

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Čištění a využití glycerolové fáze vzniklé transesterifikací
olejů/tuků**

Šimon Kotrbáček

Bakalářská práce

2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Šimon Kotrbáček**
Osobní číslo: **C22076**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Čištění a využití glycerolové fáze vzniklé transesterifikací olejů/tuků**
Téma práce anglicky: **Purification and utilization of the glycerol phase resulting from the transesterification of oils/fats**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Popište rostlinné oleje/živočišné tuky jako zdroje pro estery vyšších mastných kyselin a glycerol.
2. Zaměřte se na možnosti výroby glycerolu a jeho použití v různých aplikacích.
3. Dále detailněji popište možné způsoby čištění glycerolové fáze vzniklé při transesterifikaci, např. přidavek aktivního uhlí, membránové procesy, destilace, ...
4. Proveďte čištění glycerolu vzniklého transesterifikací tuků vybranou metodou a výsledky zhodnoťte.

Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPCE č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

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

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem „Čištění a využití glycerolové fáze vzniklé transesterifikací olejů/tuků“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, 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 23. 6. 2025

Kotrbáček Šimon

Poděkování

Nejprve bych chtěl poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za odbornou pomoc, velikou ochotu a vedení při zpracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat své přítelkyni a rodině za podporu při studiu.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá glycerolem, jeho vlastnostmi, možnostmi získání, využitím současným (kosmetika, čisticí prostředky, farmacie, gumárenský průmysl atd.) i potenciálním (možnosti zpracování glycerolu pro výrobu energie), ale především metody jeho čištění. Glycerol je vedlejším produktem některých výrob (výroba bionafty, mýdel) a obsahuje množství nečistot nejčastěji soli, organické látky a vodu, které je potřeba odstranit pro další využití. V práci jsou popsány nejpoužívanější metody čištění glycerolu (adsorpce, destilace) a experimentálně vyzkoušené netradiční metody (iontová výměna, srážení). V rámci experimentální práce byl čištěn glycerol získaný z transesterifikace odpadních tuků. Hlavním cílem bylo získat čistý glycerol zbavený organických nečistot, zápachu a barvy, čehož bylo dosaženo. Vzniklý glycerol obsahoval 4-5 hm.% solí (zejména NaCl a Na₂SO₄). Bylo testováno jejich odstranění nebo převod na NaOH, díky kterému může být směs využita dále jako katalyzátor dalších transesterifikací či jako čisticí prostředek. Bylo také otestováno použití iontoměničů, za pomoci kterých byla ve simulované směsi (glycerol : voda (1:1 hm.) se 4 hm.% anorganických solí) snížena koncentrace anorganických solí na 2,5-3 hm.%.

Klíčová slova:

Glycerol, transesterifikace, čištění, anex

Abstract

The bachelor's thesis focuses on glycerol, its properties, methods of production, current uses (such as in cosmetics, cleaning agents, pharmaceuticals, the rubber industry, etc.), as well as its potential applications (particularly in energy production). However, the primary focus is on methods of glycerol purification. Glycerol is a by-product of certain industrial processes (such as biodiesel and soap production) and contains a variety of impurities—most commonly salts, organic substances, and water which must be removed for further utilization. The thesis describes the most commonly used glycerol purification methods (adsorption, distillation) as well as experimentally tested alternative methods (ion exchange, precipitation). The experimental section involved the purification of glycerol obtained through the transesterification of waste fats. The main objective was to obtain clear glycerol free of organic impurities, odor, and color, which was successfully achieved. The resulting glycerol contained 4–5 wt.% salts (primarily NaCl and Na₂SO₄). The removal of these salts or their conversion to NaOH was tested. The latter enables the resulting mixture to be further used as a catalyst for additional transesterification reactions or as a cleaning agent. The use of ion exchange resins was also tested, and with their help, the concentration of inorganic salts in a simulated mixture (glycerol : water (1:1 wt.) with 4 wt.% of inorganic salts) was reduced to 2.5–3 wt.%.

Keywords

Glycerol, transesterification, purification, anion exchange

Zkratky:

ACN – Acetonitril

ICP – Spektrometrická prvková analýza s indukčně vázaným plazmatem

MetOH – Methanol

MK – Mastné kyseliny

MONG – Organická neglycerová hnota

MUFA – Mononenasycené mastné kyseliny

PUFA – Polynenasycené mastné kyseliny

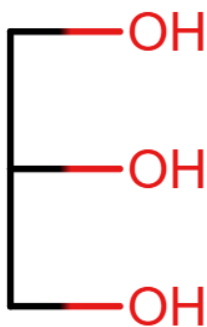
SAFA – Nasycené mastné kyseliny

Obsah

1. Úvod	10
2. Teoretická část	12
2.1 Oleje a tuky	12
2.1.1 Mastné kyseliny	12
2.1.2 Možnosti zpracování olejů a tuků	13
2.2 Glycerol	15
2.2.1 Využití glycerolu	15
2.2.2 Nové směry využití glycerolu.....	18
2.2.3 Čištění glycerolu	20
3. Experimentální část	26
3.1 Prvotní úprava znečištěného glycerolu	26
3.2 Odstranění iontů	27
4. Výsledky a diskuse	31
4.1 Prvotní úpravy znečištěného glycerolu.....	31
4.2 Odstranění iontů	32
5. Závěr	40
6. Seznam literatury	41

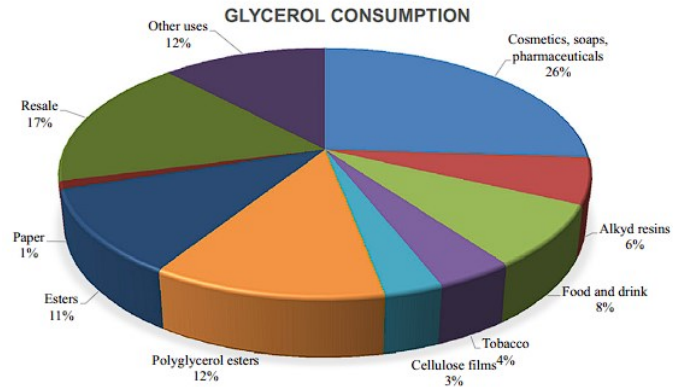
1. Úvod

Glycerol nebo také glycerin je z pohledu chemického složení popan-1,2,3-triol. Jedná se tedy o trojsytný alkohol vyznačující se svou poměrně velkou viskozitou (při pokojové teplotě 1,412 Pa.s [1]). Mezi další fyzikální vlastnosti lze zařadit nasládlou chuť a absenci vůně. Za normální laboratorní teploty je tekutý. Jeho teplota tání je 17,8 °C [1], teplota varu za atmosférického tlaku 290 °C (už dochází k rozkladu) a jeho hustota 1,26 kg/m³ [1]. Často je do určitého procenta naředěn vodou pro jeho lepší manipulaci díky snížené viskozitě. Na základě přítomnosti alkoholových skupin má hydrofilní vlastnosti, díky kterým se rozpouští ve vodě. Naopak v nepolárních organických rozpouštědlech (např. benzín) se nerozpouští. V přírodě se vyskytuje spíše vázán ve sloučeninách, jako jsou např. acylglyceroly, které jsou hlavní složkou olejů a tuků [1], [2].



Obrázek 1 Glycerol

Čištění glycerolu se stalo v dnešním světě akutní problematikou, kterou se zabývají mnohé instituce. Tato problematika je důležitá hned z několika důvodů. Hlavním problémem se stává rapidně rostoucí trh a výroba bionafty, z důvodu světové snahy nahradit neobnovitelné zdroje fosilních paliv za obnovitelné. Produkce bionafty vzrostla z 1 milionu tun ročně v roce 2008 na 40 milionů tun ročně v roce 2023 [3]. Výroba bionafty také produkuje, jako vedlejší produkt, odpadní glycerol. Na každých 10 kg vyrobené bionafty připadá přibližně 1 kg odpadního glycerolu [4]. S rostoucí celosvětovou produkcí se očekává nárůst až k 6,3 milionům tun vyprodukovaného glycerolu do roku 2025 [3]. Hlavní podnět pro čištění spočívá ve skutečnosti, že surový glycerol, zejména ten, který pochází z bionafty druhé generace využívající suroviny na bázi odpadu, obsahuje značné množství nečistot, jako je popel, soli obsahující např. draslík, sodík, fosfor, železo aj., MONG (organická neglycerová hnota, jako jsou volné mastné kyseliny, methylestery, alkoholy a mýdla), živočišné tuky, rostlinné oleje.



Obrázek 2 Světová spotřeba glycerolu [4]

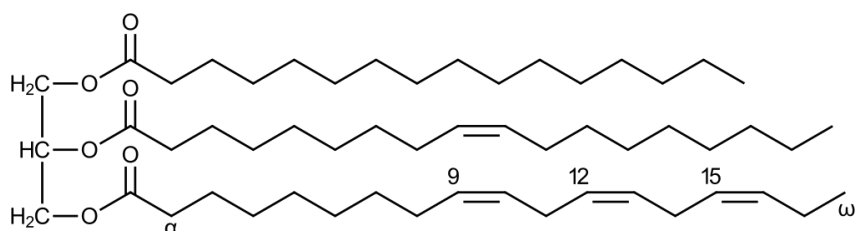
K dosažení žádané čistoty se používají různé postupy čištění, které obvykle zahrnují několik různých kroků: předúprava, kde je hlavním cílem odstranění hrubých nečistot [4]. Poté se nejčastěji zakoncentruje odstraněním vody a zbytkových alkoholů, nejčastěji pomocí odpařování. Nakonec následuje samotné čištění a rafinace vyžadující pokročilejší techniky v závislosti na požadovaném stupni čistoty. Mezi hlavní postupy patří: Vakuová destilace, kdy se dosahuje vysoce čistého glycerolu za pomoci snížení bodu varu ve vakuu, čímž se zároveň sníží riziko tepelného znehodnocení glycerolu [4]. Jedná se ovšem o metodu energeticky náročnou a proto drahou. Dále lze provést iontovou výměnu, kde se využívá speciálních iontově výměnných skupin k odstranění iontových nečistot. Mezi další často používané metody patří adsorpce. Tato metoda je založena na použití materiálů (např. aktivní uhlí) k odstranění barev, zápachu a dalších organických nečistot. Pro dosažení velkých čistot glycerolu se také využívá metod membránové separace, které jsou zároveň méně energeticky náročné ve srovnání s vakuovou destilací. Existují i metody využívající elektrodialýzy, která je obzvláště účinná pro odstranění iontů [4].

2. Teoretická část

2.1 Oleje a tuky

Oleje a tuky jsou pro člověka jednou z nejvýznamnějších skupin přírodních látek získávaných z rostlin a živočichů. Jsou to nejlepší zdroje energie mezi makroživinami, slouží jako strukturní jednotka fosfolipidové dvojvrstvy membrán buněk a jejich organel, zprostředkovávají transport a ukládání vybraných vitamínů (A, D, E, K) po těle a zabraňují vysychání pokožky listů a rostlin [5]. Co se chemického složení týče, jde především o triacylglyceroly, méně pak di a monoacylglyceroly. Acylglyceroly lze charakterizovat jako estery složené z alkoholu (glycerolu) a mastných kyselin. Existují dále i lipidy, které obsahují jiné alkoholy jako jsou vyšší alkoholy, sfingosin atd. Mezi jejich fyzikálními vlastnostmi je nejvíce významný jejich hydrofobní charakter neboli jejich nemísitelnost s vodou. Díky této vlastnosti přebírají v přírodě funkce, které voda nedokáže zajistit. Lipidy lze dělit na jednoduché a složené. Jednoduché obsahují pouze alkohol a mastné kyseliny, zatímco složené lipidy obsahují dále pak ještě další složku navázanou na hlavní skelet. Mezi složené lipidy patří fosfolipidy, glykolipidy, lipoproteiny [5].

Rostlinné oleje můžeme nalézt v semenech všech rostlin, ale pouze z některých se získávají, nejčastěji pomocí mechanických metod, jako je drcení, lisování aj.



Obrázek 3 Příklad nenasyceného triacylglycerolu [6]

Poznámka: Levá část: glycerol, pravá část shora dolů: kyselina palmitová, kyselina olejová, kyselina alfa-linolenová. Pro zjednodušení číslování je zavedla označení α a ω . α značí uhlík sousední k uhlíku karboxylové skupiny, ω značí uhlík poslední [6].

2.1.1 Mastné kyseliny

Jako mastné kyseliny (MK) se označují alifatické monokarboxylové kyseliny. Tyto kyseliny jsou ve většině případů nerozvětvené a jsou charakterizovány sudým počtem uhlíků, vycházejícího z příslušné biosyntézy, kde surovinou je acetylkoenzym A, izolovaným typem dvojných vazeb, kde jsou navzájem odděleny nejméně jednou skupinou CH_2 a jejich typickou cis-konfigurační izomerií [5]. Mastné kyseliny můžeme dělit podle počtu uhlíků na MK s krátkým řetězcem, středně dlouhým řetězcem, dlouhým řetězcem a velmi dlouhým řetězcem [5]. S rostoucím počtem uhlíků roste

jejich hydrofobie. Dále je můžeme dělit na základě počtu dvojných vazeb na nasycené MK (SAFA), které neobsahují dvojně vazby, mononenasycené MK (MUFA), obsahující jednu dvojnou vazbu a polynenasycené MK (PUFA), obsahující více dvojných vazeb. Mastné kyseliny obsažené v acylglycerolech mají nejčastěji 18 uhlíků [5]. Mastné kyseliny lze získat buď samotné nebo navázané na námi vybraném alkoholu [5]. Přehled mastných kyselin a jejich výskytu je uveden v Tabulka 1a Tabulka 2.

Tabulka 1 Vybrané nasycené mastné kyseliny (SAFA) [5]

Triviální název	IUPAC název	Zkrácený zápis	Výskyt
Másečná	Butanová	4:0	Mléčný tuk
Laurová	Dodekanová	12:0	Kokosový tuk
Palmitová	Hexadekanová	16:0	Většina tuků
Stearová	Octadekanová	18:0	Většina tuků
Arachidová	Ikosanová	20:0	Většina tuků

Tabulka 2 Vybrané nenasyčené mastné kyseliny (MUFA a PUFA) [5]

Triviální název	IUPAC název	Zkrácený zápis	Výskyt
Palmitolejová	Hexadec-9-enová	16:1(9)	Rostlinné oleje
Olejová	Oktadec-9-enová	18:1(9)	Rostlinné oleje
Linolová	Oktadeca-9,12-dienová	18:2(9,12)	Rostlinné oleje
γ -Linolenová	Oktadeca-6,9,12-trienová	18:3(6,9,12)	Rostlinné oleje
α -Linolenová	Oktadeca-9,12,15-trienová	18:3(9,12,15)	Rostlinné oleje
Eruková	Dokos-13-enová	22:1(13)	Rostlinné oleje

Poznámka: Zkrácený zápis x:y(z), kde x značí počet uhlíků řetězce kyseliny, y značí počet dvojných vazeb, z značí pozice dvojných vazeb

Právě díky chemické struktuře olejů a tuků obsahující glycerol, můžeme nalézt jejich uplatnění jako surovinu při výrobě glycerolu.

2.1.2 Možnosti zpracování olejů a tuků

Hydrogenační ztužování tuků

Je proces využívaný v potravinářském průmyslu (výroba margarínů) a při zpracování biopaliv, kde hydrogenace může vést ke zlepšení vlastností paliva. Ztužování tuků pomocí hydrogenace

přeměňuje polynenasycené mastné kyseliny na mononenasycené. Ty jsou využívány jako základní surovina v mnoha průmyslových výroбах.

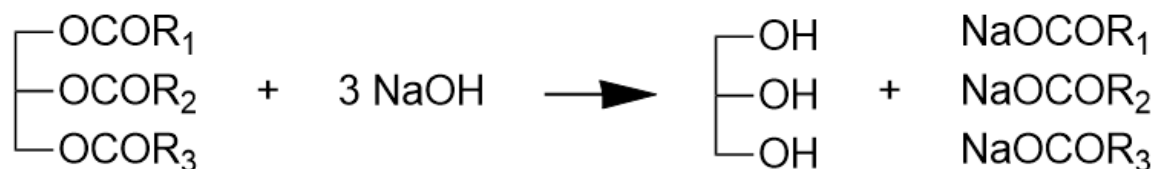
Při výrobě margarínů záleží na volbě rostlin pro ideální obsah mastných kyselin. Semena lnu setého, bavlnovníku či sóji se prokázala jako vhodná pro výrobu margarínu díky jejich složení [7]. Pro samotnou katalyzační reakci se průmyslově nejvíce používají katalyzátory na bázi niklu, ale je zkoumáno možné použití i dalších kovů, jako je měď, platina, paladium [7].

Výroba mýdel

Saponifikace je proces, při kterém dochází k reakci triacylglyceridů (přírodního či syntetického původu) s hydroxidem sodným či draselným. Reakce jsou vedeny při teplotách 80-100 °C [8].

Rovnice 1 Výroba mýdla

triacylglycerid + zásada → glycerol + mýdlo

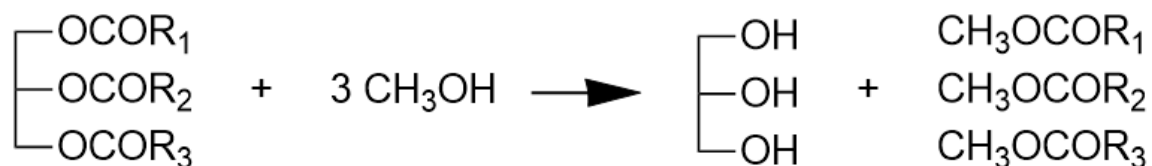
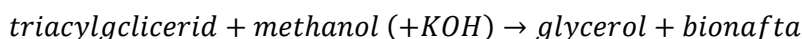


Při reakci dochází ke vzniku solí příslušných mastných kyselin a glycerol (případně jiný alkohol tvořící estery v tucích a olejích). Je možné použít slabších zásad jako např. soda (uhlíčitan sodný) nebo potaš (uhlíčitan draselný) pro dosažení specifických vlastností mýdel [8]. Po samotné reakci dochází k dalším úpravám a krokům vedoucích k finálnímu produktu [8].

Transesterifikace

Transesterifikace má největší uplatnění při výrobě bionafty, kdy dochází ke zpracování rostlinných olejů a tuků na methylestery mastných kyselin. Jedná se v současné době o stále více řešený proces, kdy se usiluje o optimalizaci podmínek a řízení procesu, ale i o vývoj nových postupů a myšlenek, jako je např. použití enzymatických katalyzátorů, či výroba bez katalyzátoru [9]. Výhody výroby bionafty leží v její ekologičnosti, jelikož se jedná o validní způsob zpracování použitých např. fritovacích olejů [9].

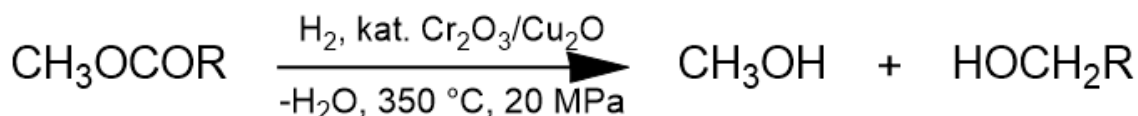
Rovnice 2 Transesterifikace triacylglyceridu



Hydrogenolýza

Je metoda využívaná především při výrobě vyšších alkoholů. Oleje a tuky obsahují triacylglyceridy vyšších mastných kyselin, které lze převést např. na methylestery pomocí transesterifikace. Methylestery lze poté rozložit hydrogenolýzou na metanol a vyšší alkohol [10].

Rovnice 3 Hydrogenolýza methylesteru vyšší mastné kyseliny [10]



2.2 Glycerol

2.2.1 Využití glycerolu

Využití glycerolu je poměrně rozmanité. Jeho uplatnění lze nalézt v potravinářském průmyslu, kde se používá přímo jako aditivum s označením E 422 [11]. Slouží převážně jako umělé sladidlo, a tak i jako náhrada za cukr pro diabetiky, jelikož sám nezvyšuje hladinu inzulínu vyplavovaného do krve [11]. Zároveň způsobuje menší kazivost zubů než klasický cukr, díky tomu můžeme sledovat jeho využití např. u žvýkaček [11]. Dále může sloužit jako rozpouštědlo do nejrůznějších produktů od alkoholických i nealkoholických nápojů až po pekařské [11]. Dále jako látka pro ochranu vysychání u různých polev a zákusků [11]. I přes jeho příznivé využití v potravinářském průmyslu, má glycerol své omezení. V běžném dávkování nehrozí žádná zdravotní rizika a přijímaný glycerol se v těle metabolizuje na zásobní látky (glykogen) [11]. Při nadměrném používání ovšem může docházet k problémům gastrointestinálního traktu, které se mohou projevovat jako nevolnosti, zvracení, průjemy, žízeň [11]. Může docházet i k bolestem hlavy [11]. Na nadbytečný příjem by si měli dávat pozor hlavně diabetici, či lidé s problémy s ledvinami a játry [11].

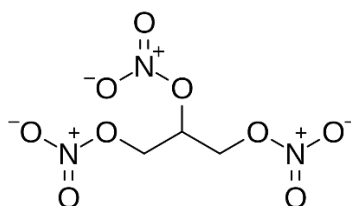
Jeho další uplatnění můžeme pozorovat v průmyslu gumárenském. Slouží zde jako přísada pro zvýšení pružnosti a přilnavosti gumy, čímž markantně prodlužuje její životnost [12]. Jeho gumárenské použití je rozmanité. Můžeme ho využít jak k ošetření pneumatik u dopravních prostředků, od auta až po jízdní kola, tak ale i jako součást nejrůznějších těsnění u domácích spotřebičů, či větších zařízení [12].

Uplatnění glycerolu je také možné pozorovat v čistících a udržovacích prostředcích, jako jsou přípravky na ošetření určitých typů podlah a nábytku. Je to výborné leštidlo. Dodává tedy nábytku patřičný lesk, oživení a zároveň i ochranu proti prachu, způsobenou tenkou vrstvou glycerolu odpuzující prach [13]. Leštící účinek je možné využít i při ošetřování skla, jako jsou např. zrcadla a okna, kterým navíc dodává ochranu proti zamlžení [13]. Co se jeho čistícího účinku týče, je využíván na čištění skvrn. Často v kombinaci se slanou vodou dokáže odstraňovat mastné skvrny z povrchů i prádla. U prádla ho můžeme využít i jako aviváž, zajišťující měkkost prádla [13]. Dokonalého vzhledu díky glycerolu lze dosáhnout nejen u nábytku a podlah, ale i u květin. Při ošetření rostlin směsí glycerolu a teplé vody můžeme dosáhnout jednak čerstvého vzhledu, ale i prodloužené životnosti a stability rostliny [13].

Využití glycerolu sahá také do průmyslu tabákového, kam spadá až 15 % celkové roční spotřeby glycerolu v České republice [14]. Jeho hlavní využití v tomto odvětví se týká elektronických cigaret, přesněji jejich tzv. základů. Elektronické cigarety obsahují náplně, tzv. e-liquidy, které se skládají ze 3 hlavních částí: základu, nikotinu a příchutě [14]. Právě v základu je přítomen spolu s mnoha dalšími škodlivými látkami i glycerol [14]. Jedná se o určitou alternativu k jinak používanému propylenglykolu, který je stále v tomto průmyslu převažující. Využití glycerolu se pohybuje okolo 20 % [14]. Používaný glycerol je převážně rostlinný, získávaný z olejů obsažených v rostlinách. Důvodem k použití rostlinného glycerolu jako alternativy k propylenglykolu je méně pravděpodobná alergie na glycerol nežli na propylenglykol, který ke všemu může způsobovat navíc škrábání v krku [14]. Glycerol je na druhou stranu hustější kapalinou a nemusí být kompatibilní se všemi typy e-cigaret a může je svou hustotou ucpávat [14]. Glycerol obsažený v elektronických cigaretách může přispívat k tvorbě zdravotních problémů od zánětu v plicích, přes astma až po rakovinu plic [15]. Také se může podílet na zvyšování krevního tlaku a srdečního tepu [15].

Další využití nachází glycerol v průmyslu výbušnin. Jeho místo je zde hlavně u výroby nitroglycerinu (glycerotrinitrát). Z pohledu chemické struktury se jedná o trojnásobný ester glycerolu a kyseliny dusičné. Systematickým názvem je to tedy propan-1,2,3-triyl-trinitrát [16]. Mimo využití pro tvorbu výbušnin, lze pozorovat jeho použití také jako vasodilatans, donor oxidu

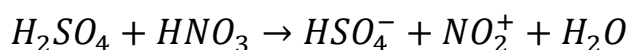
dusného, sloučeninu používanou ve farmacii nebo xenobiotikum [16], [17]. Nicméně byl nejprve využíván pro výrobu výbušniny zvané dynamit již od roku 1847. [16], [17].



Obrázek 4 Nitroglycerin [18]

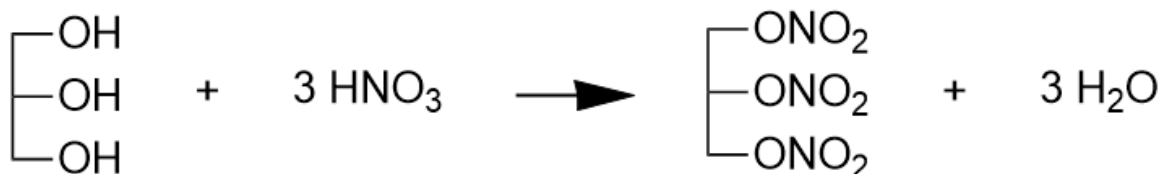
Výroba nitroglycerinu je založena na nitraci. Jako nitrační činidlo se používá tzv. nitrační směs, která je tradičně složena z koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny sírové, která napomáhá vzniku nitrilového kationtu.

Rovnice 4 Vznik nitrilového kationtu



Tento kation je vysoce reaktivní a působí jako elektrofil, který se snaží reagovat s centry s vysokou elektronovou hustotou [19].

Rovnice 5 Reakce glycerolu s kyselinou dusičnou



Jednou z největších oblastí využití glycerolu jsou kosmetický a farmaceutický průmysl. V kosmetickém průmyslu lze najít jeho uplatnění v různých výrobcích pro péči o tělo jako např. mýdla, zubní pasty, hydratační krémy, bělidla na zuby, ale i produkty na vlasy jako jsou šampóny a kondicionéry [20]. V případě hydratačních krémů lze pozorovat opět hydroskopické vlastnosti glycerolu neboli jeho schopnost vázat na sebe vodu z okolí. U krémů to vede k přenosu vody z hlubších vrstev kůže do vnějších vrstev, což vede k jejich hydrataci [20]. Opět záleží na dávce, jelikož při použití čistého glycerolu může dojít k nadměrnému vysušení hlubších vrstev kůže [20]. Proto se glycerol a látky s podobnými vlastnostmi používají v nízkých koncentracích, aby se zamezilo těmto nepříznivým účinkům. Přesto se ale jedná o glycerol čistý, pro kosmetické výrobky se využívá glycerol o čistotě 85 až 99,5 % podle nároků na viskozitu, jelikož čistější glycerol je pro svou vyšší viskozitu hůře zpracovatelný [20]. Co se týče výrobků na vlasy, je důvod použití glycerolu jeho ochranná schopnost před působením tepla na vlasy. Opět to vychází z jeho schopnosti vázat

na sebe vodu, což vede k větší hydrataci povrchu vlasů a tím zamezení negativních účinků tepla [20].

Ve farmaceutickém průmyslu je použití opět rozmanité. Část spotřeby v tomto odvětví jde směrem k dezinfekčním prostředkům, jelikož díky své hydratační schopnosti napomáhá ochránit pokožku před vysycháním [13]. Dále ho lze využít jako laxativum [21]. V tomto případě je ovšem nutné jeho rektální podání v podobě např. čípků [21]. Důvodem je fakt, že při perorálním užití je vstřebán a metabolizován a nedochází k potřebnému projímavému účinku [21].

Využití glycerolu je také možno pozorovat jako extrahovadlo pro ultrazvukovou extrakci. Jedná se o jednu z moderních metod extrakce. Starší a klasické metody extrakce mají jisté nedostatky co se týče účinnosti, rychlosti a šetrnosti k životnímu prostředí. Ultrazvuková extrakce řeší všechny tyto problémy. Velkou výhodou je možnost použití čistého rostlinného glycerolu s velkou viskozitou, nebo je možné ho, podobně jako u ostatních metod, naředit [22]. Použití glycerolu jako extrahovadla má hned několik výhod. Je netoxický a bezpečný k životnímu prostředí, což je výhodné pro dnešní zelenou chemii [22].

2.2.2 Nové směry využití glycerolu

Vzhledem k současnosti se očekává pokračování v růstu bionaftového průmyslu. Z tohoto důvodu se hledají stále nové způsoby uplatnění glycerolu na trhu pro jeho zhodnocení. První takovou aplikací může být použití glycerolu, jako suroviny pro výrobu obnovitelné energie. Mezi diskutované procesy patří fermentace, zplyňování, pyrolýza, zkapalňování atd [23]. Jedna z nejvíce uvažovaných metod je právě fermentace, která by mohla využívat glycerol, jako zdroj uhlíku pro mikroorganismy a produkovat tím alkoholy, vodík a další produkty mikrobiálních metabolismů [23]. Výhodou fermentace je, že na rozdíl od ostatních procesů, přirozeně nepotřebuje vysoké teploty [23]. Cena mikroorganismů se ovšem může prodražit. Mezi hlavní produkty fermentace patří alkoholy, jako jsou etanol a butanol, které jsou významnými biopalivy [23]. Další velkou výhodou této metody jsou nároky na čistotu glycerolu, jelikož ne vždy je potřeba glycerol o vysoké čistotě a existují i takové mikrobiální kultury, kterým odpadní glycerol s nečistotami nevádí a například dokáže zvýšit produkci vodíku [23].

Další metodou může být zkapalnění, což je termochemický proces, za kterého se glycerol častokrát společně s biomasou přeměňuje na bioolej, který se vyznačuje lepší výhřevností [23]. Přidání glycerolu do procesu zlepšuje produkci biooleje z několika hledisek. Zaprvé, alkalické soli obsažené v glycerolu působí katalyticky [23]. Zadruhé působí glycerol jako donor vodíku, který napomáhá stabilizovat radikálové fragmenty v procesu zkapalnění [23].

Pyrolýza je další termochemický proces podobný zplyňování se zaměřením na produkci biooleje. Pyrolýzou se generuje několik produktů: bioolej, plyn a uhlí [23]. Proces je veden jako rozklad biomasy za vysokých teplot a za nepřítomnosti kyslíku [23]. Rozdíl od zplyňování je, že při zplyňování se využívá ještě vyšších teplot pro zplynění vznikajícího uhlí dále na syntézní plyn [23]. Studie zjistily, že použití glycerolu, jako přísady při pyrolýze ligninu, vede k zvýšené produkci vodíku [23]. Dále bylo nalezeno využití při pyrolýze kukuřičných stébel, kde glycerol napomáhal k produkci olejů a plynů s lepší výhřevností [23]. Bylo zjištěno, že voda a methanol, obsažené v glycerolu (vzniklého procesem transesterifikace) působí katalyticky při pyrolýze, jelikož vede k snížení aktivační energie rozkladu glycerolu [23]. Použití glycerolu při pyrolýze různých typů biomasy se projevuje, jako slibná metoda využití glycerolu pro obnovu energie.

Zplyňování je metoda založená na rozkladu organického materiálu vysokými teplotami. Tento proces vede k produkci plynů: oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, syntézního plyn, methanu a plyných lehkých uhlovodíků [23]. Surový glycerol je možné využít opět jako aditivum při zplyňování biomasy pro zvýšení produkce vodíku a plynů. Byl studován přídavek glycerolu u zplyňování olivových jader, což se projevilo jako příznivá metoda pro produkci syntézního plynu [23]. Dále byla studována kombinace se štěpkou tvrdého dřeva. Takto vedené kombinace, kde bylo použito 20 % glycerolu vedlo k produkci velmi kvalitního topného paliva, vhodného do spalovacích motorů [23].

Parní reformování je další studovaná metoda, jako proces pro produkci vodíku. Tato metoda je založena na reakci glycerolu s vodní parou za vysokých teplot (stovky stupňů celsia) v přítomnosti katalyzátorů [23]. Kromě vodíku se získává též oxid uhelnatý a oxid uhličitý [23]. Používá se zde především čistý glycerol, jelikož při použití surového glycerolu byly pozorovány převážně negativní účinky nečistot v glycerolu na katalyzátory [23]. Výzkum byl ovšem proveden i na surovém glycerolu. Testované katalyzátory byly na bázi přechodných kovů a jejich kombinací (např. Ni-Co, Ni-Cu-Al atd.) [23]. Studie testovaly konverzi surového, znečištěného glycerolu pro produkci vodíku za teplot mezi 450–650 °C, za atmosférického tlaku, při použití průtokového reaktoru s pevným ložem a při použití katalyzátoru Ni-Cu-Al (29,2 hm.% NiO, 31,1 hm.% CuO a 39,7 hm.% Al₂O₃), které vedlo k selektivě na vodík 92,9 % [23]. Konverze glycerolu byla přes 90 % při teplotě 650 °C [23]. Dále bylo testováno použití kyseliny octové k vyčištění problémových nečistot ještě před samotným reformováním [23]. Největší problematikou parního reformování glycerolu jsou tedy nečistoty v glycerolu, které zhoršují nejen účinek katalyzátoru, ale i jeho odolnost a výdrž [23].

2.2.3 Čištění glycerolu

Jak již bylo uvedeno, problematika čištění sahá hlavně do bionaftového průmyslu, kde vzniká velké množství surového glycerolu. Cílem čištění glycerolu je zvýšit použitelnost glycerolu, odstraněním nechtěných nečistot na základě požadavků pro různé aplikace.

Tabulka 3 Průměrné složení odpadního glycerolu podle výroby [24]

Složení	Transesterifikace [hm.%]	Zmýdelnění [hm.%]	Hydrolýza [hm.%]
Glycerol	30-60	83-84	88-90
Popel	10-19	8,5-9,5	0,7-1,0
Voda	≤10	6-7	8-9
MONG	≤40	3-4	0,7-1,0

Poznámka: MONG (matter-organic-non-glycerol) = Organická neglycerová hmota

Tabulka 3 poukazuje na různé složení glycerolu podle původu a lze z ní vyčíst, že glycerol vzniklý transesterifikací tuků a olejů obsahuje větší množství nečistot oproti glycerolu vzniklém zmýdelněním či hydrolýzou a může dosahovat pouhých 30 hm. %. Takové znečištění výrazně omezuje využití surového glycerolu v mnoha průmyslových aplikacích. Navíc obsahuje největší množství popele (zbytkové sloučeniny po spálení), což je opět velký problém, jelikož anorganické popele působí jako inhibitory v mnoho technologických procesech [24]. Průmysl zejména potravinářský, farmaceutický a kosmetický, mají velké požadavky na čistotu glycerolu. Existují i technické průmyslové obory, kde lze uplatnit i glycerol o nižší čistotě, jako například při výrobě alkydových pryskyřic a polyetherpolyolů [24]. Vzhledem k vzrůstajícímu trhu s glycerolem, čištění a zpracování odpadního glycerolu řeší nejen problém nakládání s odpady, ale také přináší ekonomickou hodnotu rafinačních procesů [24]. Na základě čistoty glycerolu jej lze rozdělit do tříd čistoty:

Tabulka 4 Třídy čistoty glycerolu [24]

Stupně čistoty glycerolu	Obsah glycerolu [hm.%]
Surový	30-90
Technický	95,5
United states Pharpacopeia (USP)	96 (zvířecí původ) 96-99 (rostlinný původ)
Food Chemical Codex (FCC)	99,5-99,7

Nejvíce znečištěn je surový glycerol. Obsah glycerolu v této podobě se může pohybovat v širokém rozmezí z důvodu možných způsobů výroby bionafty a použitelných surovin. Podle kvality surovin použitých k výrobě bionafty poté vzniká různě znečištěný glycerol. Takový glycerol poté může být problematické uplatnit na trhu z důvodu náročnějšího čištění. Je ovšem stále potřeba i velmi znečištěný glycerol nějak zužít, a proto se hledají stále nově metody čištění a užití [24]. Technický glycerol se využívá pro nepotravinářské použití, jelikož jeho čistota není pro takové použití dostatečná [24]. Glycerol s čistotou mezi 96-99 hm.% se označuje jako USP (United States Pharmacopeia) a je využíván jak pro potravinářské, tak pro farmaceutické aplikace [24]. FCC (Food Chemical Codex) glycerol má největší čistotu a používá se v potravinářském průmyslu k přípravě košer jídel [24].

Čistota samotného glycerolu ovlivňuje nejen jeho potenciální využití, ale i jeho cenu. V Tabulka 5 lze pozorovat, že v roce 2020 byla v Evropě cena surového glycerolu přibližně 2krát menší než rafinovaného.

Tabulka 5 Ceny různých čistot glycerolu v různých částech světa z roku 2020 [24]

Produkt	USA [€/tuna]	Evropa [€/tuna]	Čína [€/tuna]
Rafinovaný glycerol (99,7 %)	705	650	565
Rafinovaný glycerol (99,5 %)	660	520	505
Surový glycerol (80 %)	200-280	395	295
Surový glycerol (75 %)	180-240	150-250	145-175

Volba čisticích metod a použitých kroků je založena jednak na kvalitě vstupního glycerolu a zároveň na výsledné aplikaci glycerolu, jelikož ne všechna využití mají stejné nároky na čistotu glycerolu.

Adsorpce

Adsorpce je proces čištění využíváný především k odstranění zápachu a barvy. Metoda zahrnuje použití tzv. adsorbentu, na jejímž povrchu se zachytávají částice adsorbovaných látek (adsorbátů) [25]. Adsorbent je pevná látka vyznačující se velkým povrchem, díky kterému na sebe dokáže navázat organické i anorganické nečistoty obsažené ve směsi [25]. Mezi komerčně využívané adsorbenty patří např. aktivní uhlí. Jde o látku s velmi pórovitým jemným povrchem a jeho vnitřní povrch se pohybuje mezi 950–2000 m²/g [26].

Funguje na principu fyzikální adsorpce, kde k navázání látky dochází za pomoci Van der Waalsových nevazebných sil, na rozdíl od chemisorpce, jejíž mechanismus pracuje na principu tvorby chemických vazeb mezi adsorbentem a adsorbátem. Je schopna odstranit určité mastné

kyseliny, jako je např. kyselina laurová či myristová. Naopak kyseliny jako je palmitová, olejová a stearová schopna odstranit není [4].

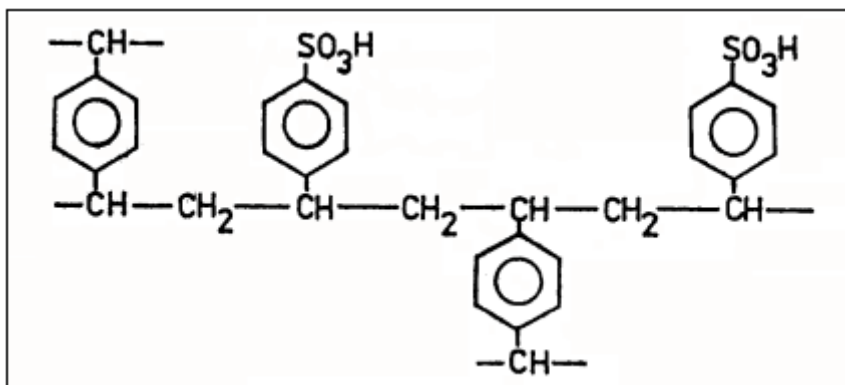
Normálně se aktivní uhlí vyrábí z uhlí, kokosových ořechů (slupek), dřeva a dalších surovin, které jsou následně zpracovány při krokově rostoucích teplotách a následná směs je aktivována pomocí vodní páry, kyseliny trihydrogenfosforečné, či např. chloridu zinečnatého [4]. Byly testovány i jiné postupy přípravy aktivního uhlí. Jedna ze studovaných metod je založená na zpracování kalu z čističek odpadních vod [4]. Proces je dvoustupňový a zahrnuje jednak pyrolýzu a následnou aktivaci pomocí chemikálií (KOH, potaš, H_3PO_4) [4]. Určité testované verze aktivované pomocí KOH dokonce vykazovali lepší adsorpční vlastnosti oproti komerčně dostupnému aktivnímu uhlí [4].



Obrázek 5 Aktivní Uhlí [27]

Iontová výměna

Je metoda založená na výměně iontů obsažených ve směsi za ionty vázané v iontoměničce (nejčastěji H^+ a OH^-). Iontová výměna je především využívána jako doplňkový krok pro odstranění menších množství iontů v roztocích. Sloučeniny umožňující iontovou výměnu se nazývají iontoměniče či ionexy. Příslušně se pak dělí na katexy, vyměňující kationty, a anexy, vyměňující anionty. Proces samotné výměny není příliš energeticky náročný a tím pádem ani ekonomicky náročný. Samotné iontoměniče lze po použití následně regenerovat kyselinami a zásadami, které opět navrátí ionexům příslušné kationty a anionty pro opětovné použití [28]. K regeneraci katexu lze využít např. kyselinu chlorovodíkovou HCl, která dodá katexu potřebné kationty H^+ . Pro anex lze použít např. roztok hydroxidu sodného NaOH, který navrátí anexu OH^- . Samotné iontoměniče jsou většinou zcela syntetické. Jejich struktura se skládá ze základního skeletu a poté na něj navázaných funkčních skupin. Mezi velice běžné skelety patří např. prostorově zesítený kopolymer styren-divinylbenzen, kde lze upravit poměr polymerů pro dosažení žádaných vlastností [28].



Obrázek 6 Katex na bázi styren-divinylbenzenu [28]

Na samotný skelet jsou navázané buď kyselé nebo zásadité funkční skupiny. Pro katexy to mohou být např. silně kyselá $-\text{SO}_3\text{H}$ skupina či v případě potřeby slabší skupiny $-\text{COOH}$ [28]. Pro anexy se používají skupiny $-\text{NH}_2$ jako slabě, popřípadě $-(\text{NR}_3)^+$ jako silně bazické [28]. Ionexy, jako takové, poté mají podobu drobných kuliček, kterými lze poté buď naplnit kolonu, nebo je přidat přímo do nádoby s čištěným roztokem [28]. Pro dokonalejší výměnu se využívají metody dynamické využívající nejrůznějších kolon a dalších zařízení umožňující kontinuální průtok roztoku objemem iontoměniče [24]. Důležitým parametrem je rychlost průtoku, která musí být nastavena tak, aby měl roztok čas proniknout do pórů ionexu [28]. Tento parametr nazývaný specifické zatížení je udáván výrobcem, jako objem čištěného roztoku, který projde jednotkovým objemem ionexu za jednotku času [28].

Příklady možných ionexů jsou LEWATIT® MonoPlus MP 68 [29] či LEWATIT® MonoPlus MP 800 [30]. Jedná se o anexy. Jejich základní skelet se skládá z kopolymeru styren-divinylbenzenu [29], [30]. Disponují porézní strukturou, díky které jsou vhodné pro adsorpci a desorpci běžně přítomných organických látek a iontů [29], [30].

Vakuová destilace

Je průmyslově používaná metoda pro čištění surového glycerolu. Jedná se o metodu vyžadující důkladné kontrolování podmínek, jinak může docházet k nejrůznějším vedlejším reakcím [31]. Zprv, při vysokém pH, teplotě přesahující $200\text{ }^\circ\text{C}$ a při vyšším obsahu hydroxidu sodného může docházet k polymerizaci glycerolu na polyglycerol [31]. Naopak při nízkých hodnotách pH může docházet k přeměně glycerolu na akrolein [31]. Za třetí, může nastat oxidace glycerolu na glycerózu (směs glycerinaldehydu a dihydroxyacetonu) [31]. Zároveň jde o metodu ekonomicky náročnou, jelikož je nutné dosahovat velmi nízkých hodnot vakua a zároveň je spotřebováno velké množství energie na přeměnu skupenství [31]. Velmi znečištěný glycerol dokonce může ucpávat spodní část destilační kolony. V roce 2001 byla provedena studie na čištění glycerolu pomocí vakuové destilace [31]. Byly studovány především ideální podmínky pro samotnou destilaci. Pro

pH byla nalezena ideální hodnota <5, jelikož při hodnotách pH nad 5 docházelo k pění směsi, z důvodu reakce volných mastných kyselin a hydroxidu sodného za vysokých teplot [31]. Pomocí vakuové destilace je glycerol zbaven též velkého množství vody za pomoci velmi nízkých tlaků. Ve studii byl použit glycerol s 8,6 % vody a po oddestilování klesla hodnota na 1,0 % [31]. Destilace se projevila, jako velmi účinnou pro odstranění popele z glycerolu, jehož obsah klesl z 17,0 % na 0,03 % [31]. Celkově bylo dosaženo čistoty glycerolu s 96,6 hm.% glycerolu z původních 50,4 hm.% [31]. Vakuová destilace se projevuje, jako efektivní metoda pro čištění velmi znečištěného glycerolu. Lze ji provádět samotnou, nebo ji lze zařadit, jako jeden z mezikroků čištění [31]. Je též výhodné provést před samotnou destilací různé úpravy surového glycerolu pro zvýšení čistoty a lepší průběh destilace [31].

Membránová separace

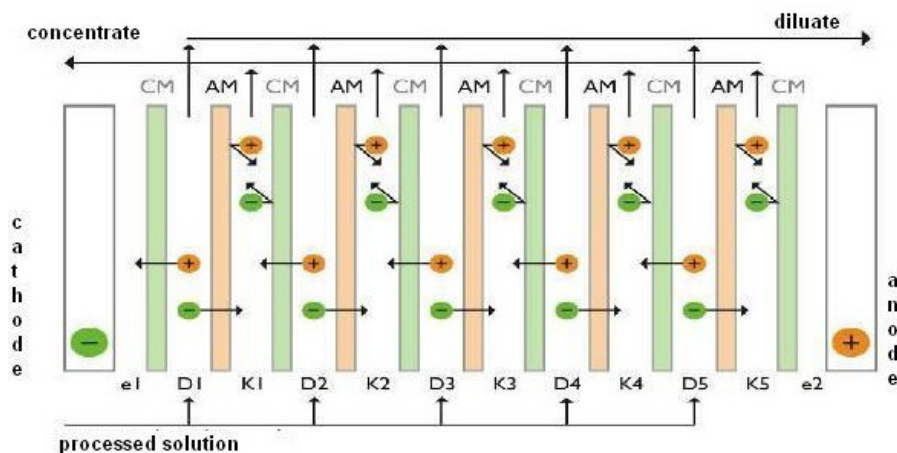
Další možnou metodou pro čištění glycerolové fáze je použití membrán. Pro použití membrán je ovšem v případě surového glycerolu potřeba chemicko-fyzikálních předúprav, které sníží obsah nečistot, a tím i opotřebením membránových systémů, které bývají značně drahé [32].

Mezi úpravy patří zmýdelnění (saponifikace), okyselení, dělení fází a extrakce [32]. Ke zmýdelnění dochází reakcí zásady a volných mastných kyselin obsažených v surovém odpadním glycerolu a jako zásada se využívá především hydroxid draselný či sodný [32]. Vznik zásadité směsi se poté okyselí např. použitím HCl pro přeměnu mýdel na nemísitelné volné mastné kyseliny [32]. Přebytečná kyselina je následně neutralizována [32]. Směs se poté nechá odstát po několik hodin k rozdělení fází, které se následně oddělí a spodní fáze obohacená o glycerol se extrahuje pro dodatečné dočištění [32].

Při samotné membránové filtraci záleží na podmínkách, jako je teplota a tlak a samozřejmě na typu membrány [32]. Před upravená směs je nejprve v zásobní nádrži vytemperována a natlakována a po ustálení hodnot je pomocí transportního systému vedena k membráně, kde probíhá samotná separace [32]. Z permeátu je poté možné oddestilovat přebytečnou vodu a použít např. aktivní uhlí pro dočištění barvy a zápachu [32]. Pomocí membránových procesů doprovedenými příslušnými úpravami lze dosáhnout čistoty glycerolu okolo 95 hm.% glycerolu ve směsi [32]. Mezi komerčně používané membrány patří polymerní, ale lze využít i membrán např. keramických [32].

Elektrodialýza

Je čistící metoda jejímž principem je oddělení iontů z tekutiny pomocí membrán. Celý proces probíhá v tzv. elektrodialýzových celách, které obsahují dvě opačně nabitě elektrody, a polopropustné membrány, jednu k zachytu kationtů a druhou pro zachyt aniontů [33].



Obrázek 7 Schéma elektrodialýzy [34]

Anionty chtějí putovat směrem ke kladné anodě, zatímco kationty k záporné katodě. Polopropustné membrány jsou umístěny paralelně střídavě vedle sebe [33]. Cella se poté skládá ze tří typů prostorů. Koncentrátové prostory jsou ty, ve kterých se hromadně zachytávají ionty, putující z obou stran [33]. Druhé oddíly se nazývají diluátové, ve kterých následně zůstane odsolená tekutina [33]. Speciální třetí typ jsou poté elektrodové prostory, které se nacházejí mezi elektrodou a sousední membránou [33]. Protéká v nich buď stejný či jiný roztok, sloužící k zamezení redukce/oxidace na elektrodě (např. Na_2SO_4) [33]. Elektrodialýza se využívá, jako alternativa k ostatním čistícím procesům (např. destilaci a reverzní osmóze) při odsolování vod [33]. Je ovšem zapotřebí použití velkého množství membrán, což může z ekonomického hlediska omezovat její velkoobjemové použití [33].

3. Experimentální část

3.1 Prvotní úprava znečištěného glycerolu

Odstranění nečistot adsorpcí

Postup:

A) 901,9 g kafilerního glycerolu bylo ze zásobní láhve přelito do kádinky. Ke směsi bylo přidáno magnetické míchadlo a kádinka se směsí byla umístěna na míchadlo s ohřevem. Směs byla míchána a zahřáta na teplotu cca 60 °C pro snížení viskozity a zlepšení manipulace. Následně byla připravena navážka cca 3 hm.% aktivního uhlí (27,1 g), která byla do směsi postupnými dávkami nasypána. Směs se nechala míchat dostatečně dlouho pro dosažení dostatečné adsorpce.

Byla připravena sestava pro filtraci pomocí Büchnerovy nálevky vložené do Erlenmeyerovy baňky s bočním vývodem, ke kterému byla připojena hadička z vakuové pumpy pro dosažení podtlaku podporujícího filtraci. Do nálevky byl vložen filtrační papír, který byl přizpůsoben průměru nálevky a byl pomocí stříčky lehce namočen destilovanou vodou pro lepší přilnavost a zamezení průniku nečistot kolem filtračního papíru. Kvůli velkému objemu aktivního uhlí a tím i objemu vzniklého filtračního koláče byly použity postupně celkem 2 filtrační papíry.

B) 1 994,31 g kafilerního glycerolu bylo ze zásobní nádoby přelito do kádinky. Tento podíl byl následně přelit do reaktoru o objemu 3 l umístěného v digestoři, pro odtah nepříjemného zápachu. Bylo využito dvojitého pláště reaktoru s vodou, jakožto topným médiem pro ohřev směsi na cca 60 °C. Pro dostatečné míchání směsi bylo připojeno lopatkové míchadlo zajišťující dokonalejší ohřev a disperzi aktivního uhlí do celého objemu směsi. Byla připravena navážka 3 hm.% aktivního uhlí (59,83 g), která bylo do reaktoru postupně přesypána. Směs byla ponechána míchat dostatečně dlouho pro dosažení adekvátní adsorpce v celém objemu. Pro filtraci byl použit kalolis pro účinnější a rychlejší separaci. Zároveň byla použita sběrná nádoba na permeát opatřena bočním vývodem, připojeným k vakuové pumpě zajišťující podtlak pro účinnější separaci. Kvůli nedokonalému odstranění byl celý proces proveden vícekrát. Podruhé s navážkou 60,65 g aktivního uhlí.

Destilace předupravené směsi pomocí rotační vakuové odparky

Postup:

K destilaci byla využita rotační vakuová odparka připojená k vakuové pumpě zajišťující snížení tlaku. Kulovitá baňka byla naplněna roztokem tak, aby při upevnění do aparatury směs nedosahovala svou hladinou na ústí baňky. Byly nastaveny otáčky a ohřev. Byla zapnuta vakuová pumpa a byl postupně zvětšován podtlak, dokud se nedocílilo varu. Poté byla směs ponechána v odparce, dokud bublání nepřestalo. Odparka byla zastavena a roztok byl vyjmut pro spektrometrickou prvkovou analýzu s indukčně vázaným plazmatem (ICP).

3.2 Odstranění iontů

Srážení přefiltrované směsi roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Postup:

Pro srážení byla použita část směsi z pokusu A (cca 450 g). Byl připraven nasycený roztok hydroxidu vápenatého. Roztok byl připraven postupným přidáváním pevného hydroxidu do kádinky s destilovanou vodou do té doby, dokud se hydroxid rozpouštěl. Nerozpuštěný hydroxid se sedimentoval a byl využit pouze roztok. Byla připravena sestava s pH měrnou elektrodou a vodivostní celou pro záznam vodivosti roztoku. Byla použita poloautomatická injekční stříkačka k postupnému přidávání roztoku hydroxidu ke směsi. Zároveň při tom byla sledována časová změna pH a vodivost. Následně byla směs přefiltrována pro následující použití.

Testování rozpustnosti síranů na pH

Postup:

- A) Byla připravena směs glycerolu, vody a síranu sodného. Do kádinky bylo na předvážkách naváženo 25 g čistého glycerolu, který byl smíchán s navážkou 25 g destilované vody. Do kádinky se směsí bylo vloženo magnetické míchadlo a celá směs byla vložena na magnetické míchadlo s ohřevem. Do směsi byl postupně přidáván síran sodný do té doby, dokud se rozpouštěl. Bylo dosaženo nasyceného stavu s obsahem nerozpuštěných krystalů. Do kádinky se směsí byla vložena pH měrná elektroda (skleněná) a byla sledována závislost pH na přídávku roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 0,1 M ($f=1,0000$). V průběhu přídávků byla směs sledována pro rozpuštění přebytečných krystalků.

- B) Byla připravena analogická směs, tentokrát za použití znečištěného glycerolu. Navážka znečištěného glycerolu byla 25 g a destilované vody 25 g. Postup sledování byl analogický.

Test obsahu síranů v glycerolu před destilací

Obsah testovacího kitu (Merckoquant® Sulfate test, Cat. No. 110019):

1 lahvička SO₄ (1), 1 lahvička SO₄ (2), 1 lahvička SO₄ (3), 1 lahvička SO₄ (4), 2 odměrné 3ml injekční stříkačky, 1 plastová nálevka, 1 balení filtračních papírů, 2 testovací lékovky s uzávěrem (1 se vzorkem a 1 srovnávací – blank), 1 srovnávací karta pro vyhodnocení, Indikátorové papírky (pH 0-14), Kyselina chlorovodíková (1 mol/l), Hydroxid sodný (1 mol/l)

Pozn. čísla v závorkách u roztoků SO₄ jsou pouze rozlišovací označení



Obrázek 8 Srovnávací karta

Postup:

Vzorek byl před samotným testem zahřát na teplotu 15-40 °C. Obě testovací nádoby byly umístěny do stojanu. Nejprve bylo do lékovky B (Blank) injekční stříkačkou vpraveno 2,5 ml předeřátého vzorku. Následně do ní byly přidány 2 kapky roztoku SO₄ (1) a roztok byl promíchán. Poté k němu byla přidána 1 mikrolžička obsahu lahvičky SO₄ (2), opět byla směs uzavřena a zamíchána. Následně byla lékovka se směsí zahřívána ve vodní lázni na 40 °C po dobu 5 min s občasným promícháním. Nádobka byla vrácena zpět do stojanu a byly ke směsi druhou injekční stříkačkou přidány 2,5 ml roztoku SO₄ (3) a vše bylo opět promícháno. Následně byl obsah lékovky B přefiltrován do lékovky A, do které v zápětí byly přikapány 4 kapky roztoku SO₄ (4) a směs byl opět promíchána. Lékovka B byla po filtraci několikrát důkladně promyta předeřátých vzorkem. Poté do ní (B) bylo přidáno 2,5 ml předeřátého vzorku první injekční stříkačkou a 2,5 ml destilované vody stejnou stříkačkou. Obě lékovky byly následně zahřívány na 40 °C po dobu 7 minut s občasným protřepáním a poté byly vloženy zpět do stojanu pro porovnání. Nakonec bylo posouváno srovnávací kartou, dokud se roztoky nejevily stejně barevné, byla odečtena hodnota, vynásobena ředícím faktorem a vypočtena výsledná hodnota.

Odstranění iontů pomocí iontoměníčů

Použité iontoměníče:

Byly použity ionexy LEWATIT® MonoPlus MP 800 a LEWATIT® MonoPlus MP 68. V obou případech jde o anexy, kde MP 800 je silně zásaditý, zatímco MP 68 slabě [29], [30]. Jejich základní skelet se skládá z dříve zmíněného kopolymeru styren-divinylbenzenu [29], [30]. Díky jejich makroporézní

struktury jsou vhodnými adepty pro adsorpci a desorpci běžně přítomných organických látek a iontů [29], [30]. Iontoměniče byly vybrány na základě literární rešerše a doporučení.

Postup:

A) Bylo připraveno 100g směsi glycerol : destilovaná voda (1:1) smícháním navážek v kádince. Následně do ní byly přidány 3 hm.% (cca 3 g) chloridu sodného a 1 hm.% (cca 1 g) síranu sodného navážené na analytických vahách (v prvním pokusu na předvážkách). Směs byla celou dobu míchána na magnetickém míchadle, dokud nevznikl roztok. Následně byla připravena pH měrná elektroda a konduktometr a byla změřena vodivost a pH roztoku. Následně byla do míchané směsi vpravena navážka anexu a byla sledována časová závislost pH a vodivosti. Po ukončení měření byla směs přefiltrována klasickou filtrací přes nálevku a odebrán vzorek. Vzorky z měření byly poté poslány na analýzu prvků ICP.

Stejný postup byl proveden pro oba iontoměniče. Na první pokus byl použit iontoměnič neaktivovaný, na všechny další pokusy byly iontoměniče nejméně 24 h aktivovány v destilované vodě, methanolu, acetonitrilu (ACN) či fosfátovém pufru (Tabulka 6 Tabulka 7 a Tabulka 8).

Tabulky navážek pro jednotlivé pokusy:

Pokus s neaktivovaným anexem

Tabulka 6 Navážky látek pro pokus s neaktivovaným anexem

Typ anexu	MP 68	MP 800
<i>m (glycerol) [g]</i>	49,93	49,91
<i>m (H₂O) [g]</i>	49,94	49,96
<i>m (NaCl) [g]</i>	3,07	3,07
<i>m (Na₂SO₄) [g]</i>	1	1
<i>m (anex)</i>	5-10 lžic	5-10 lžic

1. Pokusy s anexem aktivovaným v destilované vodě

Tabulka 7 Navážky látek pro pokusy s anexem aktivovaným v destilované vodě

Typ anexu	MP 68		MP 800	
	pokus 1	pokus 2	pokus 1	pokus 2
<i>m (glycerol) [g]</i>	49,99	50,14	50,23	50,47
<i>m (H₂O) [g]</i>	50	50,6	50,17	50,66
<i>m (NaCl) [g]</i>	3,031	3,01	3,046	3,035
<i>m (Na₂SO₄) [g]</i>	1,03	1,014	1,017	1,011
<i>m (anex) [g]</i>	44,75 (cca10 lžic)	48,5 (cca11 lžic)	44,54	101,04

2. Pokusy s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu, acetonitrilu a fosfátovém pufri

Tabulka 8 Navážky látek pro pokusy s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu, acetonitrilu a fosfátového pufri

Látka pro aktivaci	Methanol		ACN		Fosf. pufri	
	pokus 1	pokus 2	pokus 1	pokus 2	pokus 1	pokus 2
<i>m (glycerol) [g]</i>	50,06	50,01	50	49,47	49,99	49,95
<i>m (H₂O) [g]</i>	50,1	50,07	50,13	50,1	50,06	50,2
<i>m (NaCl) [g]</i>	3,001	3,013	3,009	2,998	3,003	2,998
<i>m (Na₂SO₄) [g]</i>	0,994	1,002	1,004	1,005	1,000	1,006
<i>m (anex) [g]</i>	44,73	19,02	44,92	19,75	44,25	20,49

4. Výsledky a diskuse

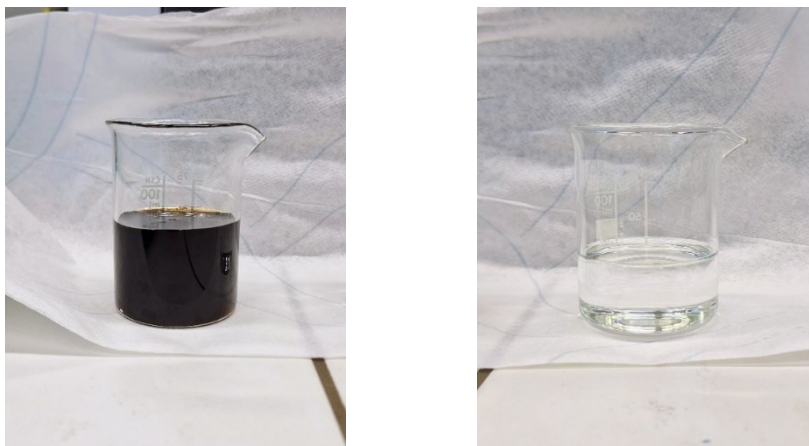
4.1 Prvotní úpravy znečištěného glycerolu

Odstranění nečistot adsorpcí

Kafilerní glycerol obsahuje nemalé množství organických i anorganických nečistot. Kvůli obsahu nečistot se nejedná o čirý roztok, nýbrž jde o černou tekutinu nepříjemného zápachu, kde lze vidět obsah plovoucích shluků sloučenin, které je potřeba odstranit. Využitím aktivního uhlí lze tyto převážně organické nečistoty naadsorbovat na povrch aktivního uhlí a následně provést filtraci pro jeho odseparování od kapalné směsi glycerolu s obsahem anorganických solí, které jsou v něm rozpuštěny, a proto je nelze touto metodou odstranit.

Kafilerní glycerol byl doprovázen patřičně silným zápachem, a proto bylo v pokusu B) využito digestoře. Zároveň byla otestována metoda při použití většího množství výchozí směsi.

Použitím adsorpce pomocí aktivního uhlí a následně jeho odfiltrování ze směsi bylo dosaženo čirého roztoku bez výrazného zápachu, díky odstranění především organických nečistot viz. Obrázek 9 Znečištěný glycerol (vlevo), glycerol po úpravě adsorpcí (vpravo).



Obrázek 9 Znečištěný glycerol (vlevo), glycerol po úpravě adsorpcí (vpravo)

Destilace předupravené směsi

Kromě organických a anorganických nečistot obsahuje glycerol též velké množství vody. Odstranění vody pomocí destilace je vhodné provádět až v pozdějších krocích čištění pro zajištění vhodné manipulace díky snížené viskozitě při ostatních úpravách, jako je odstraňování solí. Pro destilaci lze využít destilačních kolon či odparek. Proces je podpořen využitím vakuové pumpy ke snížení bodu varu vody. Snížení je důležité k možnosti oddestilování vody, aniž by došlo k tepelné degradaci glycerolu a zároveň pro zvýšení rychlosti destilace. Pro zjištění obsahu sledovaných prvků po destilaci byla provedena analytická metoda ICP (Tabulka 9). Byly vybrány

prvky, které se používají při transesterifikaci. Na, S a Cl se do glycerolu dostávají skrze výrobní technologie: NaOH (bazický katalyzátor), H₂SO₄ (kyselý katalyzátor) a HCl (neutralizace mýdel). Draslík a vápník se naopak do glycerolu dostávají ze suroviny (tuky a oleje), kde jsou běžně v podobě kationtů případně P v podobě fosfolipidové dvojvrstvy.

Tabulka 9 Obsah prvků v glycerolu po předešlých úpravách adsorpcí, srážením a destilací

	Koncentrace prvků [g/kg]					
	Na	K	Ca	S	Cl	P
Před destilací	15,63	0,09	0,26	3,27	22,23	0,09
Po destilaci	34,83	0,19	0,57	7,66	50,01	0,2
Po dest. a s Ca(OH) ₂	10,73	0,06	2,86	2,38	15,35	0,06

Vakuová destilace vedla ke zkoncentrování roztoku odpařením cca ½ objemu vody. Z Tabulka 9 lze vypočítat více jak dvojnásobný nárůst v koncentracích iontů.

Test obsahu síranů v glycerolu před destilací

Kvůli výrobním technologiím, kde se často využívá kyselina sírová, je očekávána přítomnost S v podobě SO₄²⁻, a proto byla otestována přítomnost síranových aniontů v glycerolu upraveném adsorpcí, před destilací. Metoda je založena na reakci síranových iontů s jodičnanem barnatým, která v procesu uvolňuje jodičné ionty, které následně oxidují třísloviny na hnědo-červenou sloučeninu. Samotná koncentrace síranových iontů je poté měřena vizuálním porovnáním barvy upravených roztoků s měřicí kartičkou.

Výsledná koncentrace síranů ve vzorku před destilací byla 7-8 g/kg (cca 2,3-2,7 g S /kg). Test prokázal přítomnost síranových iontů a tím potvrdil, že většina síry se vyskytuje v podobě SO₄²⁻.

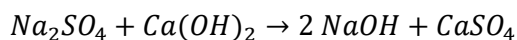
Výsledkem adsorpce a destilace je čirý glycerol zbavený organických nečistot, který ovšem stále obsahuje určité množství anorganických solí, především síranů a chloridů, nejčastěji sodných. Proto se nyní zaměříme na pokusy orientované na jejich odstranění.

4.2 Odstranění iontů

Srážení přefiltrované směsi roztokem Ca(OH)₂

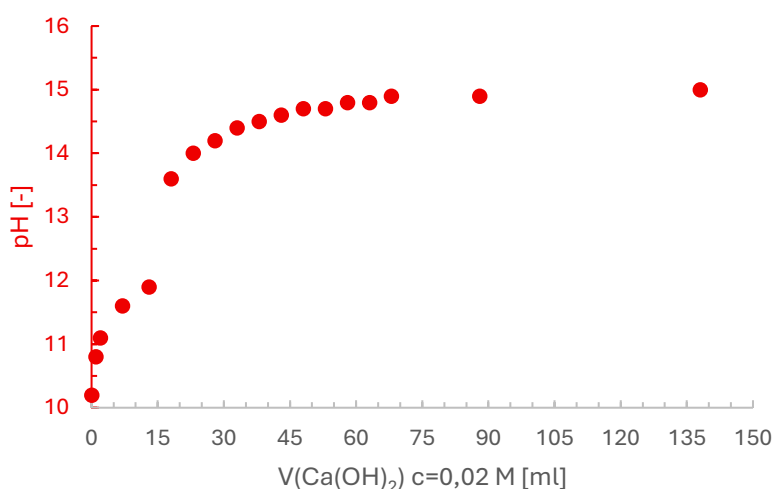
Přefiltrovaná směs (bez destilace vody) nyní obsahuje jako hlavní nečistoty anorganické soli a vodu. Mezi nejvíce zastoupené sole patří hlavně chlorid sodný (NaCl) a síran sodný (Na₂SO₄). Pro

odstranění Na_2SO_4 byla zvolena metoda srážení, kdy byl použit roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který reakcí se solí tvořil sraženinu, kterou lze následně odfiltrovat. Rozpustnost síranu vápenatého je při laboratorní teplotě cca 0,25 g / 100 g [35].



Při teplotě 20 °C má hydroxid vápenatý rozpustnost 0,173 g / 100 g vody [36], což odpovídá molární koncentraci cca 0,02 mol·dm⁻³ (0,02 M).

Při postupném přidávání roztoku bylo měřeno pH a vodivost.



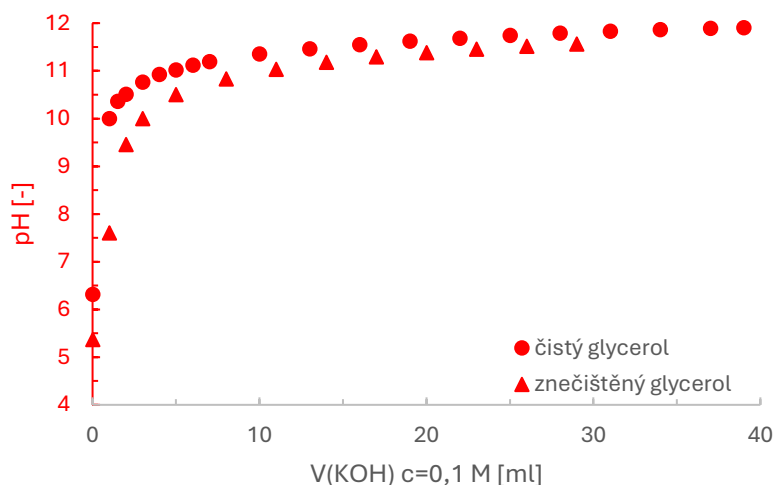
Obrázek 10 Závislost pH na přidavku hydroxidu vápenatého (c= 0,02 M) do směsi před destilací

Obrázek 10 Závislost pH na přidavku hydroxidu vápenatého (c= 0,02 M) do směsi před destilací zobrazuje průběh závislosti pH na přidavku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do směsi před destilací. Přidavkem roztoku hydroxidu vápenatého vzrostlo pH z hodnoty 10,2 na 15,0 nicméně nebylo ve směsi dosaženo okem viditelného vysrážení krystalů síranu vápenatého. Nebylo dosaženo ani tvorby zákalu či opalescence, která by naznačovala jejich minimální přítomnost. Přesto však byl zaznamenán podstatný pokles koncentrace všech sledovaných iontů (kromě vápenatého, který byl do směsi přidáván), jak lze vyčíst z Tabulka 9 (poslední řádek). Specifická vodivost se nijak výrazně neměnila, a proto byla odečtena pouze finální hodnota, která byla 144,5 mS/cm. Měřené pH přesáhlo hodnotu 14, což mohlo nastat z důvodu přítomnosti glycerolu, který je organická látka a mohl měnit rozmezí pH. Zároveň mohla být nedokonale zkalibrována pH-měrná elektroda.

Testování rozpustnosti síranů na pH

Při předešlé úpravě srážení roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vznikal v roztoku zároveň NaOH, který svou přítomností zvyšoval pH směsi. Z tohoto důvodu byla otestována závislost rozpustnosti síranů na pH, protože zvyšující se pH by mohlo vést ke zvyšující se rozpustnosti síranů a tím k rozpuštění

sraženiny. Rozpustnost síranů je závislá i na teplotě. Pokus byl proveden při laboratorní teplotě 23 °C.



Obrázek 11 Závislost pH na přidavku KOH o c=0,1 M (f=1,0000) do připravených modelových směsí

Obrázek 11 Závislost pH na přidavku KOH o c=0,1 M (f=1,0000) do připravených modelových směsí zobrazuje závislost pH na přidavku KOH do připravených modelových směsí. KOH byl přidáván pro zvýšení pH a bylo sledováno rozpouštění nerozpuštěných krystalů. Rozpustnost síranu sodného v závislosti na pH se neprojevila okem zaznamenaným rozpuštěním krystalů. Tím pádem vznikající NaOH při srážení nebude výrazně měnit výsledek procesu.

Odstranění iontů pomocí iontoměničů

Iontoměniče fungují na principu iontové výměnných skupin, které dokážou vyměnit příslušný iont v roztoku za iont na něm navázaný. Katexy vyměňují kationty a anexy anionty. Anexy je též možné aktivovat namočením do jiného roztoku před samotným použitím pro výměnu iontů. Vede to k jeho aktivaci a lepší účinnosti. Zároveň tím lze dosáhnout jeho nabobtnání, což ulehčuje iontům přístup do nitra sítě iontoměniče. Dále to může vést k odstranění nečistot v iontoměniči.

V našem konkrétním případě se snažíme anexem nahradit ionty Cl^- a SO_4^{2-} (popřípadě PO_4^{3-}) za OH^- . Limitní hodnoty iontové vodivosti iontů jsou následující:

$$\lambda_{\infty}(SO_4^{2-}) = 160 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol,$$

$$\lambda_{\infty}(PO_4^{3-}) = 278,4 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol,$$

$$\lambda_{\infty}(Cl^-) = 76,31 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol,$$

$$\lambda_{\infty}(OH^-) = 198 \cdot 10^{-4} Sm^2/mol [37].$$

Chloridový iont se vymění za 1 hydroxylový iont, síranový iont za 2 hydroxylové ionty (popřípadě fosforečnanový iont za 3 hydroxylové ionty). Z těchto dat vyplývá, že specifická vodivost by měla

narůstat, jelikož hydroxylový iont má větší molární iontovou vodivost, což lze využít ke sledování procesu. Zároveň očekáváme nárůst pH z důvodu přibývání hydroxylových iontů v roztoku.

Celý proces je směřován k získání čirého glycerolu s minimálním obsahem solí nebo s přítomností vzniklého NaOH. Taková směs má poté široké uplatnění, jako katalyzátor pro další transesterifikace (přítomnost NaOH) či jako čistící prostředek na mastné nečistoty.

Pokus s neaktivovaným anexem

Bylo připraveno 100 g směsi glycerol : destilovaná voda (1:1) s obsahem 3 hm.% (cca 3 g) chloridu sodného a 1 hm.% (cca 1 g) síranu sodného, čímž byla nasimulována směs se složením odpovídajícím reálnému glycerolu po odstranění organických látek aktivním uhlím. Při měření byl do směsi přidán anex LEWATIT® MonoPlus MP 800 nebo LEWATIT® MonoPlus MP 68.

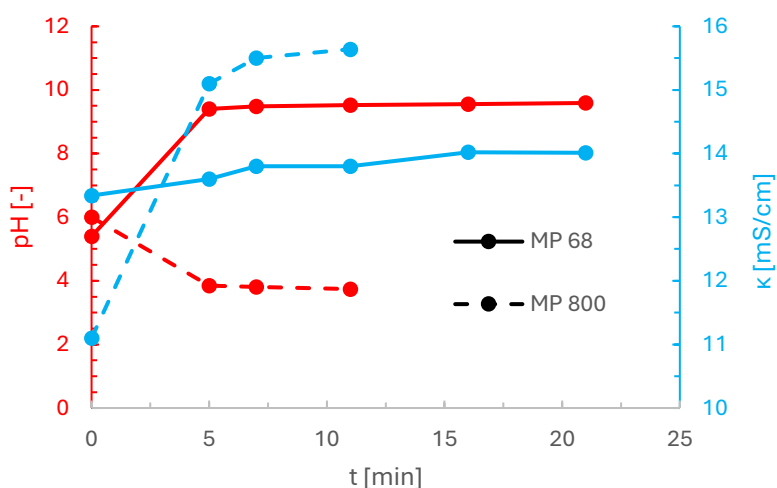
Na první pokus byl použit iontoměnič neaktivovaný. Při pokusu s neaktivovaným anexem ani nedošlo k měření, jelikož anex veškerý roztok adsorboval na sebe.

1. Pokus s anexem aktivovaným v destilované vodě

Bylo připraveno 100 g směsi glycerol : destilovaná voda (1:1) s obsahem 3 hm.% (cca 3 g) chloridu sodného a 1 hm.% (cca 1 g) síranu sodného, čímž byla nasimulována směs se složením odpovídajícím reálnému glycerolu po odstranění organických látek aktivním uhlím. Při měření pH a κ byl do směsi přidán anex LEWATIT® MonoPlus MP 800 nebo LEWATIT® MonoPlus MP 68, který byl nejméně 24 h ponechán v destilované vodě pro aktivaci.

Tabulka 10 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 1 s anexem aktivovaným v destilované vodě

Čas [min]	MP 68		MP 800	
	pH [-]	κ [mS/cm]	pH [-]	κ [mS/cm]
0 (bez anexu)	5,4	13,34	6,0	11,1
5	9,4	13,6	3,85	15,1
7	9,48	13,8	3,81	15,5
11	9,52	13,8	3,74	15,64
16	9,55	14,02		
21	9,59	14,01		
Cca 1 den	9,32	13,1	4,6	16,8



Obrázek 12 Závislost pH a κ na čase pro pokus 1 s anexem aktivovaným v dest. vodě

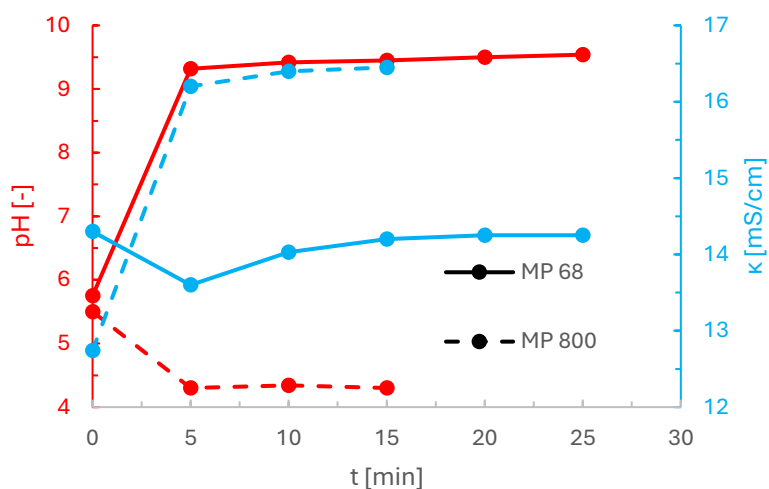
U prvního pokusu s anexem aktivovaným v dest. vody sledujeme očekávaný vzrůst pH pro anex MP 68 (5,4 – 9,3) a velice nízký vzrůst specifické vodivosti (13,3 mS/cm – 14 mS/cm). Naopak pro anex MP 800 sledujeme prozatím nevysvětlený pokles hodnoty pH (6 – 4,6), ale značný růst sp. vodivosti (11,1 mS/cm – 16,8 mS/cm), který je pravděpodobně způsoben přírůstkem H^+ iontů, které zvyšují sp. vodivost, protože mají vyšší iontovou vodivost oproti ostatním přítomným iontům a zároveň přítomnost H^+ iontů snižuje pH. Nicméně při používání anexů se do roztoku uvolňují OH^- ionty, které by při vzrůstu sp. vodivost zároveň zvyšovali pH.

2. Pokus s anexem aktivovaným v destilované vodě

Pokus byl proveden analogicky k 1. pokusu s anexem aktivovaným v destilované vodě k ověření správnosti výsledků 1. pokusu.

Tabulka 11 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 2 s anexem aktivovaným v destilované vodě

Čas [min]	MP 68		Čas [min]	MP 800	
	pH [-]	κ [mS/cm]		pH [-]	κ [mS/cm]
0 (bez anexu)	5,75	14,3	0 (bez anexu)	5,5	12,74
5	9,32	13,6	5	4,3	16,2
10	9,42	14,03	10	4,34	16,4
15	9,45	14,2	15	4,3	16,45
20	9,5	14,25			
25	9,54	14,25			
240	9,3	14,48	120	4,36	17,2
Cca 1 den	9,1	14,1	Cca 1 den	3,56	15,01



Obrázek 13 Závislost pH a κ na čase pro pokus 2 s anexem aktivovaným v dest. vodě

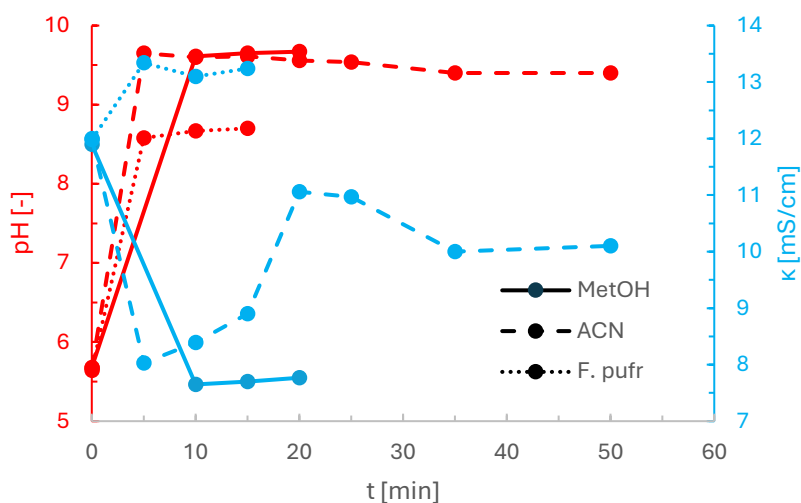
Druhý pokus s anexem předem aktivovaným v destilované vodě vykázal stejné chování jako pokus 1. Kvůli zatím neznámému mechanismu anexu MP 800 (nevysvětlitelné změny pH a sp. vodivosti), byl pro další pokusy používán pouze anex MP 68.

3. Pokus s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu, acetonitrilu a fosfátovém pufru

Bylo připraveno 100 g směsi glycerol : destilovaná voda (1:1) s obsahem 3 hm.% (cca 3 g) chloridu sodného a 1 hm.% (cca 1 g) síranu sodného, čímž byla nasimulována směs se složením odpovídajícím reálnému glycerolu po odstranění organických látek aktivním uhlím. Při měření pH a κ byl do směsi přidán anex LEWATIT® MonoPlus MP 68, který byl nejméně 24 h ponechán v methanolu, acetonitrilu či fosfátovém pufru pro aktivaci.

Tabulka 12 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 3 s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu (MetOH), acetonitrilu (ACN) a fosfátového pufru

Aktivace Čas [min]	Methanol		ACN		Fosf.pufr	
	pH [-]	κ [mS/cm]	pH [-]	κ [mS/cm]	pH [-]	κ [mS/cm]
0	5,68	11,9	5,67	12	5,64	11,98
5			9,65	8,03	8,58	13,34
10	9,61	7,65	9,6	8,39	8,67	13,1
15	9,65	7,7	9,61	8,9	8,7	13,24
20	9,67	7,77	9,56	11,06		
25			9,54	10,97		
35			9,4	10		
50			9,4	10,1		



Obrázek 14 Závislost pH a κ na čase pro pokus 3 s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu (MetOH), acetonitrilu (ACN) a fosf. pufru (F.pufr)

Z **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** lze vypočítat očekávaný vzrůst v pH v důsledku přidání anexu a uvolňování OH^- iontů do roztoku, přičemž anex aktivován v ACN a methanolu zaznamenali růst o 1 jednotku pH větší (pro ACN 5,7 – 9,4, pro MetOH 5,7 – 9,7 a pro f. pufr pouze 5,6-8,7). Na druhou stranu lze v Obrázek 14 pozorovat růst ve vodivosti (očekávané chování při výměně SO_4^{2-} a Cl^- za pohyblivější OH^-) pouze u anexu aktivovaného ve fosfátovém pufru (12 mS/cm – 13,2 mS/cm). Odůvodnění poklesu vodivosti u zbylých dvou je prozatím neznámý.

Tabulka 13 Hodnoty koncentrací majoritně přítomných prvků před a po úpravě iontoměniči MP 68 a MP 800

Anex	Aktivace	Na [g/kg]		S [g/kg]		Cl [g/kg]		
		před	po	před	po	před	po	
MP 800	ne	15,33	2,43	2,26	0,36	18,65	3,23	
	ano - dest. voda	15,21	17,38	2,29	3,03	18,40	22,80	
MP 68	ne	15,33	7,01	2,26	1,02	18,65	9,59	
	ano - dest. voda	1.	15,26	16,49	2,33	3,06	18,39	22,60
		2.	15,01	12,15	2,27	2,14	18,12	14,90
	ano - MetOH	15,02	11,00	2,24	1,95	18,18	14,80	
	ano - ACN	15,07	10,87	2,26	1,88	18,23	13,40	
	ano - F. pufr	15,03	12,25	2,26	2,10	18,20	14,70	

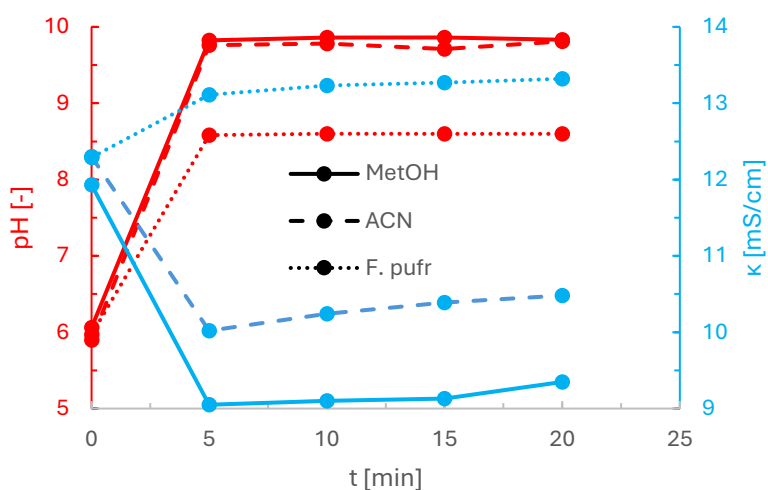
Z Tabulka 13 lze vyčíst pokles koncentrace iontů po úpravě iontoměniči. U prvních pokusů s anexem aktivovaným v dest. vodě lze vidět obrácený trend, kdy byla finální koncentrace vyšší nežli počáteční. Chyba mohla vzniknout lidským vlivem, chybou měření či jiným neznámým mechanismem. U všech ostatních pokusů sledujeme očekávaný pokles koncentrací iontů.

4. Pokus s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu, acetonitrilu a fosfátovém pufru

Pokus proběhl analogicky k 1. pokusu s anexem aktivovaným v methanolu, acetonitrilu či fosfátovém pufru.

Tabulka 14 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 4 s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu (MetOH), acetonitrilu (ACN) a fosfátového pufru

Čas [min]	Methanol		ACN		Fosf.pufr	
	pH [-]	κ [mS/cm]	pH [-]	κ [mS/cm]	pH [-]	κ [mS/cm]
0	6,06	11,93	5,9	12,3	5,97	12,29
5	9,82	9,05	9,759	10,02	8,58	13,11
10	9,86	9,1	9,78	10,24	8,6	13,23
15	9,86	9,13	9,71	10,39	8,60	13,27
20	9,83	9,35	9,81	10,48	8,60	13,32



Obrázek 15 Závislost pH a κ na čase pro pokus 4 s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu (MetOH), acetonitrilu (ACN) a fosf. pufru (F.pufr)

Ve 4. pokusu se potvrdilo chování anexu aktivovaného v methanolu, ACN a fosf. pufru i při použití méně jak polovičního množství anexu.

5. Závěr

Glycerol je organická kapalina s širokým uplatněním ve farmacii, kosmetice, potravinářském průmyslu, chemickém průmyslu atd. Každé odvětví využití je různě náročné na jeho čistotu, a proto je potřeba optimalizovat metody jeho čištění. Jeden z aktuálních problémů je též výroba bionafty, při které vzniká velké množství znečištěného glycerolu, jako vedlejšího produktu a s aktuálním růstem daného průmyslu je potřeba optimalizovat metody pro jeho rafinaci.

Čištění glycerolu lze rozdělit na 3 hlavní části. První část je zaměřená na odstranění mechanických nečistot, nežádoucích organických složek, barvy a zápachu, ke které se využívá adsorpce např. pomocí aktivního uhlí, které dokáže tento typ nečistot na sebe naadsorbovat. Poté se směs přefiltruje (kalolis, klasický filtr, či přes Büchnerova nálevka) a docílí se čirého roztoku glycerolu s obsahem anorganických solí a vody. V druhé části je čištění zaměřeno hlavně na odstranění právě anorganických solí. V tomto ohledu lze využít elektrodialýzu nebo například námi použitou iontovou výměnu anexem, která je zaměřená na vyměnění přítomných aniontů za OH^- anionty. Sodné ionty ve směsi lze potenciálně využít pro další transesterifikace (NaOH působí jako katalyzátor), či jako čistícího prostředku. Finální krok je poté už jen destilace přebytečné vody a tím zkoncentrování glycerolu, k němuž lze využít například vakuových odparek pro rychlejší proces. Destilaci je vhodné nechat až na samotný konec, jelikož přítomná voda v glycerolu snižuje celkovou viskozitu směsi a značně zlehčuje manipulaci a zrychluje procesy, jako je třeba filtrace.

V první části bylo úspěšně dosaženo glycerolu zbaveného mechanických a organických nečistot, zápachu a barvy, ale s obsahem anorganických solí (3-5 hm.%) zejména Na_2SO_4 a NaCl. V druhé části bylo využito srážení a iontové výměny pro snížení obsahu solí. Pro srážení byl použit znečištěný glycerol z transesterifikace tuků a olejů upravený adsorpcí a po srážení i destilací. Oproti glycerolu upraveném pouze adsorpcí a destilací pozorujeme více jak trojnásobně nižší koncentrace iontů (mimo ionty vápenaté). Destilace byla provedena pro snížení obsahu přítomné vody v glycerolu a byla zredukována na $\frac{1}{2}$ svého původního objemu. Pro iontovou výměnu byl nasimulován glycerol obsahující cca 4 hm.% anorganických solí a 50 hm.% vody. Iontovou výměnou byl získán glycerol obsahující 2,5-3 hm.% anorganických solí a 50 hm.% vody. Sole byly odstraňovány pomocí anexů LEWATIT® MonoPlus MP 68 a MP 800. LEWATIT® MonoPlus MP 800 vykazoval zatím nepochopené chování kdy snižoval pH, proto v pozdějších pokusech byl použit pouze anex LEWATIT® MonoPlus MP 68.

6. Seznam literatury

1. *Glycerol*. Online. Cs.wikipedia.org. 2022, 23.10.2022. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Glycerol>. [cit. 2025-05-05].
2. HÝŽA, Bohumil. *MOŽNOSTI ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍHO GLYCEROLU Z VÝROBY BIONAFTY*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2011. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=36459. [cit. 2025-05-05].
3. ATTARBACHI, Taha; THOMAS, Kara; KINGSLEY, Martin a SPALLINA, Vincenzo. Experimental optimisation of waste-derived glycerol purification via electrodialysis under industrially relevant conditions. *Biomass and Bioenergy*. 2024, roč. 188. ISSN 09619534. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107334>. [cit. 2025-05-05].
4. ARDI, M.S.; AROUA, M.K.; HASHIM, N. Awanis a SPALLINA, Vincenzo. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, roč. 42, s. 1164-1173. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>. [cit. 2025-05-05].
5. *Bioorganická chemie*. Univerzita Pardubice, 2020. ISBN 978-80-7560-316-6. [cit. 2025-05-08].
6. Příklad triacylglycerolu nenasyceného tuku. Online. Cs.wikipedia.org. 2017. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Triacylglycerol#/media/Soubor:Fat_triglyceride_shorthand_formula.svg. [cit. 2025-05-08].
7. SPIEKERMANN, Maximilian L. a SEIDENSTICKER, Thomas. Catalytic processes for the selective hydrogenation of fats and oils: reevaluating a mature technology for feedstock diversification. 2024, roč. 14, č. 16, s. 4390-4419. ISSN 2044-4753. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D4CY00488D>. [cit. 2025-05-06].
8. *Mýdlo*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2024. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/M%C3%BDdlo>. [cit. 2025-05-06].
9. *Bionafta*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2024. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Bionafta>. [cit. 2025-05-06].
10. Kurz Organická technologie, Univerzita Pardubice, 2024. [cit. 2025-05-06].
11. *E422 - Glycerol*. Online. Ferpotravina.cz. C2025. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E422>. [cit. 2025-05-05].
12. *Glycerin a jeho použití*. Online. Oleje.cz. C2025. Dostupné z: <https://www.oleje.cz/poradna/glycerin-a-jeho-pouziti>. [cit. 2025-05-05].

13. Jak využít glycerin? Online. Ecoliquid.eu. 2023. Dostupné z: <https://eshop.ecoliquid.eu/suroviny-2/glycerin---jake-je-jeho-vyuziti/>. [cit. 2025-05-05].
14. ROSTLINNÝ GLYCERIN V E-CIGARETÁCH. Online. Blu.com. 2025. Dostupné z: <https://www.blu.com/cs-CZ/blog/roslinny-glycerin-v-e-cigaretach>. [cit. 2025-05-05].
15. Alternativy nikotinových produktů a nikotinové sáčky. Online. Dostupné z: <https://epoz.szu.cz/wp-content/uploads/2023/03/Alternativy-nikotinov%C3%BDch-produkt%C5%AF-a-nikotinov%C3%A9-s%C3%A1%C4%8Dky.pdf>. [cit. 2025-05-06].
16. Nitroglycerin. Online. Cs.wikipedia.org. 2024. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Nitroglycerin>. [cit. 2025-06-20].
17. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 4510, Nitroglycerin. Online. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. 2025. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4510>. [cit. 2025-05-05].
18. Nitroglycerin. Online. Cs.wikipedia.org. 2008. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Nitroglycerin#/media/Soubor:Nitroglycerin.svg>. [cit. 2025-05-08].
19. Nitronium. Online. Cs.wikipedia.org. 2022, 18.8.2024. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Nitronium>. [cit. 2025-05-05].
20. ŠŤASTNÁ, Michaela. *Glycerol v kosmetice*. Bakalářská práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2013. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25047/%C5%A1%C5%A5astn%C3%A1_2013_bp.pdf. [cit. 2025-05-05].
21. DOLEŽAL, Martin. *Farmaceutická chemie léčiv působících na kardiovaskulární, trávicí a vylučovací systém*. Praha: Univerzita Karlova, Nakladatelství Karolinum, 2022. ISBN 978-80-246-5102-6. [cit. 2025-05-05].
22. *Glycerin jako rozpouštědlo pro ultrazvukovou extrakci*. Online. Hielscher.com. 1999-2025. Dostupné z: <https://www.hielscher.com/cs/glycerine-as-solvent-for-ultrasonic-extraction.htm>. [cit. 2025-05-05].
23. HE, Quan (Sophia); MCNUTT, Josiah a YANG, Jie. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation: reevaluating a mature technology for feedstock diversification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, roč. 71, č. 16, s. 63-76. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>. [cit. 2025-05-05].

24. ATTARBACHI, Taha; KINGSLEY, Martin D. a SPALLINA, Vincenzo. New trends on crude glycerol purification: A review. *Fuel*. 2023, roč. 340, č. 16, s. 63-76. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127485>. [cit. 2025-05-05].
25. Adsorpce. Online. Cs.wikipedia.org. 2025. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Adsorpce>. [cit. 2025-05-08].
26. MOHD AZMI, Nuradila Zahirah; BUTHIYAPPAN, Archina; ABDUL RAMAN, Abdul Aziz; ABDUL PATAH, Muhamad Fazly a SUFIAN, Suriati. Recent advances in biomass based activated carbon for carbon dioxide capture – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022, roč. 116, s. 1-20. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.021>. [cit. 2025-06-23].
27. Charcoal Activated Powder. Online. *Aseschem: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, c2025. Dostupné z: https://ases.in/cdn/shop/products/Screenshot_2021-07-01-10-07-19-63.jpg?v=1625114359. [cit. 2025-05-08].
28. Kurz Instrumentální metody analytické, Univerzita Pardubice, 2024. [cit. 2025-05-05].
29. LEWATIT® MonoPlus MP 68. Online. Lanxess.com. Dostupné z: <https://lanxess.com/en-us/products-and-brands/products//lewatit--monoplus-mp-68>. [cit. 2025-05-05].
30. LEWATIT® MonoPlus MP 800. Online. Lanxess.com. Dostupné z: <https://lanxess.com/en-us/products-and-brands/products//lewatit--monoplus-mp-800>. [cit. 2025-05-05].
31. YONG, K C; OOI, T L; DZULKEFLY, K; WAN YUNUS, W M Z and HAZIMAH, A H. REFINING OF CRUDE GLYCERINE RECOVERED FROM GLYCEROL RESIDUE BY SIMPLE VACUUM DISTILLATION. *Journal of Oil Palm Research*. 2001, č. 13, s. 1-6. ISSN 2811-4701. Dostupné z: <https://jopr.mpob.gov.my/refining-of-crude-glycerine-recovered-from-glycerol-residue-by-simple-vacuum-distillation/>. [cit. 2025-05-05].
32. DHABHAI, Ravi; AHMADIFEIJANI, Elahe; DALAI, Ajay K. a REANEY, Martin. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Separation and Purification Technology*. 2016, roč. 168, s. 101-106. ISSN 13835866. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.030>. [cit. 2025-05-05].
33. *Electrodialysis*. Online. En.wikipedia.org. 19.1.2025. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Electrodialysis>. [cit. 2025-05-05].
34. Elektrodialýza. Online. *Membrain: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, c2025. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/images/elektrodialyza.png>. [cit. 2025-05-08].

35. Calcium sulfate. Online. European Chemicals Agency: Registration dossier. Helsinki: ECHA, 2023. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15878/4/9>. [cit. 2025-06-23].
36. Saipullaev, N. N. et al. Temperature dependence of the solubility of calcium hydroxide (slaked lime). Online. ResearchGate, 2020. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/The-temperature-dependence-of-the-solubility-of-calcium-hydroxide-slaked-lime_tbl1_342528874. [cit. 2025-06-23].
37. *Conductividad Molar Tabla Hand Book 87*. Scribd. C2025. Dostupné z: <https://www.scribd.com/document/82132452/Conductividad-Molar-Tabla-Hand-Book-87>. [cit. 2025-05-26].

Seznam tabulek

Tabulka 1 Vybrané nasycené mastné kyseliny (SAFA) [5].....	13
Tabulka 2 Vybrané nenasycené mastné kyseliny (MUFA a PUFA) [5]	13
Tabulka 3 Průměrné složení odpadního glycerolu podle výroby [24]	20
Tabulka 4 Třídy čistoty glycerolu [24].....	20
Tabulka 5 Ceny různých čistot glycerolu v různých částech světa z roku 2020 [24]	21
Tabulka 6 Navážky látek pro pokus s neaktivovaným anexem.....	29
Tabulka 7 Navážky látek pro pokusy s anexem aktivovaným v destilované vodě	29
Tabulka 8 Navážky látek pro pokusy s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu, acetonitrilu a fosfátového pufru	30
Tabulka 9 Obsah prvků v glycerolu po předešlých úpravách adsorpcí, srážení a destilací	32
Tabulka 10 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 1 s anexem aktivovaným v destilované vodě	35
Tabulka 11 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 2 s anexem aktivovaným v destilované vodě	36
Tabulka 12 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 3 s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu (MetOH), acetonitrilu (ACN) a fosfátového pufru	37
Tabulka 13 Hodnoty koncentrací majoritně přítomných prvků před a po úpravě iontoměničiči MP 68 a MP 800.....	38
Tabulka 14 Hodnoty závislosti pH a κ na čase pro pokus 4 s anexem MP 68 aktivovaným v methanolu (MetOH), acetonitrilu (ACN) a fosfátového pufru	39