

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Využití různých typů spolurozpouštědel při transesterifikaci řepkového oleje

Bc. Petr Mach

Diplomová práce

2019

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

The usage of various cosolvents at transesterification of rapeseed oil

Bc. Petr Mach

Master thesis

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Mach**
Osobní číslo: **C17505**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Využití různých typů spolurozpouštědel při transesterifikaci
řepkového oleje**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši o současném stavu biopaliv, zaměřte se na transesterifikace olejů/tuků a především na využití různých typů spolurozpouštědel.
2. Sestavte fázové diagramy pro systém olej-methanol-rozpouštědlo pro vybraná rozpouštědla.
3. Proveďte transesterifikaci s vybranými rozpouštědly tak, aby byl systém homogenní.
4. Analyzujte produkty reakce, výsledky zhodnoňte a porovnejte s literaturou.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlášení

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

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

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

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

Petr Mach

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat rodičům, kteří mě vždy podporovali během celého mého studia na vysoké škole.

Rád bych poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi Ph.D. za odborné vedení při přípravě této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Aleši Vávrovi za cenné rady a pomoc při experimentech.

Anotace

Práce je zaměřena na použití vybraných spolurozpouštědel (tetrahydrofuran, aceton, diethylether, hexan a ethylacetát) při transesterifikaci řepkového oleje methanolem katalyzované bazickým katalyzátorem (KOH) při 25 °C. V literární rešerši byla věnována pozornost transesterifikaci: jejím vstupním surovinám, podmínkám reakce a způsobům katalýzy. Dále byla věnována pozornost možnostem spolurozpouštědel při transesterifikaci a popisu ternárních diagramů. Byly změřeny ternární diagramy systémů methanol: olej: spolurozpouštědlo, ze kterých byly odečteny nejnižší molární poměry olej: methanol: spolurozpouštědlo, tak aby výsledná reakční směs byla homogenní. Následně byla provedena transesterifikace s přidavkem spolurozpouštědla. Bohužel však bylo zjištěno, že většina spolurozpouštědel nemá výrazný vliv na rychlost transesterifikace. Důvodem mohla být pravděpodobně ještě částečná heterogenita reakční směsi a přílišné zředění. Pouze v případě tetrahydrofuranu spolurozpouštědlo urychlilo reakci. Byla také analyzována glycerolová fáze.

Klíčová slova

Transesterifikace, olej, methanol, spolurozpouštědlo, ternární diagram, bionafta

Annotation

The thesis is focused on the use of cosolvents (tetrahydrofuran, acetone, diethyl ether, hexane and ethylacetate) during transesterification of rapeseed oil under base catalysis (KOH) at 25 °C. In teoretical section, the attention was focused on the description of transesterification such as raw materials, the reaction conditions and the types of catalysts. Further attention was paid to the possibilities of cosolvents in transesterification and description of ternary diagrams. The ternary diagrams of oil: methanol: cosolvent were measured to find, the lowest molar ratios of methanol: oil: cosolvent so that the resulting reaction mixture was homogenous (single phase). Subsequently, transesterification was carried out with the addition of the cosolvent. The cosolvent only accelerated the reaction when tetrahydrofuran was used. All others achieved a lower yield, probably due to the heterogeneity of the reaction mixture and excessive dilution. The glycerol phase was also analysed.

Keywords

Transesterification, oil, methanol, cosolvent, ternary diagram, biodiesel

Seznam zkratek

THF tetrahydrofuran

AC aceton

DEE diethylether

HEX hexan

ETAC ethylacetát

FFA Free Fatty Acids (volné mastné kyseliny)

T [°C] teplota

t [min] čas

w_{KOH} [hm. %] hmotnostní zlomek hydroxidu draselného

w_{ester} [hm. %] koncentrace esteru v esterové fázi

x_{olej} [-] molární zlomek oleje

x_{methanol} [-] molární zlomek methanolu

x_{THF} [-] molární zlomek tetrahydrofuranu

x_{aceton} [-] molární zlomek acetonu

$x_{\text{diethylether}}$ [-] molární zlomek diethyletheru

x_{hexan} [-] molární zlomek hexanu

$x_{\text{ethylacetát}}$ [-] molární zlomek ethylacetátu

Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Technologické postupy výroby biopaliv první a druhé generace [1].....	13
Obrázek 2: Obecné schéma transesterifikace [2].....	15
Obrázek 3: Chemický vzorec triglyceridu, R_1 , R_2 a R_3 jsou zbytky mastných kyselin.....	16
Obrázek 4: Závislost hodnoty aktivační energie na reakční koordinátě bez přídavku katalyzátoru (vlevo) a s přídavkem katalyzátoru (vpravo) [4]	18
Obrázek 5: Bočná reakce na mýdla v porovnání s klasickou transesterifikační reakcí	19
Obrázek 6: Ternární diagram pro třífázový systém, s barevně odlišenou heterogenní oblastí.....	23
Obrázek 7: Vliv teploty na velikost heterogenní oblasti.....	23
Obrázek 8: Přímký spojující molární poměry A: B a vrchol trojúhelníku (čistá látka C).....	24
Obrázek 9: Srovnání výtěžku esteru při použití různých spolurozpouštědel [8].....	25
Obrázek 10: Závislost výtěžku esteru na čase s a bez spolurozpouštědla [8].....	25
Obrázek 11: Efekt poměru methanol: kosolvent pro A) DEE, B) THF, teplota 300 K, 0,7hm.% KOH ku oleji, methanol: olej 1: 9 [9]	26
Obrázek 12: Efekt koncentrace spolurozpouštědla (cosolvent) na % výtěžek bionafty, alkohol: olej 3:1, teplota 50 °C, katalyzátor 1 hm.% ku oleji [10]	27
Obrázek 13: Závislost transmitance na čase (šipky ukazují přídavky spolurozpouštědla).....	29
Obrázek 14: Aparatura.....	30
Obrázek 15: Plynový chromatograf Shimadzu 2010	32
Obrázek 16: Závislost bodu vzplanutí esteru na koncentraci methanolu v esterové fázi [12]	33
Obrázek 17: Titrační křivky pro vzorek GF, který byl neutralizován oxidem uhličitým	35
Obrázek 18: Ternární diagram systému olej: methanol: tetrahydrofuran.....	37
Obrázek 19: Výřez z ternárního diagramu pro systém olej: methanol: butanol při 25 °C [18].....	38
Obrázek 20: Ternární diagram systému olej: methanol: aceton	39
Obrázek 21: Ternární diagram systému olej: methanol: diethylether.....	40
Obrázek 22: Ternární diagram systému olej: methanol: hexan	41
Obrázek 23: Ternární diagram systému olej: methanol: ethylacetát	41
Obrázek 24: Porovnání w_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s tetrahydrofuranem a bez tetrahydrofuranu	43
Obrázek 25: Porovnání w_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s acetonem a bez acetonu	46
Obrázek 26: Porovnání w_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s diethyletherem a bez spolurozpouštědla	49
Obrázek 27: Porovnání w_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s ethylacetátem a bez spolurozpouštědla	52
Obrázek 28: Zastoupení methylesterů u jednotlivých pokusů glycerolové fáze	55

Tabulka 1: Procentuální zastoupení vyšších mastných kyselin ve vybraných olejích/tucích [2]	16
Tabulka 2: Výtěžek transesterifikace pro různé molární poměry slunečnicový olej: methanol při 60 °C [3]	17
Tabulka 3: Srovnání typů katalýzy pro transesterifikaci [6]	20
Tabulka 4: Vlastnosti jednotlivých rozpouštědel [15] [16] [17]	37
Tabulka 5: Molární poměry nutné pro reakci, tak aby byla směs homogenní	42
Tabulka 6: Vstupní podmínky tetrahydrofuran	43
Tabulka 7: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s THF	43
Tabulka 8 Vlastnosti esterové fáze	44
Tabulka 9: Vlastnosti glycerolové fáze	45
Tabulka 10: Vstupní podmínky aceton	46
Tabulka 11: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s acetonem	46
Tabulka 12: Vlastnosti esterové fáze	47
Tabulka 13: Vlastnosti glycerolové fáze	48
Tabulka 14: Vstupní parametry diethylether	48
Tabulka 15: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s diethyletherem	49
Tabulka 16: Výsledky esterové fáze diethylether	49
Tabulka 17: Výsledky analýz glycerolové fáze diethylether	50
Tabulka 18: Vstupní parametry ethylacetát	51
Tabulka 19: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s ethylacetátem	51
Tabulka 20: Výsledky analýz esterové fáze ethylacetát	52
Tabulka 21: Výsledky analýz glycerolové fáze ethylacetát	53
Tabulka 22: Rozdělení methylesterů v esterové fázi podle VMK	54
Tabulka 23: Rozdělení methylesterů v glycerolové fázi	54

Obsah

1	ÚVOD	13
2	TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1	TRANSESTERIFIKACE	15
2.2	SUROVINY PRO TRANSESTERIFIKACI.....	15
2.2.1	<i>Olej/tuk</i>	16
2.2.2	<i>Alkohol</i>	17
2.3	KATALÝZA	17
2.3.1	<i>Homogenní katalyzátory</i>	18
2.3.2	<i>Heterogenní katalyzátory</i>	19
2.3.3	<i>Enzymatická katalýza</i>	20
2.3.4	<i>Porovnání způsobů katalýzy</i>	20
2.4	ZPŮSOBY UKONČENÍ REAKCE	21
2.5	OVLIVNĚNÍ CHEMICKÉ ROVNOVÁHY POMOCÍ INERTNÍ LÁTKY	21
2.6	FÁZOVÉ ROVNOVÁHY - TŘÍŠLOŽKOVÉ SOUSTAVY	22
2.7	SPOLUROZPOUŠTĚDLA	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	28
3.2	TERNÁRNÍ DIAGRAM.....	28
3.3	TRANSESTERIFIKACE	29
3.4	ANALÝZA PRODUKTŮ	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	36
4.1	TERNÁRNÍ DIAGRAMY	36
4.1.1	<i>Tetrahydrofuran</i>	37
4.1.2	<i>Aceton</i>	38
4.1.3	<i>Diethylether</i>	40
4.1.4	<i>Hexan</i>	40
4.1.5	<i>Etylacetát</i>	41
4.2	TRANSESTERIFIKACE	42
4.2.1	<i>Tetrahydrofuran</i>	42
4.2.2	<i>Aceton</i>	46
4.2.3	<i>Diethylether</i>	48
4.2.4	<i>Etylacetát</i>	51
4.3	ROZDĚLENÍ ESTERŮ PODLE VMK.....	53
5	ZÁVĚR.....	56
6	SEZNAM LITERATURY	58

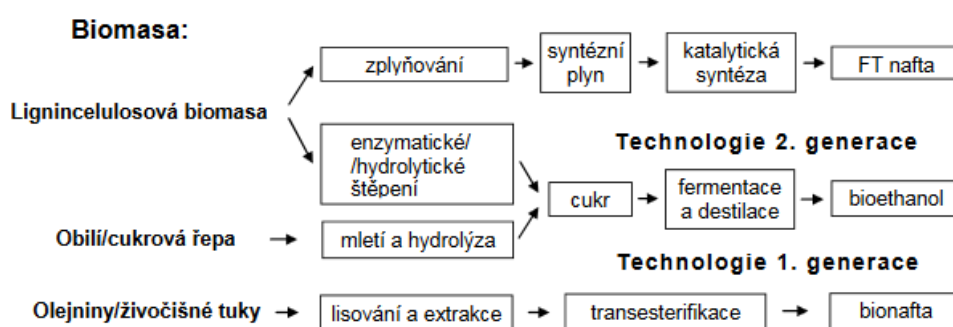
1 Úvod

Počátek 21. století je charakterizován neustále se zvyšující spotřebou energie, klesajícími zásobami fosilních paliv a větším důrazem na ochranu životního prostředí, což vede k rozvoji obnovitelných zdrojů energie, mimo jiné i tzv. biopaliv. Zdroje lze obecně rozdělit na fosilní (ropa, uhlí, zemní plyn) a obnovitelné (vodní, solární energie, biopaliva).

Biopalivo je palivo vzniklé přípravou z biomasy. Biopaliva lze rozdělit podle skupenství na:

- Pevná (dřevo, seno)
- Kapalná (bioethanol, bionafta)
- Plynná (bioplyn)

Další je rozdělení podle druhu použité biomasy na tzv. biopaliva první, druhé a třetí generace. Dnes se více používá rozdělení na klasická (první generace) a pokročilá (druhá a třetí). Biopaliva první generace jsou vyráběna z takzvané potravinářské biomasy, jako je například řepka, brambory a obilí. Jejich značnou nevýhodou je fakt, že mohou konkurovat výrobě potravin. Mezi biopaliva první generace patří například: ethanol vyráběný z kukuřice a bionafta (FAME – fatty acid methyl ester) vyráběná z rostlinných olejů (v Evropě zejména z řepkového). Biopaliva druhé generace jsou vyráběna z nepotravinářské biomasy (ligninocelulosoové), jako jsou například dřevo a seno. Typickým příkladem takového biopaliva je bioethanol vyráběný z ligninocelulosoové biomasy. Energetická náročnost získávání vstupních surovin je nižší, naproti tomu je náročnější technologický proces jejich zpracování. Technologické postupy výroby biopaliv první a druhé generace jsou uvedeny na obrázku č.1.



Obrázek 1: Technologické postupy výroby biopaliv první a druhé generace [1]

Biopaliva třetí generace jsou biopaliva získávaná z plodin jejichž pěstování nekoliduje s výrobou potravin. Ve srovnání s klasickými energetickými plodinami, jako je například řepka jsou charakterizována vysokou výtěžností na jednotku plochy. Patří sem především biopaliva

z řas. Taktéž se do této generace zařazují biopaliva vyráběná z geneticky modifikovaných plodin. Výzkum této generace biopaliv je teprve na počátku.

Práce se zabývá přípravou bionafty. Nejvýznamnějším způsobem přípravy bionafty, tedy biopaliva první generace, je tzv. transesterifikace. To je reakce esteru s alkoholem, které tvoří heterogenní směs. Přídavkem dalšího rozpouštědla se systém stane homogenním.

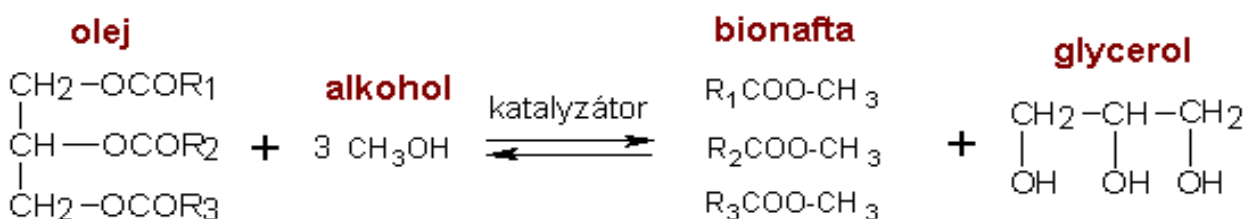
Cílem této diplomové práce je určení ternárního diagramu systému olej: methanol: rozpouštědlo pro teplotu 25 °C a provedení transesterifikace s vhodným molárním poměrem získaným z ternárního diagramu.

2 Teoretická část

V teoretické části bude věnována pozornost způsobům výroby, katalyzátorům a podmínkám pro transesterifikační přípravu bionafty. Pozornost bude dále věnována spolurozpouštědlům a fázovým rovnováhám spolurozpouštědel s methanolem a olejem.

2.1 Transesterifikace

Nejčastější způsob výroby bionafty (estery vyšších masných kyselin) je pomocí reakce zvané transesterifikace. Transesterifikace je obecně reakce esterů s nízkomolekulárním alkoholem nebo fenolem. Mechanismus transesterifikace je adičně-eliminální nukleofilní substituce. V případě této práce se jedná o transesterifikaci provedenou methanolem, čemuž odpovídá následující schéma na obrázku č.2:



$\text{R}_{1,2,3}$ jsou hydrofóbní zbytky masných kyselin

Obrázek 2: Obecné schéma transesterifikace [2]

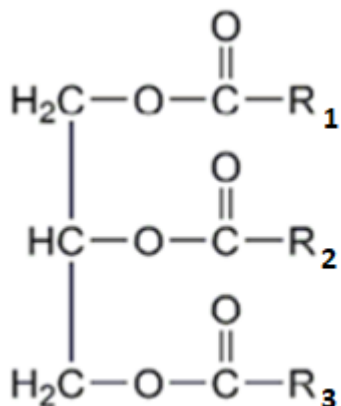
Možnostmi ovlivnění reakce jsou teplota, tlak, čistota výchozích surovin a poměr oleje ku alkoholu. Dalším způsobem ovlivnění reakce je použití katalyzátoru, neboť reakce při standartních podmínkách probíhá velmi pomalu. Reakce je katalyzována převážně bazicky, avšak může být stejně jako klasická esterifikace katalyzována i kyselé. Použití katalyzátoru není potřeba pouze v případě reakce v tzv. superkritickém alkoholu, zde je totiž eliminován vliv převodu hmoty přes fázové rozhraní, protože v superkritickém stavu jsou všechny složky neomezeně mísitelné. Nevýhodou použití superkritického alkoholu jsou podmínky reakce, teplota 350 °C a tlak 30-40 MPa, naopak jeho výhodou je hlavně vysoká reakční rychlost, fakt, že není nutné použít katalyzátor a taktéž získání relativně čistého glycerolu.

2.2 Suroviny pro transesterifikaci

Výchozími surovinami pro transesterifikaci jsou rostlinné oleje, popřípadě živočišné tuky a nízkomolekulární alkoholy (methanol, ethanol, butanol).

2.2.1 Olej/tuk

Hlavní složkou rostlinných olejů a živočišných tuků jsou triglyceridy, ty jsou obecně tvořeny jednou molekulou glycerolu a třemi molekulami mastných kyselin vázaných esterovou vazbou na všech třech zbytcích hydroxy skupin. Zastoupení mastných kyselin pro různé oleje/tuky se liší (tabulka č.1). Mezi vedlejší látky obsažené v rostlinných olejích a živočišných tucích se řadí volné mastné kyseliny, voda a barviva. Obrázek č. 3 popisuje obecnou strukturu triglyceridu.



Obrázek 3: Chemický vzorec triglyceridu, R₁, R₂ a R₃ jsou zbytky mastných kyselin

Nepatrné rozdíly ve složení lze také zaznamenat u složení olejů/tuků stejného druhu, které jsou způsobeny kvalitou půdy, rozdílnými klimatickými podmínkami, různým druhem odrůdy a spoustou dalších faktorů.

Tabulka 1: Procentuální zastoupení vyšších mastných kyselin ve vybraných olejích/tucích [2]

	Zastoupení vyšších mastných kyselin [hm. %]					
	Palmitová	Stearová	Olejoá	Linolová	Linoleová	Ostatní
Řepkový	3	1	64	22	8	2
Slunečnicový	6	3	17	74	0	0
Sójový	12	3	23	55	6	1
Bavlníkový	28	1	13	58	0	0
Palmový	44	5	39	11	0	1
Vepřové sádlo	24	13	41	10	1	0
Hovězí lůj	25	18	36	3	1	0

V Evropě je nejpoužívanější řepkový olej, celosvětově, především v USA je nejpoužívanější sójový olej.

2.2.2 Alkohol

Alkohol je obecně organická sloučenina obsahující hydroxy skupinu, která je navázána na alifatický, či aromatický řetězec. U transesterifikace se používají pouze tři alkoholy a to methanol, ethanol a butanol. V průmyslu se používá výhradně methanol. Volba molárního poměru alkoholu ku oleji má zásadní vliv na výtěžek reakce. Tento vliv shrnuje tabulka č. 2.

Tabulka 2: Výtěžek transesterifikace pro různé molární poměry slunečnicový olej: methanol při 60 °C [3]

Molární poměr slunečnicový olej: methanol	Výtěžek esteru [hm%]
1: 1	35
1: 2	68
1: 3	82
1: 4	90
1: 5	93
1: 6	98

Tato práce se zaměřuje na použití methanolu se spolurozpouštědlem pro transesterifikační reakci, proto bude pozornost věnována pouze methanolu.

Methanol

Methanol je nejjednodušší alifatický alkohol. Jedná se o těkavou hořlavou kapalinu s bodem varu přibližně 65 °C za normálního tlaku. Methanol byl původně vyráběn tzv. suchou destilací dřeva (především bukového), podle tohoto způsobu přípravy byl někdy nazýván dřevný líh. V současnosti se průmyslově vyrábí katalytickou hydrogenací oxidu uhelnatého ze syntézního plynu, což se děje dle následující rovnice:

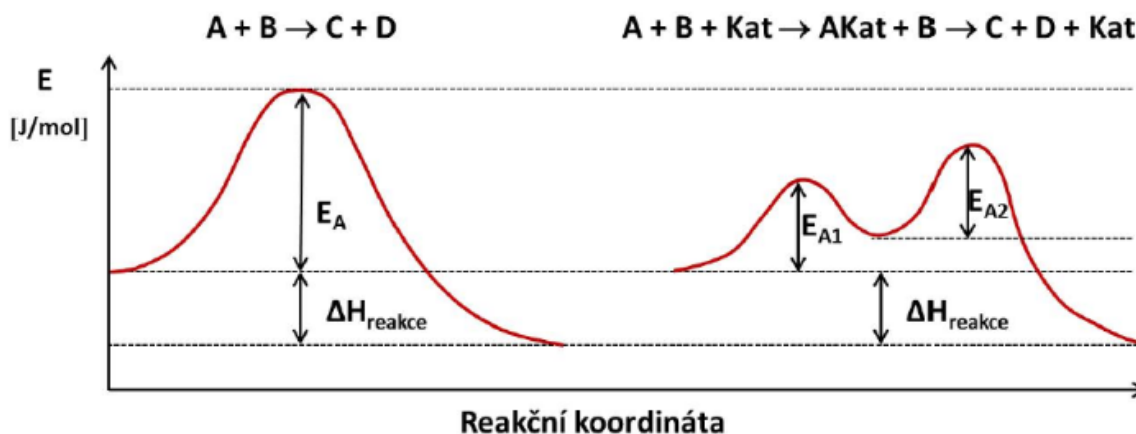


Tato reakce probíhá při teplotě 250 °C a tlacích 5-10 MPa, jako katalyzátor se zde používají směsi na bázi mědi a oxidu zinečnatého nanesené na oxidu hlinitém (alumině).

2.3 Katalýza

Při katalytickém procesu dochází ke zvýšení reakční rychlosti přidávkem tzv. katalyzátoru, což je látka, která se sama nespotebovává a nemění chemickou podstatu reakce, naproti tomu snižuje hodnotu aktivační energie. Principem katalýzy je snížení vysoké hodnoty aktivační energie, která je pomocí katalyzátoru rozložena na sekvenci menších hodnot, což je zobrazeno

na obrázku č. 4. Katalyzátor svou přítomností nezmění tepelné zabarvení reakce a u rovnovážných reakcí jako je transesterifikace nemění ani polohu rovnováhy. Rovnováha je dána poměrem rovnovážných konstant přímého a zpětného kroku, katalyzátor tedy u vratných reakcí urychluje přímý a zpětný krok stejnou měrou.



Obrázek 4: Závislost hodnoty aktivační energie na reakční koordinátě bez přidavku katalyzátoru (vlevo) a s přidavkem katalyzátoru (vpravo) [4]

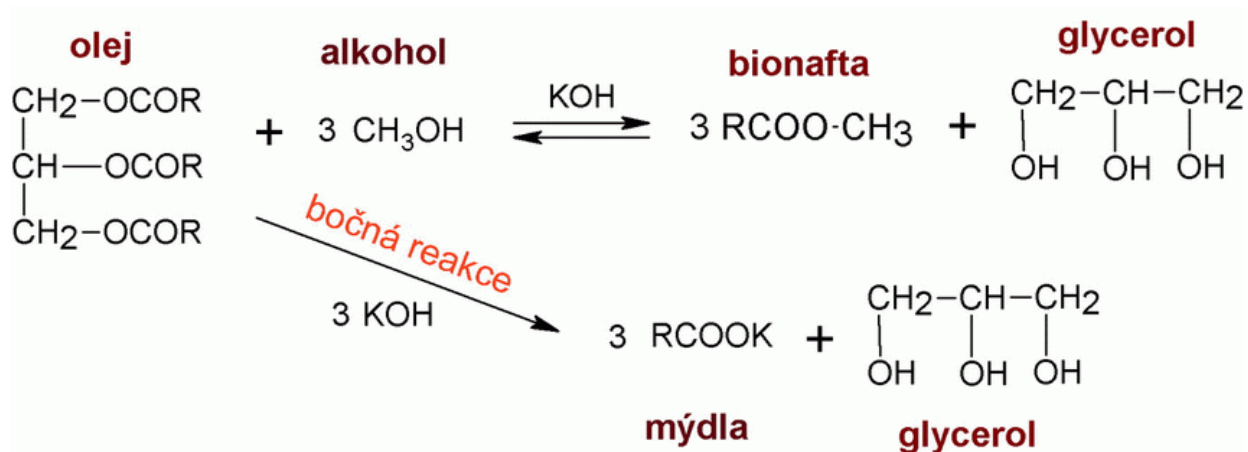
U transesterifikační reakce se používá převážně homogenní a heterogenní katalýza, zkoumají se i možnosti enzymatické katalýzy, jejíž výzkum je teprve v počátcích.

2.3.1 Homogenní katalyzátory

U homogenní katalýzy se katalyzátor nachází ve stejné fázi jako výchozí látky, pokud hovoříme o transesterifikaci ve fázi kapalné, je katalyzátor rozpuštěný v kapalném alkoholu.

Alkalický katalyzátor

Naprostá většina bionafty je vyráběna za pomoci alkalického katalyzátoru homogenní alkalickou katalýzou. Nejčastěji se používají alkalické hydroxidy, jako například hydroxid draselný a sodný. Tento typ katalýzy má několik výhod. Mají širokou dostupnost a lze dosáhnout vysokých konverzí oleje v krátkém čase a jsou schopné katalyzovat reakci i při nižších teplotách. Naproti tomu je jejich význačnou nevýhodou vedlejší boční reakce za vzniku mýdel, která snižuje výtěžek esteru. Tato reakce je zobrazena spolu s klasickou transesterifikační reakcí na obrázku č 5.



Obrázek 5: Bočná reakce na mýdla v porovnání s klasickou transesterifikační reakcí

V oleji se také vyskytují volné mastné kyseliny, které reagují s alkalickým hydroxidem a stejně jako předchozí bočná reakce je tato reakce nežádoucí, protože spotřebovává katalyzátor. Bazická katalýza může být až 4000x rychlejší, nežli kyselá katalyzovaná reakce, což je hlavní důvod proč je tento typ katalýzy v průmyslu nejpoužívanější. Bazickou katalýzu nelze použít pro oleje s příliš velkým obsahem volných mastných kyselin. [5]

Kyselý katalyzátor

Při kyselém katalýze neprobíhá bočná reakce na mýdla, která snižuje výtěžek esteru. Nevýhodou je řádově nižší reakční rychlost, a to až 4000x oproti bazické. Výhodou je současná esterifikace volných mastných kyselin na bionaftu. Je tedy vhodná pro oleje s vyšším podílem volných mastných kyselin. Tento typ katalýzy vyžaduje vyšší molární poměr alkoholu ku oleji, vyšší koncentrace katalyzátoru a delší reakční časy. Navíc je prostředí silné kyseliny silně korozivní. Nejvíce jsou používány silné minerální kyseliny jako je například kyselina sírová, chlorovodíková nebo fosforečná. [6]

2.3.2 Heterogenní katalyzátory

V případě heterogenně katalyzovaných reakcí je katalyzátor v jiném skupenství nežli výchozí látky. Nejčastěji je katalyzátor pevná látka a reakční směs kapalná či plynná, což umožňuje snadnou separaci katalyzátoru od reakční směsi. Heterogenní katalyzátor se může skládat z několika složek. V případě nanosených katalyzátorů je hlavní složkou katalyzátoru tzv. aktivní složka, která utváří aktivitu pevného katalyzátoru, ta je nanášena na nosiči (např. Al_2O_3), aby se zvýšil jeho specifický povrch. U heterogenní katalýzy je nedílnou součástí transport hmoty difuzí (vnitřní a vnější) a adsorpce/desorpce na katalyzátor. Samotná reakce probíhá na tzv. aktivním centru. Heterogenní katalyzátory můžeme obdobně jako homogenní

rozdělit na alkalické a kyselé. Na rozdíl od homogenní katalýzy vytváří s reaktanty další fázi, což vede k nutnosti použít vyšší teplotu, větší množství alkoholu a prodlouží se doba reakce. Nevýhodou je případné uvolňování katalyzátoru do reakční směsi, čímž ji katalyzátor kontaminuje. U heterogenních katalyzátorů je taktéž nutno věnovat pozornost typu použitého nosiče, množství aktivní látky a syntéze katalyzátoru. Příkladem heterogenních kyselých katalyzátorů jsou například kyselé zeolity a heteropolykyseliny. Ty jsou vhodné pro zpracování odpadních olejů. Příkladem heterogenního bazického katalyzátoru jsou například směsné oxidy, CaO a bazické zeolity.

2.3.3 Enzymatická katalýza

Enzymy jsou přírodní biokatalyzátory. Jedná se o látky bílkovinné povahy, které jsou schopny živé organismy odbourávat a syntetizovat. Samotná enzymatická reakce probíhá na tzv. aktivním centru enzymu. Enzymů je obrovské množství a dělí se do šesti skupin. Pro přípravu bionafty transesterifikací se používají tzv. lipázy. Lipázy lze použít i pro transesterifikaci znečištěných nebo odpadních olejů/tuků. Pro volbu lipázy jsou důležité faktory jako například: teplota, pH, způsoby přípravy. [7]

Tento způsob katalýzy má velký potenciál, avšak jeho výzkum zatím nepřinesl výsledky použitelné v praxi.

2.3.4 Porovnání způsobů katalýzy

Tabulka 3: Srovnání typů katalýzy pro transesterifikaci [6]

Metoda	Výhody	Nevýhody
Homogenní bazická	vysoký výtěžek, nízká cena, vysoká rychlost reakce	zmýdelnění, tvorba odpadní vody, složité odstranění katalyzátoru
Homogenní kyselá	vysoký výtěžek, nízká cena, střední rychlost reakce, konverze FFA na bionaftu	tvorba odpadní vody, složité odstranění katalyzátoru, korozivní k zařízení
Heterogenní bazická	vysoký výtěžek, čistota produktu, znovupoužitelnost	energetické nároky, příprava katalyzátoru
Heterogenní kyselá	vysoký výtěžek, čistota produktu, znovupoužitelnost, konverze FFA na bionaftu	nízká koncentrace aktivních center, příprava katalyzátoru
Enzymatická	vysoký výtěžek, čistota produktu, znovupoužitelnost, konverze FFA na bionaftu, nízké energetické nároky	Inhibice enzymu v alkoholu, vysoká cena

2.4 Způsoby ukončení reakce

Transesterifikace může být ukončena zastavením míchání a následnou separací esterové fáze od glycerolové, kde katalyzátor zůstává v glycerolové fázi a následně musí následovat čištění esterové fáze. Další možností je neutralizace katalyzátoru přímo v reakční směsi (bez dělení fází), kterou lze provést dvěma způsoby. Jedním ze způsobů je použití silné kyseliny jako je například kyselina fosforečná. Tento způsob má výhody v podobě rychlé separace reakční směsi, nízkého obsahu draslíku a téměř nulovým množstvím volného glycerolu v esterové fázi. Množství kyseliny pro přídavek je nutné stanovit velmi přesně, a pakliže se přidá přesné množství kyseliny fosforečné nedochází ke zvýšení čísla kyselosti. Nevýhodou může být vyšší obsah vyšších mastných kyselin, které se měří pomocí čísla kyselosti, což by mohlo vzniknout vlivem nepřesného přidání kyseliny.

Druhým způsobem je saturace reakční směsi oxidem uhličitým, čímž dochází k vzniku slabé kyseliny uhličitě, která následně neutralizuje katalyzátor. Mezi výhody patří nízké číslo kyselosti esterové fáze, naopak nevýhodou je delší doba separace.

2.5 Ovlivnění chemické rovnováhy pomocí inertní látky

Do reakční směsi se přidává další rozpouštědlo jako inertní látka (tedy nereaguje s reakčními komponentami, zkráceně inert). V této kapitole bude popsán vliv inertu na chemickou rovnováhu. Rovnovážné složení lze prakticky ovlivnit čtyřmi způsoby. Prvními dvěma jsou teplota a tlak, které mají vliv na hodnotu rovnovážné konstanty. Jestliže reakce probíhá za konstantního tlaku a teploty, pak je hodnota rovnovážné konstanty konstantní, lze složení reakční směsi ovlivnit počátečním složením a přidávkou inertní látky do reakční směsi. Pokud je součástí reakční směsi inertní látka (například rozpouštědlo), která není ani výchozí látkou ani produktem, bude její obsah snižovat koncentraci komponent (vyjádřenou např. molárním zlomkem každé komponenty). Molární zlomek komponent má tedy tvar [4]:

$$x_I = \frac{n_{I0} + \nu_I \cdot \xi}{n_{inert} + \sum (n_{I0} + \nu_I \cdot \xi)} \quad (2)$$

Kde x_I je molární zlomek obecné komponenty, n_{I0} je počáteční množství obecné komponenty, ν_I je stechiometrický koeficient obecné komponenty a ξ je rozsah reakce.

Přítomnost inertní látky nezmění hodnotu rovnovážné konstanty, ale změní hodnotu rozsahu reakce a rovnovážné složení reakční směsi. Pro rovnovážnou konstantu tedy platí vztah [4]:

$$K_x = \prod x_i^{v_i} = \prod \left(\frac{n_{I_0} + v_i \cdot \xi}{n_{inert} + \sum (n_{I_0} + v_i \cdot \xi)} \right)^{v_i} \quad (3)$$

Přidání inertu má za důsledek snížení reakční rychlosti, protože dochází ke zředění a tím menšímu kontaktu reagujících molekul u homogenní směsi. V případě heterogenní reakční směsi by se reakční rychlost měla zvýšit, protože reakce bude probíhat v jedné fázi, ale nesmí se přidat velké množství.

2.6 Fázové rovnováhy - tříložkové soustavy

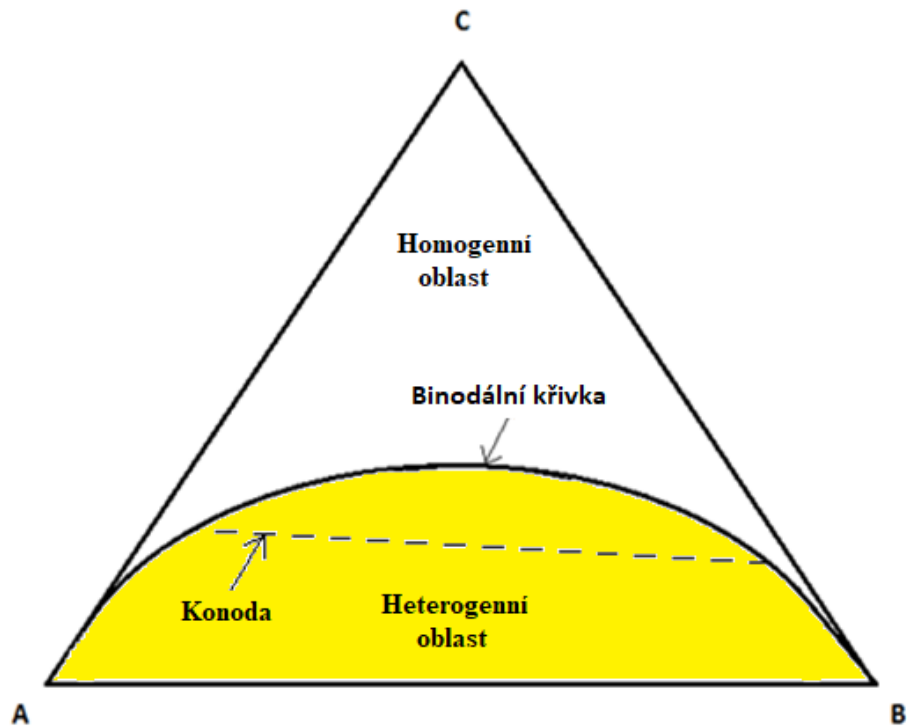
Methanol a olej jsou navzájem nemísitelné kapaliny a tvoří heterogenní směs. Přídavkem spolurozpouštědla dojde k vytvoření homogenní směsi. Problematikou mísitelnosti kapalin se zabývají fázové rovnováhy.

U fázových rovnováh nereagují jednotlivé složky mezi sebou, ale mohou pouze přecházet z jedné fáze do druhé. Základní podmínkou fázové rovnováhy je rovnost chemického potenciálu stejné látky ve všech fázích. Počet složek a fází udává tzv. Gibbsův zákon fází, obvykle se zapisuje jako:

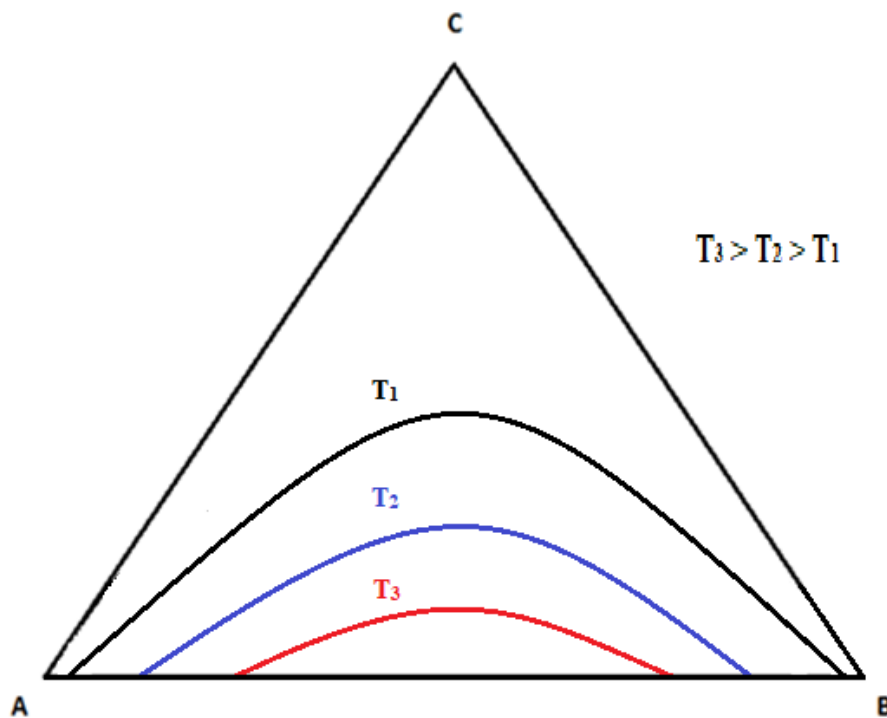
$$\text{Počet stupňů volnosti} + \text{počet fází} = \text{počet složek} + 2 \quad (4)$$

Počet stupňů volnosti udává počet proměnných jako například teplota, či tlak, nebo složení, které lze volit, a ostatní proměnné jsou pak již plně určeny (nelze volit).

Tříložkové fázové rovnováhy se zobrazují jako ternární diagramy, což jsou v podstatě rovnoramenné nebo pravoúhlé trojúhelníky, kde každý vrchol znamená jednu čistou látku. Obecnou podobu ternárního diagramu ukazuje obrázek č. 6. Každý z vrcholů trojúhelníku značí jednu látku. V případě této práce se bude jednat o olej, alkohol a spolurozpouštědlo. V ternárním diagramu jsou dvě oblasti heterogenní a homogenní oddělené křivkou, která se nazývá binodální křivka. Tvar heterogenní oblasti se může u různých systémů lišit vzhledem k omezené mísitelnosti složek. V ternárních diagramech se může nacházet i více heterogenní oblastí. Dále se zde nachází takzvané konody, což jsou úsečky, které spojují body odpovídající složení konjugovaných roztoků.



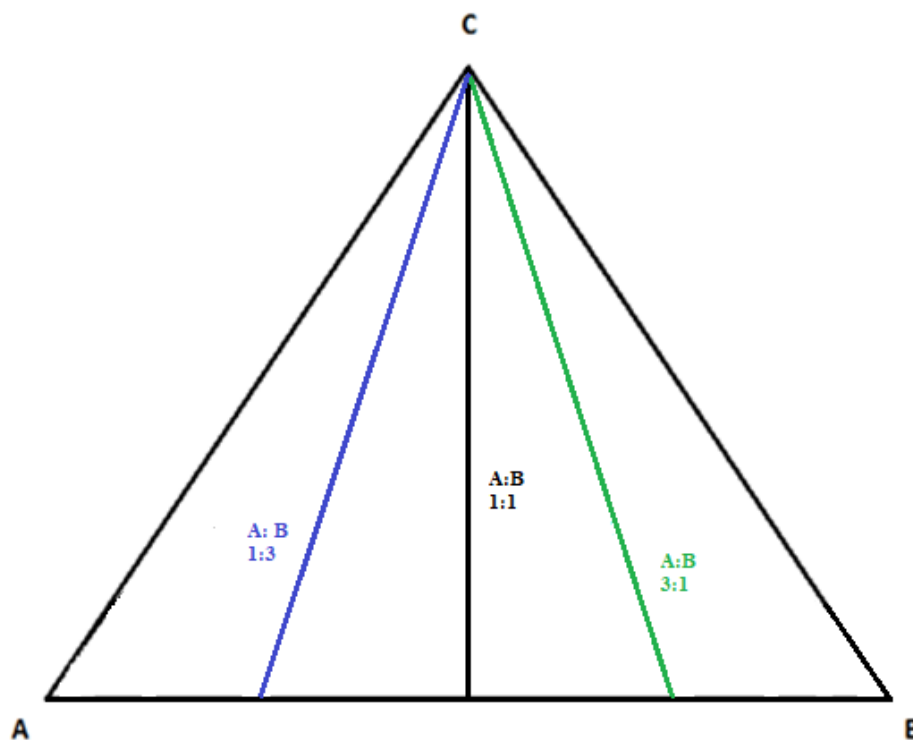
Obrázek 6: Ternární diagram pro třífázový systém, s barevně odlišenou heterogenní oblastí
 Ternární diagram je zkonstruován za konstantního tlaku a teploty. Vzhledem k nízké stlačitelnosti kapalin je téměř nezávislý na tlaku, avšak značně závisí na teplotě. Se zvyšující se teplotou se heterogenní oblast zmenšuje, tento fakt je zobrazen na obrázku č. 7.



Obrázek 7: Vliv teploty na velikost heterogenní oblasti

U fázových rovnováh se dále může vyskytnout ještě takzvaná spinodální křivka. Oblast vymezená binodální a spinodální křivkou je oblast nestability roztoku, kde stačí malá změna hustoty roztoku, popřípadě míchání směsi a směs se ihned rozdělí na dvě nemísitelné fáze.

Při konstantním molárním poměru složek A: B se přidavkem třetí složky posouváme po přímce do vrcholu trojúhelníku, jak to můžeme vidět na obrázku č. 8.



Obrázek 8: Přímky spojující molární poměry A: B a vrchol trojúhelníku (čistá látka C)

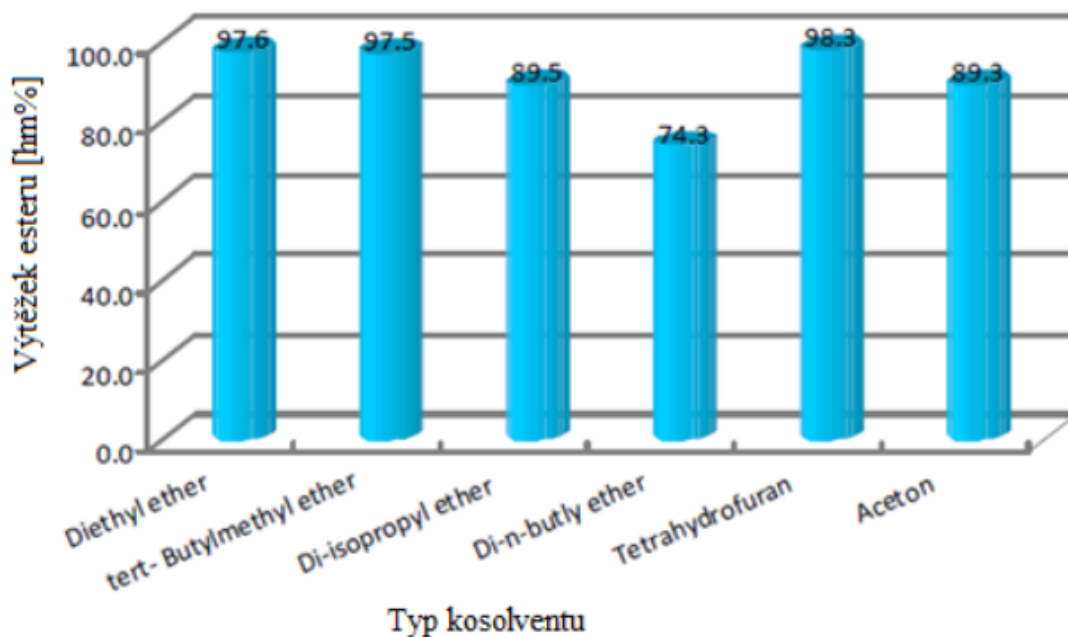
2.7 Spolurozpouštědla

Přidání spolurozpouštědla je způsob, jak ovlivnit celou reakci, tedy i výtěžek esteru. Spolurozpouštědlo je látka pomáhající smísit dvě navzájem nemísitelné kapaliny a je inertní vůči výchozím látkám. Obvykle se jedná o různá organická rozpouštědla, která mají nižší body varu (okolo 60 °C). Patří sem například tetrahydrofuran, aceton, diethylether, ethylacetát a další.

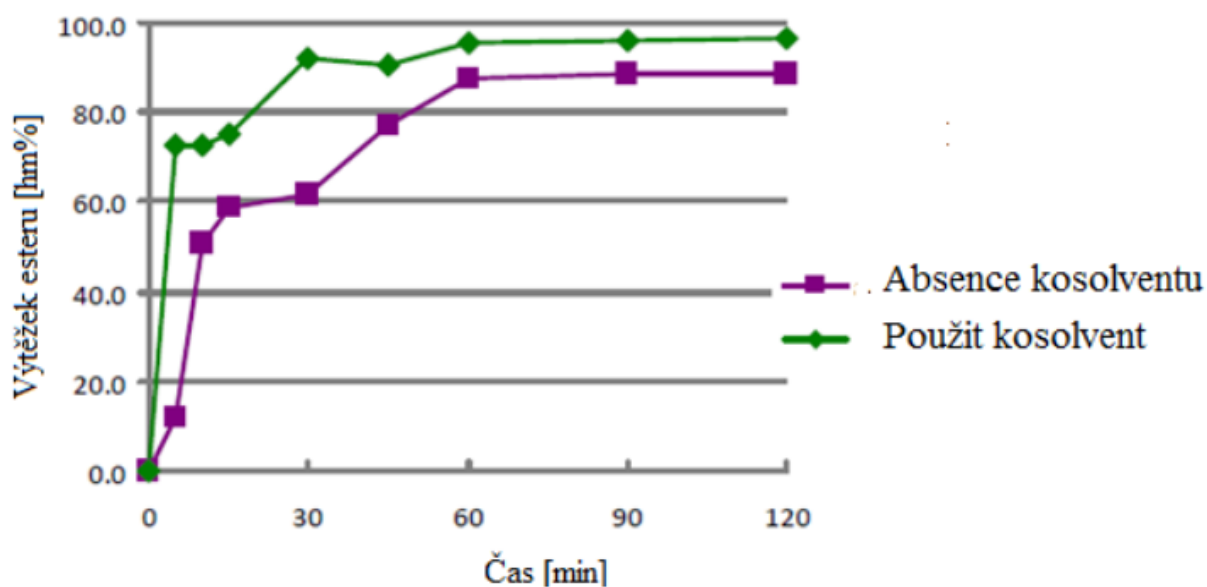
V práci [8] byl zkoumán vliv různých spolurozpouštědel (kosolventů) při transesterifikaci řepkového oleje. Byly zkoumány taktéž další vlivy jako například druh a množství katalyzátoru, typ spolurozpouštědla, molární poměr alkohol: spolurozpouštědlo a teplota reakce na výtěžek esteru. Obrázek č. 10 srovnává závislost výtěžku esteru při použití a bez použití spolurozpouštědla. U obou křivek je vidět velký nárůst do 60 minut, od 60 minut je již výtěžek

více méně konstantní. Z grafu je patrné, že přidavek spolurozpouštědla zvýšil výtěžek esteru v kterémkoliv čase.

Vysokého výtěžku bylo dosaženo za použití tetrahydrofuranu, tert-buthylmethyl ether a diethyletheru. Tetrahydrofuran, či tert - buthylmethyl ether mají bod varu blízko hodnotě bodu varu methanolu, jako nejlepší spolurozpouštědlo se tak jeví diethylether.

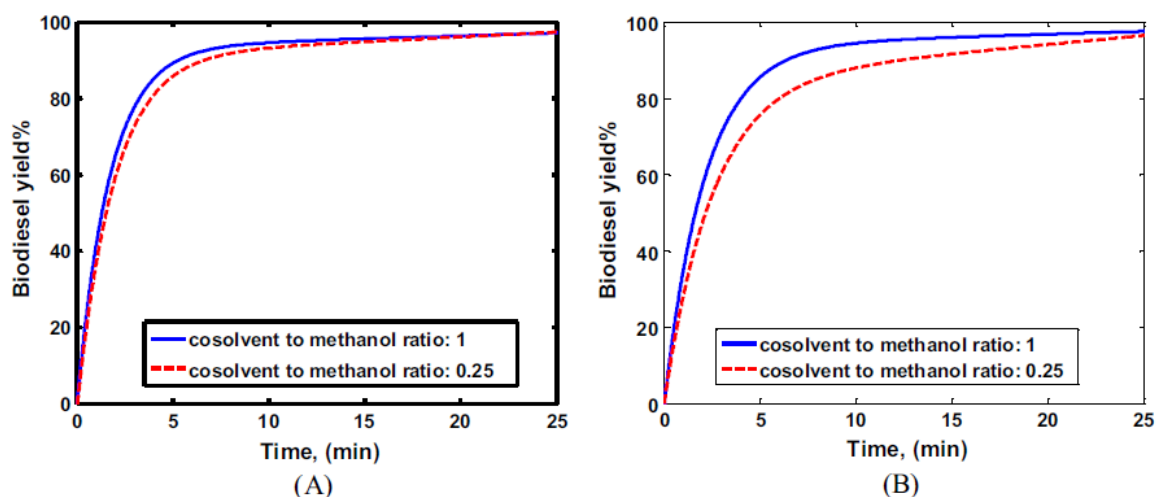


Obrázek 9: Srovnání výtěžku esteru při použití různých spolurozpouštědel [8]



Obrázek 10: Závislost výtěžku esteru na čase s a bez spolurozpouštědla [8]

V práci [9] studovali vliv molárního poměru spolurozpouštědla ku methanolu na výtěžek bionafty. Byly studovány dvě spolurozpouštědla, tetrahydrofuran a diethylether, při molárním poměru olej: methanol 1: 9, teplotě 300 K a 0,7 hm. % KOH vůči navážce oleje. Při vyšších poměrech spolurozpouštědla ku methanolu probíhala reakce rychleji a bylo dosaženo vysokých výtěžků v krátkém čase. Tuto skutečnost ukazuje obrázek č. 11.

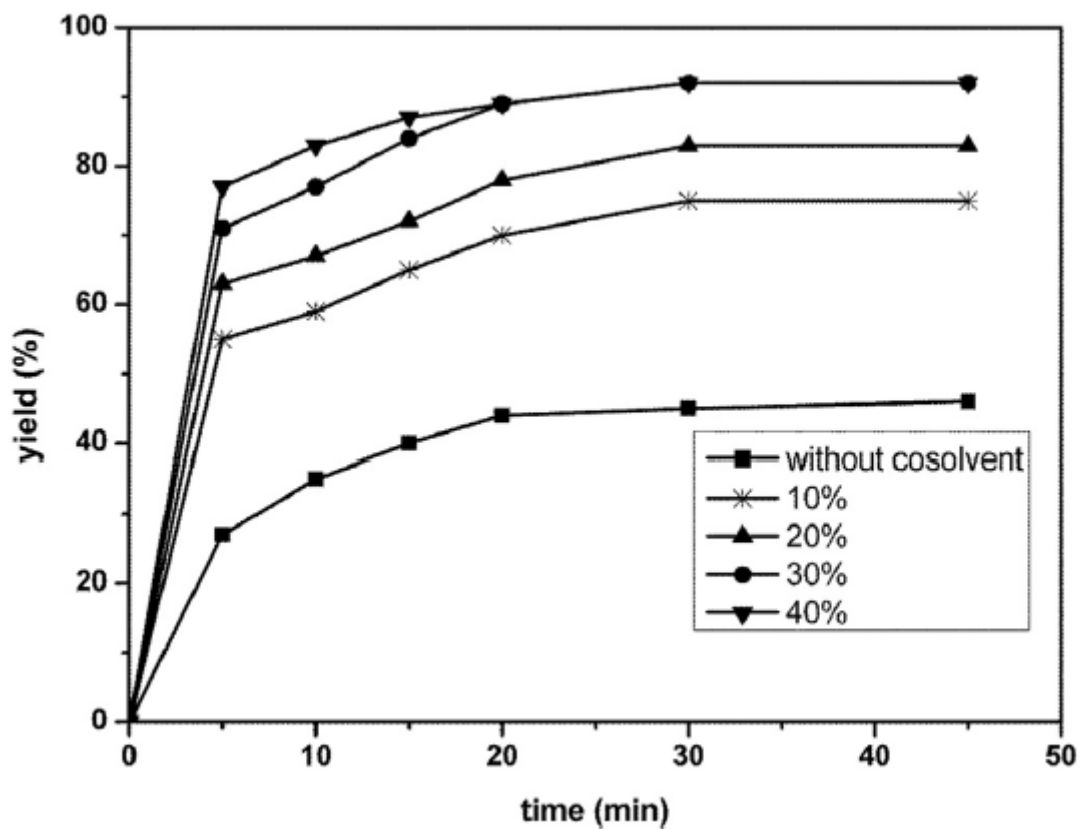


Obrázek 11: Efekt poměru methanol: kosolvent pro A) DEE, B) THF, teplota 300 K, 0,7hm.% KOH ku oleji, methanol: olej 1: 9 [9]

Z grafů je patrné, že molární poměr diethyletheru a tetrahydrofuranu 1: 1 dosahuje lepších hodnot výtěžku nežli molární poměr 0,25: 1. Současně u tetrahydrofuranu je větší rozdíl mezi křivkami obou molárních poměrů.

Obě spolurozpouštědla urychlují reakci přibližně stejnou měrou, avšak jako lepší se jeví diethylether, který je vzhledem k jeho nízkému bodu varu snadněji separovatelný z reakční směsi.

V práci [10] studovali použití nafty (dieselu) jako spolurozpouštědla, byla provedena transesterifikace sójového oleje za bazické katalýzy hydroxidem sodným, a navíc bylo použito ultrazvuku. Poměr alkohol/olej byl 3: 1, reakční teplota činila 50 °C a doba reakce byla 45 minut. Autoři studovali vliv různých reakčních parametrů na transesterifikaci, mimo jiné vliv množství spolurozpouštědla (nafty) na výtěžek reakce. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití 40 hm.% nafty (spolurozpouštědla) vůči oleji, viz obrázek č. 12.



Obrázek 12: Efekt koncentrace spolurozpouštědla (cosolvent) na % výtěžek bionafty, alkohol: olej 3:1, teplota 50 °C, katalyzátor 1 hm.% ku oleji [10]

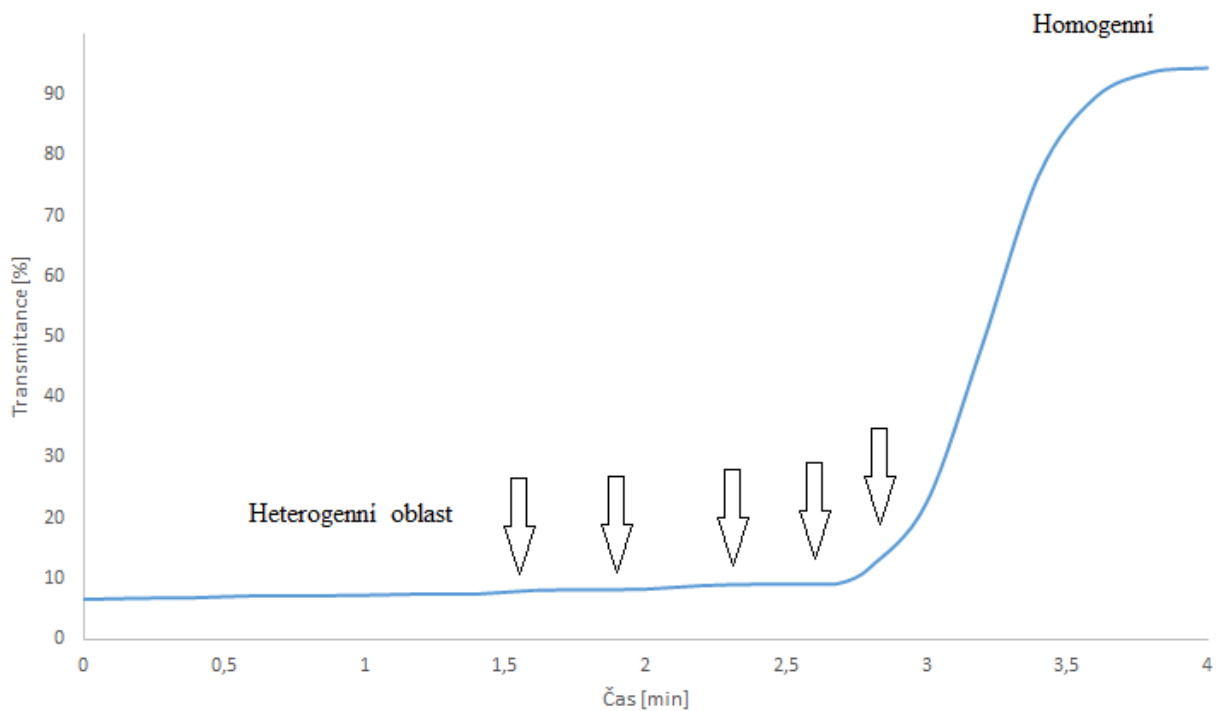
3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

- Řepkový olej, JIP, Gastro servis, číslo kyselosti = 0,23 mg KOH/g, voda = 0,383 hm.%
- Hydroxid draselný, výrobce Penta, čistota = 85 hm.%
- Methanol p.a., výrobce Penta, čistota = 99,8 hm.%, voda = 0,03 hm.%
- Tetrahydrofuran, výrobce Penta, čistota = 99,9 hm.%, voda = 0,03 hm.%
- Aceton, výrobce Penta, čistota = 99,7 hm.%, voda = 0,25 hm.%
- Diethylether, výrobce Penta, čistota = 99,7 hm.%, voda = 0,15 hm.%
- Hexan, výrobce Penta, čistota = 99 hm.%, voda = 0,05 hm.%
- Ethylacetát, výrobce Penta, čistota = 99,77 %, voda = 0,02 hm.%
- CO₂, výrobce Linde

3.2 Ternární diagram

Body binodální křivky v ternárním diagramu byly měřeny spektrofotometricky. K heterogenní směsi (nízká transmitance) dvou látek byla postupně přidávána látka třetí, která transmitanci zvyšovala. Byl použit temperovaný spektrofotometr s míchadlem, které míchá směs v průběhu měření. Byl sledován průběh transmitance v závislosti na čase. Směs byla na začátku heterogenní a přidáním určitého množství spolurozpouštědla se směs stala homogenní, což bylo charakterizováno velkým nárůstem hodnoty transmitance téměř až na maximální hodnotu (100 %). Nejprve byl do kyvety nadávkován olej a methanol v molárním poměru 1: 6. Nadbytek alkoholu je použit z důvodu posunutí reakce ve prospěch produktu. Dále byla směs vytemperována na teplotu 25 °C a následně bylo přidáváno spolurozpouštědlo po 100 µl. Obrázek č.13 ukazuje graf závislost transmitance na čase při postupných přídavicích spolurozpouštědla doprovázející přechod z heterogenní do homogenní oblasti. Každá šipka znamená jeden přídavek. Takto byl získán jeden bod binodální křivky ternárního diagramu

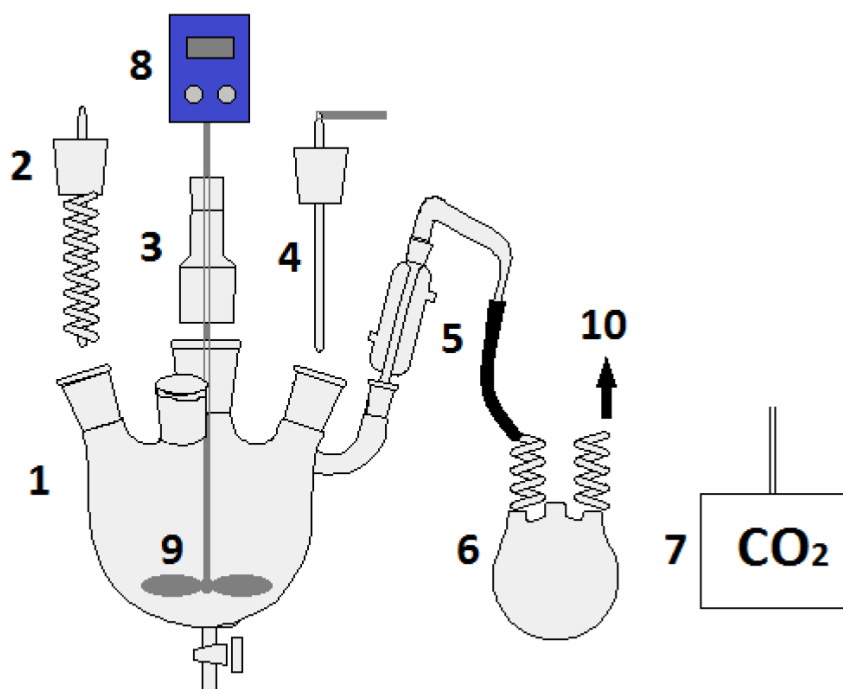


Obrázek 13: Závislost transmitance na čase (šipky ukazují přidavky spolurozpouštědla)

3.3 Transesterifikace

Aparatura

Samotná transesterifikace byla provedena ve vsádkovém skleněném reaktoru. Reaktorem je čtyřhrdlá baňka o objemu 1 dm³. Na spodu baňky se nachází výpusťový kohout, který slouží k vypuštění reakční směsi z reaktoru po skončení reakce. První boční hrdlo slouží k zapojení topné spirály, která temperuje reakční směs, druhé slouží k připojení vodní vývěvy. Prostředním hrdlem je napojeno dvoulopatkové míchadlo. Hřídel míchadla je opatřena vakuovou průchodkou, která zajišťuje těsnost aparatury.



Obrázek 14: Aparatura

- 1 – čtyřhrdlá baňka (reaktor)
- 2 – topná spirála
- 3 – vakuová průchodka míchadla
- 4 – teploměr s kapilárou pro přívod CO₂
- 5 – deflegmátor
- 6 – baňka pro oddestilované alkoholy, která je chlazena ledem
- 7 – zásobní láhev CO₂
- 8 – motor míchadla
- 9 – dvouloupatkové míchadlo
- 10 – vývěva

Postup transesterifikace

Nejprve byl do reaktoru diferenčně navážen olej a zapnuto míchání. Do Erlenmayerovy baňky byl navážen methanol a spolurozpouštědlo a následně v této směsi rozpouštěn katalyzátor. Tato směs byla vytemperována na 25 °C a následně přelita do reaktoru, čímž začala reakce. Pro studování závislosti hmotnostní koncentrace produktů reakce na čase byly odebírány vzorky po 10, 20, 30 a 50 minutách. U těchto vzorků bylo pipetou do lékovky odebráno cca 2 ml reakční

směsi a ta byla ihned neutralizována 2 ml 5 % kyselinou chlorovodíkovou, čímž došlo k ukončení reakce. Lékovka byla následně umístěna na 10 minut na třepačku.

Po uplynutí 90 minut reakce byla reakce ukončena neutralizací oxidem uhličitým, nebo kyselinou fosforečnou. Neutralizace oxidem uhličitým byla provedena kapilárou připojenou k bombě s oxidem uhličitým. V průběhu neutralizace oxidem uhličitým byla sledována křivka pH. Ustálení pH na konstantní hodnotě značilo, že byl veškerý katalyzátor zneutralizován. Neutralizace probíhala přibližně 20 minut a byla podmíněna poklesem pH o minimálně 9 jednotek.

U neutralizace kyselinou fosforečnou byl přídavek určen na základě titrace vzorku reakční směsi. Tento přídavek byl následně přidán do reakční směsi pipetou. Následně byl v systému napojením na vodní vývěvu snížen tlak, termostat byl nastaven na teplotu 70 °C a byly oddestilovány nezreagovaný alkohol a spolurozpouštědlo. Poté byl roztok přelit do děličky, kde byl ponechán několik dní, až došlo k rozdělení fází.

3.4 Analýza produktů

Konverze triglyceridů

Byl analyzován obsah mono, di a triglyceridů ve výsledném vzorku esteru a z těchto obsahů následně vypočtena koncentrace esterů (v hm. %) jako 100 – obsah mono, di a triglyceridů. Na analytických vahách bylo naváženo cca 30-60 mg esterové fáze do lékovky, následně bylo přidáno 100 µl derivatizačního činidla (N-Methyl-N--(trimethylsilyl)trifluoroacetamid). Lékovka byla 15 minut protřepávána na třepačce a poté byl roztok zředěn 8 ml n-hexanu. Následně byly vzorky přelity do vialek a ty byly vloženy do autosampleru plynového chromatografu.

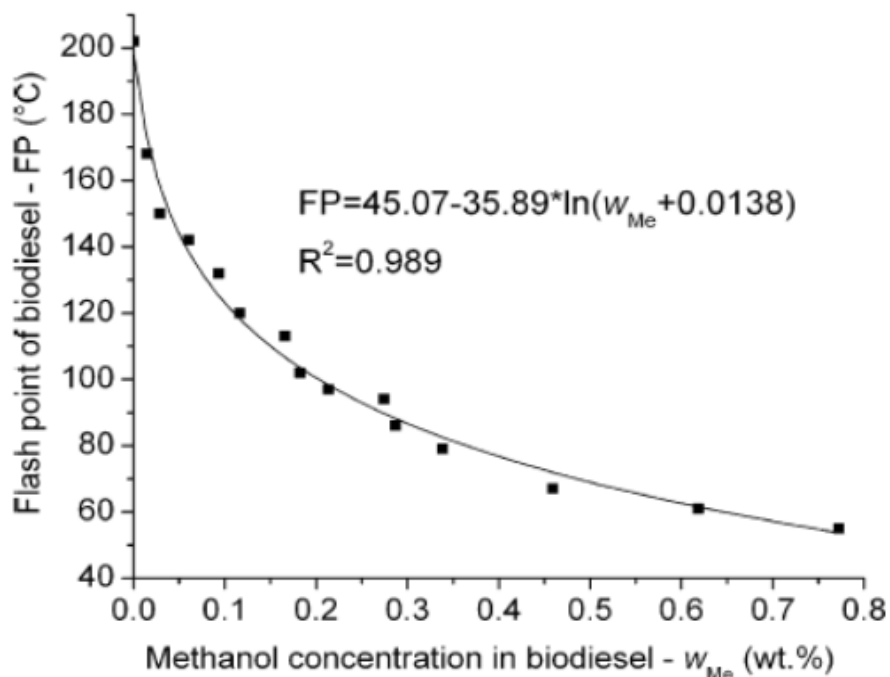
Samotná analýza byla provedena na plynovém chromatografu Shimadzu 2010 (Shumadzu, Japonsko) s plameno - ionizačním detektorem. Nástřik na kolonu byl proveden automaticky. Dávkovaný objem byl 1 µl. Počáteční teplota byla 80 °C. V prvních 5 minutách rostla teplota tempem 20 °C za minutu, následně byla intenzita ohřevu snížena na polovinu. V 17 minutě teplota dosáhla 280 °C a rychlost ohřevu byla zvýšena na 35 °C/min, než teplota dosáhla 350 °C. Při této teplotě byla provedena samotná analýza. S pomocí softwaru GC solution 5.92 byl následně stanoven obsah mono, di a triglyceridů.



Obrázek 15: Plynový chromatograf Shimadzu 2010

Bod vzplanutí esterové fáze

Při stanovení bodu vzplanutí byly určeny zbytky těkavých látek, které zůstávali po jejich oddestilování (v našem případě předpokládáme pouze methanol). Bod vzplanutí je teplota, při níž páry nad roztokem vzplanou po iniciaci plamenem. Byl stanoven metodou podle Penskyho a Martense. Normou je určen bod vzplanutí na minimálně 120 °C. [11] Na obrázku č. 16 je vidět závislost bodu vzplanutí esteru na obsahu methanolu. Křivka znázorňuje závislost bodu vzplanutí na koncentraci methanolu v esterové fázi, pokud je bod vzplanutí větší nežli 120 °C, tak v esterové fázi zůstalo méně než 0,11 hm.% methanolu. [12]



Obrázek 16: Závislost bodu vzplanutí esteru na koncentraci methanolu v esterové fázi [12]

Stanovení draslíku

Množství draselných iontů (zkráceně draslík) byl stanoven plamenovou fotometrií (Flame fotometr 410, Sherowood). Ze získaného signálu byl pomocí kalibrační křivky získán obsah draslíku v mg/kg. Pokud byl signál mimo kalibraci bylo nutné vzorky nejprve zředit čistým esterem neobsahujícím draslík, a to tak aby výsledný signál byl v rozsahu odezvy přístroje.

Stanovení čísla kyselosti

Číslo kyselosti udává množství hydroxidu draselného potřebného na neutralizaci všech volných mastných kyselin v jednom gramu látky. Navážka esterové fáze (okolo 3 g) byla rozpouštěna v 30 ml elektrolytu (ethanol a toluen) a byla titrována ethanolickým roztokem hydroxidu draselného na indikátor fenolftalein do slabě růžového zbarvení. Číslo kyselosti bylo vypočteno ze vztahu:

$$\text{číslo kyselosti} = \frac{M_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot 10^3}{\text{navážka}} \quad (5)$$

Kde M_{KOH} je molární hmotnost v g/mol, c_{KOH} koncentrace v mol/l, V_{KOH} objem v l a navážka vzorku v g.

Stanovení hustoty

Hustota byla stanovena pyknometricky za teploty 25 °C.

Stanovení viskozity

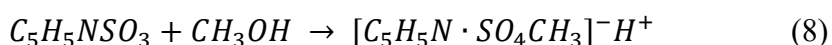
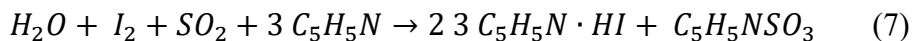
Stanovení viskozity bylo provedeno Ubbelohdovým viskozimetrem. Viskozimetr byl naplněn měřenou kapalinou a následně vytemperován na teplotu 40 °C. Poté byl měřen čas průtoku mezi dvěma vyznačenými ryskami. Z tohoto času byla následně vypočtena kinematická viskozita ze vztahu:

$$\nu = K \cdot t \quad (6)$$

Kde K je konstanta daná výrobcem viskozimetru a t je čas.

Stanovení vody

Obsah vody byl jak v esterové, tak i glycerolové fázi stanoven pomocí Karl - Fischerovy titrace s biamperometrickou indikací bodu ekvivalence. Principem metody je reakce vody s titračním činidlem, to se skládá z oxidu siřičitého a jodu rozpouštěné v bezvodém methanolu. Toto vystihují následující reakce:



Diferenčně navážený vzorek byl nadávkován do přístroje 736 GP Titrino a poté byla spuštěna automatická titrace. Přístroj automaticky našel bod ekvivalence a vypočítal obsah vody ve vzorku.

Stanovení glycerolu a esterů v glycerolové fázi

Pro stanovení glycerolu a esterů byl použit vysokoúčinný kapalinový chromatograf s refraktometrickým detektorem. Dávkovaný objem na kolonu činí 20 µl. Stanovení probíhá gradientovou elucí na koloně Kromasil 100-5-C18 column. Na počátku má mobilní fáze složení 60 % acetonitrilu a 40 % vody. Od 6 minuty je mobilní fází pouze acetonitril. Glycerol se stanovuje v prvních 6 minutách, zatímco estery se stanovují až v čistém acetonitrilu.

Stanovení mýdel, uhličitánů a hydrogenuhličitánů

Glycerolová fáze obsahuje produkty bočné reakce, tedy mýdla. V případě zastavení oxidem uhličitým obsahuje též uhličitany a hydrogenuhličitany vzniklé neutralizací katalyzátoru.

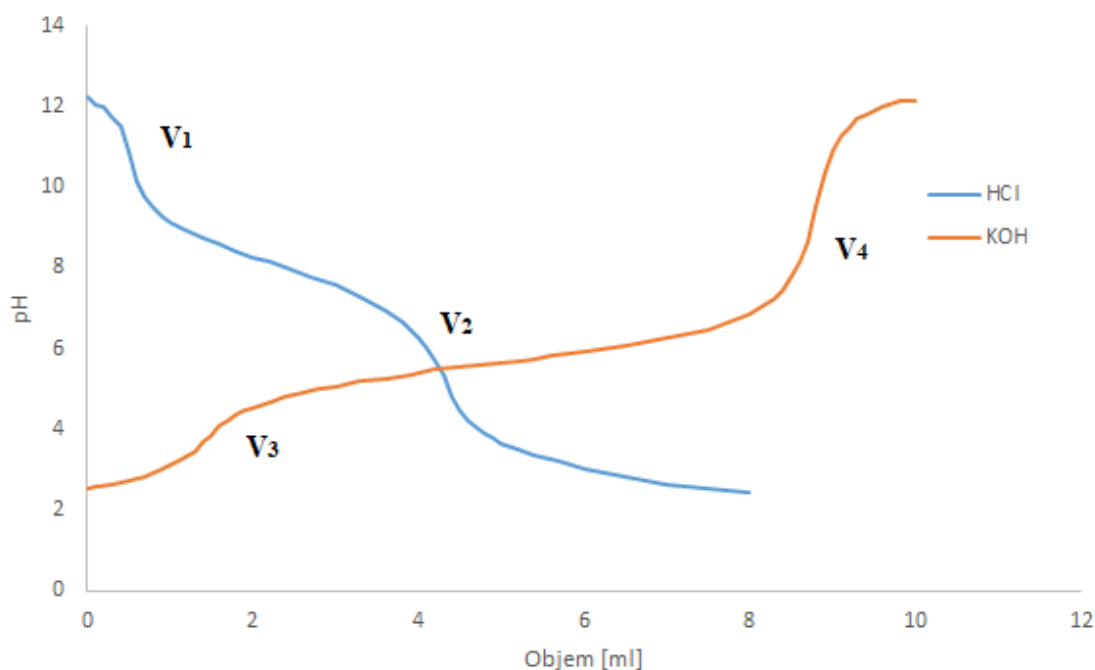
U zastavení kyselinou fosforečnou obsahuje fosforečnany. Tyto látky alkalického charakteru se stanovují acidimetricky s potenciometrickou indikací kombinovanou skleněnou elektrodou. U zastavení oxidem uhličitým byly provedeny dvě titrace, protože je třeba stanovit tři látky. (mýdla, uhličitany a hydrogenuhličitany). Vzorek byl nejprve ztitrován kyselinou chlorovodíkovou a následně zpětně titrován hydroxidem draselným. Obsah mýdel, uhličitanů a hydrogenuhličitanů byl vypočten z následujících vztahů:

$$W_{K_2CO_3} = \frac{c_{HCl} \cdot V_1 \cdot M_{K_2CO_3}}{m_{GVS} \cdot 1000}$$

$$W_{KHCO_3} = \frac{c_{HCl} \cdot (V_2 - 2 \cdot V_1) - c_{KOH} \cdot (V_4 - V_3)}{m_{GVS} \cdot 1000} \quad (9)$$

$$W_{mýdla} = \frac{c_{KOH} \cdot (V_4 - V_3) \cdot M_{mýdla}}{m_{GVS} \cdot 1000}$$

Kde c_{HCl} je koncentrace kyseliny chlorovodíkové v mol/l, c_{KOH} je koncentrace hydroxidu draselného v mol/l a m_{GVS} je navážka glycerolové fáze v g. Objemy V_1 až V_4 byly určeny z inflexních bodů druhou derivací viz obrázek č. 17. Popis této analýzy poskytuje práce [13].



Obrázek 17: Titrační křivky pro vzorek GF, který byl neutralizován oxidem uhličitým

U zastavení kyselinou fosforečnou byla provedena pouze titrace kyselinou chlorovodíkovou. Obsah fosforečnanů odpovídal prvnímu skoku, obsah mýdel druhému skoku na jedné titrační křivce.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Ternární diagramy

Alkohol s olejem jsou nemísitelné kapaliny a tvoří heterogenní směs. Tato práce se zabývá použitím spolurozpouštědel, která po přidavku do reakční směsi vytvoří s alkoholem a olejem homogenní směs, což by mělo vést ke zvýšení reakční rychlosti a tím i vyšší konverzi oleje a výtěžku esteru za kratší čas. Olej je tvořen množstvím složek, které nelze separovat (viz kapitola 2.2.1). Nejvýznamnější složkou jsou triglyceridy, které jsou charakterizovány různým zastoupením různých mastných kyselin. Jedná se o přírodní látku charakterizovanou přibližným zastoupením daných složek, proto pro zjednodušení zde považujeme olej za chemické individuum. Nejprve bylo zapotřebí změřit ternární diagramy systémů olej: methanol: rozpouštědlo a následně bylo z těchto diagramu odečteno molární množství spolurozpouštědla potřebného pro reakci, tak aby byla reakční směs homogenní. Počet molů oleje byl vypočten s použitím střední molární hmotnosti oleje $\bar{M} = 880 \text{ g/mol}$. Tato střední molární hmotnost je udávána výrobcem.

Jednotlivé body binodální křivky byly měřeny na spektrofotometru a byla sledována změna transmitance (homogenní je téměř 100 %). Takto získaný bod je bod binodální křivky daného systému. Naměřené hodnoty byly zpracovány v programu Origin 9.1, ve kterém byly vytvořeny ternární diagramy pro níže zmíněná spolurozpouštědla. Byla měřena celá binodální křivka, což je rozdíl od práce (Z.B. Todorovic' et al. / Fuel 107 (2013) 493–502), kde byla homogenita zjišťována pouze při jednom molárním poměru, při 60 °C. [14] Měření celé křivky umožňuje určit homogenitu pro jakýkoliv molární poměr methanolu ku oleji.

Všechny reakce byly provedeny za teploty 25 °C. Tato teplota byla zvolena z důvodu pomalejšího průběhu reakce (jsou lépe vidět změny) a z důvodu nízkého bodu varu některých rozpouštědel (například diethylether bod varu 34,6 °C za standardního tlaku), které neumožňují provádět reakci při 60 °C za atmosférického tlaku.

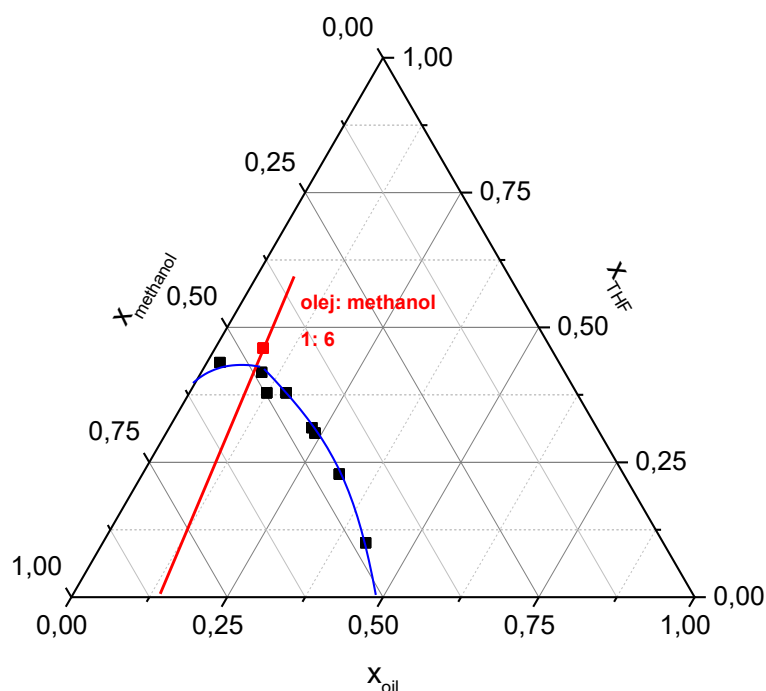
Vybrané vlastnosti rozpouštědel použitých v této práci (tetrahydrofuran - THF, aceton - AC, diethylether - DEE, hexan - HEX, ethylacetát - ETAC) ukazuje tabulka 4. Vlastnosti jako dipólmoment a relativní permitivita určují polaritu a tím i vzájemnou mísitelnost, což má vliv na tvary ternárních diagramů.

Tabulka 4: Vlastnosti jednotlivých rozpouštědel [15] [16] [17]

Spolurozpouštědlo	Methanol	THF	AC	DEE	HEX	ETAC
Bod varu za standardního tlaku [°C]	64,7	66	56,5	34,6	68,5	77,1
Hustota při 20 °C [g/cm ³]	0,79	0,89	0,79	0,71	0,66	0,89
Dynamická viskozita při 20 °C [mPa·s]	0,59	0,55	0,32	0,24	0,31	0,45
Dipólmoment [D]	1,69	1,63	2,91	1,15	0,08	1,78
Relativní permitivita při 20 °C [-]	32,7	7,58	20,7	4,33	1,89	1,37

4.1.1 Tetrahydrofuran

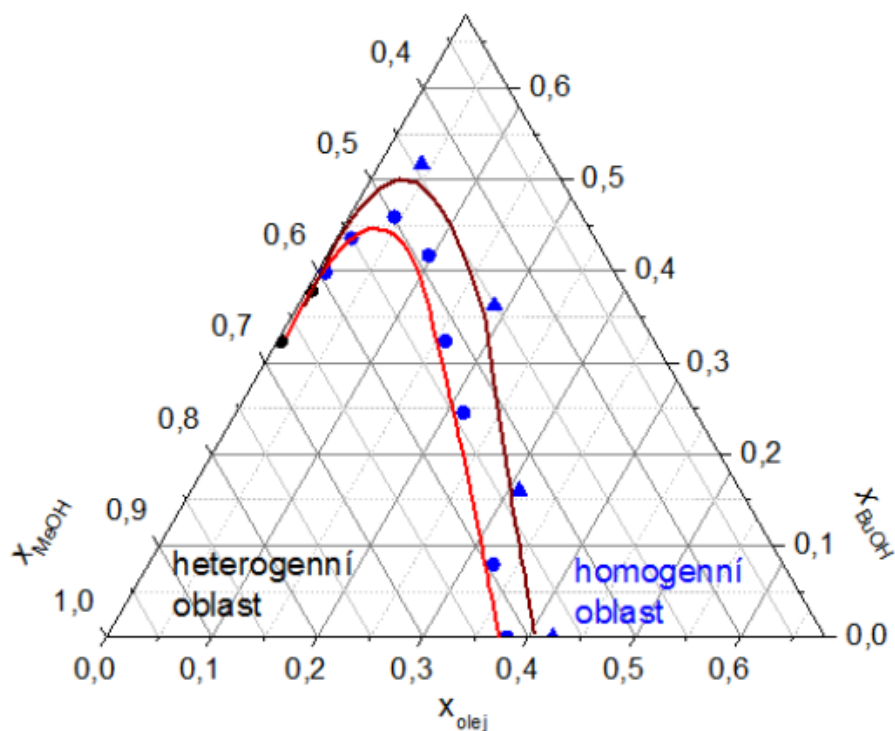
Způsobem popsaným výše byl vytvořen ternární diagram systému olej: methanol: tetrahydrofuran.



Obrázek 18: Ternární diagram systému olej: methanol: tetrahydrofuran

Z ternárního diagramu vyplývá, že heterogenní oblast přibližně odpovídá podobnému diagramu systému olej: methanol: butanol, kde butanol plní funkci spolurozpouštědla a zároveň i reakčního činidla, viz obrázek č. 19 [18]. Heterogenní oblast je poměrně velká, což je způsobeno teplotou 25 °C, neboť s rostoucí teplotou se velikost heterogenní oblasti snižuje. Vzhledem k faktu, že olej a methanol jsou nemísitelné by se měla heterogenní oblast vyskytovat

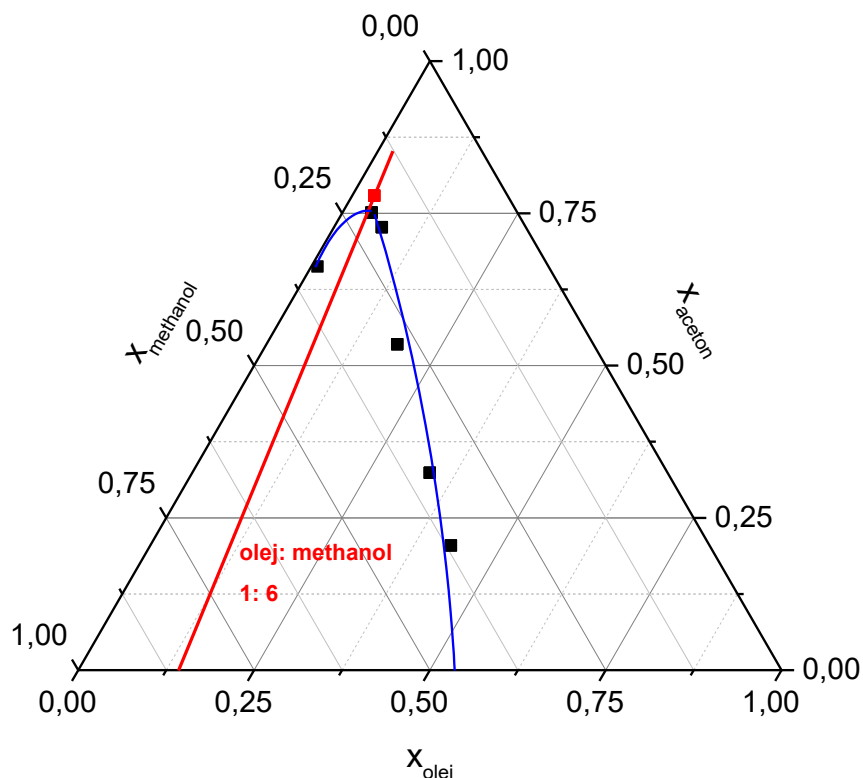
u levého okraje diagramu, což je splněno. Dipólmomenty obou látek jsou si velmi podobné (1,69 D pro methanol a 1,63 D pro THF). Z ternárního diagramu bylo pro molární poměr olej: methanol 1: 6 odečteno molární množství tetrahydrofuranu potřebného k reakci, tak aby byla reakční směs homogenní. Tento poměr byl 1: 6: 6, tedy stejné molární množství methanolu jako THF.



Obrázek 19: Výřez z ternárního diagramu pro systém olej: methanol: butanol při 25 °C [18]

4.1.2 Aceton

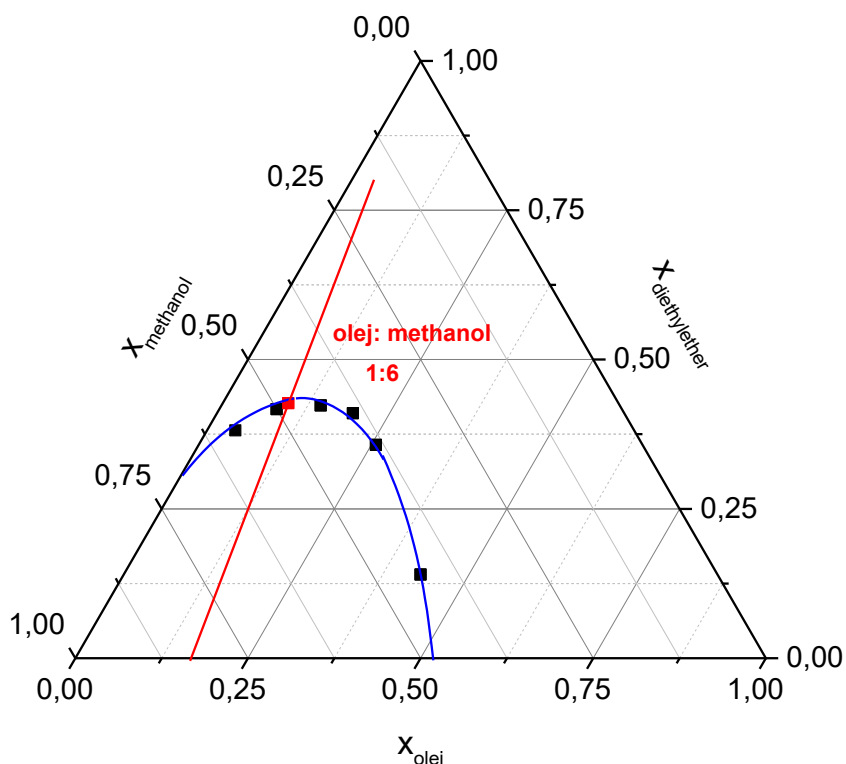
Stejným způsobem jako tetrahydrofuranu byl vytvořen ternární diagram systému olej: methanol: aceton.



Obrázek 20: Ternární diagram systému olej: methanol: aceton

Z ternárního diagramu vyplývá, že heterogenní oblast přibližně odpovídá podobným diagramům, avšak heterogenní oblast je o mnoho větší než u ostatních spolurozpouštědel. Dipólmomenty obou látek jsou dosti odlišné (1,69 D methanol a 2,91 D aceton), což patrně zapříčiňuje takto velkou heterogenní oblast. Z ternárního diagramu bylo pro molární poměr olej: methanol 1: 6 odečteno molární množství acetonu potřebného k reakci a to 1: 6: 24,5, což je více než třikrát více než molární množství tetrahydrofuranu odečtené z předchozího ternárního diagramu (obrázek 18)

4.1.3 Diethylether

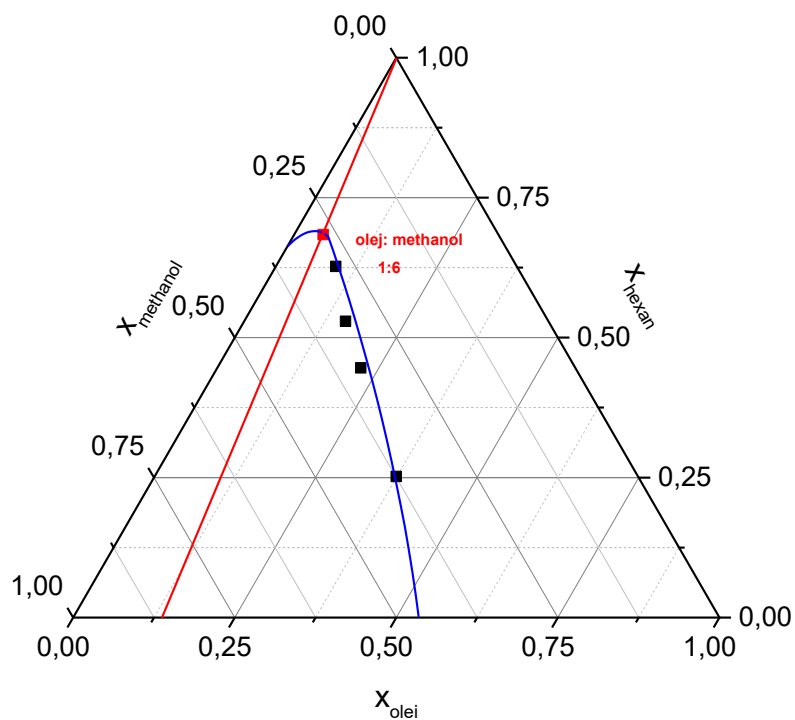


Obrázek 21: Ternární diagram systému olej: methanol: diethylether

Heterogenní oblast velikostí přibližně odpovídá heterogenní oblasti u tetrahydrofuranu. Dipólmomenty obou látek jsou si opět jako v případě THF velmi podobné (1,69 D methanol a 1,15 D Diethylether). Z ternárního diagramu bylo odečteno molární množství diethyletheru potřebného pro reakci a to 1: 6: 5, což je nejnižší množství spolurozpouštědla ze všech pěti zkoumaných v této práci.

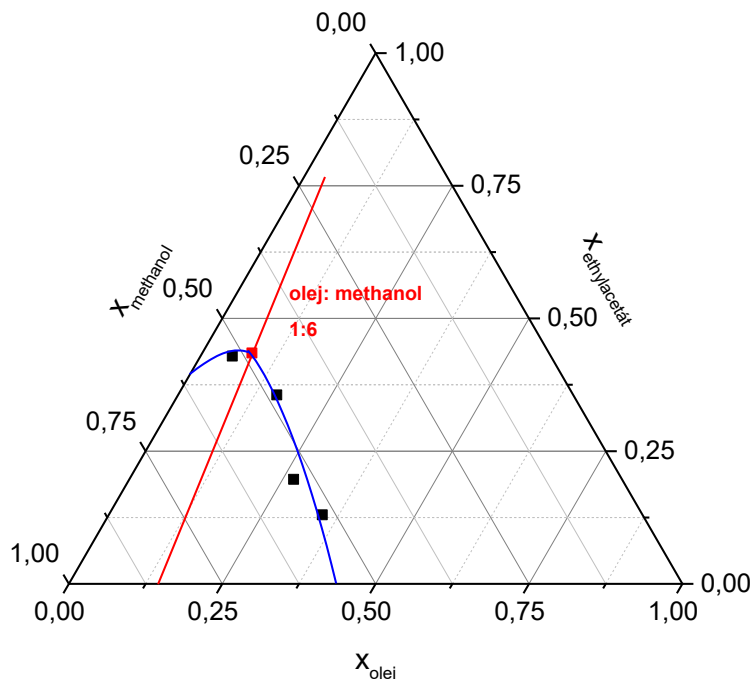
4.1.4 Hexan

U hexanu je heterogenní oblast větší, podobá se velikosti heterogenní oblasti u acetonu. Z ternárního diagramu vyplývá, že hmotnostní množství (vypočtené z molárních zlomků) hexanu potřebného pro reakci by bylo velké (1: 6: 15), tudíž by docházelo k příliš velkému zředění reakční směsi. Z výsledků analýzy produktů transesterifikace s použitím acetonu jako spolurozpouštědla v této práci vyplývá, že při takto velkém zředění dochází ke snížení reakční rychlosti, tudíž nebyla reakce s použitím hexanu jako spolurozpouštědla realizována.



Obrázek 22: Ternární diagram systému olej: methanol: hexan

4.1.5 Ethylacetát



Obrázek 23: Ternární diagram systému olej: methanol: ethylacetát

U ethylacetátu se heterogenní oblast velikostí podobá heterogenním oblastem u spolurozpouštědel tetrahydrofuran a diethylether. Dipólmoment ethylacetátu je velmi blízký

methanolu (1,69 D methanol a 1,63 D THF). Z ternárního diagramu byl odečten poměr pro reakci tak, aby byla směs homogenní a to 1: 6: 5,5.

Ze všech pěti spolurozpouštědel dosahuje diethylether nejnižšího molárního poměru potřebného pro reakci, tak aby byla směs homogenní. Naopak aceton a hexan vzhledem k vysokému rozdílu dipólmomenetu od methanolu je heterogenní oblast velká a tím pádem i molární poměr nutný pro reakci, tak aby byla směs homogenní. Molární poměry shrnuje tabulka č. 5.

Tabulka 5: Molární poměry nutné pro reakci, tak aby byla směs homogenní

Spolurozpouštědlo	Molární poměr olej: alkohol: spolurozpouštědlo
THF	1: 6: 6
AC	1: 6: 24,5
DEE	1: 6: 5
HEX	1: 6: 15
ETAC	1: 6: 5,5

V práci [14] studovali vliv spolurozpouštědel na transesterifikaci, mimo jiné i minimální molární poměr pro homogenní reakci při 60 °C za standardního tlaku. U tetrahydrofuranu byl tento molární poměr olej: methanol: THF 1: 6: 1,8, u ethylacetátu 1: 6: 2,49 a u diethyletheru 1: 6: 2,11. U hexanu je molární poměr stejně jako v této práci molární poměr vyšší a to 1: 6: 3,53, což vzhledem k teplotě 60 °C odpovídá zjištěním v této práci. Bohužel autoři v práci neuvádějí přesný popis stanovení molárních poměrů, protože spolurozpouštědla aceton a diethylether se již za těchto podmínek nachází v plynném stavu a nelze tedy binodální křivku změřit.

4.2 Transesterifikace

4.2.1 Tetrahydrofuran

Vstupní podmínky

V tabulce jsou uvedeny vstupní parametry reakce, molární poměr pro reakci s THF byl z ternárního diagramu odečten na 1: 6: 6, tedy stejné molární množství methanolu jako THF. Jedná se o nejnižší molární poměr THF ku oleji, kdy je směs homogenní. Pro zjednodušení bude použito zkratk u názvů pokusů. Například THF_CO₂ znamená tetrahydrofuran jako použité spolurozpouštědlo a ukončení reakce oxidem uhličitým.

Tabulka 6: Vstupní podmínky tetrahydrofuran

pokus	Molární poměr olej: methanol: THF	T [°C]	t [min]	otáčky [rpm]	w _{KOH} *	ukončení
THF_CO ₂	1: 6: 6	25	90	400	0,8	CO ₂
THF_H ₃ PO ₄	1: 6: 6	25	90	400	0,8	H ₃ PO ₄

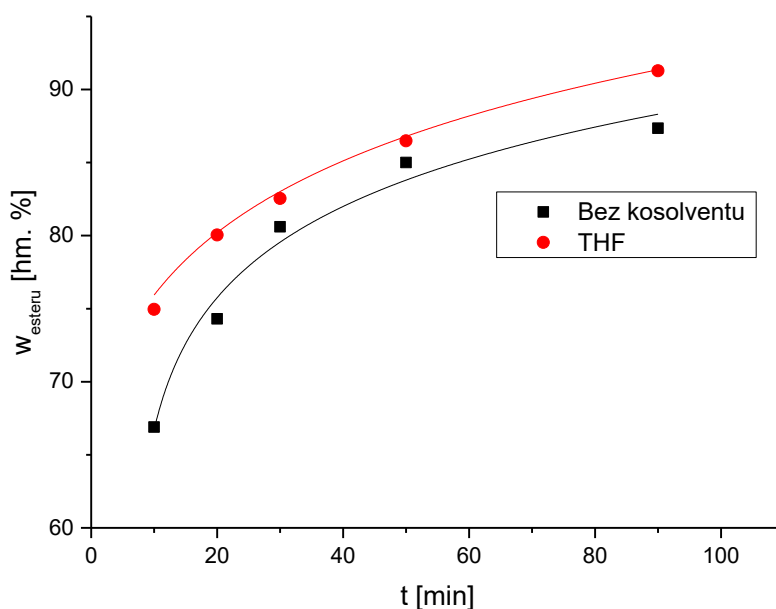
* hm. % KOH vůči navážce oleje

Reakce

Byl sledován průběh reakce, tedy byly odebírány vzorky po 10, 20, 30 a 50 minutách, následně analyzována koncentrace methylesteru v jednotlivých časech a taktéž analyzována koncentrace methylesteru na konci reakce (90 minut).

Tabulka 7: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s THF

	t [min]	10	20	30	50	90
Westeru [hm. %]	bez spolurozpouštědla	66,9	74,3	80,6	85	87,35
	THF	74,95	80,04	82,54	86,48	91,28



Obrázek 24: Porovnání w_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s tetrahydrofuranem a bez tetrahydrofuranu

Tyto body v porovnání s body standartní methanolýzy bez spolurozpouštědla při 25 °C ukazuje obrázek č. 24. Reakce s tetrahydrofuranem vykazuje vyšší koncentrace methylesteru v celém průběhu reakce.

Po 90 minutách bylo dosaženo koncentrace methylesteru 91,28 % (chyba stanovení do 0,5 %), tedy o 3,93% vyšší oproti transesterifikaci bez spolurozpouštědla. Po proběhnutí reakce byly pokusy rozděleny na esterovou a glycerolovou fázi a byly provedeny jejich analýzy. V práci [8] bylo dosaženo koncentrace methylesteru 98,3 %, avšak v práci použili vyšší poměr methanol ku olej, konkrétně 9: 1 a teplota reakce byla 30 °C. Koncentrace methylesteru 91,28 % se tedy přibližně shoduje s literaturou. Byly zkoumány dva způsoby zastavení reakce, a to neutralizací oxidem uhličitým a kyselinou fosforečnou. V případě použití oxidu uhličitého je výhodou nízké číslo kyselosti, naproti tomu separace fází trvá delší dobu a v esterové fázi je vyšší obsah glycerolu a vody. V případě zastavení reakce kyselinou fosforečnou je rychlejší separace a nízký obsah draslíku a glycerolu v esterové fázi.

Tabulka 8 Vlastnosti esterové fáze

Esterová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Monoglyceridy [hm.%]	5,18	4,59
Diglyceridy [hm.%]	2,28	2,47
Triglyceridy [hm.%]	1,26	1,31
Westeru [hm.%]	91,28	91,63
Bod vzplanutí [°C]	>120	>120
Draslík [mg/kg]	72,1	59,9
Číslo kyselosti [mg/g]	0,24	0,24
Voda [hm.%]	0,12	0,14
Hustota [g/cm ³]	0,82	0,88
Kinematická viskozita [mm ² /s]	5,20	5,11

Z výsledků vyplývá, že reakce dosáhla vyšší konverze oproti reakci bez spolurozpouštědla, ve výsledném esteru zůstalo minimální množství nezreagovaného alkoholu, a tedy ester splnil normu pro bod vzplanutí (>120 °C), což znamená, že v esteru zbylo méně než 0,11 hm. % methanolu. [12] Koncentrace spolurozpouštědla v produktech nebyla analyzována, avšak vzhledem k jejich nízkým bodům varu byla pravděpodobně všechna oddestilována, což potvrzuje vysoký bod vzplanutí. Oba pokusy mají nízké číslo kyselosti, avšak u obou pokusů je zvýšené množství draslíku, což může být dáno i časem separace. U neutralizace kyselinou fosforečnou je množství draslíku o trochu nižší. Obsah vody je u obou pokusů vyšší. Dále byla

analyzována glycerolová fáze, což se v literatuře často nevyskytuje, neboť tato fáze je považována za vedlejší (odpadní) produkt.

Výsledky glycerolové fáze ukazuje tabulka č 9.

Tabulka 9: Vlastnosti glycerolové fáze

Glycerolová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Glycerol [hm.%]	43,8	46,1
Ester [hm.%]	9,0	33,3
Voda [hm.%]	0,24	0,68
Mýdla [hm.%]	30,32	31,93
Uhličitany [hm.%]	4,82	-
Hydrogenuhlčitany [hm.%]	0,45	-
K ₂ HPO ₄ [hm.%]	-	2,38

Oba pokusy vykazují množství glycerolu a to okolo 45 %. Glycerolová fáze obsahuje malé množství vody u obou pokusů, protože voda nebyla přidávána pro zlepšení separace a pochází tak jen ze vstupních surovin. U pokusu zastaveného CO₂ je poměrně nízké množství esteru v glycerolové fázi (9 %), naproti tomu pokus zastavený kyselinou fosforečnou obsahuje velkém množství esteru (nad 30 %). Výsledky u analýzy glycerolové fáze u zastavení kyselinou fosforečnou přesahují 100 %, patrně z důvodu špatného rozdělení fázi, kdy glycerolová fáze sama obsahuje několik fází. V obou případech je v glycerolové fázi vysoké množství mýdel, což patrně poukazuje na částečně probíhající bočnou reakci. U zastavení oxidem uhličitým nejsou v glycerolové fázi přítomny fosforečnany. U zastavení kyselinou fosforečnou nejsou přítomny uhličitany a hydrogenuhlčitany, které vznikají neutralizací oxidem uhličitým. Glycerolová fáze obsahuje malé množství vody, protože voda nebyla přidávána na separaci a pochází pouze ze vstupních surovin. U pokusu zastaveném oxidem uhličitým je vyšší obsah uhličitánů, což značí že na konci zůstalo poměrně velké množství katalyzátoru. Celek nedává přesně 100 % z důvodu nepřesnosti použitých analytických metod a malého obsahu dalších neanalyzovaných látek, jako například zbylé spolurozpouštědlo, či alkohol.

4.2.2 Aceton

Vstupní podmínky

V tabulce jsou uvedeny vstupní parametry reakce, molární poměr pro reakci s acetonem byl z ternárního diagramu odečten na 1: 6: 24,5. Jedná se o nejnižší molární poměr acetonu ku oleji, kdy je směs homogenní.

Tabulka 10: Vstupní podmínky aceton

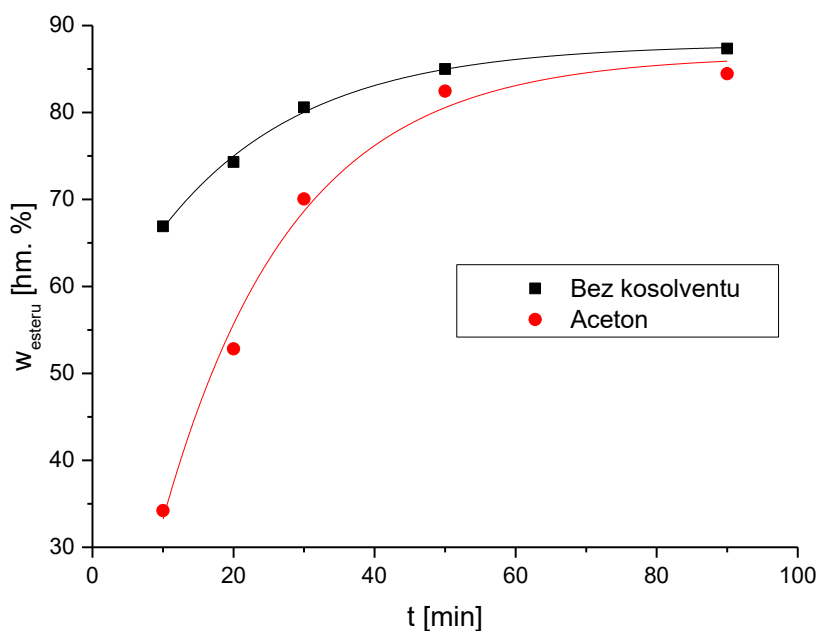
pokus	Molární poměr olej: methanol: Aceton	T [°C]	t [min]	otáčky [rpm]	w _{KOH} *	ukončení
AC_CO ₂	1: 6: 24,5	25	90	400	0,8	CO ₂
AC_H ₃ PO ₄	1: 6: 24,5	25	90	400	0,8	H ₃ PO ₄

* hm. % KOH vůči navážce oleje

Reakce

Tabulka 11: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s acetonem

	t [min]	10	20	30	50	90
W _{esteru} [hm. %]	bez spolurozpouštědla	66,9	74,3	80,6	85	87,35
	Aceton	34,22	52,82	70,05	82,46	84,47



Obrázek 25: Porovnání Westeru v závislosti na čase pro transesterifikaci s acetonem a bez acetonu

Opět byly odebírány vzorky po 10, 20, 30 a 50 minutách a následně analyzována koncentrace methylesteru a taktéž analyzována koncentrace methylesteru na konci reakce (90 minut). Tyto body v porovnání s body standardní methanolýzy bez spolurozpoštědla při 25 °C ukazuje obrázek č. 25. Reakce s acetonem vykazuje nižší konverze oproti reakci bez spolurozpoštědla v celém průběhu reakce.

Po 90 minutách bylo dosaženo koncentrace methylesteru pouze 82,5 %, tedy nižší než při transesterifikaci bez spolurozpoštědla. Důvodem je patrně přílišné zředění reakční směsi. Acetonu je zde přibližně stejné hmotnostní množství jako oleje, tudíž dochází k menšímu kontaktu reagujících molekul. Po proběhnutí reakce byly reakční směsi rozděleny na esterovou a glycerolovou fázi a byly provedeny analýzy. Byly opět zkoumány dva způsoby zastavení reakce, a to neutralizací oxidem uhličitým a kyselinou fosforečnou. Výsledky esterové fáze shrnuje tabulka č. 12.

Tabulka 12: Vlastnosti esterové fáze

Esterová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Monoglyceridy [hm.%]	11,10	10,75
Diglyceridy [hm.%]	3,82	2,41
Triglyceridy [hm.%]	2,51	2,37
Westeru [hm.%]	82,57	84,47
Bod vzplanutí [°C]	>120	>120
Draslík [mg/kg]	66,0	56,8
Číslo kyselosti [mg/g]	0,31	0,30
Voda [hm.%]	0,09	0,11
Hustota [g/cm ³]	0,89	0,89
Kinematická viskozita [mm ² /s]	5,50	5,38

Z výsledků vyplývá, že reakce dosáhla nižší konverze oproti reakci bez spolurozpoštědla, což je patrně způsobeno velkým množstvím acetonu, který snižuje kontakt reagujících komponent. Ester opět splnil normu pro bod vzplanutí. Stejně jako v případě tetrahydrofuranu je i zde vyšší obsah draslíku. Obsah vody je nižší než u pokusů s tetrahydrofuranem, avšak stále vyšší nežli u klasické methanolýzy. Dále byla analyzována glycerolová fáze. Výsledky glycerolové fáze ukazuje tabulka č. 13.

Tabulka 13: Vlastnosti glycerolové fáze

Glycerolová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Glycerol [hm.%]	65,9	60,2
Ester [hm.%]	7,2	13,1
Voda [hm.%]	0,69	0,79
Mýdla [hm.%]	28,74	22,24
Uhličitany [hm.%]	5,6	-
Hydrogenuhlčitany [hm.%]	0,36	-
K ₂ HPO ₄ [hm.%]	-	2,38

Glycerolová fáze obsahuje okolo 65 % glycerolu, což odpovídá klasické methanolýze bez spolurozpouštědla. U obou pokusů je nízké množství esteru v glycerolové fázi (7,2 a 13,1 %). Opět nebyla přidávána voda pro zlepšení separace, proto je obsah vody u obou pokusů nízký. Stejně jako v případě tetrahydrofuranu je obsah mýdel v glycerolové fázi vyšší, avšak je o trochu nižší než u pokusů s tetrahydrofuranem. Patně částečně probíhá boční reakce. Pokus zastavený oxidem uhličitým vykazuje větší množství uhličitánů a hydrogenuhlčitanů.

4.2.3 Diethylether

Vstupní podmínky

Molární poměr pro reakci s diethyletherem byl odečten z příslušného ternárního diagramu a činil 1: 6: 5 olej: methanol: diethylether.

Tabulka 14: Vstupní parametry diethylether

pokus	Molární poměr olej: methanol: Aceton	T [°C]	t [min]	otáčky [rpm]	w _{KOH} *	ukončení
DEE_CO ₂	1: 6: 5	25	90	400	0,8	CO ₂
DEE_H ₃ PO ₄	1: 6: 5	25	90	400	0,8	H ₃ PO ₄

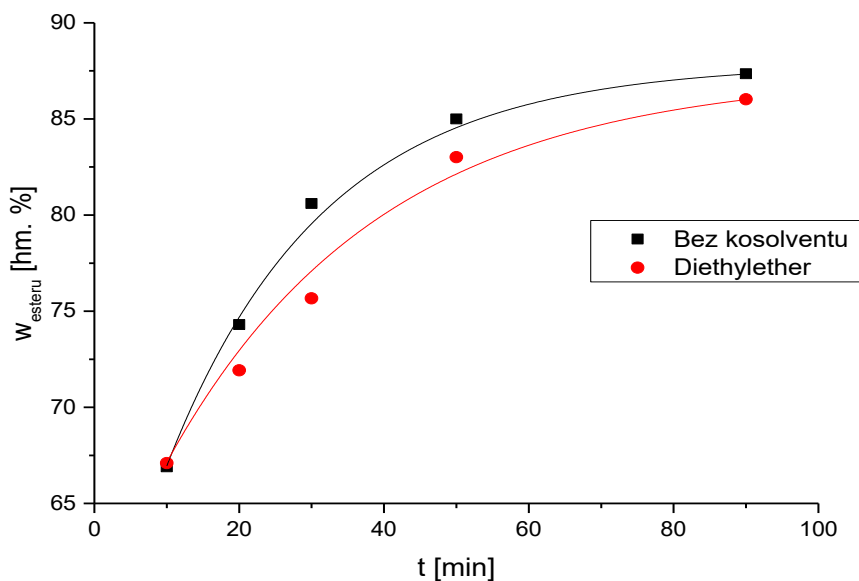
* hm. % KOH vůči navážce oleje

Reakce

Stejně jako u předchozích spolurozpouštědel byl analyzován průběh reakce. Srovnání odebíraných vzorků s transesterifikací bez spolurozpouštědla za stejných podmínek ukazuje obrázek č. 26.

Tabulka 15: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s diethyletherem

	t [min]	10	20	30	50	90
W _{esteru} [hm. %]	bez spolurozpouštědla	66,9	74,3	80,6	85	87,35
	Diethylether	67,1	71,92	75,67	83,01	86,02



Obrázek 26: Porovnání W_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s diethyletherem a bez spolurozpouštědla

Byla odseparovány obě fáze. Výsledky esterové fáze shrnuje tabulka č. 16.

Tabulka 16: Výsledky esterové fáze diethylether

Esterová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Monoglyceridy [hm.%]	4,06	4,39
Diglyceridy [hm.%]	4,33	4,60
Triglyceridy [hm.%]	5,58	5,11
W _{esteru} [hm.%]	86,02	85,90
Bod vzplanutí [°C]	>120	>120
Draslík [mg/kg]	250+	250+
Číslo kyselosti [mg/g]	0,11	0,31
Voda [hm.%]	0,09	0,07
Kinematická viskozita [mm ² /s]	5,38	5,26

Pokusy dosáhly přibližně stejné koncentrace methylesteru jako transesterifikace bez spolurozpouštědla. V práci [18] studovali transesterifikaci s použitím diethyletheru jako spolurozpouštědla. Reakce byla kyselou katalyzovaná a po 2 hod. dosáhla o 50 % lepšího výtěžku v porovnání s reakcí bez spolurozpouštědla, nutno však brát v potaz, že se jednalo o kyselou katalýzu. V práci [11] byl studován vliv molárního poměru na methanol/spolurozpouštědlo. Při molárním poměru methanol: olej 1: 1 bylo dosaženo koncentrace methylesteru přesahující 98 %, avšak bylo použito vyšší molární poměr olej: methanol a to 1: 9, taktéž byla použita vyšší teplota (30 °C). V našem případě je konverze poměrně nízká (jako bez použití spolurozpouštědla), což může být způsobeno oblastí nestability mezi heterogenní a homogenní oblastí. Oba pokusy obsahují nadlimitní množství draslíku, což u transesterifikace se spolurozpouštědly již bylo pozorováno v jiných pracích zabývajících se spolurozpouštědly. [18] [20] [21] Množství draslíku je u těchto pokusů nejvyšší ze všech pokusů v této práci. Číslo kyselosti je u pokusu zastaveném oxidem uhličitým nízké, u pokusu zastaveném kyselinou fosforečnou je číslo kyselosti vyšší, patrně byl přidáno více kyseliny, nežli bylo třeba.

Výsledky glycerolové fáze ukazuje tabulka č.17.

Tabulka 17: Výsledky analýz glycerolové fáze diethylether

Glycerolová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Glycerol [hm.%]	41,5	71,3
Ester [hm.%]	5,9	6,4
Voda [hm.%]	0,88	1,04
Mýdla [hm.%]	29,2	18,4
Uhličitany [hm.%]	5,5	-
Hydrogenuhlíčitany [hm.%]	0,43	-
K ₂ HPO ₄ [hm.%]	-	0,6

Glycerolová fáze obsahuje v případě zastavení oxidem uhličitým nízké množství glycerolu (41,5 %), naopak v případě zastavení kyselinou fosforečnou je množství glycerolu vysoké (71,3 %). Oba pokusy mají nízké množství esteru (pod 7 %). Glycerolová fáze obsahuje vyšší množství vody. Je zde opět vyšší obsah mýdel. V případě zastavení kyselinou fosforečnou je množství mýdel nejnižší ze všech pokusů se spolurozpouštědly v této práci, avšak stále je značně vysoké.

4.2.4 Etyhlacetát

Vstupní podmínky

Odečtený molární poměr z ternárního diagramu činí 1: 6: 5,5.

Tabulka 18: Vstupní parametry ethylacetát

pokus	Molární poměr olej: methanol: Aceton	T [°C]	t [min]	otáčky [rpm]	w _{KOH} *	ukončení
ETAC_CO ₂	1: 6: 5,5	25	90	400	0,8	CO ₂
ETAC_H ₃ PO ₄	1: 6: 5,5	25	90	400	0,8	H ₃ PO ₄

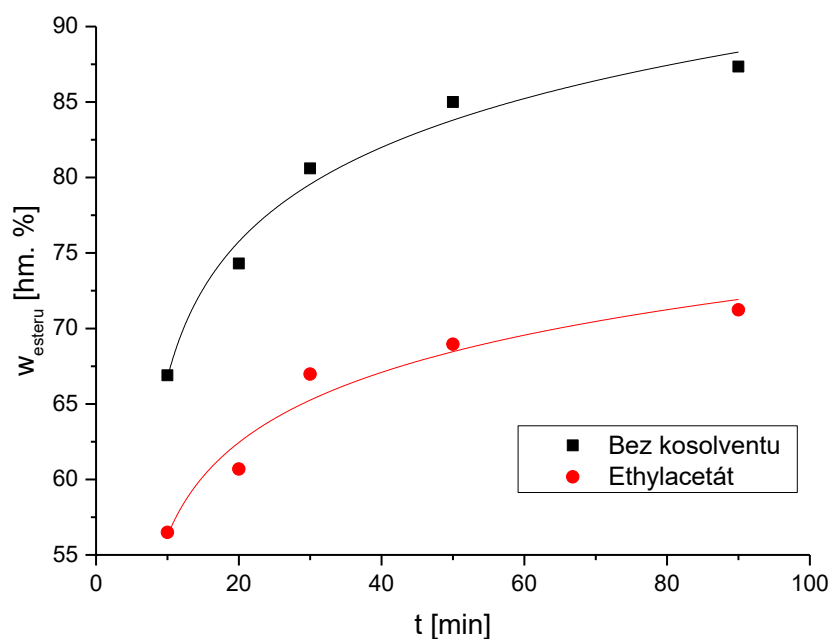
* hm. % KOH vůči navážce oleje

Reakce

Byl opět analyzován průběh reakce. Z křivek vyplývá, že při použití ethylacetátu jako spolurozpouštědla dosahuje koncentrace methylesteru v esterové fázi mnohem nižších hodnot než při transesterifikaci bez spolurozpouštědla. Jedním z možných důvodů může být, že se nacházíme stále v heterogenní oblasti, popřípadě se nacházíme v nestabilní oblasti vymezené binodální a spinodální křivkou, kde se vlivem fluktuací můžeme dostat do heterogenní oblasti. V ternární diagramu se u některých rozpouštědel vyskytuje oblast nestability mezi homogenní a heterogenní oblastí a vlivem například rozdílného míchání se naše směs nachází právě v heterogenní oblasti, popřípadě hraniční nestabilní oblasti na pomezí homogenní a heterogenní oblasti. Toto spolu se zředěním reakční směsi přidávkem spolurozpouštědla může vysvětlit proč bylo dosaženo takto nízké konverze.

Tabulka 19: Hodnoty koncentrace methylesteru v průběhu reakce bez spolurozpouštědla a s ethylacetátem

	t [min]	10	20	30	50	90
W _{esteru} [hm. %]	bez spolurozpouštědla	66,9	74,3	80,6	85	87,35
	Ethylacetát	56,49	60,69	66,98	68,96	71,24



Obrázek 27: Porovnání w_{esteru} v závislosti na čase pro transesterifikaci s ethylacetátem a bez spolurozpouštědla

Opět byly odseparovány obě fáze a následně podrobeny analýze. Esterová fáze dosáhla nízké koncentrace methylesteru a obsahuje větší obsah monoglyceridů (okolo 12 %). Oba pokusy mají bod vzplanutí nad 120 °C, avšak obsah draslíku je jako u všech transesterifikací se spolurozpouštědly v této i v jiných pracích vyšší. [18] [20]

Tabulka 20: Výsledky analýz esterové fáze ethylacetát

Esterová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Monoglyceridy [hm.%]	12,35	12,55
Diglyceridy [hm.%]	7,85	7,55
Triglyceridy [hm.%]	8,99	8,66
w_{esteru} [hm.%]	70,80	71,24
Bod vzplanutí [°C]	>120	>120
Draslík [mg/kg]	96,7	84,4
Číslo kyselosti [mg/g]	0,10	0,25
Voda [hm.%]	0,08	0,07

Číslo kyselosti u pokusu zastaveném kyselinou fosforečnou je o trochu vyšší než u obvyklé methanolýzy, což lze vysvětlit patrně špatným určením množství kyseliny, které je nutno přidat.

Opět je zde vyšší obsah vody v esterové fázi, tato voda patrně pochází se vstupních surovin a ze spolurozpouštědla, které přidává další vodu.

Dále byl podrobena analýze glycerolová fáze, výsledky těchto analýz ukazuje tabulka č.21.

Glycerolová fáze obsahuje u obou pokusů poměrně vysoké množství glycerolu (nad 67 %) a nízká množství esteru (pod 4 %), která jsou patrně způsobena nízkou konverzí oleje. Stejně jako u předchozích pokusů obsahuje vyšší obsah mýdel. Obsah vody v glycerolové fázi je nízký.

Tabulka 21: Výsledky analýz glycerolové fáze ethylacetát

Glycerolová fáze	Zastavení CO ₂	Zastavení H ₃ PO ₄
Glycerol [hm.%]	67,5	68,5
Ester [hm.%]	3,8	2,8
Voda [hm.%]	0,41	0,48
Mýdla [hm.%]	33,3	35,6
Uhličitany [hm.%]	3,1	-
Hydrogenuhlíčitany [hm.%]	0,19	-
K ₂ HPO ₄ [hm.%]	-	1,9

4.3 Rozdělení esterů podle VMK

Dále byla zkoumáno rozdělení methylesterů podle vyšších mastných kyselin (VMK) v esterové a glycerolové fázi. Rozdělení esterů v esterové fázi srovnává tabulka č. 22. U rozdělení methylesterů v esterové fázi jsou poměrně malé rozdíly. Většinou je zde zastoupen methylester kyseliny olejové (okolo 60 %), menší podíl methylesterů kyseliny linolenové (okolo 20 %), zastoupení methylesterů kyseliny linolové okolo 10 % a zbytek připadá na kyselinu palmitovou, jejíž zastoupení je nejnižší. Pokus s diethyletherem obsahuje vyšší množství esterů kyseliny palmitové (nad 10 %). V porovnání s transesterifikací jen methanolem (bez spolurozpouštědel) se nejvíce relativně liší obsah methylesteru kyseliny palmitové, pro samotnou methanolýzu je obsah 5,2 %, zatímco pro spolurozpouštědla se pohybuje v rozmezí 2,7 -10,3 %.

Tabulka 22: Rozdělení methylesterů v esterové fázi podle VMK

Pokus	Linolenové [%]	Linolové [%]	Olejové [%]	Palmitové [%]
vstupní olej	21,7	11	62,1	5,2
THF	20,07	11,1	64,77	4,07
AC	21,11	14,5	58,41	5,98
DEE	21,37	10,78	57,49	10,35
ETAC	21,03	13,37	62,92	2,68

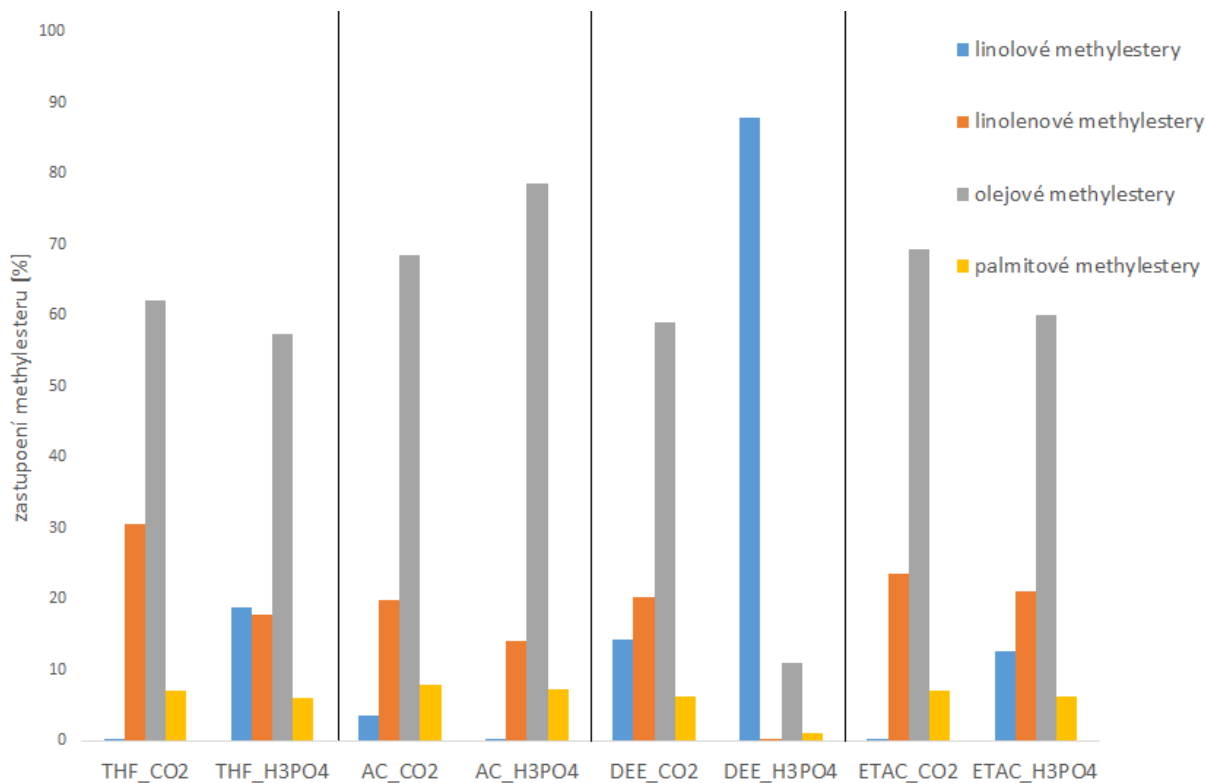
Rozdělení esterů v glycerolové fázi ukazuje tabulka č. 23. U rozdělení methylesterů v glycerolové fázi jsou v zastoupení jednotlivých methylesterů u různých způsobů zastavení i u různých spolurozpouštěděl značné rozdíly. U pokusů zastavovaných oběma způsoby se zastoupení methylesterů podobá zastoupení v esterové fázi, dominantním zastoupením methylesterů kyseliny olejové a linolenové a nízkým množstvím methylesterů kyseliny linolové a palmitové.

Tabulka 23: Rozdělení methylesterů v glycerolové fázi

Pokus	Linolenové [%]	Linolové [%]	Olejové [%]	Palmitové [%]
THF_CO ₂	30,67	0,14	62,07	7,12
THF_H ₃ PO ₄	17,85	18,82	57,32	6,01
AC_CO ₂	19,97	3,58	68,62	7,83
AC_H ₃ PO ₄	14,06	0,06	78,57	7,31
DEE_CO ₂	20,32	14,4	58,98	6,3
DEE_H ₃ PO ₄	0	88	10,95	1,06
ETAC_CO ₂	23,56	0	69,29	7,15
ETAC_H ₃ PO ₄	21,02	12,6	60,12	6,26

Menší rozdíl lze pozorovat u pokusu THF_CO₂, kde je velmi nízké zastoupení linolových methylesterů a naopak vyšší zastoupení linolenových methylesterů. Velmi malé zastoupení linolových methylesterů můžeme dále pozorovat u pokusů AC_H₃PO₄ a ETAC_CO₂, kde je jejich zastoupení nulové. Pokus DEE_H₃PO₄ se odlišuje zcela. Nejvyšší zastoupení zde mají methylestery kyseliny linolové a to 88 %, dále okolo 10 % olejových methylesterů a zbylé jsou

zde v minimálním zastoupení, methylestery kyseliny linolenové zde nejsou vůbec. Zastoupení jednotlivých methylestů ukazuje obrázek č. 28.



Obrázek 28: Zastoupení methylesterů u jednotlivých pokusů glycerolové fáze

5 Závěr

Diplomová práce je zaměřena na použití spolurozpouštědel při transesterifikaci řepkového oleje, za účelem zvýšení výtěžku esteru. V teoretické části byla popsána transesterifikace, její vstupní suroviny, způsoby katalýzy a ukončení této reakce. Dále je v teoretické části věnována pozornost fázovým rovnováhám, a to hlavně tříslložkovým fázovým rovnováhám, použití spolurozpouštědel a publikovaným pracím na toto téma.

V experimentální části byly nejdříve změřeny ternární diagramy systému olej: methanol: spolurozpouštědlo za účelem zjištění jejich mísitelnosti. Byly sestaveny ternární diagramy při teplotě 25 °C pro každé rozpouštědlo z důvodů zjištění nejnižšího molárního poměru olej: methanol: spolurozpouštědlo, tak aby byl systém homogenní. Ternární diagramy se podobají podobným již dříve publikovaným diagramům. U rozpouštědel aceton a hexan je heterogenní oblast velká, což je zapříčiněno relativně odlišnou hodnotou dipólmomentů methanolu a spolurozpouštědel. U tetrahydrofuranu, diethyletheru a ethylacetátu jsou heterogenní oblasti menší (dipólmomenty jsou podobnější) a tím i potřebné množství spolurozpouštědla pro reakci, tak aby byl systém homogenní, je přibližně molárně stejné jako molární množství methanolu.

S vhodnými molárními poměry olej: methanol: spolurozpouštědlo, tak aby byl systém homogenní, byly provedeny transesterifikační reakce. V průběhu reakce byla sledována závislost esterů a meziproductů na čase. Jako nejlepší se z vybraných spolurozpouštědel jeví tetrahydrofuran, u něhož bylo při 25 °C po 90 minutách dosaženo konverze 91,28 %, tedy o téměř 4 % vyšší konverze nežli bez použití spolurozpouštědla. U ostatních spolurozpouštědel bylo dosaženo srovnatelných či nižších hodnot konverze, důvodem může být zředění reakční směsi vlivem spolurozpouštědla, případně nestability posouvající reakci do heterogenní oblasti. Všechny vzorky obsahují vysoké množství draslíku, což odpovídá podobným pracím se spolurozpouštědly. Žádný z pokusů nesplňoval normu EN 14214, která je pro methylestery vyšších mastných kyselin, což nebylo ani cílem práce. Cílem bylo popsat chování transesterifikace při použití spolurozpouštědel. U zastavení oxidem uhličitým byla nízká čísla kyselosti pod hranicí udávanou normou. Obsah vody byl u esterů vyšší patrně z důvodu vnášení dodatečné vody do reakce se spolurozpouštědlem. Největším problémem je velké množství draslíku a obsah mono, di a triglyceridů.

Glycerolová fáze u všech pokusů obsahuje vyšší množství mýdel, což značí částečně probíhající bočnou reakci, která je podpořena větším množstvím vody zanášené ze spolurozpouštědla.

Dále byly studovány distribuce methylesterů podle vyšších mastných kyselin v esterové a glycerolové fázi. Bylo zjištěno, že distribuce methylesterů v esterové fázi je u všech pokusů přibližně stejná, protože byl použit stejný vstupní olej. U zastoupení methylesterů v glycerolové fázi jsou značné rozdíly u různých spolurozpouštědel a navíc se také distribuce liší podle způsobu zastavení (neutralizace katalyzátoru pomocí CO_2 nebo H_3PO_4).

Výzkum transesterifikace se spolurozpouštědly je teprve v počátcích, a tedy nelze očekávat splnění všech bodů normy EN 14214.

6 Seznam literatury

- [1] Hromádka J., Hromádka J., Miler P.: Technologie výroby biopaliv, *Chemické listy*, 107, 784-790, 2010
- [2] http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta_oleje
- [3] Nekulová H., Fázové rovnováhy při výrobě bionafty, Všcht Pardubice, 1993
- [4] Čičmanec P., Hájek M., Drobná H. a Frolich K., Fyzikální chemie pro BS, Univerzita Pardubice, 2016, ISBN 978-80-7560-006-6.
- [5] Mohamed, Teong L. a Kee L. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), str. 500-515, 2010
- [6] J. Fonseca, J. Teleken, V. Almeida, Camila da Silva, Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification, *Energy Conversion and Management*, Volume 184, 2019, Pages 205-218, ISSN 0196-8904
- [7] Šnajdrová V., Potenciál enzymatické katalýzy při výrobě bionafty, Univerzita Pardubice, 2012
- [8] Encinar J., González J., Pardal A., Martínez G., Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvent, *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice, 2010
- [9] Roosta A., Sabspooshan I., modeling the effects of cosolvents on biodiesel production, *Fuel* 186, 776-786, 2016
- [10] Parida S., Kumar Sahu D., Optimalization of transesterification process by the application of ultrasound energy coupled with diesel as cosolvent, *Journal of Energy Institute*, 90, 556-562, 2017
- [11] ČSN EN 14214
- [12] Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J.: Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester. *Journal of Cleaner Production*, 155, 28 –33, 2017
- [13] Macura R., Butanolýza řepkového oleje, Univerzita Pardubice, 2013
- [14] Todorovic Z., Stamentkovic O., Stamentkovic I., Avramovic J., Veličkovic A., Bankovic – Ilic I., Veljkovic V., The effect of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis od sunflower oil, *Fuel*, 107, 493-502, 2013
- [15] Howard PH, Maylan WM. Hand book of physical properties of organic chemicals, 1st ed. New York: CRC-Press, 1997

- [16] Dean J., A handbook of organic chemistry, New York: McGraw-Hill, 1987
- [17] Vohlídal, J., A. Julák a K. Štulík, Chemické a analytické tabulky, 1999, ISBN 978 80- 169-855-5.
- [18] Hrušat B., Příprava směsi methyl a butyl esterů mastných kyselin, Univerzita Pardubice, 2016
- [19] Quoqing G., Katsuki K., Nozomi S., Kimiko M., Transesterifikacion of vegetable oil to biodiesel using acid catalyts in the presence of dimetyhl ether, Fuel, 88, 81-86, 2009
- [20] Mach P., Transesterifikace provedená dvěma alkoholy současně, Univerzita Pardubice, 2017
- [21] Hrušat B. Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická, Příprava směsi metyl a butyl esterů transesterifikací řepkového oleje. Univerzita Pardubice, 2018
- [22] M. Hájek, A. Vávra, F. Skopal, M. Měkotová, M. Musil, Biodiesel: The study of methyl esters loss in the glycerol phase at various conditions, Journal of Cleaner Production, Volume 197, Part 1, 2018
- [23] Carvalho A., Conceição L., Silva J., Perez V., Biodiesel production from *Mucor circinelloides* using ethanol and heteropolyacid in one and two-step transesterification, Fuel, 202, 503-511, 2017
- [24] Tockstein. Základy fyzikální chemie: 1.díl. Univerzita Pardubice, 2000.
- [25] Kazancev K., Kazanceva I. a Sendzikiene E. Application of enzymatic proces for biodiesel synthesis from vegetable oil with high fatty acid content using butanol, Jelgava, Engineering for Ural development, 2015
- [26] <http://www.e-chembook.eu/enzymy>
- [27] Todorovic Z., Troter D., Dokic-Stojanovic D., Veličkovic A., Avramovic J., Stamentkovic O., Veselinovic I., Veljkovic V., Optimalization of CaO-catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as cosolvent, Fuel, 237, 903-910, 2019