

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Příprava bio-epoxidů z rostlinných olejů nebo jejich esterů

Stanislav Shimuk

Bakalářská práce

2025

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Stanislav Shimuk**
Osobní číslo: **C22129**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Příprava bio-epoxidů z rostlinných olejů nebo jejich esterů**
Téma práce anglicky: **Preparation of bio-epoxides from vegetable oils or their esters**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte rešerši o rostlinných olejích jako zdrojích surovin.
2. Popište vlastnosti, použití a přípravu bio-epoxidů připravených z rostlinných olejů, esterů nebo i vyšších mastných kyselin.
3. Zaměřte se zejména na různé způsoby přípravy bio-epoxidů.
4. Provedte epoxidaci esterů připravených z řepkového oleje.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 26.06.2025

Stanislav Shimuk

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi Ph.D. a Ing. Davidovi Kociánovi za spolupráci. Dále bych chtěl poděkovat své přítelkyni za trvalou podporu a své mámě, protože bez její pomoci by nebylo vůbec nic.

ANOTACE

Práce se zabývá přípravou epoxidů methyl (ME) esterů rostlinných olejů s cílem popsat vliv teploty na průběh reakce pro různé složení methyl esterů (z různých olejů). Epoxidy mohou být surovinou pro chemický průmysl jak samy o sobě, tak i po další chemické úpravě. V teoretické části byly popsány zdroje a výroba rostlinných olejů, jejich přeměna na methyl estery pomocí transesterifikace, a následná epoxidace včetně další možní využití v chemickém průmyslu. Transesterifikací byly připraveny methyl estery řepkového a slunečnicového oleje, které pak byly převedeny na epoxidy oxidací Priležajevovou metodou. Pro měření kinetiky epoxidace v průběhu reakce byly odebírány vzorky, ve kterých byl obsah různých ME stanoven pomocí metody GC-MS (plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií). Byl popsán průběh reakce s typickým profilem meziproductů a produktů. Během reakce, zejména u vysoké teploty a času, byla pozorována i částečná hydrolyza. Nakonec byly stanoveny kinetické parametry. Detailní popis kinetiky epoxidace umožní přípravu surovin pro chemický průmysl z obnovitelných zdrojů.

KLÍČOVÁ SLOVA

transesterifikace, epoxidace, rychlostní konstanta, rostlinné oleje

ANOTATION

The work focuses on the preparation of epoxides of methyl esters (ME) of vegetable oils with the aim of describing the effect of temperature on the course of the reaction of different compositions of methyl esters (of different oils). Epoxides can serve as raw materials for the chemical industry, either on their own or after further chemical modification. The theoretical part describes the sources and production of vegetable oils, their conversion to methyl esters via transesterification and follow up epoxidation, including their potential applications in the chemical industry. Methyl esters of rapeseed and sunflower oils were prepared through transesterification and then converted to epoxides using the Prilezhaev epoxidation method. To measure the kinetics of epoxidation, samples were taken during the reaction and ME content was determined using GC-MS (gas chromatography – mass spectrometry). The course of the reaction was described with a typical profile of intermediates and products. During the reaction especially at high temperatures and extended reaction times partial hydrolysis was also observed. Finally, kinetic parameters were determined. A detailed description of the epoxidation kinetics enables the preparation of raw materials for the chemical industry from renewable resources.

KEYWORDS

transesterification, epoxidation, reaction rate constant, vegetable oils

OBSAH

ÚVOD	8
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	9
1.1 Rostlinné oleje a jejich výskyt v přírodě	9
1.1.1 Oleje v semínkách.....	9
1.1.2 Oleje v plodech	12
1.1.3 Použité kuchyňské oleje.....	13
1.2 Chemické složení.....	13
1.2.1 Mastné kyseliny v triglyceridech a jejich obsah v olejích	14
1.2.2 Ostatní složky	16
1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti	17
1.3.1 Fyzikální vlastnosti	17
1.3.2 Chemické vlastnosti	18
1.4 Výroba a zpracování rostlinných olejů	19
1.5 Chemické zpracování rostlinných olejů	20
1.5.1 Reakce na karboxylové skupině	21
1.5.2 Reakce na uhlíkovém řetězci	22
1.5.3 Katalýza, používána na provedení transesterifikace	25
1.5.4 Metody provedení epoxidace	29
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
2.1 Transesterifikace.....	31
2.2 Epoxidace	31
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
4 ZÁVĚR.....	39
5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	40

ÚVOD

Oleje jsou velká skupina chemických látek, která zahrnuje látku velmi různého složení a původu, majících řadu společných vlastností: jsou většinou tekuté a hydrofobní a schopné se míchat mezi sebou. Podobnou skupinou jsou tuky, ale na rozdíl od olejů jsou pevné. Oleje mohou být biologického (živočišné nebo rostlinné) nebo technického (minerální nebo silikonové) původu. Technické oleje se vyrábí destilací ropy (minerální oleje, jsou to v podstatě různé druhy směsi *n*-alkanů, cykloalkanů a aromatických uhlovodíků) nebo chemickou syntézou (silikonové oleje, jsou to siloxany typu ...Si-O-Si-O-Si...).

Oleje biologického původu, příp. rostlinné, získávají se z množství druhů živých organismů, kde ony hrají řadu významných rolí, hlavně však jsou zdrojem a zásobou energie pro buněčné procesy. Hlavním zdrojem těchto olejů jsou semínka a plody rostlin a biomasa mořských řas. Existuje dvě hlavní metody extrakce, (i) lisování za studena nebo za tepla a (ii) extrakce pomocí rozpouštědel, obvykle hexanu [1]. Živočišné tuky mají výrazně menší podíl ve výrobě (cca. 10 % výroby tuků a olejů) a získávají se tavením [2].

Oleje a tuky biologického původu se široce používají již od starověku. Dvě důležité oblasti použití jsou potravinářský průmysl a použití jako zdroj energie (teplo, světlo atd.). Kromě toho, během posledních pár století oleje získaly široké využití v chemickém průmyslu jako suroviny pro další zpracování, například, ve výrobě mýdel, svíček, líčidel, maziv, nátěrových hmot, laků, biopaliva a mnoha dalších látek a materiálů [3].

Existují několik důležitých příčin toho, že v poslední době prudce vzrůstá zájem o takových surovinách:

- omezené rezervy minerálních surovin (především ropy);
- závislost na dodavatelích a cenách minerálních surovin;
- růst zájmu o „green chemistry“, tzn. o chemickém průmyslu, který používá především obnovitelné zdroje surovin a látky, bezpečné pro přírodní prostředí.

Protože oleje lze použít přímo jako suroviny jen v některých případech, existuje potřeba určitých chemických úprav a modifikací: transesterifikace, hydrolýza, zmýdelnění, hydrogenace, epoxidace and jiné [3]. Pomocí transesterifikace se vyrábí biodiesel (methylový ester masných kyselin) a glycerol. Hydrolýzou se získává volné mastné kyseliny pro další zpracování, například, pro výroby mýdel saponifikací (zmýdelněním). Epoxidací olejů lze získat řadu dalších výchozích látek pro chemickou výroby pryskyřic, maziv, detergentů, surfaktantů apod.

Práce stanoví svým cílem zkoumání přípravy epoxidů, zejména závislost průběhu reakce na teplotě.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Rostlinné oleje a jejich výskyt v přírodě

Rostlinné oleje, jak vyplývá z názvu, se nachází v různých částech rostlin (včetně řas), hlavně jsou to semínka a plodů. Ve případě řas jde o celé stélce nebo tělu řasy.

Z biologického hlediska estery masných kyselin v rostlinách, stejně jako v živočišných organismech, vykonávají řadu důležitých funkcí. První funkce je stavební: fosfo- a glykolipidy (stejně jako oleje, jsou to estery masných kyselin a glycerolu) jsou hlavním prvkem buněčných membrán. Druhá funkce olejů je akumulace energie, hlavně v semenech rostlin [4].

Pro získání olejů se ve zemědělství pěstuje množství různých rostlin. V současné době cca. 12 % rostlinné produkce zemědělství jsou rostliny, ze kterých se vyrábí oleje [5].

1.1.1 Oleje v semínkách

Nejdůležitějšími olejninami s vysokým obsahem oleje v semínkách jsou sója, řepka olejka, slunečnice, len.

Přestože objem výroby sójového oleje je druhým ve světě po objemy výroby palmového oleje, víc než 3/4 sóje se používá na krmení dobytka, a jen přibližně 15 % jde na produkci oleje (včetně tomu 4 % na výrobu biopaliv a jiné průmyslové použití) [6]. Sójový olej se široce používá v potravinářství, jak přímo, tak i po zpracování na margarín. Mimo potravinářství se sójový olej používá v sójových inkoustech a olejových barvách. Jako výchozí látka sójový olej používá se pro výrobu lepidel, maziv, plastů apod [7]. Samozřejmě, je to důležitá surovina pro biodiesel.

Řepka (neboli řepka olejka) je rostlina, pěstována jmenovitě pro produkce oleje. Historicky, do 60. let 20. století, řepkový olej se používal v malém množství, většinou jako mazivo, dříve také jako palivo v lampách, místo kerosinu. V 60. letech se začal prudký nárůst objemů pěstování řepky a výroby řepkového oleje, přírůstek do dneska je desetinásobný [2,8]. Příčinou byl vývoj nových kultivarů řepky s malým obsahem kyseliny erukové, která je škodlivá pro člověka a zvířata, co umožnilo použití řepkového oleje v potravinářství. Navíc, v 90. letech se řepkový olej začal používat přímo jako palivo (SVO, straight vegetable oil) nebo jako surovina pro výroby biodieselu. Řepkový olej se stále používá jako mazivo a lubrikant, také pro výroby nátěrů, barev, mýdel apod., existuje technologie výroby umělých hmot z epoxidovaného řepkového oleje [9]. V současné době řepkový olej je důležitou surovinou pro chemický průmysl EU, případně i ČR. Důvodem je řada příčin, hlavními jsou rozšířenost pěstování řepky a zkušenost s její zpracováním na olej a biodiesel. Kromě toho, pěstování kultivarů právě s vysokým obsahem kyseliny erukové má své výhody pro chemický průmysl, díky tomu, že

tato kyselina má značně delší řetězec, než většina jiných masných kyselin (C22 proti C18 a méně), což má své výhody v použití jí ve výrobě lubrikantů a v syntéze polymerů [10].

Slunečnice je další rostlina, pěstovaná hlavně pro získání oleje. Převážná většina slunečnicového oleje se používá v potravinářství. Slunečnicový olej také lze použít jako SVO nebo zpracovat na biodiesel, ale rozšíření takového použití je menší než u řepkového oleje, obvykle však v zemích, kde se slunečnicový olej tradičně používá místo řepkového. Podobně do jiných popsaných olejů, i když v menší míře, slunečnicový olej se používá jako lubrikant, mazivo a surovina pro výroby olejových barev a kosmetiky. Existuje specifická pro slunečnicový olej aplikace: fungicid v pěstování rajčat.

Bavlníkový olej se produkuje v relativně velkých objemech, ale málo se používá v EU. Široce se používá v mnoha zemích jako jedlý olej, ale v USA, kde výroba tohoto oleje se provádí v dost velkém měřítku, jeho použití v potravinářství ve formě PHO (částečně hydrogenovaných olejů, běžně ve výrobě margarínu) bylo zakázáno před pár lety. Studuje se jako surovina pro výrobu biodieselu, ale v průmyslovém měřítku se v dnešní době nepoužívá. Důležité oblasti použití jsou výroba mýdel a jako insekticid.

Len se pěstuje nejenom pro olej, ale i pro lněné vlákno, druhy lnu pěstovány pro olej však jsou špatně použitelné pro získání vlákna. Lněný olej je na rozdíl od většiny výše uvedených olejů obvykle použitý jako technický olej. Používá se pro jako pojivo v nátěrových hmotách a barvách, při povrchové úpravě dřeva, ve výrobě tmelu. Důležitou oblastí použití je výroba linolea, název kterého pochází od latinského „linus“ – len.

Přestože kukuřice je nejvíce pěstovaná obilná kultura, jenom několik procent se zpracovává na olej, hlavně kvůli nízkému obsahu oleje v semínkách kukuřice. Z tohoto důvodu i když kukuřice se nachází hojně použitá v chemickém průmyslu, kukuřičný olej má relativně nízké objemy výroby (srovnatelné, například, s olivovým olejem) [8]. Kromě potravinářství jako hlavní oblasti použití, kukuřičný olej se používá pro výroby mýdel, inkoustů, antikoročních nátěrů apod., ještě jednou oblastí použití je farmakologie (jako povlak pro tablety).

Existuje řada dalších druhů rostlin, semínka kterých mohou být použité ve výrobě oleje. Problémy s těmito druhy jsou v tom, že se pěstují v malých objemech nebo jen v omezeném počtu zemí. Ale v každém případě existuje potenciální možnost použití takové rostliny, že to bude mít ekonomický význam. Mezi takové druhy patří:

-Lnička setá. Olej a jeho využití jsou podobné jako u lněného oleje, ale v současné době se pěstuje velmi omezeně. Probíhá aktivní výzkum využití lničkového oleje pro výrobu biodieselu [11].

-Ricinový olej (vyrábí se ze semen skočce obecného). Historicky se používal jako laxativum, ve dnešní době používá se podobně mnoha jiným olejům (výroba barev, mýdel, maziv apod.).

Důležitým pro chemický průmysl je velký (90 %) obsah kyseliny ricinolejové (C18-řetězec s OH-skupinou na 9. atomu uhlíku), která se kromě již uvedených účelů používá ve syntézu nylonu a zkoumá se možnost jí využití jako výchozí látku pro množství dalších reakcí [12]. Velkou nevýhodou ricinového oleje je to, že je dost drahý v porovnání z běžnými druhy olejů (jako sójový nebo řepkový) a navíc jeho výroba je omezená podmínkami pěstování a jedovatostí semínek.

-Konopí seté. Hojně se pěstovala až do začátku 20. století, kdy osevní plochy konopí se začaly prudce ubývat zpočátku kvůli vývoji syntetických vláken, a pak rozšíření použití konopí pro získání psychoaktivních látek (marihuana a další). V současné době s růstem zájmů o udržitelné technologie se konopí znovu začíná používat a intenzivně zkoumat jako technická kultura. Tomu působí vývoj kultivarů s nízkým obsahem THC (tetrahydrocannabinol, což je hlavní psychoaktivní látkou konopí). Co se týče konopného oleje, dříve se hojně používal jako kuchyňský olej, jako pojivo v barvách a při povrchové úpravě dřeva. Dnes se navíc používá ve výrobě maziv, mýdel, kosmetiky atd. Důležitým je to, že konopný olej může být jednou z nejlepších surovin pro biodiesel [13], k tomu přispívá vysoký výnos, dobrá odolnost vůči chorobám a škůdcům a schopnost růstu na chudých půdách.

-Mák setý. Makový olej má podobnou historii využití jako lněný a konopný olej (kuchařství, olejové barvy, mydlářství). V současné době se také používá v přípravě lipodolu (radiokontrastní látka) a přípravků proti deficitu jódu. Podobně jako v případě konopí, pěstování máku prudce kleslo kvůli jeho zneužití pro získání opiátů a v důsledku toho zákazu nebo přísného omezení jeho pěstování ve většině zemí. I když makový olej může být používán pro výrobu biodieselu [14], problémem pro průmyslovou výrobu bude velmi omezené pěstování kvůli restrikcím.



Obrázek 1 – Některé olejniny: (i) lnička setá, (ii) skočec obecný, (iii) palma olejná

-Tykev olejná. Dýňový olej je zkoumány jako surovina pro biodiesel [15], ale tomu překáží řada problémů, hlavně náročnost pěstování a nízký výnos semínek.

Existuje řada dalších rostlinných olejů, například, hořčičný nebo sezamový oleje, ale odpovídající olejniny se pěstují výhradně mimo evropské země a zároveň jsou příliš drahé na dovoz, tudíž o těchto olejích se nebude diskutovat dál.

1.1.2 Oleje v plodech

Po semínkách druhou velkou skupinou plodin, z které se produkuje oleje, jsou plody: palma olejná, olivy, arašíd, kokosy a jiné.

Ve světovém měřítku palma olejná je hlavní olejinou. Právě palmový olej se produkuje v největších objemech. Mezi 2000 a 2020 rokem se objemy výroby rostlinných olejů zvýšily o 125 %, hlavně díky růstu zájmu o palmový olej [5]. Během posledních padesáti let jeho produkce vzrostla čtyřicetkrát a dnes palmový olej činí více než třetinu celkového objemu výroby olejů. Podobně jako v případě jiných olejů větší část, přibližně 2/3 globální produkce jde na potřebu potravinářství [16]. Dále, palmový olej je hlavním olejem, používáním ve výrobě mýdel, šamponů a pracích prášků, a také svíček. Jenom přibližně 5-10 % palmového oleje se používá ve výrobě biodieselu a další zpracování. V EU však je situace jiná: na potřeby potravinářství a výroby mycích prostředků jde celkem jenom třetina oleje, a zbytek se používá ve výrobě biodieselu [17]. Popsaná situace se může v budoucnosti změnit, protože dovoz do EU palmového oleje pro energetické potřeby je ekologicky dost náročný v porovnání s využitím lokálních surovin [19], a proto nedává smysl. Důležitou zvláštností palmového oleje je jeho složení, konkrétně vysoký obsah nasycených mastných kyselin, přibližně 50 %, což omezuje použití palmového oleje jako zdroj surovin pro chemický průmysl, protože většina takových reakcí potřebuje přítomnost podvojných vazeb v uhlíkovém řetězci. Kromě toho, vysoký obsah volných mastných kyselin (3-5 %) komplikuje proces transesterifikace palmového oleje [18]. Na druhou stranu, tato vlastnost palmového oleje zpomaluje proces jeho oxidace (žluknutí), což je užitečné pro potravinářství. Hlavní z nasycených kyselin palmového oleje je kyselina palmitová, hlinitá sůl které byla jednou ze složek napalmu a dala jemu název (**naphthenic acid + palmitic acid**) [29].

Od palmového oleje se liší palmojádrový olej. Rozdíl je v tom, že palmový olej se získává z oplodí palmy olejná, a palmojádrový olej z jader plodů této palmy. Jinak olej je podobný do palmového a má téměř stejné použití v potravinářství a průmyslu.

Kokosový olej (běžný název je „kokosový tuk“) se získává z plodů kokosovníku ořechoplodého. Hojně se používá ve výrobě mycích prostředků a v potravinářství, podobně do palmového oleje, a má ještě vyšší obsah nasycených mastných kyselin (do 80-85 %).

Olivy se pěstují pro získání oleje již od starověku. Hlavní oblast použití olivového oleje je potravinářství, vedlejší je výroba mýdel, historicky se také využívalo jako palivo pro tradiční olejové lampy. Vzhledem k vysoké ceně olivového oleje jeho průmyslové využití je omezeno mydlářstvím a kosmetiky, ale lokální použití olivových matolin může být ekonomicky oprávněné [20].

Další rostlinou pěstovanou pro máslo jsou arašídny. Arašídny jsou plody luštěniny podzemnice olejná, ale běžně se považují za ořechy. Demonstrace prvního diesellového motoru probíhala s použitím arašídového oleje jako paliva [21], ale v současné době téměř veškerý arašídový olej se používá jenom v potravinářství, i když objemy jeho produkce jsou relativně velké. Malé množství se používá ve výrobě mýdel a lubrikantů.

Stejně jako v případě semínkových olejů, existuje množství dalších olejů, získávaných z plodů, většinou z ořechů, ale nemajících v současné době průmyslový význam kvůli řadě příčin: obvykle jsou to vysoká cena a lokálně omezená výroba.

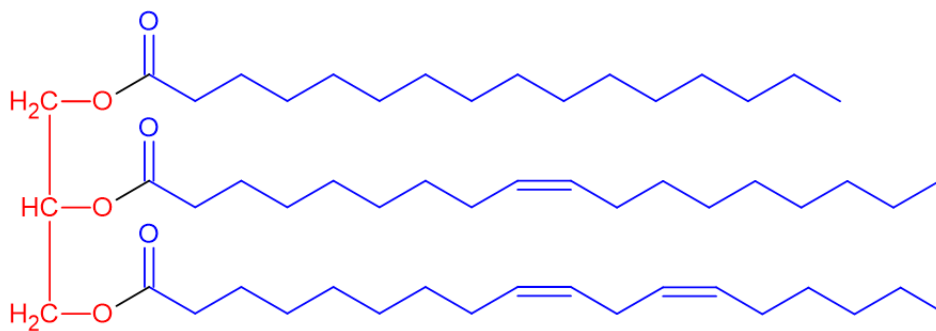
1.1.3 Použité kuchyňské oleje

Některá způsoby použití rostlinných olejů v potravinářství, hlavně fritování, nechají po sobě velké množství odpadů, které mohou být zpracovány a využity pro různé účely, včetně jako suroviny pro chemický průmysl. Pro odpadkové kuchyňské oleje se v angličtině obvykle používá termín „yellow grease“. „Yellow grease“ má složení podobné jako u běžných rostlinných olejů, ale obsah vody, nečistot a jiných látek mimo TAG a FFA je vyšší, občas značně. Obsah FFA také je podstatně vyšší a může dosahovat 15 % [39]. Látka s vyšším obsahem FFA se jmenuje „brown grease“ [39]. Proto pro zpracování použitých kuchyňských olejů nezbytným je proces čištění (tzn. odstranění nečistot a látek, které nelze převést na estery mastných kyselin) a esterifikace FFA. Z toho důvodu, že jsou to odpady, zpracování „yellow grease“, na rozdíl od ostatních zvažovaných zdrojů surovin, je ekologičtější.

1.2 Chemické složení

Z chemického hlediska rostlinné oleje jsou hlavně triacylglyceroly (nebo triglyceridy, TAG), tj. estery glycerolu a vyšších mastných kyselin [2]. Na obrázku č. 2 je zobrazen příklad molekuly takového oleje, glycerolový ester třech různých mastných kyselin, v daném případě charakteristické pro slunečnicový olej, shora dolů: kyseliny palmitová, olejová, linolová.

Podobné triacylglyceroly tvoří cca. 97 % složení rostlinných olejů. Ve zbytku do 3 % obsahují diglyceridy, tzn. glycerolové estery s dvěma molekulami mastných kyselin a do 1 % monoglyceridy, tzn. glycerolové estery s jednou molekulou kyseliny [2]. Nakonec, rostlinné

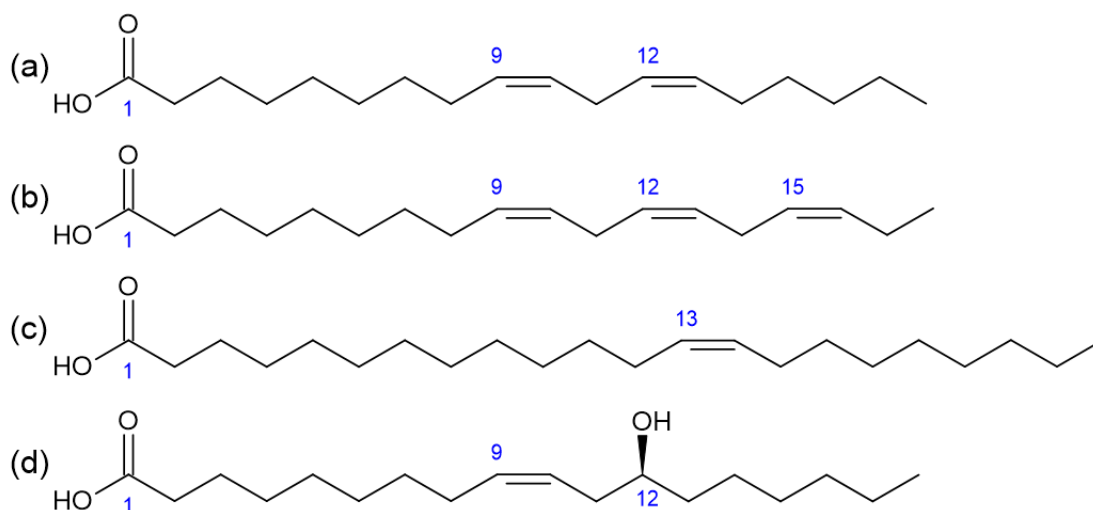


Obrázek 2 - Molekula tuku

oleje obsahují stopové množství volných mastných kyselin, vitamínu E, fosfolipidů, fytoosterolů, barviv, vody a dalších látek. V některých olejích však množství určité látky může být znatelné (až jednotky procent), a řada takových látek má vliv na vlastnosti oleje i v relativně nepatrné kvantitě.

1.2.1 Mastné kyseliny v triglyceridech a jejich obsah v olejích

Mastné kyseliny jsou alifatické karboxylové kyseliny se sudým počtem atomů uhlíku v řetězci, zpravidla nevětveným. V podstatě, kyselina octová je nejjednodušší mastná kyselina, ale v rostlinných olejích se zpravidla vyskytují kyseliny s délkou řetězce 10 až 22 atomů uhlíků. Existují mastné kyseliny i s lichým počtem atomů uhlíku v řetězci, ale jejich výskyt ve přírodě je velmi omezený. Pro mastné kyseliny se používá krátké označení typu „C:D“, kde C je délka uhlíkového řetězce a D je počet nenasycených vazeb v něm.



Obrázek 3 - Kyseliny linolová (a), alfa-linolenová (b), eruková (c) a ricinolejová (d)

Některé významné mastné kyseliny:

-kyseliny laurová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, palmitová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ a stearová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, jsou hlavními surovinami pro výrobu mýdel, šamponů a dalších kosmetických a mycích prostředků. V podstatě, mýdla jsou sodné soli těchto kyselin.

-kyseliny linolová a alfa-linolenová (obr. 3a, 3b), jsou to dvě hlavní esenciální mastné kyseliny, což znamená, že člověk nemůže je syntetizovat, a proto musí dostávat s potravy.

-kyselina eruková (obr. 3c), hlavní složka řepkového oleje ze standartních odrůd řepky, používá se pro výrobu lubrikantů a některých druhů nylonu.

-kyselina ricinolejová (obr. 3d), hlavní složka ricinového oleje, kromě využití ve výrobě surfaktantů a ličidel, používá se ve výrobě nylonu a může být perspektivnou surovinou pro chemický průmysl [12]. Důležitým pro takové použití je přítomnost OH-skupiny, která umožňuje, například, alkalické štěpení se vznikem kyseliny sebakové a 2-oktanolu.

Tabulka 1 – Obsah nasycených mastných kyselin v rostlinných olejích [2]

Olej	Nasycená kyselina						
	10:0 a kratší	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0
sójový	-	-	<0,5	8–12	3–5	<0,5	-
řepkový (vysokoerukový)	-	-	-	2–4	1–2	0,5–1	0,5–2
řepkový (nizkoerukový)	-	-	-	3–6	1–2,5	<1	<0,5
slunečnicový	-	-	-	5,5–8	2,5–6,5	<0,5	0,5–1
bavlníkový	-	-	0,5–2	21–27	2–3	<0,5	-
lněný	-	-	-	5–6	3–5	<0,5	-
kukuřičný	-	<0,5	<0,5	9–12	1–3	<0,5	<0,5
lničkový [22]	-	-	-	7	3	1	<0,5
ricinový [23]	-	-	-	1–3	1–3	-	-
konopný	-	-	-	6–8	2–3	0,5–1	-
makový [24]	-	-	-	9	2	-	-
dýňový	-	-	-	7–13	6–7	-	-
palmový	-	-	1–2	41–46	4–6	<0,5	-
palmojádrový	7	41–45	15–17	7–10	2–3	<0,5	<0,5
kokosový	13	41–46	18–21	9–12	2–4	-	-
olivový	-	-	-	7–16	2–4	<0,5	-
arašídový	-	-	7–13	1,5–5	1,5	2–4	1–2

Čarka znamená, že kyselina nebyla detekovaná nebo její obsah je stopový.

Tabulka 2 – Obsah nenasycených mastných kyselin v rostlinných olejích [2]

Olej	Nenasycená kyselina						
	16:1	18:1	18:2	18:3	20:1	20:2	22:1
sójový	-	18–25	49–57	6–11	<0,5	-	-
řepkový (vysokoerukový)	<0,5	11–24	10–22	7–13	10	-	41–52
řepkový (nizkoerukový)	<0,5	52–66	17–25	8–11	1,5–4	-	<2,5
slunečnicový	<0,5	14–34	55–73	<0,5	<0,5	-	<0,5
bavlníkový	<1	14–21	45–58	-	-	-	-
lněný	-	18–26	14–20	51–56	<0,5	-	-
kukuřičný	-	25–35	40–60	1	<0,5	-	-
lničkový [22]	-	17	20	28	16	1,5	3
ricinový [23]	-	3–7	2–9	<0,5	-	-	-
konopný	-	6–20	46–70	14–28	-	-	-
makový [24]	-	15	73	1	-	-	-
dýňový	-	24–41	46–57	-	-	-	-
palmový	<0,5	37–42	8–12	<0,5	-	-	-
palmojádrový	-	10–18	1–3	<0,5	<0,5	-	-
kokosový	-	5–9	0,5–3	-	-	-	-
olivový	1–2	64–86	4–15	0,5–1	<0,5	-	-
arašídový	<0,5	35–70	14–44	-	0,5–2	-	-

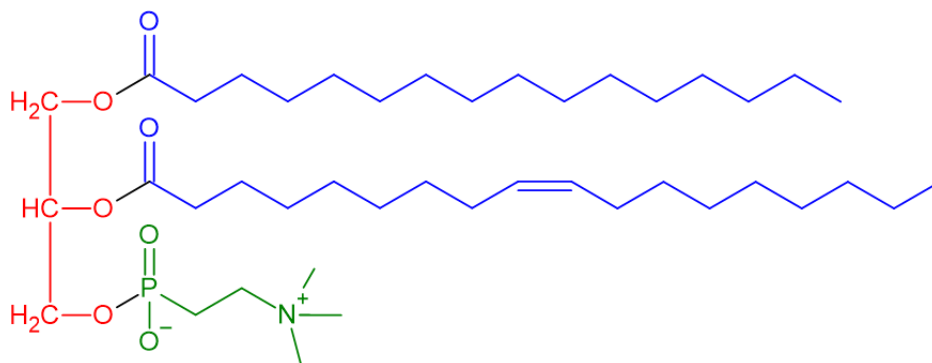
Čarka znamená, že kyselina nebyla detekovaná nebo její obsah je stopový.

1.2.2 Ostatní složky

Volné mastné kyseliny. Převážná část mastných kyselin se nachází v olejích v podobě TAGů, ale malá částka se nachází ve volném stavu, co nazývá se volné mastné kyseliny (FFA, free fatty acids). Je to problémem jak pro potravinářství (žluknutí olejů), tak pro chemický průmysl (například, saponifikace při transesterifikaci, a jak výsledek, nutnost používat složitější kyselou katalýzu) [18].

Fosfolipidy jsou podobné do TAGů tím, že jsou to (nejčastěji) estery glycerolu a mastných kyselin, ale třetí kyselinou je fosforečná (ve formě fosfátové skupiny, spojenou s další organickou skupinou) [2]. Na obrázku č. 4 lze vidět příklad molekuly běžného druhu fosfolipidů, lecitinu. I když čistý lecitin se široce používá v potravinářství jako emulgátor, jako

složka oleje zhoršuje kvalitu oleje, a ve výrobě biodieselu je to zcela nežádoucí látka. Důvodem je snížení výtěžnosti procesu transesterifikace a zhoršení kvality získaného produktu [25].



Obrázek 4 - Lecitin

Obsah fosfolipidů v oleje občas může dosahat až jednotek procent (běžným příkladem je sójový olej s obsahem lecitinu 1–3 % [2]), ale obvykle činí jen desetiny procent. Produkce olejů jak pro potravinářství, tak pro chemické zpracování zahrnuje proces rafinace, během kterého olej pozbývá řadu nežádoucích látek, včetně fosfolipidů.

Fytosteroly jsou skupina polycyklických látek majících složitou strukturu. Pro výrobu a zpracování biodieselu jsou to nežádoucí látky, protože působí vznikem precipitátů, který zhoršuje kvalitu biodieselu [26]. Obsah fytosterolů může dosahovat desetiny procent, 0,5–1,1 % v řepkovém, 0,2–0,5 % v sójovém, 0,3–0,5 % v slunečnicovém oleje, proto se fytosteroly odstraňují pomocí rafinace.

Voda je běžnou složkou veškerých živých organismů, proto rostlinné oleje vždy obsahují některé malé množství vody (<0,1 %), relativně vysoký obsah vody mají jenom použité kuchyňské oleje (<1 %). Pro výrobu biodieselu je to také nežádoucí látka, kvůli tomu, že má bezprostřední vliv na výtěžek transesterifikace, zejména prováděnou nejvíc rozšířeným způsobem s použitím bazického katalyzátoru [27].

1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti

1.3.1 Fyzikální vlastnosti

Stejně jako veškeré jiné látky, oleje se charakterizují řadou fyzikálních vlastností, a jsou to v případě olejů teplota tání/tuhnutí, hustota, viskozita a další. Téměř veškeré takové vlastnosti jsou podmíněny tím, že rostlinné oleje jsou směsí velkého množství TAGů, proto, na jednu stranu, všechny oleje mají podobné vlastnosti, ale, na druhou stranu, přesné hodnoty se můžou do jisté míry lišit i pro různé vzorky jednoho druhu oleje.

Veškeré oleje se nemíchají s vodou, ale dobře se míchají s jinými oleji a tuky a mají vysokou rozpustnost ve většině organických rozpouštědel, jako hexan, chloroform nebo aceton.

Hustota je velmi podobná u všech olejů, a je přibližně $0,92\text{--}0,95\text{ g/cm}^3$. Hodnoty viskozity také jsou shodné, jenom ricinový olej má značné vyšší viskozitu (10–20krát větší než u jiných olejů) [2].

Vzhledem k tomu, že oleje jsou směsí množství různých TAGů, nemají určité teploty tání a tuhnutí. Oleje a připravený z nich biodiesel se charakterizují tzn. bodem zákalu a bodem tuhnutí. Bod zákalu (cloud point, CP) je to teplota, při ochlazování do které z oleje nebo biodieselu se začínají vylučovat krystalky ztuhlých látek nebo dochází k fázové separaci některých kapalných látek, čím v oleji vzniká neprůhledný zákal. Bod tuhnutí (pour point) je to teplota, při ochlazování po které olej přestává téct kvůli nárůstu viskozity. Bod zákalu je vždy vyšší než bod tuhnutí. Jsou to důležité vlastnosti pro praktické použití biodieselu: pod bodem zákalu vznikají problémy s ucpáním filtrů a injektorů motorů a pod bodem tuhnutí se použití paliva stává nemožným. Z toho důvodů, že oleje mají do jisté míry proměnné složení, nelze uvést přesná čísla, ale lze říct, že bod zákalu je přibližně kolem $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, bod tuhnutí kolem $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [28], a oba body závisí na obsahu FFA a příměsí.

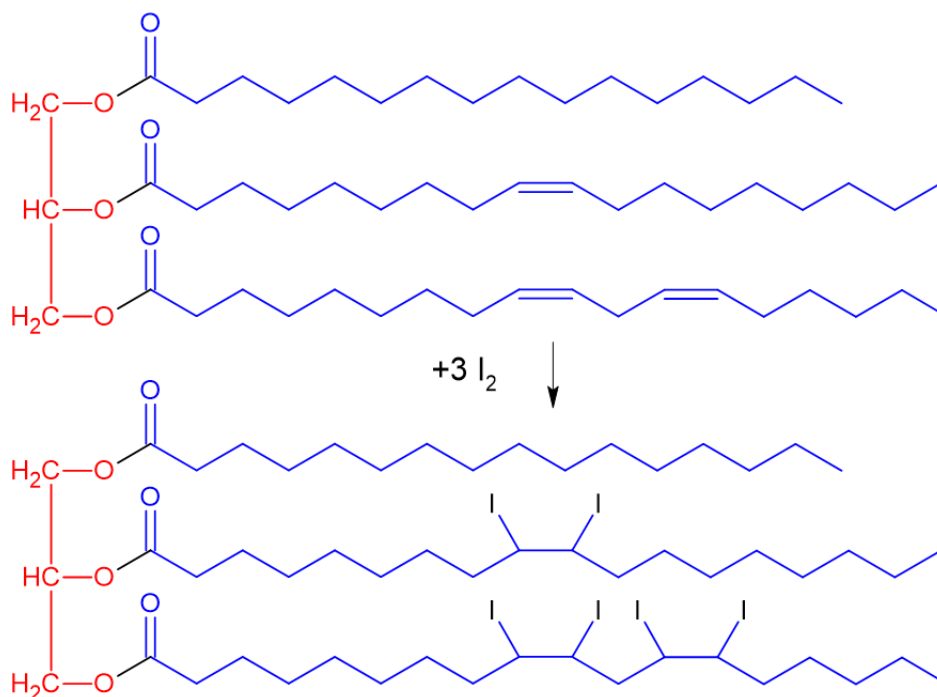
1.3.2 Chemické vlastnosti

Obsah FFA se vyjadřuje pomocí čísla kyselosti (acid value, AV). Číslo kyselosti udává, kolik mg hydroxidu draselného je potřebné pro neutralizaci veškerých kyselin v 1 g vzorku. Hodnota AV rovna 1 odpovídá přibližně 0,50–0,55 hm. % FFA v oleje. V potravinářských olejích AV ukazuje celkovou kvalitu oleje, ve výrobě biodieselu – možnost posoudit o způsobu transesterifikace, AV biodieselu – jeho kvalitu, příp. korozní účinky. AV pro různé oleje pohybuje v dost širokém rozmezí, od 0,1–0,2 mg KOH na 1 g oleje pro řepkový nebo slunečnicový olej do 2,5–10 v palmovém oleji. Pro biodiesel maximální hodnota AV je stanovena na 0,5 mg KOH/g [33].

Nenasycenost nebo množství dvojných vazeb v řetězcích kyselin, ze kterých jsou složeny TAGy oleje, vyjadřuje jodové číslo (iodine value nebo iodine index, IV). Jodové číslo udává, kolik gramů jodu zreaguje se 100 g vzorkové látky. Stanovuje se pomocí jodometrie. Existuje několik metod, které používají různé sloučeniny halogenů, ale konečná hodnota se získává přepočtem na čistý jod a podstata metod je jednoduchá: dvojně vazby jsou reaktivní, proto halogeny se snadno připojují na místo dvojných vazeb (obr. 5).

Podle hodnoty IV lze rozdělit oleje na zasychající a nezasychající: oleje s $IV < 115$ jsou nezasychající, a oleje s $IV > 130$ jsou zasychající. Zasychání je projev polymerizaci kvůli oxidaci dvojných vazeb. Hodnoty IV jsou charakteristické pro různé druhy olejů, jsou v rozmezí od 7–10 u kokosového oleje do 170–204 u lněného, který se historicky používá

v olejomalbě díky rychlému zasyčení [2]. Pro biodiesel maximální hodnota AV je stanovena na 120 [33]. Vysoké hodnoty IV působí vznik usazenin a ucpáním filtrů a injektorů motorů.



Obrázek 5 - Reakce TAG s jodem.

Existuje řada dalších indexů charakterizace olejů, ale jsou to specifické metody nebo zaměřené na potravinářské využití.

1.4 Výroba a zpracování rostlinných olejů

Pro průmyslové a jiné druhy využití rostlinné oleje musí být extrahovány z olejnin pomocí jedné z dvou hlavních metod extrakce, (i) lisování za studena nebo za tepla nebo (ii) extrakce pomocí rozpouštědel, obvykle hexanu [1].

Pro obě metody prvním krokem je příprava výchozí suroviny. Zrna nebo plody musí být čistými, nesmí tam být hniloba, plíseň, prach, zbytky rostlin a jiné nečistoty, protože to všechno zhoršuje kvalitu získaného oleje. Pokud surovina podléhá skladování nebo přepravě, musí být vysušena, aby se zabránilo hnilobě a dalším fermentačním procesům, které opět zhoršují kvalitu získaného oleje.

Dále následuje vlastně proces získání oleje. Jak již bylo řečeno, existuje dva hlavních způsoby, lisování a extrakce. Oběma způsobem předchází loupání, drcení apod.

-lisování se zpravidla provádí za tepla, protože takové zahřátí zvětšuje výtěžek. Ale nabývá popularitu i historický způsob lisování za studena, používá se hlavně pro výrobu tzv. „biopotravin“ nebo vzácných olejů, které nelze zahřívat nebo které se vyrábí primitivním ručním způsobem v malých objemech. V podstatě, hlavním rozdílem mezi dvěma způsoby je

teplota lisování, která v případě lisování za chladna nesmí překročit 50 °C [32]. Nevýhodou metody je velké množství oleje, které zůstává v šrotu (5–15 hm. %) [1].

-**extrakce** pomocí rozpouštědel, nejčastěji hexanu. Výhodou hexanu je dostupnost, nízká toxicita a chemická aktivita, příp. korozní, snadná oddělitelnost od extrahovaného oleje a nemísitelnost s vodou. Výtěžnost metody je velmi velká a dosahuje 99 %. Hlavním nedostatkem hexanu je vysoká hořlavost. Pro zvláštní účely se používá i jiná rozpouštědla, například, pentan pro nízkoteplotní extrakci nebo naopak, heptan pro vysokoteplotní. Ještě jedním způsobem je extrakce pomocí superkritického oxidu uhličitého, ale pro průmyslovou výrobu olejů způsob je příliš drahý.

V průmyslu se obvykle používá kombinace metod. Prvním krokem je mechanické lisování, poté se ze vzniklého šrotu s obsahem oleje cca. 20 hm. % extrahuje zbytek oleje pomocí hexanu [2].

Dalším krokem je **odslizování**, tzn. odstranění různých nepotřebných látek jako fosfolipidy, které mají negativní vliv na vlastnosti oleje. Nejčastěji se provádí přidáním malého množství (2–5 hm. %) vody za intenzivního míchání a následujícího rozdělení oleje a vody, obsahující hydrolyzované fosfolipidy, pomocí odstředování. V případě olejů s nízkým obsahem fosfolipidů se místo vody může být použité malé množství kyseliny fosforečné nebo citronové, což snižuje ztráty oleje (přibližně 2–5 % při použití vody) [2]. Existuje řada dalších způsobů odslizování, jako (i) membránové odslizování, kde se používá ultrafiltrace, nebo (ii) enzymatické s využitím enzymů pro hydrolýzu a další odstranění fosfolipidů. Získané fosfolipidy (hlavně lecitin) mohou být extrahovány z emulze pro další využití.

Dalším krokem je **neutralizace** volných mastných kyselin. Provádí se přidávkou louhu. Vznikající mýdla se separují oddělením vodní fáze. Existuje také možnost esterifikace přítomných FFA pomocí glycerolu, ale takový způsob je náročný a ekonomicky nevýhodný.

Odvoskování je proces zbavování se vosků, přítomných v některých olejích, hlavně v slunečnicovém, ale může se dle potřeby být použito i pro biodiesel. Proces je jednoduchý: olej nebo biodiesel se ochlazuje na nízkou teplotu, pak vzniklé krystalky vosku se oddělují filtrací.

Dále může následovat řada jiných kroků zpracování olejů, jako další filtrace, odbarvování, dezodorizace, ale této operace nejsou podstatní pro průmyslové použití olejů.

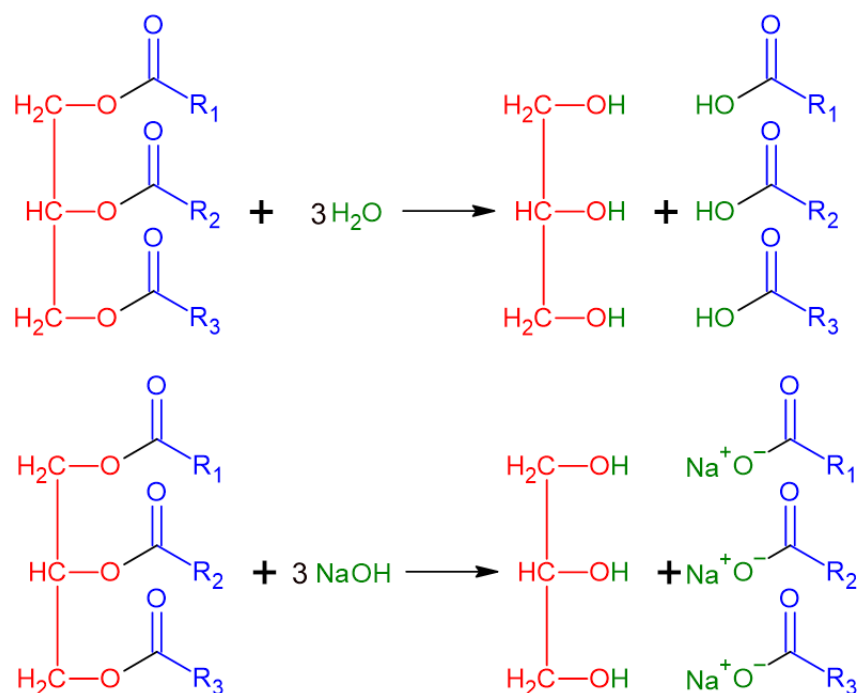
1.5 Chemické zpracování rostlinných olejů

Pro průmyslové využití oleje musí být zpracovány pomocí řady reakcí, které lze zahrnout do dvou velkých skupin, a jsou to reakce na (i) karboxylové skupině a (ii) dvojných vazbách, přičemž je zřejmé, že druhý typ reakcí lze uskutečnit jenom s nenasycenými mastnými

kyselinami. Z tohoto důvodu obsah nenasycených kyselin je pro chemický průmysl důležitou vlastností oleje.

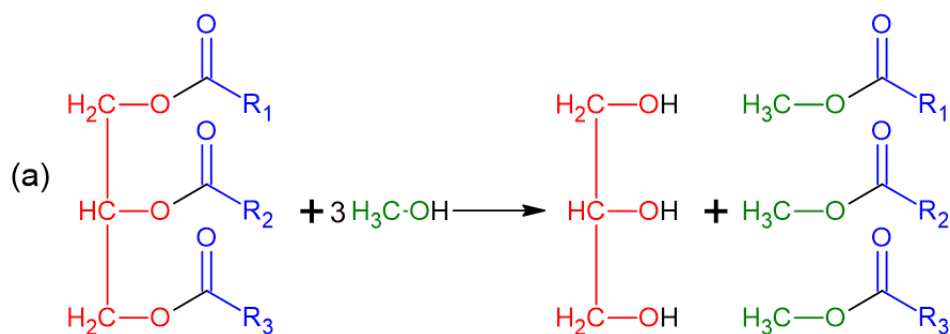
1.5.1 Reakce na karboxylové skupině

Hydrolýza (obr. 6a). Proces, opačný esterifikaci. Jedná se o rozložení esteru v podobě TAGu reakcí s vodou na glycerol a FFA. Při standardních teplotě a tlaku hydrolýza TAGů probíhá velmi pomalu, proto se provádí za vysokých teploty a tlaku. Rozlišují se kyselou a bazickou hydrolýzu. Kyselá hydrolýza používá silnou minerální kyselinu jako katalyzátor. Bazická hydrolýza používá silnou zásadu jako reaktant, takové reakce se obvykle nazývá saponifikace (obr. 6b), a místo FFA vznikají jíh soli (mýdla).



Obrázek 6 – Schéma reakcí hydrolýzy (a) a saponifikace (b), $R_{1,2,3}$ jsou uhlíkové řetězce kyselin

Transesterifikace (obr. 7) je podstatou výroby biodieselu. Je to proces výměny alkoholové skupiny esterů za druhou alkoholovou skupinu. V případě TAGů se obvykle jedná o transesterifikaci na methyl- nebo na ethylester.



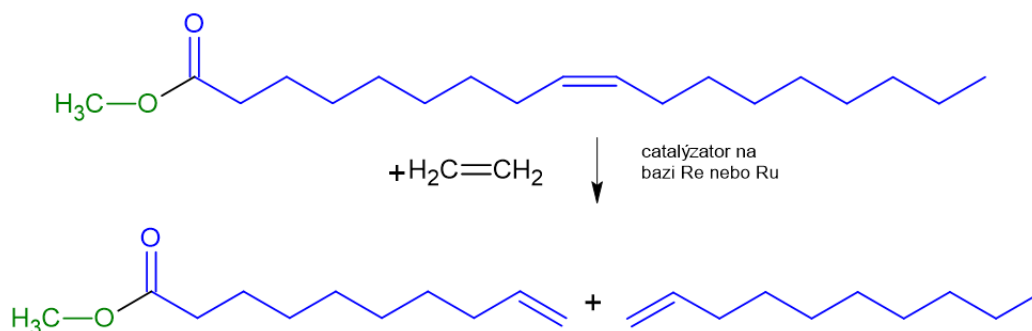
Obrázek 7 – Schéma reakce methanolové transesterifikace, $R_{1,2,3}$ jsou uhlíkové řetězce kyselin

Podobně jako u hydrolýzy, samotná reakce probíhá pomalu, proto se používá řada katalyzátorů, (i) bazické, (ii) kyselé, (iii) enzymatické a další. Katalyzátory můžou být jak homogenní, tak heterogenní [30]. Heterogenní katalyzátory vždy jsou v pevné fázi, zatímco homogenní jsou kapalné nebo rozpouštěné v reakční směsi.

1.5.2 Reakce na uhlíkovém řetězci

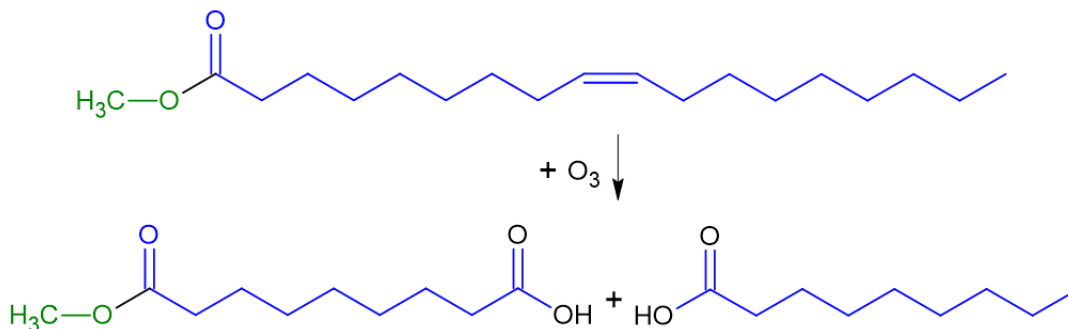
Veškeré popsané v této podkapitole reakce probíhají na dvojně vazbě.

Metateze (obr. 8). V případě FAME je to „roztržení“ uhlíkového řetězce, zpravidla katalyzovaným působením ethenu (takovou reakci lze nazvat **ethenolýzou**), přičemž vznikají methylový ester jedné z nižších mastných kyselin a alken (například, na obrázku 8 štěpením methyl esteru kyseliny olejové vznikají methyl ester kyseliny dec-9-enové a dec-1-en). Produkty ethenolýzy mohou být využity pro výrobu množství materiálů a chemických meziproduktů, mimo jiné jsou to lubrikanty, surfaktanty a řada polymerů (polyamidů, polyuretanů, polyesterů) [42, 43].



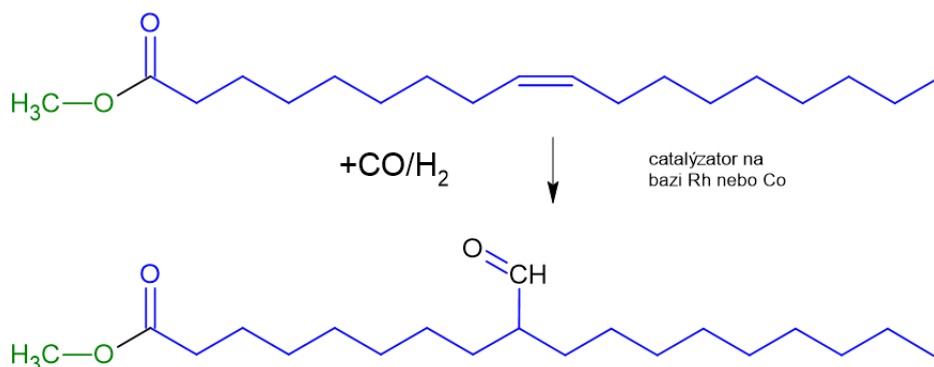
Obrázek 8 – Schéma reakce ethenolýzy methyl esteru kyseliny olejové

Ozonolýza (obr. 9) je štěpení uhlíkového řetězce působením ozonu, vznikají monokarboxylové kyseliny a estery dikarboxylových kyselin. Na obrázku 9 jsou znázorněny methyl ester kyseliny azelaové a kyselina pelargonová, jinak nonanová, které jsou nejčastějšími produkty ozonolýzy. Ester kyseliny azelaové má průmyslové využití jako surovina pro výrobu maziv a syntézu speciálního nylonu, volná kyselina se používá jako medikament pro léčení akné. Soli a estery kyseliny pelargonová se používají ve výrobě herbicidů a nematocidů.



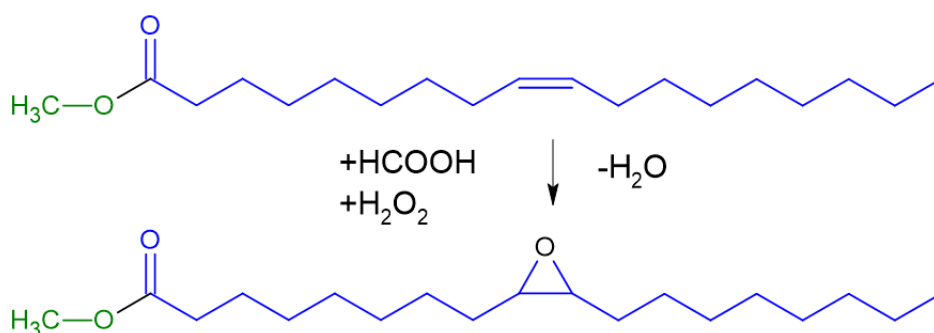
Obrázek 9 – Schéma reakce ozonolýzy methyl esteru kyseliny olejové

Hydroformylace (obr. 10) je adice formylové skupiny na dvojnou vazbu uhlíkového řetězce. Produkty reakce mohou být použity ve výrobě lubrikantů a plastů.

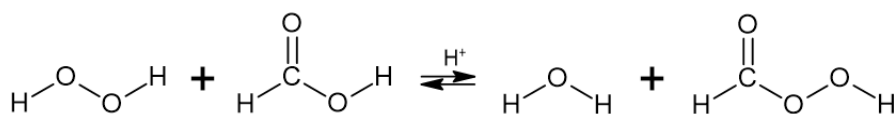


Obrázek 10 – Schéma reakce hydroformylace methyl esteru kyseliny olejové

Epoxidace (obr. 11) je selektivní oxidace dvojných vazeb, resp. v uhlíkovém řetězci mastných kyselin. Epoxidy jsou cyklické ethery: atom kyslíku je vázán na dva různé atomy uhlíku, nacházející se ve stejném řetězci. Existuje několik metod, ale převážným je použití peroxidů. Pro epoxidace methyl esterů mastných kyselin se používá organické peroxokyseliny (tzv. Priležajevova reakce) [40, 41]. Například, na obrázku 11 se epoxidace esteru provádí směsí kyseliny mravenčí a peroxidu vodíku, přičemž v takové směsi vzniká kyselina peroxomravenčí (obr. 12), která je peroxidovým činidlem.



Obrázek 11 – Schéma reakce epoxidace methyl esteru kyseliny olejové



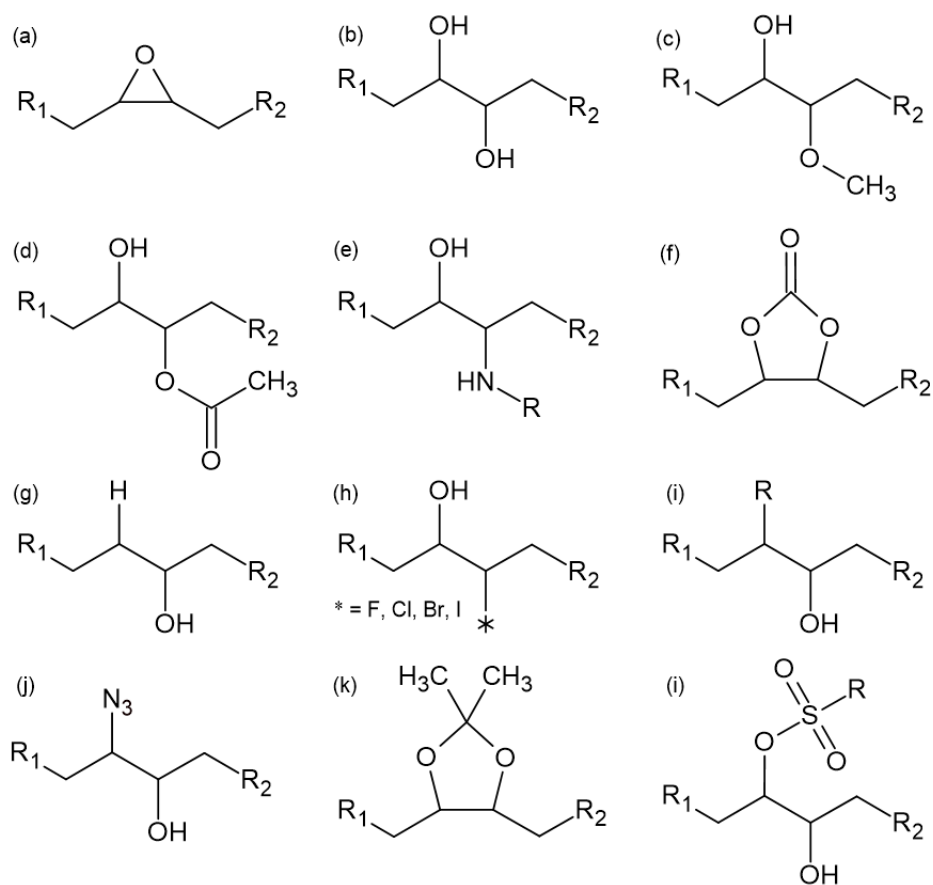
Obrázek 12 – Schéma reakce vzniku kyseliny peroxomravenčí in-situ

Epoxidy mají vysokou reaktivitu díky přítomnosti epoxidového kruhu, proto lze z nich připravit množství dalších látek (reakce s vodou, oxidem uhličitým, alkoholy, aminy atd.) [41]:

-Hydrolyzou lze získat vicinální dioly (obr. 13b), které se používají jako lubrikanty, emulgátory a surovina ve výrobě polyuretanových pěn.

-Alkoxilace je podobná hydrolyze, ale reagující látkou jsou alkoholy (nejčastěji se používají metanol a etanol), vznikající látky se nazývají alkoxyalkoholy (obr. 13c, pro reakci použit MeOH). Vedlejší reakcí je transesterifikace kvůli tomu, že je přítomen alkohol a alkoxilace se

provádí za podobných podmínek, její rozsah je však nepatrný. Alkoxyalkoholy se používají jako surovina pro výrobu lubrikantů a polyuretanových pěn, kromě toho, přidavek alkoxyalkoholů do biodieselu zlepšuje jeho fyzické charakteristiky (konkrétně snižuje bod zákalu a bod tuhnutí) [44].



Obrázek 13 – Produkty reakcí epoxidů methyl esterů mastných kyselin.

-Hydroxylace se liší od předchází reakce tím, že se používají dioly a mohou vznikat složitější látky, příp. dimery a oligomery alkoxyalkoholů, použití kterých také spočívá ve výrobě polyuretanových pěn.

-Acylace je reakce adice karboxykyseliny, vznikající sloučeniny se nazývají hydroxyalkanoáty (obr. 13d, použita kyselina octová). Použití je stejné jako u předchozích látek.

-Aminolýza je další reakce, podobná do hydrolýzy, jenom místo vody se používají alkylaminy a vznikají vicinální aminoalkoholy (obr. 13e). Aminoalkoholy se používají hlavně jako surovina v syntéze polymerních materiálů.

-Karloxylace je rozšíření epoxidového kruhu připojením molekuly oxidu uhličitého za vznikem cyklických karbonátů (obr. 13f). Primární aplikací cyklických karbonátů je syntéza neizokyanátových polyuretanů, tzn. v procesu výroby se nepoužívají izokyanáty, velmi toxické

a zdraví škodlivé látku. Nadto, syntéza cyklických karbonátů umožňuje využití antropogenního oxidu uhličitého, tzn. je příkladem „green chemistry“.

-Hydrogenace nebo hydrogenolýza je otevření epoxidového kruhu působením vodíku, vznikají sekundární alkoholy (obr. 13g), možnými využitími jsou výroba polyuretanů a lubrikantů se zvýšenou odolností vůči oxidaci, poslední možnost je však omezená rostoucí teplotou tání (například, methyl oleát má bod tání $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, jeho epoxid $17\text{ }^{\circ}\text{C}$, a vzniklý hydrogenolýzou epoxidu sekundární alkohol již $45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

-Hydrohalogenace je podobnou do předchází reakce, ale reaktantem jsou halogenovodíky a produktem jsou halohydriny (obr. 13h), který mohou být použity ve výrobě polyuretanových pěn.

-Alkylace je otevření epoxidového kruhu (zpravidla působením organokovových sloučenin) za vznikem sekundárních alkoholů (obr. 13i) s rozvětveným uhlíkovým řetězcem. Mohou být použity jako přísady pro biodiesel a ve výrobě maziv.

-Azidace je další reakce, podobná předchozím, reagentem je azid sodný a vznikají azodoalkoholy (obr. 13j), které mohou být surovinou pro syntézu elastomerů nebo kaučuků.

-Ketalizace je reakce s acetonem, vznikají tzv. dioxolany (obr. 13k), které vykazují dobré vlastnosti při použití jako plastifikátory ve výrobě PVC.

-Sulfonace je podobná do acylace, ale používají se sulfonové kyseliny. Produkty reakce (obr. 13l) mohou být využity ve výrobě reaktoplastů (polymery se složitou 3D-strukturou).

-Homopolymerizace. Epoxidy rostlinných olejů mohou podléhat řízené polymerizaci, což se užívá ve výrobě inkoustů, nátěrů a citlivých na tlak lepidel.

Existuje množství dalších možných reakcí za účasti epoxidů esterů mastných kyselin, ale většina z nich ještě není prozkoumaná nebo jejich produktu zatím nemají praktického využití.

1.5.3 Katalýza, používána na provedení transesterifikace

Homogenní bazická katalýza. Používají se nejčastěji KOH, NaOH v podobě roztoku látky v ethanolu nebo methanolu, méně často odpovídající methanoláty, zřídka ethnoláty. Nejšíře využívána katalýza díky tomu, že umožňuje rychlé (30–120 min) provedení reakce za nízkých teplot ($45\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$) a atmosférického tlaku. Podle [34] bazická katalýza je 4000krát rychlejší než kyselá. Další výhodou jsou levnost a dostupnost katalyzátorů, jejich nízká korozní aktivita a současně s tím výborná výtěžnost (96–99 %). Nevýhodami jsou vysoké nároky na čištění produktu a požadavky na nízký obsah FFA v oleje kvůli procesu saponifikace [30]. Optimální obsah FFA je $<0,5\text{ }%$, maximální obsah je $2\text{ }%$, přičemž již při takovém množství FFA se výtěžnost snižuje na $90\text{ }%$, a při $5\text{ }%$ FFA výtěžnost klesá pod $60\text{ }%$ a vznikající saponifikací mýdla fakticky znemožňují průmyslové provedení reakce [18]. Problém může být překonán

dvojitupňovou transesterifikací, kde prvním krokem bude esterifikace přítomných FFA s methanolem nebo ethanolem, což nadto umožňuje využití homogenní bazické katalýzy při transesterifikaci použitých kuchyňských olejů.

Heterogenní bazická katalýza. Používá se hlavně CaO jako nejlevnější a netoxický. Můžou být použity i oxidy jiných kovů alkalických zemí, ale podle [30, 31] MgO neprojevuje katalytické účinky v znatelném rozsahu, SrO a BaO jsou příliš citlivé na vlhkost a oxid uhličitý, BaO mimoto je snadně rozpustný ve methanolu a ethanolu [34]. Má podobné do bazické homogenní katalýzy výhody a mírně horší účinnost (90–95 % konverze po 120–180 minutách [30]), ale na rozdíl od ní pevný katalyzátor může být použit mnohokrát (3 až 10 cyklů transesterifikace) a je snadněji oddělitelný od produktů reakce. Kromě toho, katalyzátor lze získat z odpadkových materiálů pomocí jednoduchých metod (například, žiháním skořápek při 800 °C). Existuje stejný jako u homogenní katalýzy problém se saponifikací, a navíc problém s deaktivací katalyzátorů vodou a CO₂ ze vzduchu.

Homogenní kyselá katalýza. Používá se nejčastěji H₂SO₄, méně často HCl a CF₃COOH, můžou také být použity Fe₂(SO₄)₃, H₃PO₄, sulfonové kyseliny. Hlavní výhodou je nezávislost na přítomnosti vody a obsahu FFA, protože spolu s procesem transesterifikace probíhá proces esterifikace FFA, který je katalyzován stejnými katalyzátory. Vysoký obsah FFA však může vést ke vzniku značného množství vody, která bude inhibovat následný proces transesterifikace [34]. Účinnost katalýzy je vysoká (90–98 % podle různých zdrojů), ale podmínky reakce je extrémnější (60–120 °C) a její rychlost je nižší. Dalšími nevýhodami jsou vysoká korozní aktivita katalyzátorů, zejména za zvýšených teplot, a vysoká spotřeba alkoholu (20 molů na 1 mol oleje proti 6–8:1 v případě bazické katalýzy [30]).

Heterogenní kyselá katalýza. Je to relativně nová technologie, která se stále vyvíjí, a proto zahrnuje velkou skupinu dost různorodých látek: (i) oxidy přechodných kovů, jako Zn, Ti, Zr a V, a hlavně jejich modifikace (směsné oxidy, sulfátované oxidy apod.), (ii) heteropolykyseliny (např. kyselina fosfowolframová H₃PW₁₂O₄₀), (iii) zeolity (hlinitokřemičitany s mikroporézní strukturou), (iv) ionexy (polymerické látky – měniče iontu), (v) katalyzátory na základě sulfátovaného uhlíku a další. Výhody a nevýhody heterogenní kyselé katalýzy jsou téměř stejné jako u homogenní, heterogenní kyselá katalýza však nemá výrazné korozní účinky a umožňuje mnohonásobné použití katalyzátoru. Na druhou stranu, účinnost heterogenní katalýzy je ještě nižší a vysoká (>95 %) výtěžnost vyžaduje extrémní podmínky (80–200 °C a v řadě případů přetlak) nebo velký přebytek alkoholu [30], nakonec, takové katalyzátory jsou poměrně drahé (obecně za výjimkou katalyzátorů na základě sulfátovaného uhlíku, je lze připravit z zemědělských odpadů).

Dvoustupňová metoda je kombinace kyselě katalyzované esterifikace a bazicky katalyzované transesterifikace. Kombinuje výhody a nevýhody odpovídajících katalyzátorů, například, FFA jsou převedeny na TAGy (co znamená, že mohou být použity surovina nízké kvality), ale přitom vzniká nutnost násobného čištění produktu a zvětšuje se čas, potřebný k provedení reakce.

Bifunkční katalýza je druhem dvoustupňové metody. Její podstata spočívá v tom, že oba procesy esterifikace a transesterifikace probíhají v stejném času. Výhodami jsou vysoká výtěžnost (95–98 %) a necitlivost na kvalitu oleje, ale nevýhodami jsou opět vysoká cena (kvůli novosti látek a složitost jejich syntézy), čas a podmínky reakce (3–4 h při 80–200 °C) a přebytek alkoholu (10–30:1). Nakonec, použití bifunkční katalýzy v průmyslovém měřítku vyžaduje komplikovanou modernizaci celé výroby [35].

Enzymatická katalýza. Enzymy jsou to bílkoviny mající katalytickou aktivitu. Pro výrobu biodieselu se používají lipázy, tzn. enzymy, které katalyzují reakce esterifikace a transesterifikace [36]. Lipázy se dělí na intracelulární a extracelulární, rozdíl je v tom, že první se produkují jenom uvnitř buněk, a druhé se vylučují v mezibuněčné prostředí. Jako zdroj lipáz se nejčastěji využívají kvasinky a bakterie, protože produkují hlavně extracelulární lipázy a jsou dost jednoduché v kultivaci a extrakci lipázy. Lipázy mohou být využity v svobodné formě nebo imobilizované na substrátu, rozdíl je v tom, že imobilizované lipázy jsou stabilnější a mohou být použity vícekrát, ale zároveň jsou dražší. Použití lipáz má řadu výhod: reakce probíhá za velmi mírných podmínek (30–45 °C v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí) s vysokou výtěžností (90–95 %), mohou být použity oleje s vysokým obsahem FFA a vody (navíc, 2–5% obsah vody je podmínkou pro nejvyšší výtěžnost [34], a přítomnost FFA snižuje deaktivaci katalyzátoru [35]), přičemž FFA budou esterifikovány, existuje možnost mnohonásobného použití katalyzátoru, nakonec, produkty reakce jsou velmi čisté. Hlavní nevýhodou lipáz je to, že reakce probíhá velmi pomalu (typický čas reakce se rovná 15–35 h, ale v jednotlivých případech jsou uvedeny i značně kratší období, v rozmezí 1–4 h [30]). Kromě toho, enzymy mají dost vysokou cenu.

Superkritické kapaliny jsou to kapaliny, teplota a tlak kterých překročí odpovídající kritické hodnoty [37]. V takovém stavu zaniká rozdíl mezi kapalinou a plynem. Samy o sobě nejsou katalyzátory, ale převádí reakční směs v superkritický stav, a to mění vlastnosti alkoholu. Polarita molekul alkoholu klesá, díky čemu vzrůstá vzájemná rozpustnost složek reakční směsi, a reakce transesterifikace začíná probíhat dost rychle i bez přítomnosti katalyzátoru. Výhodami této metody jsou její vysoká výtěžnost a absence nutnosti čištění produktů, kromě toho, podle [38] a většiny dalších zdrojů, výtěžnost metody nezáleží na obsahu vody a FFA. Metoda zahrnuje také proces esterifikace. Nevýhodami jsou extrémní teplota a tlak (250–350 °C,

10–200 MPa) jako podmínky reakce, co potřebuje nákladných zařízení pro vybavení výroby. Přidání katalyzátoru může zmírnit podmínky, ale se tím kontaminují produkty. Další nevýhodou je vysoká spotřeba alkoholu, ve většině případů 20 až 50 molů na jeden mol oleje.

Využití **mikrovln** a **ultrazvuku** jsou dalšími experimentálními metodami. Základ metod spočívá v tom, že i když nemají katalytických účinků samy o sobě, mohou být použity kromě hlavní metody ke snížení doby reakce, zmírnění reakčních podmínek a zvýšení výtěžnosti. Nevýhodou je to, že jsou to jen pomocné metody, a další nezralost technologií pro průmyslové využití.

Tabulka 3 – Srovnání různých metod katalýzy transesterifikace rostlinných olejů

Katalýza	Výhody	Nevýhody
Homogenní bazická	<ul style="list-style-type: none"> • Reakce za nízkých teplot a atmosférického tlaku • Levnost a dostupnost katalyzátoru • Výborná výtěžnost produktu 	<ul style="list-style-type: none"> • Zmýdelnění FFA • Nutnost používání kvalitního oleje nebo úpravy před transesterifikací • Nutnost čištění produktu, tzn. velká spotřeba vody
Heterogenní bazická	<ul style="list-style-type: none"> • Reakce za nízkých teplot a atmosférického tlaku • Levnost a dostupnost katalyzátoru • Vysoká výtěžnost produktu • Možnost mnohonásobného využití katalyzátoru 	<ul style="list-style-type: none"> • Zmýdelnění FFA • Nutnost používání kvalitního oleje nebo úpravy před transesterifikací • Nutnost čištění produktu, ale relativně menší, než u homogenní katalýzy • Citlivost na přítomnost vody
Homogenní kyselá	<ul style="list-style-type: none"> • Výtěžnost nezáleží na obsahu FFA a/nebo vody • Možnost současného provádění esterifikace FFA a transesterifikace 	<ul style="list-style-type: none"> • Provedení reakce potřebuje vyšších teplot a více času • Kontaminace produktu katalyzátorem • Korozní účinky katalyzátoru • Vysoká spotřeba alkoholu
Heterogenní kyselá	<ul style="list-style-type: none"> • Výtěžnost nezáleží na obsahu FFA a/nebo vody • Možnost současného provádění esterifikace FFA a transesterifikace • Možnost mnohonásobného využití katalyzátoru 	<ul style="list-style-type: none"> • Provedení reakce potřebuje vyšších, občas i dost extrémních teplot a více času • Vysoká spotřeba alkoholu • Cena katalyzátoru • Složitost použití
Dvoustupňová metoda/ bifunkční	<ul style="list-style-type: none"> • Možnost použití olejů s vysokým obsahem FFA • Reakce za nízkých teplot a atmosférického tlaku • Vysoká výtěžnost produktu • Jiné výhody v závislosti na výběru katalyzátorů 	<ul style="list-style-type: none"> • Nutnost násobného čištění produktu • Delší doba provedení reakce • Jiné nevýhody v závislosti na výběru katalyzátorů • Vysoká spotřeba alkoholu (bifunkční) • Cena katalyzátoru (bifunkční) • Nutnost modernizace stávající výroby (bifunkční katalýzy)
Enzymatická	<ul style="list-style-type: none"> • Možnost použití olejů s vysokým obsahem FFA a vody • Možnost současného provádění esterifikace FFA a transesterifikace 	<ul style="list-style-type: none"> • Velmi dlouhé provedení reakce • Vysoká cena katalyzátoru

	<ul style="list-style-type: none"> Možnost mnohonásobného využití katalyzátoru Reakce za nízkých teplot a atmosférického tlaku Vysoká čistota produktů 	
Superkritické kapaliny	<ul style="list-style-type: none"> Vysoká výtěžnost produktu Není potřeba čištění Výtěžnost nezáleží na obsahu FFA a/nebo vody Možnost současného provádění esterifikace FFA a transesterifikace 	<ul style="list-style-type: none"> Provedení reakce potřebuje extrémních podmínek, zejména vysokého tlaku Cena zařízení Vysoká spotřeba alkoholu
Mikrovlny a ultrazvuk	<ul style="list-style-type: none"> Snížení doby reakce Zmírnění reakčních podmínek Zvýšení výtěžnosti Mikrovlnný ohřev je ekonomičtější 	<ul style="list-style-type: none"> Jsou to pomocné metody Jsou v experimentálním stavu, proto průmyslové využití vyžaduje další výzkum

1.5.4 Metody provedení epoxidace

Hlavní metodou provedení epoxidace je tzv. **Priležajevova reakce**. Epoxidačním činidlem je peroxokyselina, která vzniká *in-situ* smícháním kyseliny mravenčí nebo octové a nadbytku peroxidu vodíku. Nevýhodou použití kyseliny octové je nutnost přítomnosti katalyzátoru v podobě silné minerální kyseliny (sírová nebo fosforečná). Kyselina mravenčí je sama o sobě dost silná kyselina, proto funguje jako katalyzátor své přeměny na peroxokyselinu. Přítomnosti silné minerální kyseliny je nežádoucí, protože katalyzuje veškeré možné vedlejší reakce (hlavně hydrolýzu epoxidů) a má korozivní účinky (proto potřebuje zvláštní aparaturu pro průmyslové aplikace reakce). Mohou být použity i jiné kyseliny, jmenovitě benzoová a *m*-chlorperoxybenzoová (navíc je stabilní peroxikyselinou), ale obě jsou značně dražší než octová nebo mravenčí.

Existuje řada dalších metod pro provedení epoxidace, ale každá má podstatnou nevýhody nebo několik, proto se používá jenom vzácné [40]:

-Přímá oxidace rostlinného oleje s použitím kyslíku a aldehydů. Velkou nevýhodou je neselektivní reakce, tzn. vzniká množství vedlejších nežádoucích produktů.

-Použití methyltrioxorhenia jako katalyzátoru. Má výbornou účinnost (konverze na epoxidy 95 % při pokojové teplotě), ale je drahý a jeho separace od reakční směsi je náročná.

-Použití organických hydroperoxidů, například, peroxidu *tert*-butylhydroperoxidu. Průměrná účinnost a selektivita a jiné negativní faktory znemožňují průmyslové použití.

-Lipázová katalýza. Výhodami jsou vysoká účinnost (až 98 %) a selektivita, nevýhodami jsou nutnost použití velkého množství rozpouštědla (4-5 kg na 1 kg FAME), vysoká cena lipázy a její rychlá deaktivace za podmínek, potřebných k dosažení vysoké účinnosti.

-Katalýza s použitím polyoxometalátů (anionty, složené z několika atomů přechodných kovů, zpravidla Mo, W, V a dalších, propojených atomy kyslíky do 3D-struktury). Vysoká účinnost (90 % při 60 °C), ale náročná separace a rychlá deaktivace.

-Katexy (kyselé ionexy nebo měniče iontů). Katalytické vlastnosti jsou podobné jako u minerálních kyselin, výhodami jsou, že katalyzátor má vysokou účinnost a je pevnou lákou, nevýhodami jsou cena a náročnost přípravy katalyzátoru, a nutnost použití jako rozpouštědla vysoce toxických látek (nitrily).

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Transesterifikace

Pro provedení epoxidace byly připraveny methyl estery dvou druhů rostlinných olejů, (i) řepkového a (ii) slunečnicového (dále MEŘO a MESO).



Obrázek 14 – Aparatura pro transesterifikaci

Methyl estery byly připraveny podle následujícího postupu. V kádince byl připraven za neustálého míchání na magnetickém míchadle roztok 3,8 g KOH v 92 g methanolu. Roztok byl zahříván pro rozpuštění KOH v methanolu a pro sjednocení teploty methanolu a oleje (oboje 60 °C). Do aparatury (obr. 14) bylo vpraveno 420 g řepkového nebo slunečnicového oleje (potravinářské kvality). Olej byl zahřát na 60 °C. Poté byl přilít roztok KOH v methanolu. Transesterifikace probíhala po dobu 90 min při teplotě 60 °C a rychlosti míchání 300 ot/min. Po 90 minutách byl KOH v reakční směsi neutralizován probubláváním plynným CO₂, po dobu přibližně 5 minut do pH 7 (zelená barva indikačního papírku). Pak pomocí vývěvy byl oddestilován zbytek methanolu (destilace za sníženého tlaku 2 kPa a teploty 60 °C). Získaná směs produktů byla rozdělena pomocí dělicí nálevky (obr. 15) na čistou směs methyl esterů a glycerol s rozpuštěnými solemi.



Obrázek 15 – MEŘO (nahore) a glycerol (dole) v dělicí nálevce

2.2 Epoxidace

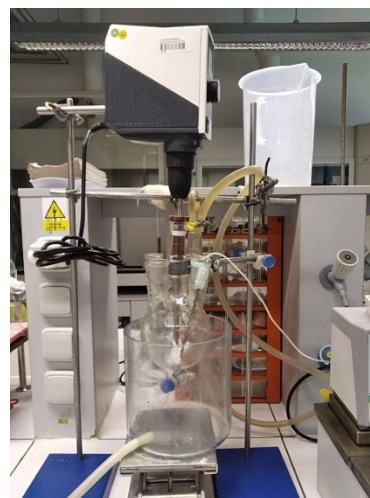
Epoxidace MEŘO a MESO se postupně prováděla při teplotách 30, 40, 50 a 60 °C. Při každém pokusu byly odebírány vzorky na začátku reakce (0 min), pak po 10, 20, 30, 45, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 240, 300 minutách a po 24 h od začátku reakce.

Do aparatury (obr. 16) bylo vpraveno 350 g MEŘO a 34,3 g kyseliny mravenčí. Směs byla zahřáta na odpovídající teplotu. Po stabilizaci teploty bylo do směsi pomocí příkapávací nálevky pomalu přidáno 283,7 g peroxidu vodíku. Pomalu z toho důvodu, že peroxid vodíku a vznikající kyselina peroxomravenčí jsou poměrně nestálé látky a reakce jejich rozkladu jsou exotermní, což může způsobit rychlý nárůst teploty reakční směsi a v nejhorším případě výbuch. Po přidání veškerého peroxidu vodíku byla zahájena reakce (0 min). V průběhu reakce byly odebírány vzorky objemem 8 ml. Po rozdělení vodní a organické fáze, byla vodní fáze odpipetována a zbývající organická fáze byla dvakrát promyta 10 ml destilované vody z důvodu vymytí kyseliny mravenčí a nezreagovaného peroxidu vodíku. Pak následovalo oddělení zbytků

vody pomocí odstředivky. Následně byly vzorky epoxidů přelity do lékovek. Nakonec bylo pro stanovení meziproduktů a produktů na GC-MS naváženo 250 mg vzorků a 3 g acetonitrilu.

Po ukončení reakce byla směs převedena do dělicí nálevky a oddělila se vodní a esterová fáze. Vodní fáze byla vylita. Esterová fáze byla třikrát protřepána 250 ml teplé vody (40 °C) z důvodu vymytí peroxidu vodíku a kyseliny mravenčí. Protřepávání bylo ukončeno po dosažení pH vodné fáze 6-7.

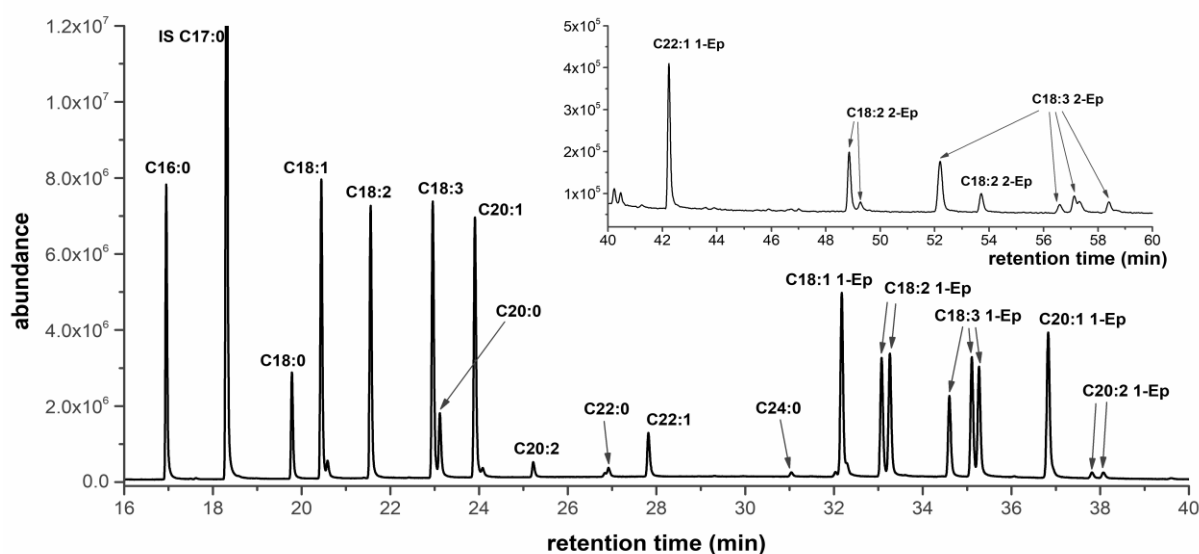
Celý postup byl opakován při každé teplotě (30, 40, 50 a 60 °C) pro MEŘO, pak znovu pro MESO.



Obrázek 16 – Aparatura pro epoxidaci

2.3 Stanovení produktů a meziproduktů

Pro stanovení množství meziproduktů a produktů, a tím i kinetiky reakce epoxidace, byla použita metoda GC-MS (plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií). Vzorky byly analyzovány pomocí soustavy Agilent 7890B/5977A Series GC/MSD. Podrobný popis metody lze najít v [22]. Typický chromatogram vzorku lze vidět na obrázku 17.



Obrázek 17 – Typický chromatogram vzorku reakční směsi [22]

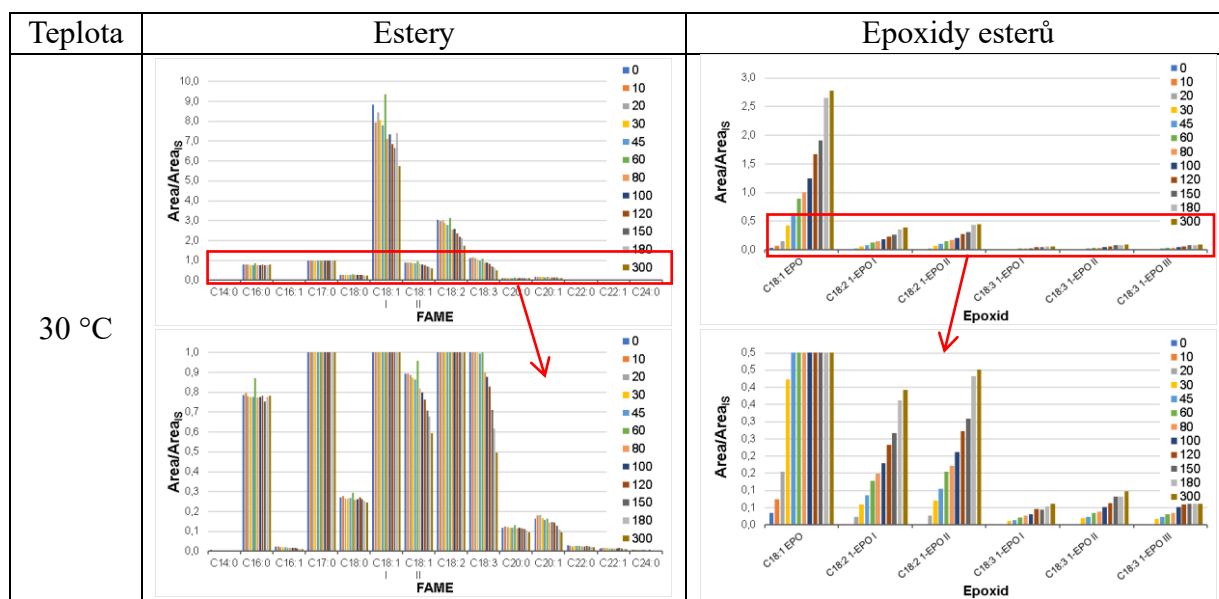
Teoreticky lze pro stanovení meziproduktů a produktů použít i IČ-spektroskopii, ale na rozdíl od GC-MS její pomocí nelze stanovit jednotlivé sloučeniny, jenom přítomnost funkčních skupin, co nicméně může být užitečně pro studium vzniku nežádoucích vedlejších produktů.

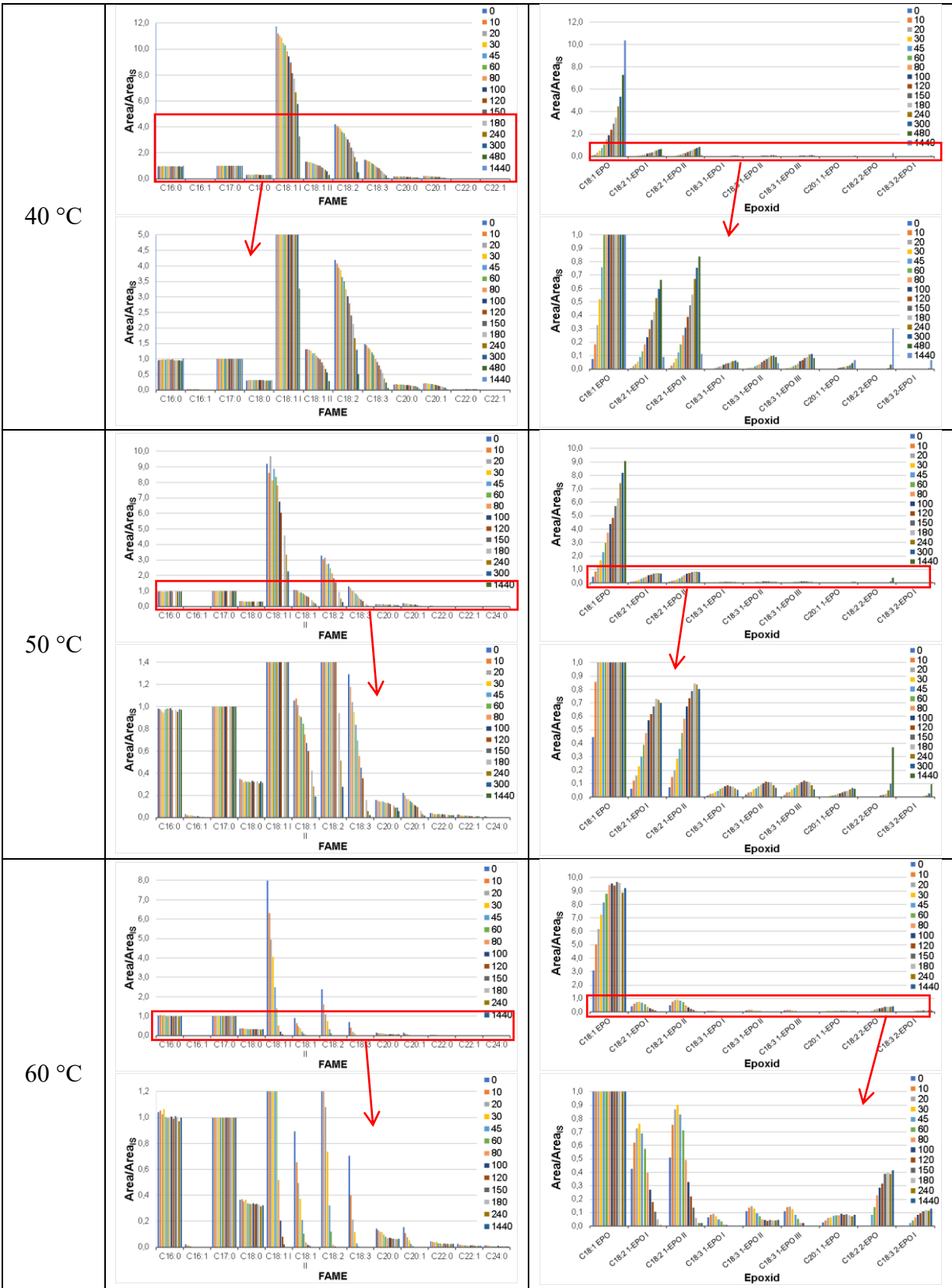
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Epoxidy methyl esterů řepkového a slunečnicového oleje byly připraveny Priležajevovou metodou. V průběhu reakce epoxidace byly odebírány vzorky, které byly analyzovány metodou GC-MS.

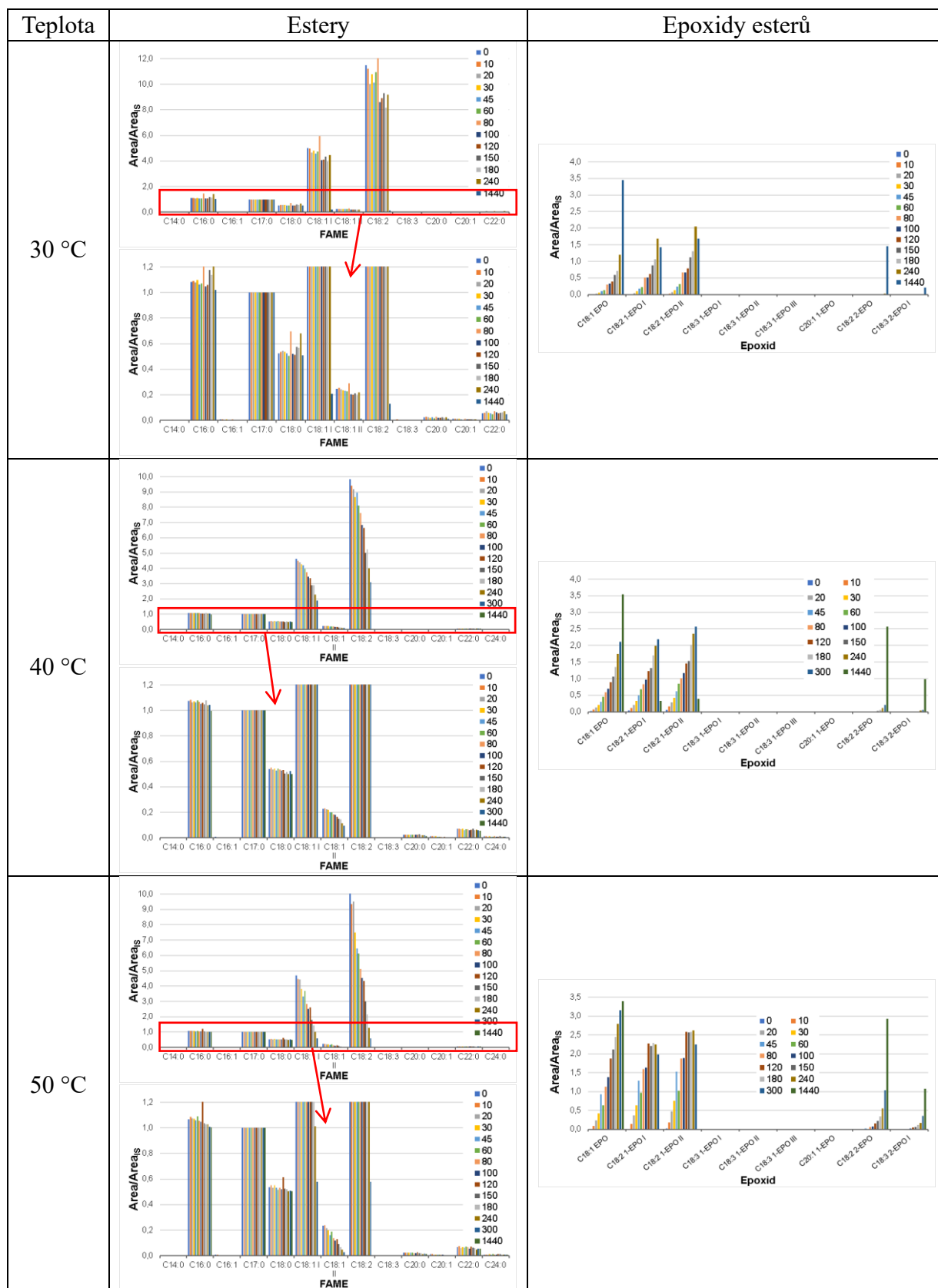
Chromatogram pro každý čas reakce (odběr) byl vyhodnocen a byly vytvořeny závislosti obsahu meziproductů a produktů na čase (tab. 4 a 5). Obsahy některých látek byly příliš nízké, proto byly udělány detailnější výřezy. Methyl estery mastných kyselin byly označeny jako „CX:Y“ (například, C18:2) analogicky označení mastných kyselin, odpovídající epoxidy jako „CX:Y a-EPO b“, kde **a** je množství epoxidových kruhů, **b** je pořadí epoxidových kruhů (například, C18:2 1-EPO II je epoxid s jedním epoxidovým kruhem, vzniklým místo druhé dvojné vazby v uhlíkovém řetězci). „Area/Area_{IS}“ ukazuje poměr konkrétní látky ve vztahu k tzv. vnitřnímu standardu, kterým byl ME kyseliny heptadekanové, která nevyskytuje v rostlinných olejích. V čase 0 je již přítomno malé množství epoxidů v důsledku volby začátku reakce po přidavku veškerého peroxidu vodíku, tj. v průběhu přidávání již dochází k epoxidaci.

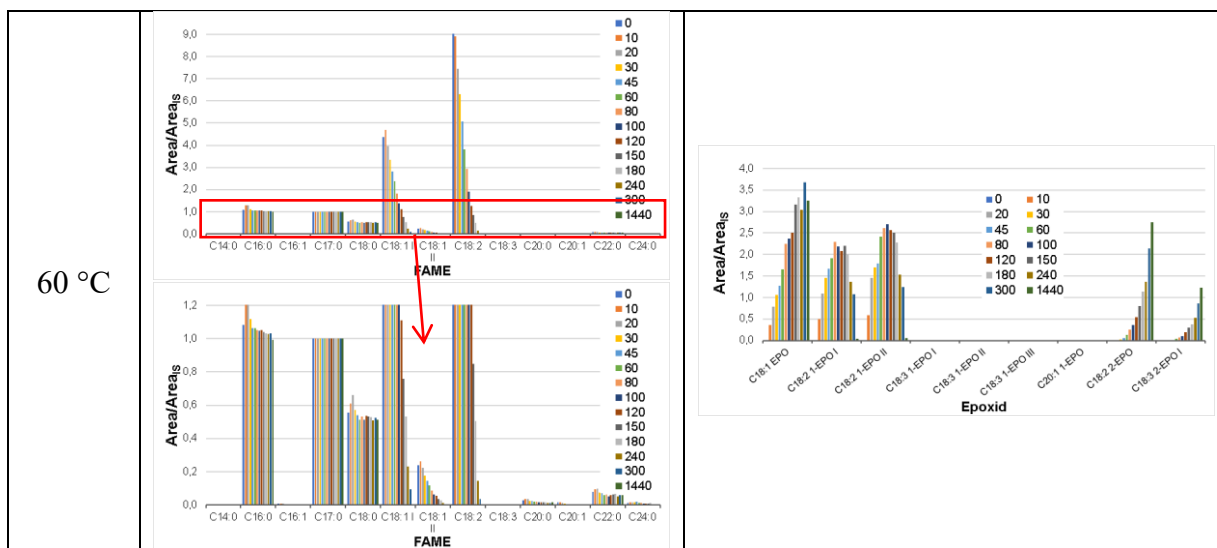
Tabulka 4 – Výsledky epoxidace MEŘO



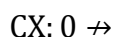


Tabulka 5 – Výsledky epoxidace MESO



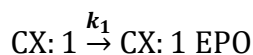


Z grafů lze vidět, že koncentrace FAME typu CX:0 (C16:0, C18:0, C20:0) se většinou nemění v průběhu reakce. Je to v shodě s tím, že epoxidací podléhají jenom estery mastných kyselin s dvojnými vazbami v uhlíkovém řetězci:



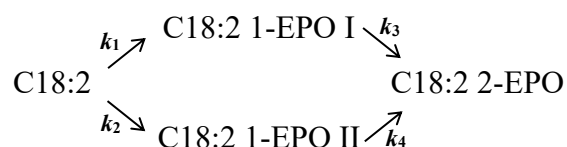
Malý pokles po delší reakční době lze objasnit tím, že za vyšších teplot probíhá hydrolyza esterů (viz kap. 1.5.1).

FAME typu CX:1 (C18:1, C20:1) se epoxidují jednoduchou cestou s jednou rychlostní konstantou reakce k_1 :



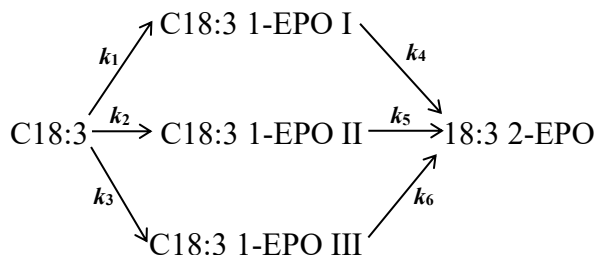
Z grafů lze vidět, že taková přeměna je úplná (obsah C18:1 klesá na nulu). Ale lze také vidět, že při teplotě 60 °C přeměna probíhá velmi rychle (90% konverze po době 80 min), a zároveň lze vidět, že se snižuje intenzita píků epoxid, což může být objasněno hydrolyzou buď epoxidu za vzniku alkoholů nebo esterů za vzniku FFA a methanolu. Při menších teplotách lze také pozorovat vliv hydrolyzy, ale její účinek je menší.

FAME typu C18:2 se epoxidují na C18:2 2-EPO přes dva meziprodukty (C18:2 1-EPO I a II), tzn. existuje dvě možných reakční cesty a již čtyři konstanty $k_1 \dots k_4$:



Z grafů lze vidět, že ve všech případech FAME téměř celkem přechází na epoxid, ale jenom prvního stupně (1-EPO I nebo II), přičemž opět za vysoké teploty táto fáze epoxidace probíhá velmi rychle (90% konverze po době 60 min). Dále však hlavní reakce začíná probíhat pomaleji (při 30 °C C18:2 2-EPO nevzniká vůbec kvůli nízké teplotě nebo nedostatku času), a začínají probíhat spíše vedlejší reakce. To lze posoudit na základě toho, že jenom část reagujícího esteru přechází na epoxidy, již při 40 °C je to méně než polovina.

FAME typu C18:3 se může epoxidovat na C18:3 3-EPO přes řadu meziproduktů (C18:3 1-EPO X a následně C18:3 2-EPO X). Schéma možných reakcí je značně komplikované, ale jako v případě C18:2 úplná konverze nenastává a lze se omezit jenom částečným schématem:



Z grafů lze vidět podobnost předchozí situaci: veškerý methyl ester C18:3 reaguje, vzniká jisté množství meziproduktů (C18:3 1-EPO), ale jenom malá část (cca 20 %) přechází na C18:3 2-EPO, a zanedbatelné množství se přeměňuje na 18:3 3-EPO.

Díky tomu, že jsou známé časové závislosti, lze určit rychlostní konstanty, uvedené ve schématech. Výchozí látky epoxidace (methyl estery a kyselinu peroxomravenčí) označíme A a B, reakce typu „A + B → produkty“ je reakce II. řádu a její kinetická rovnice v nejjednodušším případě je

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$$

Při epoxidaci se přidává nadbytek peroxidu vodíku (jedné z výchozích látek), ze které vzniká peroxokyselina. Změna koncentrace peroxokyseliny s časem je pak minimální (reakce jejího vzniku je rovnovážná) a koncentrace je konstantní ($c_B=c_{B0}$) a lze jí zahrnout do konstanty:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B = k \cdot c_A \cdot c_{B0} = k' \cdot c_A$$

Jedná se o model reakce pseudoprvního řádu, řešení této rovnice je jednoduché:

$$\begin{aligned}
 -\frac{dc_A}{dt} &= k' \cdot c_A \\
 -\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} &= k' \cdot \int_0^t dt \\
 \ln c_{A0} - \ln c_A &= k' \cdot t \\
 c_A &= c_{A0} \cdot e^{-k' \cdot t} = c_{A0} \cdot e^{-k \cdot c_{B0} \cdot t}
 \end{aligned}$$

Lze takovým způsobem získat rovnovážní konstantu pro model přeměny esterů C18:1. V případě FAME C18:2 jsou již čtyři reakce (viz schéma výše) a tehdy čtyři diferenciální rovnice (pro zjednodušení = a O představuje dvojnou vazbu a epoxidový kruh):

$$\left. \begin{array}{l}
 -\frac{d[==]}{dt} = k_1 \cdot [==] \\
 -\frac{d[==]}{dt} = k_2 \cdot [==]
 \end{array} \right\} \Rightarrow -\frac{d[==]}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot [==] \quad (1)$$

dále

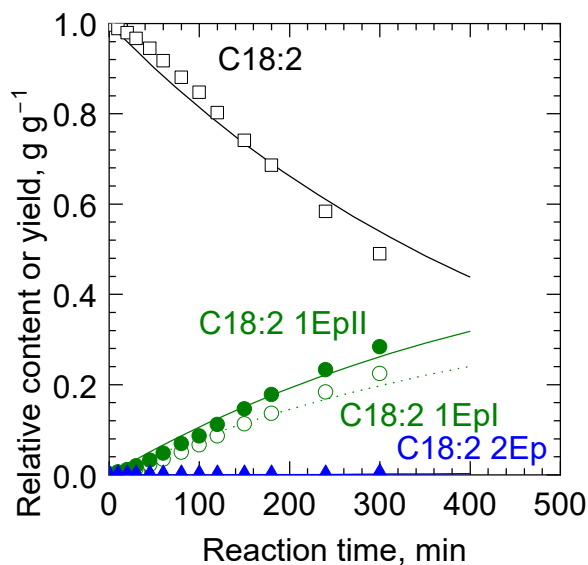
$$\frac{d[= O]}{dt} = k_1 \cdot [==] - k_3 \cdot [= O] \quad (2)$$

$$\frac{d[O =]}{dt} = k_2 \cdot [==] - k_4 \cdot [O =] \quad (3)$$

a

$$\frac{d[OO]}{dt} = k_3 \cdot [= O] + k_4 \cdot [O =] \quad (4)$$

Jedná se o soustavu čtyř diferenciálních rovnic (1..4), jejichž řešení je dost obtížné. Podobná situace i u esterů C18:3, kde schéma a výsledná soustava rovnic je ještě složitější a proto se používají různé numerické metody, které je však nad rámec této práce. Na obrázku 18 je znázorněny příklad výsledku pro vzorky epoxidace MEŘO při 40 °C a methyl ester C18:2. Získané konstanty jsou $k_1=0,00089 \text{ min}^{-1}$, $k_2=0,00012 \text{ min}^{-1}$, $k_3=k_4=0$, protože pro vznik C18:2 2-EPO teplota je příliš nízká.



Obrázek 18 – Reakční křivky epoxidace ME C18:2

4 ZÁVĚR

Práce se zabývá přípravou methyl esterů rostlinných olejů a stanovením vlivu teploty na průběh reakce.

V teoretické části byly popsány rostlinné oleje, jejich výskyt v přírodě, zpracování a využití. Dále byl proveden přehled možností chemického zpracování rostlinných olejů pro jejich využití jako suroviny pro chemický průmysl, zejména byly popsány a porovnány metody transesterifikace a epoxidace, a možnosti dalších úprav vznikajících epoxidů. Nejpoužívanější metodou průmyslové přípravy epoxidů rostlinných olejů je jejich transesterifikace s použitím bazické katalýzy a následná epoxidace Priležajevovou metodou. Zároveň bylo zjištěno, že i když byly podrobně popsány syntézy epoxidů, vycházející z použití množství různých surovin a oxidujících látek, málo kdo z autorů se zabýval zkoumáním kinetiky reakce.

Transesterifikací za použitím bazické katalýzy (KOH) byly připraveny methyl estery řepkového a slunečnicového oleje a následně byla provedena jejich epoxidace za různých reakčních teplot (v rozmezí 30 až 60 °C). Během každého pokusu byly odebírány vzorky, ze kterých po zpracování byly pomocí metody GC-MS stanoveny změny obsahu meziproductů a produktů v průběhu reakce. Bylo zjištěno, že nejvyšší stupeň konverze, zároveň i nižší stupeň hydrolyzy vznikajících produktů, vykazují estery mastných kyselin s jednou dvojnou vazbou. Estery mastných kyselin s dvěma a třemi dvojnými vazbami se epoxidují hůře (epoxidace je vícestupňová reakce), navíc byla pozorována hydrolyza vznikajících meziproductů.

Získané výsledky lze použít v dalším studiu epoxidace rostlinných olejů a její kinetiky, což umožní optimalizaci reakčních podmínek, zejména snížení vlivu vedlejších reakcí (hydrolyza, případně další nežádoucí reakce).

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. GREGERSEN, Erik. OIL EXTRACTION. Encyclopedia Britannica. Online. Last updated: 12th August 2022. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/oil-extraction> [cit. 2025-03-29]
2. THOMAS, Alfred; MATTHÄUS, Bertrand; FIEBIG, Hans-Jochen. Fats and Fatty Oils. In: LEY, Claudia (ed.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Online. Wiley-WCH, 2000, 2002. eISBN 9783527306732. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_173.pub2
3. KARMAKAR, Gobinda; GHOSH, Pranab; KOHLI, Kirtika; SHARMA, Brajendra K.; ERHAN, Sevim Z. Erhan. Chemicals from Vegetable Oils, Fatty Derivatives, and Plant Biomass. In: TUNICK, Michael H.; LIU, LinShu (eds.). Innovative Uses of Agricultural Products and Byproducts. Online. American Chemical Society, 2020. eISBN 9780841237117. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1347.ch001>
4. KIM, Hyun Uk. Lipid Metabolism in Plants. *Plants*. 2020, 9(7), 871. <https://doi.org/10.3390/plants9070871>
5. FAO. World Food and Agriculture – Statistical Pocketbook 2023. Rome: FAO, 2023. ISBN 978-92-5-138261-5 Dostupné z: <https://doi.org/10.4060/cc8165en> [cit. 2025-04-01]
6. RITCHIE, Hanna. DRIVERS OF DEFORESTATION. Our World in Data. Online. Global Change Data Lab, 2021. Last updated: May 2024. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/drivers-of-deforestation> [cit. 2025-04-01]
7. COMMON USES. Sou New Uses. Online. U.S. Soy, ©2025. Dostupné z: <https://soynewuses.org/common-uses/>
8. VEGETABLE OIL PRODUCTION, WORLD. Our World in Data. Online. Global Change Data Lab, 2021. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/grapher/vegetable-oil-production> [cit. 2025-04-01]
9. ABOLINS, Arnis; EIHE, Darta; POMILOVSKIS, Ralfs; FRIDRIHSONE, Anda; KIRPLUKS, Mikelis. Rapeseed oil as feedstock for the polymeric materials via Michael addition reaction. *Industrial Crops and Products*. 2023, 204(B), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117367>
10. PIAZZA, George J.; FOGLIA, Thomas A. Rapeseed oil for oleochemical usage. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2001, 103(7), 450-454. [http://dx.doi.org/10.1002/1438-9312\(200107\)103:73.0.CO;2-D](http://dx.doi.org/10.1002/1438-9312(200107)103:73.0.CO;2-D) Nebo dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/246911126_Rapeseed_oil_for_oleochemical_usage

11. STAMENKOVIĆ, Olivera S. et al. Biodiesel production from camelina oil: Present status and future perspectives. Special Issue:Future proofing crop production to meet the needs of society. 2023, 12(1), 1-25. <https://doi.org/10.1002/fes3.340>
12. LEDESMA-AMARO, Rodrigo; NICAUD, Jean-Marc. Yarrowia lipolytica as a biotechnological chassis to produce usual and unusual fatty acids. Progress in Lipid Research. 2016, 61, 40-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.plipres.2015.12.001>
13. ALCHEIKH, Ahmad. Advantages and Challenges of Hemp Biodiesel Production. Diplomová práce. University of Gävle. Faculty of Engineering and Sustainable Development, 2015. Dostupné z: <https://hig.diva-portal.org/smash/get/diva2:842842/ATTACHMENT01.pdf> Nebo dostupné z: <https://hig.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A842842&dswid=-9931> [cit. 2025-04-02]
14. RAZAQ Zahara et al. Utilization of opium poppy seed oil for biodiesel production: A parametric characterization and statistical optimization. Heliyon. 2024, 10(19), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36851>
15. SCHINAS P. Pumpkin (Cucurbita pepo L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece. Biomass and Bioenergy. 2009, 33(1), 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.04.008>
16. Palm Oil Market Size, Share, Trends, Growth & Forecast. ChemAnalyst. Online. Lexington Avenue, New York. ChemAnalyst, 2020. Dostupné z: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/palm-oil-market-3081> [cit. 2025-04-18]
17. GREGORY, Mark. PALM OIL PRODUCTION, CONSUMPTION AND TRADE PATTERNS. Fern. Online. Moreton in Marsh: Fern office UK, June 2022. Dostupné z: https://www.fern.org/fileadmin/uploads/fern/Documents/2022/Palm_oil_production_consumption_and_trade_pattern.pdf [cit. 2025-04-19]
18. RIBEIRO, André; CASTRO F.; CARVALHO, Joana. Influence of free fatty acid content in biodiesel production on non-edible oils. CORE. Online. Centro para a Valorização de Resíduos (CVR), 2011. Dostupné z: <https://core.ac.uk/outputs/55615141/>
19. SPROSS, Hans. EU PALM OIL DEAL STIRS CONTROVERSY. News and current affairs from Germany and around the world. Online. Bonn: Deutsche Welle, 2018. Dostupné z: <https://www.dw.com/en/does-eu-biofuel-deal-compromise-the-environment-for-trade-with-southeast-asia/a-44350293> [cit. 2025-04-21]
20. PRIET, M.A. et al. Applications of by-products from the olive oil processing: Revalorization strategies based on target molecules and green extraction technologies.

Trends in Food Science & Technology. 2021, 116, 1084-1104.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.09.007>

21. KNOTHE, Gerhard. History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. In: KNOTHE, Gerhard (ed.); KRAHL, Jürgen (ed.); GERPEN, Jon Van (ed.). Biodiesel Handbook (2nd Edition). Urbana, IL: AOCS Press, 2010. s. 5-20. ISBN 978-1-893997-62-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpBHE00008/toc?cid=kpBHE00008> [cit. 2025-04-21]
22. HÁJEK, Martin; HÁJEK, Tomáš; KOCIÁN, David; FROLICH, Karel; PELLER, András. Epoxidation of Methyl Esters as Valuable Biomolecules: Monitoring of Reaction. *Molecules*. 2023, 23(6), 2819. <https://doi.org/10.3390/molecules28062819>
23. CHEN, Miao et al. Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties. *Food Science and Technology*. 2021, 41(2). <https://doi.org/10.1590/fst.19620>
24. KIRALAN, Mustafa et al. Variation in Fatty Acid Composition of Registered Poppy (*Papaver sumniferum* L.) Seed in Turkey. *Akademik Gıda*. 2011, 9(3), 22-25. <http://dx.doi.org/10.1002/lite.201000068>
25. NOVOZYMES AS (DK). Reduction of phospholipids in phospholipid-containing oil material. NIELSEN, Per, Munk (vynálezce). Přihl.: 16.06.2017. Uděl.: 21.12.2017. WO 2017216382 A1. Dostupné z: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/056321735/publication/WO2017216382A1?q=pn%3DWO2017216382A1> [cit. 2025-05-27]
26. WANG, Huali; TANG, Haiying; SALLEY, Steven; NG, K.Y. Simon. Analysis of Sterol Glycosides in Biodiesel and Biodiesel Precipitates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2010, 87(2), 119-238. DOI 10.1007/s11746-009-1489-x
27. ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16(5). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.004>
28. ANDRADE, Danielle Oliveira de et al. DETERMINATION OF THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF VEGETABLE OILS. CABI Digital Library. Online. Brazil: CIGR - International Conference of Agricultural Engineering, 2008. Dostupné z: <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/pdf/10.5555/20093287725> [cit. 2025-04-28]
29. FEDOROFF, Basil T.; SHEFFIELD, Oliver E. Flame Throwers – Liquids and Gels. In: *Encyclopedia of Explosives and Related Items*. Vol. 6. New Jersey: Picatinny Arsenal, 1974, F56-59. Dostupné z: https://archive.org/details/DTIC_ADA011845/page/n441/mode/2up [cit. 2025-05-01]

30. ROKHUM, Samuel Lalthazuala et al. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC Advances*. 2020, 10(68), 41264-41966. <https://doi.org/10.1039/D0RA07931F>
31. LAM, Man Kee; LEE, Keat Teong; MOHAMED, Abdul Rahman. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*. 2010, 28(4), 500-518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
32. OILSEED PRESSES. PennState Extension. Online. University Park, PA: The Pennsylvania State University, © 2025. Last updated: 17th November 2022. Dostupné z: <https://extension.psu.edu/oilseed-presses> [cit. 2025-05-05]
33. EN 14214. Wikipedia. Online. Last updated: 2nd March 2023. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/EN_14214 [cit. 2025-05-06]
34. MANDARI, Venkatesh; DEVARAI, Santhosh Kumar. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. *BioEnergy Research*. 2022, 15, 935-961. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w>
35. WELTER, Rosilene Andrea. Biodiesel Production by Heterogeneous Catalysis and Eco-friendly Routes. *ChemBioEng Reviews*. 2023, 10(2), 81-230. <https://doi.org/10.1002/cben.202200062>
36. CANET, Albert; BONET-RAGEL, Kírian; BENAIGES, M. Dolors; VALERO, Francisco. Lipase-catalysed transesterification: Viewpoint of the mechanism and influence of free fatty acids. *Biomass and Bioenergy*. 2016, 85, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.021>
37. Kritický bod. Wikipedia. Online. Last updated: 06.04.2023. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Kritick%C3%BD_bod [cit. 2025-05-16]
38. HOANG, Dung; BENSALID, Samir; SARACCO, Guido. Supercritical fluid technology in biodiesel production. *Green Processing and Synthesis*. 2013, 2(5), 407-425. <https://doi.org/10.1515/gps-2013-0046>
39. FATS, OILS & GREASE. Universal Green Commodities. Online. Boston, 2025. Dostupné z: <https://ugcinc.com/trade-markets/commodities-2/> [cit. 25-05-16]
40. BELOUSOV A.V. et al. Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. *Catalysis Science & Technology*. 2017, (15)17, 3659-3675. <https://doi.org/10.1039/C7CY00988G>
41. MOSER, Bryan R. et al. A review of fatty epoxide ring opening reactions: Chemistry, recent advances, and applications.

42. MOL, J. C. Application of olefin metathesis in oleochemistry: an example of green chemistry. *Green Chemistry*. 2002, 1(4) 5-13. <https://doi.org/10.1039/B109896A>
43. WARWEL, Siegfried et al. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere*. 2001, 43(1), 34-48. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00322-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00322-2)
44. MUSHTAQ, M. et al. A Convenient Route For The Alkoxylation Of Biodiesel And Its Influence On Cold Flow Properties. *International Journal of Green Energy*. 2014, 11(3), 267-279. <https://doi.org/10.1080/15435075.2013.772519>