

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

**SEPARACE REAKČNÍ SMĚSI PO  
TRANSESTERIFIKACI ŘEPKOVÉHO OLEJE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Jiří Kwiecien

VEDOUCÍ PRÁCE: Doc. Ing. František Skopal, CSc.

2006

UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY

**SEPARATION OF REACTION MIXTURE AFTER  
TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL**

THESIS

AUTHOR: Jiří Kwiecien

SUPERVISOR: Doc. Ing. František Skopal, CSc.

2006

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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. května 2006

Jiří Kwiecien

Na tomto místě bych chtěl především poděkovat panu doc. Ing. Františku Skopalovi, CSc. za odborné vedení a pomoc při zpracování této diplomové práce. Dále pánům Ing. M. Hájkovi, doc. Ing. J. Machkovi, CSc. a doc. Ing. K. Komersovi CSc. za poskytnuté rady a úvod do problematiky. Současně děkuji svým rodičům, kteří mi studium na této škole umožnili a během celého studia všestranně podporovali.

# Souhrn

Byl studován vliv různých podmínek (teplota, přídavek vody, obsah kyseliny v pří-  
davku, otáčky míchadla, doba míchání, rozmíchání po sedimentaci a doba separace)  
na kvalitu a kvantitu glycerolové a methylesterové fáze při čištění po výrobě bionafty  
z řepkového oleje. Experimenty byly prováděny statistickým plánováním pokusů mul-  
tivariableního systému podle návrhu Placketta a Burmana a vyhodnocován lineárním  
modelem.

Druhá část byla zaměřena na dva matematické modely sedimentace. První je za-  
ložen na sledování separace pomocí absorbance a druhý kombinuje navržené distri-  
buční funkce s měřením výšky kompaktního fázového rozhraní. Testovány byly také  
zjednodušující předpoklady obou modelů. Oba modely ověřují platnost navržených  
distribucí a do budoucna otevírají možnosti alternativního výzkumu separace.

**Klíčová slova:** bionafta

řepkový olej

separace

sedimentace

distribuční funkce

multivariablení systém

spektrofotometrická indikace

# Summary

Various conditions (temperature, amount of additional water, acid content, mixing intensity, mixing time, mixing after sedimentation and separation time) are supposed to have an impact on quality and quantity of glycerol-phase and methylester-phase by purification after production of biodiesel from rapeseed oil. Experiments were carried out by statistical analysis for multivariable system according Plackett-Burman design. Experiments were evaluated by linear model.

Next part of diploma thesis is focused on two mathematical models of sedimentation. The first model is based on light scattering changes in time and the second one combines proposed distribution functions with compact interface growth. The simplifying assumptions of both models were tested as well. Both suggested models were verified with respect of distribution functions. The models show possibilities to the alternative research of separation for the future.

**Key words:** biodiesel

rapeseed oil

separation

sedimentation

distribution function

multivariable system

spectrophotometry indication

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Literární rešerše</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>Teoretická část</b>	<b>19</b>
3.1	Transesterifikační reakce	19
3.2	Multivariabilní systémy	20
3.3	Matematický model sedimentace	22
3.3.1	Absorpce světla	22
3.3.2	Sedimentace na dně	24
3.3.3	Vyčíslení konstant $\kappa$ a $\kappa_2$	26
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>27</b>
4.1	Seznam použitých chemikálií	27
4.2	Popis používaných aparatur	27
4.2.1	Reaktor na přípravu surové reakční směsi	27
4.2.2	Aparatura na výzkum separace a sedimentace	29
4.3	Strategie měření	31
4.3.1	Výběr nezávisle proměnných a rozsahu zkoumaných intervalů při plánování pokusů podle Plackett-Burmana	31
4.3.2	Sledované závisle proměnné	32
4.4	Postup měření	33
4.4.1	Příprava heterogenní reakční směsi	33
4.4.2	Odběr vzorků SRS	33
4.4.3	Provedení experimentů	34
4.5	Analytická stanovení	34
4.5.1	Stanovení konverze řepkového oleje	34

4.5.2	Určení bodu ekvivalence	34
4.5.3	Určení hustoty esterové fáze	34
4.5.4	Stanovení množství glycerolové a esterové fáze a hustoty GVS	35
4.5.5	Stanovení draslíku v esterové fázi	36
4.5.6	Stanovení čísla kyselosti EV	37
4.5.7	Stanovení volného glycerolu	38
4.5.8	Stanovení uhličitanu draselného a draselných mýdel v GVS	39
<b>5</b>	<b>Výsledky měření a diskuse</b>	<b>41</b>
5.1	Ovlivňování separace heterogenní reakční směsi	41
5.1.1	Pokusy dle designu Plackett-Burmana	41
5.1.2	Pokusy v mezihodnotách intervalů	42
5.1.3	Vyhodnocení naměřených dat	43
5.1.4	Ověřovací pokusy	46
5.1.5	Hraniční pokus	47
5.2	Model sledování sedimentace pomocí absorbance	48
5.2.1	Navržené distribuční funkce	48
5.2.1.1	Gaussovo normální rozložení	48
5.2.1.2	Příklad jiného rozdělení (Rozdělení 2)	49
5.2.1.3	Odvození rozdělovací funkce přímo z naměřených dat závislosti absorbance na čase	51
5.2.2	Nalezení parametrů sedimentace z experimentálních dat	54
5.2.3	Testování modelových představ — simulovaná SRS	55
5.2.3.1	Ověření Bouger-Lambert-Beerova zákona pro SRS	57
5.2.3.2	Vliv množství GVS v SRS na sedimentační model	57
5.3	Usazování částic na dně	61
5.3.1	Integrální vztahy pro sledování usazených částic	61
5.3.1.1	Použití Gaussova rozdělení	61
5.3.1.2	Použití rozložení 2	61
5.3.1.3	Použití rozložení z Lorentzovy funkce	61
5.3.2	Stanovení parametrů v modelu usazování částic na dně	62
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použité literatury</b>	<b>69</b>



## Seznam použitých zkratek a symbolů

$\mathcal{A}$	absorbance roztoku	—
$a$	obecná konstanta	
$A$	plocha Lorentzova píku	
č. k.	číslo kyselosti	mgKOH/g
$b$	obecná konstanta	
$c_k$	koncentrace kyseliny fosforečné	mol/l
$c_{\text{KOH}}^{\text{č.k.}}$	koncentrace odm. roztoku KOH na stan. čísla kyselosti	mol/l
$c_m$	zjevná hmotnostní koncentrace glycerolové fáze	—
$c_{\text{HCl}}^{\text{um}}$	koncentrace odm. roztoku HCl na stanovení uhličitanu draselného a mýdel	mol/l
$D^2$	koeficient determinace	—
EV	esterová fáze	
$F_A$	vztlaková síla	N
$f_d$	výška dolního mezifází	m
$F_g$	gravitační síla	N
$f_h$	výška horního mezifází	m
$f_{\text{HCl}}^{\text{K}}$	faktor odm. roztoku HCl na stanovení draslíku	—
$F(r_0)$	maximum rozložení	$\text{m}^{-1}$
$F_r$	distribuční funkce	$\text{m}^{-1}$
$f_s$	výška středního mezifází	m
$F_T$	třecí síla	N
$g$	gravitační zrychlení	$\text{m}/\text{s}^2$
GVS	glycerolová fáze	
$h$	obecná sedimentační dráha	m
$h_\ell$	sedimentační dráha do optického paprsku	m
$h_t$	sedimentační dráha	m
$\text{K}^+$	množství draslíku v esterové fázi	mg/kg
$k$	obecná konstanta	
$k$	směrnice kalibrační přímky	$\text{mV} \cdot \text{s}$
$\ell$	optická dráha	m
$m_c$	hmotnost vzorku v kyvetě	g
$m_{\text{GVS}}$	zjevná hmotnost glycerolové vrstvy	kg
$m_{\text{emul}}$	hmotnost emulze, surové reakční směsi	kg
$m_{\text{nav}}$	hmotnost navážky do kyvety	g
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	hmotnost přidané vody	g

$M_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	molární hmotnost uhličitanu draselného	g/mol
$m_{\text{EV}}^{\text{K}}$	navážka vzorku EV na stanovení draslíku	g
$m_{\text{KOH}}$	navážka hydroxidu sodného	g
$M_{\text{M}}$	molární hmotnost mýdel	g/mol
$M_{\text{KOH}}$	molární hmotnost KOH	g/mol
$m_{\text{EV}}^{\text{č.k}}$	navážka vzorku na stanovení čísla kyselosti	g
$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{p}}$	hmotnost pyknometru s destilovanou vodou	g
$m^{\text{p}}$	hmotnost prázdného pyknometru	g
$m_{\text{EV}}^{\text{p}}$	hmotnost pyknometru s esterovou fází	g
$m_{\text{GVS}}^{\text{um}}$	hmotnost navážky GVS na stanovení mýdel a uhličitanu draselného	g
$N$	proměnná z množiny přirozených čísel	
opak	opakování míchání; nové rozmíchání	
$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ekviv}}$	přídavek vody v ekvivalenci	$\mu\text{l/g}$
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	přídavek vody	$\mu\text{l/g}$
$q$	absolutní člen lineární kalibrace	$\text{mV} \cdot \text{s}$
$r_0$	parametr maxima rozložení	m
$R^2$	koeficient mnohonásobné korelace	—
$r_m$	rozměr maximální částice	m
$r$	poloměr kulových částic glycerolové fáze	m
$r_s$	pomocný parametr v Lorentzově rozložení	m
$R$	vícenásobný korelační koeficient	
$S_k$	průřez kyvety	$\text{cm}^2$
$S$	plocha píku na chromatogramu	$\text{mV} \cdot \text{s}$
SRS	surová reakční směs	
$t_0$	sedimentační doba částice s $r_0$	s
$T_0$	transmitance samotné esterové fáze	—
$T$	aktuální transmitance roztoku	—
$t$	časová proměnná	s
$t_{\text{mích}}$	doba míchání	min
$t_m$	sedimentační doba maximální částice	s
$t_{\text{sed}}$	doba volné sedimentace	hod
$t_s$	sedimentační doba částice s $r_s$	s
$T_s$	teplota separace	$^{\circ}\text{C}$
$V_{\text{GVS}}^{\text{celk}}$	celkové množství glycerolové fáze	$\text{m}^3$
$V_{\text{HCl}}^{\text{K}}$	spotřeba odm. roztoku HCl na stanovení draslíku v EV	ml

$V_{\text{extrakt}}$	objem konečného množství extraktu	ml
$V_{\text{H}_2\text{O}}$	objem přídavku vody	$\mu\text{l}$
$v$	relativní usazené množství glycerolové fáze	—
$V_{\text{KOH}}^{\text{č. k.}}$	spotřeba odměrného roztoku na stanovení čísla kyselosti první ekvivalence při stanovení mýdel a uhličitanu draselného	ml
$V_1^{um}$	druhá ekvivalence při stanovení mýdel a uhličitanu draselného	ml
$V_2^{um}$	šířka Lorentzova píku v polovině výšky	$\text{s}^{1/2}$
$w$	hmotnostní zlomek volného glycerolu v EV	—
$w_{\text{G}}$	hmotnostní zlomek uhličitanu draselného v GVS	—
$w_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	hmotnostní zlomek mýdel v GVS	—
$w_{\text{M}}$	nezávisle proměnná modelu Plackett-Burman	—
$X_i$	konverze řepkového oleje	—
$X$	obecná nezávisle proměnná	—
$x$	souřadnice maxima Lorentzova píku	s
$x_s$	obecná závisle proměnná	—
$y_i$	normovaná absorbance	—
$y$	objemový podíl glycerolové fáze	—
$\alpha_{\text{GVS}}$	objemový podíl esterové fáze	—
$\alpha_{\text{EV}}$	hmotnostní podíl esterové fáze	—
$\beta_{\text{EV}}$	hmotnostní podíl glycerolové fáze	—
$\beta_{\text{GVS}}$	kinematická viskozita	$\text{m}^2/\text{s}$
$\gamma$	absorpční koeficient glycerolové fáze	$\text{m}^{-1}$
$\varepsilon$	dynamická viskozita	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\eta$	hustota glycerolové fáze	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_{\text{GVS}}$	hustota destilované vody	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	sedimentační konstanta	$\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$
$\varkappa$	vlnová délka	nm
$\lambda$	otáčky míchadla	rpm
$\nu_{\text{mích}}$	střední hodnota Gaussova rozložení	—
$\nu$	odmocnina z rozptylu v Gaussově rozložení	—
$\sigma$		

# Kapitola 1

## Úvod

Energetické zdroje kráčí dějinami s lidstvem ruku v ruce. Říká se, že rozvinutá společnost se pozná podle spotřeby energie, ať už v průmyslu, domácnostech či v dopravě. Od dob průmyslové revoluce slouží lidem převážně jako zdroje fosilní paliva: uhlí a ropa, nenahraditelné suroviny, jež příroda tvořila miliony let. Člověk je však čerpá mnohem rychleji a je jasné, že lidstvo bude v blízké budoucnosti stát před problémem jejich nedostatku. Podle ekonomických modelů vystoupí do svého maxima kolem roku 2020 především vlivem rozvoje průmyslu v bouřlivě se rozvíjejících ekonomikách Indie a Číny. Mluví se o „Ropném vrcholu“ [1]. Používání fosilních paliv sebou přináší i ekologická a zdravotnická rizika, která byla až donedávna přehlížena. Jedná se o uvolňování skleníkových plynů, mající za následek pozvolnou změnu klimatu planety a s ní související socioekonomické aspekty.

Kombinace ekonomických a environmentálních hledisek nutí státy světa hledat jiné zdroje energií, nejlépe z obnovitelných a formulovat nově své energetické politiky, diferencovat zdroje. Příkladem budiž Švédsko, které vyhlásilo svou nezávislost na ropě ve výhledu do roku 2020 [2]. Spojené státy americké pak předpokládají, že budou schopny nahradit 20 až 30 % paliv v několika pár letech. Úspěšnou zemí se stala Brazílie [3], kde je již tato hranice překonávána. Česká republika si v rámci Evropské unie vytyčila metu 5,75% obsahu biosložek v pohonných hmotách do roku 2010 [1].

Jaké alternativy se stávajícím ropným pohonným látkám nabízejí? Jmenovat můžeme především využití zemědělských komodit přeměněných na bionaftu nebo alkoholy [4], které nevyžadují razantní směnu současných motorů, pouze vyčištění, odvodnění a výměnu těsnících prvků. Komparativní testy bionafty s ropnou naftou byly již prováděny např. [5]. Jednoduchou přestavbu palivové soustavy vyžadují technologie využívání tekutého propan-butanu (LPG), stlačeného zemního plynu (CNG) či methanu. Dosud nejnáročnější jsou technologie elektrického či hybridního pohonu. Elektrický

pohon se dělí do dvou vývojových větví. Zřejmě tou slepou je využití akumulátorů, které jsou příliš těžké, s malou kapacitou. Druhou, slibnější větví, jsou palivové články, kdy elektrický proud vzniká elektrochemickou oxidací např. methanolu nebo vodíku.

Pro tuto chvíli se zdá, že univerzální energetický zdroj neexistuje a budoucnost náleží několika typům pohonů, neboť žádný nedokáže pokrýt stoprocentně celosvětovou spotřebu. Náplní práce pracovní skupiny na naší katedře je výzkum efektivní výroby bionafty transesterifikační metodou za bázičké katalýzy, od optimálních reakčních podmínek, výzkum kinetiky až po finální úpravy s čištěním a o níž je i moje práce.

## Kapitola 2

# Literární rešerše

Bionafta je souhrnný název pro látku tvořenou výhradně z esterů vyšších mastných kyselin s nízkomolekulárními alkoholy. Za reesterifikační přeměnou olejů a tuků (triglyceridů) stojí především snaha zlepšit palivové a mechanické vlastnosti, které jsou u surového oleje nedostačující [5]. Složení bionafty není jednotné, je dáno typem suroviny, klimatickými podmínkami, je ovlivňováno složením půdy. Z mastných kyselin jsou nejhojněji zastoupeny kyseliny olejová, stearová, linolová, linoleová, palmitová a další [6] jsou již méně časté.

Bionafta má také vynikající ekologické parametry. Především je netoxická, v přírodě je degradováno 95 % hmoty v době do 28 dnů. Tuto vlastnost si udržuje až do určitého zastoupení i ve směsi s ropnou naftou. Neobsahuje síru a má nulový efekt oxidu uhličitého, protože veškerý uhlík přítomný v biomase byl do ní vázán fotosynteticky při růstu rostlin.

Surovinou pro výrobu bionafty bývají plodiny, které umí v té které zemi pěstovat. Ve světové produkci převládá olej ze sóji, pěstovaný hlavně ve Spojených státech amerických, mezi další pak slunečnice, řepka, kokosový ořech, rýže, z nepotravinářských surovin jmenujme semeno gumovníku [7], vosk z polopouštní rostliny jojoby [8]. Mohou se jí stát i odpadní oleje a tuky [9] ze smažení pocházejících jednak z domácností, tak i z průmyslových zdrojů, jejichž produkce neustále stoupá. Olej se tak využije dvakrát, poprvé k přenosu tepla – smažení a dále po přečištění a transesterifikaci jako palivo pro dieselové motory. Proces se tak stává i ekologicky přijatelnou likvidací obtížného odpadu.

Produkce oleje se nemusí omezovat pouze na zemědělskou půdu. V poslední době se testují vodní mikroskopické řasy *Chlorella prothecoides* ([10], nebo firma GreenFuel [11]), které dokáží vyprodukovat až 55 % oleje vůči hmotnosti své buňky.

Konvertace oleje na bionaftu má mnoho principiálních přístupů. Výrobně nejčastější transesterifikace za kyselé či zásadické katalýzy, vyvíjejí se nové pevné katalyzátory a

existují také postupy transesterifikace nevyžadující žádný katalyzátor, z minoritních zmiňme proces amidace [12].

Technologii bázecké katalýzy lze charakterizovat použitím hydroxidů draselného, sodného nebo metoxidů týchž alkalických kovů. Nejčastěji používané reesterifikační alkoholy jsou methanol a ethanol, používá se i butanol. Optimální reakční podmínky byly na světových pracovištích často studovány na konkrétních surovinách. Pro řepkový olej byly nalezeny následující optimální parametry: molární poměr methanol:olej 6 : 1, 1% množství katalyzátoru vůči surovině, reakční teplota okolo 60 °C, reakční doba se pohybuje od 0,5 do 4 hodin podle typu technologie. Protože se jedná o reakci v dvoufázové soustavě, velmi významný vliv má také intenzita míchání a hydrodynamické podmínky reaktoru. Značnou nevýhodou procesu je bočná zmýdelňující reakce. Vznikající mýdla snižují výtěžek přeměny a také znesnadňují následnou separaci heterogenního systému. Vicente [13] uvádí, že vznik mýdel je silně podporován vysokou reakční teplotou.

Zmýdelňování esterů nenastává při použití kyselých katalýz kyselinou sírovou. Reakční rychlost je však významně pomalejší, než u bázecké katalýzy.

Problém reakce v heterogenním systému vtipně vyřešil Boocock se svými spolupracovníky v práci [14], když z heterogenního systému vytvořil homogenní takovým způsobem, že použil spurozpuštědlo. Tím se ukázal být vhodným zejména tetrahydrofuran v poměru 1,25 : 1 k methanolu. Ostatní optimální reakční podmínky zůstávají stejné jako obvykle: množství methanol:olej 6 : 1, katalýza methanolátem či hydroxidem.

Tetrahydrofuran nejenže vytvoří homogenní reakční směs, ale má i podobný bod varu jako methanol (THF 67 °C, methanol 65 °C) a tím lze vakuově recyklovat obě suroviny najednou, je levný, netoxický a nereaktivní. Reakční směs díky své homogenitě nemusí být míchána. Dokonce autoři uvádí, že separace glycerolové fáze je až pětkrát rychlejší než u systémů bez spurozpuštědla.

Zajímavým způsobem výroby bionafty, hlavně pro budoucnost, se jeví také použití enzymů (lipáz) jako katalyzátoru [15, 16].

Při použití lipáz je principiálně možno vycházet ze dvou modelů, volných enzymů a imobilizovaných enzymů. Zatímco použití volných enzymů je před použitím náročné na čisticí operace (extrakce, adsorpce, chromatografie, krystalizace), vystačí si použití imobilizační technologie (BSPs) pouze s kultivací spojené s imobilizací a následnou separací.

Ze srovnání bázecké a enzymatické katalýzy publikované v [15] vyplývají následující závěry. Bázecká katalýza vyžaduje vyšší reakční teplotu v rozmezí 60–70 °C oproti 30–40 °C, při které probíhají enzymatické reakce. Výtěžky enzymatické katalýzy jsou vyšší, navíc nedochází ke zmýdelnění části suroviny, na kterou má vliv obsah vody v surovině. Takže je jednodušší separace glycerolové fáze a bionafta se nemusí náročně čistit. Na druhou stranu je cena alkalického katalyzátoru výrazně nižší. Důležitá je volba správného enzymu k dané surovině a výtěžky jsou ovlivněny také používaným alkoholem a také v některých případech dodaným rozpouštědlem. Například výzkum vlivu obsahu vody a methanolu na variantě enzymu přináší práce [17]. Pozorované problémy a vylepšení technologií používajících enzymy může přinést i genetické inženýrství.

Bez použití katalyzátoru se obejde způsob provádějící reakci v superkritickém methanolu [18]. Reakce probíhá ve vsádkovém reaktoru při teplotě 350 °C a tlaku

45–65 MPa s ohromným přebytkem methanolu k surovině v molárním poměru 42 : 1. Při takovémto tlaku a teplotě tvoří methanol superkritickou fází, která je jedinou přítomnou a reakci lze považovat za homogenní. Tomu také odpovídá i reakční čas. K uspokojivé konverzi dochází po 240 sekundách.

O vlastní separaci, mechanismu čištění bionafty od glycerolové fáze přímo zaměřená práce neexistuje. Pouze okrajově jsou zmínky v jednotlivých pracích zaměřených primárně na reakční podmínky výroby. Například práce [19] uvádí, že při výrobě bionafty ze slunečnicového oleje je čištění prováděno promýváním (je-li třeba) roztokem obsahujícím 5 hmotnostních % kyseliny fosforečné a pak druhou dávkou, která je čistá voda. V [20] je uvedeno použití roztoku kyseliny chlorovodíkové pro neutralizaci a promývání. Konkrétněji je čištění methylesterové fáze popsáno v [9]. Práce popisující přeměnu odpadních smažících tuků používá k čištění 0,5 % roztok kyseliny chlorovodíkové a následující promývání vodou. Promytá bionafta je vysušována síranem hořečnatým s následnou filtrací za vakua. Pro bionaftu získanou z řas [10] byla vyvinuta metoda založená na promytí petroletherem a vodou teplou 50 °C do neutrální reakce. Zbytek rozpuštědel je odpařen.

Speciální způsob výroby a čištění byl nalezen u studie výroby bionafty ze semen jojoby [8]. Methanol se s acetylchloridem vychladí na teplotu pod 5 °C a poté se přidá jojobový vosk s toluenem. Po ukončení čtyřhodinové reakce je reakční směs vychlazená a přelita do destilované vody. Vodná fáze se extrahuje petroletherem a dekantovaná organická fáze se promyje 0,1 mol/l roztokem uhličitanu sodného, třikrát nasyceným roztokem chloridu sodného a nakonec je vysušena anhydridem síranu sodného. Výpar rozpouštědla se provádí odpařováním na rotační vakuové odparce. Výsledkem je směs methyljojobátu a jojobylalkoholu, která podléhá dalšímu dělení rozpouštěním v petroletheru, zmrazením se vyloučí alkohol, jenž je rychle vakuově odfiltrován.

Některé technologie výroby mají velkou výhodu v tom, že vzniklé estery vyšších mastných kyselin se nemusí přečišťovat, například použití lipáz [15] nebo při reakci v superkritickém methanolu [18].

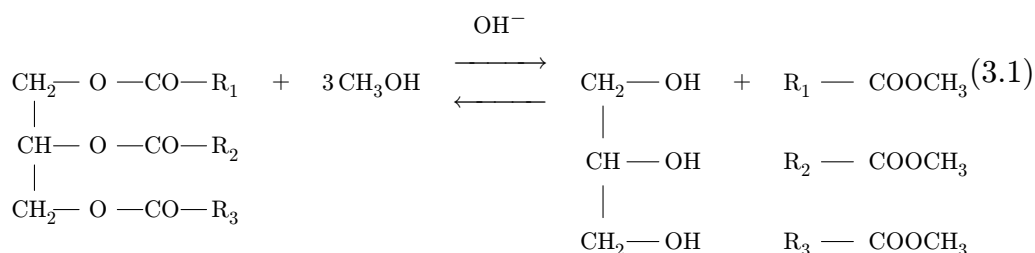


## Kapitola 3

# Teoretická část

### 3.1 Transesterifikační reakce

Výroba bionafty je přeměnou pro motory nevhodného oleje na využitelný ester nízkého alkoholu, v našem případě se jedná o methylestery. Metody výroby, jichž je celá řada, a jejich problematika byly diskutovány v literární rešerši od strany 16. Námi sledovaná reakce chemicky spadá do kategorie transesterifikací, bázicky katalyzovanou nukleofilní substitucí, probíhající v dvoufázovém prostředí. Katalyzátorem je hydroxid draselný. Reakční mechanismus předpokládá třístupňový proces vratných kroků přeměny triglyceridů na diglyceridy, monoglyceridy až na glycerol, v každém kroku se uvolní jeden ekvivalent methylesteru vyšší mastné kyseliny. Sumárně je možné reakci zapsat ve schématu:

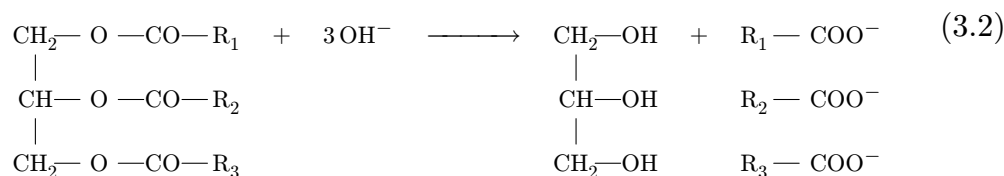


V rovnici (3.1) jsou zbytky vyšších mastných kyselin nahrazeny obecnými symboly  $\text{R}_1$  až  $\text{R}_3$ , které vystihují tu skutečnost, že používané tuky a oleje neobsahují jediný typ vyšší mastné kyseliny, ale je jich celá řada v různém zastoupení závisující na druhu a odrůdě využívané rostliny či suroviny [6]. Složení řepkového oleje zachycuje tabulka 1. Tento přirozený jev značně komplikuje molekulárně-kinetický přístup řešení kinetického modelu z důvodu ohromného množství druhů látek v surovině. Výrobní modely se proto spoléhají na optimalizaci reakčních podmínek. Úloha optimalizace reakčních parametrů byla již na naší katedře vyřešena [21].

**Tabulka 1** Zastoupení vyšších mastných kyselin v řepkovém oleji dle [6]

Kyselina	Vzorec	Zastoupení [hm.%]
Palmitová	$C_{15}H_{31}COOH$	3,49
Stearová	$C_{17}H_{35}COOH$	0,85
Olejová	$C_8H_{17}-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	64,4
Linolová	$C_5H_{11}-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	22,3
Linoleová	$CH_3-(CH_2-CH=CH)_3-(CH_2)_7-COOH$	8,23

Použití alkalických katalyzátorů přináší také své nevýhody. Přítomnost vody v surovině, v katalyzátoru a samotný katalyzátor má za následek konkurenční reakci suroviny na mýdla. Nejenže tato reakce snižuje výtěžek, ale hlavně bylo prokázáno, že mýdla znesnadňují separaci postreakční směsi, pro kterou se vžil název surová reakční směs. Zmýdelňující reakci lze popsat rovnicí:



### 3.2 Multivariabilní systémy

Během zkoumání určitých jevů v přírodě a ve výzkumu se seznává, že daný jev projevuje závislosti na mnoha proměnných. Se vzrůstajícím počtem proměnných roste i náročnost na počet potřebných pokusů, přitom také na experimentální čas a s tím spojené zvyšování nákladů.

Nejlepší případ u výzkumu nastává, pokud lze sestavit matematický model vlivu parametrů z přírodních zákonů. Takový přístup bývá zpravidla matematicky složitý, na druhou stranu jej můžeme používat i mimo zkoumanou oblast a mnohé vyskytující se konstanty můžeme určit mimo zkoumaný systém.

Ve většině případů je však podstata jevů v systému natolik složitá, že je třeba se uchýlit k statistickému modelu, navrhnoutí funkčních závislostí, platících ve zkoumaném intervalu.

Přístup k charakterizaci lineárního statistického modelu může mít několik možností podle jeho složitosti. Klasické metody jako faktorová, simplexová analýza jsou výhodné a použitelné jen pro malé množství nezávisle proměnných [22]. Pro více nezávisle proměnných se používají jiné metody, lišící se kombinacemi infim a suprém (případně středních hodnot) zkoumaných intervalů nezávisle proměnných [23], [24].

Značné zefektivnění výzkumného procesu přináší statistická analýza multivariabilního systému podle návrhu Placketta a Burmana [25]. K výzkumu  $p$  proměnných je nutné provést pouze  $n = p + 1$  pokusů. Pokud by bylo  $p = 7$ , pak tradičními postupy by bylo nutno provést 128 pokusů, zde postačí provedení osmi pokusů podle předem známého scénáře.

Přístup k problému je následující:

- V prvním kroku se určí všechny možné i méně pravděpodobné nezávisle a závisle proměnné. Nezávisle proměnné jsou značeny  $X$  s indexem  $i$  pořadí proměnné. Závisle proměnné se označují obvykle symbolem  $y$ , či jejím standardním označením (teplota  $T$ , čas  $t$ , tlak  $p$  atd.).
- Za druhé je nutné si stanovit zkoumané rozmezí každé nezávisle proměnné. Minimální hodnota proměnné  $X_i$  je zde označována kódovaně jako  $-1$  či zjednodušeně  $-$ , maximální pak  $+1$ , nebo jen  $+$ .
- Následuje provedení měření podle [25], přičemž je důležitý desing pokusů, např:

Počet nezávisle proměnných $p$	Počet pokusů $n$	Design prvního pokusu
7	8	+ + + - + - -
11	12	+ + - + + + - - - + -

Další pokusy se provádějí rotací podmínek prvního řádku. V posledním pokusu jsou všechny podmínky ve svém minimu. Celkový design pro 7 proměnných (8 pokusů) vypadá tak, jako je znázorněno v tabulce 2.

**Tabulka 2** Sestava hodnot sedmi nezávisle proměnných v osmi experimentech podle Plackett-Burmana

Pokus č.	Nezávisle proměnná						
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$
1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
2	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1
3	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
5	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1
7	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

V každém pokusu jsou měřeny zvolené závisle proměnné  $y_i$ .

- Konečnou fází experimentu je nalezení parametrů charakteristických nezávisle proměnných lineárních modelů z vícenásobné lineární regrese,

$$y_i = \sum_{i=0}^p a_i X_i, \quad \text{kde } X_0 = 1 \quad (3.3)$$

jejich správnosti a použitelnosti za základě ověřovacích pokusů.

### 3.3 Matematický model sedimentace

#### 3.3.1 Absorpce světla

Mějme heterogenní směs po transesterifikaci řepkového oleje. Dispergens této směsi tvoří fáze složená převážně z methylesterů mastných kyselin (esterová fáze, EV), disperzum je tvořeno směsí glycerolu, mýdel, vody a dalších látek (glycerolová fáze, GVS). Před vlastním oddělením obou fází je do této směsi přidávána voda v takovém množství, aby se vyrovnaly indexy lomu obou fází. (Bylo zjištěno, že v tomto stavu dochází k rychlé sedimentaci [26]). To se projeví maximální propustností světla, absorbance tohoto roztoku jeví svoje minimum.

Modelové představy jsou následující: Optické paprsky procházející takto upraveným prostředím se již nelámou a procházejí rovnoběžně. (Snažíme se tím omezit vliv turbidance, která je projevem optické nehomogenity. Měřenou veličinu nechť dále nazýváme transmitancí a její logaritmickou formou absorbancí.) Procházející světlo je pohlcováno pouze glycerolovou fází po eliminaci vlivu EV (volbou vlnové délky  $\lambda$  a 100% transmittance) a to ve shodě s Bouguer-Lambert-Beerovým zákonem ve tvaru

$$\mathcal{A} = \log \frac{T_0}{T} = \varepsilon \cdot \ell \cdot c_m \quad (3.4)$$

kde  $\mathcal{A}$  představuje absorbanci roztoku,  $T_0$  je transmitance samotné esterové fáze,  $T$  je aktuální transmitance roztoku,  $\varepsilon$  značí absorpční koeficient glycerolové vrstvy,  $\ell$  je délka optické trasy a  $c_m$  je zjevná hmotnostní koncentrace glycerolové fáze v dráze optického paprsku.

Po vypnutí míchání heterogenní směs samovolně sedimentuje. Za předpokladů, že každá částice je kulovitá, při sedimentaci nekoaguluje s ostatními ani je nijak neovlivňuje, rychlost pohybu je dána rovnováhou sil gravitační  $F_g$ , vztlakové  $F_A$  a třecí  $F_T$

$$F_g = F_A + F_T$$

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \varrho_{\text{GVS}} \cdot g = \frac{4}{3}\pi r^3 \varrho_{\text{EV}} \cdot g + 6\pi r \eta \frac{h_t}{t} \quad (3.5)$$

kde  $r$  označuje poloměr částice,  $\varrho_{\text{GVS}}$  je hustota glycerolové fáze,  $\varrho_{\text{EV}}$  je hustota esterové fáze,  $g$  je gravitační zrychlení,  $\eta$  představuje dynamickou viskozitu esterové fáze,  $h_t$  uraženou dráhu v čase  $t$  od začátku sedimentace.

Ze vztahu (3.5) lze vyjádřit poloměr částic  $r$  jako funkci sedimentačního času  $t$  pro uraženou dráhu  $h_\ell$  jako

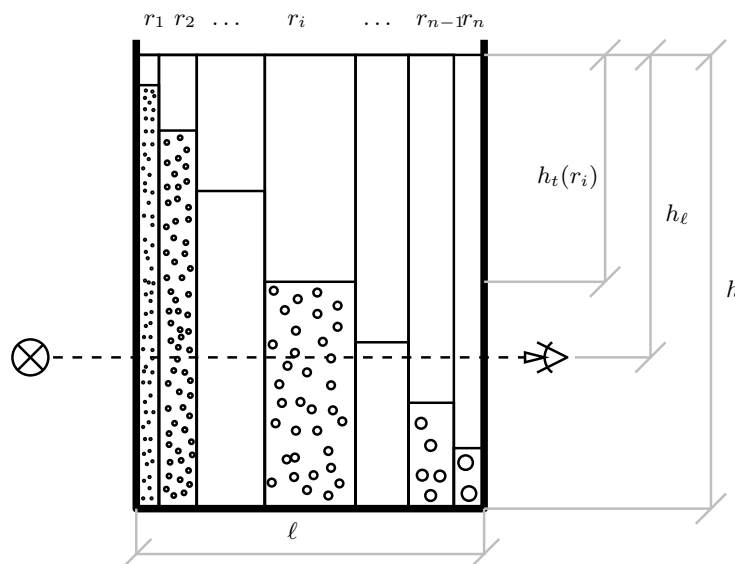
$$r = \sqrt{\frac{9\gamma h_\ell}{2\left(\frac{\varrho_{\text{GVS}}}{\varrho_{\text{EV}}} - 1\right)g}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{\varkappa}{\sqrt{t}} \quad (3.6)$$

s tím, že dynamická viskozita  $\eta$  byla nahrazena viskozitou kinematickou  $\gamma = \frac{\eta}{\varrho_{\text{EV}}}$  a zavedena konstanta úměrnosti  $\varkappa$ .

V průběhu sedimentace klesají částice ke dnu úměrně rychle svému poloměru. Na úrovni procházejícího paprsku klesá i zjevná koncentrace glycerolové fáze. Modelová představa je taková, že celý objem měrné květy je separátně rozdělen na frakce obsahující částice stejné velikosti. Po vypnutí míchání každý sloupec sedimentuje

rychlostí danou právě velikostí částic. Než dosáhne horní hranice každé frakce úrovně procházejícího paprsku, absorpenci neovlivňuje. Teprve poté, když poslední částice klesne pod úroveň procházejícího paprsku, klesá i absorpance roztoku. Graficky tuto situaci znázorňuje obrázek 1.

**Obrázek 1** Modelová představa sedimentace (zachyceno v určitém časovém okamžiku od vypnutí míchání)



Koncentrace suspenze je tedy funkcí času a lze rozepsat pomocí zjevné hmotnosti  $m_{\text{GVS}}$  a hmotnosti vzorku  $m_{\text{emul}}$ , či ještě hustoty glycerolové vrstvy  $\rho_{\text{GVS}}$  a zjevného objemu  $V_{\text{GVS}}$

$$c_m(t) = \frac{m_{\text{GVS}}(t)}{m_{\text{emul}}} = \frac{\rho_{\text{GVS}} \cdot V_{\text{GVS}}}{m_{\text{emul}}} \quad (3.7)$$

Distribuční funkce  $F_r$  objemu či hmotnosti je podle [27] taková funkce, pro níž platí

$$\int_0^{r_i} F_r dr = \frac{V(r < r_i)}{V_{\text{GVS}}^{\text{celk}}} \quad \text{a} \quad \int_{r_i}^{\infty} F_r dr = \frac{V(r > r_i)}{V_{\text{GVS}}^{\text{celk}}} \quad (3.8)$$

Tento vztah můžeme využít i pro naše účely. Čitatel  $V(r < r_i)$  považujeme za tu frakci poloměrů, které ještě nedosáhly svou horní hranicí procházejícího paprsku, je tudíž přímo rovna  $V_{\text{GVS}}(t)$ . Druhý čitatel  $V(r > r_i)$  je ta část, která je již mimo jeho dosah. Zároveň platí vztah

$$\int_0^{\infty} F_r dr = \int_0^{r_i} F_r dr + \int_{r_i}^{\infty} F_r dr = 1 \quad (3.9)$$

a tak jest frakce  $V(r > r_i)$  doplňkem první  $V(r < r_i) = V_{\text{GVS}}$ :

$$V(r > r_i) = V_{\text{GVS}}^{\text{celk}} - V_{\text{GVS}} \quad (3.10)$$

Kombinací vztahů (3.4), (3.7) a (3.8) se získá vztah pro absorpenci v čase  $t$

$$\mathcal{A}(t) = \frac{\varepsilon \ell \rho_{\text{GVS}}}{m_{\text{emul}}} \cdot V_{\text{GVS}}^{\text{celk}} \cdot \int_0^r F_r \, dr \quad (3.11)$$

Nebo s pozměněním dle rovnice (3.10)

$$\mathcal{A}(t) = \frac{\varepsilon \ell \rho_{\text{GVS}}}{m_{\text{emul}}} \cdot V_{\text{GVS}}^{\text{celk}} \cdot \left( 1 - \int_r^\infty F_r \, dr \right) \quad (3.12)$$

Času  $t = 0$  (okamžik vypnutí míchání) odpovídá vztah reflektující skutečnost normované distribuční funkce

$$\mathcal{A}(t = 0) = \frac{\varepsilon \ell \rho_{\text{GVS}}}{m_{\text{emul}}} \cdot V_{\text{GVS}}^{\text{celk}} \cdot \int_0^\infty F_r \, dr = \frac{\varepsilon \ell \rho_{\text{GVS}}}{m_{\text{emul}}} \cdot V_{\text{GVS}}^{\text{celk}} \cdot 1 \quad (3.13)$$

Vztahem (3.13) lze upravit vztah (3.10) na tvar

$$\mathcal{A}(t) = \mathcal{A}(t = 0) - \frac{\varepsilon \ell \rho_{\text{GVS}}}{m_{\text{emul}}} \cdot V_{\text{GVS}}^{\text{celk}} \cdot \int_r^\infty F_r \, dr \quad (3.14)$$

Obecná distribuční funkce je definována pro všechny možné poloměry. Ve skutečnosti jsou od jisté hranice vyšší poloměry nepřijatelné, jinak by třeba jediná částice měla objem celého množství GVS. Proto se v souladu s fyzikální podstatou musí rozmezí existujících poloměrů pohybovat v rozmezí od 0 do maximálního poloměru  $r_m$ . Tato hodnota se určuje z grafických záznamů. Pokud se absorbance na začátku měření nemění, pak ještě žádná částice o  $r_m$  nedokázala urazit vzdálenost  $h_\ell$ . V okamžiku změny absorbance stačí zaznamenat čas od vypnutí míchadla. Tento čas odpovídá částici o maximálním poloměru  $r_m$ . Zároveň je třeba uvést, že okamžitě po vypnutí míchadla nedochází k zastavení konvektivního pohybu kapaliny, a tedy odhad rozměrů maximální částice je pouze přibližný.

### 3.3.2 Sedimentace na dně

Předchozí metoda kombinuje teoretický matematický model s navrženými distribučními funkcemi. Pro ověření správnosti získaných představ o chování zkoumané emulze by chtělo použít metodu, která je na první metodě nezávislá, avšak má společné prvky.

Usazování jakýchkoliv částic přímo vybízí k tomu, aby byla sledována výška vznikajícího kompaktního rozhraní mezi oběma fázemi.

V případě sedimentace na dno je nutné již předem uvažovat konkrétní tvar distribuční funkce, lze tak ověřit výsledky z měření pomocí absorpce světla. Předpoklady sedimentace zůstávají stejné jako v předchozím případě: kulové částice se vzájemně neovlivňují, pohybují se rychlostí danou svým poloměrem.

Když všechny částice dané frakce překonají vzdálenost  $h$  (viz obrázek 1), stane se tak v časový okamžik  $t$  od začátku sedimentace. Čas je s poloměrem částic svázán vztahem (3.6), avšak s novou konstantou úměrnosti  $\varkappa_2$ , která se liší od  $\varkappa$  pouze překonávanou vzdáleností  $h$ . Částice s větším poloměrem jsou již kompletně usazeny,

částice s poloměrem menším jsou usazeny jen částečně. Pro procentickou část již usazených částic lze psát

$$P = \frac{h_t}{h} \quad (3.15)$$

kde  $h_t$  představuje vzdálenost, kterou urazil horní okraj dané frakce částic během časového intervalu  $t$ . S využitím rovnice (3.6) získáme vztah mezi procenticky usazenou částí, poloměrem částic konkrétní frakce a časem

$$P = \frac{r^2 t}{\chi_2^2} \quad (3.16)$$

Definujme si relativní usazené množství  $v(t)$  v čase  $t$  jako podíl skutečně usazeného množství k celkovému množství glycerolové fáze. Zajistí se tím možnost použití normovaných rozdělovacích funkcí.

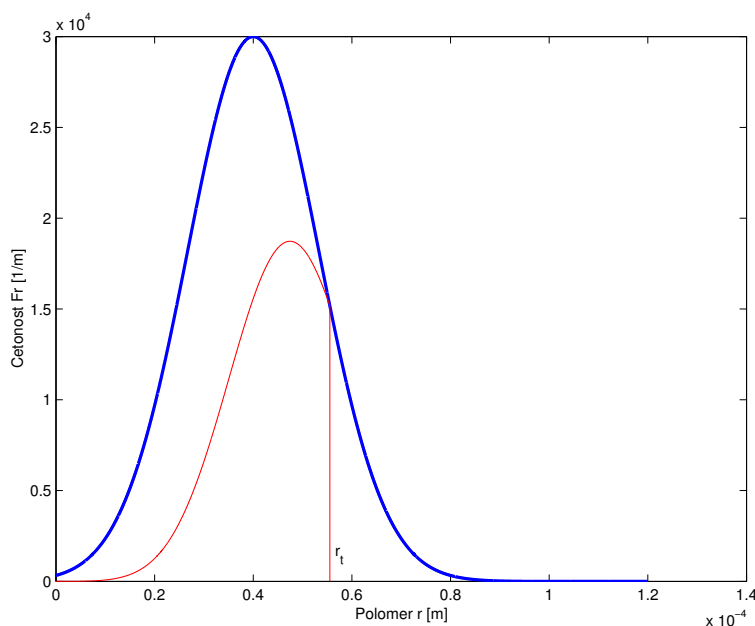
$$v(t) = \frac{V_{GVS}^{obj}}{V_{GVS}^{celk}} \quad (3.17)$$

Sedimentované množství je závislé na tvaru distribuční funkce viz obrázek 2 a celkové relativní usazené množství  $v(t)$  je dáno součtem dvou integrálů.

$$v(t) = \int_0^{r_t} P \cdot F_r dr + \int_{r_t}^{\infty} F_r dr = \frac{t}{\chi_2^2} \int_0^{r_t} r^2 \cdot F_r dr + \int_{r_t}^{\infty} F_r dr \quad (3.18)$$

Integraci druhého členu lze provést pouze do hodnoty maximálního poloměru  $r_m$ , pokud je tato hodnota známa.

**Obrázek 2** Sedimentace na dno. V časovém okamžiku  $t$  je distribuční křivka rozdělena na dvě části hodnotou  $r_t$ , poloměrem frakce, která právě dosedimentovala. Nad hodnotou  $r_t$  jsou již částice usazeny a pod hodnotou  $r_t$  je usazena pouze procentická část



Množství sedimentu lze sledovat katetometricky.

### 3.3.3 Vyčíslení konstant $\varkappa$ a $\varkappa_2$

Klíčová konstanta  $\varkappa$ , která je definována vztahem (3.6) na straně 22, slouží k přepočtu sedimentační doby na poloměr částice. V našich podmínkách se konstanta  $\varkappa$  skládá z konstant, jejichž význam a hodnoty jsou: kinematická viskozita esterové fáze  $\gamma = 5 \text{ mm}^2/\text{s}$ , svislá vzdálenost hladiny od optického paprsku  $h_t = h_\ell = 2 \text{ cm}$ , hustota glycerolové fáze  $\rho_{\text{GVS}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$ , hustota esterové fáze  $\rho_{\text{EV}} = 0,88 \text{ g/cm}^3$ , gravitační zrychlení  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ .

Po dosazení se získá hodnota

$$\varkappa = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{1/2} \quad (3.19)$$

Konstanta  $\varkappa_2$  se od  $\varkappa$  odlišuje pouze významem a hodnotou  $h_t = h$  označovanou jako výška sloupce vzorku  $h = 3,5 \text{ cm}$

Číselná hodnota konstanty  $\varkappa_2$  je

$$\varkappa_2 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{1/2} \quad (3.20)$$



## Kapitola 4

# Experimenální část

### 4.1 Seznam použitých chemikálií

- řepkový olej, vylisovaný za studena, filtrovaný, ABC Brancouze Třebíč
- hydroxid draselný, čistý, Lachema Neratovice
- methanol, p. a., Lach-Ner
- kyselina o-fosforečná, 85 % p. a., Lachema Neratovice
- methanol, technický
- glycerol, 99,5+ %, A. C. S. Reagent Aldrich
- kyselina chlorovodíková, normanal 0,2 mol/l, Lachema Neratovice
- ethanol, denaturovaný
- toluen, čistý, Lach-Ner
- ethanolickeý roztok fenolftaleinu
- demineralizovaná voda

### 4.2 Popis používaných aparatur

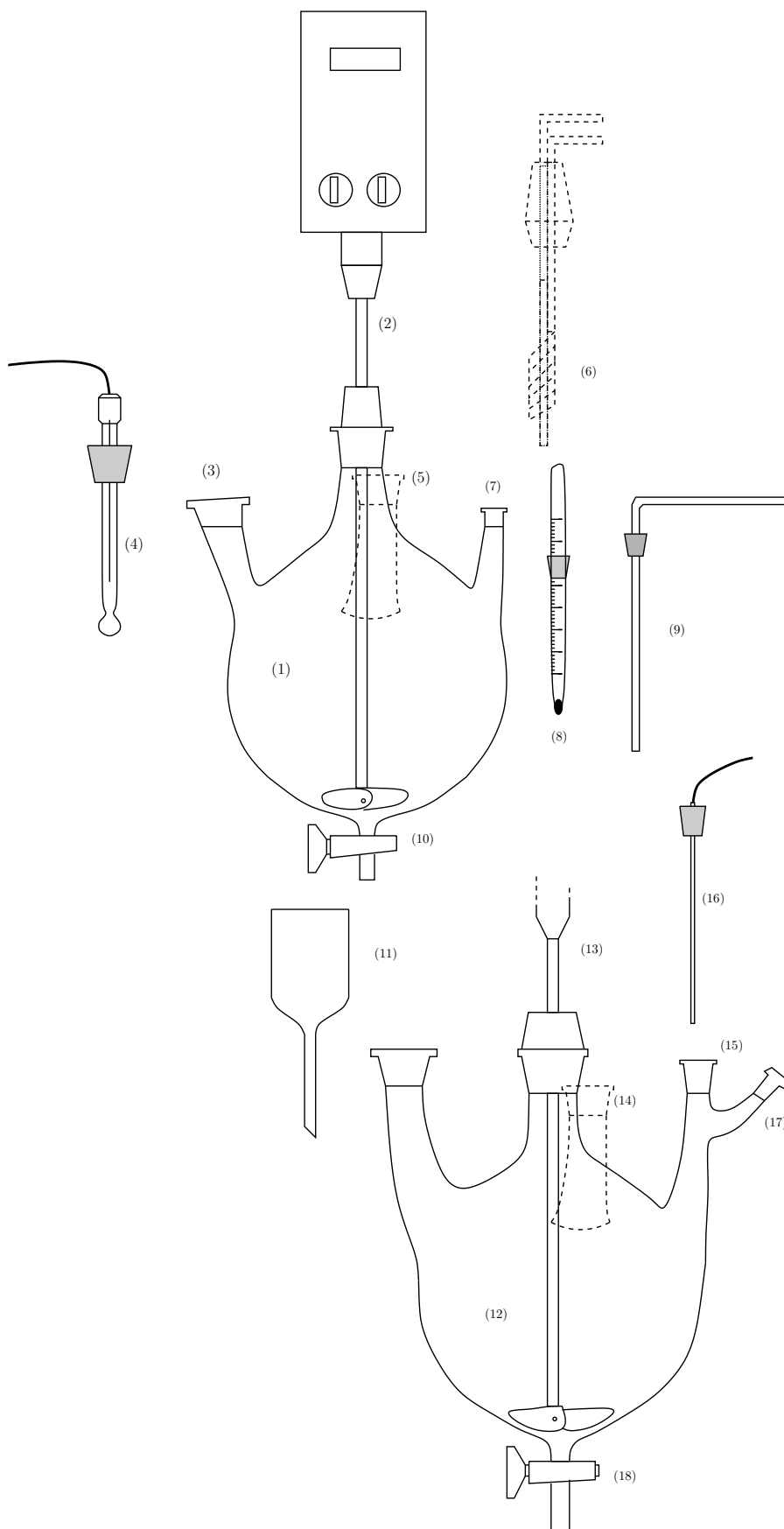
#### 4.2.1 Reaktor na přípravu surové reakční směsi

Před každým měřením je zapotřebí připravit čerstvou surovou reakční směs. Aparatura na její přípravu je na obrázku 3.

Obrázek 3 Aparatura na přípravu surové reakční směsi

**Legenda**

- 1 horní reaktor
- 2 míchadlo
- 3 zábrus
- 4 pH elektroda
- 5 zábrus
- 6 termost. spirála
- 7 zábrus
- 8 teploměr
- 9 L-trubice
- 10 kohout
- 11 nálevka
- 12 dolní reaktor
- 13 míchadlo
- 14 zábrus
- 15 zábrus
- 16 teplotní čidlo
- 17 zábrus
- 18 kohout



Vlastní reakce se provádí v horním reaktoru (1), čtyřzábrusové baňce s vypustním kohoutem o objemu 1000 cm<sup>3</sup>. Reakční komponenty jsou emulgovány míchadlem (2) s definovatelným počtem otáček. Po stranách baňky se vyskytují zábrusové vývody, na plnění (3) a zároveň sloužící k uchycení pH měrné elektrody (4), další (5) slouží k upevnění termostátové spirály (6). Poslední vývod je úzký (7), který je používán na teploměr (8), potažmo na trubici (9), skrz níž proudí oxid uhličitý k ukončení reakce.

Po ukončení reakce je směs přepuštěna kohoutem (10) přes nálevku (11) do demethanolizační a zároveň separační baňky (12) o stejném objemu, která je rovněž opatřena míchadlem (13) a zábrusovým vývodem pro termostátovou spirálu (14). Další vývod (15) je určen pro uchycení kovového teplotního čidla (16). Odbočka tohoto vývodu (17) má za úkol připojení k vodní vývěvě. Kohoutem (18) se z baňky odebírají vzorky a po sedimentaci se obsah vypouští.

### **4.2.2 Aparatura na výzkum separace a sedimentace**

Ke sledování optického chování vzorků při zkoumání separace a sedimentace bylo použito zařízení, které je zobrazeno na obrázku 4.

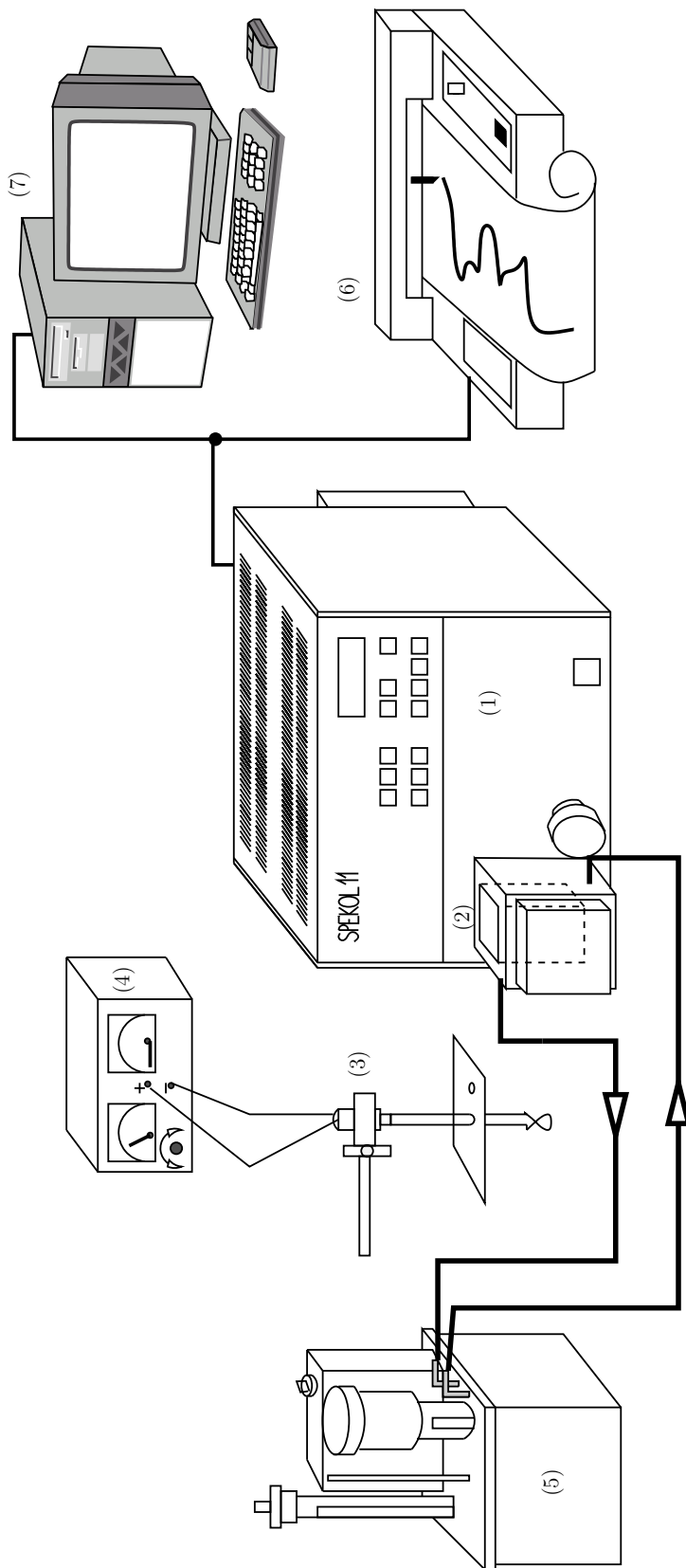
Centrální částí aparatury je Spekol 11 (1). Zdrojem záření je lampa, umístěná na zadní straně přístroje. Výběr monochromatického záření je uskutečňován šroubem. Paprsek monochromatického světla prostupuje vzorek v kyvetě, která je umístěna v nástavci (2).

Na míchání vzorku slouží skleněné míchadlo (3), opatřené krycí deskou, která při provozu doléhá na měrnou celu. V krycí desce je navíc vyvrtán otvor pro dávkování chemikálií. Otáčky míchadla lze regulovat pomocí zdroje napětí (4). Kyvetový prostor je temperován termostatem (5).

Záznam z měření je možno provádět odečtem z displeje Spekolu nebo pomocí připojeného zapisovače (6) či softwarově pomocí počítačového programu (7).

Měření bylo prováděno při konstantní vlnové délce 570 nm, při které je absorpce samotné esterové fáze minimální. Tento přístroj pro svou správnou činnost potřebuje před začátkem měření cca 40 minut po zapnutí k ustálení pochodů a pak nastavit hodnotu 100% transmitance esterové fáze, obvykle podle dostupných starších vzorků.

Obrázek 4 Náčrt měřícího zařízení pro separaci a sedimentaci



**Legenda**

- 1 Spekol 11
- 2 kyvetový nástavec
- 3 míchadlo
- 4 zdroj napětí
- 5 termostat
- 6 zapisovač
- 7 počítač

## 4.3 Strategie měření

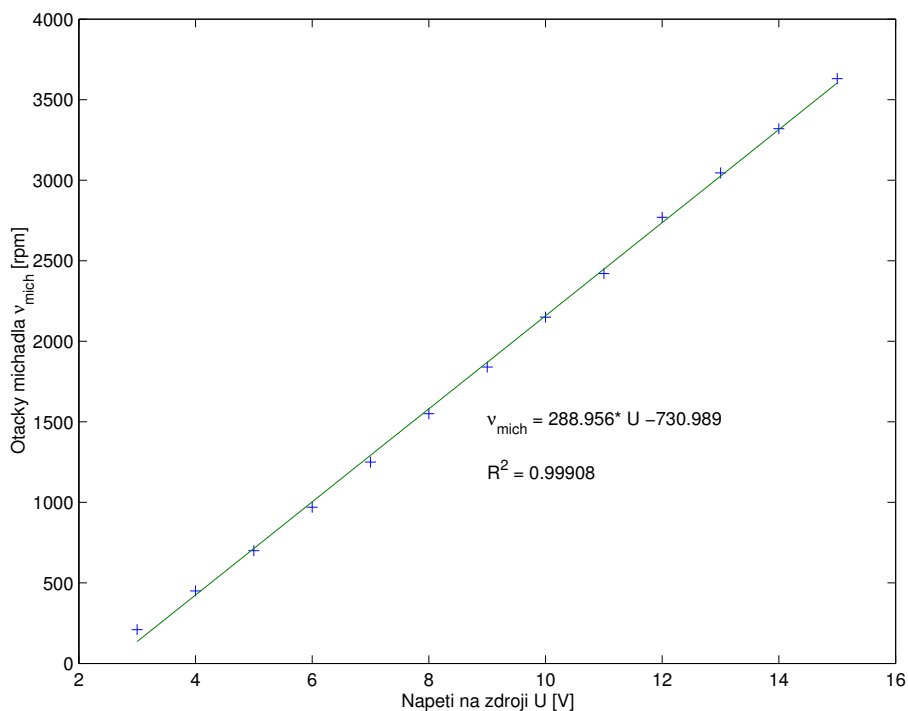
1. Standardním postupem byla pro každý experimentální den připravována čerstvá heterogenní reakční směs (SRS).
2. Namátkově byly kontrolovány parametry připravené SRS, především stanovením konverze.
3. Po dobu měření byla SRS udržována při konstantní teplotě, za míchání, aby se zamezilo její možné změně.
4. Na základě předem připravených scénářů byly s odebíranými vzorky prováděny pokusy ve dvou základních směrech:
  - a) hledání optimálních parametrů separace statistickým plánováním pokusů s rozvržením podle Plackett-Burmana,
  - b) ověření matematických modelů sedimentace a navržených distribučních křivek.
5. Po provedení pokusů podle bodu 4a) následovala analýza odseparovaných fází.

### 4.3.1 Výběr nezávisle proměnných a rozsahu zkoumaných intervalů při plánování pokusů podle Plackett-Burmana

Na separaci glycerolové fáze od esterové fáze byly vybrány a mohou mít vliv tyto nezávisle proměnné:

1. **Teplota separace**  $T_s$ . Teplota má vliv na mnoho fyzikálních veličin – viskozitu, povrchové napětí, hustotu. . . Spodní hranice intervalu byla stanovena na 26 °C, neboť bylo zjištěno, že separace pod 20 °C je velmi obtížná [26] a zároveň byla zvolena teplota na úrovni laboratorní teploty. Horní hranicí byla zvolena teplota 40 °C, protože příliš vysoké teploty podporují vznik stabilních disperzních systémů.
2. **Přídavek vody**  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Bylo zjištěno, že po přidavku vody do surové reakční směsi dochází k rychlejší separaci. Nejlepší se zdála být taková hodnota přídavku, která vyrovnává indexy lomu obou fází („ekvivalence“) [28] a účinnější je přídavek vyšší než nižší, nežli hodnota ekvivalence  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ekviv}}$ . Dolní a horní hranice lze vyjádřit násobky ekvivalence v hodnotách 1 a 1,5.
3. **Obsah kyseliny fosforečné**  $c_k$ . Bylo popsáno, že koagulaci disperzní soustavy lze podpořit přídavkem polyvalentního elektrolytu [29]. Zároveň by se mohl projevit i vliv změny pH. Z předběžných pokusů byla vybrána koncentrace 0,62 mol/l, aby nedocházelo k přílišnému zvýšení čísla kyselosti získané bionafy nad normu. Spodní hranice je nulová koncentrace kyseliny (přídavek sestává z destilované vody), horní hranice je 0,62 mol/l roztok kyseliny fosforečné.
4. **Otáčky míchadla**  $\nu_{\text{mích}}$ . Intenzita míchání může mít vliv na distribuci částic, povrch disperzumu a kinetiku probíhajících dějů. Zkoumaná spodní hranice leží na hodnotě 1300 rpm a horní hranice na hodnotě 2800 rpm. Ke snadnějšímu nastavení volené hodnoty otáček slouží kalibrace míchadla (obrázek 5).
5. **Doba míchání**  $t_{\text{mích}}$ . Doba míchání (homogenizace) je logickým důsledkem kinetického děje po přidavku vody. Směs byla míchána minimálně 5 minut, v maximum 15 minut.

**Obrázek 5** Kalibrace zdroje napětí míchadla otáčkoměrem



6. **Opakování míchání po rušené sedimentaci** (opak). Disperzní systémy mívají také svou historii dějů. Opakováním stejných podmínek po určité době klidu nemusí mít stejné následky. Tato proměnná nabývá logických hodnot ano – ne. Při hodnotě ano byla směs ponechána dvacetiminutové samovolné sedimentaci, po které bylo na 10 minut (střední hodnota) zapnuto míchání při stejné intenzitě jaká byla použita v daném pokusu.
7. **Doba sedimentace před odběrem vzorků**  $t_{\text{sed}}$ . SRS se separuje po vypnutí míchání na základě velikostí disperzních částic a doby sedimentace. Vzorky k analýzám byly odebírány už po 0,5hodinovém stání (minimální hodnota) nebo až po 24hodinovém stání (maximální hodnota).

Celkem bylo nashromážděno 7 nezávisle proměnných, které přesně odpovídají designu Plackett-Burmana pro 8 pokusů (viz strana 20). V kódovém označení nezávisle proměnné  $X_i$  je číslo  $i$  to číslo, uvedené v seznamu nezávisle proměnných.

### 4.3.2 Sledované závisle proměnné

Z vlastností esterové fáze byly určovány:

1. **Objemový podíl**  $\alpha_{\text{EV}}$  (kapitola 4.5.4)
2. **Hmotnostní podíl**  $\beta_{\text{EV}}$  (kapitola 4.5.4)
3. **Obsah draslíku**  $\text{K}^+$  (kapitola 4.5.5)
4. **Číslo kyselosti** č. k. (kapitola 4.5.6)
5. **Volný glycerol**  $w_{\text{G}}$  (kapitola 4.5.7)

Dále pro glycerolovou fází byly sledovány:

6. **Objemový podíl**  $\alpha_{\text{GVS}}$  (kapitola 4.5.4)
7. **Hmotnostní podíl**  $\beta_{\text{GVS}}$  (kapitola 4.5.4)
8. **Hustota GVS**  $\rho_{\text{GVS}}$  (kapitola 4.5.4)
9. **Obsah uhličitánů**  $w_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  (kapitola 4.5.8)
10. **Obsah mýdel**  $w_M$  (kapitola 4.5.8)

## 4.4 Postup měření

### 4.4.1 Příprava heterogenní reakční směsi

Heterogenní reakční směs, vžilo se označení surová reakční směs (SRS), byla připravována standardním a jednotným způsobem pro všechny pokusy.

Znamé odvážené množství (asi 500 ml) řepkového oleje bylo předloženo do litrové reakční nádoby (viz obrázek 3 na straně 28) a vytemperováno na 60 °C. Ve 125 ml methanolu bylo rozpuštěno vypočtené a odvážené množství hydroxidu sodného. Výpočet se provádí podle vzorce:

$$m_{\text{KOH}} = m_{\text{RO}} \cdot \left( 0,0065 + \frac{\text{č. k.}}{1000} \right) \cdot \frac{1}{w_{\text{KOH}}} \quad (4.1)$$

kde jsou:	$m_{\text{KOH}}$	... navážka hydroxidu draselného	g
	$m_{\text{RO}}$	... hmotnost předloženého množství řepkového oleje	g
	č. k.	... číslo kyselosti řepkového oleje	mgKOH/g
	$w_{\text{KOH}}$	... hmotnostní zlomek hydroxidu draselného	

Reakce byla započata vlitím methanolickeho roztoku KOH do vytemperované předlohy oleje. Míchání reakční směsi probíhalo při definovaných otáčkách 1000 rpm po dobu 90 minut. Během reakce bylo zaznamenáváno pH. K ukončení reakce byla reakční směs 15 minut sycena oxidem uhličitým (převedení katalyzátoru do inertní formy  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) z tlakové zásobní láhve – do konstantní hodnoty pH.

Reakční směs byla po přelití do druhé baňky vakuově demethanolizována po dobu 45–50 minut a vyhřívána na teplotu 60 °C, teplota směsi byla zaznamenávána. Ukončení demethanolizace se projevuje ustálením teploty na hodnotě 60 °C.

### 4.4.2 Odběr vzorků SRS

Surová reakční směs je heterogenní systém. Při vypnutí nebo zmírnění míchání dochází okamžitě k rozdělování obou fází. SRS byla stále mezi odběry vzorků udržována na teplotě 60 °C a přiměřeném míchání, aby se zamezilo změně systému. Před okamžikem odběru byla směs vždy pomocí výpustního kohoutu a vakua promíchána. Odvažováno bylo přibližně stejné množství surové reakční směsi do 30 ml kyvet, které byly ihned přenášeny do aparatury na sledování absorbance potažmo separace (viz obrázek 4 na straně 30).

### 4.4.3 Provedení experimentů

Další postup je značně závislý na konkrétním experimentu. Při každém však proběhla teplota za míchání na příslušnou teplotu a ustálení hydrodynamických podmínek (cca 5 minut). Tento stav se projevuje stálými hodnotami transmitance.

Přesné přídavky vody byly zaručeny dávkovačem s nastavitelným objemem do 1000  $\mu\text{l}$ . Frekvence otáčení míchadla byla měřena otáčkoměrem DZM-M (IKA-Werke).

Vzorky k analytickým stanovením byly odebírány injekčními stříkačkami. Pro zjištění homogenity byla odebírána téměř celá odseparovaná fáze a nabrané množství bylo ve stříkačce zhomogenizováno protřepáním.

## 4.5 Analytická stanovení

### 4.5.1 Stanovení konverze řepkového oleje

Stanovení probíhá na plynovém chromatografu Chrom 5 s kovovou kolonou o průměru 3 mm a celkové délce 220 cm. Náplň je neopentylglykoljantarát ve 4% množství na Chromosorbu W,AW. Teplota nástřiku 290 °C, v koloně 218 °C a na detektoru FID 230 °C. Nosným plynem je helium, množství nástřiku 1  $\mu\text{l}$ .

Na chromatogramu lze identifikovat píky methylesterů kyselin palmitové, olejové, linolové a linoleové. Plochy jejich píků se porovnávají se standardem.

### 4.5.2 Určení bodu ekvivalence

Bodem ekvivalence se při separaci surové reakční směsi rozumí takový přídavek vody  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ekviv}}$ , který způsobí nejvyšší transmitanci (nejnižší absorbanci) vzorku srovnáním indexů lomu obou přítomných fází [26]. Přídavek vody  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  je objem přídavku  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  vztahovaný na hmotnost navážky vzorku  $m_{\text{nav}}$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{nav}}} \quad (4.2)$$

kde	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	...	přídavek vody	$\mu\text{l/g}$
	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	...	objem přídavku vody	$\mu\text{l}$
	$m_{\text{nav}}$	...	navážka vzorku do kyvety	g

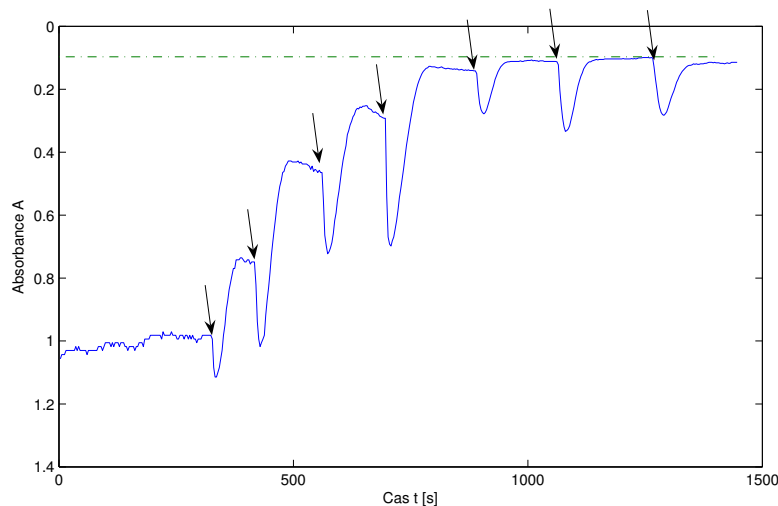
Navážka asi 20 g SRS se v kyvetě nechá temperovat v kyvetovém nástavci Speko-lu 11. Po dostatečném rozmíchání (signál se ustálí) se postupně dávkovačem přidávají známé objemy vody. Z výsledného záznamu se nalezne bod ekvivalence jako přídavek s nejvyšší dosaženou absorbancí.

### 4.5.3 Určení hustoty esterové fáze

Stanovení hustoty bylo prováděno pyknometricky pomocí pyknometru o objemu 25 ml, destilované vody ke zjištění přesného objemu a analytických vah vážících s přesností na čtyři desetinná místa. Výpočet byl prováděn podle vztahu



**Obrázek 6** Záznam z určování bodu ekvivalence. Bylo přidáno celkem 7 přídavek vody (označeny šipkou). Ekvivalenci (čerchovaná hranice) odpovídá 6. přídavek.



$$\rho_{EV} = \rho_{H_2O} \cdot \frac{m_{EV}^p - m^p}{m_{H_2O}^p - m^p} \quad (4.3)$$

kde značí	$\rho_{EV}$	... hustotu esterové fáze	$\text{g/cm}^3$
	$\rho_{H_2O}$	... hustotu destilované vody při laboratorní teplotě	$\text{g/cm}^3$
	$m^p$	... hmotnost prázdného pyknometru	g
	$m_{EV}^p$	... hmotnost pyknometru se vzorkem esterové fáze	g
	$m_{H_2O}^p$	... hmotnost pyknometru s destilovanou vodou	g

#### 4.5.4 Stanovení množství glycerolové a esterové fáze a hustoty GVS

Po separaci v kyvetě se surová reakční směs rozdělí na dvě fáze. Spodní je glycerolová a horní esterová. Měření se provádí pomocí katetometru, přičemž se odečítají výšky tří fázových rozhraní viz obrázek 7.

Výška horního fázového rozhraní  $f_h$  mezi vzduchem a esterovou fází tvoří meniskus. Odečítáno je jeho minimum. Střední fázové rozhraní  $f_s$  mezi esterovou fází a glycerolovou fází a spodní fázové rozhraní  $f_d$  mezi glycerolovou fází a sklem jsou jasné a zřetelné.

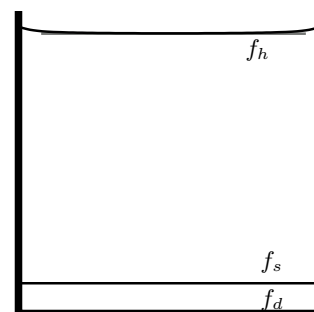
Objemový podíl esterové fáze lze definovat jako

$$\alpha_{EV} = \frac{f_h - f_s}{f_h - f_d} \quad (4.4)$$

a objemový podíl glycerolové fáze

$$\alpha_{GVS} = \frac{f_s - f_d}{f_h - f_d} = 1 - \alpha_{EV} \quad (4.5)$$

**Obrázek 7** Množství fází



zde značí	$\alpha_{EV}$	...	objemový podíl esterové fáze	—
	$\alpha_{GVS}$	...	objemový podíl glycerolové fáze	—
	$f_h$	...	výšku horního mezifází	cm
	$f_s$	...	výšku středního mezifází	cm
	$f_d$	...	výšku dolního mezifází	cm

Zavedením pro všechny vzorky konstantní hustoty esterové fáze  $\rho_{EV}$  lze vypočítat hmotnostní podíl esterové fáze podle vzorce:

$$\beta_{EV} = \frac{m_{EV}}{m_c} = \frac{(f_h - f_s) \cdot S_k \cdot \rho_{EV}}{m_{nav} + m_{H_2O}} \quad (4.6)$$

zde jsou	$\beta_{EV}$	...	hmotnostní podíl esterové fáze	—
	$S_k$	...	průřez kyvety	cm <sup>2</sup>
	$m_c$	...	hmotnost vzorku v kyvetě	g
	$m_{nav}$	...	hmotnost navážky do kyvety	g
	$m_{H_2O}$	...	hmotnost přidané vody	g

Obdobně pro hmotnostní podíl GVS ( $\beta_{GVS}$ ):

$$\beta_{GVS} = \frac{(f_s - f_d) \cdot S_k \cdot \rho_{GVS}}{m_{nav} + m_{H_2O}} = 1 - \beta_{EV} \quad (4.7)$$

Z této rovnice lze vyjádřit neznámou hustotu glycerolové fáze a po úpravě rovnicemi (4.4), (4.5) a (4.6)

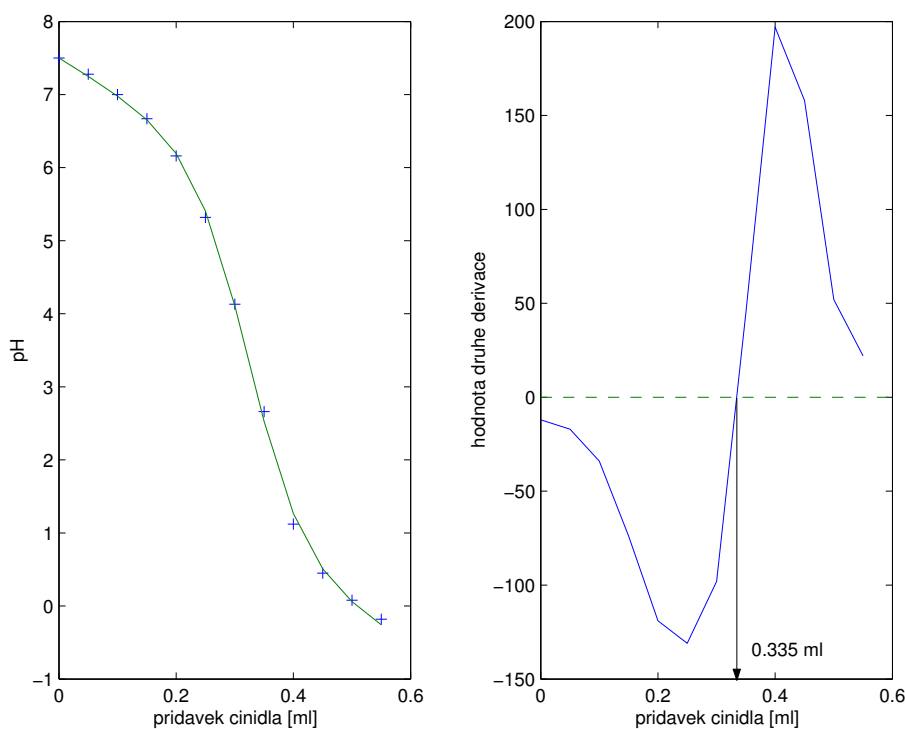
$$\rho_{GVS} = \beta_{GVS} \cdot \frac{m_{nav} + m_{H_2O}}{f_s - f_d} \cdot \frac{1}{S_k} = \frac{\alpha_{EV}}{1 - \alpha_{EV}} \cdot \frac{1 - \beta_{EV}}{\beta_{EV}} \cdot \rho_{EV} \quad (4.8)$$

#### 4.5.5 Stanovení draslíku v esterové fázi

Normou [30] uznaná metoda je acidimetrická titrace odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové v ethanolu.

Do kádinky se na analytických vahách odváží určité množství vzorku. Obyčejně se toto množství pohybuje od 2 do 6 gramů, podle toho, kolik draslíku ve vzorku předpokládáme. Vzorek se zředí elektrolytem, tedy asi 30 ml methanolu p. a. Titruje se standardizovaným ethanolickým roztokem HCl o koncentraci 0,01 mol/l. Indikace ekvivalence se provádí potenciometricky se skleněnou pH elektrodou připojenou k pH-metru. Bod ekvivalence se pak nejlépe odečítá metodou druhé derivace titrační křivky (viz obrázek 8).

**Obrázek 8** Grafické znázornění titrační křivky s vyhodnocením ekvivalence pomocí druhé derivace



Výpočet obsahu draslíku je prováděn podle vzorce

$$K^+ = \frac{390,8 \cdot V_{HCl}^K \cdot f_{HCl}^K}{m_{EV}^K} \quad (4.9)$$

kde jsou	$K^+$	... množství draselného iontu ve vzorku	mg/kg
	$V_{HCl}^K$	... spotřeba odměrného roztoku HCl	ml
	$f_{HCl}^K$	... titrační faktor odměrného roztoku HCl	
	$m_{EV}^K$	... navážka vzorku EV	g

#### 4.5.6 Stanovení čísla kyselosti EV

Stanovení čísla kyselosti se provádí alkalimetrickou titrací ethanolickým roztokem hydroxidu draselného o standardní koncentraci 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Do titrační baňky se naváží okolo 10 g vzorku, zředí se elektrolytem (toluen–ethanol 1 : 3) a titruje se na indikátor fenolftalein do prvního trvalého červeného nádechu roztoku.

Výpočet čísla kyselosti (č. k.) je možný dle vzorce

$$\text{č. k.} = \frac{c_{\text{KOH}}^{\text{č. k.}} \cdot V_{\text{KOH}}^{\text{č. k.}} \cdot M_{\text{KOH}}}{m_{\text{EV}}^{\text{č. k.}}} \quad (4.10)$$

kde	$c_{\text{KOH}}^{\text{č. k.}}$	... koncentrace odměrného roztoku KOH	mol/dm <sup>3</sup>
vystupují	$V_{\text{KOH}}^{\text{č. k.}}$	... spotřeba odměrného roztoku KOH	ml
	$M_{\text{KOH}}$	... molární hmotnost KOH	56,11 g/mol
	$m_{\text{EV}}^{\text{č. k.}}$	... navážka vzorku EV	g
	č. k.	... číslo kyselosti EV	mg/g

### 4.5.7 Stanovení volného glycerolu

Kvantifikace volného glycerolu je prováděna vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (přístroj LCP 4000.1 Ecom; kolona Separon TM SGX, částice 7 μm; refraktometrický detektor RIDK 102, Laboratorní přístroje Praha; mobilní fáze odvzdušněná demineralizovaná voda s průtokem 0,5 ml/min) vodných koncentrátů po extrakci z esterové fáze.

2–10 gramů vzorku esterové fáze se převede do speciálně uspořádaného zařízení (viz obrázek 9) a přidá se cca 5 ml destilované vody.

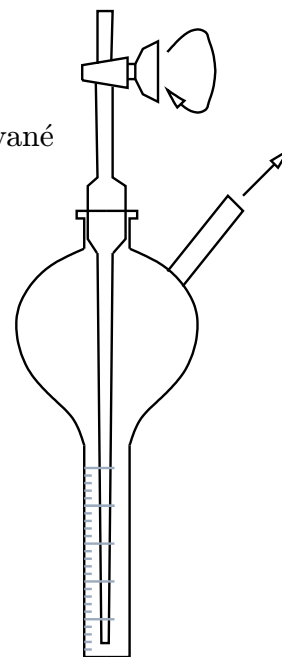
Při otevřeném kohoutu a zapnutém odsávání vodní vývěvou dochází k extrakci, pro kterou postačuje doba 20–30 min. Poté je nutné nechat obě fáze oddělit. Potřebná doba je odvislá především od množství mýdel a glycerolu, pohybuje se v širokém rozmezí 2 hodin až 1 dne. Po dokonalém rozdělení je horní esterová vrstva odsáta kapilárou připojenou na vodní vývěvu. Následně je při zavřeném kohoutu aparatura ponořena do vodní lázně a za působení vakua je vodná vrstva zakoncentrována asi na 1 ml. Takto připravený vzorek je již možný k dávkování do smyčky kapalinového chromatografu. Vyhodnocuje se plocha píku a porovnává se s kalibrační přímkou podle vzorce

$$w_G = \frac{(S - q) \cdot V_{\text{extrakt}}}{k \cdot m_{\text{EV}}} \quad (4.11)$$

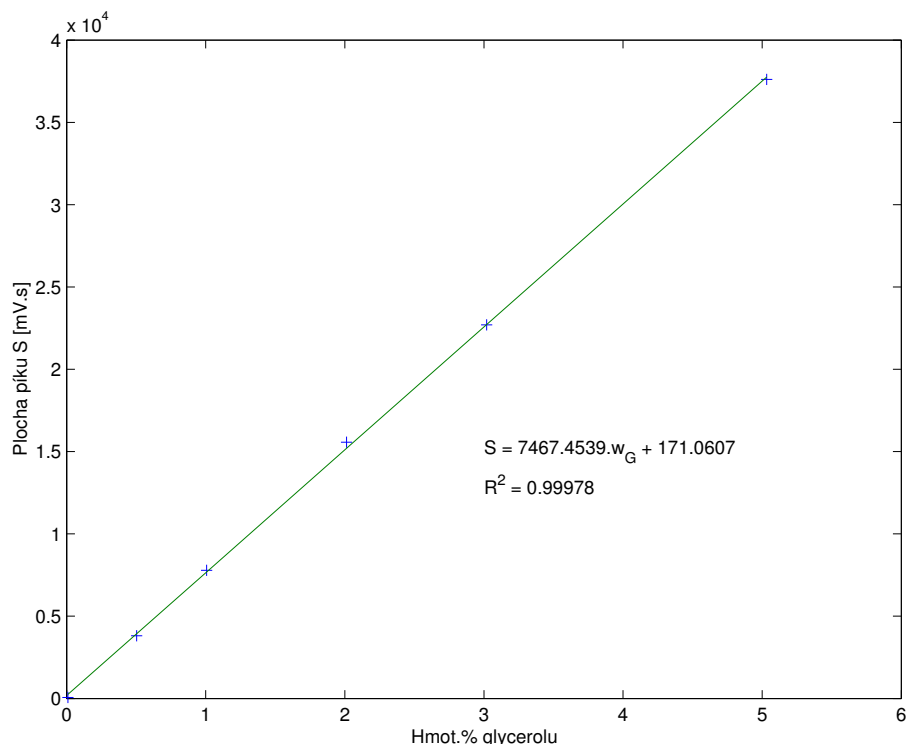
s veličinami	$w_G$	... hmotnostní zlomek volného glycerolu	
	$S$	... plocha píku na chromatogramu	mV · s
	$q$	... absolutní člen lineární kalibrační přímky	mV · s
	$k$	... směrnice lineární kalibrační přímky	mV · s
	$V_{\text{extrakt}}$	... množství extraktu po zakoncentrování	ml
	$m_{\text{EV}}$	... navážka vzorku esterové fáze	g

Hustota extraktu je považována za jednotkovou ( $\rho_{\text{extrakt}} = 1 \text{ g/ml}$ ).

**Obrázek 9** Zařízení pro extrakci glycerolu z EV



Obrázek 10 Kalibrační přímka volného glycerolu



#### 4.5.8 Stanovení uhličitanu draselného a draselných mýdel v GVS

Glycerolová vrstva je polární a kromě vody a dalších látek obsahuje uhličitanu a vedlejší reakcí vznikající mýdla. Stanovení obou látek se provádí v jediné acidimetrické titraci kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,1 mol/l. Titrační křivka vykazuje dva skoky.

První z nich odpovídá reakci



Druhý skok zahrnuje dvě reakce

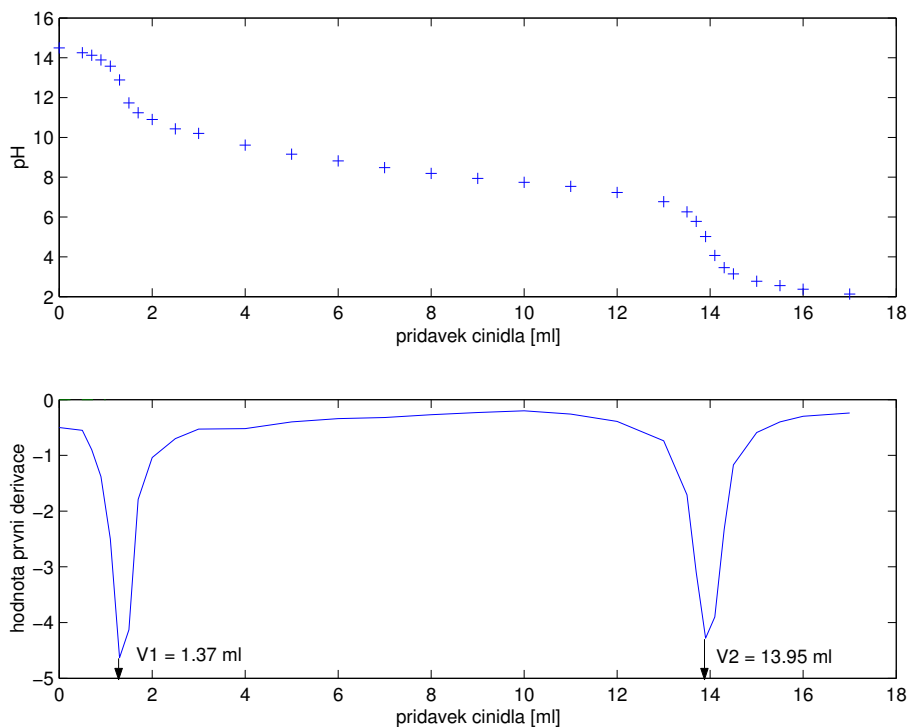


Průběh titrace se sleduje pomocí pH měrné elektrody a ekvivalence se vyhodnocuje nejjednodušeji metodou numericky získané první (viz obrázek 11) či druhé derivace (viz obrázek 8) v bodě. Výhodnější je použití druhé derivace, neboť dokáže odhalit inflexní bod ležící i mezi naměřenými body. Proto veškeré prováděné analýzy titračních křivek byly prováděny metodou druhé derivace.

Výpočetní vztahy:

$$w_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}}^{um} \cdot V_1^{um} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{GVS}}^{um}} \quad (4.14a)$$

**Obrázek 11** Grafické znázornění titrační křivky s vyhodnocením ekvivalence pomocí první derivace



$$w_M = \frac{c_{\text{HCl}}^{um} \cdot (V_2^{um} - 2V_1^{um}) \cdot 10^{-3} \cdot M_M}{m_{\text{GVS}}^{um}} \quad (4.14b)$$

kde jsou:

$w_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	...	hmotnostní zlomek uhličitanu	
$w_M$	...	hmotnostní zlomek mýdel	
$c_{\text{HCl}}^{um}$	...	koncentrace odměrného roztoku HCl	mol/l
$M_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	...	molární hmotnost uhličitanu draselného	g/mol
$M_M$	...	molární hmotnost mýdla	g/mol
$m_{\text{GVS}}^{um}$	...	hmotnost navážky glycerolové fáze	g
$V_1^{um}$	...	objem titračního činidla do první ekvivalence	ml
$V_2^{um}$	...	objem titračního činidla do druhé ekvivalence	ml

Tyto vztahy platí za předpokladu, že na počátku v roztoku nejsou přítomny žádné hydrogenuhličitanu. Jinak jsou v druhém skoku nerozlišitelné hydrogenuhličitanu (původně přítomné) od mýdel.

## Kapitola 5

# Výsledky měření a diskuse

### 5.1 Ovlivňování separace heterogenní reakční směsi

Za konstantních podmínek byla vyrobena surová reakční směs, u níž byl kontrolována konverze řepkového oleje. Její hodnota se pohybovala kolem průměru 98,1 %.

Práce na stanovení a ověření statistického lineárního modelu se skládala ze čtyř kroků:

1. pokusy dle plánu Placketta a Burmana
2. přidané pokusy v mezihodnotách nezávisle proměnných
3. výpočet parametrů lineárních regresních modelů pro všechny závisle proměnné
4. navržení a uskutečnění ověřovacích pokusů

Každý experiment byl minimálně dvakrát opakován (tři z pokusů třikrát). Zároveň byly transmitanční změny během všech pokusů zaznamenávány na zapisovači a digitálně ve formě absorbance v počítači. Ukázka záznamu z pokusu je zachycena na obrázku 12.

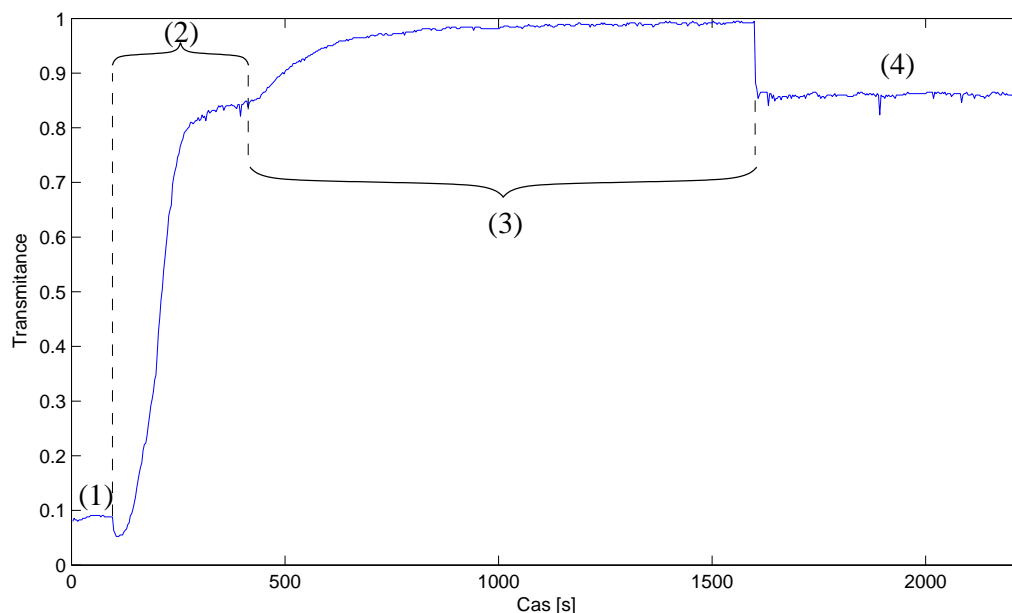
#### 5.1.1 Pokusy dle designu Plackett-Burmana

Z vybraných nezávisle proměnných (strana 31) byl vytvořen plán osmi pokusů (tabulka 3) podle Plackett-Burmana dle tabulky 2.

Bod ekvivalence přídavku vody byl stanoven zprůměrováním výsledků ze dvou navážek SRS, jeho hodnota činí  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ekviv}} = 22 \mu\text{l/g}$ . S touto hodnotou se počítá pro všechny pokusy.

Po vypršení doby sedimentace byly obsahy kyvet analyzovány a výsledky analýz jsou uvedeny v souhrnné tabulce 5. Pokusy nesou označení  $N^{(1)}$ ,  $N^{(2)}$ , případně  $N^{(3)}$  kde  $N = 1-8$  je číslo pokusu a horní index jeho opakování.

**Obrázek 12** Transmittanční změny během pokusu 6 dle Plackett-Burmana. Fáze (1) je ustálení experimentálních podmínek, fáze (2) nastává po přidavku vody, fáze (3) pak po vypnutí míchání – sedimentační křivka, rozmíchání zachycuje fáze (4). Zachycena není fáze (5), tedy konečná sedimentace, separace.



**Tabulka 3** Konkrétní podmínky pokusů podle Plackett-Burmana

Pokus č.	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$
	Tep- lota [°C]	Přídavek vody (násobek ekvivalence) —	Použití kyseliny —	Otáčky míchadla [rpm]	Doba míchání [min]	Opakování rozmíchání —	Doba sedi- mentace [hod]
1	40	1,5	ano	1300	15	bez	0,5
2	26	1,5	ano	2800	5	ano	0,5
3	26	1	ano	2800	15	bez	24
4	40	1	ne	2800	15	ano	0,5
5	26	1,5	ne	1300	15	ano	24
6	40	1	ano	1300	5	ano	24
7	40	1,5	ne	2800	5	bez	24
8	26	1	ne	1300	5	bez	0,5

### 5.1.2 Pokusy v mezihodnotách intervalů

K vyhodnocení modelů vícenásobnou lineární regresí byly přidány čtyři pokusy, kombinující různé mezihodnoty zkoumaných intervalů nezávisle proměnných podle tabulky 4. K označení pokusu přibývá rozlišující písmeno p.

Výsledky analýz obou fází jsou tabelovány v tabulce 5. Do označení pokusu opět přibývá horní index <sup>(i)</sup> podle počtu zopakování.



**Tabulka 4** Složení pokusů s mezihodnotami nezávisle proměnných

Pokus č.	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$
	Tep- lota [°C]	Přídavek vody (násobek ekvivalence) —	Použití kyseliny —	Otáčky míchadla [rpm]	Doba míchání [min]	Opakování rozmíchání —	Doba sedi- mentace [hod]
1p	26	1,25	ano	2020	10	ano	0,5
2p	33	1,25	ne	2800	10	poloviční doba sedimentace	24
3p	33	1,5	koncentrace 0,31 mol/l	1300	5	poloviční doba sedimentace	15
4p	40	1	koncentrace 0,31 mol/l	2020	15	bez	15

### 5.1.3 Vyhodnocení naměřených dat

Na zkoumaný systém bylo pohlíženo jako na lineární model, proto byla naměřená data (závisle proměnné) vyhodnocována vícenásobnou lineární regresí v programu Qcexpert. Hodnoty nezávisle proměnných byly normovány podle [25], takže nabývají jednotných hodnot  $-1$  až  $+1$ . Vstupem do vícenásobné lineární regrese jsou všechna data z tabulky 5, bez ohledu na to, jak se jednotlivá opakování téhož pokusu liší. Ovšem pak byly odstraňovány body, které byly na základě McCulloh-Meterova grafu a pomocně také Williamsova grafu označeny jako vlivné či vybočující. U každého z lineárních modelů byla zaznamenána hodnota vícenásobného korelačního koeficientu  $R$  a kontrolovány závěry z testování hypotéz:

- Fisher-Snedecorův test významnosti modelu – model je významný,
- Scottovo kritérium multikolinearity – model je korektní,
- Cook-Weisbergův test heteroskedasticity – rezidua vykazují homoskedasticitu,
- Jarque-Berrův test normality – rezidua mají normální rozdělení,
- Waldův test autokorelace – autokorelace je nevýznamná,
- Znaménkový test reziduí – v reziduích není trend.

Konečným výsledkem vícenásobné lineární regrese je však rovnice s takovými proměnnými, které byly na hranici významnosti 0,05 označeny jako významné. Následující přehled ukazuje rovnici s kompletní sadou nezávisle proměnných a poté analýzu jen s významnými proměnnými.

#### Objemový podíl esterové fáze

$$\alpha_{EV} = 0,8739 - 0,00275 \cdot X_1 - 0,00198 \cdot X_2 - 0,00171 \cdot X_3 + 0,00182 \cdot X_4 - 0,00616 \cdot X_5 + 0,000278 \cdot X_6 - 0,00252 \cdot X_7; \quad R = 0,7620 \quad (5.1a)$$

$$\alpha_{EV} = 0,8747 - 0,00647 \cdot X_5; \quad R = 0,6055 \quad (5.1b)$$

#### Hmotnostní podíl esterové fáze

$$\beta_{EV} = 0,843 + 0,001014 \cdot X_1 + 0,001579 \cdot X_2 - 0,0063 \cdot X_3 - 0,00461 \cdot X_4 - 0,00977 \cdot X_5 + 0,00257 \cdot X_6 - 0,00915 \cdot X_7; \quad R = 0,7984 \quad (5.2a)$$

$$\beta_{EV} = 0,8445 - 0,00839 \cdot X_5 - 0,00695 \cdot X_7; \quad R = 0,7035 \quad (5.2b)$$

Tabulka 5 Analýzy vzorků ze všech pokusů

Označení pokusu	$\alpha_{EV}$ —	$\beta_{EV}$ —	$K^+$ [ mg/kg]	$w_G$ [%]	č. k. [ mgKOH/g]	$\alpha_{GVS}$ —	$\beta_{GVS}$ —	$\varrho_{GVS}$ [ g/cm <sup>3</sup> ]	$w_{K_2CO_3}$ [%]	$w_M$ [%]
1 <sup>(1)</sup>	0,8690	0,8383	99,3	0,201	1,242	0,1310	0,1617	1,127	0,56	13,25
1 <sup>(2)</sup>	0,8845	0,8499	241,3	0,343	1,105	0,1155	0,1501	1,191	1,14	14,93
1 <sup>(3)</sup>	0,8591	0,8282	106,3	0,136	1,179	0,1409	0,1718	1,113	0,73	11,98
1p <sup>(1)</sup>	0,8740	0,8511	88,2	0,164	0,762	0,1260	0,1489	1,068	0,79	14,56
1p <sup>(2)</sup>	0,8665	0,8358	52,2	0,069	0,816	0,1335	0,1642	1,122	0,56	17,52
2 <sup>(1)</sup>	0,8952	0,8682	160,0	0,442	1,112	0,1048	0,1318	1,141	0,84	13,97
2 <sup>(2)</sup>	0,8758	0,8490	186,2	0,342	1,282	0,1242	0,1510	1,104	0,85	14,93
2p <sup>(1)</sup>	0,8717	0,8255	21,0	0,026	0,121	0,1283	0,1745	1,263	1,65	14,7
2p <sup>(2)</sup>	0,8689	0,8331	21,1	0,026	0,122	0,1311	0,1669	1,168	1,29	15,5
3 <sup>(1)</sup>	0,8771	0,8639	47,8	0,106	0,404	0,1229	0,1361	0,990	1,38	18,46
3 <sup>(2)</sup>	0,8726	0,8277	37,0	0,054	0,424	0,1274	0,1723	1,254	1,27	15,13
3p <sup>(1)</sup>	0,8512	0,8172	24,6	0,021	0,428	0,1488	0,1828	1,125	0,62	15,14
3p <sup>(2)</sup>	0,8418	0,8096	19,4	0,010	0,423	0,1582	0,1904	1,102	0	16,69
4 <sup>(1)</sup>	0,8801	0,8528	408,8	0,732	0,038	0,1199	0,1472	1,115	1,01	14,17
4 <sup>(2)</sup>	0,8800	0,8523	237,0	0,470	0,076	0,1200	0,1477	1,118	1,73	15,85
4 <sup>(3)</sup>	0,8691	0,8336	374,0	0,728	0,051	0,1309	0,1664	1,166	0,74	19,13
4p <sup>(1)</sup>	0,8603	0,8388	89,2	0,197	0,167	0,1397	0,1612	1,041	0,68	17,38
4p <sup>(2)</sup>	0,8573	0,8272	90,1	0,162	0,167	0,1427	0,1728	1,105	0,71	15,44
5 <sup>(1)</sup>	0,8652	0,8436	19,9	0,022	0,171	0,1348	0,1564	1,046	0,24	15,61
5 <sup>(2)</sup>	0,8699	0,8376	14,5	0,016	0,193	0,1301	0,1624	1,141	1,54	15,56
6 <sup>(1)</sup>	0,8747	0,8488	47,7	0,060	0,418	0,1253	0,1512	1,094	1,38	11,84
6 <sup>(2)</sup>	0,8765	0,8384	27,0	0,033	0,563	0,1235	0,1616	1,203	1,28	15,45
7 <sup>(1)</sup>	0,8678	0,8348	41,5	0,070	0,170	0,1322	0,1652	1,144	1,5	15,39
7 <sup>(2)</sup>	0,8856	0,8575	25,1	0,030	0,215	0,1144	0,1425	1,133	1,46	16,38
8 <sup>(1)</sup>	0,8909	0,8656	296,6	0,632	0,034	0,1091	0,1344	1,115	0,16	12,87
8 <sup>(2)</sup>	0,8829	0,8742	184,7	0,409	0,063	0,1171	0,1258	0,954	1,58	16,75
8 <sup>(3)</sup>	0,8903	0,8631	182,1	0,371	0,059	0,1097	0,1369	1,133	1,65	15,13

**Obsah draslíku**

$$K^+ = 113,56 + 15,02 \cdot X_1 - 36,42 \cdot X_2 - 27,17 \cdot X_3 + 29,85 \cdot X_4 + 11,23 \cdot X_5 + 35,7 \cdot X_6 - 97,18 \cdot X_7; \quad R = 0,9735 \quad (5.3a)$$

$$K^+ = 97,32 - 23,73 \cdot X_2 - 10,76 \cdot X_3 + 16,69 \cdot X_4 + 12,94 \cdot X_6 - 74,86 \cdot X_7; \quad R = 0,9734 \quad (5.3b)$$

**Číslo kyselosti**

$$\begin{aligned} \text{č. k.} = & 0,4465 + 0,0156 \cdot X_1 + 0,2066 \cdot X_2 + 0,3259 \cdot X_3 + 0,02241 \cdot X_4 + \\ & + 0,00108 \cdot X_5 - 0,0023 \cdot X_6 - 0,1352 \cdot X_7; \quad R = 0,9781 \end{aligned} \quad (5.4a)$$

$$\text{č. k.} = 0,4464 + 0,203 \cdot X_2 + 0,3231 \cdot X_3 - 0,132 \cdot X_7; \quad R = 0,9734 \quad (5.4b)$$

**Volný glycerol**

$$\begin{aligned} w_G = & 0,2176 + 0,01117 \cdot X_1 - 0,07451 \cdot X_2 - 0,0494 \cdot X_3 + 0,06562 \cdot X_4 + \\ & + 0,01226 \cdot X_5 + 0,06545 \cdot X_6 - 0,1998 \cdot X_7; \quad R = 0,9761 \end{aligned} \quad (5.5a)$$

$$\begin{aligned} w_G = & 0,2184 - 0,07778 \cdot X_2 - 0,04912 \cdot X_3 + 0,06653 \cdot X_4 + \\ & + 0,06331 \cdot X_6 - 0,1998 \cdot X_7; \quad R = 0,9734 \end{aligned} \quad (5.5b)$$

**Objemový podíl glycerolové fáze**

$$\begin{aligned} \alpha_{GVS} = & 0,1261 + 0,00275 \cdot X_1 + 0,00198 \cdot X_2 + 0,00171 \cdot X_3 - 0,00182 \cdot X_4 + \\ & + 0,00616 \cdot X_5 - 0,000278 \cdot X_6 + 0,00252 \cdot X_7; \quad R = 0,7620 \end{aligned} \quad (5.6a)$$

$$\alpha_{GVS} = 0,1253 + 0,00647 \cdot X_5; \quad R = 0,6055 \quad (5.6b)$$

**Hmotnostní podíl glycerolové fáze**

$$\begin{aligned} \beta_{GVS} = & 0,157 - 0,001014 \cdot X_1 - 0,001579 \cdot X_2 + 0,0063 \cdot X_3 + 0,00461 \cdot X_4 + \\ & + 0,00977 \cdot X_5 - 0,00257 \cdot X_6 + 0,00915 \cdot X_7; \quad R = 0,7984 \end{aligned} \quad (5.7a)$$

$$\beta_{GVS} = 0,1555 + 0,00839 \cdot X_5 + 0,00695 \cdot X_7; \quad R = 0,7035 \quad (5.7b)$$

**Hustota glycerolové fáze**

$$\begin{aligned} \rho_{GVS} = & 1,1219 + 0,01772 \cdot X_1 + 0,01094 \cdot X_2 + 0,002542 \cdot X_3 + 0,01459 \cdot X_4 - \\ & - 0,00315 \cdot X_5 + 0,0072 \cdot X_6 + 0,009694 \cdot X_7; \quad R = 0,4682 \end{aligned} \quad (5.8)$$

Model byl shledán jako nevýznamný.

**Obsah uhličitanů v glycerolové fázi**

$$\begin{aligned} w_{K_2CO_3} = & 1,1575 - 0,1516 \cdot X_1 - 0,0305 \cdot X_2 - 0,1994 \cdot X_3 - 0,0906 \cdot X_4 - \\ & - 0,1359 \cdot X_5 - 0,0339 \cdot X_6 + 0,2336 \cdot X_7; \quad R = 0,9054 \end{aligned} \quad (5.9a)$$

$$w_{K_2CO_3} = 1,1285 - 0,1721 \cdot X_3 + 0,2008 \cdot X_7; \quad R = 0,7013 \quad (5.9b)$$

**Obsah mýdel v glycerolové fázi**

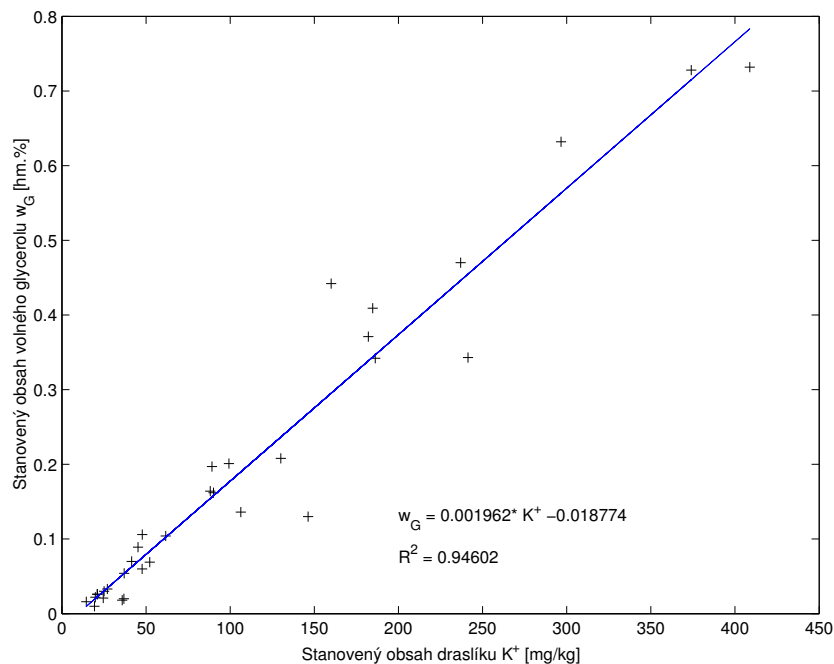
$$\begin{aligned} w_M = & 15,857 + 0,4461 \cdot X_1 - 1,1676 \cdot X_2 + 0,7489 \cdot X_3 - 0,47 \cdot X_4 - \\ & - 0,7114 \cdot X_5 + 0,7512 \cdot X_6 + 1,3377 \cdot X_7; \quad R = 0,6200 \end{aligned} \quad (5.10a)$$

$$w_M = 15,434 - 0,4808 \cdot X_2 + 0,7025 \cdot X_7; \quad R = 0,5040 \quad (5.10b)$$

Vícenásobnou lineární regresi splňují dobře závisle proměnné týkající se esterové fáze – obsah draslíku, volný glycerol a číslo kyselosti. Ostatní závisle proměnné již lineární závislost splňují daleko hůře.

Z hodnot vyplývá, že množství draslíku a volného glycerolu jsou na sobě navzájem lineárně závislé (obrázek 13). Prakticky to znamená, čím méně draslíku v esterové fázi, tím méně i volného glycerolu.

**Obrázek 13** Vzájemná závislost mezi množstvími draslíku a volného glycerolu sestavená ze všech získaných dat.



#### 5.1.4 Ověřovací pokusy

Byla provedena volba závisle proměnných  $K^+$ ,  $w_g$  a č.k. a volba dvou nezávisle proměnných (obsah kyseliny, opakování rozmíchání). Zbylé nezávisle proměnné byly vypočítány ze soustavy 3 lineárních rovnic pro tři neznámé. Experimentální hodnoty byly porovnány se zvolenými závisle proměnnými. Celý postup se zopakoval ještě jednou pro jiné zvolené proměnné.

Pro tento výpočetní proces je velice důležitá volba ať už závisle nebo nezávisle proměnných, aby zbylé vypočítané hodnoty ležely uvnitř použitých experimentálních intervalů.

Číslo pokusů byla odlišena písmenem o.

Povzbuzujících výsledků bylo dosaženo u stanoveného a modelového množství draslíku. Číslo kyselosti a volný glycerol vykazují nižší hodnoty, než jsou modelové a s větší chybou (tabulka 6).

Tabulka 6 Ověřovací pokusy

	Proměnná	Jednotka	(1o)	(2o)		
Zvolené parametry	$K^+$	mg/kg	127,8	72,0		
	$w_G$	%	0,251	0,180		
	č. k.	mgKOH/g	0,6630	0,5810		
	$X_3$ – koncentrace kyseliny	mol/l	0,31	0,62 (ano)		
	$X_6$ – opakování rozmíchání	—	bez	ano		
Vypočtené parametry	$X_2$ – přídavek vody (násobek ekvivalence)	—	1,38	1,13		
	$X_4$ – otáčky míchadla	rpm	1430	2480		
	$X_7$ – sedimentace	hod	2	20		
Analýza	$K^+$	mg/kg	146,3	130,1	45,3	61,7
	$w_G$	%	0,130	0,208	0,089	0,104
	č. k.	mgKOH/g	0,4022	0,4235	0,4474	0,4585

### 5.1.5 Hraniční pokus

Dle normy [30] je pro bionaftu přípustná hodnota volného glycerolu 0,02 % a množství alkalických kovů (draslíku) má hranici 5 mg/kg. Pouze málo pokusů dosáhlo hranice pro volný glycerol a žádný v množství draslíku. Ze získaných rovnic však jde vytvořit taková kombinace proměnných na hranicích intervalů, které mají snížit tyto analyty na minimum a takový pokus byl také proveden. Proměnné, které byly v regresi označeny jako nevýznamné, byly udržovány na svých středních hodnotách intervalů (tabulka 7).

Tabulka 7 Parametry hraničního pokusu

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$
Pokus č.	Teplota	Přídavek vody (násobek ekvivalence)	Použití kyseliny	Otáčky míchadla	Doba míchání	Opakování rozmíchání	Doba sedimentace
	[°C]	—	—	[rpm]	[min]	—	[hod]
3o	33	1,5	ano	1300	10	bez	24

Shrnutí výsledků analýz a vypočtených hodnot z modelů zobrazuje tabulka 8.

**Tabulka 8** Srovnání výpočtů z modelů s analýzou hraničního pokusu

Analyt	Jednotka	Model	Analýza	
$K^+$	mg/kg	-41,7	35,8	36,8
$w_G$	%	-0,238	0,018	0,02
č. k.	mgKOH/g	0,8405	1,0605	1,1254

Tento pokus nedopadl přímo podle nároků na něj kladených. Sice množství volného glycerolu bylo zaznamenáno na hranici normy, ale obsah draslíku se nedostal ani na úroveň nejlepšího z pokusů při tvorbě modelu.

## 5.2 Model sledování sedimentace pomocí absorban- ce

Veškerá naměřená data zpracovávaná nelineární regresí byla normována. To znamená, že celý soubor hodnot absorbancí  $\mathcal{A}$  byl podělen počáteční absorbancí  $\mathcal{A}_0$ . Ve vztahu k teoretickým odvozením se jedná o podíl rovnic (3.11) a (3.13) odvozených na straně 24. Odstraní se tak konstanty  $\varepsilon$ ,  $\ell$ ,  $m_{\text{emul}}$ ,  $V_{\text{GVS}}^{\text{celk}}$  a  $\varrho_{\text{GVS}}$  a zbyde pouze integrál distribuční funkce od 0 do  $r$  s přímou vazbou na absorbanci. Nechť pak výsledné funkce  $y = f(F(r_0, r_s, \dots)) = f(\varkappa, F(r_0), t_0, \dots)$  jsou nazývány normované absorbance (normované proměnné).

### 5.2.1 Navržené distribuční funkce

Na základě matematického modelu (strana 22), jenž vyústuje v rovnice (3.11) nebo (3.14) je úkolem nalézt takovou rozdělovací funkci, která nejlépe odpovídá naměřeným datům. Bylo testováno několik voleb.

1. rozdělení vycházející z Gaussovy funkce
2. lineárně-exponenciální funkce s kvadratickým členem v argumentu (označována jako rozdělení 2)
3. statisticky získaná funkce ve tvaru Lorentzova píku

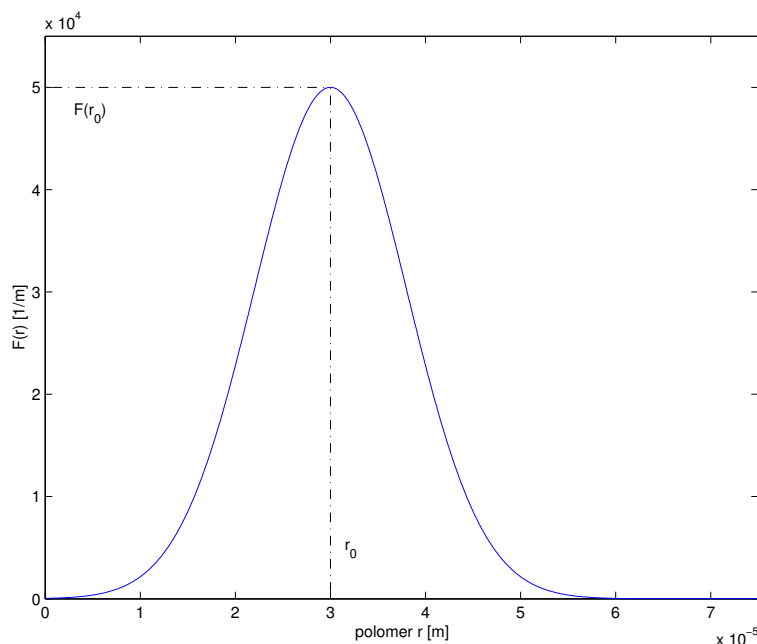
#### 5.2.1.1 Gaussovo normální rozložení

Na začátek bylo uvažováno Gaussovo normální rozdělení ve tvaru:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(x-\nu)^2}{2\sigma^2}} = F(r_0) \cdot e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (5.11)$$

Tato rovnice s parametry  $\nu$  střední hodnoty a rozptylu  $\sigma^2$  byla podrobena matematické analýze průběhu. Výsledný vztah má tvar (5.12), význam úprav je patrný z ilustrativního obrázku 14.

**Obrázek 14** Upravené Gaussovo rozložení (rovnice (5.12)) s parametry souřadnic maxima  $[r_0, F(r_0)] = [3 \cdot 10^{-5} \text{ m}; 5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}]$



$$F(r) = F(r_0) \cdot e^{-\pi F(r_0)^2 (r-r_0)^2} \quad (5.12)$$

Integrací funkce (5.12) v mezích od 0 do  $r$  se získá vztah

$$y = \int_0^r F(r) dr = \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} [F(r_0)\sqrt{\pi}(r - r_0)] + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} (F(r_0)r_0\sqrt{\pi}) \quad (5.13)$$

Dle modelových představ závisí přítomnost frakce částic s určitým poloměrem  $r$  na čase  $t$  vztahem (3.6). Dosazením rovnice (3.6) do integrálního vztahu (5.13) se získá funkce normované proměnné jako funkce času

$$y = \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} \left[ \varkappa F(r_0)\sqrt{\pi} \left( \frac{1}{\sqrt{t}} - \frac{1}{\sqrt{t_0}} \right) \right] + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} \left( \varkappa F(r_0)\sqrt{\frac{\pi}{t_0}} \right) \quad (5.14)$$

Vztah (5.14) byl pro parametry uvedené v obrázku 14 vypočítán a tato data byla podrobena nelineární regresi metodou Levenberg-Marquardt v programu Matlab. Vypočítané hodnoty parametrů se shodovaly s použitými teoretickými parametry.

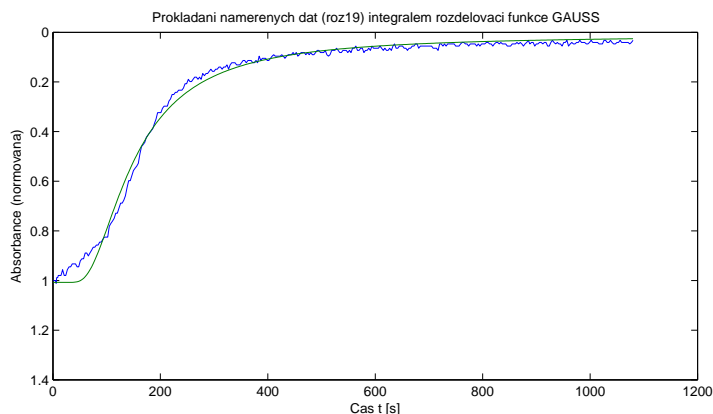
Nelineární regresi experimentálních archivních záznamů závislosti absorbance na čase při sedimentaci (například zobrazený na obrázku 15) byla získána dobrá shoda mezi experimentem a navrženou distribuční funkcí a je možné rozdělovací funkci přijmout.

Přesto, byly učiněny pokusy s jinými rozdělovacími funkcemi a přezkoumáváno jejich použití.

### 5.2.1.2 Příklad jiného rozdělení (Rozdělení 2)

Druhá navržená rozdělovací funkce je matematického tvaru:

**Obrázek 15** Výsledek nelineární regrese dat modelu s Gaussovým rozložením, parametry  $t_0 = 155,1$  s,  $F(r_0) = 32\,270$  m<sup>-1</sup>



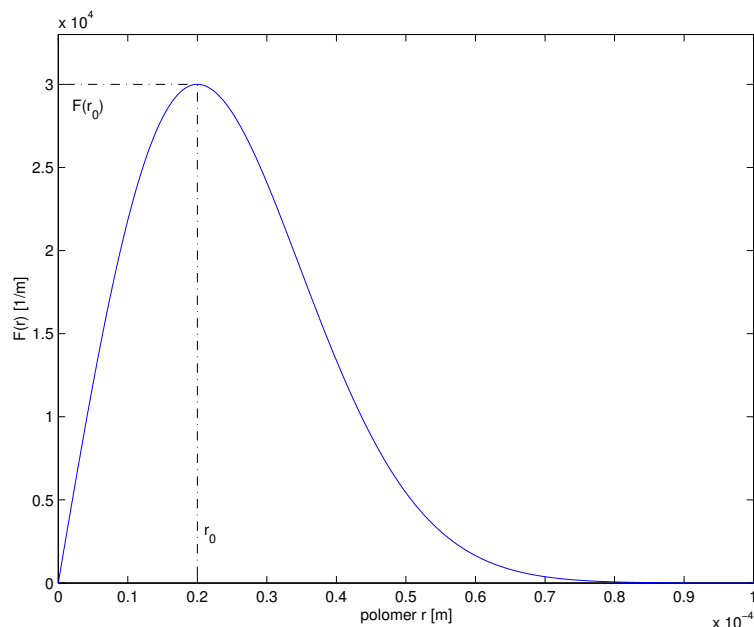
$$F(r) = br \cdot e^{-ar^2} \quad (5.15)$$

Z analýzy o průběhu funkce, stejným postupem jako v prvním případě, lze rovnici (5.15) upravit do tvaru

$$F(r) = F(r_0) \cdot \frac{\sqrt{e}}{r_0} \cdot r \cdot e^{-\frac{r^2}{2r_0^2}} \quad (5.16)$$

Představu o tvaru tohoto rozdělení si lze udělat z obrázku 16

**Obrázek 16** Rozdělení 2 podle rovnice (5.16), parametry  $[r_0, F(r_0)] = [2 \cdot 10^{-5}$  m;  $3 \cdot 10^4$  m<sup>-1</sup>]



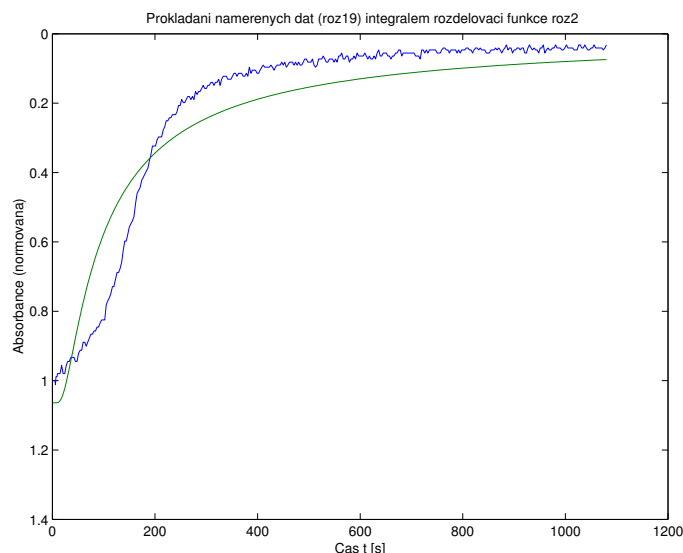
Integrací od 0 do  $r$  a substitucí za čas  $t$  se získá vztah

$$y = -F(r_0)\kappa \cdot \sqrt{\frac{e}{t_0}} \cdot \left( e^{-\frac{t_0}{2t}} - 1 \right) \quad (5.17)$$



Získaná funkce (5.17) byla vyčíslena se zvolenými parametry distribuce, které byly nelineární regresí opět získány. Ale testováním na archivních záznamech se tato funkce ukázala jako relativně nevhodná, nepopisující chování tohoto systému (viz obrázek 17) a byla vyloučena.

**Obrázek 17** Testování rozdělení 2 pro ukázkový soubor dat, parametry  $[r_0; F(r_0)] = [2,91 \cdot 10^{-5} \text{ m}; 23\,002 \text{ m}^{-1}]$



### 5.2.1.3 Odvození rozdělovací funkce přímo z naměřených dat závislosti absorbance na čase

Zkoumáním několika digitálních záznamů absorbance na čase bylo vypořazováno to, že pokud se provede substituce podle  $x = \sqrt{t}$ , získá se vysoce symetrická sigmoidální křivka (viz obrázek 18), kterou lze úspěšně proložit funkcí

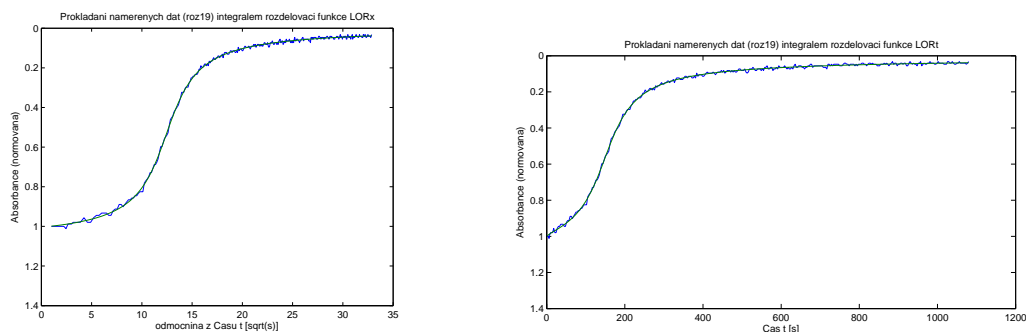
$$f(x) = \frac{A}{\pi} \cdot \left[ \operatorname{arctg} \frac{2(x - x_s)}{w} + \operatorname{arctg} \frac{2x_s}{w} \right] + k \quad (5.18)$$

Tato funkce je integrálem Lorentzova píku [31, 32, 33] (obrázek 19). Lorentzova (či též Cauchyova) funkce je tvaru

$$y(x) = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_s)^2 + w^2} \quad (5.19)$$

V předchozích vztazích (5.18) a (5.19) jsou zavedeny symboly:  $x_s$  je  $x$ -ová souřadnice maxima Lorentzova píku,  $w$  má význam šířky píku v poloviční výšce a  $A$  je plocha píku od  $x = -\infty$  do  $x = \infty$ ,  $k$  je integrační konstanta. Náčrt funkce podle rovnice (5.19) v obrázku 19.

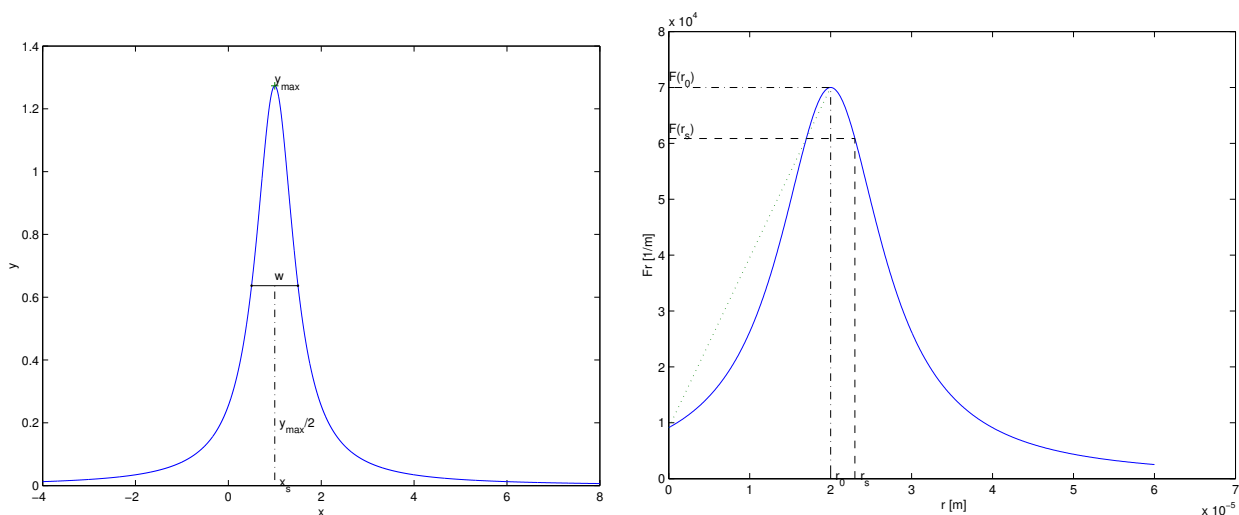
**Obrázek 18** Analýza naměřených dat pomocí Lorentzovy funkce



Po substituci  $x = \sqrt{t}$

Nelineární regrese funkcí podle (5.18) v proměnných  $\mathcal{A}$  a  $t$ :  
 $A = -1,0697$ ,  $w = 4,7593 \text{ s}^{1/2}$ ,  
 $t_s = 154,7891 \text{ s}$ ,  $k = 1,0044$

**Obrázek 19** Náčrt Lorentzovy funkce



Původní funkce (5.19)

Jako rozdělovací funkce (5.20)

Po zpětné substituci a s použitím vztahu (3.6) byla provedena derivace funkce (5.18) podle poloměru částic  $r$ , provedena analýza průběhu získané funkce a získán konečný tvar rozdělení

$$F(r) = \frac{(r_s - r_0) \cdot r_0 \cdot F(r_0)}{r^2 - 2r_0r + r_0r_s} \quad (5.20)$$

kde při  $r_0$  nastává maximum této funkce  $F(r_0)$ ,  $r_s$  vzniká aplikací vzorce (3.6) na  $t_s$ , při převádění optimalizovaných parametrů  $A, w, t_s$  na distribuční funkci (obrázek 19) lze také použít následující vztahy

$$r_0 = \frac{4\chi^2 r_s}{4\chi^2 + w^2 r_s^2} \quad (5.21)$$

$$F(r_0) = -\frac{A}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{r_0(r_s - r_0)}} \quad (5.22)$$

veličiny  $t_0$ ,  $t_s$  a  $w$  jsou svázány vztahem

$$t_0 = t_s \cdot \left(1 + \frac{w^2}{4t_s}\right)^2 \quad (5.23)$$

Integrací funkce (5.20) se získá vztah

$$\begin{aligned} y &= \int_0^r \frac{(r_s - r_0) \cdot r_0 \cdot F(r_0)}{r^2 - 2r_0r + r_0r_s} dr = \\ &= F(r_0) \sqrt{r_0(r_s - r_0)} \cdot \left[ \operatorname{arctg} \frac{\frac{r}{r_0} - 1}{\sqrt{\frac{r_s}{r_0} - 1}} + \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\frac{r_s}{r_0} - 1}} \right] \end{aligned} \quad (5.24)$$

Funkci proměnné  $t$  získáme s pomocí vztahu (3.6)

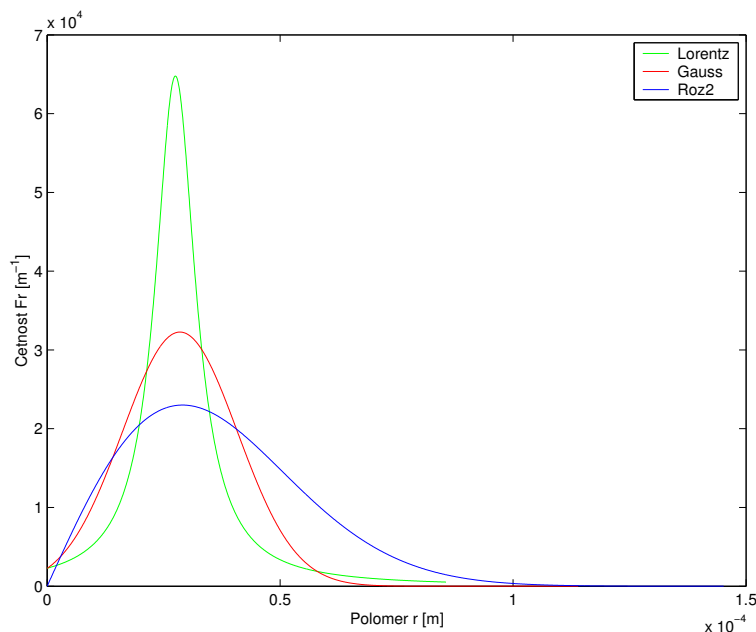
$$y = F(r_0) \sqrt{r_0(r_s - r_0)} \cdot \left( \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{\frac{t_0}{t}} - 1}{\sqrt{\sqrt{\frac{t_0}{t_s}} - 1}} + \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\frac{t_0}{t_s}} - 1}} \right) \quad (5.25)$$

Bylo vyzkoušeno, že nelineární regrese dat funkcemi (5.25) a (5.18) mají shodné výsledky. K ukončení iteračního procesu dochází již po pár iteracích, je proto velmi rychlá a také odolná vůči nástřelu parametrů, šumu naměřených dat.

Nalezením Lorentzovy distribuční funkce se docíluje vynikajícího ztotožnění experimentu s modelem.

Distribuční funkce lze také porovnávat mezi sebou. Na obrázku 20 jsou distribuční funkce Gaussovské, Rozdělení 2 a odvozené z Lorentzovy funkce.

**Obrázek 20** Porovnání Gaussovy funkce (červeně), Rozdělení 2 (modře) a Lorentzovy funkce (zeleně)



Z grafického průběhu jsou patrné jejich rozdíly.

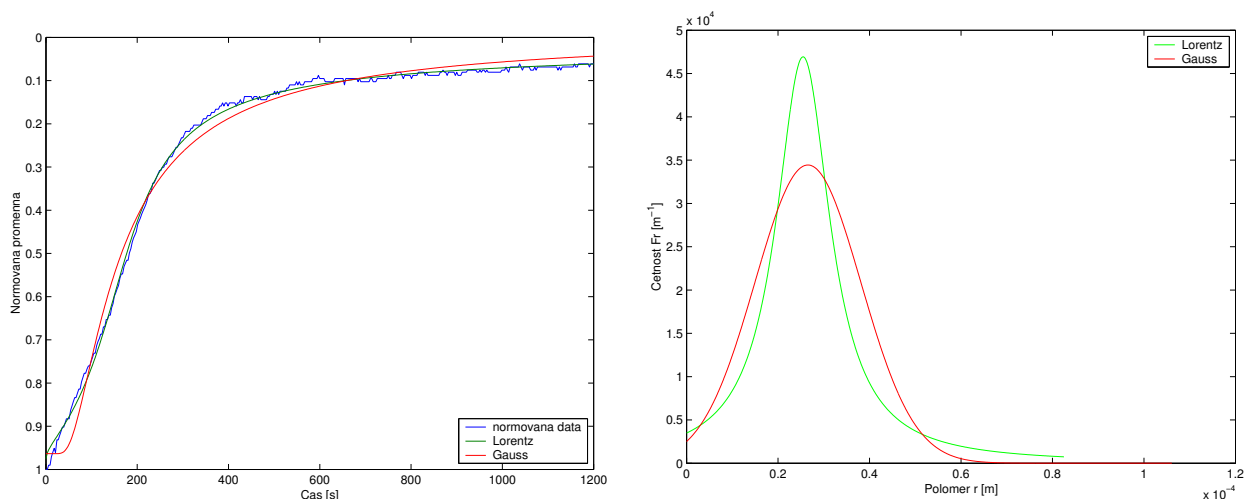
## 5.2.2 Nalezení parametrů sedimentace z experimentálních dat

Bylo využito pokusů 4 a 6 z výzkumu multivariabilního systému podle Plackett-Burmana. Tyto pokusy splňují formálně modelové představy sledování sedimentace pomocí absorbance v časové závislosti, neboť přidavek vody byl právě do bodu ekvivalence. Každý pokus byl jednou opakován, existuje tak možnost srovnání.

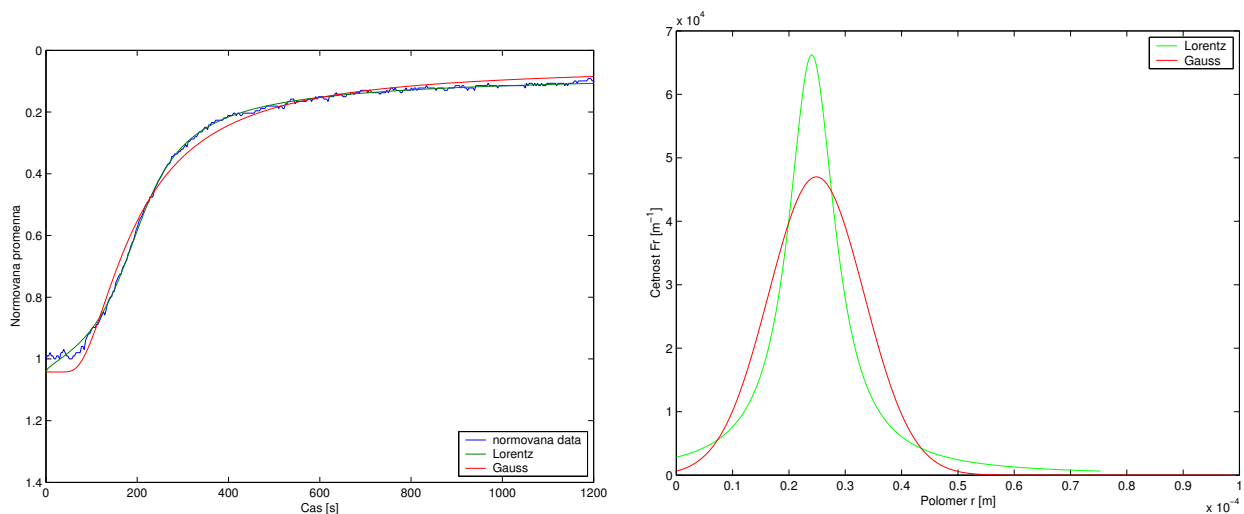
Oba pokusy se liší při přidavku vody obsahem kyseliny (pokus 4 neobsahuje, přidavek při pokusu 6 je vlastně 0,62 mol/l roztok kyseliny fosforečné), otáčkami míchadla a dobou míchání (při pokusu 4 byl vzorek míchán 15 minut při intenzitě 2800 rpm, podmínky pokusu 6: 5 minut s otáčkami míchadla 1300 rpm).

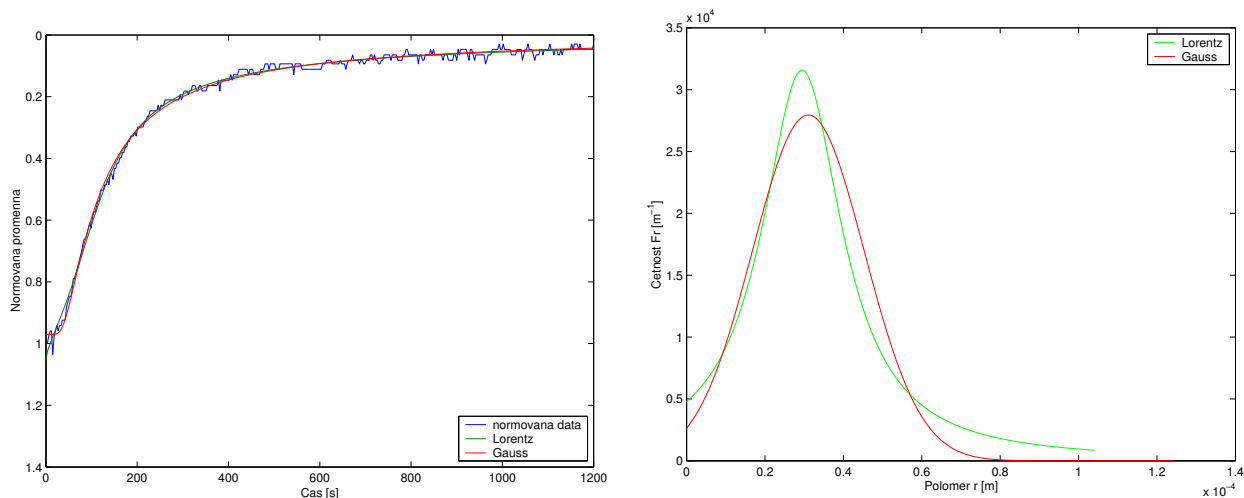
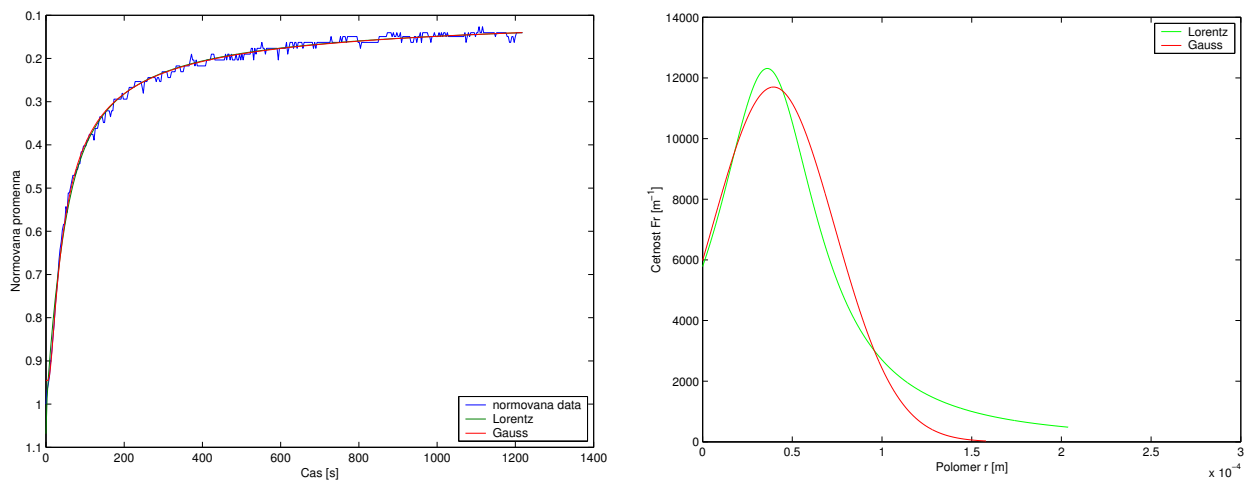
Každá sedimentační křivka byla prokládána modely s Gaussovou a Lorentzovskou distribuční funkcí, vypočítány byly jejich parametry nelineární regrese v programu Matlab a znázorněn tvar distribuční funkce, jak jsou publikovány na obrázcích 21, 22, 23 a 24.

**Obrázek 21** Sedimentační křivka a distribuční funkce z prvního provedení pokusu 4



**Obrázek 22** Sedimentační křivka a distribuční funkce z druhého provedení pokusu 4



**Obrázek 23** Sedimentační křivka a distribuční funkce z prvního provedení pokusu 6**Obrázek 24** Sedimentační křivka a distribuční funkce z druhého provedení pokusu 6

Parametry jednotlivých distribucí pro předcházející pokusy jsou shrnuty v tabulce 9. Pro kontrolu řešení byly přidány výpočty ploch pod křivkou distribučních funkcí podle vzorců (5.13) a (5.24), jejich hodnota by se měla blížit 1. Vypočítáván byl též koeficient determinace  $D^2$  [34]. Horní mezí integrálů byla odhadnut maximální poloměr  $3,55 \cdot 10^{-4}$  m, neboť projevy sedimentace začínají téměř od počátku záznamů.

### 5.2.3 Testování modelových představ — simulovaná SRS

Pilířemi matematického modelu jsou hlavně dva předpoklady:

- Model je založen pouze na odlišné absorpci světla částicemi glycerolové fáze podle Bouger-Lambert-Beerova zákona. Míra absorpce je pouze mírou rozptýleného množství GVS.
- Vzájemné neovlivňování částic při sedimentaci. Tento předpoklad je podle literatury obecně dobře splnitelný při nízké koncentraci disperzumu [35].

**Tabulka 9** Parametry distribučních funkcí a kvalita proložení experimentálních dat: z pokusů podle Plackett-Burmana

Parametr	Jednotka	Pokus 4						Pokus 6					
		(I)			(II)			(I)			(II)		
		Gauss	Lorentz		Gauss	Lorentz		Gauss	Lorentz		Gauss	Lorentz	
$F(r_0)$	$m^{-1}$	34 237	46 990		46 994	66 235		27 953	31 629		11 700	12 305	
$r_0$	m	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$		$3,11 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$		$3,95 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^{-5}$	
$r_s$	m		$2,75 \cdot 10^{-5}$			$2,51 \cdot 10^{-5}$			$3,47 \cdot 10^{-5}$			$6,80 \cdot 10^{-5}$	
$t_0$	s	179	194,3	203,7	217,8	130,7		145,3	80,7		98,89		
$t_s$	s		166,6		199,7			104,7	27,2				
Plocha píku	—	0,9890	0,9698	0,9983	0,9842	0,9852		1,0780	0,9968				
$D^2$	—	0,9893	0,9985	0,9927	0,9989	0,9965		0,9965	0,9959				

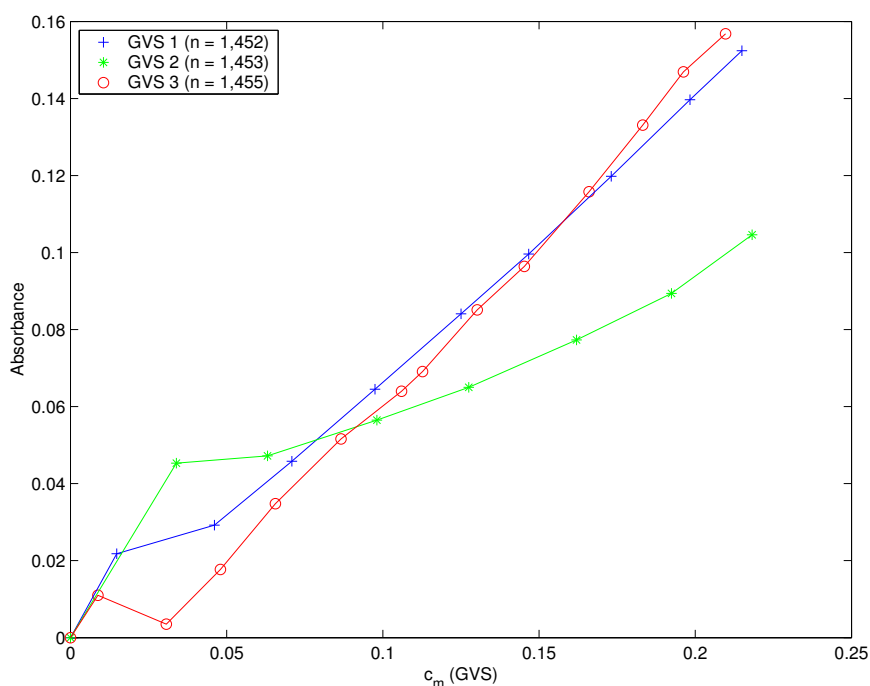
### 5.2.3.1 Ověření Bouger-Lambert-Beerova zákona pro SRS

Pro ověření tohoto bodu byly vybrány tři odseparované glycerolové fáze, zkontrolován jejich index lomu za laboratorní teploty a injekční stříkačkou byly postupně dávkovány do termostátované kyvety (40 °C) se známou navázkou esterové fáze. Hmotnost přídatku glycerolových fází byla určována vážením stříkačky.

Index lomu použité esterové fáze měl za laboratorní teploty hodnotu  $n_{EV} = 1,454$ , indexy lomu glycerolové fáze byly v rozpětí  $n_{GVS} = 1,453$ – $1,455$ .

Z grafu 25 nevyplývá jednoznačný závěr. Pro vysoké koncentrace jsou dvě zobrazené závislosti lineární, ty samé při nízkých koncentracích vykazují nelinearitu. Graf GVS 2 se za lineární pokládat nedá. Může to být zapříčiněno například tím, že tato glycerolová fáze byla ze všech tří nejsvětlejší.

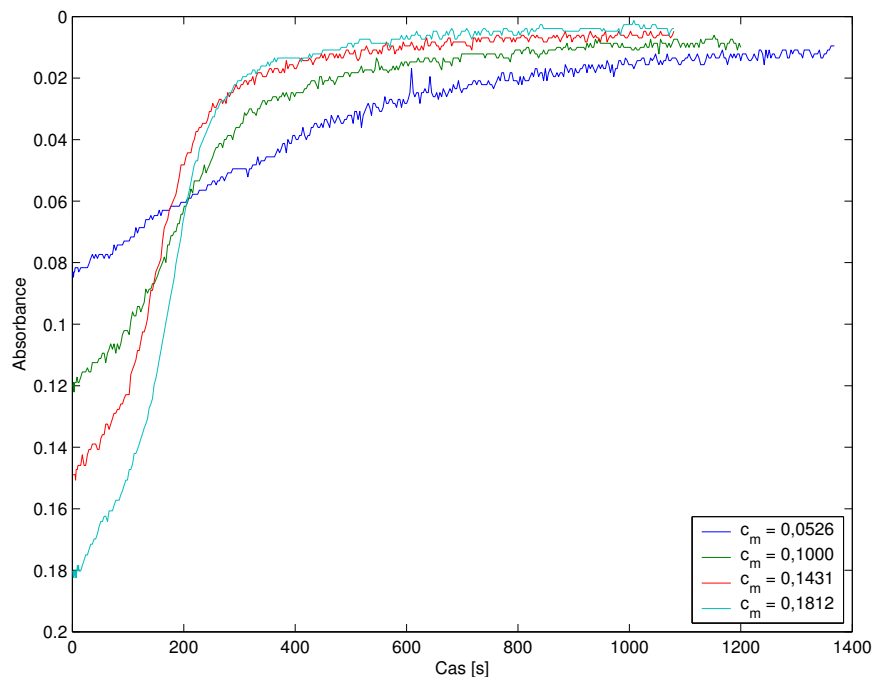
**Obrázek 25** Závislost absorpance na hmotnostní koncentraci GVS v EV



### 5.2.3.2 Vliv množství GVS v SRS na sedimentační model

Testování předpokladu podle druhého bodu bylo prováděno ve čtyřech pokusech, jejichž hlavní ideou je ověřit možnost uspokojivého proložení dat modelovými rovnicemi při vzrůstajících koncentracích GVS. Postupně bylo odvažováno do 30 ml kyvet k 18 g esterové fáze 1, 2, 3 a 4 gramy odseparované glycerolové fáze. Obsah kyvet byl po dobu pěti minut rozmícháván otáčkami míchadla 1000 rpm. Po vypnutí míchání byl spuštěn záznam absorpance směsi v závislosti na čase. Naměřená data zachycuje obrázek 26.

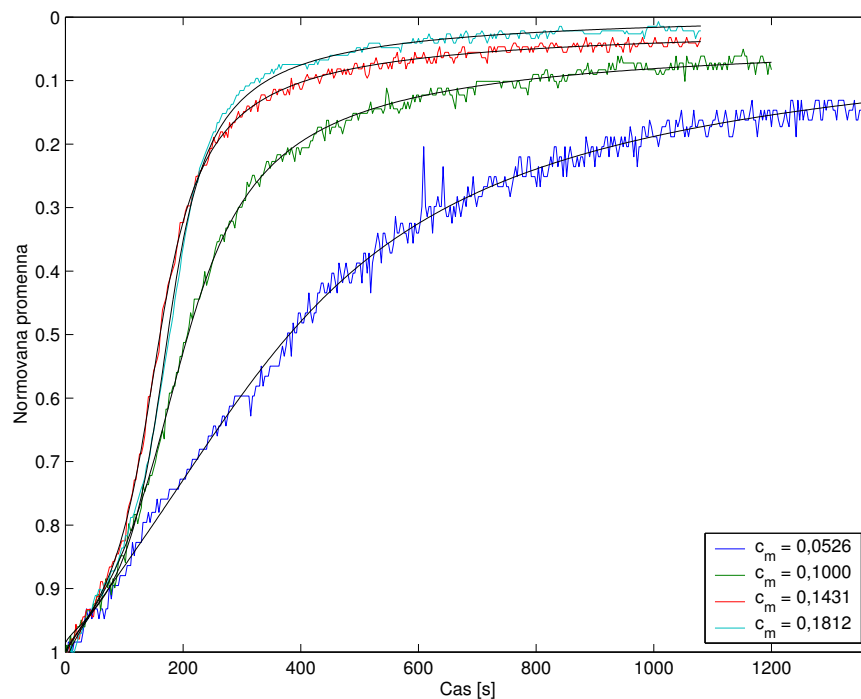
**Obrázek 26** Záznamy sedimentačních křivek pro různé navážky GVS



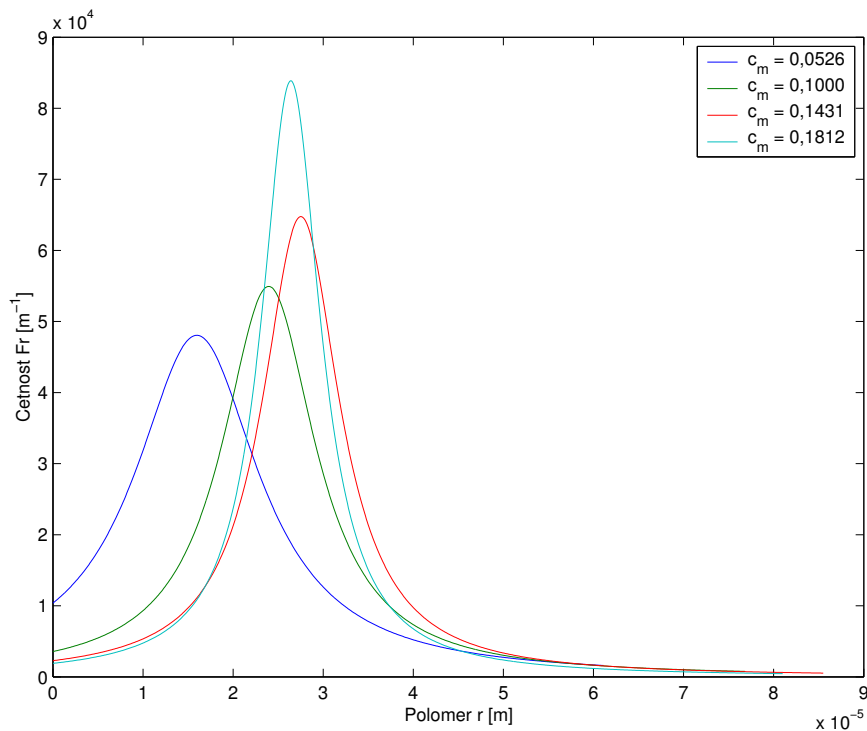
Z obrázku 26 je vidět, že se vzrůstající koncentrací GVS vzrůstá i počáteční hodnota absorbance, což předpokládá model a zároveň byl předmětem výzkumu předchozí kapitoly. Získaná data byla normalizována a provedena nelineární regrese modelem s Lorentzovou funkcí. Shoda normalizovaných křivek s průběhy z optimalizovaných parametrů podle rovnice 5.18 je patrná na obrázku 27. Předpoklad je tedy splněn, ve zkoumaném rozmezí koncentrací nedochází k vzájemnému ovlivňování sedimentujících částic, získaná data lze vyhodnocovat tímto modelem sedimentace.



**Obrázek 27** Normované průběhy sedimentací (z obrázku 26) a výsledné optimalizované průběhy pro různé koncentrace GVS



Parametry modelů poskytly údaje pro vytvoření distribučních funkcí (obrázek 28). Jejich přehled spolu s koeficientem determinace ( $D^2$ ) jsou přehledně zobrazeny v tabulce 10. Z grafického znázornění i z koeficientů determinace plyne závěr, že modelové funkce dokáží získaná data dobře vystihnout, což může být důkaz, že sedimentace není rušena.

**Obrázek 28** Distribuční funkce na základě nelineární regrese modelů pro různé koncentrace GVS**Tabulka 10** Shrnutí výsledků nelineární regrese modelu sedimentace s Loretzovskou funkcí pro různé koncentrace GVS

Veličina	Jednotka	Experiment			
		1	2	3	4
$m_{GVS}$	g	1,00	2,00	3,01	4,00
$m_{EV}$	g	18,01	18,00	18,02	18,07
$c_m(GVS)$	—	0,0526	0,1000	0,1431	0,1812
$A$	—	-1,2604	-1,0886	-1,069	-1,060
$w$	$s^{1/2}$	18,17	7,31	4,75	4
$t_s$	s	305	192,03	154,91	172,55
$k$	—	1,027	1,010	1,004	0,989
$t_0$	s	492,3	219,7	166,4	180,7
$r_0$	m	$1,60 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$
$r_s$	m	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$
$F(r_0)$	$m^{-1}$	48 215	54 869	64 779	83 838
$D^2$	—	0,9960	0,9988	0,9994	0,9990

## 5.3 Usazování částic na dně

Pro množství usazené GVS byl v teoretické části na straně 25 odvozen obecný vztah (3.18), který lze konkretizovat až při znalosti distribuční funkce. Použity byly všechny tři dříve uvedené distribuční funkce.

### 5.3.1 Integrální vztahy pro sledování usazených částic

#### 5.3.1.1 Použití Gaussova rozdělení

Gaussovo rozdělení bylo odvozeno ve tvaru (5.12). Pro  $v(t)$  se výraz (3.18) konkretizuje na

$$v(t) = \frac{t}{\varkappa_2^2} \int_0^{r_t} r^2 F(r_0) \cdot e^{-\pi F(r_0)^2 (r-r_0)^2} dr + \int_{r_t}^{r_m} F(r_0) \cdot e^{-\pi F(r_0)^2 (r-r_0)^2} dr \quad (5.26)$$

$$v(t) = \frac{t}{\varkappa_2^2} \cdot \frac{1}{4\pi F(r_0)^2} \cdot \left\{ \left\{ \operatorname{erf} [\sqrt{\pi} F(r_0)(r_t - r_0)] \cdot (1 + 2\pi F(r_0)^2 r_0^2) - \right. \right. \\ \left. \left. - 2F(r_0)(r_t + r_0)e^{-\pi F(r_0)^2 (r_t - r_0)^2} \right\} - \left\{ \operatorname{erf} [\sqrt{\pi} F(r_0)(-r_0)] \cdot (1 + 2\pi F(r_0)^2 r_0^2) - \right. \right. \\ \left. \left. - 2F(r_0)r_0 e^{-\pi F(r_0)^2 r_0^2} \right\} \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} [F(r_0)\sqrt{\pi}(r_m - r_0)] - \operatorname{erf} [F(r_0)\sqrt{\pi}(r_t - r_0)] \right\} \quad (5.27)$$

#### 5.3.1.2 Použití rozložení 2

Funkce růstu sedimentované vrstvy z rozdělení 2 (5.16) dosazena do (3.18)

$$v(t) = \frac{t\sqrt{e}F(r_0)}{\varkappa_2^2} \left( 2r_0^3 - 2r_0^3 \cdot e^{-\frac{r_t^2}{2r_0^2}} - r_t^2 r_0 \cdot e^{-\frac{r_t^2}{2r_0^2}} \right) + \\ + \sqrt{e}F(r_0)r_0 \cdot \left( e^{-\frac{r_t^2}{2r_0^2}} - e^{-\frac{r_m^2}{2r_0^2}} \right) \quad (5.28)$$

#### 5.3.1.3 Použití rozložení z Lorentzovy funkce

Dosazením funkce (3.18) pro rozložení tvaru (5.20) se získá výraz

$$v(t) = (r_s - r_0)r_0 \cdot F(r_0) \cdot \left( \frac{t}{\varkappa_2^2} \int_0^{r_t} \frac{r^2 dr}{r^2 - 2r_0r + r_0r_s} + \int_{r_t}^{r_m} \frac{dr}{r^2 - 2r_0r + r_0r_s} \right) \quad (5.29)$$

tento po provedení naznačených integrací [33]

$$\begin{aligned}
v(t) = & (r_s - r_0)r_0F(r_0) \cdot \frac{t}{\varkappa_2^2} \cdot \left[ r_0 + r_0 \ln \frac{r_t^2 - 2r_0r_t + r_sr_0}{r_sr_0} + \right. \\
& + \left. \frac{2r_0^2 - r_sr_0}{\sqrt{r_0(r_s - r_0)}} \cdot \left( \operatorname{arctg} \frac{r_t - r_0}{\sqrt{r_0(r_s - r_0)}} + \operatorname{arctg} \frac{r_0}{\sqrt{r_0(r_s - r_0)}} \right) \right] + \quad (5.30) \\
& + F(r_0)\sqrt{r_0(r_s - r_0)} \cdot \left( \operatorname{arctg} \frac{r_m - r_0}{\sqrt{r_0(r_s - r_0)}} - \operatorname{arctg} \frac{r_t - r_0}{\sqrt{r_0(r_s - r_0)}} \right)
\end{aligned}$$

### 5.3.2 Stanovení parametrů v modelu usazování částic na dně

Účelem následujících pokusů je na bázi odlišného modelu usazování potvrdit či vyvrátit závěry o distribučních funkcích nalezených u modelu sledování sedimentace pomocí spektrofotometru.

Parametr  $r_m$  vyskytující se ve všech modelech nebyl stanovován lineární regresí a jeho hodnota byla volena na základě předchozích měření.

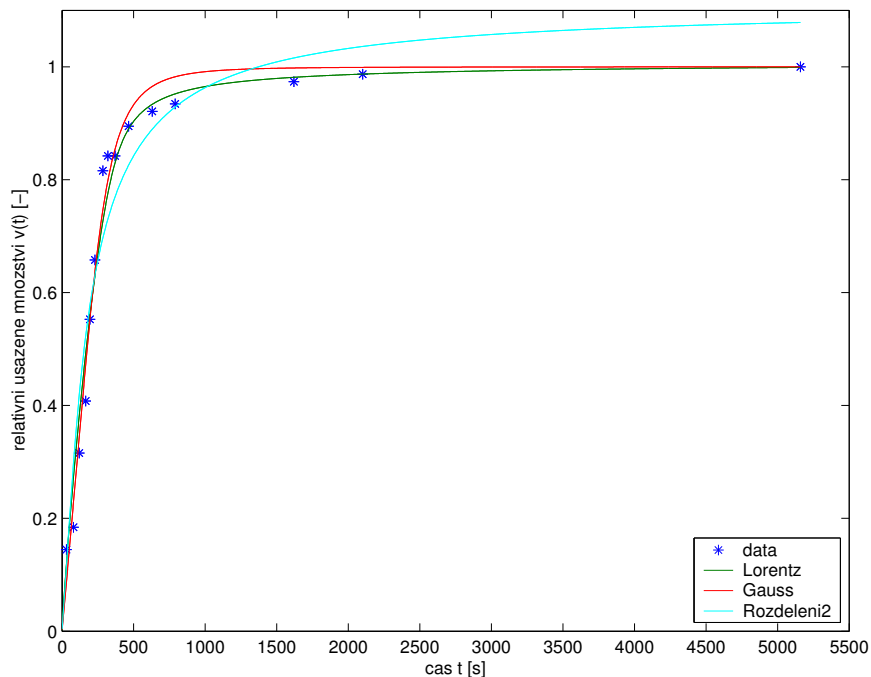
Při prvním pokusu byl rozmíchán v kyvetě vzorek surové reakční směsi, který sloužil k určení bodu ekvivalence. Naměřená data byla prokládána funkcemi podle vzorců (5.27), (5.28) a (5.30) patřícím modelům s Gaussovým rozložením, rozložením 2 a Lorentzovským rozložením. Ihned po vypnutí míchání byl vzorek vyjmut z kyvetového prostoru a přenesen na stanoviště katetometru, kde byly odečítány výšky rozhraní v závislosti na čase. Při vyhodnocování se předpokládá konstantní průřez kyvety a tudíž je výška rozhraní přímoúměrná objemu. Relativní usazené množství je vypočteno podílem všech výšek poslední, již neměnnou výškou rozhraní. Experimentální data a vypočtené hodnoty z nelineární regrese jsou graficky zachyceny na obrázku 29 pro všechny použité distribuční funkce a získané parametry distribučních křivek jsou uvedeny v tabulce 11. Porovnání distribučních křivek je na obrázku 30.

**Tabulka 11** Optimalizované parametry distribučních funkcí obou pokusů s modelem sedimentace na dně

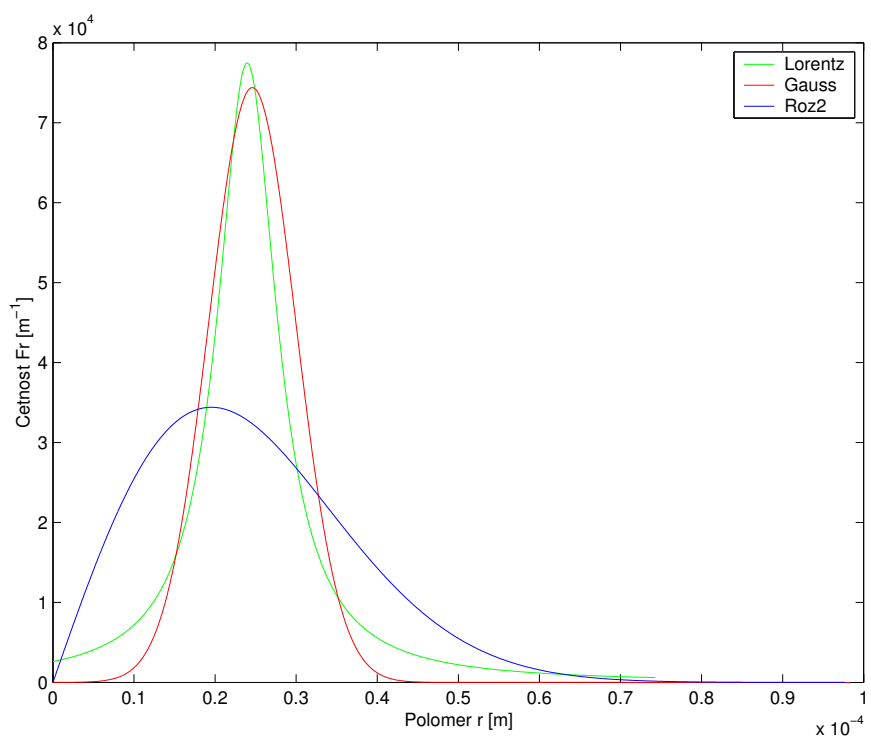
Parametr	Jednotka	Pokus					
		1			2		
		Gauss	Lorentz	Rozdělení 2	Gauss	Lorentz	Rozdělení 2
$F(r_0)$	$m^{-1}$	74 393	77 475	34 412	49 004	37 169	29 072
$t_0$	s	365,3	384,9	578,2	254,1	309,5	407,5
$t_s$	s		359,5			231,6	
$r_0$	m	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$
$r_s$	m		$2,48 \cdot 10^{-5}$			$3,09 \cdot 10^{-5}$	
$D^2$	—	0,9818	0,9734	0,9314	0,9723	0,9853	0,9654

Druhý pokus byl proveden s čerstvou surovou reakční směsí po přidavku vody do vyrovnání indexů lomu obou fází – bodu ekvivalence. Vyhodnocení pokusu na základě

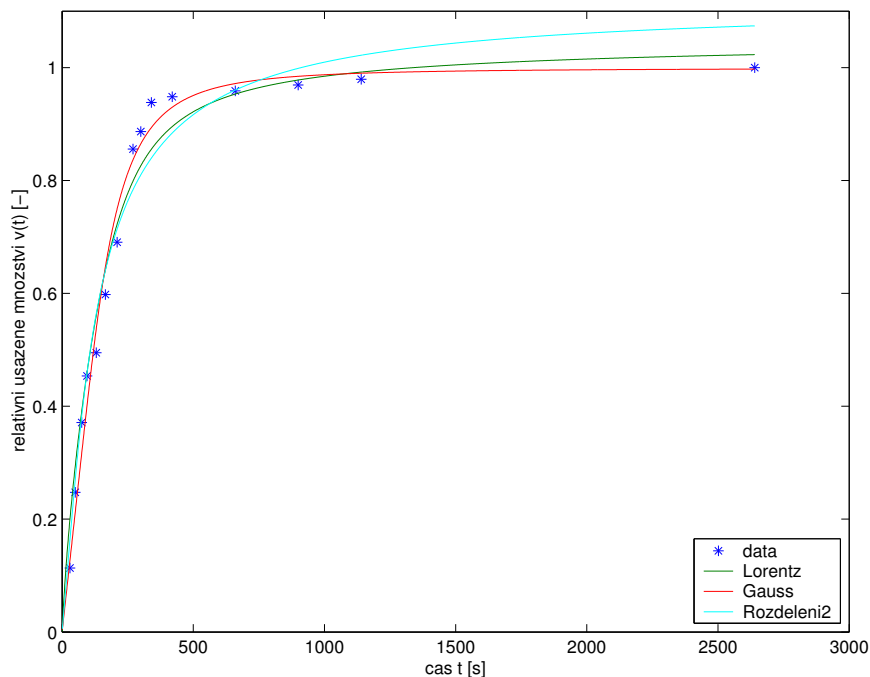
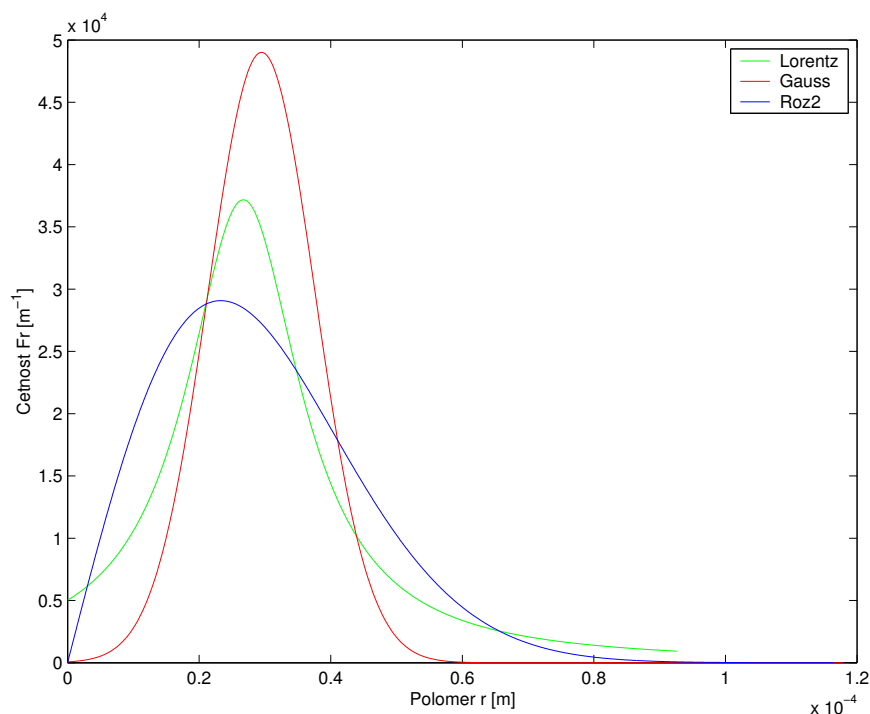
**Obrázek 29** Graficky znázorněné výsledky modelu sedimentace na dno u prvního pokusu



**Obrázek 30** Distribuční funkce z pokusu 1



nelineární regrese je v grafické podobě na obrázku 31, parametry modelů v tabulce 11 a distribuční funkce z optimalizovaných parametrů na obrázku 32.

**Obrázek 31** Graficky znázorněné výsledky modelu sedimentace na dno u druhého pokusu**Obrázek 32** Distribuční funkce z pokusu 2

Nejlepší shodu modelu s experimentem poskytují opět Gaussovo a Lorentzovské rozdělení. Rozdělení 2 nedokáže tvar křivky z experimentálních dat náležitě popsat. Teoreticky je možné provádět pozorování sedimentace na dno i se surovou reakční směsí bez přídavku vody. Avšak odečítání výšky kompaktního rozhraní je ztíženo zákalem směsi.

## Kapitola 6

### Závěr

Vzhledem k tomu, že skutečný model ovlivňování separace není znám a určitě je příliš složitý, byl zvolen naopak nejjednodušší lineární model pro všechny sledované závisle proměnné (odezvy) a testováním hypotéz potvrzovány nebo vylučovány vlivy jednotlivých nezávisle proměnných.

Při uvedeném počtu pokusů se ukázalo, že lineární model je dostačující pro tři závisle proměnné (obsah draslíku, volného glycerolu a čísla kyselosti dokonce velmi dostačující).

Z navržených modelů a výpočtů vyplývá, že na průběh separace a její výsledek mají pro většinu závisle proměnných vliv parametry: množství přidané vody, obsah kyseliny v přidané vodě, intenzita míchání a doba separace obou fází.

Na snižování množství draslíku a volného glycerolu má kladný vliv větší množství vody s kyselinou, tedy ve shodě s tím, co bývá publikováno jako metoda čištění bionafty. Velmi významný pozitivní vliv na čištění u obou látek (jejich snížení) je doba separace. Je tak rozhodujícím faktorem kvality esterové fáze. Negativní vliv je zaznamenán u zvyšování počtu otáček míchadla a také u opětovného rozmíchání. Čím vyšší jsou otáčky, tím více se glycerolová fáze rozbíjí na menší částičky sedimentující v gravitačním poli pomaleji. Číslo kyselosti zvyšují parametry množství vody a obsah kyseliny v ní, oba způsobují růst. Doba sedimentace číslo kyselosti snižuje. Další závislosti sledovaných parametrů, jmenovitě objemové a hmotnostní poměry obou fází, mají horší regresní koeficienty a za významné parametry byly testováním modelů u vícenásobné lineární regrese označeny doba míchání a doba separace. Například pro hmotnostní podíl esterové fáze: s dobou míchání a dobou separace její poměr klesá, naopak hmotnostní podíl glycerolové fáze roste. Model s vypočtenou hustotou glycerolové fáze byl charakterizován jako nevýznamný, žádný ze zkoumaných parametrů na ni nemá vliv. Množství uhličitánů v glycerolové fázi



klesá s použitím kyseliny a stoupá s dobou sedimentace. Množství přidané vody (počítáno spolu s koncentrací kyseliny znamenající látkové množství přidané kyseliny) je nevýznamné. Opačný jev byl nalezen v modelu charakterizující množství mýdel, kde se jako významný jeví parametr přidané vody (s kterým koncentrace mýdel klesá). Doba separace znamená pro množství uhličitánů a mýdel zvyšování jejich koncentrací.

Z ověřování modelů plyne, že množství draslíku je modelem popisováno vcelku dobře, horších výsledků se docílilo u volného glycerolu a čísla kyselosti.

Pro dosažení minimálních množství draslíku a volného glycerolu byl proveden pokus, který je podle získaných závěrů volen tak, aby analytické metody detekovaly co nejnižší hodnoty (i když modelové hodnoty vycházejí záporné, bez fyzikálního smyslu) a to nejlépe pod hranicí, které udává norma. U reálného pokusu skutečně bylo dosaženo minimálních hodnot volného glycerolu, avšak u obsahu draslíku už ne.

Zjevné rozpory by bylo možno odstranit zvyšováním počtu pokusů, které povede k upřesňování příslušných koeficientů.

V druhé části diplomové práce byly testovány dva matematické modely sedimentace s třemi distribučními křivkami. Navrženo bylo použití Gaussova rozložení, lineárně-exponenciálního rozdělení a Lorentzova rozložení, které bylo nalezeno ve shodě s experimentálními daty.

Spektrofotometrické sledování sedimentace pomocí závislosti absorbance na čase je použitelné jen v těch případech, když se přidavkem vody do surové reakční směsi vyrovnají indexy lomu glycerolové fáze s esterovou. Je tak snaha odstranit projevy turbidity roztoku a zjednodušení modelu. Výsledný model je založen na Bouger-Lambert-Beerově zákonu, kdy absorbanci vzorku v kyvetě ovlivňuje pouze množství glycerolové fáze v dráze optického paprsku. Dále je sedimentační model založen na předpokladu existence kulovitých částic, vzájemně se neovlivňujících a nekoagulujících, sedimentujících ve viskózním prostředí.

Vyslovené předpoklady byly studovány na simulované surové reakční směsi. Bouger-Lambert-Beerův zákon je dobře splňován při vyšších koncentracích glycerolové fáze, při nižších se projevují odchylky. Nemohlo být prokázáno, zda rozdíly od linearit při nízkých koncentracích se projevují i u čerstvě připravené SRS, bez předchozí sedimentace a rozdělení. Vliv koncentrace GVS, která by teoreticky ovlivňovala koagulaci byla zkoumána nepřímo, možností proložení matematických modelů naměřenými daty. Zdá se, že v běžném rozsahu koncentrací ke koagulaci a rušení sedimentace nedochází, neboť experimentální data byla proložena s vysokým koeficientem determinace.

Se všemi třemi modely byla jak pro reálné vzorky, tak i pro simulované směsi provedena nelineární regrese v programu Matlab Levenberg-Marquardtovou metodou. Byly nalezeny parametry jednotlivých modelů. Ze srovnání experimentálních dat a jednotlivých modelů je vidět, že nejlepší shodu (podle koeficientu determinace) poskytuje Lorentzova distribuce, úplně vyloučena byla lineárně-exponenciální funkce. Vypočítané parametry  $F(r_0)$ ,  $r_0$ , případně  $r_s$  mají fyzikální smysl a lze je přijmout, ovšem bez nezávislé referenční metody.

Druhý matematický model měření výšky kompaktního fázového rozhraní na čase, je opět založen na předpokladech nerušené sedimentace kulovitých částic glycerolové fáze, ale neklade požadavek na rovnost indexů lomu obou fází.

Pro všechny tři modely distribučních funkcí byla naměřená data podrobena nelineární regresi pomocí metod jako v předchozím modelu. Vypočítány tak byly parametry distribucí  $r_0$ ,  $r_s$  a  $F(r_0)$  při odhadu  $r_m$ . Na základě koeficientů determinace byly vyhodnoceny jako nejlepší distribuční funkce Gaussova a Lorentzova. Opět lineárně-exponenciální rozdělení bylo zamítnuto.

Porovnáním parametrů z obou modelů (i když pro různé vzorky) je možné prohlásit, že jsou si značně podobné.

Mezi výhody použití prvního matematického modelu patří bezesporu objektivněji získaná data, ve větším množství, zajištěné automatickým sběrem dat a jednodušší udržování experimentálních podmínek. Na druhou stranu je model omezován pouze na konkrétní systém se shodnými indexy lomu obou fází.

Vlastnost stejných indexů lomu nemusí mít model sedimentace na dně, i když nebyla využita. Oproti tomu je málo experimentálních bodů zatíženo nepřesným a subjektivním odečítáním difuzního rozhraní.

Další studium modelů by mělo být zaměřeno na ovlivňování parametrů distribuce, a tím i průběhu separačního procesu, kvality jednotlivých fází, hlavně esterové.

## Kapitola 7

# Seznam použité literatury

- [1] Vávra R.: *Ropný vrchol*. URL: <http://www.ihned.cz>.
- [2] Mocek M.: *Co do nádrže?*. URL: <http://www.idnes.cz>.
- [3] Marhoun T.: *V Brazílii vítězí bionafta*. URL: <http://www.idnes.cz>.
- [4] Polák P.: *Alternativní druhy paliv a pohonů zejména v autobusové dopravě*. Univerzita Pardubice, Doprvní fakulta Jana Pernera, 2003.
- [5] Franc L.: *Využití bionafty v prostředí městské hromadné dopravy*. Univerzita Pardubice, Doprvní fakulta Jana Pernera, 2002.
- [6] Ali Y., Hanna M. A.: *Alternative diesel fuels from vegetable oils*. *Bioresource Technology*, 1994, vol. 50, str. 153–163.
- [7] Ramadhas A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C.: *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*. *Fuel*, 2005, vol. 84, str. 335–340.
- [8] Canoira L. et al.: *Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel*. *Biomass and Bioenergy*, 2006, vol. 30, str. 76–81.
- [9] Felizardo P. et al.: *Production of biodiesel from waste frying oils*. *Waste Management*, 2006, 26, str. 487–494.
- [10] Miao X., Wu Q.: *Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil*. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, str. 841–846.
- [11] *Bionafta z mořských řas*. URL: <http://www.enviweb.cz>.
- [12] Alcantara R. et al.: *Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, use frying oil and tallow*. *Biomass and Bioenergy*, 2000, vol. 18, str. 515–527.
- [13] Vicente G. et al.: *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production*. *Industrial Crops and Products*, 1998, vol. 8, str. 29–35.

- [14] Boocock D. G. B. et al.: *Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters*. Biomass and Bioenergy, 1996, vol. 11, no. 1, str. 43–50.
- [15] Fukuda H., Kondo A., Noda H.: *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oil*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, vol. 92, no. 5, str. 405–416.
- [16] Iso M. et al.: *Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001, vol. 16, str. 53–58.
- [17] Kaieda M. et al.: *Effect of Methanol and Water Contents on Production of Biodiesel Fuel from Plant Oil Catalyzed by Various Lipases in a Solvent-Free System*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, vol. 91, no. 1, str. 12–15.
- [18] Saka S., Kusdiana D.: *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*. Fuel, 2001, vol. 80, str. 225–231.
- [19] Antolín G. et al.: *Optimalisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification*. Bioresource Technology, 2002, vol. 83, str. 111–114.
- [20] Bournay L. et al.: *New heterogenous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*. Catalysis Today, 2005, vol. 106, str. 190–192.
- [21] Skopal F. et al.: *Způsob výroby bionafty z rostlinných olejů, zejména z řepkového oleje*. Patent č. CZ 289417, 20. 11. 2001.
- [22] Skopal F.: *Formulace a modelování problémů ve fyzikální chemii*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1992.
- [23] *Experimental Design*. URL: <http://www.statsoft.com/extbook/stexdes.html>.
- [24] *Process Improvement*. URL: <http://www.itl.nist.gov/div898/vhandbook/pri/pri.htm>.
- [25] Isaacson W. B.: *Statistical Analyses for Multivariable Systems*. Chemical Engineering, June 29, 1970,
- [26] Hájek M.: *Bilance separace reakční směsi po transesterifikaci řepkového oleje*. Univerzita Pardubice, 2003.
- [27] Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001.
- [28] Raška J.: *Separace glycerolové fáze při transesterifikaci řepkového oleje*. Univerzita Pardubice, 2002.
- [29] Vojuckij S. S., Karpenko V., Šobr J.: *Kurs koloidní chemie*. SNTL, 1984.
- [30] EN 14214:2003: *(E) Automotive Fuels – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines – Requirements and Test Methods*.
- [31] *Cauchy distribution*. URL: [http://en.wikipedia.org/wiki/Cauchy\\_distribution](http://en.wikipedia.org/wiki/Cauchy_distribution).

- [32] Bartsch H.-J.: *Matematické vzorce*. Třetí, revidované vydání. Mladá fronta, 2000. ISBN 80-204-0607-7.
- [33] Nýč P., Eisler J.: *Tabulky neurčitých integrálů*. EN, 1991.
- [34] Pytela O.: *Chemometrie pro organické chemiky*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2000.
- [35] Sonntag H.: *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1997.

## Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Separace reakční směsi pro transesterifikaci řepkového oleje
Autor práce	Jiří Kwiecien
Obor	Technická analytická a fyzikální chemie se zaměřením na fyzikální chemii
Rok obhajoby	2006
Vedoucí práce	Doc. Ing. František Skopal, CSc.
Anotace	Prováděn byl výzkum multivariabilního systému při separaci fází u výroby bionafty, navrženy a ověřovány dva matematické modely sedimentace a distribuční funkce popisující systém fází za specifických podmínek.
Klíčová slova	bionafta, řepkový olej, separace, sedimentace, distribuční funkce, multivariabilní systém, spektrofotometrická indikace

