

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv typu alkoholu na množství ztrát esterů při transesterifikaci

Martina Petržilková

Bakalářská práce

2017

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

The influence of alcohol type on the amount of ester loss during
transesterification

Martina Petržilková

Bachelor Thesis

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martina Petržilková**
Osobní číslo: **C14411**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Vliv typu alkoholu na množství ztrát esterů při transesterifikaci**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši o přípravě esterů vyšších mastných kyselin.
2. Zaměřte se zejména na použití různých alkoholů za bazické katalýzy.
3. Proveďte transesterifikaci třemi typy alkoholů (metanol, ethanol a butanol).
4. Produkty reakce analyzujte a zjistěte ztráty esterů ve vedlejším produktu a výsledky porovnejte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlášení autora

Prohlašuji:

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

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

V Pardubicích dne 4. 7. 2017

Martina Petržilková

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za ochotnou pomoc, trpělivost a cenné rady při psaní této bakalářské práce. Děkuji také Ing. Aleši Vávrovi zejména za pomoc s experimentální částí této práce. Také bych ráda poděkovala své rodině za umožnění studia na vysoké škole a podporu při něm.

Anotace

Práce se zabývá transesterifikací řepkového oleje, zejména vlivem alkoholů (methanol, ethanol a butanol) na ztráty hlavního produktu (esterů vyšších mastných kyselin) za použití hydroxidu draselného jako katalyzátoru. Neutralizace a separace byla prováděna třemi různými způsoby: (i) plynným oxidem uhličitým bez přídavku vody, (ii) s přídavkem vody nebo (iii) kyselinou fosforečnou. Bylo zjištěno, že nejmenších ztrát esterů bylo dosaženo při použití methanolu (přibližně 6 – 8 hm %) a nezávisí na způsobu ukončení reakce a separace fází. U použití ethanolu a butanolu byly ztráty esterů mnohem vyšší (přibližně 16 – 34 hm %). Bylo zjištěno, že přídavek vody urychlující separaci zároveň způsobuje vyšší ztráty esterů, zejména u ethanololýzy a butanololýzy. Také byla studována distribuce ztrát esterů podle vyšších mastných kyselin.

Klíčová slova

Biodiesel, transesterifikace, methanol, ethanol, butanol, glycerolová fáze, ztráty esterů

Annotation

The thesis is focused on rapeseed oil transesterification, especially on the influence of alcohols (methanol, ethanol and butanol) on the loss of the main product (higher fatty acids esters) with using KOH as catalyst. The neutralization and separation were carried out by three different ways: (i) with gas carbon dioxide without adding water, (ii) with gas carbon dioxide with addition of water or (iii) with phosphoric acid. It was found that the smallest esters loss was founded by methanol (approximately 6 – 8 wt.%) and the loss does not depend on the way of the reaction stopping and the phases separation. If ethanol and butanol were used the loss was higher (approximately 16 – 34 wt.%). It was found that addition of water, which accelerates separation, caused higher loss of esters, especially in the case of ethanol and butanol. The distribution of ester loss by individual higher fatty acids was also studied.

Keywords

Biodiesel, transesterification, methanol, ethanol, butanol, glycerol phase, ester loss

Obsah

Seznam ilustrací a tabulek	9
Seznam zkratk a značek	10
1 Úvod	11
2 Rešerše.....	13
2.1 Transesterifikace	13
2.2 Vstupní suroviny	14
2.3 Katalýza.....	15
2.3.1 Homogenní katalýza	15
2.3.2 Heterogenní katalýza	16
2.3.3 Enzymatická katalýza	17
2.3.4 Bez použití katalyzátorů	18
2.4 Způsob ukončení transesterifikace.....	18
3 Experimentální část	20
3.1 Transesterifikace	20
3.1.1 Použité chemikálie.....	20
3.1.2 Postup měření	20
3.2 Analytické metody	22
3.2.1 Stanovení glycerolu	22
3.2.2 Analýza esterové fáze	22
3.2.3 Analýza glycerolová fáze.....	24
4 Výsledky měření a diskuze.....	26
4.1 Stanovení glycerolu v GVS.....	26
4.2 Transesterifikace	26
5 Závěr.....	30
6 Seznam literatury	31
7 Přílohy	33

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1: Zjednodušené schéma transesterifikace a bočné reakce.	13
Obrázek 2: Schéma reakce hydroxidu a alkoholu.	14
Obrázek 3: Titrační křivky pro vzorek EV neutralizovaný oxidem uhličitým.	25
Tabulka 1: Vstupní hodnoty při methanolýze.	21
Tabulka 2: Vstupní hodnoty při ethanolýze.	21
Tabulka 3: Vstupní hodnoty při butanolýze.	22
Tabulka 4: Porovnání obsahu glycerolu stanovený dvěma různými způsoby.	26
Tabulka 5: Analýza esterové fáze methanolýzy, ethanolýzy a butanolýzy.	26
Tabulka 6: Analýza glycerolové fáze methanolýzy, ethanolýzy a butanolýzy.	28
Tabulka 7: Distribuce esterů vyšších mastných kyselin v glycerolové fázi.	29

Seznam zkratek a značek

EV	esterová fáze
GVS	glycerolová fáze
HPLC	vysokoúčinný kapalinový chromatograf
MeOH	methanol
EtOH	ethanol
BuOH	butanol
MG, DG, TG	monoglyceridy, diglyceridy, triglyceridy
G-HPLC	glycerol v GVS stanovený pomocí HPLC
G	glycerol v GVS stanovený titrací
GF	volný glycerol v EV
E	estery vyšších mastných kyselin v GVS
m_i	hmotnost látky (g).
w_i	hmotností procenta látky (hm %).
\check{k}_{olej}	číslo kyselosti oleje (mg/kg)
T	teplota (°C)
t	čas (min)
v	kinematická viskozita (m^2/s)
k	konstanta viskozimetru (m^2/s^2)
\check{k}_{kys}	číslo kyselosti (mg/g)
VODA	obsah vody v esterové fázi (ppm)
M_i	relativní molekulová hmotnost látky (g/mol)
c_i	koncentrace látky (mol/l).
V_i	objem látky (l)
f_{KOH}	faktor hydroxidu draselného
K	obsah draslíku v EV (mg/kg)

1 Úvod

Jako paliva obvykle bereme látky, které se používají k pohonu strojů. Paliva mohou být pevná, kapalná nebo plynná. Většinou jejich spálením získáme energii, kterou využijeme k pohonu. Zdroje, ze kterých se paliva vyrábí, lze dělit na fosilní a obnovitelné. Fosilní paliva se vyrábějí z neobnovitelných zdrojů energie jako například z ropy, uhlí, zemního plynu. Mezi obnovitelné zdroje energie patří energie sluneční, větru, vody, biomasy a podobně.

Ropa je směs uhlovodíků a dalších sloučenin síry, dusíku a kyslíku. Využívala se již ve starověku, ale těžba ve větším rozsahu začala ve druhé polovině 19. století v Rusku a v USA. Z ropy se frakční destilací a dalšími úpravami získávají plynné uhlovodíky (např. směs propan – butan), benzín, petrolej, plynový olej, mazut, asphalt, těžké oleje a další. Z uhlí se karbonizací vyrábí koksárenský plyn nebo svítíplyn, černouhelný dehet, koks a další. Zemní plyn je zdroj uhlovodíků, hlavně methanu. Používá se jako palivo nebo pro výrobu vodíku, syntézního plynu a dalších sloučenin. [1]

Biopaliva jsou z větší části nebo úplně vyráběna z obnovitelných zdrojů energie. Také se přidávají k fosilním palivům, kvůli snížení emisí a ekologickým aspektům. Mezi biopaliva patří bionafta, ethanol, biobutanol a další. Můžeme je dělit na tuhá (např. dřevo, seno, sláma), kapalná (např. bionafta, bioethanol, biomethanol) a plynná (např. bioplyn, dřevoplyn, vodík). [2]

Bionafta je bezpečná, obnovitelná, netoxická a biologicky odbouratelná ve vodě. Dále obsahuje méně sloučenin síry a má vyšší bod vzplanutí než nafta vyrobená z ropy. [3]

Nejdříve se biopaliva vyráběla z polysacharidů a olejnin, označují se jako biopaliva první generace. Patří mezi ně estery vyšších mastných kyselin, které se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů. V České republice se na výrobu bionafty nejvíce používá řepkový olej. U zvířecích tuků bývá problém s jejich kvalitou. Další biopalivo první generace je bioethanol vyrobený z cukrové řepy, obilí a dalších plodin kvašením a rafinací. Jeho katalytickou konverzí lze vyrobit biobutanol.

Jelikož pěstování olejnin pro výrobu biopaliv první generace ohrožuje zajištění dostatku potravin zábořem zemědělské půdy, byla vyvinuta biopaliva druhé generace, která se vyrábějí z lignocelulozových zbytků zplyněním, syntézou kapalných paliv nebo kompostováním

s výrobou methanu. Technologický proces je mnohem náročnější než esterifikace olejů nebo fermentací vyrobený ethanol.

Ve vývoji jsou biopaliva třetí generace. Využívá se olej z řas a mikroorganismů pro přímou výrobu paliv.

Největší výhodou biopaliv je v jejich obnovitelnosti. Zásoby fosilních paliv klesají, i díky tomu se více vyvíjejí paliva z obnovitelných zdrojů, která snižují závislost na ropě. Se zvyšujícím se počtem motorových vozidel roste poptávka po palivech obecně. Dalšími výhodami biopaliv jsou nižší emise skleníkových plynů oproti fosilním palivům a podpora českého zemědělství.

Nevýhody biopaliv jsou v jejich dražší výrobní ceně (řeší se dotacemi a nižší spotřební daní), nejsou dlouhodobě skladovatelná a na jejich kvalitě se velmi negativně projevuje působení světla, teplotních změn a vzdušné vlhkosti. Problémy také způsobuje přítomnost kyslíku v naftě, kdy jejich působením nenasycené mastné kyseliny polymerují a stávají se nerozpustnou lepkavou hmotou, která snadno ucpává palivové trubky, trysky, filtry, čerpadla a další součástky. [2]

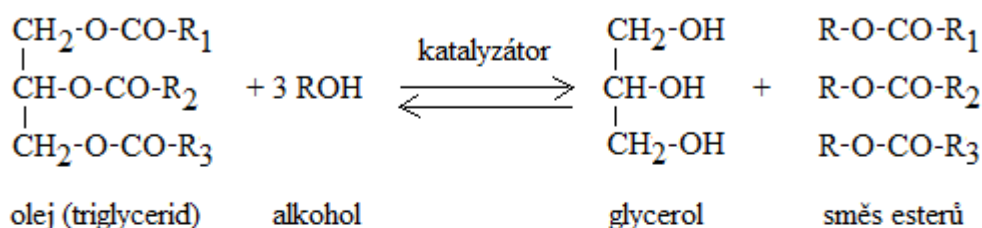
2 Rešerše

V této části práce se budu věnovat výrobě bionafty pomocí transesterifikace za použití různých alkoholů, způsobů katalýzy reakce, způsobů ukončení reakce a separace fází.

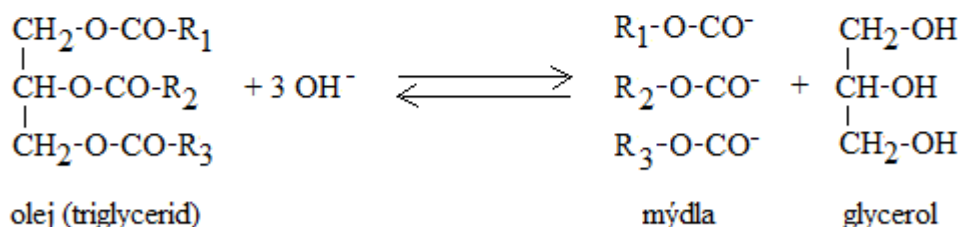
2.1 Transesterifikace

Transesterifikace je reakce triglyceridů (rostlinných olejů) či živočišných tuků s alkoholem, při které vzniká směs esterů vyšších mastných kyselin (speciálně bionafta) a glycerol. (obrázek 1). Tyto dvě vznikající nemísitelné fáze je potřeba separovat. Vzniklý glycerol se dá dále používat, proto je tato reakce bezodpadová.

Transesterifikace



Bočná reakce (zmýdelnění)

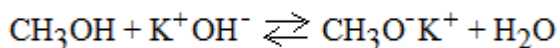


R_1 , R_2 a R_3 jsou zbytky vyšších mastných kyselin.

Obrázek 1: Zjednodušené schéma transesterifikace a bočné reakce.

Při použití zásaditého katalyzátoru dochází k bočné reakci, tzv. zmýdelnění, které probíhá reakcí hydroxidu s glyceridy nebo s volnými vyššími mastnými kyselinami v přítomnosti vody. Vznikající mýdla zhoršují separaci produktu a snižují tím výtěžek esterů. Důvodem je, že voda posunuje rovnováhu reakce alkoholu a hydroxidu k výchozím látkám. Hydroxid s alkoholem reaguje za vzniku alkoholátu a vody, tato reakce je rovnovážná. Přitom alkoholát je katalyzátor transesterifikace a hydroxid reaguje na mýdla. Proto je kladen důraz na použití

výchozích surovin s nízkým obsahem vody, neboť voda posunuje rovnováhu reakce alkoholu a hydroxidu k výchozím látkám a tím k tvorbě mýdel. Na obrázku 2 je uveden příklad reakce pro methanol a hydroxid draselný.



Obrázek 2: Schéma reakce hydroxidu a alkoholu.

Průběh transesterifikace a kvalitu a kvantitu produktu ovlivňuje použitý alkohol, čistota a typ výchozího oleje nebo tuku, molární poměr alkoholu a oleje, katalyzátor, teplota, čas, způsob ukončení reakce a separace fází. Transesterifikace je rovnovážná reakce, proto se obvykle používá nadbytek alkoholu, aby se rovnováha reakce posunula směrem k produktům.

2.2 Vstupní suroviny

Vstupními surovinami jsou olej nebo tuk a alkohol. Mohou se používat rostlinné oleje, živočišné tuky nebo použité rostlinné oleje. Začíná se také s experimenty při použití oleje z řas, které nekonkurují pěstování rostlin pro potraviny.

Na výrobu bionafty se ve Spojených státech amerických nejčastěji používá sójový olej, v Evropě řepkový olej a v tropických zemích palmový olej. Z technického hlediska není omezení v používání jakéhokoli rostlinného oleje, například použitého rostlinného oleje. [4]

Pro transesterifikaci mohou být použity různé alkoholy, nejpoužívanější jsou methanol a ethanol. Zkoumá se také použití propanolu nebo butanolu. V této práci byly provedeny transesterifikace s methanolem, ethanolem a butanolem, proto se na ně zaměřím v následujících odstavcích.

Pro průmyslovou výrobu bionafty se nejčastěji používá methanol kvůli své nízké ceně a chemickým a fyzikálním vlastnostem. Nevýhodou je jeho nemísitelnost s oleji a vysoká toxicita. [4] [5] Z alkoholů je nejvíce používán ve výzkumu i ve výrobě bionafty, neboť má vysokou reaktivitu.

Použití ethanolu má oproti použití methanolu výhody v nižší toxicitě, jednodušší výrobě z obnovitelných zdrojů a umožňuje dosažení vyššího teoretického výtěžku bionafty. Nevýhodou je, že ethanol je dražší než methanol, má nižší reaktivitu než methanol během transesterifikace (kvůli delšímu uhlíkatému řetězci) a tvoří nežádoucí azeotropickou směs

s vodou. Proto je obtížně získatelný jako bezvodý a s vyšším obsahem vody vzniká více nežádoucích mýdel. [6]

Butanol je méně korozivní, hydrofobní, toxický [4] a má vyšší bod varu v porovnání s methanolem nebo ethanolem. Vyšší bod varu umožňuje použití vyšší teploty při reakci při atmosférickém tlaku, což zvyšuje reakční rychlost. Zároveň ale také rychleji probíhá zmýdelnění, proto je otázkou, zda je vyšší teplota výhodou. Kromě toho je butanol mísitelný s oleji i s estery a tvoří homogenní systém na rozdíl od methanolu a ethanolu (tvořících heterogenní systém). Butanol může být také vyroben z obnovitelných zdrojů. A butanolýza má stejný mechanismus jako methanolýza. [7]

2.3 Katalýza

Transesterifikační reakce je za normálních podmínek velmi pomalá, proto musí být katalyzována a to homogenně, heterogenně nebo enzymaticky. V případě superkritických podmínek (vysoká teplota a tlak) se katalyzátor nepřidává. Homogenní a heterogenní katalyzátory mohou být kyselé nebo zásadité.

2.3.1 Homogenní katalýza

Homogenní katalyzátory transesterifikace jsou ve stejné fázi jako reakční směs. Zvláště zásaditá katalýza požaduje vysokou čistotu výchozích surovin, což zvyšuje cenu bionafty. [8]

Pro výrobu bionafty se běžně používají homogenní zásadité katalyzátory, jako jsou alkoholáty a hydroxidy alkalických kovů. [3] Jako katalyzátor při zásadité methanolýze je nejčastěji používán hydroxid sodný nebo draselný, oba v množství 0,4 – 2 hm % vůči oleji. Při zásadité alkoholýze oleje se nejprve rozpustí katalyzátor v alkoholu a poté se přilije k oleji. Obvykle probíhá transesterifikace s molárním poměrem alkoholu a oleje 6:1 kvůli posunutí rovnováhy a s krátkou reakční dobou (typicky 1 hodina). Homogenní zásadité katalyzátory jsou v průmyslu používány nejčastěji z několika důvodů, jako jsou mírné provozní podmínky (60 °C, atmosférický tlak), dosažení vysoké konverze, vysoká katalytická aktivita a široká dostupnost a hospodárnost. Nevýhodami jsou citlivost k čistotě reaktantů, zejména obsahu volných mastných kyselin a koncentraci vody v surovinách, jak je uvedeno výše. Zásaditý katalyzátor je spotřebováván bočnou reakcí a to snižuje jeho efektivitu. Vznikající mýdlo zase zvyšuje viskozitu a vytváření gelu, což snižuje výtěžek esterů vyšších mastných kyselin a ztěžuje separaci glycerolu. [8]

Jiná možnost zpracování olejů na bionaftu je za použití homogenního kyselého katalyzátoru. Je ekonomicky konkurenceschopné s výrobou bionafty s použitím zásaditých katalyzátorů. Preferované katalyzátory jsou kyseliny sírová, sulfonová a chlorovodíková. Transesterifikace začíná přímo smícháním oleje s okyseleným alkoholem. Při použití vyššího alkoholu se zvyšuje jeho bod varu a to umožňuje v kapalném reakčním systému zvýšit teplotu a udržovat mírný tlak. To je důležité, protože vyšší teplota obvykle vede k dosažení vyšší reakční rychlosti. [8] Výhoda kyselého homogenního katalyzátoru nad zásaditým homogenním katalyzátorem je nižší citlivost na přítomnost volných vyšších mastných kyselin ve výchozí surovině a schopnost katalyzovat esterifikaci i transesterifikaci současně. [3] Nevýhodou kyselých katalýz je koroze výrobního zařízení, více odpadů z neutralizace, obtížná recyklace, vyšší reakční teplota, delší reakční čas, relativně pomalá reakční rychlost a slabá katalytická aktivita. [8]

Další možností je přidat do reakční směsi spolurozpouštědlo, ve kterém se rozpustí olej i alkohol, například tetrahydrofuran. Reakce probíhá rychleji a další výhodou je použití teploty okolo 30°C a skoro atmosferického tlaku. Nevýhodou je nutnost odstranění zbytku alkoholu a použitého rozpouštědla a také možnost, že použité rozpouštědlo může být nebezpečné. [8]

2.3.2 Heterogenní katalýza

Při heterogenně katalyzované transesterifikaci jsou v systému tři fáze: pevný katalyzátor a dvě nemísitelné kapalně fáze olej a alkohol. Pevný katalyzátor je v jiné fázi než reakční směs na rozdíl od homogenních katalyzátorů. To je výhoda, protože katalyzátor lze po reakci snadno izolovat a opět použít. Při heterogenní katalýze nevzniká mýdlo a eliminuje se promývání bionafty a regenerace katalyzátoru. To zvyšuje efektivitu a ziskovost, [3] stejně jako to snižuje výrobní cenu bionafty. Také je tu možnost kontinuálního provedení při použití reaktoru s pevným ložem a tím odpadá nutnost separace katalyzátoru. V porovnání s homogenní katalýzou se při heterogenní obvykle používá vyšší teplota a tlak, neboť je pevný katalyzátor méně reaktivní. Nevýhody jsou, že reakce trvá delší dobu a katalyzátory jsou drahé, což zdražuje výrobu bionafty heterogenní katalýzou oproti homogenní katalýze. Dalším problémem je nestabilita katalyzátoru, který je použitelný několik cyklů a poté hrozí jeho uvolňování do reakční směsi. Delší reakční čas oproti homogenní katalýze je způsoben tím, že na pevném katalyzátoru jsou aktivní centra, kde může probíhat transesterifikace. K těmto místům se olej a alkohol musí nejdříve dostat, jinde reakce nebude probíhat. U homogenního katalyzátoru toto odpadá. [8]

Heterogenní pevné katalyzátory bývají nejčastěji bazické oxidy mající velký povrch, například oxidy kovů alkalických zemin, které nejsou rozpustné v alkoholech. Tyto kovové oxidy, zejména oxid vápenatý a oxid hořečnatý, jsou levné a snadno dostupné. Oxid vápenatý se může vylouhovat do reakční směsi, takže kovové ionty musejí být neustále odstraňovány z esterů vyšších mastných kyselin prací vodou. Tím se ztrácí výhoda použití heterogenního katalyzátoru pro jeho snadnou separaci. Oxid vápenatý je široce používaný pevný bazický katalyzátor ve výzkumu, který má hodně výhod, jako dlouhou katalytickou životnost, vyšší aktivitu, nízkou rozpustnost v methanolu a požaduje pouze mírné reakční podmínky. Pevný bazický katalyzátor má vyšší aktivitu než pevný kyselý katalyzátor. V transesterifikaci je aktivní při teplotě okolo bodu varu methanolu, ale reakční rychlost při výrobě bionafty je nízká. Zkoumá se také efekt velikosti granulí a prášku oxidu vápenatého na katalytickou aktivitu při transesterifikaci. [8]

Přes nižší aktivitu pevných kyselých heterogenních katalyzátorů jsou používány v mnoha průmyslových procesech. Při transesterifikaci se používají zatím pouze ve výzkumech. Obsahují pestré možnosti kyselosti s rozdílnou silou Brønstedovy nebo Lewisovy kyselosti ve srovnání s homogenními kyselými katalyzátory. Jako příklad můžou být uvedeny kyselé zeolity. Výhodou použití pevných kyselých katalyzátorů je jejich necitlivost k obsahu volných mastných kyselin, simultánní esterifikace a transesterifikace, eliminace čistícího kroku bionafty a snížení problému s korozí. Pevné kyselé katalyzátory, jako Nafion-NR50, byly vybrány jako katalyzátory pro transesterifikaci vyrobenou bionaftu z důvodu přítomnosti vhodného kyselého místa vhodné síly. [8]

2.3.3 Enzymatická katalýza

Někdy se enzymatická katalýza řadí mezi heterogenní katalýzu z hlediska fází, neboť enzym je v jiné fázi než ostatní reakční komponenty. Jako biokatalyzátory se používají přirozeně se vyskytující lipázy, které byly izolovány z řady bakteriálních kmenů. [3] Používají se imobilizované buď extracelulární, nebo intracelulární lipázy. Výhodou imobilizace je jejich jednoduchá regenerace z reakční směsi. Imobilizace lipáz může být provedena adsorpcí, kovalentní vazbou, zachycením, obalením nebo zesítním. Nevýhodou je vysoká cena enzymu, pomalá reakční rychlost a deaktivace enzymu. Cenu lipáz lze snížit, buď snížením výrobní ceny, nebo prodloužením životnosti. Enzymem katalyzovaná transesterifikace má velký potenciál do budoucna. [8]

2.3.4 Bez použití katalyzátorů

Při nekatalyzované výrobě bionafty byl používán alkohol v superkritickém stavu. Reakce je rychlá a konverze dosahuje 50 – 95 % po prvních 10 minutách při teplotě v rozmezí 250 – 400°C. Používá se methanol, ethanol, propanol a butanol a molární poměr alkoholu a oleje v rozmezí 6:1 – 40:1. Nevýhodou tohoto postupu je vysoká teplota a tlak a tím náročnost na zařízení a vysoký poměr methanolu k oleji. [8]

2.4 Způsob ukončení transesterifikace

Transesterifikaci lze ukončit neutralizací katalyzátoru. Zde se budu věnovat způsobům použitým v této práci, což bylo ukončení přidáním silné nebo slabé kyseliny. V průmyslu se po ukončení reakce vzniklé fáze oddělí a až poté se každá zvlášť upravuje, například neutralizací.

Použitý katalyzátor se neutralizuje přidáním silné kyseliny (například kyseliny fosforečné). Výhodou je velmi rychlá separace směsi a nulový obsah draslíku a volného glycerolu v esterové fázi. Nevýhodou je vyšší číslo kyselosti esterové fáze. [7]

Další možností neutralizace katalyzátoru po transesterifikaci je saturace reakční směsi oxidem uhličitým. Tím vzniká slabá kyselina uhličitá (rozpuštěním oxidu uhličitého ve vodě), která neutralizuje přebytečný katalyzátor. Výhodou je nízké číslo kyselosti, ale separace fází trvá delší dobu. Je také vyšší obsah volného glycerolu a vody v esterové fázi. [7]

Separace fází může být provedena dvěma způsoby, a to bez přídavku vody nebo s přídavkem vody. Separace může být urychlena malým přídavkem vody do reakční směsi po zreagování a odstranění alkoholu. Tímto způsobem je také snížen obsah draslíku a volného glycerolu v esterové fázi v porovnání se separací bez přídavku vody. [7]

V práci autorů Hájek a kolektiv byl butyl ester připravován z řepkového oleje. Jako katalyzátor byl používán hydroxid draselný rozpuštěný v butanolu. Míchadlo bylo nastaveno na 300 otáček za minut, teplota byla 30 nebo 80 °C, reakční čas 120 nebo 240 minut, molární poměr butanolu k oleji 6:1, 12:1 nebo 15:1 a molární poměr čistého hydroxidu draselného k oleji přibližně 0,190 nebo 0,230. Neutralizace byla provedena silnými kyselinami fosforečnou, sírovou nebo chlorovodíkovou nebo slabou kyselinou uhličitou (saturace plynného oxidu uhličitého reakční směsí). Butanol po zreagování byl odstraněn destilací za sníženého tlaku. Poté byla reakční směs ochlazená na 25 °C a následovala separace fází. Bez přídavku vody byla směs převedena do dělicí nálevky a nechána 24 hodin. Nebo bylo přidáno

malé množství vody do míchané směsi a po 5 minutách byla směs převedena do dělicí nálevky a ponechána k separaci 24 hodin. Při použití silné kyseliny byla separace fází velmi rychlá (několik minut) a esterová fáze neobsahovala draselné ionty ani volný glycerol, zato měla číslo kyselosti vyšší. Při použití oxidu uhličitého bylo číslo kyselosti nižší a separace fází byla provedena s nebo bez přídavku vody. Bez přídavku vody byla separace delší než 24 hodin a obsah draslíku a volného glycerolu byl relativně vysoký. S přídavkem vody se separace zrychlila a obsah volného glycerolu a draselných iontů byl snížen čtyřikrát až desetkrát. Čistý butyl ester byl připraven, když byl katalyzátor neutralizován slabou kyselinou a byla přidána voda do reakční směsi. Separace pak byla rychlá. [7]

V práci autorů Bouaid a kolektiv byl syntetizován butyl ester z řepkového oleje nebo z použitého rostlinného oleje. Jako katalyzátor byl použit methoxid draselný (KOCH_3) v koncentraci 1,1 % a 0,9 %, reakční teplota byla 78 °C a 80 °C pro řepkový olej a pro použitý rostlinný olej. Reakční doba byla 60 minut. Výtěžek esteru byl 96,86 % a 96,54 % s molárním poměrem biobutanolu k oleji 6:1. [4]

3 Experimentální část

3.1 Transesterifikace

3.1.1 Použité chemikálie

Byl použit řepkový olej (m_{olej}) lisovaný za studena bez kyseliny erukové, s hustotou $920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, číslem kyselosti $0,37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a obsahem vody 260 ppm (vyrobený společností Ústí Oils s.r.o., Česká republika). Z alkoholů byl použit methanol (m_{MeOH}) s čistotou 99,8 % (Penta, Česká republika), ethanol (m_{EtOH}) s čistotou 99,8 % (Penta, Česká republika) a butanol (m_{BuOH}) s čistotou 99,8 % (Penta, Česká republika). Jako katalyzátor byl použit hydroxid draselný (m_{KOH}) s čistotou 85 % (Lach-Ner Neratovice, Česká republika). Dále byla použita kyselina fosforečná s čistotou 85 % (Penta, Česká republika) a plynný oxid uhličitý z tlakové láhve.

3.1.2 Postup měření

Byla provedena transesterifikace třemi různými alkoholy. Experimenty jsou označeny zkratkou alkohol-způsob ukončení reakce a separace. Kde M je zkratkou methanolu, E ethanolu a B butanolu a CO_2 značí ukončení saturací oxidem uhličitým, CO_2 +voda navíc s přidavkem vody a H_3PO_4 ukončení přidavkem kyseliny fosforečné. Například M- CO_2 je označení pokusu pro transesterifikaci provedenou s methanolem, kdy byl katalyzátor neutralizován saturací reakční směsí oxidem uhličitým.

Methanolýza

U methanolýzy řepkového oleje byl odvážený olej (m_{olej} , g) ohřát na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítané množství hydroxidu draselného (m_{KOH} , g) bylo rozpuštěno v daném množství methanolu (m_{MeOH} , g), směs byla zahřáta na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a přilita k oleji. Tím byla zahájena reakce, která trvala 90 minut při otáčkách míchadla 400 rpm a teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Poté byl zneutralizován katalyzátor, u pokusů M- CO_2 a M- CO_2 +voda saturací oxidu uhličitého reakční směsí, u M- H_3PO_4 pokusu přidavkem kyseliny fosforečné. Přídavek kyseliny byl vypočítán na základě titrace odebraného vzorku. Následovalo oddestilování methanolu za sníženého tlaku a teploty přibližně $65 \text{ }^\circ\text{C}$, převedení směsi do dělicí nálevky a ponechání separaci fází. U pokusu M- CO_2 +voda byl před převedením do dělicí nálevky přidán vypočítaný přídavek vody. Přídavek vody byl určen z měření transmitance odebraného vzorku.

Hmotnost naváženého oleje, hydroxidu draselného a methanolu byly zaznamenány do tabulky 1 společně s nastavenou teplotou, reakčním časem a otáčkami.

Tabulka 1: Vstupní hodnoty při methanolýze.

pokus	m_{olej} (g)	m_{KOH} (g)	m_{MeOH} (g)	T (°C)	čas (min)	otáčky (rpm)
M-CO ₂	419,0	3,40	91,6	60	90	400
M-CO ₂ +voda	419,0	3,40	91,6	60	90	400
M-H ₃ PO ₄	418,0	3,40	91,6	60	90	400

Ethanolýza

U pokusů E-CO₂, E-CO₂+voda a E-H₃PO₄ bylo k odváženému množství oleje přilito dané množství hydroxidu draselného rozpuštěného ve vypočítaném množství ethanolu (viz tabulku 2). Tím byla zahájena reakce, která probíhala 4,5 hodiny (270 minut) při otáčkách 400 rpm při pokojové teplotě. Při E-CO₂ a E-CO₂+voda pokusu byla poté reakční směs neutralizována plynným oxidem uhličitým přibližně 5 minut. Pokus E-H₃PO₄ byl neutralizován přidávkem kyseliny fosforečné. Množství kyseliny bylo vypočítáno na základě titrace odebraného vzorku. U všech pokusů ethanolýzy byla poté reakční směs zahřáta na 78 °C. Při této teplotě byl odstraněn ethanol destilací za sníženého tlaku. Poté byla z reakční baňky směs převedena do dělicí nálevky, kde se oddělila esterová fáze od glycerolové. U pokusu E-CO₂+voda byla přidána voda před převedením směsi do dělicí nálevky. Množství přidané vody bylo určeno z odebraného vzorku, ve kterém se měřila transmitance.

Tabulka 2: Vstupní hodnoty při ethanolýze.

pokus	m_{olej} (g)	m_{KOH} (g)	m_{EtOH} (g)	T (°C)	čas (min)	otáčky (rpm)
E-CO ₂	420,8	5,02	154,6	25	270	400
E-CO ₂ +voda	421,0	5,00	154,8	25	270	400
E-H ₃ PO ₄	417,6	5,03	152,9	25	270	400

Butanolýza

Při transesterifikaci řepkového oleje s butanolem bylo odvážené množství katalyzátoru (hydroxidu draselného) rozpuštěno v butanolu a poté byla tato směs přilita k oleji (viz tabulku 3). Reakce trvala 120 minut při teplotě 30 °C a otáčkách 300 rpm. Poté byl u pokusu B-CO₂ a B-CO₂+voda katalyzátor neutralizován plynným oxidem uhličitým přibližně 10 minut. U B-H₃PO₄ pokusu byla neutralizace provedena přidávkem kyseliny fosforečné.

Přídavek byl určen na základě titrace odebraného vzorku. Následovalo zahřátí reakční směsi přibližně na 85 °C a oddestilování butanolu za sníženého tlaku. U pokusu B-CO₂ a B-H₃PO₄ byla poté reakční směs převedena do dělicí nálevky a ponechána separaci. U pokusu B-CO₂+voda bylo přidáno vypočítané množství vody a poté byl převeden do dělicí nálevky a ponechán separaci. Přídavek vody byl určen pomocí měření transmitance u odebraného vzorku.

Tabulka 3: Vstupní hodnoty při butanolýze.

pokus	m _{olej} (g)	m _{KOH} (g)	m _{BuOH} (g)	T (°C)	čas (min)	otáčky (rpm)
B-CO ₂	282,6	3,15	330,8	30	120	300
B-CO ₂ +voda	283,3	3,14	330,1	30	120	300
B-H ₃ PO ₄	280,0	3,10	330,1	30	120	300

3.2 Analytické metody

3.2.1 Stanovení glycerolu

Obsah glycerolu byl stanovován dvěma metodami s cílem určit výhodnější metodu. První metodou byla nepřímá jodometrická titrace, kdy byl ke vzorku glycerolové fáze přidán přebytek jodistanu sodného v 80% kyselině octové. Poté byla vzniklá kyselina jodičná zredukována přidavkem jodidu draselného na elementární jód. Po odstátí byl roztok titrován thiosíranem sodným na indikátor škrobový maz. Z rozdílu spotřeb na vzorek a slepý vzorek byl vypočítán obsah glycerolu.

U druhé metody byl využit vysokoúčinný kapalinový chromatograf s lineárním gradientem mobilní fáze (s průtokem 0,5 ml/min) a refraktometrickým detektorem. Detekce byla provedena na koloně Biospher SI C18 (150 mm x 3,3 mm) s částicemi o velikosti 7 µm (Labio, Praha). Dávkovaný objem byl 20 µl při laboratorní teplotě. S lineárním gradientem se měnil obsah vody a acetonitrilu (ACN). [9] Příklad chromatogramu je v příloze A.

3.2.2 Analýza esterové fáze

Viskozita:

Viskozita byla měřená na Ubbelohdeho viskozimetru, z čehož byla získána doba, za kterou vzorek protekl kapilárou. Viskozita byla vypočítána podle vztahu (1)

$$v = k \cdot t \quad (1)$$

Kde v (m^2/s) je kinematická viskozita, k (m^2/s^2) konstanta viskozimetru a t (s) čas.

Číslo kyselosti EV:

Vyjadřuje potřebné množství hydroxidu draselného v miligramech na neutralizaci volných kyselin v jednom gramu stanovované látky.

Navážka esterové fáze (přibližně 3 g) rozpuštěná v 30 ml elektrolytu (ethanol a toluenu v hmotnostním poměru 1:1) s indikátorem fenolftaleinem byla titrována standardizovaným ethanolickým roztokem hydroxidu draselného z bezbarvého roztoku do slabě růžového. Z objemu titrantu bylo vypočítáno číslo kyselosti esterové fáze podle vztahu (2).

$$\check{c}_{kys} = \frac{M_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot f_{\text{KOH}} \cdot 10^3}{m_{\text{nav}}} \quad (2)$$

Kde M_{KOH} (g/mol), c_{KOH} (mol/l), V_{KOH} (l) a f_{KOH} je molární hmotnost, koncentrace, objem a faktor hydroxidu draselného a m_{nav} (g) je hmotnost vzorku.

Obsah vody v EV:

Karl-Fischerovou titrací s potenciometrickým určením bodu ekvivalence byl určen obsah vody v esterové fázi a v glycerolové fázi.

Diferenčně navážené množství vzorku bylo nadávkováno do přístroje 736 GP Titrino (Metrohm), který po zadání hmotnosti vzorku vypočítal obsah vody.

Obsah draslíku v EV:

Obsah draslíku v esterové fázi byl stanoven plamenovým fotometrem (Flame photometer 410, Sherwood) pomocí kalibrační křivky.

Stanovení mono-, di- a triglyceridů a volného glycerolu:

Konverze byla stanovena pomocí plynového chromatografu plameno-ionizačním detektorem. Stanovovaná látka byla nejprve převedena do plynného stavu a poté procházela kolonou. Zde dochází k interakci stanovované látky se stacionární fází nebo s mobilní fází (plyn). Různé látky různě interagují, a tudíž se různě zdržují v koloně, díky tomu je lze určit a stanovit při použití porovnání se známými standardy. Z grafické analýzy (tzv. chromatogramu, viz přílohu B) lze určit koncentraci daných látek podle obsahu plochy pod křivkou a určit látku podle času, kdy byla látka detekována.

Nástřik byl proveden autosamplerem, který dávkoval objem 1 μl na kapilární kolonu při teplotě 80 $^{\circ}\text{C}$. Teplota byla prvních 5 minut zvyšována o 20 $^{\circ}\text{C}$ za minutu, poté byla intenzita ohřevu snížena na polovinu. V 17. minutě teplota dosahovala 280 $^{\circ}\text{C}$ a intenzita ohřevu byla zvýšena na 35 $^{\circ}\text{C}$ za minutu, až bylo dosaženo teploty 350 $^{\circ}\text{C}$, poté byla provedena samotná analýza. Z grafického vyhodnocení analýzy, pomocí programu GC PostRun, byl stanoven obsah monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a volného glycerolu pomocí kalibrace.

Analyzovaný vzorek byl připraven následovně: do zkumavky bylo odebráno 30 – 50 mg esterové fáze a 100 μl derivatizačního činidla. Roztok byl třepán na třepačce 15 minut a poté bylo k roztoku přidáno 8 ml hexanu. Připravený roztok byl dávkován do malých viálek, které byly vloženy do autosampleru. [10]

Bod vzplanutí:

Bod vzplanutí je teplota, kdy páry nad roztokem vzplanou po iniciaci plamenem. Stanovení bylo provedeno Penskyho a Martense metodou.

Vzorek byl nalit do nádoby po rysku, která byla zavřena víčkem, na kterém hořela dvě vyústění plynu. Byl zapnut termostat na vyhřívání vzorku a bylo zkoušeno přibližně po 5 $^{\circ}\text{C}$, kdy páry nad vzorkem vzplanou po iniciaci plamenem.

3.2.3 Analýza glycerolová fáze

Obsah uhličitánů, hydrogenuhličitánů, fosforečnanů a mýdel v GVS:

Byly stanoveny pomocí acidimetrické titrace s kombinovanou skleněnou elektrodou.

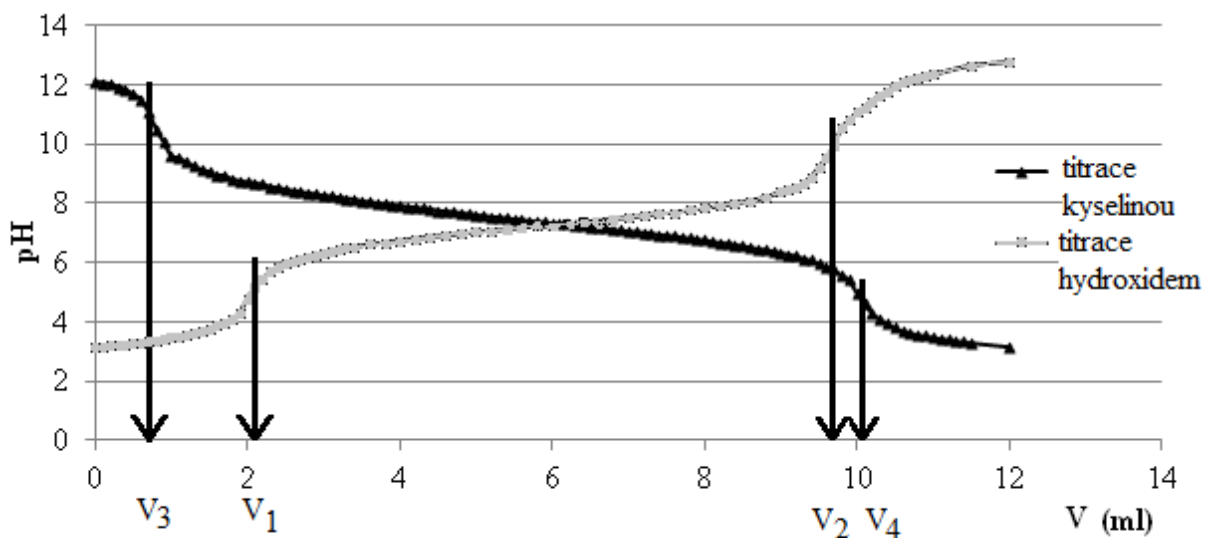
K odváženému množství vzorku (přibližně 1 g) bylo přidáno 30 ml směsi isopropanolu a vody v hmotnostním poměru 65:35. Následovala titrace vzorku kyselinou chlorovodíkovou při měření pH a poté titrace hydroxidem draselným. Ze spotřeb kyseliny a hydroxidu bylo vypočítáno množství uhličitánů ($w_{\text{K}_2\text{CO}_3}$, hm %), hydrogenuhličitánů (w_{KHCO_3} , hm %) a mýdel ($w_{\text{mýdla}}$, hm %) podle vztahů (3). [11]

$$w_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_1}{10^3} \cdot \frac{M_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{GVS}}}$$

$$w_{\text{KHCO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot (V_2 - 2 \cdot V_1) - c_{\text{KOH}} \cdot (V_4 - V_3)}{10^3} \cdot \frac{M_{\text{KHCO}_3}}{m_{\text{GVS}}} \quad (3)$$

$$w_{\text{mýdla}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot (V_4 - V_3)}{10^3} \cdot \frac{M_{\text{mýdla}}}{m_{\text{GVS}}}$$

Kde c_{HCl} (mol/l) je koncentrace kyseliny chlorovodíkové, $M_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ molární hmotnost uhličitanu draselného, m_{GVS} (g) hmotnost glycerolové fáze, c_{KOH} (mol/l) koncentrace hydroxidu draselného, M_{KHCO_3} molární hmotnost hydrogenuhličitanu draselného, $M_{\text{Mýdla}}$ (g/mol) molární hmotnost mýdel a V_1, V_2, V_3 a V_4 (l) objemy určené 2. derivací skoků na titrační křivce. Příklad titrační křivky je na obrázku 3.



Obrázek 3: Titrační křivky pro vzorek EV neutralizovaný oxidem uhličitým.

U pokusů, u nichž byla neutralizace provedena kyselinou fosforečnou, byl vypočítán obsah mýdel a fosforečnanů. Obsah fosforečnanů byl vypočítán pomocí derivace prvního skoku na jedné titrační křivce.

Obsah vody:

Obsah vody v glycerolové fázi byl stanoven stejnou metodou jako obsah vody v esterové fázi, viz výše.

Stanovení obsahu esterů v GVS:

Bylo provedeno stanovení obsahu esterů v glycerolové fázi pomocí vysokoúčinného kapalinového chromatografu, viz stanovení glycerolu.

4 Výsledky měření a diskuze

4.1 Stanovení glycerolu v GVS

V tabulce 4 bylo porovnáváno stanovení glycerolu v glycerolové fázi titrací a pomocí HPLC.

Tabulka 4: Porovnání obsahu glycerolu stanovený dvěma různými způsoby.

pokus	w _G (hm %)	w _{G-HPLC} (hm %)
M-CO ₂	89,4	79,6
M-CO ₂ +voda	69,6	66,5
M-H ₃ PO ₄	86,5	76,2
E-CO ₂	61,3	54,2
E-CO ₂ +voda	44,8	31,2
E-H ₃ PO ₄	63,8	53,8

Z porovnání obou metod byla stanovena jako přesnější metoda využívající kapalinový chromatograf. Důvodem je, že je rychlejší a zároveň lze stanovit i obsah esterů v glycerolové fázi a zejména vycházela lépe celková bilance všech komponent glycerolové fáze. Proto byl glycerol v glycerolové fázi dále stanovován pouze metodou pomocí HPLC.

4.2 Transesterifikace

Tabulka 5: Analýza esterové fáze methanolýzy, ethanolýzy a butanolýzy.

pokus	m _{EV} (g)	v (m ² /s)	č _{Kys} (mg/g)	w _{H₂O} (ppm)	K (mg/kg)	w _{MG} (hm %)	w _{DG} (hm %)	w _{TG} (hm %)	w _{GF} (hm %)
M-CO ₂	401	4,61	0,15	198	12,6	0,70	0,11	0,01	0,02
M-CO ₂ +voda	385	4,65	0,12	472	7,4	0,66	0,08	0,01	0,02
M-H ₃ PO ₄	403	4,52	0,19	150	2,4	0,78	0,12	0,02	0,03
E-CO ₂	403	4,45	0,15	950	25,5	1,35	0,21	0,02	0,06
E-CO ₂ +voda	369	4,71	0,15	865	11,8	1,16	0,16	0,04	0,01
E-H ₃ PO ₄	391	4,77	0,27	820	13,4	0,73	0,20	0,02	0,02
B-CO ₂	303	5,50	0,23	275	27,7	1,47	0,64	0,01	0,07
B-CO ₂ +voda	286	5,55	0,27	514	19,2	1,34	0,13	0,02	0,05
B-H ₃ PO ₄	298	5,43	0,19	195	26,3	1,41	0,08	0,04	0,04

Byla provedena transesterifikace s methanolem, ethanolem a butanolem s různými způsoby ukončení reakce. Obě vzniklé fáze byly po separaci analyzovány a hodnoty zaznamenány do následujících tabulek 5 a 6.

Bod vzplanutí u všech pokusů s methanolem a ethanolem byl stanoven nad 120 °C. U butanolýzy byl bod vzplanutí u pokusu B-CO₂ a B-H₃PO₄ 65 °C a u pokusu B-CO₂+voda 75 °C. Z důvodu nevhodně zvolených podmínek při odstraňování butanolu.

Existuje norma ČSN EN 14214, které musí vyhovovat esterová fáze po transesterifikaci při použití methanolu, aby mohlo být považováno zapalivě vhodné pro motory (bionaftu). Norma stanovuje maximální možný obsah vody, obsah draslíku, číslo kyselosti a další. Pro ethanolýzu ani butanolýzu taková norma neexistuje.

Viskozita esterů u methanolýzy a ethanolýzy je téměř stejná. U butylesterů je trochu vyšší, neboť butanol má delší řetězec v porovnání s methanolem nebo ethanolem.

Číslo kyselosti splňuje normu ČSN EN 14214, kterou při ukončení reakce oxidem uhličitým ani není možné přesáhnout. Při ukončení transesterifikace kyselinou fosforečnou, byla přidána právě v množství na neutralizaci katalyzátoru nikoliv mýdel. Proto zde číslo kyselosti nepřesáhlo normu.

Obsah vody v esterové fázi je při použití kyseliny fosforečné nejnižší z použitých způsobů ukončení reakce. Kromě ethanolýzy obsah vody splňuje normu ČSN EN 14214.

Obsah draslíku je u všech pokusů kromě butanolýzy relativně nízký. Ale normu ČSN EN 14214 splňuje pouze pokus s methanolem a ukončením reakce přídavkem kyseliny fosforečné.

Esterová fáze po methanolýze splňuje normu ČSN EN 14214 i v obsahu monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a volného glycerolu. Při ethanolýze i butanolýze přesahuje normu v obsahu monoglycerolů. V obsahu diglyceridů jí ovšem ethanolýza splňuje a butanolýza přesahuje pouze u pokusu zastaveného oxidem uhličitým bez přídavku vody. Obsah triglyceridů přesahuje ethanolýza pouze u pokusu s přídavkem vody a butanolýza u pokusu zastaveného kyselinou fosforečnou. U obsahu volného glycerolu přesahuje normu ČSN EN 14214 ethanolýza pouze u pokusu zastaveného oxidem uhličitým bez přídavku vody a butanolýza u každého pokusu. Ovšem jak už bylo zmíněno výše, norma ČSN EN 14214 je pouze pro methyl estery vyšších mastných kyselin.

Konverze byla počítána z obsahu monoglycerolů, diglycerolů a triglycerolů. U všech vzorků relativně vysoká, nejvyšší byla u methanolýzy (přes 99 %), nejnižší u butanolýzy (přes 97 %).

Nicméně důraz byl kladen na ztráty esterů vyšších mastných kyselin, a to jako obsah esterů v glycerolové fázi (w_E , hm %).

Tabulka 6: Analýza glycerolové fáze methanolýzy, ethanolýzy a butanolýzy.

pokus	w_{G-HPLC} (hm %)	$w_{mýdla}$ (hm %)	w_{KHCO_3} (hm %)	$w_{K_2CO_3}$ (hm %)	$w_{H_xPO_4}$ (hm %)	w_{H_2O} (hm %)	w_E (hm %)	m_{GVS} (g)
M-CO ₂	79,6	9,3	3,19	2,30	-	0,85	6,6	79,4
M-CO ₂ +voda	66,5	8,1	2,99	2,50	-	7,91	7,7	69,6
M-H ₃ PO ₄	76,2	9,6	-	-	4,01	0,75	7,3	66,5
E-CO ₂	54,2	22,9	0,35	1,03	-	1,20	20,0	79,4
E-CO ₂ +voda	31,2	16,8	0,33	0,77	-	15,61	33,9	99,0
E-H ₃ PO ₄	53,8	24,6	-	-	0,50	1,18	21,7	75,3
B-CO ₂	58,7	22,7	0,31	1,09	-	0,23	16,4	51,4
B-CO ₂ +voda	45,2	15,6	0,90	0,55	-	7,92	29,8	56,0
B-H ₃ PO ₄	53,3	26,6	-	-	1,74	0,16	18,1	43,2

V glycerolové fázi byl obsah glycerolu a esterů pro každý typ alkoholu přibližně stejný pro pokusy se separací fází bez přídavku vody. Nižší obsah glycerolu pro separaci s přídavkem vody, je dán tím, že voda přechází výhradně do glycerolové fáze a tím snižuje obsah glycerolu. Pro každý použitý alkohol byla nalezena různá ztráta esterů. Po methanolýze byla ztráta esterů přibližně stejná bez ohledu na různé způsoby ukončení reakce a separace fází. Glycerolová fáze obsahovala přibližně 6 – 8 hm % esterů, což je v souladu s výsledky autorů Hájek a kolektiv. [12] Zjistili, že glycerolová fáze obsahuje přibližně 6 – 9 hm % esterů. Nestanovovali obsah esterů v glycerolové fázi analyticky, ale jeho obsah dopočítávali ze znalosti obsahu ostatních složek glycerolové fáze. V případě použití ethanolu, byl obsah esterů mnohem vyšší, v rozmezí 20 – 34 hm %, což je v souladu s autory Černocho a kolektiv. [13] Při použití butanolýzy, byla ztráta esterů v podobném rozmezí jako u ethanolu (16 – 30 hm %). U všech typů alkoholu byla přidána voda do reakční směsi po neutralizaci katalyzátoru pro zlepšení a zrychlení separace fází. Separace byla rychlejší než bez přídavku vody (s přídavkem vody minuty, bez přídavku vody hodiny), ale ztráta esterů u všech typů alkoholu byla vyšší, nejvíce pro ethanol a butanol (o cca 40 %), pro methanol pouze o 15 %. Důvod bude pravděpodobně ten, že voda zvyšuje disociaci mýdel, což zvyšuje obsah esterů v glycerolové fázi.

Distribuce esterů v glycerolové fázi podle vyšších mastných kyselin byla určena pro všechny typy alkoholů a způsoby zastavení reakce a zaznamenána do tabulky 7. Pro ethanol a butanol

byla distribuce esterů velmi podobná pro všechny způsoby zastavení reakce a i podobná jako distribuce vyšších mastných kyselin v oleji. Pro methanol byla nalezena rozdílná distribuce esterů a navíc velmi rozdílná pro každý způsob zastavení reakce. Při použití oxidu uhličitého, byl obsah kyseliny olejové velmi vysoký, následovala kyselina linolenová, linolová a palmitová. Při neutralizaci katalyzátoru kyselinou fosforečnou byl nejvyšší obsah kyseliny linolenové, poté olejové a linolové, palmitová kyselina nebyla nalezena. Důvod rozdílné distribuce esterů vyšších mastných kyselin by mohl být ten, že methanol netvoří s vodou azeotropickou směs na rozdíl od ethanolu a butanolu a má také vyšší polaritu.

Tabulka 7: Distribuce esterů vyšších mastných kyselin v glycerolové fázi.

pokus	estery vyšších mastných kyselin:			
	linolenové (%)	linolové (%)	olejové (%)	palmitové (%)
Vstupní olej	11,0	21,7	62,1	5,2
M-CO ₂	32,5	16,6	46,5	4,4
M-CO ₂ +voda	24,1	17,9	53,7	4,3
M-H ₃ PO ₄	75,9	6,3	17,7	0,1
E-CO ₂	10,0	21,5	65,1	3,4
E-CO ₂ +voda	10,2	20,3	63,1	6,4
E-H ₃ PO ₄	10,0	21,3	64,8	3,8
B-CO ₂	11,5	21,5	63,3	3,7
B-CO ₂ +voda	11,2	20,1	63,4	5,3
B-H ₃ PO ₄	12,6	21,9	61,9	3,6

5 Závěr

Cílem práce bylo určit, jaký vliv má použitý alkohol a způsob zastavení reakce na kvalitu a kvantitu vzniklých produktů transesterifikací řepkového oleje. Byl studován vliv dvou výše uvedených faktorů na obsah esterů v glycerolové fázi (tj. ztrát esterů) a distribuci esterů vyšších mastných kyselin. V první části práce byla popsána transesterifikace, diskutovány použitelné vstupní suroviny (olej, tuk, druh alkoholu), možnosti katalýzy reakce (homogenní kyselá nebo bazická, heterogenní kyselá nebo bazická nebo za superkritických podmínek), ukončení reakce (oxidem uhličitým nebo kyselinou fosforečnou) a separace fází (s nebo bez přídavku vody).

Na základě experimentů byl následně stanoven obsah glycerolu v glycerolové fázi dvěma metodami: titrací a pomocí HPLC. Jako výhodnější metoda byla určena HPLC metoda, neboť lépe vycházela celková bilance všech komponent glycerolové fáze. Metoda je rychlejší a lze stanovit i obsah esterů v glycerolové fázi. Proto byla dále používána jen metoda s HPLC.

Dále byla provedena transesterifikace řepkového oleje třemi různými alkoholy (methanol, ethanol a butanol), různými způsoby neutralizace katalyzátoru (kyselinou fosforečnou a oxidem uhličitým) a různými způsoby separace fází (s a bez přídavku vody). Za účelem zjistit vliv použitého alkoholu na množství ztrát esterů při transesterifikaci.

Bylo zjištěno, že v glycerolové fázi byl obsah glycerolu a esterů přibližně stejný pro jednotlivé alkoholy pro pokusy bez přídavku vody. Také byla zjištěna různá ztráta esterů pro různý alkohol. Při použití methanolu byla ztráta esterů přibližně stejná bez ohledu na způsoby ukončení reakce a separací fází. Po ethanolýze a butanolýze byla ztráta esterů mnohem vyšší. Pro pokusy s přídavkem vody byla ztráta esterů u všech alkoholů vyšší a to nejvíce pro ethanol a butanol, pro methanol nebyla o tolik vyšší. To by mohlo být způsobeno tím, že voda zvyšuje obsah mýdel, která zvyšují ztráty esterů.

Bylo zjištěno, že distribuce esterů vyšších mastných kyselin v glycerolové fázi byla velmi podobná pro všechny způsoby zastavení reakce při použití ethanolu a butanolu a byla podobná jako distribuce vyšších mastných kyselin ve vstupním oleji. Pro methanol byla nalezena rozdílná distribuce esterů a byla rozdílná i při různých způsobech zastavení reakce.

Další práce bude zaměřena na nalezení příčin ztrát esterů a v případě methanolýzy důvodů rozdílné distribuce metyl esterů podle vyšších mastných kyselin v glycerolové fázi vůči oleji.

6 Seznam literatury

- [1] ZŠ Nový Jičín, paliva [online]. Dostupné z:
<http://www.komenskeho66.cz/materialy/chemie/WEB-CHEMIE9/paliva.html>
- [2] Weiss Viktorie, Svobodová Jaroslava: Biopaliva – jejich výhody a nevýhody. [online]. 2014. Dostupné z:
http://www.csvs.cz/projekty/2014_veda_pro_zivot/KA3_prilohy/prezentace-k-prednaskam/10_Viktorie%20Weiss,%20Jaroslava%20Svobodova_Biopaliva.PDF
- [3] Vyas Amish P., Verma Jaswant L., Subrahmanyam N.: A review on FAME production processes. *Fuel*, 89, 1 – 9, 2010.
- [4] Bouaid Abederrahim, El boulifi Nouredine, Hahati Kalid, Martinez Mercedes, Aracil Jose: Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties. *Chemical Engineering Journal*, 238, 234 – 241, 2014.
- [5] Vávra Aleš: Odstraňování volných mastných kyselin z bionafty. Pardubice 2015. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. František Skopal, CSc.
- [6] Černoš Michal, Hájek Martin, Skopal František: Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil. *Bioresource Technology*, 101, 7397 – 7401, 2010.
- [7] Hájek Martin, Skopal František, Vávra Aleš, Kocík Jaroslav: Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *Journal of Cleaner Production*, 155, 28 – 33, 2017.
- [8] Ahmad Abbaszaadeh, Barat Ghobadian, Mohammad Reza Omidkhah, Gholamhassan Najafi: Current biodiesel production technologies: A komparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138 – 148, 2012.
- [9] Hájek Martin: Teorie a praxe transesterifikace rostlinných olejů. Pardubice 2014. Habilitační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.

[10] Hrušat Bohdan: Příprava směsi metyl a butyl esterů mastných kyselin. Pardubice 2016. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Martina Hájek, Ph.D.

[11] Kwiecien Jiří: Ovlivňování transesterifikace řepkového oleje a následné separace reakční směsi. Pardubice 2010. Disertační práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. František Skopal, CSc.

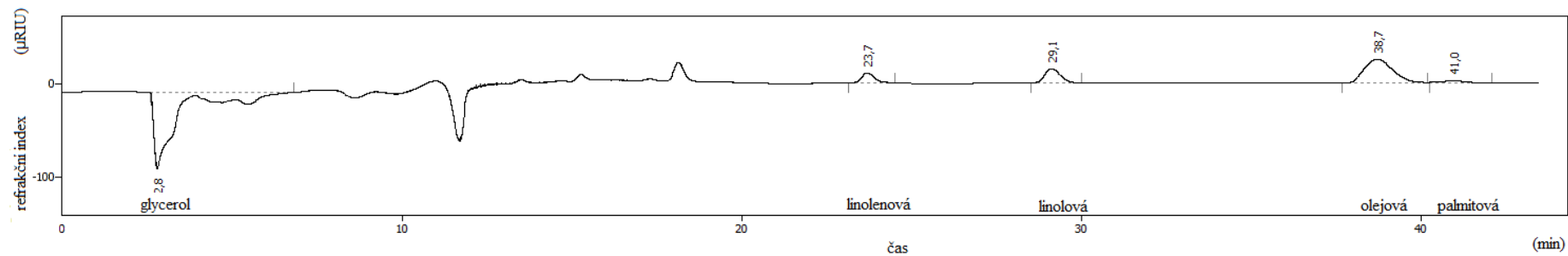
[12] M. Hájek, F. Skopal, Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production, *Bioresource Technol*, 101, 3242-3245, 2010.

[13] M. Černoch, M. Hájek, F. Skopal, Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation, *Bioresource Technol*, 101, 1213-1219, 2010.

7 Přílohy

Příloha A - Grafický výstup z HPLC	34
Příloha B – Chromatogram	35

Příloha A - Grafický výstup z HPLC



Příloha B – Chromatogram

