

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Využití spolurozpouštědel při transesterifikaci zejména heterogenně  
katalyzované

Anna Straková

Bakalářská práce

2019

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

The usage of cosolvents in transesterification, especially heterogeneously  
catalysed

Anna Straková

Bachelor Thesis

2019

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

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Anna Straková**  
Osobní číslo: **C16046**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Využití spolurozpouštědel při transesterifikaci zejména heterogenně katalyzované**  
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. Proveďte rešerši o transesterifikaci olejů za homogenní i heterogenní katalýzy, zejména se zaměřte na využití spolurozpouštědel při reakci.
2. Popište směsné oxidy jako katalyzátory při transesterifikaci.
3. Vybrané katalyzátory otestujte v reakci s použitím spolurozpouštědel.
4. Výsledky zhodnoťte.

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 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2019

## Prohlášení autora

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 4.7.2019

Anna Straková

## Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za cenné rady a pomoc při psaní bakalářské práce. Dále děkuji také Ing. Aleši Vávrovi za pomoc s experimentální částí této práce.

## Anotace

Práce se zabývá využitím spolu rozpouštědel (butanol, ethylacetát a diethylether) při transesterifikaci řepkového oleje za použití methanolu a směsného oxidu Mg-Al jako katalyzátoru. Jako spolu rozpouštědla se používají organické látky, které jsou mísitelné s olejem i methanolem a zároveň s nimi nereagují. V teoretické části je popsáno použití spolu rozpouštědel za homogenní a heterogenní katalýzy s různými katalyzátory. V experimentální části byl sledován vliv přidaného spolu rozpouštědla na vzniklé množství esterů vyšších mastných kyselin. Bylo zjištěno, že spolu rozpouštědla měla negativní vliv na výtěžek, nejvíce esterů bylo přítomno ve vzorku bez přidaného spolu rozpouštědla a v tomto případě je vhodnější provádět transesterifikaci bez spolu rozpouštědla.

## Klíčová slova

bionafta, transesterifikace, spolu rozpouštědla, heterogenní katalýza

## Title

The usage of cosolvents in transesterification, especially heterogeneously catalysed

## Annotation

The thesis is focused on the usage of cosolvents (butanol, ethyl acetate and diethylether) in rapeseed oil transesterification with using methanol and mixed oxide Mg-Al as catalyst. As cosolvents are used organic substances which are miscible with oil and methanol and do not react with them. In the theoretical part is described the use of cosolvents for homogeneous and heterogeneous catalysis with different catalysts. In the experimental part, the influence of added cosolvent on the formed mass of higher fatty acids esters was monitored. It was found that cosolvents had a negative effect on the yield, most higher fatty acids esters was present in the sample without added cosolvent and it is more suitable to carry out the transesterification without cosolvent in this case.

## Keywords

biodiesel, transesterification, cosolvents, heterogeneous catalyse

## Obsah

0	Úvod .....	11
1	Teorie.....	13
1.1	Transesterifikace .....	13
1.2	Katalýza.....	14
1.3	Směsné oxidy .....	23
2	Experimentální část .....	26
2.1	Transesterifikace .....	26
2.2	Analýza.....	27
3	Výsledky a diskuze .....	29
3.1	Charakterizace katalyzátoru .....	29
3.2	Transesterifikace bez spolurozpouštědla.....	30
3.3	Transesterifikace se spolurozpouštědly.....	31
4	Závěr.....	34
5	Seznam literatury .....	35



## Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1: Reakční schéma transesterifikace za použití methanolu. [6] .....	13
Obrázek 2: Schéma neutralizace volných mastných kyselin. ....	14
Obrázek 3: Závislost výtěžku FAME na čase při daných koncentracích THF. [10] .....	15
Obrázek 4: Porovnání dosažené konverze oleje za použití různých rozpouštědel. [11].....	16
Obrázek 5: Transesterifikace s FAME jako spolu rozpouštědlem. [12].....	17
Obrázek 6: Vliv reakční teploty na výtěžek reakce bez DME a v přítomnosti DME. [14] .....	18
Obrázek 7: Závislost konverze na molárním poměru methanol:olej. [15] .....	19
Obrázek 8: Závislost výtěžku FAME na čase při použití různých rozpouštědel za daných reakčních podmínek. [10] .....	20
Obrázek 9: Porovnání výtěžků FAEE. [17] .....	21
Obrázek 10: Závislost konverze na koncentraci spolu rozpouštědel. [19] .....	23
Obrázek 11: Struktura Mg-Al hydrotalcitu. [21] .....	24
Obrázek 12: Kalcinace Mg-Al-CO <sub>3</sub> hydrotalcitu. [23].....	25
Obrázek 13: Reaktor pro transesterifikaci s regulátorem (vpravo). [24], [25] .....	27
Obrázek 14: Obecné schéma plynového chromatografu. [26].....	28
Obrázek 15: Difrakogramy Mg-Al. [27].....	29
Obrázek 16: TGA Mg-Al hydrotalcitu. [27].....	30
Obrázek 17: Chromatogram.....	30
Obrázek 18: Porovnání výtěžků FAME.....	31
Obrázek 19: Obsah FAME v průběhu transesterifikace. ....	32
Tabulka 1: Navážky výchozích látek.....	26
Tabulka 2: Množství FAME v průběhu reakce.....	32

## Seznam zkratek a značek

FAME	fatty acid methyl ester
THF	tetrahydrofuran
DME	dimethylether
DEE	diethylether
ETAC	ethylacetát
PEG	propylen glykol
FAEE	fatty acid ethyl ester
PTSA	kyselina p-toluensulfonová
HT	hydrotalcit
HTc	kalcinovaný hydrotalcit
TGA	termogravimetrická analýza
$m_{olej}$	hmotnost oleje [g]
$m_{metOH}$	hmotnost methanolu [g]
$m_{spol}$	hmotnost spolurozpouštědla [g]
$m_{Mg-Al}$	hmotnost hydrotalcitu Mg-Al [g]

## 0 Úvod

Paliva jsou látky, jejichž spálením dochází k přeměně chemické energie obsažené v palivu na energii tepelnou, která se dále využívá. Lze je rozdělit podle několika hledisek (i), podle původu na přírodní (uhlí, ropa, zemní plyn) a vyrobené (benzín, brikety, propan – butan), (ii) podle období vzniku na fosilní (uhlí, ropa, zemní plyn) a nefosilní (dřevo, energetické rostliny, vedlejší odpady zemědělství a potravinářského průmyslu) nebo (iii) podle skupenství na tuhá (uhlí), kapalná (ropa) a plynná (propan – butan). Pro uplatnění jako palivo musí mít látka vysokou výhřevnost, minimální produkci škodlivých látek, musí být dostupná a proces zpracování málo ekonomicky náročný.

V energetice se využívá tepelné energie uvolněné při spalování pro výrobu elektrické energie. Zde se uplatňuje hlavně hnědé a černé uhlí, z nefosilních paliv pak rychle rostoucí dřeviny a odpad ze zpracování dřeva, které ale proti uhlí mají nižší výhřevnost a před spálením vyžadují vhodnou přípravu. [1] V průmyslu se paliva používají jako pohonné hmoty a dochází k přeměně tepelné energie ze spalování na energii kinetickou. Největší význam mají benzín a motorová nafta získávané frakční destilací z ropy. Kvůli omezení závislosti na fosilních palivech se v současnosti rozvíjí použití alternativních paliv, které se využívají samostatně nebo v kombinaci s fosilními. Například do automobilového benzínu se přidává až 5 obj.% ethanolu nebo až 15 obj.% ETBE (ethyl terc-butyl ether) a upravené automobily mohou využívat bioethanol E85 (85 % ethanol). Standardní motorová nafta obsahuje maximálně 7 obj.% FAME (fatty acids methyl ester) o dostatečné kvalitě a po souhlasu výrobce motoru a upravení dávkování paliva je možno využívat i čistou bionaftu za předpokladu splnění jakostní normy. [2]

V současnosti je nejvýznamnější surovinou pro výrobu paliv ropa. Ropa obsahuje směs uhlovodíků, sloučeniny dusíku, kyslíku a síry a její složení se liší dle naleziště. V 19.století se začalo využívat destilace k oddělení jednotlivých frakcí, které se mohly dále použít. Jako palivo se předtím využívaly plyny, které byly koncem 19.století nahrazeny kapalnými palivy a to benzínem a motorovou naftou. Kvůli prudkému rozvoji průmyslu a dopravy ve 20.století spotřeba ropy rychle rostla, nebylo nalezeno dostatek nových nalezišť a její zásoby se snižují. Nyní se hledají alternativy, které by mohly nahradit ropná paliva. Jednou z možností je využití biopaliv. [3]

Biopaliva jsou paliva vyráběná z biomasy a biologických odpadů, které patří mezi obnovitelné zdroje energie. Na základě použité suroviny je lze rozdělit podle skupenství na tuhá (seno,

sláma, dřevo), kapalná (bioethanol, bionafta) a plynná (bioplyn, dřevoplyn, vodík) nebo podle „generací“. V dnešní době se využívají hlavně biopaliva první generace, která se získávají zpracováním surovin původně určených k výrobě potravin, například výroba bioethanolu fermentací plodin obsahujících cukr nebo škrob (cukrová řepa, obilí) a výroba bionafty transesterifikací rostlinných olejů (v Evropě především řepkový olej). Jako nevýhoda biopaliv první generace bývá uváděno zabírání velkého množství půdy, které však neomezuje dostatečné pěstování potravin. Biopaliva druhé generace se plánují vyrábět z lignocelulózové biomasy, která nemá potravinářské využití. Patří sem například bioethanol vyrobený aerobní fermentací a syntetická motorová nafta získaná ze syntézního plynu, který vzniká zplynováním biomasy. [4] Při budoucí výrobě biopaliv třetí generace se uplatňuje olej z modifikovaných mořských řas, které lze pěstovat kontinuálně, ale potřebují pro růst vhodné podmínky. Tato technologie je teprve ve výzkumu a nemá průmyslové využití. [5]

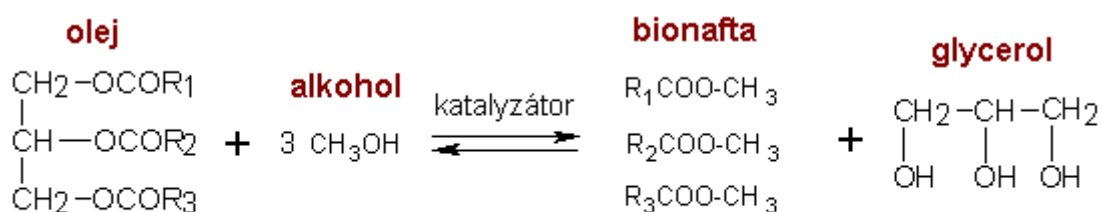
Výhodou biopaliv je, že se jedná o obnovitelný zdroj energie a jeho využívání vede ke snížení závislosti na dovážené ropě. Jejich spalováním se vyprodukuje méně skleníkových plynů a oxidu uhličitého než při spalování fosilních paliv, navíc rostliny oxid uhličitý spotřebovávají při fotosyntéze. Proces výroby biopaliva je ekonomicky náročnější a pro jejich použití je nutná úprava vozidel a častější výměna motorového oleje. [4]

# 1 Teorie

V teoretické části se budu věnovat výrobě bionafty transesterifikací za použití methanolu a dalších alkoholů, homogenní a heterogenní katalýzy a využití spolu rozpouštědel.

## 1.1 Transesterifikace

Bionafta se nejčastěji vyrábí transesterifikací olejů (triglyceridy) pomocí nízkomolekulárních alkoholů. Kromě bionafty (směs methyl esterů vyšších mastných kyselin) vzniká jako vedlejší produkt glycerol, který má další uplatnění. Tato reakce probíhá mechanismem nukleofilní substituce adičně-eliminací, za mírných podmínek je samovolná a rovnovážná, ale probíhá velmi pomalu a pro urychlení je nutné použít katalyzátor. Ve třech krocích, kde při každém vzniká molekula esteru, z oleje postupně vzniká diglycerid, monoglycerid a nakonec glycerol. Bez katalyzátoru může transesterifikace probíhat s methanolem v superkritickém stavu při teplotě cca 350 °C a tlaku 8 MPa. [6]



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

Obrázek 1: Reakční schéma transesterifikace za použití methanolu. [6]

Pro výrobu bionafty lze použít jakýkoliv rostlinný olej (například řepkový), použitý rostlinný olej nebo i živočišné tuky. Z alkoholů se uplatňuje především methanol, který má proti ethanolu a butanolu vyšší reaktivitu. Methanolýza probíhá nejčastěji za alkalické homogenní katalýzy pomocí KOH, kde je nevýhodou ztráta katalyzátoru zmýdlením oleje. Reakci lze provádět i za kyselých katalýz například  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ale je výrazně pomalejší. Jelikož výchozí látky jsou vzájemně nemísitelné, je nutné směs míchat a zahřívat pro lepší průstup hmoty přes fázové rozhraní. Zde lze využít spolu rozpouštědel, ve kterých je rozpustný olej i alkohol a umožní tak vznik homogenního jednofázového systému, kde reakce probíhá výrazně rychleji. Jako spolu rozpouštědlo se používá například dimethylether, aceton, hexan nebo tetrahydrofuran. Místo methanolu lze použít ethanol, který má sice menší reaktivitu, ale je méně toxický a snadno se vyrábí z obnovitelných zdrojů. Tato reakce probíhá pomaleji kvůli omezení boční reakce, při kterých vznikají mýdla, při nižší teplotě a je potřeba vyšší molární poměr alkohol:olej a více katalyzátoru. [7] Stejným mechanismem probíhá i butanolýza, kde se jako alkohol využívá

butanol získaný fermentací biomasy. Vstupní suroviny netvoří heterogenní směs, není zde fázové rozhraní, protože butanol je s olejem mísitelný a není tedy nutné používat spolu rozpouštědla.

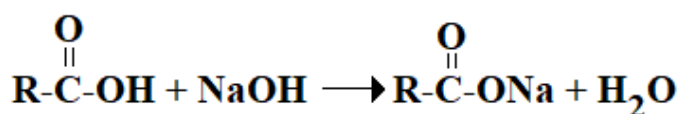
## 1.2 Katalýza

Transesterifikace je reakcí, která probíhá velmi pomalu, proto je nutné ji urychlit použitím katalyzátoru a zvýšením teploty. Katalyzátor snižuje aktivační energii potřebnou pro průběh reakce bez toho, že by ovlivnil chemickou podstatu reakce nebo rovnovážné složení reakční směsi, ale urychluje dosažení rovnováhy. Podle skupenství látek lze rozlišit homogenní a heterogenní katalýzu. Další možností urychlení reakce je katalýza pomocí enzymů. [8]

### Homogenní katalýza

Při homogenní katalýze je skupenství katalyzátoru shodné se skupenstvím reagujících látek. Katalyzátory lze rozlišit na kyselé a alkalické podle toho, jestli do reakce poskytují vodíkový proton nebo hydroxidový aniont.

Nejčastěji se pro výrobu bionafty využívá alkalické katalýzy. Výhodou je nízká náročnost výrobního procesu a jednoduché zařízení. Jako katalyzátory se používají NaOH, KOH a CH<sub>3</sub>ONa, které umožňují rychlý průběh reakce, jsou levné, ale z reakční směsi je nelze separovat. Hydroxidy se přidávají o koncentracích 0,4 až 2 hm.% na hmotnost oleje. [9] Nežádoucí reakcí je neutralizace, ke které dochází reakcí volných mastných kyselin obsažených v oleji s katalyzátorem a vznikají tak ztráty, proto vstupní suroviny musí obsahovat co nejméně vody a volných mastných kyselin.



**R - zbytek mastné kyseliny**

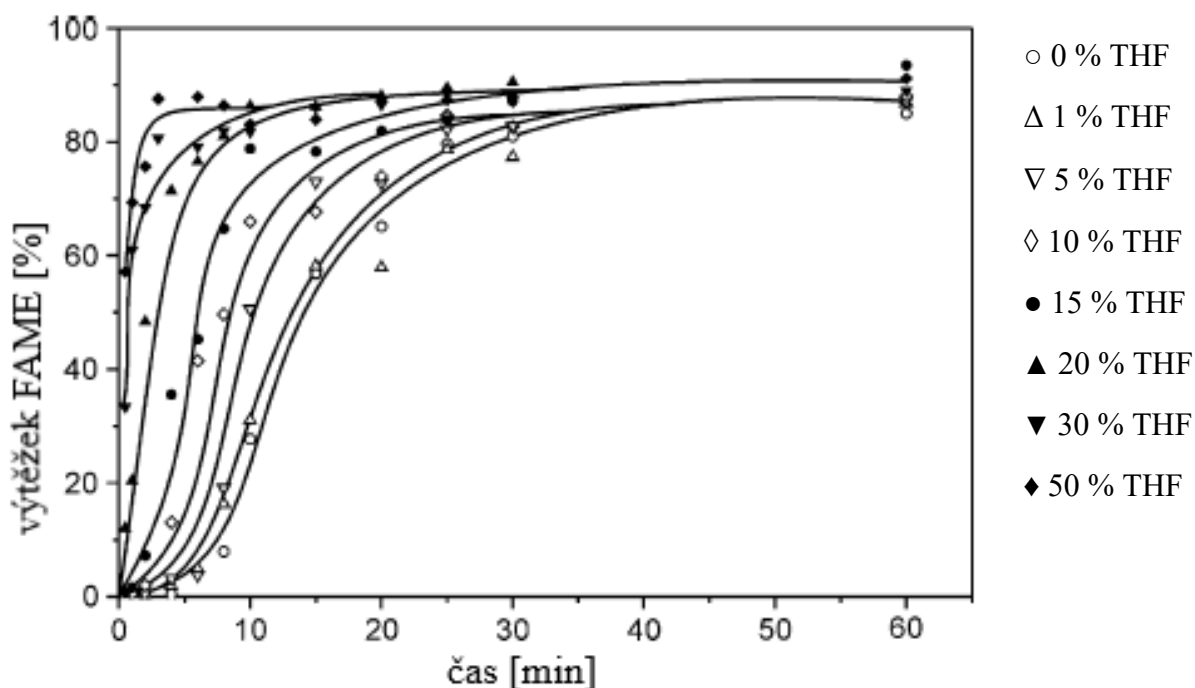
Obrázek 2: Schéma neutralizace volných mastných kyselin.

Alkohol a olej nejsou vzájemně mísitelné, vzniká heterogenní směs, kde reakce probíhá pouze na fázovém rozhraní. Reakce nejčastěji probíhá při teplotě kolem 60-70 °C, s poměrem alkohol:olej 6:1 po dobu 60 až 90 minut za stálého míchání. [6]

Pro mísení vzájemně nemísitelných látek a tím k urychlení reakce lze kromě intenzivního míchání použít i spolu rozpouštědlo, které je mísitelné s olejem i s alkoholem. Boocock a kolektiv ve své práci poprvé využili jako spolu rozpouštědlo tetrahydrofuran (THF), který býval

nejčastěji používaný kvůli nízké ceně, nereaktivnosti a snadné separaci z reakční směsi po ukončení transesterifikace. Nevýhodou THF je tvorba peroxidu při skladování. Body varu methanolu a THF jsou blízké (65 °C a 67 °C) a lze je z reakční směsi oddělit společně a znovu použít. [10]

V práci [10] byl sledován vliv přidaného množství THF na methanolýzu slunečnicového oleje za katalýzy KOH. Reakce probíhala ve vsádkovém reaktoru za atmosférického tlaku, při molárním poměru methanol:olej 6:1 a za teploty 10 °C, aby došlo ke snížení rychlosti reakce a bylo možné sledovat vliv spolu rozpouštědla. Ke směsi methanolu a katalyzátoru bylo přidáno 0-50 % THF na hmotnost oleje a tato směs byla přidána do reaktoru k oleji. Reakce bez THF, s 1 % a s 5 % probíhala pomaleji, kvůli nutnosti přestupu hmoty přes fázové rozhraní a k dosažení rovnováhy byla potřeba delší doba. Pokud bylo přidáno 10 % THF, vznikla homogenní směs a již v první minutě byl výtěžek FAME vyšší než 30 %. S větším množstvím THF se čas potřebný pro dosažení rovnováhy zkracoval a při použití 50 % THF bylo dosaženo během 15 sekund 50 % výtěžku FAME. Rovnováhy bylo dosaženo za méně než 10 minut. Výtěžek pro různé koncentrace se příliš nelišil a bylo dosaženo maximálního výtěžku cca 90 %.

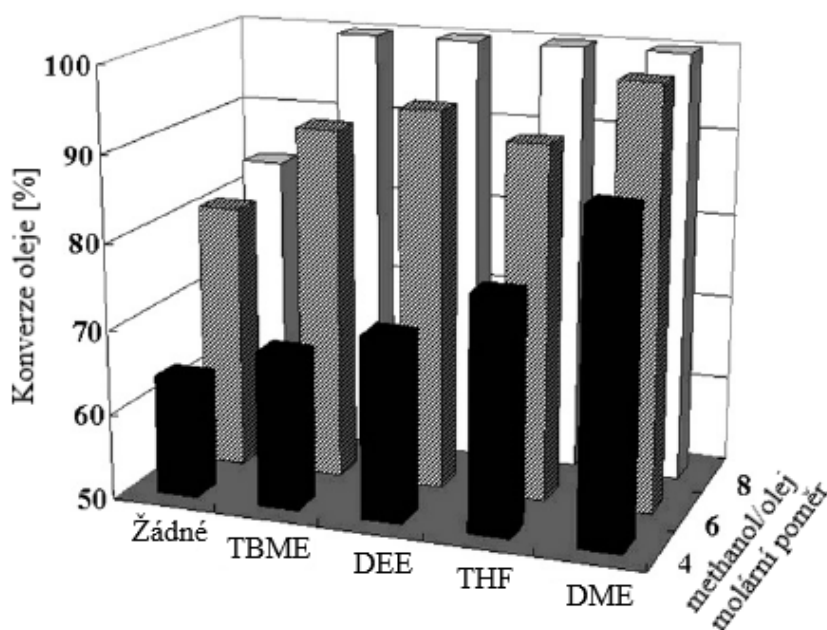


Obrázek 3: Závislost výtěžku FAME na čase při daných koncentracích THF. [10]

Guan a kolektiv použili jako spolu rozpouštědlo dimethyl ether (DME). Transesterifikace proběhla za intenzivního míchání a katalýzy KOH během 20 sekund. Použitý DME lze snadno získat zpět z FAME pomocí snížení tlaku. DME je dobře dostupný, lze vyrábět kromě z uhlí a

zemního plynu i z biomasy, proto by se mohl uplatnit jako alternativní spolu rozpouštědlo. Nevýhodou je, že je mírně toxický pro zdraví a životní prostředí. [11]

V práci [11] bylo potřebné množství DME stanoveno přidáváním z tlakové nádoby do reaktoru, který obsahoval slunečnicový olej a methanol při daném poměru a KOH, kdy při minimálním množství přešel systém z heterogenního na homogenní. Reakce probíhala za pokojové teploty a DME byl přiváděn za tlaku 500 kPa a teploty 25 °C. Molární poměr methanol:olej byl 4:1 až 8:1 a koncentrace KOH se pohybovala od 0,1 do 1 hm.% na hmotnost oleje. Po předepsané době byl tlak v reaktoru snížen a DME se uvolnil z reakční směsi. Pomocí odstředování (centrifugace) po dobu 20 minut byla reakční směs rozdělena na esterovou a glycerolovou fázi. Minimální množství rozpouštědla (molární poměr rozpouštědlo:methanol) roste s molárním poměrem methanol:olej a bylo zjištěno, že pro vznik homogenní směsi je potřeba více DME než v případě jiných spolu rozpouštědel (THF, diethyl ether (DEE), methyl terc-butyl ether (MTBE)). Nejvyšší konverze oleje bylo dosaženo při minimálním molárním poměru rozpouštědlo:methanol a při molárním poměru methanol:olej 8:1. Následující graf zobrazuje konverze dosažené po 10 minutách při 25 °C, koncentraci KOH 1 hm.% a minimálním molárním poměru rozpouštědlo:methanol.



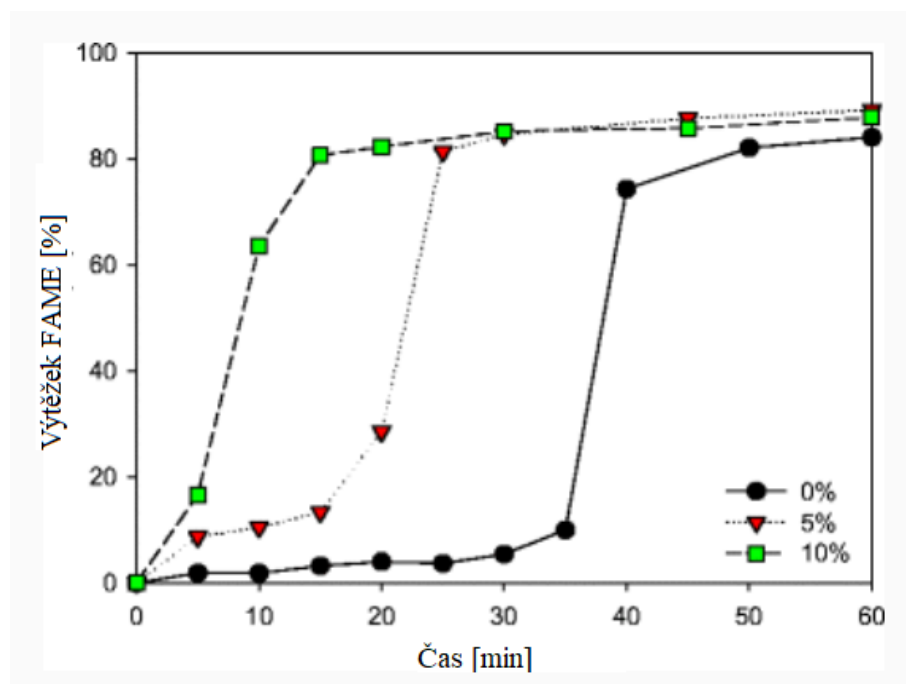
Obrázek 4: Porovnání dosažené konverze oleje za použití různých rozpouštědel. [11]

Velký vliv na průběh reakce má také koncentrace KOH, kdy konverze oleje roste s koncentrací katalyzátoru. Dále bylo zjištěno, že DME v porovnání s ostatními spolu rozpouštědly nejvíce snižuje viskozitu směsi s FAME a produkt je tak vhodnější pro aplikaci do dieselových motorů.



V mikrotrubkovém reaktoru byl jako spolu rozpouštědlo použit diethyl ether (DEE), který byl přidán do methanolu, který obsahoval 1 hm.% KOH na hmotnost oleje, v molárním poměru DEE/methanol 0,73. Směs byla obarvena červeným phloxinem B pro lepší pozorování. Do reaktoru byla převáděn methanol a slunečnicový olej v poměru 8:1 při teplotě 25 °C do potrubí o dané délce. Bez přítomnosti DEE bylo možné v reaktoru pozorovat zbarvené skvrny methanolu, kvůli nemísitelnosti fází a bylo dosaženo konverze oleje 35,6 %. V přítomnosti DEE došlo k homogenizaci směsi a bylo možné pozorovat souvislé červené zbarvení a na konci reaktoru bylo dosaženo konverze oleje 92,8 %. Při použití vsádkového reaktoru bylo dosaženo konverze pouze 80,3 %, mikrotrubkový reaktor tedy umožňuje dosáhnout vyšších výtěžků a je pro výrobu FAME výhodnější. [11]

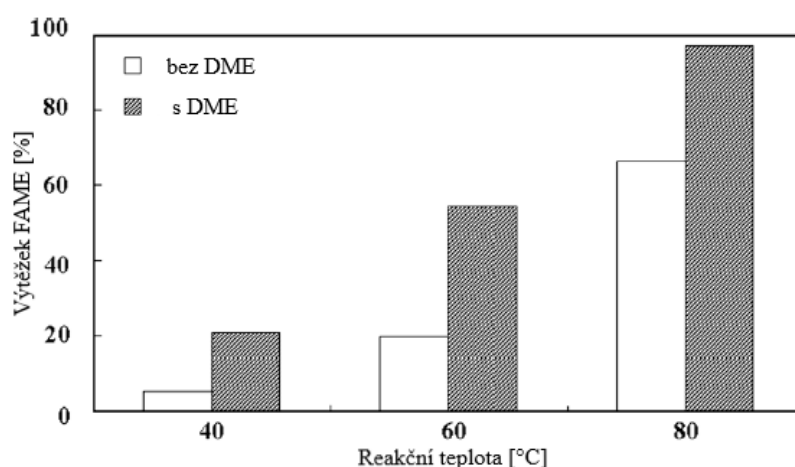
V práci [12] byla provedena transesterifikace při 60 °C za použití FAME jako spolu rozpouštědla. Výchozí látky methanol:olej byly v molárním poměru 6:1 a katalyzátor KOH o koncentraci 0,8 hm.% na hmotnost oleje. FAME byly přidány o koncentracích 0, 5 a 10 hm.% na hmotnost oleje. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s 10 hm.% FAME, kdy reakce probíhala rychleji a již po 15 min bylo dosaženo výtěžku FAME 80 %. Při použití 5 hm.% FAME roste nejprve výtěžek pomalu, kolem 20 min stoupá a při 25 min je dosaženo výtěžku FAME cca 80 %. Bez spolu rozpouštědla je roste výtěžek teprve při 35 min a stejného výtěžku je dosaženo až po 50 min reakce. Při přidání 10 hm.% FAME reakce probíhá 3,3x rychleji. [12]



Obrázek 5: Transesterifikace s FAME jako spolu rozpouštědlem. [12]

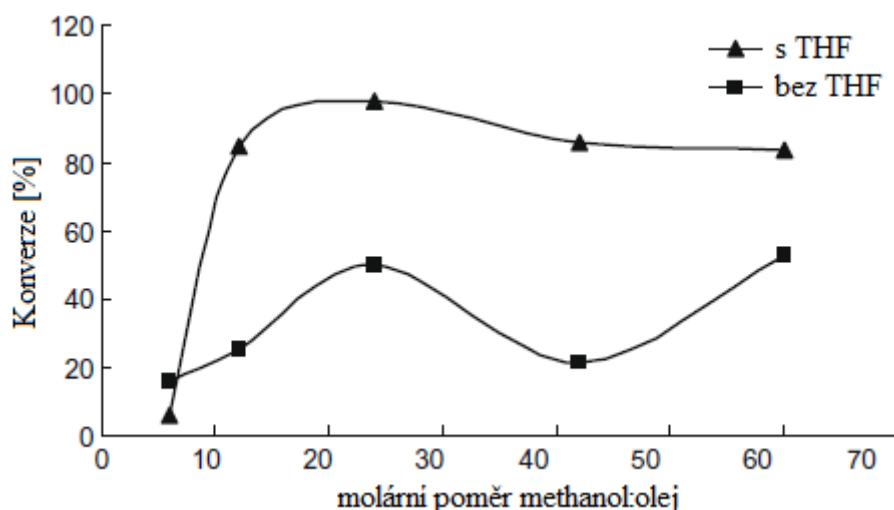
Transesterifikace může probíhat i za použití kyselých katalyzátorů, nejčastěji silných kyselin: kyseliny sírové nebo chlorovodíkové [13]. Jejich hlavní výhodou proti alkalickým je, že v přítomnosti vody a volných mastných kyselin v oleji nedochází ke zmýdelnění a tím ke zpomalení reakce a ztrátám katalyzátoru. Výtěžky FAME po provedení reakce jsou vysoké, ale vyžadují delší reakční dobu, vysokou teplotu a vysoký molární poměr alkohol:olej. Pro homogenizaci směsi a urychlení reakce lze opět využít spolu rozpouštědla jako u alkalické katalýzy. Používá se především DME, který nahradil dříve používaný THF, který je více toxický.

V práci [14] byl sledován vliv přídavku DME za katalýzy pomocí kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ), kyseliny benzensulfonové (BSA) a kyseliny p-toluensulfonové (PTSA). Byla provedena kyselé katalyzovaná methanolýza kukuřičného oleje ve vsádkovém reaktoru, do kterého byl přiváděn DME pod tlakem 500 kPa, aby došlo k homogenizaci směsi. Reakce probíhala při konstantních teplotách 40, 60 a 80 °C, molární poměr methanol:olej byl 3:1 až 10:1 a koncentrace katalyzátoru 1-4 hm.% na hmotnost oleje. Aktivita jednotlivých katalyzátorů byla porovnána provedením transesterifikace při 60 °C, koncentraci katalyzátoru 4 hm.% na hmotnost oleje a molárních poměrech methanol:DME 1,74:1 a methanol:olej 10:1. Reakce byla ukončena po 8 hodinách a největšího výtěžku FAME (90,2 %) bylo dosaženo při použití PTSA, která je nejvíce hydrofobní a může tak nejnadhěji reagovat s triglyceridy. Dále bylo zjištěno, že výtěžek FAME roste s koncentrací PTSA, s reakční teplotou a s rostoucím molárním poměrem methanol:olej. V přítomnosti DME za teploty 80°C při molárním poměru methanol:olej 10:1 a koncentraci PTSA 4 hm.% na hmotnost oleje bylo dosaženo výtěžku FAME 97,1 % již po 2 hodinách. Dosažený výtěžek je vyšší než bez DME při stejných reakčních podmínkách, kdy bylo dosaženo výtěžku pouze 66,3 %.



Obrázek 6: Vliv reakční teploty na výtěžek reakce bez DME a v přítomnosti DME. [14]

V práci [15] byla provedena transesterifikace řepkového oleje s methanolem za použití katalyzátorů  $\text{AlCl}_3$  a  $\text{ZnCl}_2$ . Reakce probíhala při teplotách  $75\text{ }^\circ\text{C}$  a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  za stálého míchání. Průběh reakce byl sledován po dobu 24 hodin a při molárních poměrech methanol:olej od 6:1 do 60:1. Jako spolu rozpouštědlo byl použit THF v hmotnostním poměru THF:methanol 1:1. Množství katalyzátoru bylo 5 hm.% na hmotnost oleje. Při  $75\text{ }^\circ\text{C}$  nejpomaleji probíhala reakce při molárním poměru methanol:olej 6:1, kdy bylo po 24 h dosaženo konverze pouze 20 %. Při vyšších molárních poměrech se konverze po 18 h výrazně neliší a po dalších 6 h je již výrazně nezmění. Jako nejvýhodnější byl tedy zvolen molární poměr methanol:olej 24:1 a doba reakce 18 h, kdy bylo dosaženo konverze cca 85 %. Při  $110\text{ }^\circ\text{C}$  bylo opět dosaženo nejvyšší konverze při molárním poměru methanol:olej 6:1 a to pouze 25 % po 24 h. Nejvyšších konverzí cca 98 % bylo dosaženo při molárních poměrech methanol:olej 12:1 a 24:1 po 18 h reakce. Při větším množství methanolu v reakční směsi může při této teplotě docházet ke snižování aktivity katalyzátoru a tím i ke snížení konverze. Druhý použitý katalyzátor byl méně efektivní z důvodu jeho nižší acidity. Nejvyšší konverze (pouze 50 %) bylo dosaženo pouze při molárním poměru methanol:olej 60:1 po 24 h reakce. Nejlépe lze vidět vliv THF na následujícím grafu, kde je znázorněna závislost konverze na molárním poměru methanol:olej, kdy při zvýšení molárního poměru z 6:1 na 12:1 dochází k výrazné změně konverze. Jako optimální pro reakci byl zvolen molární poměr 24:1, kdy bylo dosaženo nejvyšší konverze 98 %. [15]



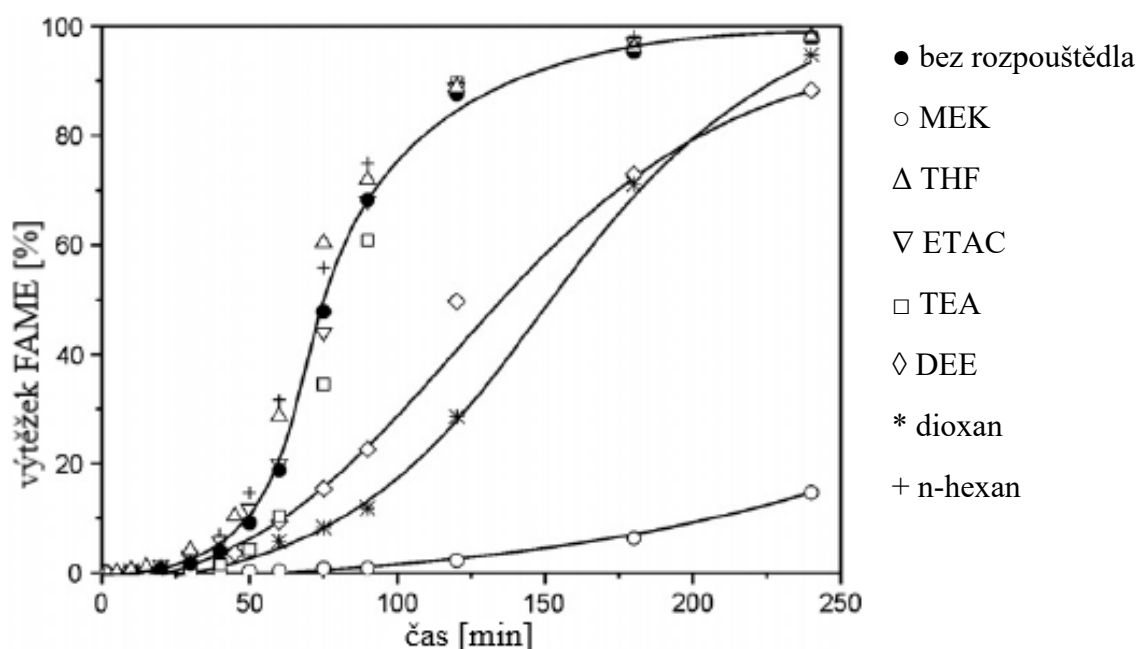
Obrázek 7: Závislost konverze na molárním poměru methanol:olej. [15]

### Heterogenní katalýza

Při heterogenní katalýze je katalyzátor v odlišném skupenství než reagující látky. Jako katalyzátory se většinou používají pevné látky, které lze od reakční směsi snadno oddělit a

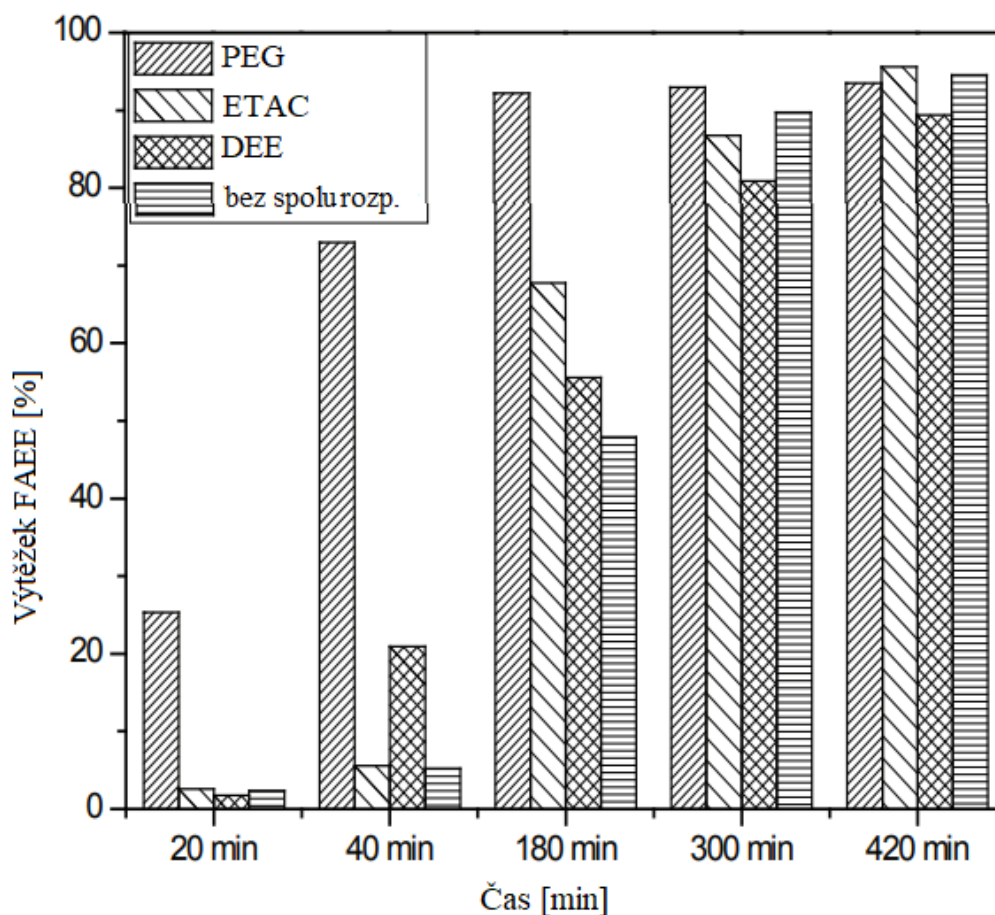
znovu použit. Nevýhodou je, že reakce probíhá jen na aktivních centrech a je často pomalejší než u homogenní katalýzy. Katalyzátory lze rozdělit na alkalické a kyselé. Mezi alkalické katalyzátory patří oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, směsné oxidy a alkalické zeolity. Jako kyselé katalyzátory se používají například kyselé zeolity, sulfonovaný zirkon a oxid cíničitý. [16]

V práci [10] byla provedena methanolýza slunečnicového oleje za použití CaO jako katalyzátoru a THF jako spolu rozpouštědla. Reakce probíhala ve vsádkovém reaktoru při teplotě 60 °C, koncentrace CaO byla 5 hm.% na hmotnost oleje a molární poměr methanol:olej 6:1. K této směsi bylo přidáváno různé množství THF a sledován jeho vliv na průběh reakce. Bylo zjištěno, že při přidání 20 % THF byl po 4 hodinách výtěžek FAME 98,1 %, který byl téměř shodný, jako bez použití spolu rozpouštědla, kdy bylo dosaženo výtěžku 98 %. S vyšším množstvím přidaného THF výtěžek reakce klesá a s přidavkem 100 % THF bylo dosaženo výtěžku FAME pouze 11 %. Za stejných reakčních podmínek byla provedena reakce s použitím různých spolu rozpouštědel o koncentraci 20 % na hmotnost oleje. Pouze při použití n-hexanu bylo dosaženo vyššího výtěžku FAME 98,8 %, triethanolamin (TEA) a ethylacetát (ETAC) výtěžek neovlivnily a DEE, dioxan a methylethylketon (MEK) měly na reakci negativní vliv a způsobily snížení výtěžku.



Obrázek 8: Závislost výtěžku FAME na čase při použití různých rozpouštědel za daných reakčních podmínek. [10]

V práci [17] byl pro transesterifikaci použit slunečnicový olej, ethanol a jako katalyzátor CaO připravený kalcinací při 550 °C po dobu 2 hodin. Reakce probíhala za stálého míchání při teplotě 70 °C a molární poměr ethanol:olej byl 12:1. Jako spolu rozpouštědla byly zvoleny propylen glykol (PEG), ETAC a DEE o koncentraci 20 hm.% na hmotnost oleje. Při použití PEG je výtěžek etylesteru oleje FAEE (fatty acid ethyl ester) po 40 minutách reakce 72,9 %, což je 14x více než bez spolu rozpouštědla. Po 180 minutách bylo dosaženo výtěžku 92,2 %. Bez spolu rozpouštědla je pro dosažení stejného výtěžku potřeba dvojnásobný čas. S ETAC probíhala ethanolýza podobně jako bez spolu rozpouštědla, pouze po 180 min byl výtěžek FAEE mírně vyšší. V přítomnosti DEE výtěžek FAEE po 40 minutách 20,9 %, což je 4x více než bez spolu rozpouštědla. Po 180 min však již není vyšší výtěžek FAEE s DEE, ale vyšších výtěžků se dosahuje bez použití spolu rozpouštědla. Nejvýhodnějším spolu rozpouštědlem byl tedy PEG, kdy bylo dosaženo vysoké konverze v polovičním čase. [17]



Obrázek 9: Porovnání výtěžků FAEE. [17]

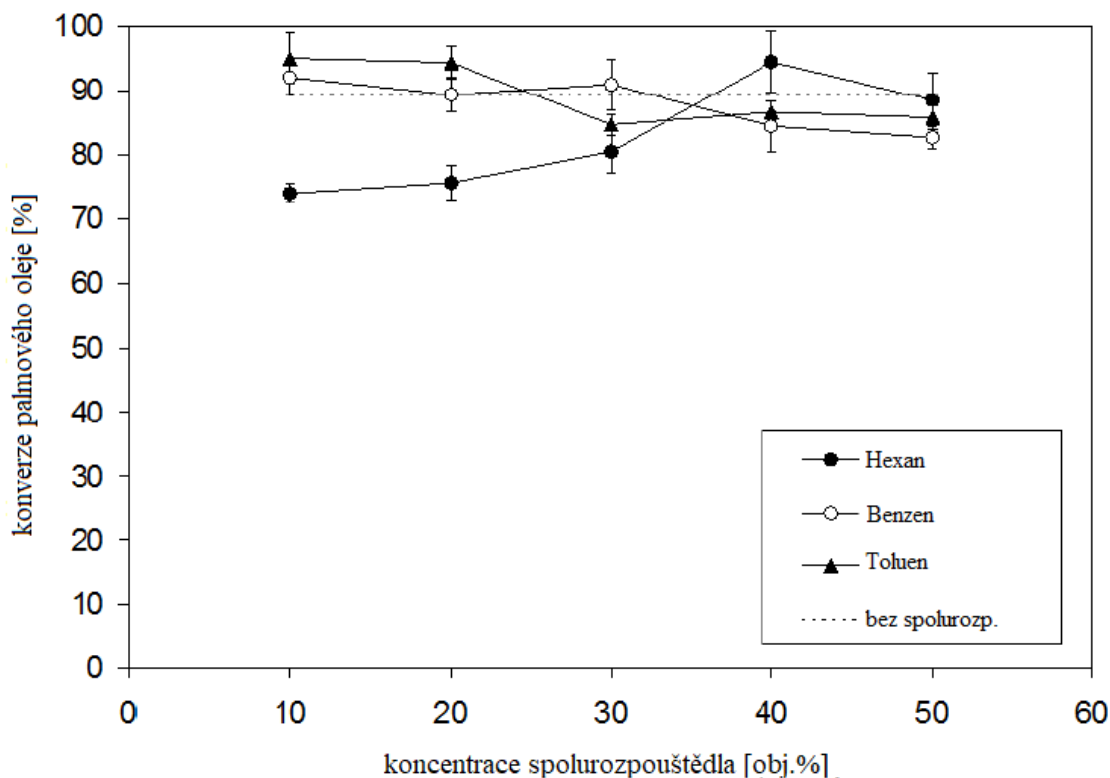
## Enzymatická katalýza

Další možností, jak urychlit průběh reakce, je využití enzymů jako biokatalyzátorů. Enzymy se běžně vyskytují jako katalyzátory dějů v živých organismech a umožňují specifické reakce. Pro transesterifikaci se využívají některé druhy lipáz získaných z mikroorganismů. Výhody enzymatické katalýzy jsou možnost zpracovávat i odpadní a znečištěné oleje, získání čistého glycerolu, který je vhodný pro další použití a nižší pracovní teplota. Mezi nevýhody patří především vysoká cena lipáz a pomalý průběh reakce. [18]

## Superkritické alkoholy

Transesterifikace může probíhat dostatečně rychle i bez katalyzátoru při použití alkoholu v superkritickém stavu. Dosažení superkritického stavu vyžaduje vysoké teploty a tlaky. V případě methanolu je tohoto stavu dosaženo při teplotě cca 350 °C a tlaku 45-65 MPa. Výhodou je vysoká rychlost reakce a odpadající nutnost separace produktu a katalyzátoru, ale dosažení vysokých teplot a tlaků je energeticky a konstrukčně náročné.

V práci [19] byla provedena transesterifikace palmového oleje se superkritickým methanolem a spolu rozpouštědlem. Reakce probíhala ve vsádkovém reaktoru za stálého míchání při teplotě 300 °C, při molárním poměru methanol:olej 45:1 po dobu 50 minut. V průběhu transesterifikace se tlak pohyboval mezi 10 a 15MPa. Jako spolu rozpouštědlo byl použit hexan, benzen a toluen v koncentracích od 10 do 50 obj.%. V případě, že byl jako spolu rozpouštědlo použit benzen nebo toluen o koncentraci 10 obj.%, dosažená konverze byla 92,1 % s benzenem a 95,1 % s toluenem. Bez spolu rozpouštědla byla konverze 89,4 %. S rostoucím množstvím benzenu a toluenu už ale konverze klesala, protože směs měla jiné složení a nemuselo být dosaženo kritického tlaku. Při použití hexanu jako spolu rozpouštědla byla konverze při koncentraci 10 obj.% konverze nižší než s benzenem nebo toluenem. S rostoucí koncentrací roste a maximální hodnoty 94,5 % dosahuje při koncentraci 40 obj.%. Při vyšší koncentraci opět konverze klesá. [19]



Obrázek 10: Závislost konverze na koncentraci spolu rozpouštědel. [19]

### 1.3 Směsné oxidy

Při heterogenní katalýze se mohou jako katalyzátory uplatňovat směsné oxidy. Výchozí „surovinou“ pro přípravu směsných oxidů jsou hydrotalcity, které se upravují kalcinací (zahřátí na 400 až 500 °C), aby bylo dosaženo požadovaných vlastností.

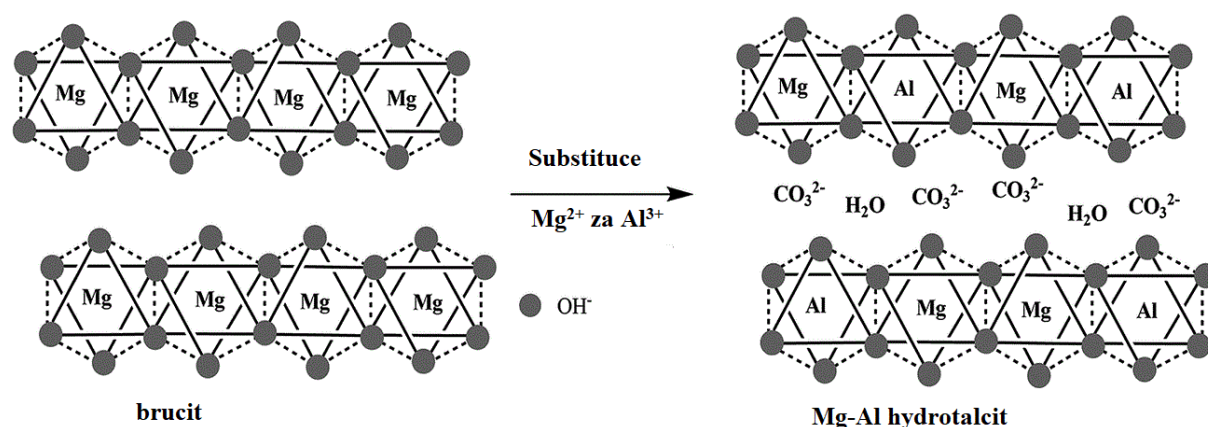
#### Hydrotalcity

Hydrotalcity jsou bílé přírodní látky, které mají vrstevnatou strukturu. Poprvé byly objeveny ve Švédsku v roce 1842 jako hydroxid uhličitán hořečnato-hlinitý. Přibližně ve stejné době byl objeven také hydroxid uhličitán hořečnato-železitý, který byl pojmenován pyrouarit kvůli své podobnosti se zlatem při zahřátí. Později byl stanoven přesný vzorec hydrotalcitu  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Hydrotalcity jako katalyzátory pro hydrogenační reakce se používají teprve až od roku 1970. [20]

#### Struktura hydrotalcitů

Hydrotalcity mohou krystalizovat ve dvou modifikacích: romboedrické, pro kterou se používá označení hydrotalcit, a hexagonální, která se označuje jako manasseit. Struktura je odvozena od hydroxidu hořečnatého (brucit), jehož ionty  $[Mg(OH)_6]^{4+}$  tvoří v oktaedrickém uspořádání

vrstvu. Mezi vrstvami působí pouze slabé vazebné interakce vodíkovými můstky. V případě hydrotalcitů je část hořečnatých iontů nahrazena ionty hlinitými, které mají vyšší náboj a vzniká tak kladně nabitá hydroxidová vrstva, kterou lze obecně popsat vzorcem  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ , kde  $x$  je molární zlomek hliníku. Současně také vzniká vrstva hydratovaných aniontů  $[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ , kde  $y$  je počet molekul vody, které připadají na jednu molekulu vrstvy. Tyto dvě vrstvy se pravidelně střídají a je tak zachována elektroneutralita. Hořečnaté ionty mohou být ve struktuře nahrazeny kromě hliníku i jiným prvkem o podobném iontovém poloměru, a to například železem ( $\text{Fe}^{3+}$ ), chromem ( $\text{Cr}^{3+}$ ), niklem ( $\text{Ni}^{2+}$ ) nebo manganem ( $\text{Mn}^{2+}$ ).



Obrázek 11: Struktura Mg-Al hydrotalcitu. [21]

### Příprava hydrotalcitů

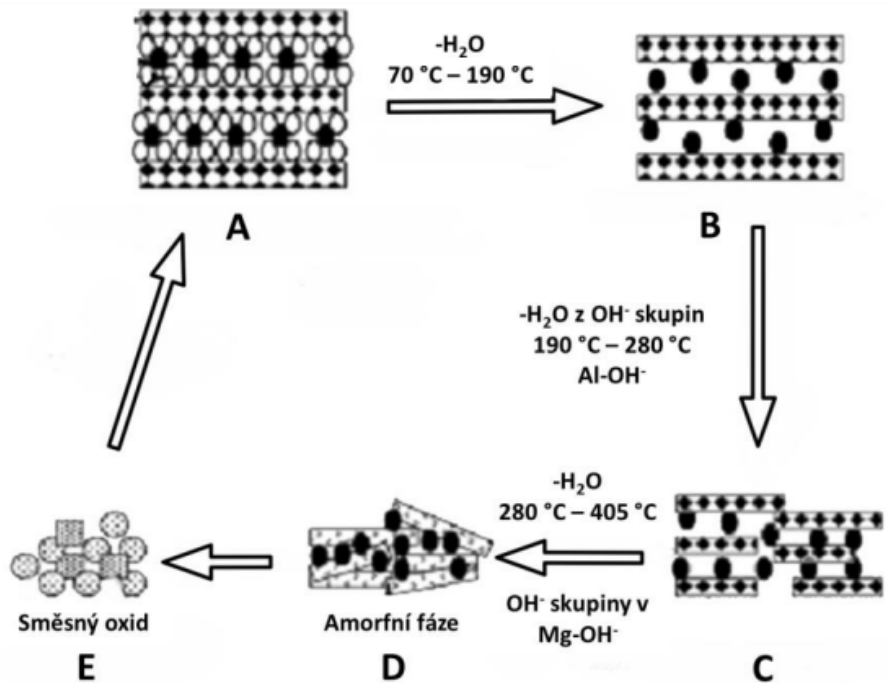
Hydrotalcity se v laboratoři připravují srážecí reakcí hořečnaté a hlinité soli v zásaditém prostředí s uhličitany ionty. Pro syntézu lze použít hořčík ve formě oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo ve vodě rozpustné soli a hliník ve formě hydroxidu, uhličitanu, hlinitanu, alkoholátu nebo ve vodě rozpustné soli. Reakce probíhá při atmosférickém tlaku, pH více než 8 a teplotě v rozmezí 0 až 100 °C při atmosférickém tlaku. Po krystalizaci následuje filtrace, promývání a sušení výsledného produktu.

Nejčastěji se hydrotalcity připravují srážením dusičnanu nebo chloridů příslušných kovů v prostředí hydroxidu a uhličitanu sodného při pH kolem 10. Výsledný produkt se nechává krystalizovat při 60 °C po dobu 18 hodin a poté je upraven obvyklým způsobem. [22] Konkrétní způsob závisí na typech používaných kovů.



## Tepelná úprava (kalcinace)

Připravené hydrotalcity se dále upravují kalcinací. Kalcinace hydrotalcitů se provádí za zvýšené teploty, kdy se při zahřívání mění struktura.



Obrázek 12: Kalcinace Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcitu. [23]

Nejprve dochází k uvolnění vody adsorbované a z aniontové vrstvy. Následně se během zahřívání do 280 °C uvolňuje v malém množství oxid uhličitý a dochází k rozbití vazeb mezi hliníkem a hydroxidovými ionty, které se uvolňují ve formě vody. Dále při teplotě do 405 °C se uvolňuje další množství vody, a to rozbitím vazeb mezi hořčíkem a hydroxidovými anionty. Při zahřívání až na 580 °C dochází k uvolnění oxidu uhličitého přítomného z uhličitanových iontů. Následným zvyšováním teploty se již struktura nemění a výsledným produktem je směsný oxid. [23]

## 2 Experimentální část

### 2.1 Transesterifikace

#### Použité chemikálie

Pro přípravu reakční směsi byl použit řepkový olej s číslem kyselosti 0,23 mg/kg a obsahem vody 383 ppm, methanol (Lach-Ner Neratovice, Česká republika) a zvolené spolurozpouštědlo, které bylo vybráno na základě literatury. Jako katalyzátor byl zde použit směsný oxid Mg-Al.

Tabulka 1: Navážky výchozích látek

Experiment	1.	2.	3.	4.	5.
molární poměr olej:metOH	1:27	1:15	1:15	1:27	1:27
množství katalyzátoru, hm. %	4,0 %	3,4 %	3,2 %	3,8 %	3,9 %
$m_{olej}$ [g]	25,03	30,22	29,84	25,06	24,94
$m_{metOH}$ [g]	24,57	16,16	16,32	24,7	24,96
$m_{spol}$ [g]	-	10,35	10,14	28,96	31,38
$m_{Mg-Al}$ [g]	1,00	1,02	0,96	0,95	0,98

První reakční směs byla připravena bez spolurozpouštědla. Pro přípravu ostatních reakčních směsí bylo přidáno určité množství spolurozpouštědla. Jako spolurozpouštědlo byl použit butanol (experimenty 2. a 3.; Lach-Ner Neratovice, Česká republika), ethylacetát (experiment 4.; Lach-Ner Neratovice, Česká republika) a diethylether (experiment 5.; Penta, Česká republika).

#### Zařízení

Transesterifikace probíhala ve tlakovém reaktoru (Parr Instrument Company, USA) viz obrázek 13, který umožňuje průběh reakce za dané teploty a intenzity míchání, aniž by docházelo k úniku par látek nad bodem varu. Tlak v reaktoru je dán parami rozpouštědla za dané teploty. Součástí reaktoru je regulátor reaktoru 4848B (Parr Instrument Company, USA) viz obrázek 14, který umožňuje ovládat reaktor, tj. ohřev směsi na určitou teplotu (na obrázku níže a)), nastavení intenzity míchání (viz b)) a kontrolu tlaku (viz c)) v reaktoru.



Obrázek 13: Reaktor pro transesterifikaci s regulátorem (vpravo). [24], [25]

## Postup

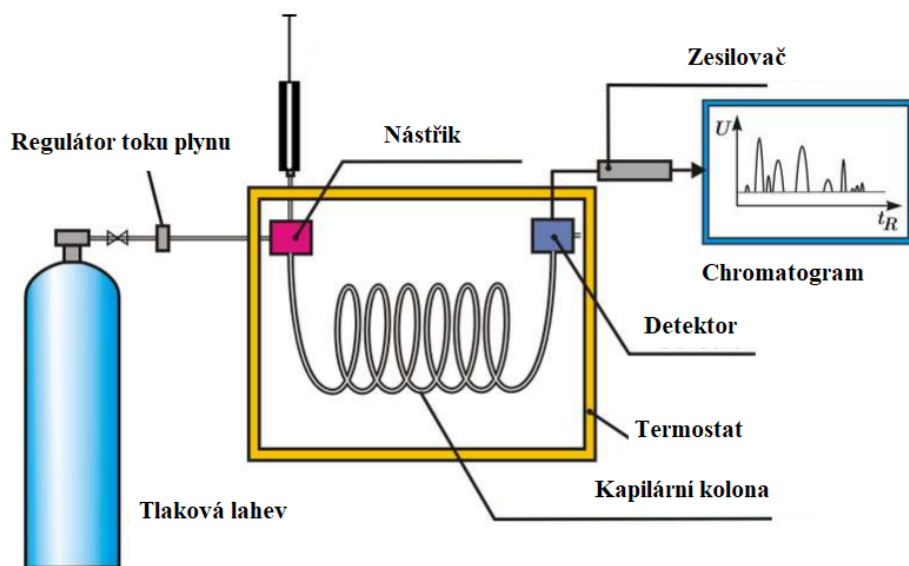
Byla připravena reakční směs s vybraným spolurozpouštědlem  $m_{\text{spol}}$ , která byla umístěna do reaktoru a nechala se reagovat za stálého míchání 300 rpm při teplotě 120 °C (pro diethylether při 80 °C kvůli nižšímu bodu varu) po dobu 6 hodin. Poté byla směs převedena do děličky, kde došlo k separaci esterové a glycerolové fáze. Následně byl odebrán vzorek k analýze na plynovém chromatografu.

Při použití butanolu byly v průběhu jednoho z experimentů odebírány vzorky reakční směsi po 1 h, 2 h, 3 h a 4 h reakce. Z těchto odběrů byl poté pomocí vakua odstraněny nízkovroucí kapaliny (methanol, butanol a spolurozpouštědla) a poté byly připraveny k analýze na plynovém chromatografu stejně, jako v případě směsi po 6 h reakce.

## 2.2 Analýza

Pro analýzu produktu byl následně použit plynový chromatograf GC-2010 (Shimadzu, Japonsko) s plamenově-ionizačním detektorem.

Plynový chromatograf (viz obrázek 14) se skládá z několika částí. Vzorek je dávkován místem označeným jako nástřik do termostatu. Zde je ohříván na požadovanou teplotu a prochází kapilární kolonou, kde dochází ke styku mobilní a stacionární fáze. Pro detekci látek je možné použít plamenově ionizační detektor, a proto je součástí schématu tlaková lahev s vhodným hořlavým plynem (například vodík). Signál z detektoru jde poté přes zesilovač do počítače, kde následně dojde k jeho vyhodnocení prostřednictvím chromatogramu.



Obrázek 14: Obecné schéma plynového chromatografu. [26]

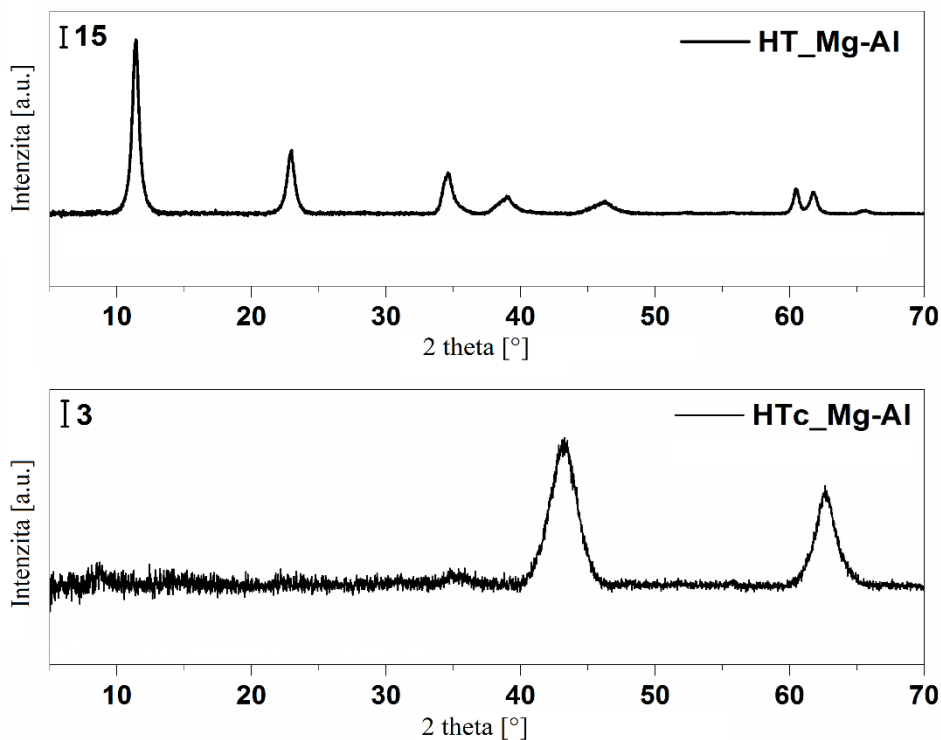
Po ukončení reakce byl odebrán vzorek zreagované směsi o hmotnosti cca 30-50 mg, k němu bylo přidáno 100  $\mu\text{l}$  derivatizačního činidla a umístěno na třepáčku. Po 15 minutách bylo ke vzorku přidáno 8 ml hexanu, protřepáno a do viálek odebrán vzorek k analýze. Analýza byla provedena pomocí plynového chromatografu GC-2010 s plamenově ionizačním detektorem. V tomto případě se jako mobilní fáze používá helium. Pomocí autosampleru byl dávkován kapalný vzorek esterové fáze, který byl následně převeden do plynné fáze a veden do kapilární kolony. Zde dochází k různé míře retence látek mezi stacionární a mobilní fází. Podle retenčního času na výstupu z kolony lze určit přítomnost jednotlivých látek a z plochy píků množství jednotlivých látek v analyzovaném vzorku. Z výstupního chromatogramu bylo pomocí kalibrační křivky stanoveno množství glyceridů ve vzorku (v hm.%).

### 3 Výsledky a diskuze

#### 3.1 Charakterizace katalyzátoru

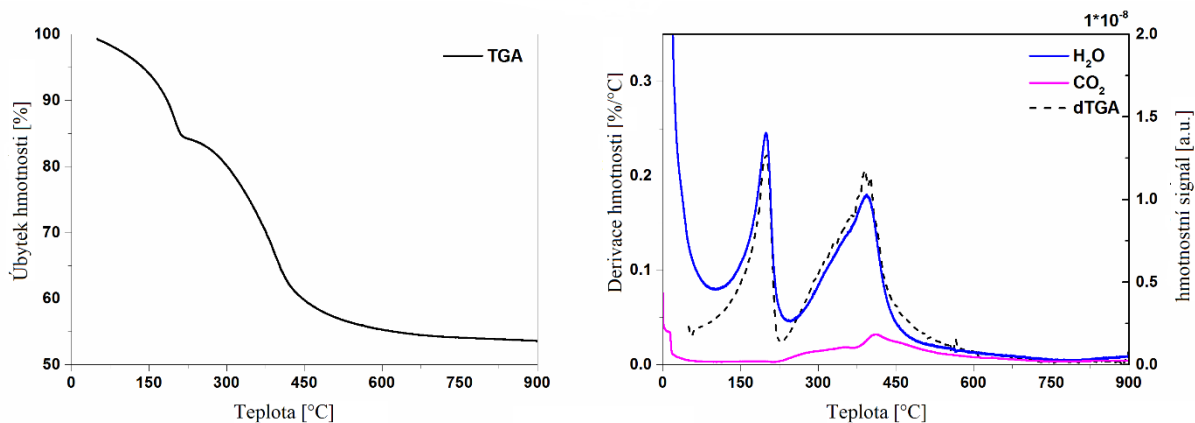
Nejprve byl připraven hydrotalcit (HT) spolusrážením hydratovaných dusičnanů hořečnatého a hlinitého. Poté byl kalcinován a vzniká kalcinovaný hydrotalcit (HTc). Výsledný molární poměr Mg:Al byl stanoven 3:1.

Struktura HT a připraveného HTc byla zjištěna pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 15). Difrakční linie typické pro dvouvrstvou strukturu HT se nachází při 11,6; 23,2; 34,1; 38,2; 59,9 a 60,9 °. U HTc se difraktogram liší a charakteristické difrakční čáry se nachází při 43,0 a 62,5 °. Intenzita těchto difrakčních čar roste s množstvím MgO, který není začleněný do HTc. Velikost krystalitu HTc byla 4,6 nm a byla určena z difrakční linie při 62,5 °. Dále byla určena specifická plocha HTc 178 m<sup>2</sup>/g.



Obrázek 15: Difrakogramy Mg-Al. [27]

V průběhu kalcinace byl pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) sledován úbytek hmotnosti HT v závislosti na teplotě včetně analýzy vznikajících plynů na hmotnostním detektoru.

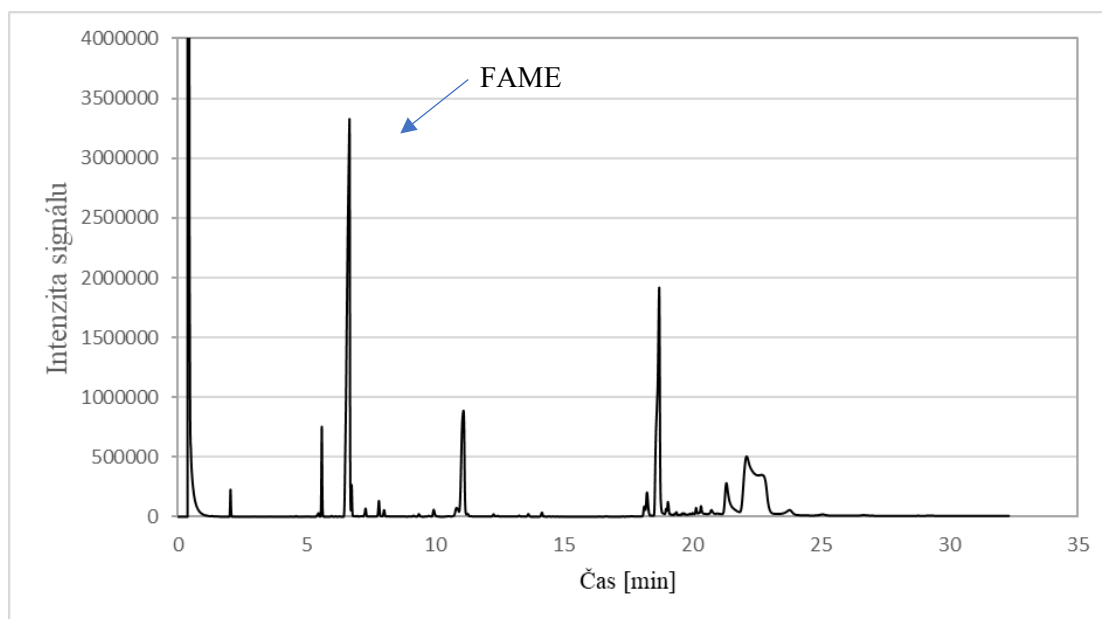


Obrázek 16: TGA Mg-Al hydrotalcitu. [27]

Na obrázku 16 je znázorněna závislost úbytku hmotnosti a první derivace hmotnosti na teplotě, která obsahuje dva skoky. Hmotnost s rostoucí teplotou klesá a nejprve se při teplotě do 200 °C uvolňuje absorbovaná voda z povrchu HT a z aniontové vrstvy. Následně se při teplotě 200–450 °C uvolňuje oxid uhličitý z aniontové vrstvy a hydroxidové ionty ve formě vody. HT vykazuje typické chování při zahřívání. [27]

### 3.2 Transesterifikace bez spolurozpouštědla

Nejprve byla provedena transesterifikace bez spolurozpouštědla pro porovnávání výtěžku FAME za použití různých spolurozpouštědel. Zastoupení jednotlivých látek ve vzorku po analýze pomocí plynového chromatografu bylo znázorněno na následujícím chromatogramu.



Obrázek 17: Chromatogram.

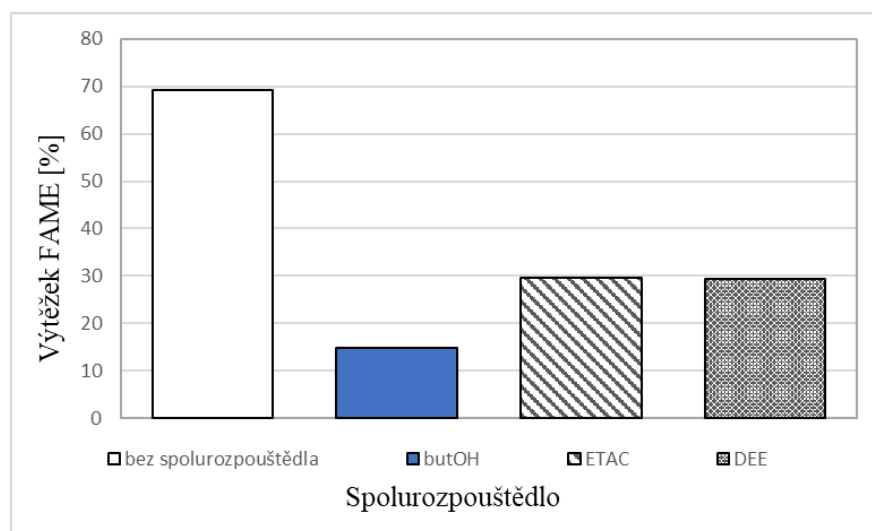
Na obrázku 17 je znázorněn chromatogram, který byl změřen ze vzorku esterové fáze po ukončení reakce. Nejdůležitější pík se nacházel v retenčním čase mezi 5 a 7 min, který odpovídal množství FAME obsaženého ve vzorku. Toto množství bylo vyhodnocováno z plochy píku v programu PostRun u jednotlivých grafů a v případě transesterifikace bez spolurozpouštědla byl výtěžek 69,1 %. Dále lze na grafu vidět při retenčním čase cca 12 minut pík znázorňující obsah monoglyceridů ve vzorku esterové fáze. Při čase cca 17 minut je znázorněn obsah diglyceridů. Monoglyceridy a diglyceridy jsou meziprodukty reakce. Nad 20 minut se nachází pík odpovídající množství triglyceridů, které při transesterifikaci nezreagovaly.

V tomto případě nebylo použito spolurozpouštědlo, ale chromatogramy pro transesterifikace se spolurozpouštědly se významně neliší. Rozdílná je výška jednotlivých píků, která ale z pouhého grafu není příliš viditelná a závislost na čase má stejný průběh.

### 3.3 Transesterifikace se spolurozpouštědly

#### Porovnání spolurozpouštědel

Transesterifikace byla provedena se třemi spolurozpouštědly, s butanolem (butOH), ethylacetátem (ETAC) a diethyletherem (DEE). Pro analýzu byla odebrána esterová fáze po 6 hodinách reakce. Z jednotlivých chromatogramů byl určen obsah FAME a tyto výtěžky byly porovnány.



Obrázek 18: Porovnání výtěžků FAME.

Z obrázku 18 je zřejmé, že nejvyššího výtěžku FAME bylo dosaženo, pokud do reakční směsi nebylo přidáno žádné spolurozpouštědlo. V tomto případě byl výtěžek FAME 69,1 %, který je

výrazně vyšší v porovnání s ostatními. Při použití butanolu byl výtěžek FAME nejnižší a to pouze 14,9 %. V porovnání s výtěžkem při transesterifikaci bez spolurozpouštědla byl 4,6 x nižší. Výtěžky FAME při použití ETAC a DEE jsou téměř shodné. S ETAC bylo dosaženo výtěžku FAME 29,5 % a s DEE 29,3 %. Tyto hodnoty jsou 2,35 x nižší než pro transesterifikaci bez spolurozpouštědla, ale zároveň jsou 2 x vyšší než v případě butanolu.

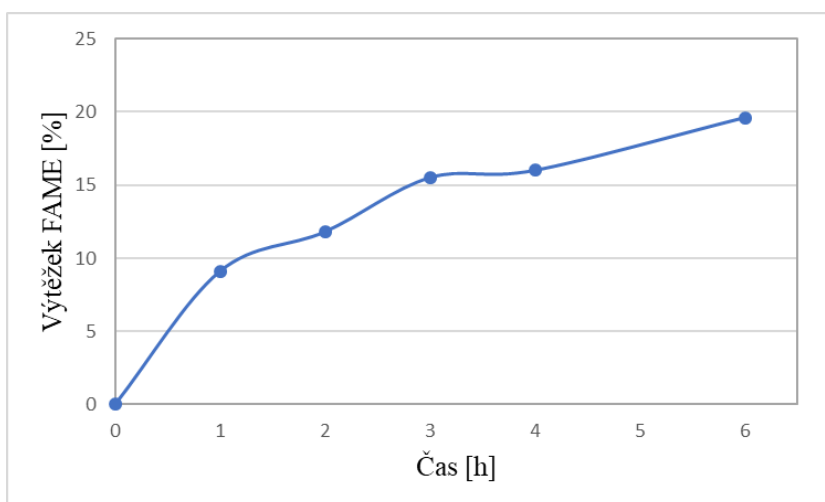
Bohužel nedošlo ke zvýšení výtěžku při použití spolurozpouštědel, přestože literatura popisuje jejich pozitivní vliv na výtěžek i rychlost reakce. V literatuře stejná spolurozpouštědla prokazovala odlišné vlivy na průběh transesterifikace. Důvodem může být použití jiného katalyzátoru a jeho reakce se spolurozpouštědly. Organická rozpouštědla mohou deaktivovat aktivní místa katalyzátoru, což může vést ke snížení výtěžku reakce.

### Obsah FAME v průběhu transesterifikace

Navíc byly při transesterifikaci s butOH průběžně po hodině odebrány vzorky reakční směsi, ve kterých byl poté stanoven obsah FAME. Množství FAME bylo stanoveno také po 6 hodinách, kdy byla reakce ukončena a konečný výtěžek FAME byl 19,6 %. Výtěžky jsou zaznamenány v tabulce 2 a jejich závislost na čase znázorňuje následující graf (viz obrázek 19).

Tabulka 2: Množství FAME v průběhu reakce.

Reakční čas [h]	1	2	3	4	6
Výtěžek FAME [hm.%]	9,1	11,8	15,5	16,0	19,6



Obrázek 19: Obsah FAME v průběhu transesterifikace.



V průběhu první hodiny reakce dochází k nejvyššímu nárůstu obsahu FAME na 9,1 %. To odpovídá téměř polovině celkového množství FAME získaného při této reakci. Dále už množství FAME roste pomaleji. Výtěžek FAME byl 19,6 %, což se liší s výtěžkem, kterého bylo dosaženo v případě reakce bez odebírání vzorků, kdy ve vzorku zreagované směsi bylo stanoveno 14,9 %. Odběr vzorků mohl ovlivnit složení směsi a posunout tak rovnováhu ve prospěch produktů.

## 4 Závěr

Cílem práce byla transesterifikace s využitím spolu rozpouštědel. Teoretická část se zabývala především popisem transesterifikace s homogenními a heterogenními katalyzátory. Část byla věnována i katalýze enzymatické a transesterifikaci v prostředí superkritického alkoholu. U každého druhu transesterifikace byly popsány různé druhy spolu rozpouštědel včetně jejich vlivu na průběh reakce a výtěžek FAME. Nejčastěji používaným spolu rozpouštědlem byl THF, se kterým bylo dosahováno velmi rychle vysokých výtěžků v porovnání s ostatními spolu rozpouštědly. Jeho nevýhodou je ale vysoká toxicita, proto byla hledána jeho náhrada. Byl popsán i vliv dalších spolu rozpouštědel. Kromě THF byl popsán i účinek DME a DEE, které jsou méně toxické, ETAC, PEG a použití malého množství FAME jako spolu rozpouštědla, které mělo na průběh reakce pozitivní vliv. Při transesterifikaci kromě druhu spolu rozpouštědla záleželo na molárním poměru methanol:olej a methanol:spolu rozpouštědlo, na době reakce a na teplotě. Dále byl popsán katalyzátor a způsob jeho přípravy.

V experimentální části byla provedena methanolýza řepkového oleje za použití směsného oxidu Mg-Al jako katalyzátoru se třemi různými spolu rozpouštědly, a to s butanolem, ethylacetátem a diethyletherem. Pro porovnání byla provedena transesterifikace bez spolurozpouštědla. U jednotlivých experimentů byl zjištěn výtěžek FAME. Nejvyššího výtěžku bylo dosaženo, bez přidání spolu rozpouštědla. Při použití butanolu byl výtěžek výrazně nejnižší v porovnání s výtěžkem bez spolurozpouštědla. U butanolu bylo sledováno množství FAME i v průběhu reakce. Během první hodiny došlo ke vzniku poloviny celkového množství FAME a dále reakce probíhala velmi pomalu. S ETAC a DEE bylo dosaženo téměř stejných výsledků, výtěžek byl sice vyšší než s butanolem, ale o více než polovinu nižší než v případě transesterifikace bez spolu rozpouštědla.

Bylo zjištěno, že ani jedno ze zvolených spolu rozpouštědel se neprokázalo jako vhodné pro heterogenně katalyzovanou transesterifikaci a výhodnější je tedy provedení transesterifikace bez použití spolu rozpouštědla.

## 5 Seznam literatury

- [1] HOVORKA, František. *Technologie chemických látek*. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-708-0588-9.
- [2] TŘEBICKÝ, Vladimír. Vlastnosti paliv s obsahem biosložek. In: *Aprochem 2008* [online]. 2008, s. 1336-1339 [cit. 2018-07-12]. Dostupné z: [http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2008\\_ap\\_04.pdf](http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2008_ap_04.pdf)
- [3] PRAŽÁK, Václav. *Motorová paliva - historie a současnost* [online]. [cit. 2018-07-14]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/3325567-Motorova-paliva-historie-a-soucasnost.html>
- [4] HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HONIG a Martin CINDR. Technologie výroby biopaliv druhé generace. In: *Chemické listy 104* [online]. 2010, s. 784-790 [cit. 2018-07-15]. Dostupné z: [http://chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_08\\_784-790.pdf](http://chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf)
- [5] Ze světové vědy: Průlom v genetickém inženýrství mikrořas slibuje zelené palivo. In: *Botanický ústav AV ČR* [online]. Dostupné z: <http://www.ibot.cas.cz/cs/blog/2017/07/03/ze-svetove-vedy-prulom-v-genetickem-inzenyrstvi-mikroras-slibuje-zelene-palivo/>
- [6] [cit. 2018-7-16]. Dostupné z: [http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka\\_cinnost\\_bionafta.htm](http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm)
- [7] ČERNOCH, Michal, František SKOPAL a Martin HÁJEK. Příprava bionafty ethanolýzou řepkového oleje. *Aprochem 2009* [online]. 2009, 1417-1420 [cit. 2018-07-23]. Dostupné z: [http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009\\_184.pdf](http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_184.pdf)
- [8] ČIČMANEC, Pavel, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FROLICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-.
- [9] ENCINAR, J.M., J.F. GONZÁLEZ, A. PARDAL a G. MARTÍNEZ. Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents. *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste* [online]. Venice, 2010. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/62685842.pdf>
- [10] TODOROVIĆ, Zoran B., Olivera S. STAMENKOVIĆ, Ivica S. STAMENKOVIĆ, Jelena M. AVRAMOVIĆ, Ana V. VELIČKOVIĆ, Ivana B. BANKOVIĆ-ILIĆ a Vlada B. VELJKOVIĆ. The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-

- catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fuel* [online]. 2013, **107**, 493-502. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.049. ISSN 00162361.
- [11] GUAN, Guoqing, Nozomi SAKURAI a Katsuki KUSAKABE. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2009, **146**(2), 302-306. DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.009. ISSN 13858947.
- [12] PARK, Ji-Yeon, Deog-Keun KIM, Zhong-Ming WANG a Jin-Suk LEE. Fast Biodiesel Production with One-Phase Reaction. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 2009, **154**(1-3), 67-73. DOI: 10.1007/s12010-008-8421-y. ISSN 0273-2289.
- [13] MONTERO, Gisela, Margarita STOYTICHEVA, Conrado GARCÍA, Marcos CORONADO, Lydia TOSCANO, Héctor CAMPBELL, Armando PÉREZ a Ana VÁZQUEZ. *Current Status of Biodiesel Production in Baja California, Mexico* [online], 137-152. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/0b89/34189372dab83d90cb8737126146d61cd8c3.pdf>
- [14] GUAN, Guoqing, Katsuki KUSAKABE, Nozomi SAKURAI a Kimiko MORIYAMA. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* [online]. 2009, **88**(1), 81-86. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.021. ISSN 00162361.
- [15] SORIANO, Nestor U., Richard VENDITTI a Dimitris S. ARGYROPOULOS. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel* [online]. 2009, **88**(3), 560-565. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.10.013. ISSN 00162361.
- [16] KUMAR, A., Simon O. OSEMBO, Saul S. NAMANGO a Kirimi H KIRIAMITI. *Mechanical Engineering Conference on Sustainable Research and Innovation* [online]. 2012, 59-68. ISSN 2079-6226.
- [17] DOKIC-STOJANOVIC, Dušica R., Zoran B. TODOROVIC, Dragan Z. TROTTER, Vanja M. TODOROVIC, Biljana S. DORDEVIC, Olivera S. STAMENKOVIC a Vlada B. VELJKOVIC. *Heterogeneously catalysed ethanolysis of sunflower oil in the presence of propylene glycol, ethyl acetate and diethyl ether as cosolvents* [online]. 2016, 66-72.
- [18] YUZBASHEVA, E. Yu., P. M. GOTOVTSEV, E. B. MOSTOVA, N. I. PERKOVSKAYA, M. A. LOMONOSOVA, V. V. BUTYLIN, S. P. SINEOKII a R. G.

VASILOV. Biodiesel production via enzymatic catalysis. *Applied Biochemistry and Microbiology* [online]. 2014, **50**(8), 737-749. DOI: 10.1134/S0003683814080067. ISSN 0003-6838.

[19] JOMTIB, Narupon, Chattip PROMMUAK, Motonobu GOTO, Mitsuru SASAKI, Artiwan SHOTIPRUK, V. V. BUTYLIN, S. P. SINEOKII a R. G. VASILOV. Effect of Co-Solvents on Transesterification of Refined Palm Oil in Supercritical Methanol. *Engineering Journal* [online]. 2011, **15**(3), 49-58. DOI: 10.4186/ej.2011.15.3.49. ISSN 01258281.

[20] CAVANI, F., F. TRIFIRO a A. VACCARI. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today, 11* [online]. Amsterdam, 1991, 173-301.

[21] BASKARAN, Thangaraj, Jayaraj CHRISTOPHER a Ayyamperumal SAKTHIVEL. Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials. *RSC Advances* [online]. Amsterdam, 2015, **5**(120), 98853-98875. DOI: 10.1039/C5RA19909C. ISSN 2046-2069.

[22] KOVANDA, František, David KOLOUŠEK, Radka KALOUSKOVÁ a Zdeněk VYMAZAL. Zahájení výroby syntetického hydrotalcitu v České republice. *Chemické listy 95* [online], 493-497 [cit. 2019-07-02].

[23] KOCÍK, Jaroslav. *Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci* [online]. Pardubice, 2018.

[24] [2019-6-20]. Dostupné z: <https://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/series-4560-100-600-ml-mini-reactors/>

[25] [2019-6-20]. Dostupné z: [https://www.parrinst.com/wp-content/uploads/2011/06/4848B\\_Process-Controller\\_front.jpg](https://www.parrinst.com/wp-content/uploads/2011/06/4848B_Process-Controller_front.jpg).

[26] [2019-6-11]. Dostupné z: <https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-les/gees/inflame/consortium/atcs/Sicco-Brandsma.pdf>

[27] FROLICH, Karel, Aleš VÁVRA, Jaroslav KOCÍK, Martin HÁJEK a Alena JÍLKOVÁ. The long-term catalytic performance of mixed oxides in fixed-bed reactors in transesterification. *Renewable Energy* [online]. Pardubice, 2019, **143**, 1259-1267. DOI: 10.1016/j.renene.2019.05.083. ISSN 09601481.