagoval s alkoholem (n-butanol, amyl alkohol a 2-ethylhexanol) v přítomnosti katalyzátoru Amberlyst 15 při teplotě 100 °C po dobu 15 h. Při této reakci došlo k rozbití oxiranového kruhu a výsledný produkt byl poté analyzován pomocí FTIR, NMR a TGA [26].

V práci [27] byla popsána epoxidace řepkového oleje. Nejprve bylo ke 22,6 g oleje přidáno odpovídající množství kyseliny octové nebo mravenčí v molárním poměru karboxylové

kyseliny k ethylenové nenасыcenosti 0,5:1 (ethylenová nenасыcenost neboli ekvivalent dvojných vazeb odpovídá počtu dvojných vazeb obsažených v molekule oleje [28]). Jako katalyzátor byl použit Amberlite IR120 H (22 hm.% na hmotnost oleje) a směs byla míchána po dobu 30 min. Poté bylo během 30 min po kapkách přidáno 17 g 30 % peroxidu vodíku (poměr peroxidu k ethylenové nenасыcenosti 1,5:1). V průběhu reakce byly odebírány vzorky, které byly extrahovány diethyl etherem, promyty studenou a horkou vodou a byl stanoven obsah oxiranu a jodové číslo. Dále byla také změřena FTIR a NMR spektra.

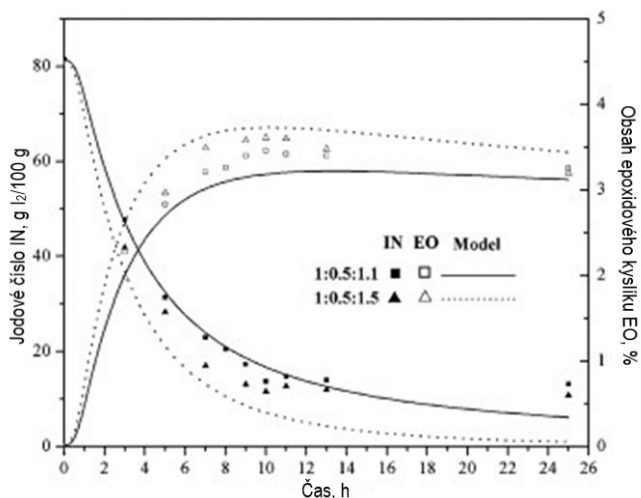


Obrázek 9: Vliv karboxylové kyseliny na epoxidaci [27]

Na Obrázku 9 je porovnána závislost relativní konverze na oxiran (podíl získaného množství oxiranu po reakci a množství, které lze teoreticky získat) v závislosti na čase při použití kyseliny octové a kyseliny mravenčí za stejných reakčních podmínek. V případě kyseliny octové bylo dosaženo po 7 h konverze 83 %, což je více, než u kyseliny mravenčí, kdy bylo dosaženo konverze pouze 73 % [27].

Epoxidace ricinového oleje byla popsána v práci [29]. Nejprve bylo ke 100 g oleje přidáno odpovídající množství benzenu jako rozpouštědla, kyseliny octové a pryskyřice Amberlite IR120 jako katalyzátor. Poté byl po kapkách přidáván peroxid vodíku po dobu 1 h. Teplota v průběhu epoxidace byla udržována na 303 K, po přidání peroxidu byla zvýšena na 323 K. V průběhu reakce byly odebírány vzorky, u kterých byla separována olejová fáze od vodné. Olejová fáze byla rozpuštěna v diethyl etheru, promyta destilovanou vodou o teplotě 308 K pro odstranění kyselin a sušena pomocí bezvodého síranu sodného. Po filtraci byl odpařen ether, benzen a voda při teplotě 333 K a tlaku 3-4 kPa. U všech vzorků bylo stanoveno jodové číslo a obsah epoxidového kyslíku. Katalyzátor je po této reakci možné znovu použít. Po ukončení

reakce může být odfiltrován, promyt vodou a diethyl etherem a usušen, poté je připraven pro další použití.



Obrázek 10: Jodové číslo a obsah epoxidového kyslíku v průběhu reakce [29]

Na Obrázku 10 je znázorněna časová závislost stanoveného jodového čísla a obsahu epoxidového kyslíku na čase. Molární poměr výchozích látek byl pro ethylenová nenasycenost:kyselina octová: peroxid vodíku (30 hm.%) 1:0,5:1,1 a 1:0,5:1,5 v přítomnosti 5 hm.% Amberlite IR120 a teplotě 323 K. V případě jodového čísla dochází k poklesu z hodnoty 82 na méně než 10. U obsahu epoxidového kyslíku dochází k nárůstu na 3-3,5 % podle složení směsi [29].

Epoxidace za použití kovového katalyzátoru

Při epoxidaci za použití kovového katalyzátoru jsou nejběžnější katalyzátory na bázi titanu, molybdenu a wolframu. Epoxidace probíhá stejně jako v případě homogenní katalýzy, ale součástí reakční směsi je také kovový katalyzátor, který má zvýšit konverzi na epoxidy a zvýšit jejich stabilitu. Při použití katalyzátoru na bázi titanu je možné dosáhnout vysoké efektivity epoxidace [16].

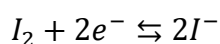
Enzymatická katalýza

Metodou šetrnou k životnímu prostředí je epoxidace s využitím enzymů jako katalyzátorů, které představují alternativu k chemickým látkám. Používá se například imobilizovaná lipáza *Candida antarctica*. Použití lipáz je omezeno jejich nízkou stabilitou za běžných reakčních podmínek. Negativní vliv na enzymatickou aktivitu má také vyšší koncentrace peroxidu vodíku a teplota, kdy při vyšších teplotách dochází k rozvolnění konformace enzymu a tím ke snížení jeho katalytické aktivity [16].

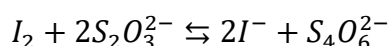
1.3 Analytické metody

1.3.1 Jodové číslo (Jodometrie)

Jodometrická titrace je jednou ze základních laboratorních metod kvantitativní analýzy a patří mezi oxidačně-redukční titrace. Tuto titraci popisuje základní jodometrická rovnice vratné reakce:

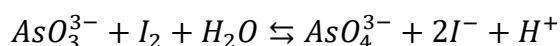


Při přímé jodometrické titraci se roztok jódu používá jako oxidimetrické činidlo, dochází k oxidaci analyzované látky a jód se redukuje. Takto lze stanovit například S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, Sn^{2+} , Sb^{3+} a HCHO. U nepřímé jodometrické titrace je ke vzorku přidán nadbytek jodidu a dochází k oxidaci jodidu na jód. Množství vyloučeného jódu odpovídá množství analyzované látky a lze stanovit titrací roztokem thiosíranu, který se oxiduje na tetrathionan dle rovnice:

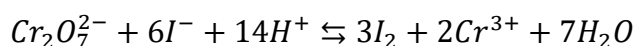


Tato metoda je vhodná pro stanovení například Cl_2 , Br_2 , IO_3^- , Ce^{4+} , Fe^{3+} , H_2O_2 a $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Jelikož I_2 není základní látkou, je pro přesnou analýzu nutná jeho standardizace a to pomocí oxidu arsenitého nebo thiosíranu. U přímých titrací se dříve využívalo reakce s oxidem arsenitým a jako indikátor se používá škrobový maz, který indikuje konec titrace tím, že při prvním přebytku jodidu se roztok zbarví do modré. Rovnice standardizace s As_2O_3 :



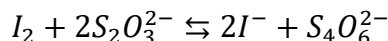
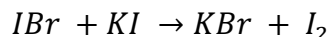
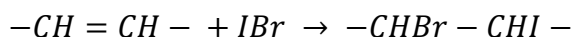
Ke standardizaci je také možné použít roztok thiosíranu o známé koncentraci. Jedná se o nestabilní látku a je nutné nejprve stanovit přesnou koncentraci roztoku například pomocí dichromanu draselného, který reaguje s přebytkem jodidu v kyselém prostředí:



Jód se následně titruje za přítomnosti škrobového mazu roztokem thiosíranu. Poté je možné vypočítat přesnou koncentraci thiosíranu. Při titraci jódu thiosíranem o známé koncentraci je možné určit přesnou koncentraci roztoku I_2 .

Pro biolubrikanty připravené epoxidací má význam především stanovení jodového čísla (j.č.) nm. Jodové číslo umožňuje určit množství dvojných vazeb v nenasycených organických sloučeninách a uvádí se v gramech jódu, které lze adovat na 100 g vzorku [30, 31]. Stanovení

jodového čísla je možné pomocí Hanušovy nebo Wijsovy metody s jodometrickou titrací. Mechanismus Hanušovy metody včetně titrace popisují reakce:



Nejprve dochází k adici bromidu jodného na dvojně vazby přítomné v oleji. Bromid jodný je přidáván v nadbytku a jeho přebytečné množství je poté převedeno reakcí s jodidem draselným na ekvivaletní množství jódu. Vzniklý jód je poté titrován roztokem thiosíranu, z jehož spotřeby je možné určit množství jódu v roztoku a následně dopočítat jodové číslo. Stanovení s využitím Wijsovy metody probíhá analogicky, pouze místo bromidu jodného je adován chlorid jodný.

Dle hodnoty jodového čísla lze rozdělit oleje na vysýchavé, polovysýchavé a nevysýchavé. Vysýchavé oleje mají vysoký podíl nenasycených mastných kyselin a jejich jodové číslo je vyšší než 150. Výskyt dvojných vazeb umožňuje polymeraci v přítomnosti kyslíku a dochází tuhnutí olejů. Jedná se například o lněný olej s jodovým číslem 175-204, dále také olej ořechový a makový. Polovysýchavé oleje mají jodové číslo obvykle v rozmezí 100-150, obsahují menší množství dvojných vazeb než oleje vysýchavé a tuhnou pomaleji. Do této skupiny patří slunečnicový olej s jodovým číslem 110-143 a sójový olej 120-143. Řepkový olej bývá označován jako slabě vysýchavý a v porovnání s polovysýchavými oleji má nižší jodové číslo 94-126. Nevysýchavé oleje s jodovým číslem nižším než 100 zůstávají na vzduchu stále kapalné například podzemnicový olej s jodovým číslem 8-106 nebo olivový 75-94 [32, 33].

1.3.2 Obsah oxiranových skupin

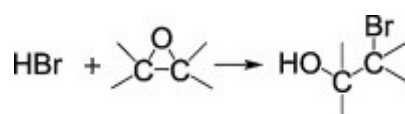
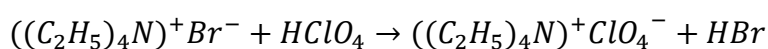
Pro ověření, zda epoxidace proběhla úspěšně, nebo v jakém rozsahu, je vhodné sledovat obsah oxiranových skupin. Obsah oxiranových skupin lze zjistit pomocí titrační analýzy a existuje více možností, jak stanovit a vyjádřit množství oxiranových skupin.

Obsah oxiranových skupin je možné vyjádřit v % oxiranových kyslíků. Je možné provést výpočet, který umožňuje odhadnout hodnotu teoretických % oxiranových kyslíků OO_t po ukončení epoxidace:

$$OO_t = \frac{\frac{j. \check{c}. 0}{2M_I}}{100 + \frac{j. \check{c}. 0}{2M_I} \cdot M_O} \cdot M_O \cdot 100$$

Zde $j. \check{c}. 0$ označuje jodové číslo oleje před epoxidací v g I₂ na 100 g oleje, M_I je molární hmotnost jódu v g/mol a M_O je molární hmotnost kyslíku v g/mol.

Experimentálně je možné obsah oxiranových skupin stanovit titrací 0,1 M kyselinou chloristou. Reakce probíhá dle schématu:



Nejprve dochází k reakci kyseliny chloristé s amoniovou solí za vzniku kyseliny bromovodíkové, ten poté reaguje s epoxidovaným olejem v místě oxiranové skupiny, kde dochází k jejímu rozpadu a navázání bromu. Ze spotřeby kyseliny chloristé je možné určit % oxiranových kyslíků OO_e

Dále bývá uváděna relativní konverze na oxiran ROC . Jedná se o poměr mezi experimentálně zjištěným a teoretickým % oxiranových kyslíků.

$$ROC = \frac{OO_e}{OO_t}$$

Relativní konverze na oxiran bývá vynášena v závislosti na čase, což umožňuje sledování množství oxiranových skupin v průběhu reakce a určení optimální doby epoxidace [34].

Obsah oxiranových skupin je také možné vyjádřit jako epoxidový ekvivalent (EE). Jedná se o počet molů oxiranových neboli epoxidových skupin obsažených v 1 kg vzorku [35]. Mezi OO_e a EE platí vztah (M_O je molární hmotnost kyslíku):

$$OO_e = M_O \cdot EE$$

1.3.3 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (gas chromatography, GC) patří mezi separační metody a dochází zde k dělení látek mezi pohyblivou (mobilní) a nepohyblivou (stacionární) fází. V plynové chromatografii je mobilní fází plyn a stacionární fází může být pevná látka nebo kapalina dle typu kolony. U náplňových kolon může být stacionární fází například aktivní uhlí, silikagel,

oxid hlinitý a polymerní sorbenty. V případě kapilárních kolon je stacionární fáze nanášena na vnitřní stěnu kapilár [36].

Součástí GC chromatografu je nádoba obsahující nosný plyn, který unáší vzorek přes kolonu až do detektoru. Jako nosný plyn se používá helium, dusík, vodík, případně argon. Tyto plyny se na koloně nesorbují a nereagují s analyzovaným vzorkem a je důležitá vysoká čistota, protože i malé množství nečistot může tyto vlastnosti plynu ovlivnit. Přítomnost nečistot se v chromatogramu projeví v podobě šumu, falešných píků a snížené citlivosti přístroje.

Další částí GC chromatografu je regulátor průtoku, který umožňuje nastavení průtoku nosného plynu z tlakové lahve na určitou hodnotu. Nosný plyn je dále veden do termostatu, který slouží pro udržení konstantní teploty a nachází se zde chromatografická kolona. Ještě před vstupem do kolony je k nosnému plynu dávkován vzorek přes dávkovací ventil nebo nástřikový port. Je možné analyzovat kromě plynných vzorků i vzorky kapalné, u kterých nejprve dojde ke zplynění [37].

Poslední částí GC chromatografu je detektor. Existuje více různých typů detektorů, které se liší principem funkce, selektivitou, citlivostí a mezí detekce. Nejčastěji používané detektory jsou plamenoionizační detektor (flame ionization detector, FID), detektor elektronového záchytu (electron capture detector, ECD), tepelně vodivostní detektor (thermal conductivity detector, TCD) a hmotnostní detektor (mass spectrometry, MS).

Plamenoionizační detektor je nejjednodušším a nespolehlivějším z používaných detektorů. Analyzované látky jsou spalovány ve vodíkovém plamenu za přítomnosti kyslíku a dochází zde k ionizaci látek. Ionty se poté dělí mezi kladnou a zápornou elektrodu dle svého náboje a mezi elektrodami dochází ke vzniku ionizačního proudu, který je přímo úměrný počtu iontů. Tento typ detektoru je vhodný pro stanovení většiny látek s obsahem uhlíku, naopak neumožňuje stanovení neuhlovodíkových plynů (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2), vody, amoniaku nebo oxidů uhlíku.

Hmotnostní spektrometrie je analytická metoda, která umožňuje převedení molekul na ionty a rozlišení jednotlivých iontů na základě poměru hmotnosti a náboje. Molekuly je třeba nejprve převést na ionty pomocí ionizačního zdroje a tyto ionty poté vstupují do hmotnostního analyzátoru, kde dochází k rozdělení iontů dle poměru hmotnosti a náboje. Následně v detektoru dochází k detekci iontů a na základě intenzity jednotlivých píků je možné určit množství iontů v analyzovaném vzorku. Výsledný záznam je možné porovnat s knihovnou spekter pro GC-MS [38].

1.3.4 Kapalinová chromatografie

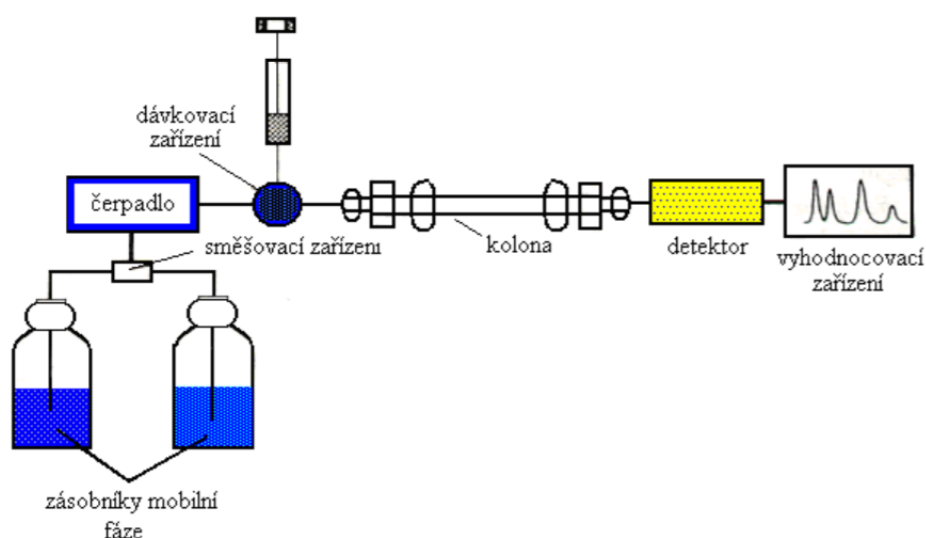
Kapalinová chromatografie (liquid chromatography, LC) je separační metodou, při které dochází k distribuci látek mezi mobilní a stacionární fází. Mobilní fází je vždy kapalina a podle druhu stacionární fáze lze rozlišit rozdělovací a adsorpční kapalinovou chromatografii.

U rozdělovací LC je stacionární fází kapalina, která je zakotvena na pevný nosič (silikagel), musí být nemísitelná s mobilní fází a mít odlišnou polaritu. Dle polarity dělíme systémy s normálními a obrácenými fázemi. V systému s normálními fázemi je stacionární fáze polární a mobilní fáze nepolární, a to například heptan, pentan nebo chloroform. V systému s obrácenými fázemi je polární mobilní fáze jako například methanol, acetonitril, tetrahydrofuran nebo voda.

U adsorpční LC je stacionární fází pevná látka neboli adsorbent. Adsorbent je tvořen kulovitými částicemi a obvykle se jedná o polární látky jako je alumina a silikagel, méně často nepolární látky (například aktivní uhlí). Mobilní fází jsou nejčastěji nepolární látky [39, 40].

Jednou z chromatografických technik je vysokoúčinná kapalinová chromatografie (high-performance liquid chromatography, HPLC). Jedná se o uzavřený systém, jehož součástí je vysokotlaké čerpadlo umožňující průtok velmi malou kolonou a lepší separaci látek.

Na Obrázku 11 je znázorněno obecné schéma HPLC chromatografu.



Obrázek 11: Schéma HPLC chromatografu [41]

Součástí HPLC chromatografu je jeden nebo více zásobníků obsahujících mobilní fázi obvykle o objemu 0,1-2,5 l. Tato mobilní fáze je do systému přiváděna přes filtry pro odstranění

mechanických nečistot pomocí čerpadla, které zajišťuje konstantní průtok mobilní fáze. Čerpadlo je vyrobeno z nekorozivních materiálů, pracuje při vysokých tlacích do 40 MPa, umožňuje regulovat hodnotu toku a brání pulzaci mobilní fáze. U HPLC se většinou používají pístová čerpadla, u speciálních aplikací je možné použití stříkačkových čerpadel na bázi injekční stříkačky.

Po smísení s mobilní fází prochází vzorek do kolony. Jedná se o trubici z různého materiálu: sklo, kov, křemen nebo plast, ve které je umístěna stacionární fáze. Jednotlivé kolony se liší typem stacionární fáze, rozměry, velikostí částic a velikostí pórů [42].

Poslední částí HPLC je detektor. U detektorů je vyžadována vysoká citlivost, nízký šum, univerzálnost, malý objem detekční cely a přijatelná cena. V kapalinové chromatografii se nejčastěji používají detektory: spektrofotometrické UV-Vis, hmotnostní (MS), fluorimetrický (FLD), elektrochemický (ECD), refraktometrický (RI), infračervený (IR) a vodivostní.

Nejběžnější jsou spektrofotometrické detektory, které měří absorbanci eluátu v oblasti vlnových délek 190-800 nm dle absorbance mobilní fáze. Vztah mezi absorbancí, koncentrací absorbující složky a tloušťkou absorbující vrstvy popisuje Lambert-Beerův zákon. Detektory s fixní vlnovou délkou používají jako zdroj záření rtuťové, zinkové nebo kadmiové výbojky, které vyzařují světlo o určité vlnové délce. Existují také detektory, které umožňují výběr z několika vlnových délek, a detektory s diodovým polem, které umožňují měření při jakémkoliv zvolené vlnové délce.

Refraktometrické detektory měří index lomu při průchodu měřicí celou. Jedná se o diferenční měření a porovnává se tedy rozdíl intenzity světla z měřicí a referentní cely. Detektor je univerzální a je vhodný především pro látky, které neabsorbují a nejsou fluorescentní jako například cukry, lipidy a polymery. Index lomu se mění s teplotou a je nutné zařízení termostatovat.

Dále se v kapalinové chromatografii používá hmotnostní detektor. Molekuly jsou nejprve převedeny na ionty a následně jsou rozděleny dle poměru hmotnost/náboj. Tento typ detektoru se používá i v plynové chromatografii (Kapitola 1.3.3) [43].

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Pro přípravu methylesterů mastných kyselin (ME) byly použity různé druhy olejů: řepkový olej Manka (Fabio, Česká republika), palmový olej Paloma frit (Fabio, Česká republika), slunečnicový olej (K-Classic, Maďarsko), olej *Camelina sativa* (The National Agricultural and Food Center, Slovakia) a použitý fritovací řepkový olej. V Tabulce 5 je uvedeno jodové číslo, obsah vody a zastoupení vyšších mastných kyselin v jednotlivých olejích. U olejů bylo stanoveno také číslo kyselosti, které bylo do 0,3 mg KOH/g.

Tabulka 5: Vlastnosti a složení olejů

Oleje	j.č. g I ₂ /100 g	w _{H₂O} , ppm	Zastoupení vyšších mastných kyselin, %				
			Eikosenová 20:1*	Linolenová 18:3	Linoleová 18:2	Olejová 18:1	Palmitová 16:0
Řepkový (RO)	106,9	260	0	11	21,7	62,1	5,2
Palmový (PO)	44,7	370	0	0,1	12,1	47,7	40,1
Slunečnicový (SO)	111,4	440	0	1,7	58,7	34,0	5,6
<i>Camelina sativa</i> (CO)	130,0	368	14,6	35,4	24,5	16,6	6,4
Fritovací (FO)	104,7	354	0	10,6	21,8	61,1	4,3

* počet uhlíků : počet dvojných vazeb

Na transesterifikaci olejů byl použit methanol (Lach-Ner, Česká republika) a hydroxid draselný s čistotou 82,3 % (Penta, Česká republika). Pro epoxidaci methylesterů byl použit peroxid vodíku 30 % (Lach-Ner, Česká republika), kyselina mravenčí 98 % (Lach-Ner, Česká republika) a kyselina sírová 96 % (Lach-Ner, Česká republika).

2.2 Postup

Příprava epoxidovaných methylesterů probíhala ve dvou krocích:

Transesterifikace

Nejprve byla provedena alkalicky katalyzovaná homogenní transesterifikace. Podmínky byly převzaty z předcházejících prací na katedře [44] zajišťující vysoký výtěžek. K oleji bylo přidáno vypočtené množství methanolu (molární poměr methanol:olej 6:1) a hydroxidu draselného (0,84 hm.% na hmotnost oleje). Například na transesterifikaci palmového oleje bylo naváženo 452 g oleje, 99 g methanolu a 3,8 g hydroxidu draselného. Reakce probíhala ve vsádkovém reaktoru při 60 °C, 400 rpm po dobu 90 min. Poté byla reakce ukončena saturací CO₂ po dobu 10 min. Nezareagovaný methanol byl ze směsi odstraněn destilací a následně byla

směs převedena do děličky, kde došlo k oddělení esterové a glycerolové fáze. Esterová fáze byla dále použita na epoxidaci.

Epoxidace

Ve vsádkovém reaktoru bylo smíseno 326 ml methylesterů připravených transesterifikací, 31,4 ml kyseliny mravenčí a 0,358 ml kyseliny sírové o koncentraci 1 %. Směs byla ochlazená na teplotu 8-10 °C a za stálého míchání 300 rpm bylo postupně přidáváno 266 ml peroxidu vodíku po dobu 30 min. Po přidání peroxidu byla zvýšena teplota na 60 °C a zahájena reakce. Podmínky reakce byly na základě publikace [21]. U vybraných olejů bylo v půlhodinových časových intervalech odebíráno 5 ml reakční směsi, vzorek byl promyt 8 ml roztoku uhličitanu draselného kvůli neutralizaci kyselin a následně 5 ml vody. Přebytná vodná fáze byla odebrána a pro lepší separaci fází byly vzorky umístěny na 20 min do centrifugy při 4000 rpm. Samotná reakce byla ukončena po 3,5 h. Poté byla směs několikrát promyta roztokem uhličitanu draselného, dokud nebylo pH neutrální a vodná fáze byla odstraněna pomocí dekantace v dělicí nálevce. Následně byla směs převedena do odsávací baňky, bylo přidáno 15 ml methanolu a za stálého míchání a teploty 70 °C byl pomocí vakua oddestilován methanol a přebytná voda. Druhou možností odstranění přebytné vody bylo použití síranu hořečnatého jako sušidla.

2.3 Analytické metody

2.3.1 Kinematická viskozita

Pro měření kinematické viskozity methylesterů, epoxidovaných methylesterů a epoxidovaných olejů byl použit Ubbelohdeho viskozimetr. Při teplotě 40 °C byl měřen čas, za který vzorek proteče mezi dvěma ryskami (daným objemem). Pro měření byly použity dva viskozimetry s různými konstantami viskozimetru $k_1 = 0,0999 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (pro estery) a $k_2 = 1,000 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (pro oleje). Viskozita byla vypočtena dle vztahu:

$$v = k \cdot t$$

Zde v je kinematická viskozita v mm^2/s , k je konstanta viskozimetru v mm^2/s^2 a t je doba průtoku vzorku viskozimetrem.

2.3.2 Obsah vody

Pro stanovení obsahu vody v methylesterech a epoxidovaných methylesterech byla použita titrace pomocí automatického titrátoru Titroline 7750 SI Analytics Titrator (Obrázek 12) podle metody Karl Fischera dle normy ČSN ISO 760 (650330) [45]. Do titrační nádoby bylo přidáno diferencně navážené množství vzorku, které bylo poté ztitrováno a byl vyhodnocen obsah vody ve vzorku.



Obrázek 12: Automatický titrátor TitroLine 7750

2.3.3 Jodové číslo

Jodové číslo se používá ke zjištění množství dvojných vazeb ve vzorcích esterů a epoxidů, vyjadřuje se v jednotkách $\text{g I}_2/100 \text{ g}$, tj. množství jódu v g potřebného na adici dvojných vazeb ve 100 g vzorku.

Na analytických vahách bylo naváženo 0,5 g vzorku, ke kterému bylo přidáno 5 ml chloroformu a 12,5 ml Hanušova činidla (0,1 mol bromid jodný v 96 % kyselině octové). Vzorky byly poté umístěny na 30 min mimo přístup světla. Následně bylo přidáno 25 ml destilované vody a 7,5 ml 10 % jodidu draselného a byla provedena titrace 0,1 M roztokem thiosíranu sodného do žlutého zbarvení. Poté byl přidán škrobový maz a titrováno do odbarvení.

Ze spotřeby thiosíranu sodného bylo vypočteno bylo vypočteno jodové číslo (*j.č.*) dle vzorce:

$$j. \text{ č.} = \frac{(V_{sl} - V_{vz}) \cdot f \cdot 0,1 \cdot 12,69}{m_{vz}}$$

Zde V_{sl} označuje spotřebu roztoku thiosíranu pro titraci slepého vzorku v ml, V_{vz} je spotřeba roztoku thiosíranu pro titraci vzorků v ml, f je faktor 0,1 M roztoku thiosíranu a m_{vz} je navážka vzorku methylesteru nebo epoxidovaného methylesteru v g.

2.3.4 Obsah oxiranových skupin

Ke zjištění, jaké množství dvojných vazeb bylo epoxidováno, tj. množství oxiranových skupin, bylo využito titrační stanovení podle Jaye. Obsah oxiranových skupin se v tomto případě vyjadřuje ve formě epoxidového ekvivalentu: moly oxiranových skupin v 1 kg vzorku. Stanovení epoxidového ekvivalentu bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 3001 (640332) z technické praxe pro polymery a používá se pro výpočet tvrdidla [46].

Do titrační baňky bylo na analytických vahách naváženo 0,2 g vzorku, ke kterému bylo přidáno 25 ml chloroformu a 1 g amoniové soli (hexadecyltrimethylamoniumbromid). Ke vzorku byla přidána krystalová violet jako indikátor a byl titrován 0,1M roztokem kyseliny chloristé v kyselině octové do modrozeleného zbarvení.

Ze spotřeby kyseliny chloristé byl vypočten epoxidový ekvivalent (EE), což odpovídá molům oxiranu na 1 kg vzorku podle vzorce:

$$EE = \frac{(V_{vz} - V_{sl}) \cdot f \cdot 0,1}{m_{vz}}$$

Ve vzorci V_{vz} označuje spotřebu kyseliny chloristé pro titraci vzorku v ml, V_{sl} je spotřeba kyseliny chloristé pro titraci slepého vzorku v ml, f je faktor 0,1 M kyseliny chloristé a m_{vz} je navážka vzorku v g.

Na základě jodového čísla je možné vypočítat hodnotu epoxidového ekvivalentu:

$$EE = \frac{10}{2 \cdot M_I} \cdot j. \check{c}. = 0,0394 \cdot j. \check{c}.$$

2.3.5 Kapalinová chromatografie

Hlavní metodou pro analýzu methylesterů a připravených epoxidů byla vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) a pro měření byl použit chromatograf Ecom EC 2000s (Česká republika). Vzorek pro HPLC byl nejprve naředěn acetonitrilem v poměru 0,25 g vzorku na 3,5 g acetonitrilu a při laboratorní teplotě bylo dávkováno 20 μ l naředěného vzorku. Mobilní fázi byl acetonitril s konstantním průtokem 0,5 ml/min a pro separaci látek byla použita

kolona C18 o rozměrech 150 mm x 4,6 mm a velikosti částic 7 μm . Průtok jednotlivých složek vzorku kolonou byl sledován pomocí refraktometrického detektoru.

2.3.6 Další analytické metody

Plynová chromatografie s hmotnostním detektorem

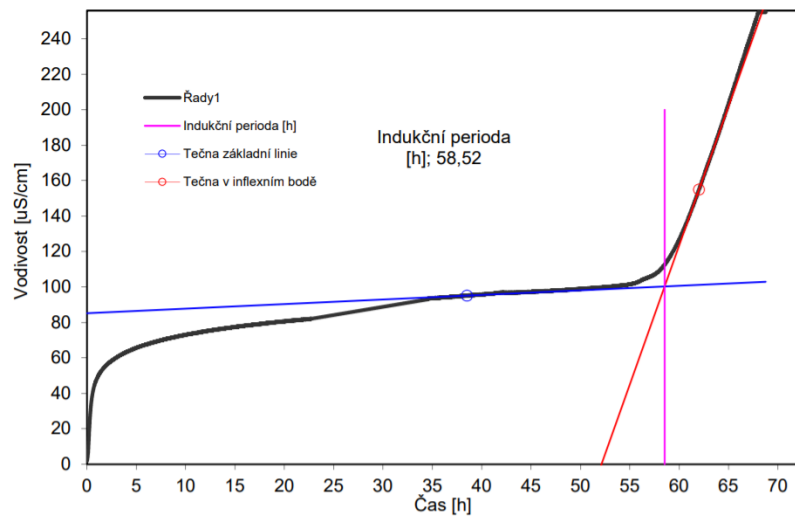
Pro analýzu látek pomocí plynové chromatografie byl použit plynový chromatograf (Agilent 7890A, USA) s hmotnostním detektorem Agilent 5977A. Teplota nástřiku byla 250 °C a objem dávkovaného vzorku byl 0,5 μl . Mobilní fází bylo helium o průtoku 1 ml/min. Na měření byla použita chromatografická kolona TR-FAME o parametrech 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm . U hmotnostního detektoru, kde probíhá elektronová ionizace a nachází se kvadrupólový detektor, byla teplota zdroje 300 °C a teplota kvadrupólu 150 °C. Ve spolupráci s katedrou analytické chemie Univerzity Pardubice byla provedena analýza reakční směsi methylesterů a epoxidovaných methylesterů řepkového oleje v časech reakce 0, 0,5, 1, 1,5, 2,5 a 3,5 h. Při měření byl sledován obsah jednotlivých methylesterů mastných kyselin a vznikajících epoxidů.

Simulovaná destilace

Simulovaná destilace (SIMDIS) je technika, která umožňuje rozdělení vysokovroucích látek na základě bodu varu. Výsledným záznamem je závislost bodu varu na retenčním čase, případně eluované množství na teplotě [47]. Měření bylo provedeno v ORLEN UniCRE.

Oxidační stabilita

Ve spolupráci s Paramo a.s. byla stanovena oxidační stabilita metodou zrychlené oxidace dle normy ČSN EN 15571 (65 6570) [48]. Oxidační stabilita umožňuje určit, po jaké době při kontaktu s kyslíkem dochází k rozpadu sledované látky. Vzorek byl umístěn do tepelného bloku, který byl vytemperován na teplotu 110 °C a poté byl probubláván proudem vzduchu. Produkty rozkladu společně se vzduchem prochází do lahve s destilovanou vodou, kde se produkty adsorbují a je měřena vodivost. Experiment je ukončen, když dojde k rychlému zvýšení vodivosti, které je způsobené disociací karboxylových kyselin vzniklých oxidací vzorku. Čas mezi počátkem oxidace a bodem zlomu, kdy narůstá rychle vodivost, je označován jako indukční perioda. Příklad záznamu měření oxidační stability epoxidovaného methylesteru slunečnicového oleje je na Obrázku 13.



Obrázek 13: Stanovení indukční periody oxidace

Přístroj pro měření oxidační stability RANCIMAT je znázorněn na Obrázku 14.



Obrázek 14: Přístroj RANCIMAT

3 Výsledky a diskuse

Oleje a methylestery mají obecně nízkou oxidační stabilitu (relativně snadno se rozkládají), což pro jejich použití jako náhrada ropných produktů, hydraulických kapalin a maziv není žádoucí. Pro zvýšení oxidační stability byla zvolena epoxidace.

Vzorky jsou v práci označeny následovně: methylestery ME a epoxidované methylestery E_ME. Dále se liší podle typu oleje: řepkový olej RO, palmový olej PO, slunečnicový olej SO, olej *Camelina sativa* CO, použitý fritovací řepkový olej FO. V případě, že bylo provedeno více měření se stejným druhem oleje, jednotlivé výsledky jsou odlišeny (1) a (2).

Dle práce [21] byly zvoleny podmínky a navážky jednotlivých látek pro epoxidaci. Pro ověření, zda bylo použité množství peroxidu vodíku 266 ml dostačující na to, aby došlo k epoxidaci veškerých dvojných vazeb v 326 ml suroviny (olej nebo ester), bylo vypočteno maximální jodové číslo oleje, které je možno epoxidovat:

- 1) Výpočet molů peroxidu vodíku

$$n_{H_2O_2} = \frac{V_{30\% H_2O_2} \cdot \rho_{30\% H_2O_2} \cdot 30}{M_{H_2O_2} \cdot 100} = 2,605 \text{ mol}$$

- 2) Přepočet na moly I_2

$$n_{H_2O_2} = n_{-C=C-} = n_{I_2}$$

- 3) Výpočet gramů I_2

$$m_{I_2} = M_{I_2} \cdot n_{I_2} = 661 \text{ g}$$

- 4) Maximální jodové číslo vztažené na množství oleje

$$\frac{j. \text{č.}_{max}}{100} = \frac{m_{I_2}}{m_{olej}} = 226 \text{ g } I_2 / 100 \text{ g oleje}$$

Teoreticky vypočtené maximální jodové číslo oleje (objem 326 ml) bylo 226 g I_2 /100 g oleje. Veškeré druhy olejů použité pro epoxidaci mají jodové číslo minimálně o necelou polovinu nižší a bylo tedy přidáno dostatečné množství peroxidu vodíku, tj. byl přidán nadbytek peroxidu 2-5 x v závislosti na jodovém čísle suroviny.

3.1 Epoxidace olejů

Nejprve byla provedena epoxidace řepkové oleje. U vzorku epoxidovaného řepkového oleje (E_RO) byla změřena kinematičká viskozita při 40 °C a byla porovnána s viskozitou řepkového oleje 35,5 mm²/s. Viskozita vzorků epoxidovaného oleje byla u E_RO (1) 92,2 mm²/s a u E_RO (2) 109,9 mm²/s. Epoxidovaný olej ale časem při laboratorní teplotě ztuhl. Dále byla zkoušena smíchání s olejem, jako kdyby epoxidace proběhla částečně a ve směsi se nacházel řepkový olej a epoxidovaný řepkový olej současně. Byla měřena viskozita směsi oleje a epoxidovaného oleje smíšených v různých hmotnostních poměrech (Tabulka 6). Viskozita se blíží viskozitě čistého oleje, ale bohužel směs po 2-3 týdnech také ztuhla.

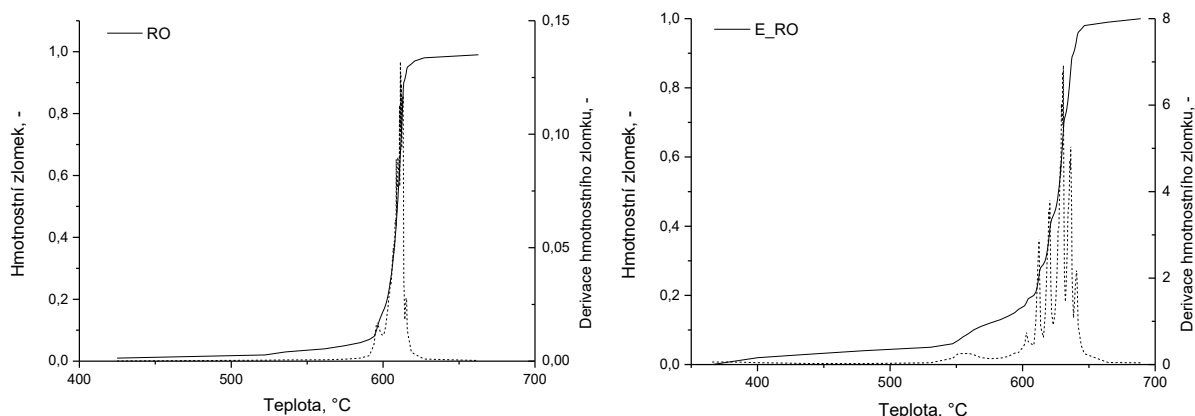
Tabulka 6: Viskozita směsi RO a E_RO

RO : E_RO, g : g	Kinematičká viskozita, mm ² /s (při 40 °C)
1:1	55,1
3:1	43,3
5:1	39,2
10:1	37,4

Bylo také stanoveno jodové číslo řepkového oleje 106,9 g I₂/100 g a epoxidovaných řepkových olejů E_RO (1) 21,1 g I₂/100 g a E_RO (2) 18,3 g I₂/100 g. Při epoxidaci by bylo ideální, pokud by došlo k epoxidaci veškerých dvojných vazeb oleje a k poklesu jodového čísla na nulu. V tomto případě došlo k poklesu jodového čísla o 83 %.

Výsledek epoxidace byl potvrzen také stanovením obsahu oxiranových skupin, který byl vyjádřen pomocí epoxidového ekvivalentu. Platí, že čím nižší je jodové číslo, tím lépe byl olej epoxidován a hodnota epoxidového ekvivalentu je vyšší. Epoxidový ekvivalent epoxidovaných řepkových olejů byl vysoký: u E_RO (1) 3,10 EE/kg a E_RO (2) 3,34 EE/kg. Tyto hodnoty odpovídají komerčně dodávaným epoxidům od společnosti Spolana s.r.o., které se pohybují v rozmezí 3,0-3,4 EE/kg [49].

U olejů a epoxidovaných olejů byla také ověřena teplotní stabilita pomocí simulované destilace. Na Obrázku 15 je znázorněna závislost oddestilovaného množství vyjádřené pomocí hmotnostního zlomku na teplotě (a jeho derivace).



Obrázek 15: SIMDIS – řepkový olej (RO) a epoxidovaný řepkový olej (E_RO)

Ze závislosti hmotnostního zlomku na teplotě lze určit, že při epoxidaci nedošlo k rozpadu vázaných mastných kyselin řepkového oleje na nízkovroucí látky. U řepkového oleje je jeden skok, protože různé triglyceridy mají téměř stejné body varu. U epoxidovaného řepkového oleje je pozvolnější nárůst hmotnostního zlomku a mnoho skoků, protože jednotlivé epoxidované triglyceridy se více liší svou teplotou varu a je více možností jejich epoxidace. Epoxidované oleje mají pro své aplikace vhodnou teplotní stabilitu.

Epoxidované oleje splňují požadavky pro průmyslové aplikace, mají vysokou viskozitu, vysokou teplotní stabilitu a konverze olejů na epoxidy je vysoká. Jejich hlavní nevýhodou je, že při laboratorní teplotě (25 °C) je jejich viskozita taková, že jsou již tuhé látky. Bod tání je okolo 35-40 °C. Z tohoto důvodu byla dále prováděna epoxidace methylesterů (připravených z olejů), které mají nižší viskozitu než oleje (přibližně 7x).

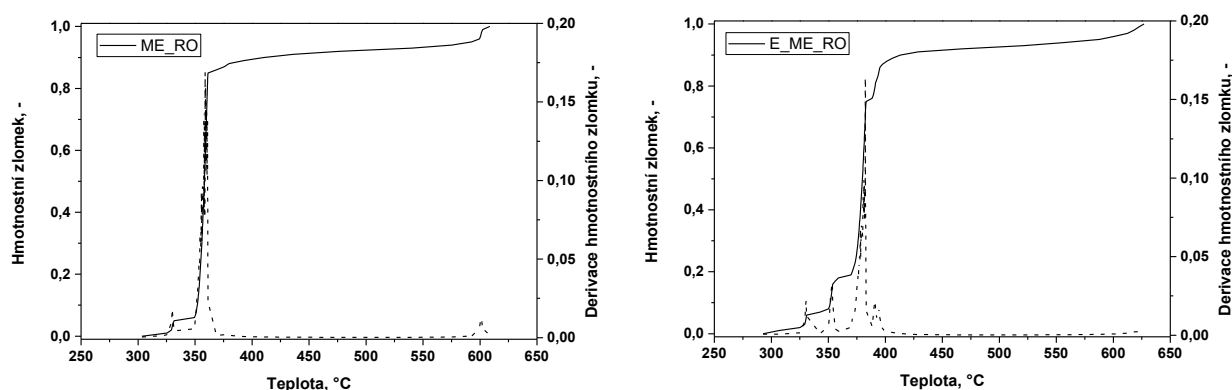
3.2 Epoxidace methylesterů

Místo rostlinných olejů byly pro epoxidaci použity methylestery připravené transesterifikací, která byla provedena dle dříve optimalizovaných podmínek [50]. Z různých typů olejů byly připraveny methylestery: z oleje *Camelina sativa* ME_CO, z palmového oleje ME_PO, ze slunečnicového oleje ME_SO, z řepkového oleje ME_RO a z fritovacího oleje ME_FO. Připravené methylestery byly poté epoxidovány.

3.2.1 Prvotní analytické testy

Ve spolupráci s UniCRE byla pomocí simulované destilace ověřena teplotní stabilita methylesterů řepkového oleje a epoxidovaných methylesterů řepkového oleje. Na Obrázku 16

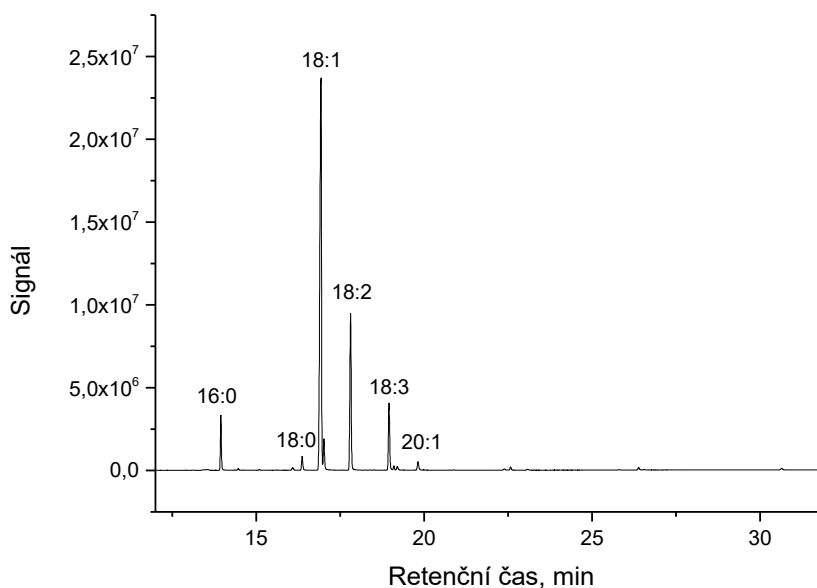
je znázorněna závislost oddestilovaného množství methylesteru a epoxidovaného methylesteru vyjádřené pomocí hmotnostního zlomku na teplotě (i derivační záznam).



Obrázek 16: Záznam SIMDIS – methylestery a epoxidované methylestery

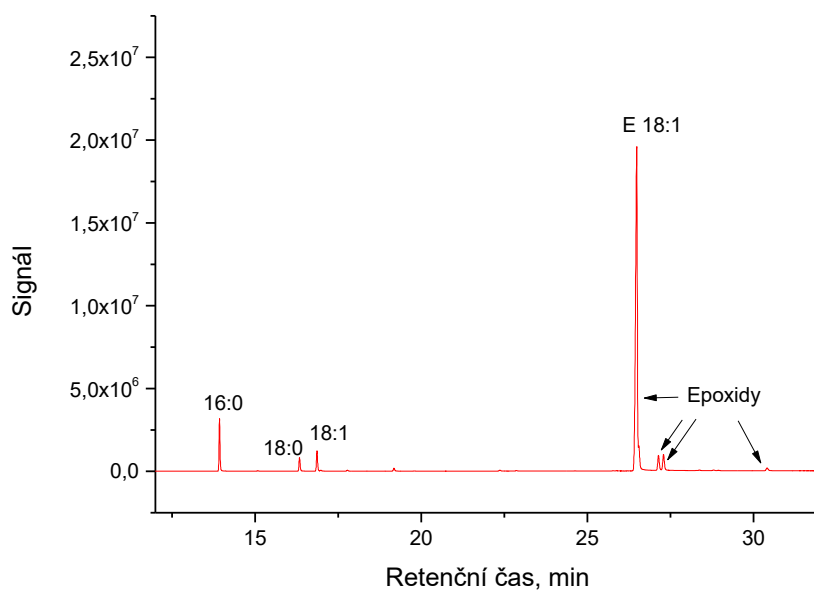
Ze závislosti hmotnostního zlomku a jeho derivace na teplotě lze určit, že k destilaci (vypařování) methylesterů dochází při teplotě nad 350 °C a menší pík při teplotě 325 °C odpovídá methylesterům kyseliny palmitové (čím vyšší počet uhlíků v molekule tím vyšší bod varu). U epoxidovaných methylesterů je bod varu vyšší a to 375 °C, tj. epoxidace zvyšuje bod varu esterů. Zde se nachází při teplotě 325 °C pík odpovídající metylesterům kyselině palmitové a při 350 °C pík odpovídající kyselině stearové. Oba metylestery jsou nasyceny, takže jejich epoxidace neprobíhá. Rozdělení dalších píků při teplotě nad 375 °C je způsobena různými způsoby epoxidace dvojných vazeb methylesterů se dvěma a třemi dvojnými vazbami a odpovídající různým typům epoxidům.

Dále byla provedena analýza reakční směsi methylesterů a epoxidovaných methylesterů řepkového oleje pomocí plynového chromatografu s hmotnostním detektorem. Cílem bylo zjistit složení reakční směsi a k tomu bylo použito GC-MS jehož výhodou je, že má software, který umožňuje jednotlivé látky identifikovat. Složení směsi na začátku epoxidace a po ukončení je znázorněno na Obrázku 17 a 18.



Obrázek 17: Složení směsi v čase 0 h

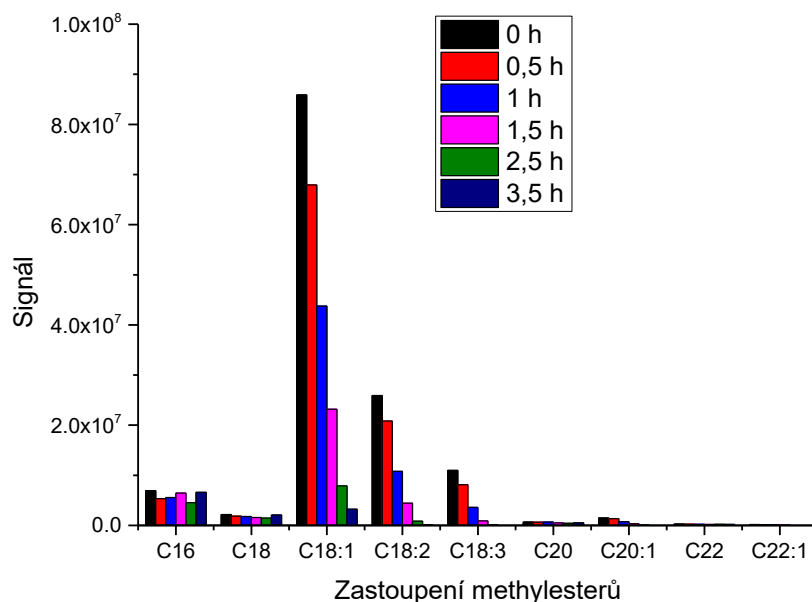
U GC obecně mají nižší retenční časy methylestery, protože mají nižší bod varu. První pík v čase 14 min odpovídá ME kyseliny palmitové (16:0), v čase 16,5 min se nachází pík ME kyseliny stearové (18:0), v čase 17 min pík ME kyseliny olejové (18:1), v čase 18 min pík ME kyseliny linolové (18:2), v čase 19 min pík ME kyseliny linolenové (18:3) a v čase 20 min pík ME kyseliny eikosenové (20:1).



Obrázek 18: Složení směsi v čase 3,5 h

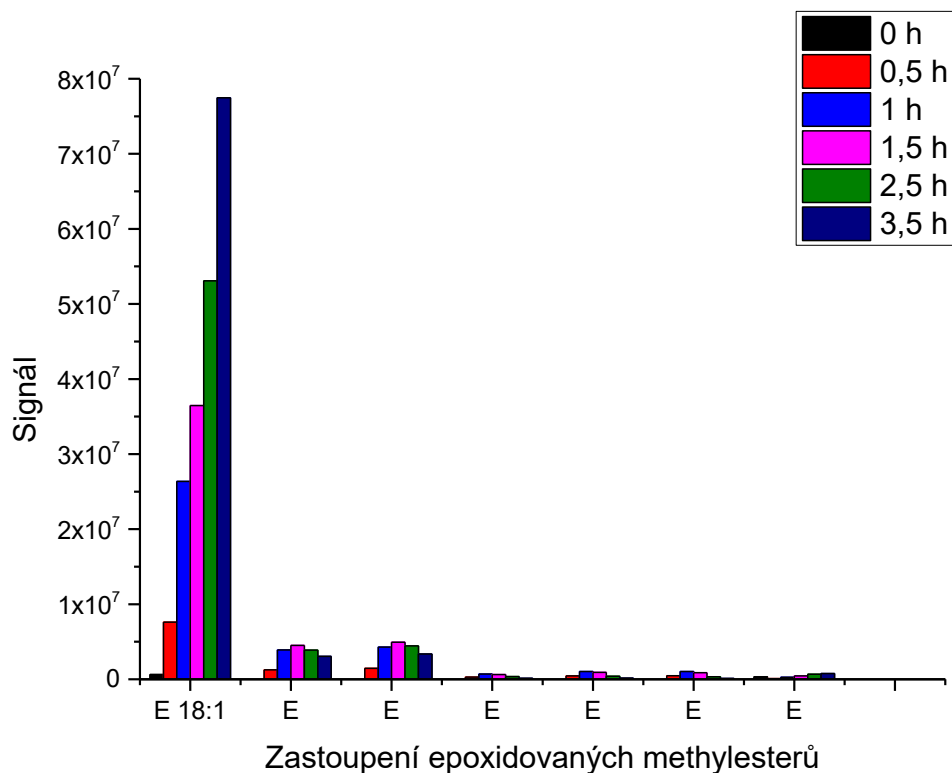
Po ukončení epoxidace byla směs opět analyzována a v čase 14 min nachází pík ME kyseliny palmitové, v čase 16,5 min pík ME kyseliny stearové a v čase 18:1 pík ME kyseliny olejové. V retenčním čase 26-31 min se poté nachází píky jednotlivých epoxidů. Epoxidované estery mají vyšší retenční čas (vyšší bod varu) než bez epoxidace, což odpovídá i záznamu ze SIMDIS (Obrázek 16).

Na Obrázku 19 je znázorněn úbytek methylesterů obsahujících dvojně vazby (18:1, 18:2, 18:3 a 20:1) a zároveň je zřejmé, že obsah nasycených mastných kyselin se v průběhu epoxidace nezměnil. Pomocí GC-MS je možné sledovat i změny obsahu vyšších mastných kyselin, které se ve směsi nachází v malém množství.



Obrázek 19: Zastoupení methylesterů v průběhu epoxidace dle knihovny

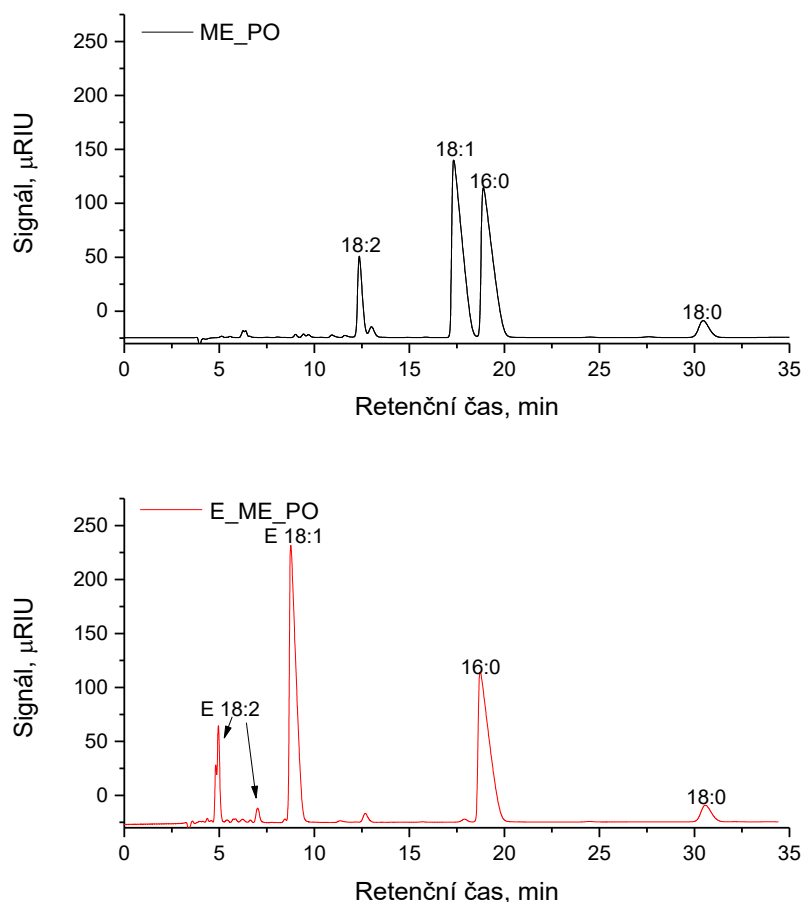
Na Obrázku 20 je poté znázorněno přibývání jednotlivých epoxidů. Vzhledem k různým možným způsobům epoxidace se mohou signály jednotlivých epoxidů překrývat, a navíc neexistují standardy, se kterými by bylo možné jednotlivé píky identifikovat. Nelze tedy přesně určit, o který konkrétní epoxid se jedná (kromě epoxidu ME kyseliny olejové, který identifikován byl).



Obrázek 20: Zastoupení epoxidovaných methylesterů v průběhu epoxidace

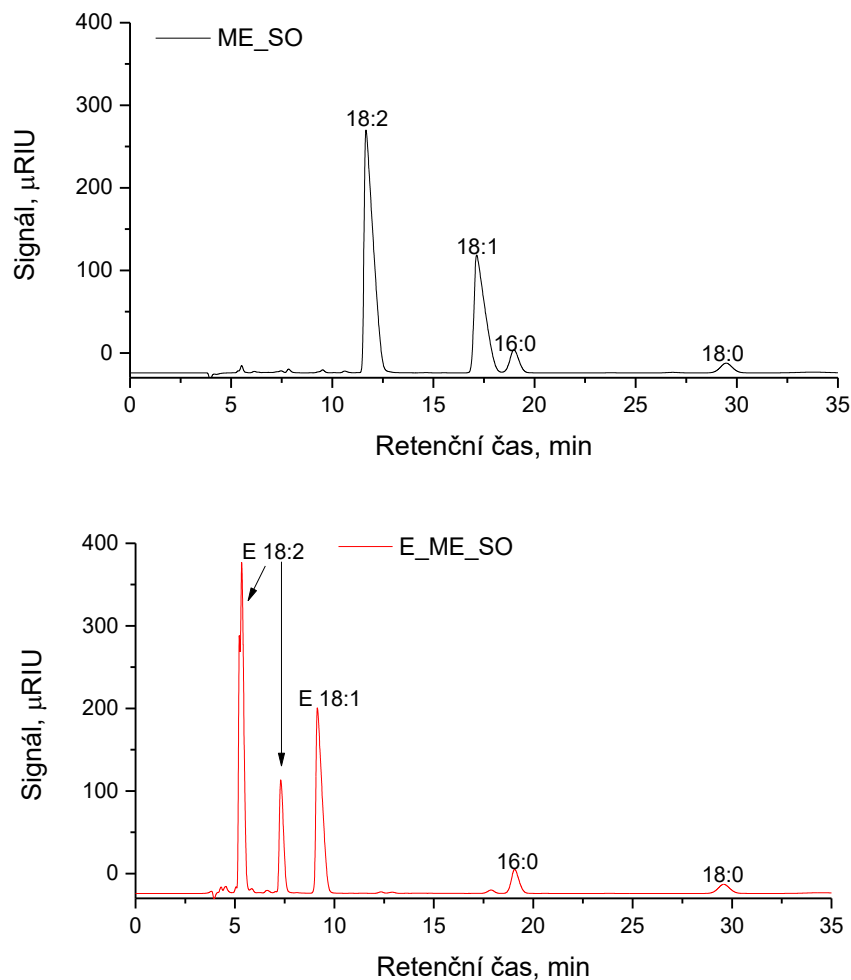
Důležité bylo identifikovat jednotlivé složky reakční směsi a sledovat kvantitativní průběh epoxidace. U GC-MS je stanovení kvantity obtížné a je nutné použití vnitřního standardu. Proto byla zvolena hlavní analytickou metodou vysokoúčinná kapalinová chromatografie, která umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu jednotlivých složek směsi, tj. jednotlivých typů esterů. V literatuře se téměř výhradně stanovuje jodové číslo, obsah oxiranových skupin, případně se využívá infračervené spektrometrie nebo nukleární magnetické rezonance, které neumožní stanovení zastoupení jednotlivých methylesterů v průběhu epoxidace. Na stanovení byla použita metoda vyvinutá na katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice [51] primárně určena jen pro neepoxidované estery.

Nejprve byly porovnány naměřené chromatogramy methylesterů a epoxidovaných methylesterů palmového (Obrázek 21), slunečnicového (Obrázek 22), řepkového (Obrázek 23) a fritovacího oleje (Obrázek 24).



Obrázek 21: Chromatogram reakční směsi ME_PO v čase 0 a po 3,5 h

V případě ME_PO se na počátku reakce nenachází žádný pík a první výrazný pík v retenčním čase 12 min odpovídá obsahu ME kyseliny linolové (18:2). Druhý pík v čase 17 min odpovídá ME kyselině olejové (18:1) a následuje pík ME kyseliny palmitové (16:0) v čase 19 min. Poslední pík po 30 min je ME kyseliny stearové (18:0). U E_ME_PO se první píky objevují již v čase 5 min a pravděpodobně se jedná o epoxidovanou kyselinu linolovou, která má dvě dvojně vazby, a tedy i více možností, jak může být epoxidována (částečně nebo úplně). Výrazný pík v čase 9 min poté pravděpodobně odpovídá epoxidované kyselině olejové. Obsah ME kyseliny palmitové a stearové zůstává stejný, protože se jedná o nasycené vyšší mastné kyseliny, které nelze epoxidovat. Identifikace píků a kvantitativní zastoupení jednotlivých methylesterů je možné pomocí standardů methylesterů, ale v případě epoxidovaných methylesterů neexistují žádné standardy, pomocí kterých by bylo možné přítomnost konkrétního epoxidu ověřit a případně kalibrovat.

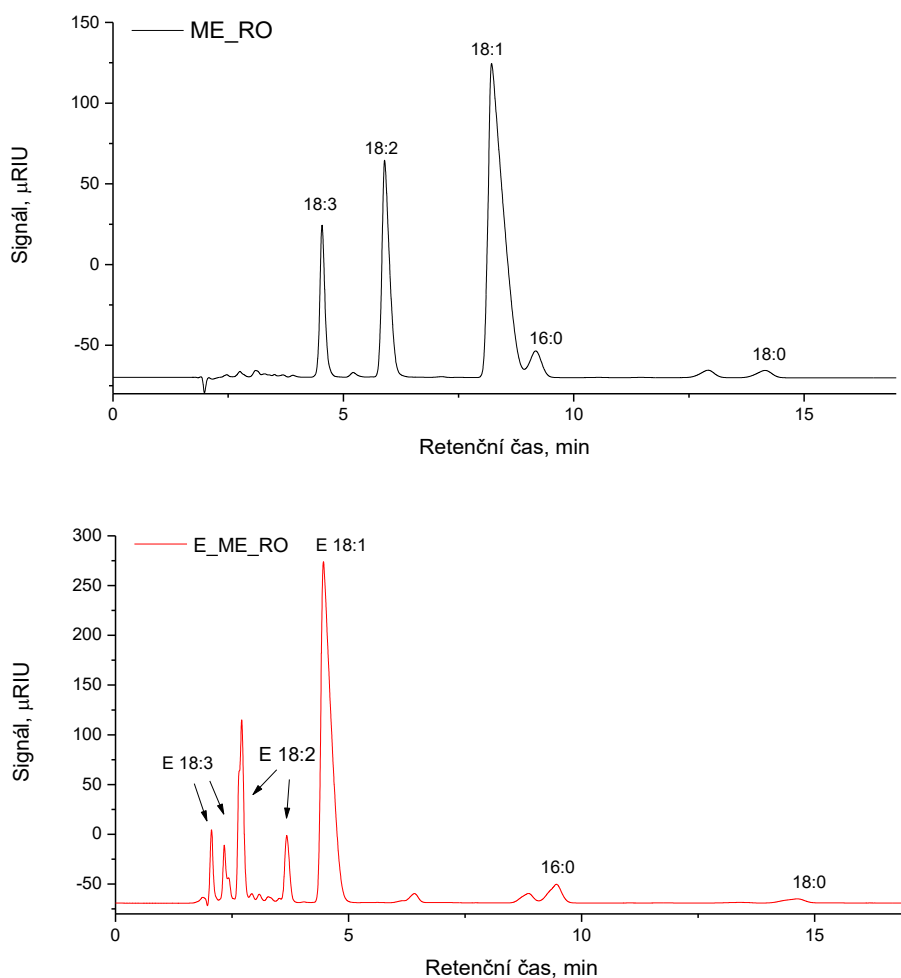


Obrázek 22: Chromatogram reakční směsi ME_SO v čase 0 a po 3,5 h

U ME_SO a E_ME_SO odpovídají píky stejným ME a epoxidovaným ME jako u epoxidace ME palmového oleje.

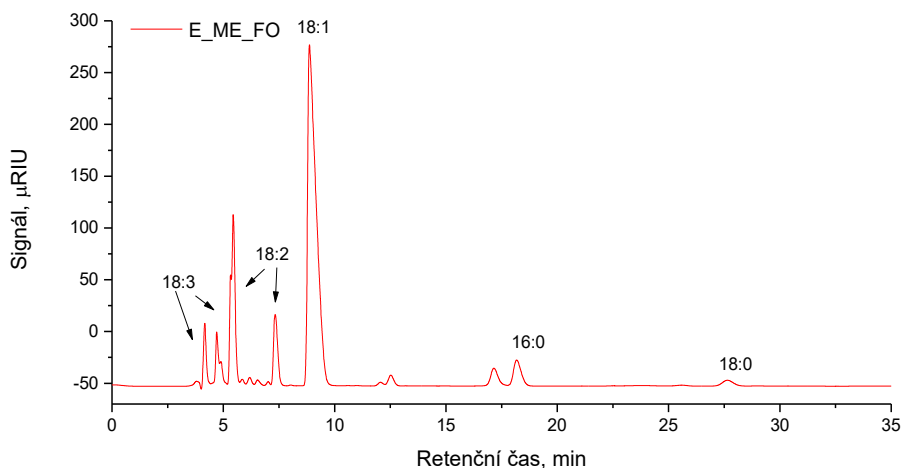
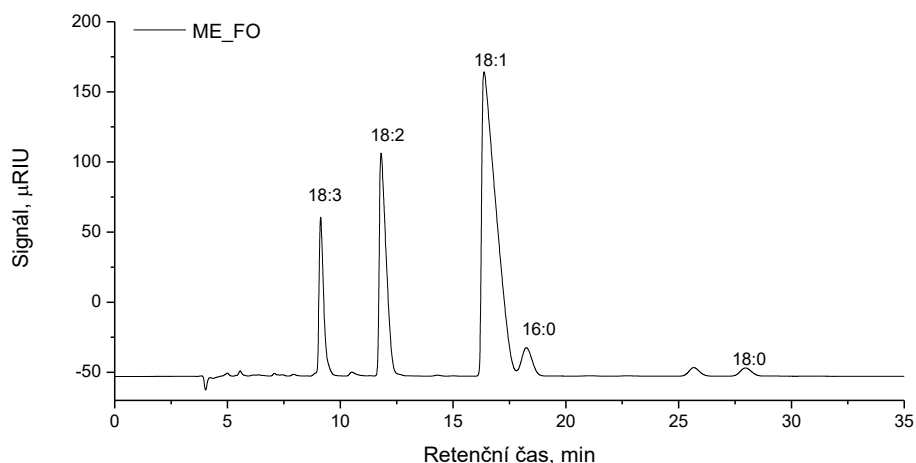
Při epoxidaci methylesterů řepkového oleje byl sledován obsah methylesterů, který stejně jako methylestery oleje *Camelina sativa*, obsahuje kyselinu linolenovou (18:3). Methylestery kyseliny linolenové mají velmi podobný eluční čas jako epoxidované methylestery kyseliny olejové a není možné je na záznamu HPLC rozlišit.

Pro oddělení píků byla kolona nahrazena jinými kolonami C18 250 mm x 4,6 mm o velikosti částic 5 μm nebo C18 150 mm x 4,6 mm o velikosti částic 2,7 μm , které mají menší velikost částic a umožňují lepší separaci jednotlivých píků. Bohužel však ani v jednom případě nedošlo k rozdělení píků. Další možností, jak rozdělit píky, byla změna mobilní fáze. Acetonitril byl nahrazen methanolem, směsí acetonitrilu s methanolem a isopropanolem. Nicméně ani změnou mobilní fáze nebyly píky rozděleny.



Obrázek 23: Chromatogram reakční směsi ME_RO v čase 0 a po 3,5 h

U ME_RO byl zvýšen průtok a tím zkrácen čas analýzy. První pík v čase 4,5 min odpovídá ME kyseliny linolenové (18:3), následuje pík ME kyseliny linolové (18:2) v čase 6 min a pík ME kyseliny olejové (18:1) v čase 8 min. V čase 9 min se nachází pík ME kyseliny palmitové (16:0) a v čase 14 min pík ME kyseliny stearové (18:0), které se v průběhu epoxidace nemění. U E_ME_RO se v čase 2-4 min nachází více píků, které odpovídají různým epoxidovaným ME kyseliny linolenové a linolové. V čase 4,5 min je poté pík epoxidovaných ME kyseliny olejové.



Obrázek 24: Chromatogram reakční směsi ME_FO v čase 0 a po 3,5 h

Chromatogramy použitého fritovacího a řepkového ME jsou stejné, protože se jedná o dva druhy řepkového oleje a mají stejné zastoupení jednotlivých mastných kyselin.

Že epoxidace proběhla, bylo prokázáno pomocí SIMDIS, GC-MS a HPLC. Bylo ověřeno, že připravené epoxidy jsou tepelně stabilní a analyzováno zastoupení jednotlivých ME mastných kyselin a epoxidovaných ME mastných kyselin. Nicméně nejsou standardy pro identifikaci epoxidovaných ME a nelze přesně určit, o kterou látku se jedná. Problematické je sledování epoxidace olejů s vysokým obsahem kyseliny linolenové (18:3), jejíž methylester má téměř stejný retenční čas jako epoxidované ME kyseliny olejové (18:1).

3.2.2 Průběh epoxidace

U jednotlivých methylesterů a epoxidovaných methylesterů, bylo stanoveno jodové číslo, které odpovídá obsahu dvojných vazeb. Získané hodnoty jodového čísla olejů a methylesterů by se měly přibližně shodovat s tabelovanými hodnotami [52], což platí u všech druhů olejů. V případě že jsou veškeré dvojně vazby epoxidovány, mělo by teoreticky klesnout jodové číslo na nulu. Při epoxidaci došlo u všech druhů methylesterů k poklesu jodového čísla a velká část dvojných vazeb byla epoxidována (Tabulka 7).

Tabulka 7: Jodové číslo a epoxidový ekvivalent

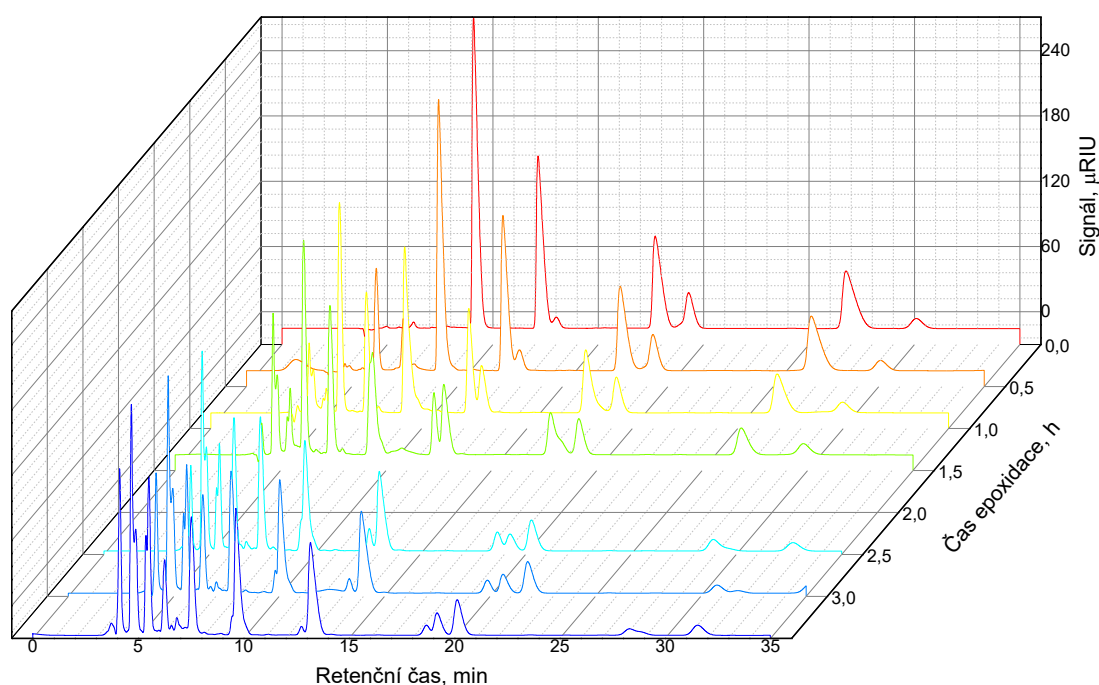
Vzorek	Jodové číslo, g I ₂ /100 g	Epoxidový ekvivalent, mol/kg	
		Experimentální	Vypočtený*
ME_PO	44,7	-	-
E_ME_PO	1,3	1,89	1,71
ME_CO	130,0	-	-
E_ME_CO	33,9	3,70	3,79
ME_SO	111,4	-	-
E_ME_SO	11,7	3,82	3,93
ME_RO	106,9	-	-
E_ME_RO	10,6	2,66	2,65
ME_FO	104,7	-	-
E_ME_FO	9,7	3,62	3,74

* Vypočteny z rozdílu jodového čísla před a po epoxidaci (Kapitola 2.3.4).

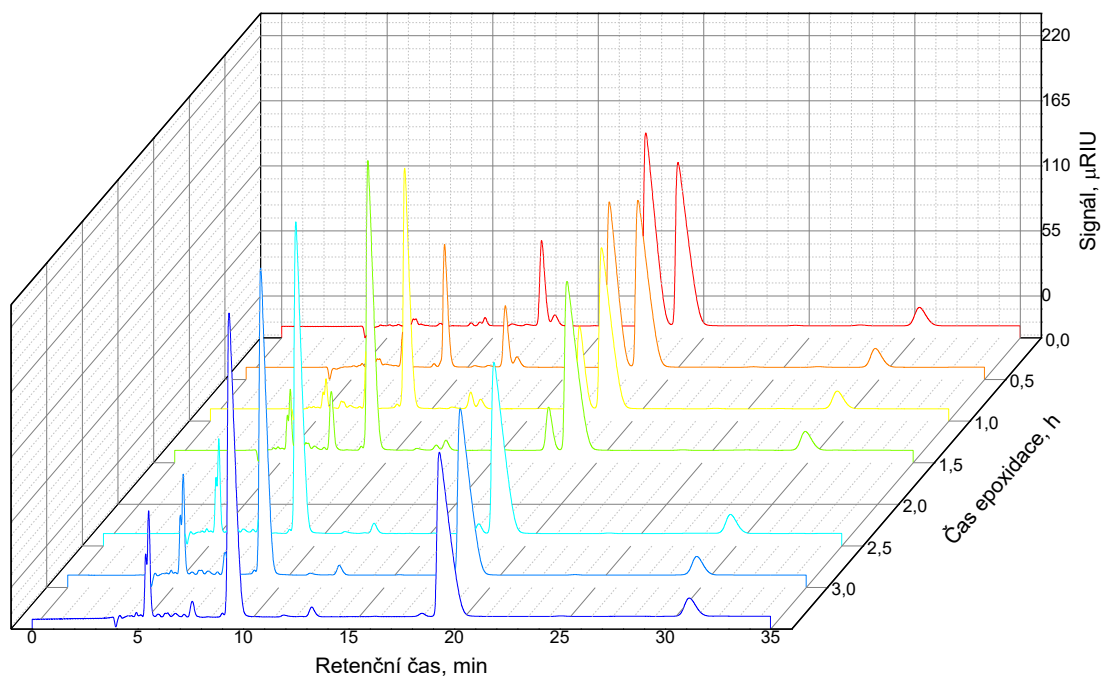
Z výsledků měření epoxidového ekvivalentu bylo zjištěno, že nejvíce epoxidů vzniklo u methylesterů oleje *Camelina sativa* a slunečnicového oleje, což odpovídá tomu, že mají nejvíce dvojných vazeb. Nejnižší hodnotu epoxidového ekvivalentu mají methylestery palmového oleje, který má dvojných vazeb málo. Hodnoty epoxidového ekvivalentu byly porovnány s teoreticky vypočtenými a téměř se shodují.

Efektivitu epoxidace lze určit z poklesu jodového čísla (Tabulka 7) a u ME *Cameliny sativy* došlo ke snížení jodového čísla o 90 %. U ME palmového oleje dochází k poklesu jodového čísla o 97 %, u ME slunečnicového oleje o 90 %, u ME řepkového a fritovacího oleje o cca 90 %.

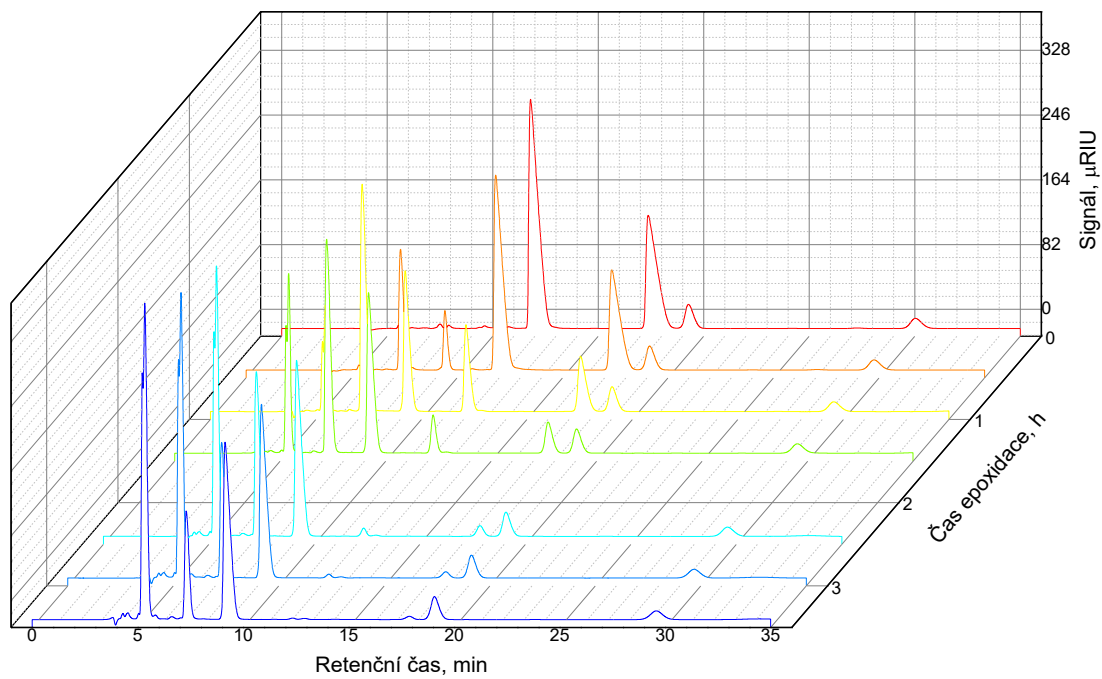
V průběhu epoxidace byly odebrány vzorky, které byly analyzovány pomocí HPLC a sledován průběh epoxidace v čase. Z dat získaných pomocí HPLC byly vytvořeny chromatogramy, které znázorňují změny složení reakční směsi v průběhu epoxidace. Do grafů byla vynesena odezva detektoru na čase analýzy (eluční čas) v jednotlivých časech reakce. Průběh epoxidace methylesterů *Camelina sativa*, palmového, slunečnicového a řepkového oleje je znázorněn na Obrázku 25, 26, 27 a 28. V grafech je vidět, že s časem reakce klesají píky methylesterů nenasycených mastných kyselin, píky methylesterů nasycených mastných kyselin se nemění a rostou píky odpovídající epoxidům v čase analýzy 4-10 min. Největší množství píků odpovídajícím epoxidům je na záznamu epoxidace methylesterů oleje *Camelina sativa*, což je způsobeno tím, že olej obsahuje 46 % kyseliny linolenové. Kyselina linolenová má tři dvojné vazby, které mohou být epoxidovány různými způsoby: epoxidace jen jedné dvojné vazby, epoxidace dvou různých vazeb (i různých kombinací) nebo epoxidace všech tří vazeb. U methylesterů oleje *Camelina sativa* se na rozdíl od ostatních methylesterů nachází pík v elučním čase 27 min. Tento pík odpovídá methylesterům kyseliny eikosenové (20:1), které se také epoxidují.



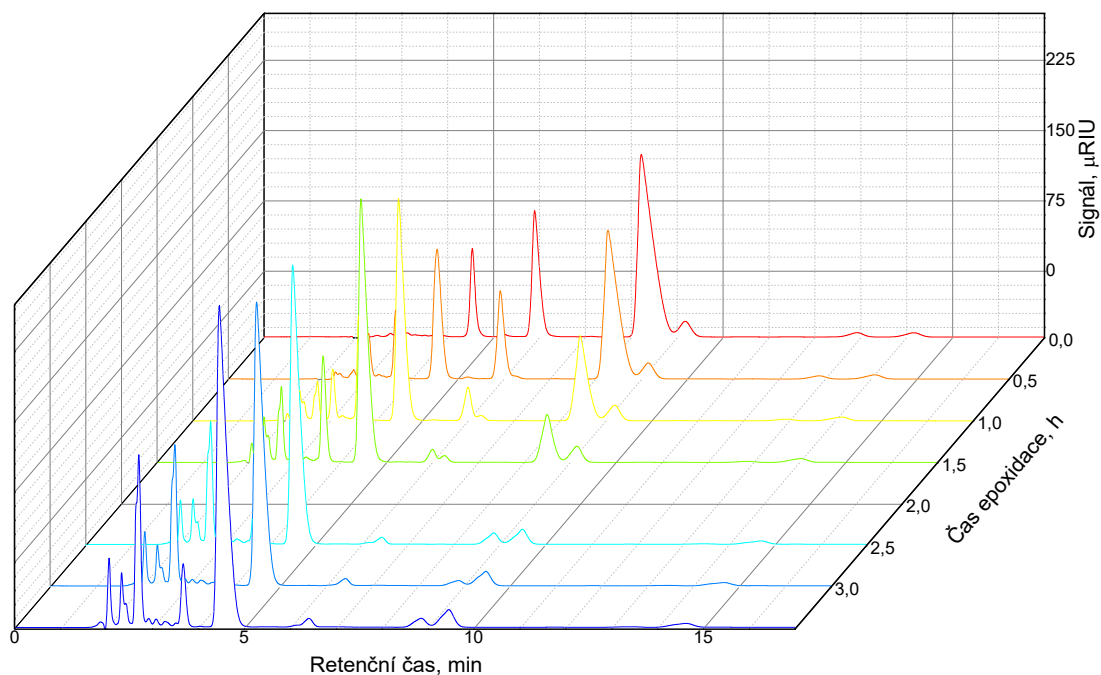
Obrázek 25: Epoxidace methylesterů oleje *Camelina sativa*



Obrázek 26: Epoxidace methylesterů palmového oleje



Obrázek 27: Epoxidace methylesterů slunečnicového oleje



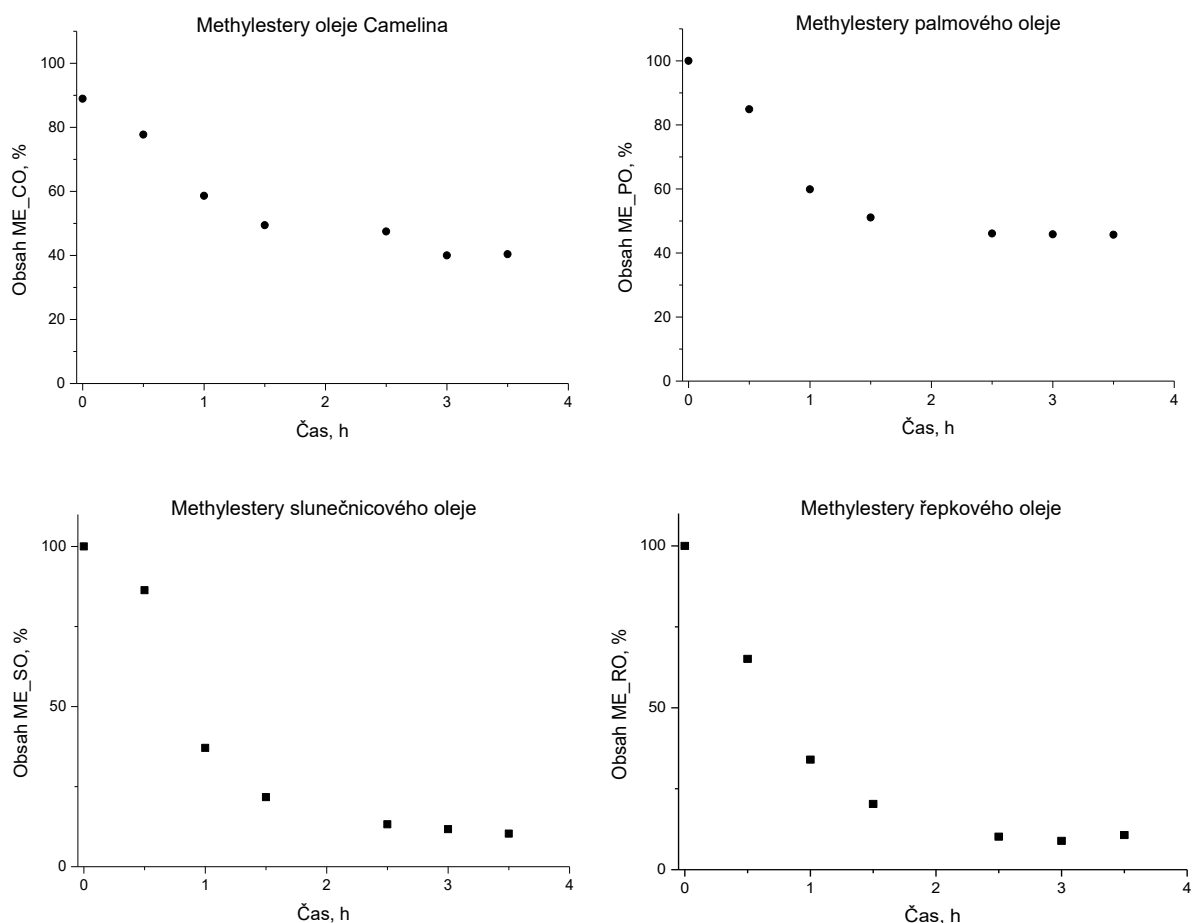
Obrázek 28: Epoxidace methylesterů řepkového oleje

Z naměřených chromatogramů bylo vyhodnoceno množství methylesterů – výchozí látky (Tabulka 8).

Tabulka 8: Obsah methylesterů z olejů v závislosti na času epoxidace

Čas epoxidace, h	Obsah methylesterů z olejů, %			
	<i>Camelina sativa</i>	Palma	Slunečnice	Řepka
0	88,9	100	100	100
0,5	77,7	84,9	86,3	65,1
1	58,6	59,9	37,1	34,0
1,5	49,4	51,1	21,7	20,3
2,5	47,5	46,1	13,2	10,2
3	40,5	45,8	11,7	8,9
3,5	40,0	45,7	10,3	8,7

Jednotlivé methylestery se liší obsahem nenasycených a nasycených mastných kyselin, a i po ukončení epoxidace bude obsah methylesterů jiný (množství nasycených zůstává stejné). Závislost obsahu methylesterů jednotlivých olejů na čase je znázorněno na Obrázku 29.



Obrázek 29: Obsah methylesterů jednotlivých olejů v průběhu epoxidace

U oleje *Camelina sativa* došlo již při přidávání peroxidu k epoxidaci některých dvojných vazeb a na počátku reakce byl obsah esterů 90 % asi z důvodu, že obsahuje velké množství = vazeb. Obsah esterů nejprve klesal rychleji a po 3 h se ustálil na hodnotě 40 %. Určení efektivity epoxidace pomocí HPLC je v případě *Cameliny sativy* problematické, jelikož ve stejném elučním čase se nachází pík ME kyseliny linolenové a pík epoxidovaných ME kyseliny olejové.

Při vyhodnocování obsahu methylesterů řepkového oleje v průběhu epoxidace byl z důvodu výskytu překrývajících se píků ME kyseliny linolenové a epoxidovaných ME kyseliny olejové zanedbán pík ME kyseliny linolenové, které řepkový olej obsahuje pouze 11 %, což je výrazně méně než ME kyseliny olejové, kterých je v řepkovém oleji 62 %.

U jednotlivých epoxidovaných methylesterů byla změřena oxidační stabilita ve formě indukční periody, která udává dobu, při níž ještě nedochází k rozkladu látek v přítomnosti kyslíku. Při epoxidaci došlo u epoxidovaných methylesterů palmového, slunečnicového a řepkového oleje k výraznému zvýšení oxidační stability proti standardním methylesterům, které mají indukční

periodu 8-13 h (v normě ČSN EN 14214+A1 (656507) se uvádí min 8 hod pro čisté methylestery [53]). V Tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty indukční periody pro jednotlivé epoxidované methylestery, kdy nejlepší oxidační stabilitu má epoxidovaný ME řepkového oleje 82,5 h.

Tabulka 9: Indukční periody epoxidů

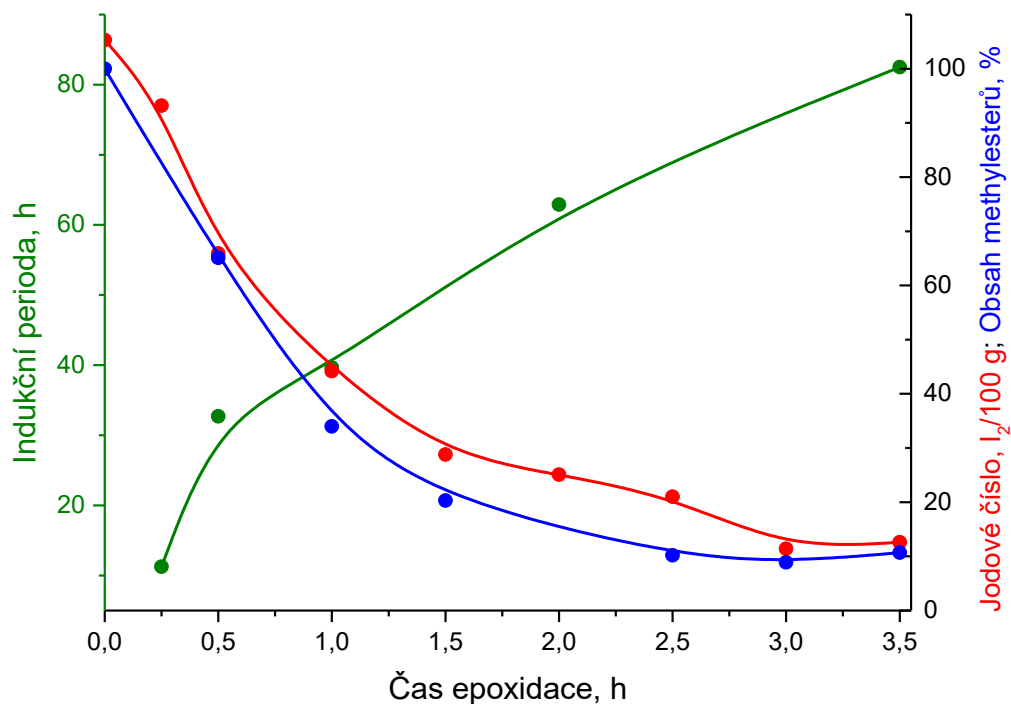
Vzorek	Indukční perioda, h
E_ME_PO	79,42
E_ME_SO	58,52
E_ME_CO	13,55
E_ME_RO	82,5

Do grafu byla vynesena závislost indukční periody, jodového čísla a obsahu methylesterů na čase.

V případě ME_RO byl sledován úbytek ME, jodové číslo a indukční perioda v průběhu epoxidace. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 10 a graficky znázorněny na Obrázku 30.

Tabulka 10: Obsah methylesterů, jodové číslo a indukční perioda

Čas epoxidace, h	Obsah methylesterů, %	j.č., I ₂ /100 g	Indukční perioda, h
0	100	105,3	-
0,25	-	93,2	11,25
0,5	65,1	65,9	32,69
1	34,0	44,2	39,66
1,5	20,3	28,8	-
2	-	25,1	62,9
2,5	10,2	21,0	-
3	8,9	11,4	-
3,5	8,7	10,6	82,5



Obrázek 30: Závislost indukční periody, jodového čísla a obsahu methylesterů na čase epoxidace

S poklesem obsahu methylesterů se mění jodové číslo. Z tabulky je zřejmé, že jodové číslo methylesteru je přibližně stejné jako tabelované jodové číslo řepkového oleje. Při epoxidaci nejprve jodové číslo rychle klesá, později je už pokles mírnější. Při ukončení reakce byla výsledná hodnota jodového čísla připraveného epoxidu 12,6 g I₂/100 g, což je 8x méně než u řepkového oleje. Ačkoliv podle HPLC se po 2,5 h obsah esterů nemění, jodové číslo stále klesá, protože dochází k epoxidaci druhé a třetí dvojně vazby u ME kyseliny linolové a linolenové.

3.2.3 Viskozita

U vzorků methylesterů a epoxidovaných methylesterů byla změřena kinematická viskozita při 40 °C. Viskozity methylesterů jsou nízké a to přibližně 4-5 mm²/s, což je v souladu s normou pro použití jako paliva ČSN EN 14214+A1 (656507) [53]. Viskozity epoxidovaných methylesterů jsou 2x vyšší a pohybují se v rozmezí 6-10 mm²/s. Zvýšení viskozity je způsobeno přítomností oxiranové skupiny. Kinematická viskozita jednotlivých methylesterů a epoxidů a jejich obsah vody jsou uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 11: Kinematická viskozita a obsah vody

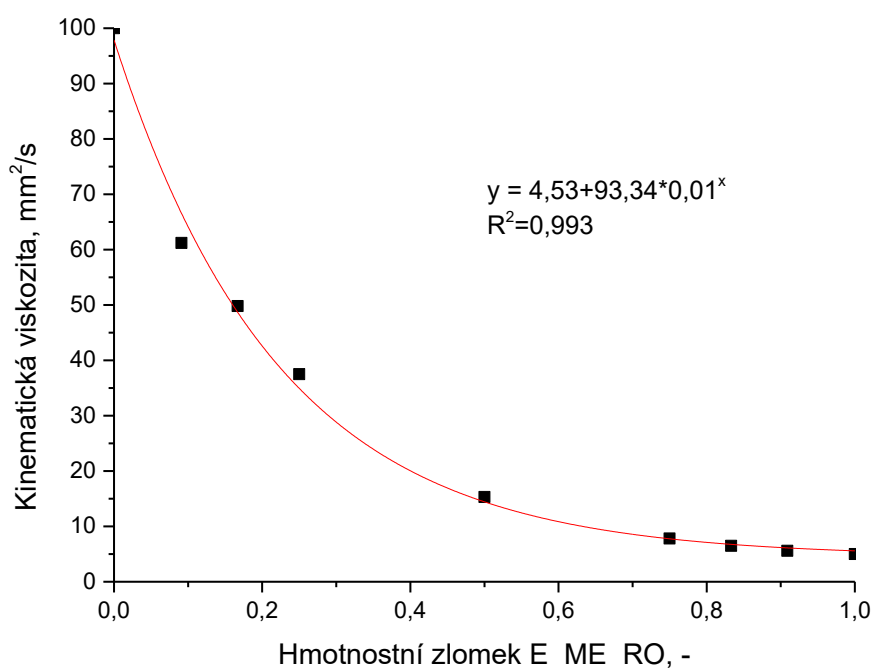
Vzorek	Kinematická viskozita, mm ² /s (při 40 °C)	Obsah vody, ppm
ME_CO	5,6	670
E_ME_CO	9,8	340
ME_PO	4,7	904
E_ME_PO	6,4	501
ME_SO	4,3	288
E_ME_SO (1)	9,4	588
E_ME_SO (2)	8,3	479
ME_RO	4,5	406
E_ME_RO	7,1	382
ME_FO	4,5	354
E_ME_FO	8,9	810

Přestože došlo ke zvýšení viskozity esterů epoxidací, jsou hodnoty poměrně nízké v porovnání s oleji s viskozitou 35 mm²/s a epoxidovanými oleji s viskozitou cca 100 mm²/s a pro možné průmyslové použití bylo potřeba viskozitu zvýšit. Možností, jak zvýšit viskozitu epoxidovaného ME je přidavek epoxidovaného oleje, který má vyšší viskozitu, ale za laboratorní teploty je tuhou látkou. Epoxidované ME řepkového oleje a epoxidovaný řepkový olej byly smíseny v různých hmotnostních poměrech a byla změřena kinematické viskozita. Hodnoty viskozity jsou uvedeny v Tabulce 12.

Tabulka 12: Viskozita směsi epoxidovaného esteru a epoxidovaného oleje

E_ME_RO : E_RO, g : g	Kinematická viskozita (40 °C), mm ² /s
10:1	5,6
5:1	6,5
3:1	7,8
1:1	15,3
1:3	37,5
1:5	49,8
1:10	61,2

Do grafu byla poté vynesena závislost kinematické viskozity na hmotnostním zlomku epoxidovaného methylesteru ve směsi. Viskozita s rostoucím zastoupením E_ME_RO klesá exponenciálně (Obrázek 31). Viskozita při malém hmotnostním zlomku E_ME_RO klesá poměrně rychle, naopak pokud se hmotnostní zlomek blíží 1, tj. čistý epoxidovaný ester, viskozita se mění jen málo.



Obrázek 31: Závislost viskozity na obsahu E_ME-RO

Závislost kinematické viskozity při 40 °C na hmotnostním zlomku byla proložena exponenciální funkcí:

$$y = a - b \cdot c^x$$

Zde y označuje kinematickou viskozitu v mm^2/s , x je hmotnostní zlomek E_ME_RO a a , b a c jsou konstanty. Tuto funkci je možné použít pro odhad viskozity směsi epoxidovaného methylesteru a epoxidovaného oleje v závislosti na jeho složení.

Při smísení E_ME_RO s E_RO sice došlo ke zvýšení viskozity především u vzorků s vyšším obsahem E_RO, ale poté dochází opět k tuhnutí vzorků a k oddělení epoxidů v podobě tuhé látky během několik dnů, což není žádoucí.

U vzorků epoxidovaných methylesterů oleje byl také stanoven viskozitní index dle normy ČSN ISO 2909 (656218), který vyjadřuje změnu viskozity oleje s teplotou [54]. Viskozitní index se určí z naměřené viskozity při 40 a 100 °C a hodnoty viskozitního indexu nad 100 lze považovat za vysoké. Viskozitní index základních minerálních olejů je 95-100, v případě vysoce rafinovaných olejů až 120 [55]. Hodnoty viskozitního indexu připravených epoxidovaných methylesterů jsou vysoké a jejich viskozita se s teplotou příliš nemění, což je pro další použití žádoucí. Viskozitní indexy jednotlivých epoxidovaných methylesterů jsou uvedeny v Tabulce 13.

Tabulka 13: Viskozitní index

Epoxidovaný methylester	Viskozitní index, -
E_ME_RO	153,2
E_ME_SO	131,8
E_ME_PO	152,8
E_ME_CO	138,6

3.2.4 Obsah vody

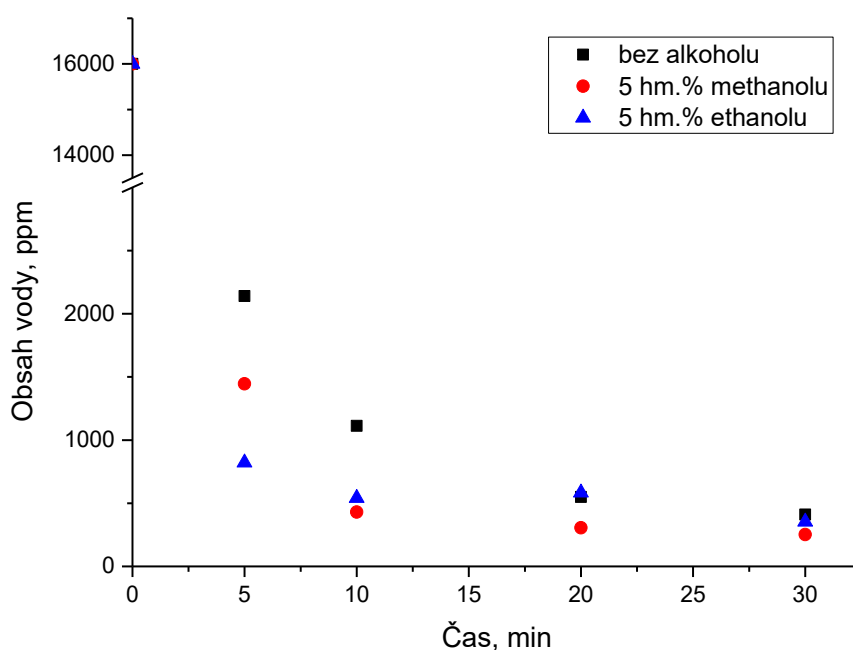
Důležitým parametrem alternativ ropných produktů je obsah vody. Maximální přípustný obsah vody se liší dle použití oleje: elektroizolační (transformátorové) do 50 ppm, hydraulické oleje do 200 ppm, motorové a převodové oleje do 500 ppm a řezné oleje do 1000 ppm. Obecně výrobci dodávají syntetické estery s obsahem vody až do 2000 ppm, lépe je však obsah vody mezi 500-1000 ppm.

Přípustný obsah vody v methylesterech musí splňovat normu ČSN EN 14214+A1 (656507) [53]. Obsah vody epoxidovaných methylesterů se po ukončení epoxidace a neutralizaci katalyzátoru pohyboval mezi 15 000-30 000 ppm (1,5-3,0 hm%), což nespĺňuje požadavky pro další aplikace a je nutné z připravených epoxidů vodu odstranit. Pro sušení je možné použít sušidlo a na základě literatury byl použit síran hořečnatý [56]. U epoxidovaného řepkového oleje (E_ME_RO) byl stanoven obsah vody 1450 ppm a u epoxidovaného slunečnicového oleje (E_ME_SO) 2130 ppm po sušení, což je na horní hranici pro další použití. Tento způsob sušení tedy nebyl dostatečně efektivní, navíc bylo nutné oddělit filtrací sušidlo od epoxidu a problematická je i následná regenerace sušidla. Při použití sušidla také dochází ke ztrátám produktu z důvodu adsorpce na sušidlo.

Další možností, jak odstranit přebytečnou vodu, byla vakuová destilace za zvýšené teploty (cca 70 °C) s přidavkem nízkomolekulárního alkoholu, která byla vyvinuta pro snížení obsahu vody v olejích a esterech [57]. Pro optimalizaci vakuové destilace byl porovnán obsah vody ve vzorku epoxidovaného methylesteru řepkového oleje v závislosti na čase: (i) bez přidavku alkoholu, (ii) s přidavkem methanolu (5 hm.% na hmotnost oleje) a (iii) s přidavkem ethanolu (5 hm.% na hmotnost oleje). Počáteční obsah vody v připraveném epoxidu byl 16 100 ppm (1,6 hm.%) a již po 10 min bylo dosaženo požadované hodnoty obsahu vody, tj. pod 500 ppm. Změna obsahu vody v epoxidech v závislosti na čase destilace je uvedena v Tabulce 14 a graficky znázorněna na Obrázku 32.

Tabulka 14: Obsah vody při destilaci

Čas, min	Obsah vody, ppm		
	Bez alkoholu	Methanol	Ethanol
5	2140	1446	822
10	1113	430	541
20	550	306	584
30	411	252	354



Obrázek 32: Obsah vody při destilaci

Z grafu je zřejmé, že již v prvních 5 minutách dochází k výraznému poklesu obsahu vody, a to dokonce o cca 90 %. Obsah vody dále klesá až pod 500 ppm. Těto hodnoty bylo dosaženo po 10 min při použití methanolu a ethanolu, bez použití alkoholu bylo potřeba destilovat 20 min. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití 5 hm.% methanolu, kdy obsah vody klesl nejrychleji a na nejnižší hodnotu. Použití vakuové destilace s přídavkem methanolu po dobu 5 až 7 min bylo tedy dostatečně efektivní pro odstranění vody v připravených epoxidech.

Pro další měření byla použita vakuová destilace s přídavkem methanolu. V tomto případě došlo u epoxidovaných methylesterů ke snížení obsahu vody na hodnoty v rozmezí 300-600 ppm. Tento způsob odstranění vody byl tedy velmi účinný a výsledné hodnoty splňují požadavky pro další použití. Výhodou je také nižší časová náročnost a odpadá nutnost separace sušidla a jeho následná regenerace. Obsah vody v jednotlivých methylesterech a epoxidovaných methylesterech je uveden v Tabulce 15.

Tabulka 15: Obsah vody ME a E_ME

Vzorek	Obsah vody, ppm
ME_CO	670
E_ME_CO	340
ME_PO	904
E_ME_PO	501
ME_SO	288
E_ME_SO (1)	588
E_ME_SO (2)	479
ME_RO	406
E_ME_RO	382
ME_FO	354
E_ME_FO	810

4 Závěr

Práce se zabývá přípravou epoxidů z různých typů olejů nebo methylesterů z nich připravených a analýzou produktů pomocí dostupných metod.

V teoretické části byly nejprve popsány jednotlivé typy olejů, především zastoupení nenasyčených a nasycených vyšších mastných kyselin. Následně byly popsány různé možnosti přípravy biolubrikantů z olejů: syntézou (i) triesterů, (ii) estolidů a (iii) epoxidů. Největší pozornost je věnována epoxidaci a bylo popsáno použití různých druhů olejů, katalyzátorů, reakčních podmínek a epoxidace provedená standardním způsobem, tj. k oleji nebo methylesterům byla přidána kyselina mravenčí nebo octová a jako katalyzátor silná anorganická kyselina. Dle literatury je nejlepších výsledků dosaženo při použití kyseliny sírové jako katalyzátoru a kyseliny mravenčí. Optimální reakční teplota byla 55-65 °C, kdy bylo dosaženo vysoké konverze již během několika hodin. Také jsou v teoretické části popsány analytické metody pro stanovení epoxidů.

V experimentální části byl nejprve epoxidován samotný řepkový olej, ale nevýhodou je, že výsledný epoxid při laboratorní teplotě ztuhl, což není žádoucí. Oleje byly nahrazeny methylestery, které mají sice nižší viskozitu, ale zůstávají po epoxidaci kapalné. Pro zvýšení viskozity byly epoxidované methylestery smíseny s epoxidovanými oleji, ale i v tomto případě směs ztuhla. Byla popsána příprava methylesterů a epoxidovaných methylesterů řepkového, slunečnicového, palmového, *Camelina sativa* a fritovacího oleje. Připravené epoxidy byly poté analyzovány pomocí HPLC, GC, SIMDIS a byla stanovena jejich kinematičká viskozita, jodové číslo, epoxidový ekvivalent, obsah vody a oxidační stabilita. U připravených epoxidů bylo nejprve zjištěno kvalitativní zastoupení methylesterů mastných kyselin pomocí GC-MS a určena teplotní stabilita pomocí SIMDIS, kde bylo ověřeno, že při epoxidaci nedochází k rozpadu esterů mastných kyselin na nízkovroucí látky. Kvantitativní zastoupení methylesterů a epoxidovaných methylesterů mastných kyselin obsažených v methylesterech palmového, slunečnicového, řepkového a *Camelina sativa* oleje bylo stanoveno pomocí HPLC a byly porovnány záznamy pro methylestery a epoxidy. Přestože pro epoxidované methylestery mastných kyselin neexistují standardy, bylo možné při porovnání odhadnout z jednotlivých záznamů, které píky pravděpodobně odpovídají jednotlivým epoxidovaným methylesterům. Problém nastává v případě, kdy směs obsahuje velké množství methylesterů kyseliny linolenové, jelikož její retenční čas je stejný jako pro epoxidované methylestery kyseliny olejové, a tyto píky nelze pomocí HPLC odlišit.

V průběhu epoxidace byly odebírány vzorky reakční směsi, které byly následně analyzovány pomocí HPLC. Dále bylo u vzorků stanoveno jodové číslo, které potvrdilo, že epoxidace methylesterů řepkového oleje, *Cameliny sativy*, slunečnicového oleje proběhla z 90 % a palmového oleje z 97 %. Největší epoxidový ekvivalent byl u epoxidovaných methylesterů slunečnicového oleje a oleje *Camelina sativa*. Epoxidované methylestery mají velmi vysokou oxidační stabilitu, například epoxidované methylestery řepkového oleje mají indukční periodu 82,5 h, což je výrazně více než u standardních methylesterů (8-13 h).

U výchozích surovin (olejů a methylesterů) a epoxidů byl stanoven obsah vody, kinematická viskozita a viskozitní index. Obsah vody v epoxidovaných methylesterech byl 300-600 ppm, a to je přípustné pro použití jako motorové a řezné oleje. Odstranění nežádoucí vody pomocí vakuové destilace bylo tedy velmi efektivní, a navíc časově nenáročné. Nevýhodou epoxidovaných methylesterů je nižší viskozita než u olejů, ale naopak mají vysoké viskozitní indexy 130-155, to znamená, že hodnota viskozity se s teplotou příliš nemění, což je pro další použití žádoucí.

Bylo zjištěno, že je vhodné místo olejů epoxidovat methylestery olejů a byly identifikovány methylestery a epoxidované methylestery na chromatogramu HPLC. Podle jodového čísla epoxidace proběhla více u olejů s menším počtem dvojných vazeb, protože byl větší nadbytek peroxidu vodíku (pro různé oleje bylo použito stejné množství peroxidu). Připravené epoxidy mají dostatečně nízký obsah vody, vysoký viskozitní index a velmi vysokou oxidační stabilitu, což je pro možné uplatnění v průmyslu žádoucí. Na závěr byla také vyzkoušena kolona C30 pro HPLC, pomocí které se povedlo plně separovat píky epoxidovaných a neepoxidovaných ME. Výzkum epoxidů na katedře fyzikální chemie bude dále pokračovat a epoxidy se budou využívat pro přípravu dalších produktů.

5 Seznam literatury

- [1] *Základy výroby minerálních olejů* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-34.aspx>
- [2] *A Brief Introduction to Biolubricants* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://www.transparencymarketresearch.com/article/biolubricants-market.htm>
- [3] NAGENDRAMMA, Ponnekanti a Savita KAUL. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, **16**(1), 764-774 [cit. 2020-09-22]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2011.09.002
- [4] MOBARAK, H.M., E. NIZA MOHAMAD, H.H. MASJUKI, M.A. KALAM, K.A.H. AL MAHMUD, M. HABIBULLAH a A.M. ASHRAFUL. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, **33**, 34-43 [cit. 2020-09-22]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2014.01.062
- [5] DYTRT, Filip. *Studium zasychání oxypolymeračních pojiv pomocí metallocenových sloučenin*. 2014. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [6] OWUNA, F.J., M.U. DABAI, M.A. SOKOTO, et al. Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2020, **29**(1), 75-82 [cit. 2020-09-22]. ISSN 11100621. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejpe.2019.11.004
- [7] *Biomaziva* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://www.total.cz/automobilove-oleje/trvale-udrzitelny-rozvoj/biomaziva>
- [8] GUNSTONE, F. D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties, and uses*. Boca Raton: CRC Press, c2002. ISBN 1-84127-331-7.
- [9] GIAKOUMIS, Evangelos G. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. *Renewable Energy* [online]. 2018, **126**, 403-419 [cit. 2020-09-22]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2018.03.057
- [9] SAMMAIAH, Arukali, Korlipara Venkata PADMAJA a Rachapudi Badari NARAYNA PRASAD. Synthesis of Epoxy Jatropha Oil and its Evaluation for

- Lubricant Properties. *Journal of Oleo Science* [online]. 2014, **63**(6), 637-643 [cit. 2021-7-11]. ISSN 1345-8957. Dostupné z: doi:10.5650/jos.ess13172
- [10] HEIKAL, Ebtisam K., M.S. ELMELAWY, Salah A. KHALIL a N.M. ELBASUNY. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2017, **26**(1), 53-59 [cit. 2021-6-14]. ISSN 11100621. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejpe.2016.03.003
- [11] MASUDI, Ahmad a Oki MURAZA. *Vegetable Oil to Biolubricants: Review on Advanced Porous Catalysts* [online]. 2018, **32**(10), 10295-10310 [cit. 2021-7-5]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.8b02017
- [12] ATTIA, N.K., S.A. EL-MEKKAWI, O.A. ELARDY a E.A. ABDELKADER. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils. *Fuel* [online]. 2020, **271** [cit. 2021-6-14]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2020.117578
- [13] FERNANDES, Keysson V., Elisa D.C. CAVALCANTI, Eliane P. CIPOLATTI, et al. Enzymatic synthesis of biolubricants from by-product of soybean oil processing catalyzed by different biocatalysts of *Candida rugosa* lipase. *Catalysis Today* [online]. 2021, **362**, 122-129 [cit. 2021-6-14]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2020.03.060
- [14] CERMAK, Steven C., Amber L. DURHAM, Terry A. ISBELL, Roque L. EVANGELISTA a Rex E. MURRAY. Synthesis and physical properties of pennycress estolides and esters. *Industrial Crops and Products* [online]. 2015, **67**, 179-184 [cit. 2021-7-5]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2015.01.050
- [15] MCNUTT, Josiah a Quan (Sophia) HE. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2016, **36**, 1-12 [cit. 2021-6-14]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2016.02.008
- [16] SAURABH, Tayde, M. PATNIAK, S.L. BHAGT a V.C. RENGE. Epoxidation of vegetable oils: a review. *International Journal of Advanced Engineering Technology* [online]. 2011 [cit. 2021-7-11]. ISSN 0976-3945.
- [17] DANOV, S. M., O. A. KAZANTSEV, A. L. ESIPOVICH, A. S. BELOUSOV, A. E. ROGOZHIN a E. A. KANAKOV. *Recent advances in the field of selective epoxidation*

of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective [online]. 2017, **7**(17), 3659-3675 [cit. 2021-6-14]. ISSN 2044-4753. Dostupné z: doi:10.1039/C7CY00988G

[18] SAMMAIAH, Arukali, Korlipara Venkata PADMAJA a Rachapudi Badari NARAYNA PRASAD. Synthesis of Epoxy Jatropha Oil and its Evaluation for Lubricant Properties. *Journal of Oleo Science* [online]. 2014, **63**(6), 637-643 [cit. 2021-6-14]. ISSN 1345-8957. Dostupné z: doi:10.5650/jos.ess13172

[19] SAURABH, T., M. PATNAIK, Sanjay BHAGAT a Vilas RENGE. *Studies on the synthesis of biobased epoxide using cottonseed oil* [online]. 2012 [cit. 2021-7-11].

[20] DINDA, Srikanta, Anand V. PATWARDHAN, Vaibhav V. GOUD a Narayan C. PRADHAN. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology* [online]. 2008, **99**(9), 3737-3744 [cit. 2021-6-14]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2007.07.015

[21] ARUMUGAM, S., G. SRIRAM a V. SANTHANAM. Formulation of Green Crankcase Oil - A Novel Approach. *IEEE International conference on advances in engineering science and management* [online]. 2012, **2012** [cit. 2021-7-11]. 978-81-909042-2-3.

[22] DO VALLE, Camila Peixoto, Jailson Silva RODRIGUES, Lillian Maria Uchoa Dutra FECHINE, Arcelina Pacheco CUNHA, Jackson QUEIROZ MALVEIRA, Francisco Murilo Tavares LUNA a Nágila Maria Pontes Silva RICARDO. Chemical modification of Tilapia oil for biolubricant applications. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2018, **191**, 158-166 [cit. 2021-6-14]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2018.04.062

[23] GOUD, Vaibhav V., Narayan C. PRADHAN a Anand V. PATWARDHAN. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2006, **83**(7), 635-640 [cit. 2021-6-14]. ISSN 0003021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-006-1250-7

[24] [cit. 2021-6-15]. Dostupné z:

https://upload.ecvv.com/upload/UserImage/20180723/001Times7StyreneSeriesGelStrongAcidCationExchangeResin_e1e2f44b-c2f8-4132-8962-cf6be8546246.JPG

[25] J. D. ESPINOZA PÉREZ, D. M. HAAGENSON, S. W. PRYOR, C. A. ULVEN a D. P. WIESENBORN. Production and Characterization of Epoxidized Canola

- Oil. *Transactions of the ASABE* [online]. 2009, **52**(4), 1289-1297 [cit. 2021-6-14]. ISSN 2151-0040. Dostupné z: doi:10.13031/2013.27772
- [26] MADANKAR, Chandu S., Ajay K. DALAI a S.N. NAIK. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. *Industrial Crops and Products* [online]. 2013, **44**, 139-144 [cit. 2021-6-14]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2012.11.012
- [27] MUNGROO, Rubeena, Narayan C. PRADHAN, Vaibhav V. GOUD a Ajay K. DALAI. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2008, **85**(9), 887-896 [cit. 2021-6-14]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-008-1277-z
- [28] DOLENSKÝ, Bohumil. *Ekvivalent dvojných vazeb - stupeň nenasycenosti molekuly* [online]. 2015 [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/dolensky/LabNMR1/soubory/DBE.pdf>
- [29] SINADINOVIĆ-FIŠER, Snežana, Milovan JANKOVIĆ a Olga BOROTA. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. 2012, **62**, 106-113 [cit. 2021-6-14]. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2012.08.005
- [30] BARTOŠ, Martin, Jitka ŠRÁMKOVÁ, Václav STANĚK, František RENGER a Jaromír KALOUS. *Analytická chemie I*. Pardubice, 2004.
- [31] KRÍŽENECKÁ, Sylvie a Václav SYNEK. *Základy analytické chemie*. 2014.
- [32] *LIPIDY* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~koplikr/%c4%8c%c3%a1stB5.pdf>
- [33] TIEFENBACHER, Karl F. Technology of Main Ingredients—Sweeteners and Lipids. *Wafer and Waffle* [online]. Elsevier, 2017, 2017, , 123-225 [cit. 2021-7-11]. ISBN 9780128094389. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809438-9.00003-X
- [34] KOUSAALYA, Adhimoolam Bakthavachalam, Shiferaw D. BEYENE, Varsha GOPAL, Beshah AYALEW a Srikanth PILLA. Green epoxy synthesized from *Perilla frutescens*: A study on epoxidation and oxirane cleavage kinetics of high-linolenic

- oil. *Industrial Crops and Products* [online]. 2018, **123**, 25-34 [cit. 2021-7-11]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2018.06.047
- [35] UNIVERZITA PARDUBICE, FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ. *HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NÁTĚROVÝCH HMOT: Vlastnosti nátěrových hmot v tekutém stavu, Fyzikálně – mechanické vlastnosti nátěrů*. Pardubice, 2002.
- [36] ZACHAŘ, P. a D. SÝKORA. *Plynová chromatografie* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf>
- [37] *TEORIE, PRAXE A ÚDRŽBA: GC – Plynová chromatografie – základy a principy* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://gcms.cz/article/854>
- [38] *Hmotnostní spektrometrie* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: https://holcapek.upce.cz/teaching/Mol_spek/Mol_spek_prednaska6_MS.pdf
- [39] *Kapalinová chromatografie - LC* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/matejka/ACH2-03-sepa2.pdf>
- [40] *High Performance Liquid Chromatography, HPLC* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/hplc.html>
- [41] HANKOVÁ, Lucie. *Vývoj HPLC metody na stanovení meziproductů Silodosinu a její optimalizace, identifikace nečistot metodou LC/MS*. Olomouc, 2014. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [42] *Kapalinová chromatografie* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://dokumenty.upce.cz/FCHT/kbbv-vk/instrumentalni-met-anal/kapalinova-chromatografie.pdf>
- [43] CVAČKA, Josef. *Vysokoúčinná kapalinová chromatografie: Instrumentace* [online]. 2020 [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: http://www.mu-jweb.cz/vyuka/HPLC/HPLC_soubory/03_HPLC%20instrumentace_2020-21.pdf
- [44] HÁJEK, Martin, František SKOPAL a Jiří KWIECIEN. Biodiesel preparation in a batch emulsification reactor. *European Journal of Lipid Science and Technology* [online]. 2009, **111**(10), 979-984 [cit. 2021-7-11]. ISSN 14387697. Dostupné z: doi:10.1002/ejlt.200900012

- [45] ČSN ISO 760 - Stanovení vody - Metoda Karl Fischera (Všeobecná metoda). Dostupné také z: <https://www.technickenormy.cz/csn-iso-760-stanoveni-vody-metoda-karl-fischera-vseobecna-metoda-1/>
- [46] ČSN EN ISO 3001 (640332) Plasty - Epoxidové sloučeniny - Stanovení epoxidového ekvivalentu. Dostupné také z: http://www.technicke-normy-csn.cz/640332-csn-en-iso-3001_4_57480.html
- [47] Shimadzu GC systém pro simulovanou destilaci (SIMDIS) [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://gcms.cz/article/1083>
- [48] ČSN EN 14112 (588819) Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastné kyseliny - Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test). Dostupné také z: http://www.technicke-normy-csn.cz/588819-csn-en-14112_4_68158.html
- [49] CHS-EPOXY® 324 [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://www.spolchemie.cz/cs/product.chs-epoxy-324/>
- [50] OD KONVEČNÍCH K MODERNÍM SMĚSNÝM A BIOGENNÍM PALIVŮM PRO DOPRAVU - STAV A PERSPEKTIVY UDRŽITELNÉHO ROZVOJE SE ZŘETELEM NA POTRAVINOVOU SOBĚSTAČNOST [online]. Praha, 2014 [cit. 2021-7-11]. ISBN 978-80-86884-82-0. Dostupné z: <http://www.vuzt.cz/svt/vuzt/publ/P2014/066.pdf>
- [51] HÁJEK, Martin, František SKOPAL, Jiří KWIECIEN a Michal ČERNOCH. Determination of esters in glycerol phase after transesterification of vegetable oil. *Talanta* [online]. 2010, **82**(1), 283-285 [cit. 2021-7-11]. ISSN 00399140. Dostupné z: [doi:10.1016/j.talanta.2010.04.035](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.035)
- [52] POSPÍŠIL, Ladislav. PŘÍRODNÍ POLYMERY: Deriváty kyselin - přírodní pryskyřice, vysýchavé oleje, šelak [online]. 2018 [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2019/C3804/PRIRODNI_POLYMERY_MU_2_2018.pdf
- [53] ČSN EN 14214+A1 (656507) Motorová paliva - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory - Technické požadavky a metody zkoušení. Dostupné také z: http://www.technicke-normy-csn.cz/656507-csn-en-14214-a1_4_86233.html

[54] ČSN ISO 2909 (656218). *Ropné výrobky - Výpočet viskozitního indexu z kinematické viskozity*. Dostupné také z: http://www.technicke-normy-csn.cz/656218-csn-iso-2909_4_70230.html

[55] *Co je to viskozita a viskozitní index* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <http://www.top-oil.sk/aktuality/29>

[56] MUSIL, Martin, Martin HÁJEK a František SKOPAL. *Metody sušení rostlinného oleje před transesterifikací. SVOČ - FChT 2014/2015* [online]. [cit. 2021-7-11]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/38323497-Metody-suseni-rostlinneho-oleje-pred-transesterifikaci.html>

[57] MUSIL, Martin, Martin HAJEK, Frantisek SKOPAL a Ales VAVRA. Improved method of water removal from vegetable oil. *Chemical Papers* [online]. 2019, **73**(3), 767-769 [cit. 2021-7-11]. ISSN 2585-7290. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-018-0610-8