

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium chování katalyzátoru při transesterifikaci řepkového oleje

Bakalářská práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

The study of catalyst behaviour during transesterification of rape seed oil
Bachelor thesis

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Miroslav Douša**
Osobní číslo: **C17006**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Studium chování katalyzátoru při transesterifikaci řepkového oleje**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši o transesterifikaci, zaměřte se zejména na popis funkce katalyzátoru.
2. Popište možné způsoby sledování průběhu transesterifikace.
3. Proveďte pokusy se stanovením vodivosti a viskozity při a po reakci za různých podmínek.
4. Výsledky zhodnoťte.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požádat 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 /směrnici Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 6. 2020

Miroslav Douša

Poděkování

Velmi rád bych poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za pomoc a rady při psaní bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Aleši Vávrovi, Ph.D., za pomoc při měření u experimentální části.

Hlavně bych chtěl poděkovat rodičům za podporu při studiu na vysoké škole.

Anotace

Práce se zabývá homogenně katalyzovanou transesterifikací rostlinného oleje, zejména chováním katalyzátoru v průběhu reakce. Byly měřeny vybrané fyzikálně-chemické veličiny, které byly popsány v teoretické části, např. vodivost, pH, viskozita, optické vlastnosti nebo složení směsi pomocí chromatografie. V teoretické části jsou popsány způsoby měření jednotlivých veličin. V experimentální části byly v průběhu transesterifikace sledovány vodivost, pH a viskozita v závislosti na přidaném KOH do reakční směsi. Dále byl zkoumán vliv mýdel, jako emulgátorů, na vznik emulzí a jejich následné rozrušení pomocí přídavku metanolu. Bylo zjištěno, že vodivost při určité koncentraci KOH ve směsi skokově klesá, což bylo způsobeno vznikem micelární emulze, kterou způsobují mýdla.

Klíčová slova

Transesterifikace, homogenní katalýza, metanol, bionafta, vodivost, emulze

Annotation

This thesis is focused on the homogenous catalysed transesterification of vegetable oil, but especially on the behaviour of catalyst during the reaction. The chosen physical-chemical quantities were measured and described in theoretical part, e. g. conductivity, pH, viscosity, optical properties or composition using chromatography. In the theoretical part, the measuring of quantities using different methods is described. In the experimental part, the conductivity, pH and viscosity depending on the added KOH in methanol to the reaction mixture was determined. The influence of the soaps on the formation of emulsion and their following destabilisation with methanol was also study. It was found, that the conductivity rapidly decrease at concrete KOH concentration, which was caused by micellar emulsion formed by forming soaps.

Keywords

Transesterification, homogenous catalysis, methanol, biodiesel, conductivity, emulsion

Obsah

0.	Úvod	11
1.	Teoretická část.....	13
1.1.	Transesterifikace	13
1.1.1.	Suroviny	13
1.1.2.	Katalýza.....	15
1.2.	Emulze.....	18
1.3.	Sledování průběhu transesterifikace.....	19
1.3.1.	Měření vodivosti	19
1.3.2.	Měření pH.....	20
1.3.3.	Měření viskozity	21
1.3.4.	Spektrální analýza	23
1.3.5.	Chromatografie	24
2.	Experimentální část	26
2.1.	Použité chemikálie	26
2.2.	Měření vodivosti, pH a viskozity při transesterifikaci	26
2.3.	Ředění reakční směsi metanolem po transesterifikaci	27
2.4.	Vliv mýdel na průběh transesterifikace	28
3.	Výsledky a diskuze.....	30
3.1.	Sledování změn pH, vodivosti a viskozity při transesterifikaci.....	30
3.2.	Změny vodivosti a viskozity při ředění metanolem po transesterifikaci.....	32
3.3.	Vliv mýdel na průběh transesterifikace.....	35
4.	Závěr	38
5.	Seznam literárních zdrojů	39

Seznam obrázků a tabulek

• Seznam obrázků

Obr. 1: Schéma reakce transesterifikace [8]	13
Obr. 2: Reakce hydroxidu draselného s metanolem.....	15
Obr. 3: Neutralizace kyseliny olejové hydroxidem draselným.....	15
Obr. 4: Zmýdelnění oleje hydroxidem draselným	16
Obr. 5: Micely	16
Obr. 6: Neutralizace hydroxidu oxidem uhličitým	17
Obr. 7: Neutralizace hydroxidu kyselinou trihydrogenfosforečnou	17
Obr. 8: Schéma skleněné pH elektrody [30].....	21
Obr. 9: Rotační viskozimetr [33]	22
Obr. 10: Náplňová a kapilární kolona [42].....	25
Obr. 11: Schéma kapalinového chromatografu [43].....	25
Obr. 12: Ředění metanolem při 2,4°C.....	28
Obr. 13: Průběh vodivosti a pH u experimentu T2	30
Obr. 14: Porovnání vodivosti při různých teplotách reakční směsi	31
Obr. 15: Graf vodivosti a viskozity u experimentu T3 při 25°C	32
Obr. 16: Porovnání výsledků u experimentů R1 a R2.....	34
Obr. 17: Fotky z mikroskopu.....	35
Obr. 18: Průběh vodivosti a obsahu mýdel u experimentu M2	36
Obr. 19: Porovnání vlivu přídavku mýdel na skokový pokles vodivosti	37

• Seznam tabulek

Tab. 1: Obsah vyšších mastných kyselin ve vybraných olejích [12]	14
Tab. 2: Porovnání ceny a obsahu vody v alkoholech [15].....	14
Tab. 3: Porovnání vlastností makroemulzí, nanoemulzí a mikroemulzí [25].....	19
Tab. 4: Navážky při měření vodivosti, pH a viskozity u jednotlivých experimentů	27
Tab. 5: Navážky u experimentů pro následné ředění metanolem	27
Tab. 6: Navážky reaktantů transesterifikace při titraci mýdel	28
Tab. 7: Navážky u transesterifikace s přídavkem mýdel.....	29
Tab. 8: Analýza částic pod mikroskopem	34
Tab. 9: Přídavek mýdel do reakční směsi.....	36

Seznam zkratk a značek

EP	esterová fáze
GP	glycerolová fáze
(HP)LC	(vysokoučinná) kapalinová chromatografie
GC	plynová chromatografie
m_{olej}	hmotnost oleje [g]
$m_{metanol}$	hmotnost metanolu [g]
m_{KOH}	hmotnost hydroxidu draselného [g]
$m_{mýdlo}$	hmotnost práškových mýdel (oleát draselný) [g]
w_{KOH}	koncentrace hydroxidu draselného (m_{KOH}/m_{olej}) [hm. %]
$w_{mýdlo}$	koncentrace mýdel v reakční směsi ($m_{mýdlo}/m_{reakční\ směs}$) [hm. %]

0. Úvod

Již odnepaměti se lidé potřebovali přemísťovat, přenášet různé materiály, stavět a provozovat další činnosti, při kterých je třeba vyvinout určité množství energie. Postupně jak vývoj pokračoval, byly nároky na energie stále větší a člověk už na to sám nestačil. Nejdříve se začala využívat zvířata, ale i ta postupně nestačila. Bylo tedy potřeba vymyslet další zjednodušení nebo objevit nové zdroje energie. Někdy okolo 3000 př. n. l. vzniklo kolo, které umožnilo na vozíku převážet mnohem více nákladu za vyvinutí stejného nebo i menšího úsilí. Vývoj šel dál, ale až v 19. století James Watt zdokonalil a zvýšil účinnost parního stroje, a díky tomu se rozšířil do mnoha odvětví průmyslu. Parní stroj využívá tepelnou energii vzniklé vodní páry a mění ji na energii mechanickou, která stroj pohání. Jeho nízká účinnost vedla k dalšímu rozvoji, až vznikly motory s vnitřním spalováním paliva (benzín, nafta) a přímou změnou chemické energie na mechanickou energii. Bohužel při spalování fosilních paliv vzniká mnoho škodlivin, mezi hlavní patří oxid uhličitý, oxidy dusíku a síry. [1]

Stále větší spotřeba neobnovitelných zdrojů paliv a zvyšující se ekologické nároky nutí hledat mezi obnovitelnými zdroji energie.

Jedna z možností je využití solární, větrné, vodní, geotermální a dalších typů elektráren, které mění daný typ energie na energii elektrickou. Většinou se jedná o čistou energii, ale nelze se na ni stoprocentně spolehnout. V noci nebo při nízké intenzitě slunečního svitu solární panely fungují málo nebo vůbec, vítr nefouká pořád, suché roky snižují výkon vodních elektráren. [2] Další nevýhoda vzniká u strojů, které nemohou být stále připojeny k elektrické síti a potřebují baterie, které se vyrábí většinou ze škodlivých materiálů a jejich výdrž také není nekonečná. [3]

Druhá možnost je výroba biopaliv z obnovitelných zdrojů. Biopaliva se dělí podle skupenství na pevná (dřevo, piliny, sláma), kapalná (bionafta, bioetanol) a plynná (bioplyn, dřevoplyn). První generace kapalných biopaliv se vyrábí ze zemědělských plodin, jinak určených do potravinářského průmyslu. Bionafta se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů a bioetanol alkoholovým kvašením. [4]

U druhé generace se na rozdíl od první využívá olej nevhodný pro potravinářství nebo již použitý olej, který nemá další využití a vyhodil by se. Na bioetanol se zpracovává odpad ze zemědělských plodin, dřeva a další. Výroba biopaliv druhé generace je sice technologicky náročnější, protože se suroviny ještě musí čistit a jinak upravit, ale díky využití odpadních materiálů je mnohem šetrnější a výhodnější. [5]

Nejnovější výzkum je založen v pěstování mořských řas, ze kterých by se získávala biopaliva třetí generace. V laboratořích se je vědci snaží modifikovat, aby byly schopny vázat oxid uhličitý a z něj syntetizovat uhlovodíky, jednalo by vlastně jakoby o „bioropu“, která by se dala zpracovávat ve stejných rafinériích, jaké máme dnes. Tento způsob by byl neekologičtější, protože vyprodukovaný oxid uhličitý by byl znovu přeměňován řasy zpět na ropu. [6]

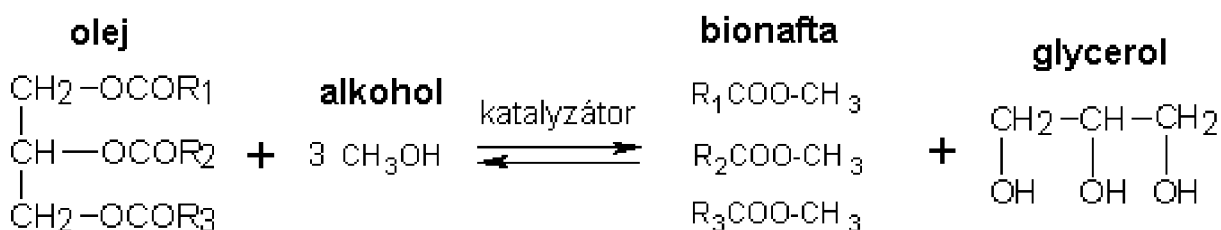
Biopaliva mají velký potenciál, pokud se povede ještě více zefektivnit jejich výrobu, ale mají i své nevýhody.

1. Teoretická část

V teoretické části se budu zabývat popisem transesterifikace a hlavně způsoby sledování jejího průběhu pomocí různých metod.

1.1. Transesterifikace

Nejvyžívanější způsob výroby bionafty je katalyzovaná transesterifikace, při které reaguje olej s nízkomolekulárním alkoholem (metanol, etanol). Při reakci postupně dochází k nahrazování glycerolu za jednodušší alkohol, až vzniknou tři molekuly esteru a jedna molekula glycerolu (vedlejší produkt). Po proběhnutí reakce se směs rozdělí na dvě fáze, vrchní nepolární (esterovou) a spodní polární (glycerolovou). Reakce může být katalyzována homogenně, heterogenně nebo enzymaticky. [7] Celou reakci lze napsat podle jednoduchého schématu.



$R_{1,2,3}$ jsou hydrofóbní zbytky mastných kyselin

Obr. 1: Schéma reakce transesterifikace [8]

Jak ukazuje obr. 1, reaguje 1 mol triacylglycerolu se 3 moly alkoholu. Jelikož se jedná o reakci rovnovážnou, tak se dodává přebytek alkoholu a to nejčastěji v molárním poměru 6:1 (alkohol:olej), aby reakce probíhala správným směrem a došlo k plnému zreagování oleje. [9]

1.1.1. Suroviny

Hlavními surovinami pro výrobu bionafty jsou olej a nízkomolekulární alkohol. [7]

- Olej

Oleje jsou nepolární kapaliny, jejichž hlavní složkou jsou triacylglyceroly. Oleje se získávají lisováním semen nebo plodů rostlin a následnou další úpravou. Skládají se z glycerolu, na kterém jsou přes esterovou vazbu navázány vyšší mastné kyseliny neboli vyšší monokarboxylové kyseliny. Kyseliny se dělí na nasycené a nenasycené podle toho, jestli obsahují v uhlíkatém řetězci dvojnou vazbu. [10] Tab. 1 ukazuje zastoupení jednotlivých vyšších mastných kyselin v nejvyžívanějších olejích. Spotřeba olejů se v jednotlivých státech liší, světově je nejvyšší u palmového, ale v České republice řepkového oleje. [11]

Tab. 1: Obsah vyšších mastných kyselin ve vybraných olejích [12]

Světová spotřeba	Olej	Zastoupení vyšších mastných kyselin [hm. %]					
		Nasyčené		Nenasycené			Ostatní
		Palmitová	Stearová	Olejová	Linolová	Linoleová	
počet uhlíků: dvojných vazeb	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3		
↑	Palmový	45	4	40	10	0	1
	Sojový	11	4	24	54	7	0
	Řepkový	3	1	64	22	8	2
	Slunečnicový	7	5	19	68	1	0
	Arašídový	11	2	48	32	0	7
	Bavlníkový	22	3	19	54	1	1

- Alkohol

Nejvíce využívaným alkoholem pro transesterifikaci je metanol, ale lze využít i další jako např.: etanol, butanol, isopropanol a další, ale jejich cena už je mnohem vyšší, reaktivita nižší, tudíž se už moc nehodí a nevyužívají se průmyslovou výrobou. Metanol jako nejnižší alkohol tvoří methylester řepkového oleje (FAME). Jeho výhodou je vysoká reaktivita a nízká cena, ale je jedovatý. Oproti metanolu etanol má menší reaktivitu a není tak jedovatý, navíc se snadno vyrábí z obnovitelných zdrojů, ale metanol už také. Nevýhoda etanolu je tvorba azeotropu s vodou a výroba čistého etanolu je nákladnější než u ostatních alkoholů. Cenu etanolu ještě zvyšuje zavedená spotřební daň. [13] Voda obsažená v alkoholech snižuje výtěžek, protože probíhá více bočná reakce (zmýdelnění). Navíc obsažená voda snižuje kvalitu vyrobené bionafty a umožňuje život mikroorganismům, což vede k další degradaci paliva, a také může docházet ke korozi kovových částí v motoru. [14] Tab. 2 obsahuje seznam nejpoužívanějších alkoholů a jejich ceny podle čistoty ve firmě PENTA s. r. o.

Tab. 2: Porovnání ceny a obsahu vody v alkoholech [15]

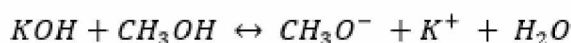
Alkohol	cena [Kč/litr]	Obsah vody [%]
metanol čistý	75	max 0,08
etanol 70%	481	29 - 31
etanol 96%	521	3 - 4
etanol čistý	656	max 0,2
n-propanol čistý	198	max 0,1
n-butanol čistý	171	max 0,2

1.1.2. Katalýza

Katalýza je chemický děj, při kterém se zvyšuje rychlost reakce přidáním další chemické látky, která se nazývá katalyzátor. Katalyzátor snižuje aktivační energii reakce a urychluje ustanovení rovnováhy. V průběhu reakce katalyzátor musí s jednotlivými komponentami reagovat, ale na konci by měl zůstat ve stejné formě jako na začátku, protože se nespotebovává. Katalýzu lze rozdělit podle skupenství reakční směsi na homogenní a heterogenní, dále podle použitého katalyzátoru (kovy, oxidy kovů, komplexní sloučeniny, kyseliny a další) nebo podle aplikace katalýza například na průmyslovou, biokatalýzu, fotokatalýzu. Speciálním typem je enzymaticky katalyzovaná reakce, při níž jako katalyzátor figurují enzymy, což jsou složité chemické látky vyskytující v živých organismech. [16, 17] Dále se zaměřím na popis katalýz (hlavně homogenní bazické) využívaných u transesterifikace.

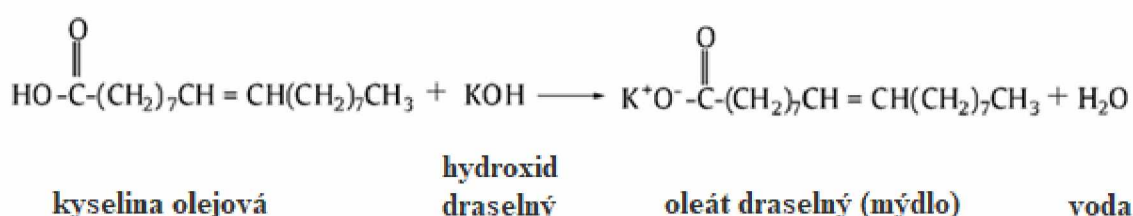
- Homogenní

Homogenně katalyzovaná transesterifikace se provádí buď kyselé (H_2SO_4 , HCl) nebo bazicky (KOH , $NaOH$, CH_3ONa), přičemž každá probíhá odlišně. Při kyselé katalýze dochází k ataku protonu, odštěpení glycerolu a následnému navázání přítomného nízkomolekulárního alkoholu. Bazicky katalyzovaná transesterifikace je až 4000krát rychlejší než kyselé katalyzovaná. Hydroxid reaguje s alkoholem (Obr. 2) a vzniká alkoholát nebo se alkoholát přidává přímo do reakce. Alkoholát se váže na ester za odštěpení glycerolu. Nevýhodou je, že použitý katalyzátor se nedá z reakce získat zpět a znovu využít. [18]

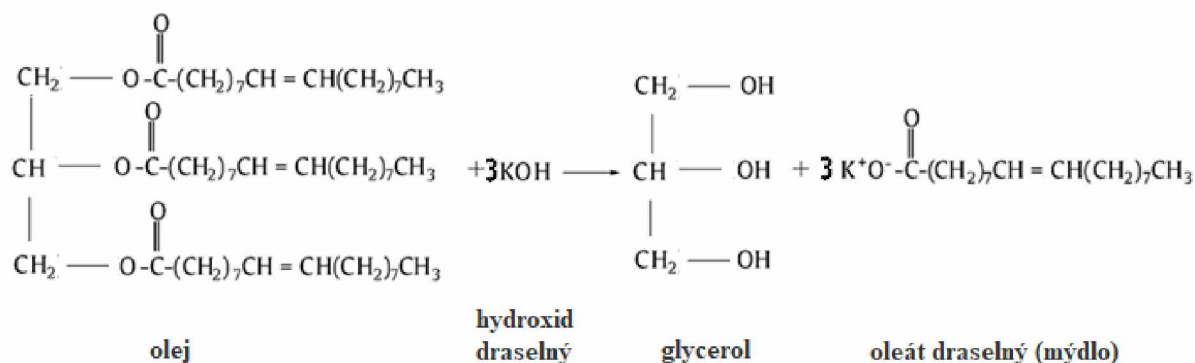


Obr. 2: Reakce hydroxidu draselného s metanolem

U bazicky katalyzované reakce vzniká vedlejší nežádoucí produkt – mýdla. [19] Mýdla vznikají jednak neutralizací volných mastných kyselin, které jsou obsaženy v olejích s hydroxidem (Obr. 3), ale i zmýdelňováním oleje pomocí hydroxidu (Obr. 4). [20]

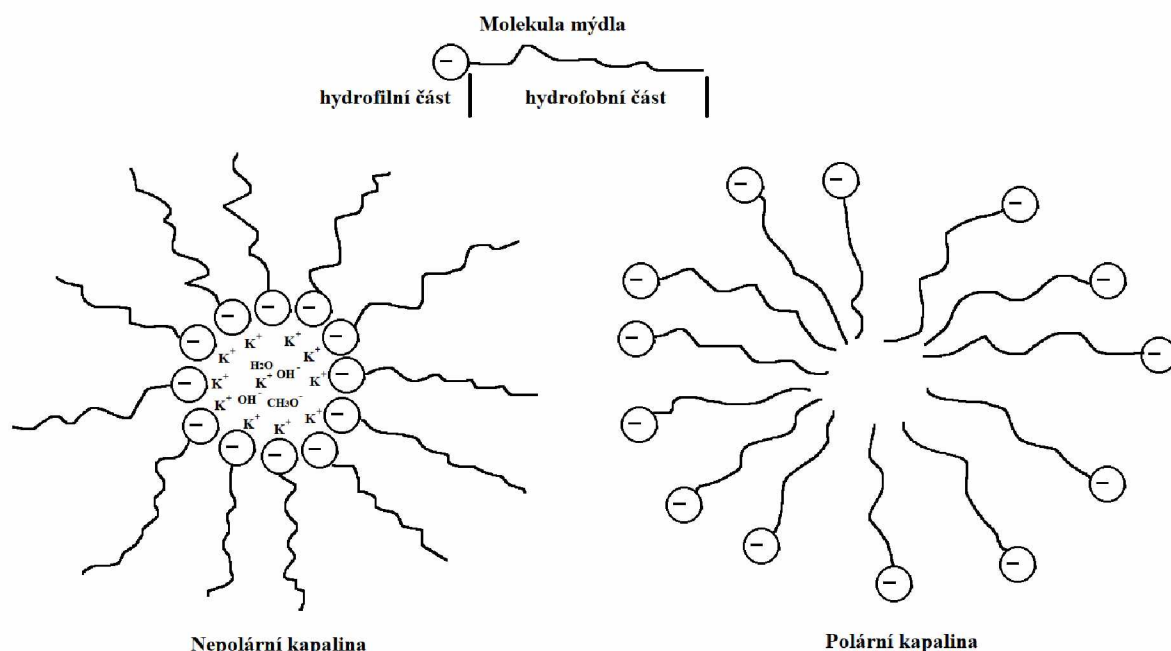


Obr. 3: Neutralizace kyseliny olejové hydroxidem draselným



Obr. 4: Zmýdelnění oleje hydroxidem draselným

Molekuly mýdel se skládají ze dvou částí podle afinity k vodě: (i) hydrofobní část je tvořena dlouhým nepolárním uhlíkatým řetězcem a (ii) hydrofilní část je polární karboxylová skupina s navázaným kationtem. Hydrofobní látky vodu odpuzují, hydrofilní naopak přitahují. Molekula s oběma částmi, jako například mýdla, se v kapalině chovají v závislosti na její polaritě. V polárních kapalinách např. voda, se k sobě molekuly shluknou hydrofobními konci - vytvoří micely. V nepolárních kapalinách je situace obráceně, molekuly se sblíží hydrofilními konci – reversní micely. [21] Oba dva druhy micel jsou zobrazeny na obr. 5.



Obr. 5: Micely

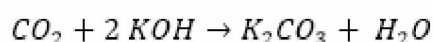
Po proběhnutí reakce zůstává v reakční směsi velký přebytek alkoholu, který je třeba odstranit. Alkohol je ve směsi složka s nejnižším bodem varu a ze směsi se odstraňuje destilací. Odstraněný alkohol se může zachytávat a znovu použít. Transesterifikace je rovnovážná reakce

a při odstraňování alkoholu začne probíhat zpětná reakce na výchozí látky. Zpětnou reakci dochází ke snižování výtěžku, kterou navíc urychluje stále přítomný katalyzátor. [22]

Zpomalit zpětnou reakci lze zastavením ohřevu a míchání. Směs se samovolně rozdělí na dvě fáze esterovou (EP) a glycerolovou (GP). Do vzniklé směsi se nepřidává další látka a nedochází k další spotřebě a prodražení, což je výhoda. Nevýhodou je katalyzátor, který se stále nachází ve směsi a mohl by při delším rozdělování katalyzovat zpětnou reakci na výchozí produkty a snižovat výtěžek. [22]

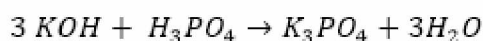
Schopnost hydroxidu katalyzovat zpětnou reakci a snižovat výtěžek se dá vyřešit zneutralizováním pomocí kyseliny (CO_2 , HCl , H_3PO_4) před odstraněním alkoholu. Výhoda zneutralizování katalyzátoru je skoro zastavení zpětné reakce i během odstraňování alkoholu. Nevýhodou jsou vzniklé produkty neutralizace katalyzátoru, které se musí odstranit (zejména z glycerolu), a tím dochází k prodražení. [23]

Plynný oxid uhličitý se chová po zavedení do směsi jako slabá kyselina. Reaguje s hydroxidem za vzniku uhličitanu a vody (Obr. 6). Po neutralizaci musí být alkohol rychle odstraněn, protože i uhličitan funguje jako katalyzátor, třebaže méně účinný než hydroxid. [22]



Obr. 6: Neutralizace hydroxidu oxidem uhličitým

Katalyzátor se neutralizuje i silnějšími kyselinami jako je kyselina chlorovodíková a kyselina trihydrogenfosforečná (Obr. 7). Více se využívá kyselina trihydrogenfosforečná, protože oproti kyselině chlorovodíkové jí stačí menší množství. Další výhodou jsou vzniklé fosforečnany, které se dají využít jako hnojivo. [23]



Obr. 7: Neutralizace hydroxidu kyselinou trihydrogenfosforečnou

Bez přítomnosti katalyzátoru již zpětná reakce neprobíhá a nedochází ke ztrátám.

- Heterogenní

Při heterogenní katalýze se používají pevné katalyzátory ve formě prášků, granulí nebo tablet, které mají různé složení od různých organokovových komplexů přes oxidy kovů až po směsné oxidy. Na rozdíl od homogenní katalýzy, kde se katalyzátor nedá odseparovat a znovu využít,

tak se heterogenní katalyzátor dá odfiltrovat a vrátit zpět do další reakce. Bohužel nevýhodou je náročnost a vysoká cena syntézy. [18]

- Enzymatická

Enzymatická katalýza využívá enzymy produkované mikroorganismy. Nejvyužívanější jsou enzymy lipázy, které lze získávat nejen z mikroorganismů, ale i z rostlin a zvířat. Jejich výhodou je, že umožňují přeměňovat i znečištěné oleje, třeba použité z kuchyní, ale nevýhodou je vysoká cena a složitý proces získávání. [24]

1.2. Emulze

Emulze jsou heterogenní směsi dvou nemísitelných kapalin o různé hustotě a hlavně polaritě. Dispergovaná kapalina, které je ve směsi menší množství, je rozptýlena ve formě kapiček v druhé kapalině (disperzní prostředí). Podle polaritě kapalin lze emulze rozdělit na dva typy (i) emulze přímé, kde méně polární kapalina je rozptýlena ve více polární (olej ve vodě), a (ii) emulze obrácené, kde dispergována je více polární kapalina v méně polární (voda v oleji). [16]

Emulze se nevytvoří sama od sebe pouze slítím dvou kapalin, je potřeba dodat energii, často ve formě míchání. Stabilita vzniklé emulze závisí hlavně na rozdílu hustot obou kapalin, a aby nedocházelo ke spojování kapiček a rozdělování kapalin, musí se buď stále dodávat energie, nebo stabilizovat emulzi pomocí další látky, tzv. emulgátoru. Emulgátory jsou povrchově aktivní látky, které obsahují polární (hydrofilní) i nepolární (hydrofobní) složku. Při transesterifikaci fungují jako emulgátory vznikající mýdla. Naopak vzniku emulzí lze zabránit nebo již vzniklé emulze rozrušit chemicky, elektricky nebo mechanicky. [16]

Kapičky dispergované kapaliny mohou mít různou velikost a podle tohoto kritéria se emulze dělí na makroemulze, nanoemulze a mikroemulze. [25]

Makroemulze mají většinou kulovitý tvar dispergovaných kapiček o velikosti 1-100 μm . Jsou nestabilní a dochází ke spojování jednotlivých kapiček (koalescenci) až do rozdělení na původní dvě kapaliny. Makroemulze jsou často neprůhledné a mají vysoký rozptyl světla. Stabilizovat se dají pomocí emulgátorů. [25, 26]

Velikost částic u nanoemulzí se pohybuje mezi 20 až 500 nm. Stejně jako makroemulze jsou termodynamicky nestabilní a snaží se dostat zpět do rovnováhy, tím že se rozdělí na původní kapaliny. Kineticky jsou nanoemulze stabilní a nedochází k rychlému spojování částic a mohou vydržet ve formě emulze i měsíce než se rozdělí. [25, 26]

Mikroemulze mají velikost částic 10-100 nm, jsou termodynamicky i kineticky stabilní a nedochází u nich k samovolnému rozdělování. Vytvářejí se samovolně a není potřeba pro vznik dodávat moc energii. Tvar jednotlivých částic není pouze kulovitý, ale i lamelární nebo jiné nesymetrické tvary. Díky malé velikosti částic mají mikroemulze i nanoemulze velkou plochu na jednotku objemu a vysokou stabilitu. [25, 26]

Tab. 3: Porovnání vlastností makroemulzí, nanoemulzí a mikroemulzí [25]

	Makroemulze	Nanoemulze	Mikroemulze
velikost částic	1-100 μm	20-500 nm	10-100 nm
tvar částic	kulovitý	kulovitý	kulovitý, lamelární
termodynamická stabilita	nestabilní	nestabilní	stabilní
kinetická stabilita	nestabilní	stabilní	stabilní
polydisperzita	vysoká (>40%)	nízká (<10-20%)	nízká (<10%)

Velikosti částic u jednotlivých typů emulzí není přesně definovaná a může se podle různých autorů lišit.

1.3. Sledování průběhu transesterifikace

V průběhu transesterifikace se mění některé fyzikálně-chemické vlastnosti směsi, kterých lze využít pro sledování průběhu. Jedná se změny vodivosti, pH, viskozity a optických vlastností. [27]

1.3.1. Měření vodivosti

Při měření vodivosti se využívá, že všechny elektricky nabitě částice (elektrony, kationty, anionty a další) reagují při změně elektrických podmínek.

Při ponoření dvou elektrod do roztoku, které jsou zapojeny ke zdroji elektrického napětí (U), vznikne mezi elektrodami elektrické pole. Elektricky nabitě částice (ionty) ve vzniklém elektrickém poli se začnou pohybovat k jednotlivým elektrodám, kationty k záporné elektrodě a anionty ke kladné elektrodě. Rychlost pohybu iontů závisí na vlastnostech rozpouštědla (nárazy do molekul) a koncentraci samotných iontů (vzájemná repulze). [16]

Pohybem iontů mezi elektrodami je umožněn průchod elektrického proudu (I). Vztah mezi elektrickým proudem a napětím určuje Ohmův zákon ($U = R \cdot I$). Elektrický odpor (R) má jednotku ohm [Ω]. Převrácená hodnota elektrického odporu se nazývá vodivost (G) s jednotkou siemens (S). Pro lepší charakterizaci látek byly zaveden navíc specifický odpor (ρ) s jednotkou

$[\Omega.m]$, který je s elektrickým odporem svázán vztahem $(R = \rho \frac{d}{S})$, kde d je délka vodiče a S plocha průřezu vodiče. Převrácená hodnota specifického odporu je specifická vodivost (κ) s jednotkou $[S.m^{-1}]$. Obě dvě specifické veličiny jsou závislé na teplotě. U roztoků se zvyšující se teplotou specifická vodivost roste a specifický odpor klesá. [16]

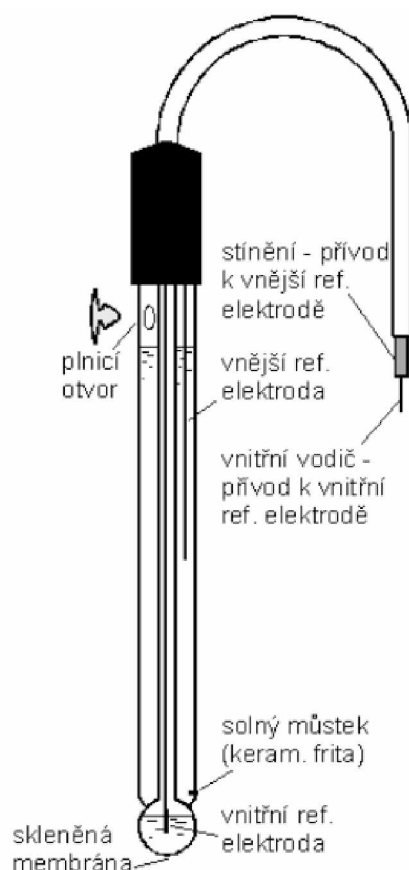
Na měření vodivosti se využívají konduktometry, a protože je na trhu mnoho druhů a výrobců, tak se zobrazují místo hodnoty vodivosti, hodnoty specifické vodivosti, které se snáze porovnají. Konduktometry využívají pro měření střídavý proud, aby nedocházelo k degradaci elektrolytu. [16]

1.3.2. Měření pH

Hodnota pH udává kyselost nebo zásaditost vodných i nevodných roztoků. Definici, že pH je rovno zápornému dekadickému logaritmu aktivity vodíkových kationtů ($pH = -\log a_{H^+}$) zavedl v roce 1909 dánský vědec S. P. L. Sørensen. Kyselé roztoky mají pH nižší než 7 a zásadité vyšší než 7. Měřit pH lze více způsoby. Pokud není potřeba velká přesnost a stačí jen orientační hodnota, využívají se indikační pH papírky. Papírek je napuštěný acidobazickým indikátorem (např.: lakmus) a po nanesení kapky roztoku se změní jeho barva, která se porovná se stupnicí na obalu. Pro přesné měření se využívají potenciometrické elektrody. První elektroda pro měření pH využívala plynný vodík zaváděný do roztoku a elektrodu s platinovou černí na platinovém plíšku. Kvůli složité konstrukci a nutnosti použití plynného vodíku se dnes již nepoužívá. V dnešní době se využívají pro měření pH elektrody skleněné. Skleněná elektroda má povrch ze skla, které slouží jako membrána mezi vnitřním a vnějším roztokem. Na povrchu dochází k výměně vodíkových kationtů z roztoku za sodíkové kationty ze skla. Mezi vnitřní a vnější stranou skleněné membrány vznikne rozdíl v potenciálech a převodem z Nerstovy rovnice získáme hodnotu pH. Elektrody jsou součástí pH metrů, které signál převedou a zobrazí změřenou hodnotu pH na displeji. [28]

Pro měření pH při transesterifikaci se používají speciální skleněné elektrody s vnitřním elektrolytem z nasyceného etanolického roztoku LiCl. V nevodných prostředích má pH širší rozsah než ve vodných prostředích, kde je rozsah 0 až 14. Nejvíce je pH ovlivněno při transesterifikaci přidávaným hydroxidem. Lze měřit změny pH na teplotě reakční směsi nebo na koncentraci přidávaného hydroxidu. [29]

Katalyzátor hydroxid je v průběhu transesterifikace spotřebováván bočnou reakcí za vzniku mýdel, čímž dochází k úbytku OH^- iontů a snižování pH. Sledováním pH lze zjistit rychlost úbytku katalyzátoru při reakci. [19]



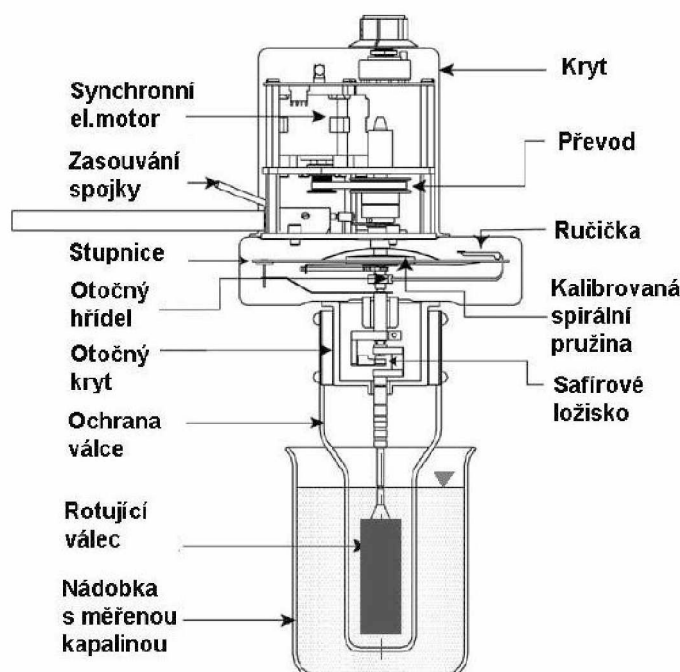
Obr. 8: Schéma skleněné pH elektrody [30]

1.3.3. Měření viskozity

Kapaliny nemají přesně danou strukturu a na rozdíl od pevných látek může docházet k pohybu jednotlivých molekul. Kapalin existuje mnoho typů a jsou složené z různých molekul, které se i jinak chovají. Molekuly se v kapalině často pohybují ve vrstvách o různých rychlostech v závislosti na vzdálenosti od zdroje pohybu. Jednotlivé různě rychlé vrstvy na sebe působí třecí silou (F) po určité ploše (S), což lze popsat jako tečné napětí (τ). Tečné napětí závisí podle Newtonova zákona viskozity ($\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dr}$) přímo úměrně na rozdílu rychlosti obou vrstev (dv) a nepřímo na jejich vzdálenosti (dr), a také na koeficientu (η), který se mění s teplotou a vlastnostmi kapaliny (hlavně na velikosti molekul, částic). Koeficient se nazývá dynamická viskozita (η) s jednotkou [$Pa \cdot s$] a popisuje vnitřní tření mezi molekulami kapaliny. Podíl dynamické viskozity a hustoty kapaliny (ρ) s jednotkou [$kg \cdot m^3$] se nazývá kinematická viskozita (ν) s jednotkou [$m^2 \cdot s^{-1}$] a lze vyjádřit vzorcem ($\nu = \frac{\eta}{\rho}$). Závislost viskozity na teplotě je nepřímá, čím vyšší teplota tím je nižší viskozita, protože jednotlivé částice mají vyšší energii a rychleji se pohybují. Velikost molekul má opačný vliv, s velikostí molekul roste

viskozita. Větší molekuly se hůře pohybují a mohou se do sebe i zaplétat, pokud jde například o polymery nebo složité organické látky. [31, 32]

Přístroje měřící viskozitu se nazývají viskozimetry a dělíme je podle způsobu měření na tělískové, průtokové, rotační a speciální vibrační. Tělískový a průtokový viskozimetr se nedají využít pro měření viskozity při reakci, protože nefungují kontinuálně. Rotační viskozimetr (Obr. 9) využívá otáčející se těleso (různě velké válce, míchadla, kužely, ...), které se otáčí stálou rychlostí. Kapalina má na otáčející se těleso brzdný účinek, který se měří a vyhodnocuje. [32] Vibrační viskozimetr využívá k měření viskozity vibrací. Do kapaliny je ponořena destička se dvěma čidly. První čidlo vytváří pomocí elektromagnetu vibrace, které se přenášejí do okolní kapaliny. Druhé čidlo zaznamenává přijaté vibrace a následně přístroj vyhodnocuje jejich útlum po průchodu kapalinou a výsledek zobrazí v podobě hodnoty viskozity. [33]



Obr. 9: Rotační viskozimetr [33]

Oleje mají vyšší dynamickou viskozitu než vznikající bionafta, například při 25 °C má řepkový olej dynamickou viskozitu ($\eta = 59,2 \pm 1,1 \text{ mPas}$) [34] a vznikající bionafta ($\eta = 14,69 \pm 2,26 \text{ mPas}$) [35]. Oleje jsou rozvětvené dlouhé molekuly a dochází k jejich proplétání, což zvyšuje viskozitu. Bionafta je tvořena dlouhými lineárními řetězci esterů, u kterých nedochází k zamotávání, díky čemuž má nižší viskozitu. Při měření viskozity v průběhu reakce se měří dynamická viskozita, protože pro získání hodnoty kinematické viskozity by se musela měřit

i hustota. Kinematická viskozita se měří až u hotové bionafty a porovnává se s tabulkovými hodnotami.

1.3.4. Spektrální analýza

Spektrální analýza využívá interakce mezi elektromagnetickým zářením a analyzovanou látkou. Pomocí spektrální analýzy se dá měřit specifická emise nebo absorpce záření, dále rozptýl, odraz nebo lom světla. Elektromagnetické záření se skládá z magnetického a elektrického pole, které se šíří společně a jsou na sebe kolmé. Celé elektromagnetické spektrum se dělí podle energie záření. Energie záření klesá s rostoucí vlnovou délkou a klesající frekvencí. Pro analýzu se nejvíce používá ultrafialová (UV), viditelná (Vis) a infračervená (IČ) část spektra. [36]

- UV-Vis Spektrofotometrie

Při spektrofotometrii se používá UV a Vis záření nebo jejich kombinace. Ultrafialové záření je v rozmezí hodnot vlnové délky 200 – 380 nm a viditelné záření 380 – 780 nm. Interakcí mezi primárním zářením a látkou dochází k pohlcování záření určitých vlnových délek, což je způsobeno excitací elektronů v molekulách. Měří se absorbance nebo transmitance, které jsou svázány vztahem ($A = -\log T$). Absorbance určuje pohlcení záření a transmitance propustnost záření. Elektrony pohlcují jen záření určité vlnové délky, které má dostatečnou energii, aby mohli přeskocit do vyšší energetické hladiny. Kvalitativně lze látky určovat podle absorpčních čar a pásů, které se hledají v knihovnách absorpčních spekter. Většinou se analyzují směsi a určování jednotlivých složek je obtížné, protože dochází ke spojování absorpčních spekter, a proto se UV/Vis spektrofotometrie pro kvalitativní analýzu nepoužívá. Větší využití má při kvantitativní analýze. Při zjišťování koncentrace určité složky se využívá Lambert-Beerův zákon ($A = \varepsilon_i \cdot l_p \cdot c_i$), kde (A) je absorbance $[-]$, (ε_i) je absorpční koeficient [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$], (l_p) je tloušťka absorbujícího prostředí [cm] a (c_i) je koncentrace látky [$mol \cdot l^{-1}$]. [37]

Při výrobě bionafty se UV/Vis spektrofotometrie používá na zjišťování čistoty, kde se porovnávají spektra čisté bionafty s analyzovanou a dále pak množství nežádoucí příměsi. [38]

- Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie využívá k analýze infračervené záření, které odpovídá rozmezí vlnočtu 12500 – 20 cm^{-1} . IČ záření nemá dostatečnou energii, aby vybudilo elektrony do vyšších energetických stavů, ale má dostatečnou energii na rozhýbání molekul (kmitání, otáčení, kývání a další pohyby). Analyzovaná látka se ozařuje v určitém intervalu IČ záření

a dochází ke specifické absorpci záření, které má přesnou energii pro uskutečnění pohybu v molekule. Každá sloučenina má jinou strukturu a možných pohybů je velké množství, a proto výsledné spektrum je pro každou látku unikátní, hlavně pro organické sloučeniny. Výsledný záznam IČ spektra se zobrazuje jako graf, kde na vodorovné ose je vlnově a na svislé ose absorbance nebo transmitance. Následně se porovnává se spektrem čisté látky. [39]

Při analýze bionafty se používá IČ spektroskopie v blízké oblasti ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Pro analýzu není potřeba příprava vzorku a je možné měřit i přímo v průběhu reakce. Další výhodou je nedestruktivní a rychlé měření. Pomocí IČ spektroskopie lze hlavně kontrolovat kvalitu připravené bionafty a měřit přítomnost nežádoucích látek. [40]

1.3.5. Chromatografie

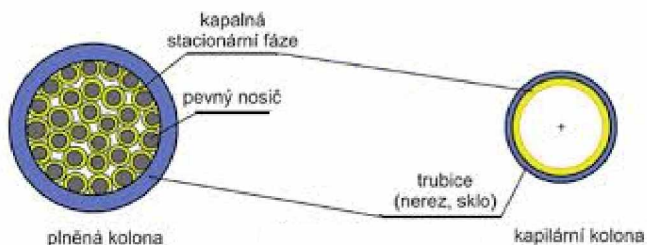
Chromatografie je separační analytická metoda, která se využívá ke kvalitativní i kvantitativní analýze. Funguje na principu rozdělování látek analyzované směsi mezi mobilní a stacionární fázi. Mobilní fáze může být kapalná nebo plynná a podle toho se chromatografie dělí na kapalinovou (LC) a plynovou (GC). Stacionární fáze je ukotvena uvnitř separační kolony. [41]

Pro GC se používají kapilární kolony, které jsou nejčastěji uzavřeny v termostatu, aby bylo možná udržovat stálou teplotu. Kapilární kolony jsou vyráběny z taveného křemene a potaženy polyamidem pro lepší mechanické vlastnosti, protože jejich vnitřní průměr se pohybuje od 0,1 až 0,5 milimetru a délka až 100 metrů. Stacionární fáze je navázána na vnitřní stěně kapilární kolony. Vzorek se do kolony zavádí pomocí injekční stříkačky přes septum nebo automaticky pomocí autosampleru. U plynové chromatografie se nevyužívá čerpadlo, protože plynná mobilní fáze je poháněna tlakem z tlakové lahve. Nejvyužívanějšími nosnými plyny jsou vodík, dusík a helium. [41]

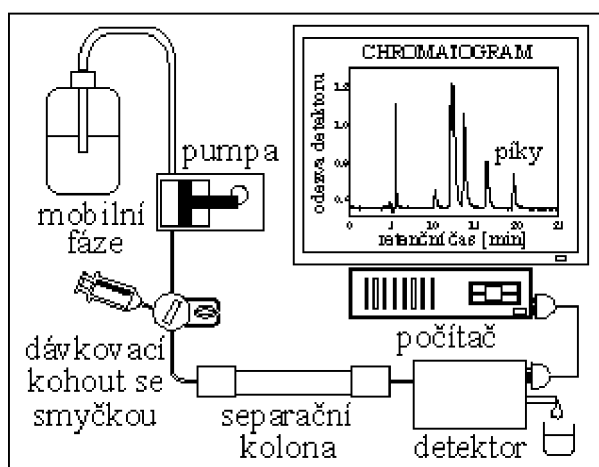
U HPLC se využívají náplňové kolony, které se vyrábí z nerezové oceli o vnitřním průměru 1 až 6 milimetru a délce pár centimetrů až metrů. Uvnitř je kolona naplněna inertními kulovitými částicemi (silikagel), na kterých je nanášena stacionární fáze. Vzorek se dávkuje pomocí injekční stříkačky do smyčkového dávkovače nebo automaticky pomocí autosampleru. U kapalinové chromatografie se používají vysokotlaká čerpadla (až 100 MPa), aby byl zajištěn kontinuální tok mobilní fáze v celé délce kolony. Mobilní fáze je většinou směs organických rozpouštědel nebo voda s různými příměsemi. [41]

V chromatografické koloně dojde k rozdělení vzorku na jednotlivé složky podle jejich afinity ke stacionární fázi. Následná analýza rozdělené směsi probíhá v detektoru, kterých se používá

mnoho druhů. Mezi nejpoužívanější detektory patří spektrofotometrický UV-VIS, hmotnostní spektrometr, fluorimetrický, ionizační a další. Nejvíce se při výběru detektoru hledí na citlivost, univerzálnost, nízký šum a samozřejmě i cenu. [41]



Obr. 10: Náplňová a kapilární kolona [42]



Obr. 11: Schéma kapalinového chromatografu [43]

Získaný záznam s výsledky se nazývá chromatogram, který má dvě osy. Vodorovná osa znázorňuje čas a svislá osa hodnotu velikosti signálu neboli odezvu detektoru. Při průchodu jednotlivých látek detektorem se na chromatogramu vytváří píky. Doba, kterou látka stráví v separační koloně, než dojde do detektoru, se nazývá retenční čas. Získané retenční časy neznámých látek z analyzované směsi se porovnávají se standarty a z porovnání retenčních časů se zjišťuje, o jakou látku se jedná. Velikost píků určuje množství jednotlivých látek v analyzované směsi. [41]

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie

- Řepkový olej, číslo kyselosti 0,23 mg KOH / kg; obsah vody 383 ppm
- Hydroxid draselný – 83% (p.a.) (PENTA s. r. o., Česká republika)
- Metanol – 100% (p.a.) (Lach-Ner Neratovice, Česká republika)
- Práškové mýdlo draselné – oleát draselný – 87% (technický) (Sigma-Aldrich, Spojené státy americké)
- Derivatizační činidlo – N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid – 98%, (J&K Scientific GmbH, Německo)
- n-Hexan – 99% (p.a.) (PENTA s. r. o., Česká republika)

2.2. Měření vodivosti, pH a viskozity při transesterifikaci

Na začátku experimentu se nejdříve navázily na předvážkách všechny tři potřebné chemikálie olej, metanol a hydroxid draselný. Navážka hydroxidu draselného se rozpustila v naváženém metanolu, např. u experimentu T1 se 1,61 g KOH rozpustilo v 42,97 g metanolu. Mezitím se olej v reakční kádince zahřál na požadovanou teplotu. Směs metanolu s rozpuštěným hydroxidem se do oleje dávkovala po 2 ml pomocí ruční pipety s fixním objemem. Po každém přidavku se vždy zaznamenala vodivost a pH (experimenty T1, T2, T6, T7) nebo vodivost a viskozita (experimenty T3, T4, T5). Hodnota pH se měřila pomocí speciální pH elektrody pro nevodné prostředí (HI 1131, Hanna Instruments, USA) a vodivost se měřila pomocí vodivostní cely (Hanna Instruments, HI 5522, USA). Viskozita se měřila pomocí rotačního viskozimetru s nástavcem s72 (Brookfield DV-E, USA). Reakční směs se míchala pomocí magnetického míchadla s integrovaným ohřevem. Po spotřebování celé směsi metanolu s hydroxidem se směs nechala ještě asi 5 minut reagovat, poté se přelila do dělicí nálevky a nechala se rozdělit na esterovou a glycerolovou fázi. Vytvořily se grafy závislosti měřených veličin na hmotnostním poměru KOH v procentech ($w_{KOH} = m_{KOH} / m_{olej} \cdot 100$).

Nakonec se u experimentů 2 až 6 provedla analýza esterové fázi na plynovém chromatografu (GC), aby se zjistil výtěžek esterů. Odebralo se přibližně 50 mg EP, ke které se přidalo 100 μ l derivatizačního činidla a nechalo se asi 15 minut třepat. Po protřepání se přidalo 8 ml hexanu, směs se promíchala a naplnila do vialek, které se umístily do autosampleru a provedla se analýza na plynovém chromatografu (Schimadzu GC-2010, Japonsko). Po proběhnutí analýzy se určilo množství jednotlivých látek v EP. V tab. 4 jsou uvedeny navážky, reakční teplota a označením „x“ měření u jednotlivých experimentů.

Tab. 4: Navážky při měření vodivosti, pH a viskozity u jednotlivých experimentů

Experiment	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
Teplota [°C]	55	47	25	25	47	25	55
m_{olej} [g]	195,37	195,44	250,36	250,54	251,13	250,87	250,39
$m_{metanol}$ [g]	42,97	43,34	98,56	54,65	54,54	109,6	54,38
m_{KOH} [g]	1,61	1,64	3,69	2,07	2,04	4,09	2,04
Vodivost	x	x	x	x	x	x	x
pH	x	x				x	x
Viskozita			x	x	x		
Výtěžek esterů		x	x	x	x	x	

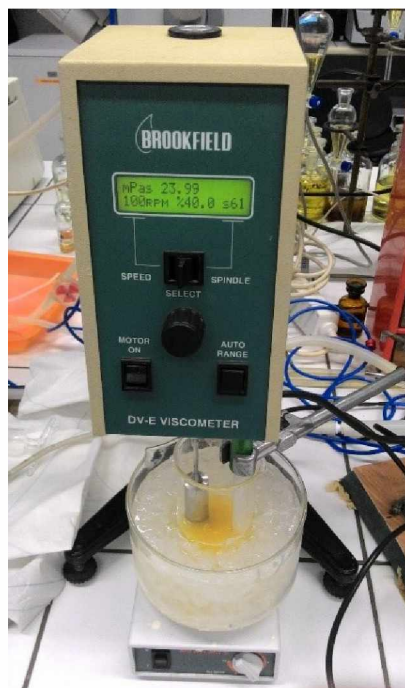
2.3. Ředění reakční směsi metanolem po transesterifikaci

Olej, metanol a hydroxid draselný se navážily na předvážkách (Tab. 5) a převedly se do reakční kádinky. Reakční směs se míchala a zahřívala na 60 °C. Po 90 minutách se vypnul ohřev a směs se nechala vychladnout na 25 °C. U druhého experimentu se směs chladila pomocí ledové lázně na 2,4 °C (Obr. 12). Do reakční směsi zavedla vodivostní sonda (Hanna Instruments) a otáčející se válec pro měření viskozity (Brookfield). Následně se přidával po 5 ml metanol a po každém přidavku se zaznamenávala hodnota vodivosti a viskozity. Metanol se přidával, dokud nedošlo k velkému skoku u hodnoty vodivosti, který znamenal uvolnění uzavřených iontů v emulzních částicích. Nakonec se vytvořily grafy závislosti měřené vodivosti a pH na molárním poměru metanol/olej.

U třetího experimentu navíc byly odebírány v průběhu ředění vzorky reakční směsi při přidavku metanolu 60 ml, 95 ml (před skokem) a 110 ml (po skoku). Vzorky se nechali rozdělit a následně se zkoumala esterová fáze pod mikroskopem (Olympus BX51, Japonsko) a porovnávaly se velikosti částic při různém přidavku metanolu. Velikosti částic se analyzovaly pomocí volně stažitelného programu Fiji (ImageJ).

Tab. 5: Navážky u experimentů pro následné ředění metanolem

Experiment	R1	R2	R3
Teplota [°C]	25	2,4	25
m_{olej} [g]	55,54	55,41	75,09
$m_{metanol}$ [g]	15,81	15,8	16,45
m_{KOH} [g]	0,5	0,48	0,59
Vodivost	x	x	x
Viskozita	x	x	x



Obr. 12: Ředění metanolem při 2,4°C

2.4. Vliv mýdel na průběh transesterifikace

Stejně jako u předchozích experimentů se nejdříve navázily reaktanty (Tab. 6) a připravila reakční aparatura. Hydroxid draselný se rozpustil v přibližně 6,5 ml metanolu a zbytek metanolu se nalil přímo k oleji v reakční kádince. Roztok KOH v metanolu se přidával do reakční směsi po 0,5 ml a po každém druhém přidavku se odebral vzorek směsi. Jednotlivé odebrané vzorky se ihned titrovaly pomocí 0,1 mol/dm³ kyseliny chlorovodíkové pro zjištění obsahu mýdel. Ze závislosti změny pH na spotřebě kyseliny byly pomocí druhé derivace nalezeny objemy kyseliny, při kterých došlo ke skoku pH. Nakonec se vypočítal obsah mýdel v reakční směsi.

Tab. 6: Navážky reaktantů transesterifikace při titraci mýdel

Experiment	M1	M2	M3
Teplota [°C]	55	55	55
m _{olej} [g]	252,08	253,26	253,28
m _{metanol} [g]	54,23	54,08	54,19
m _{KOH} [g]	2,02	2,06	2,01
Vodivost	x	x	x
pH	x	x	x
Titrace mýdel	x	x	x

Mýdla při transesterifikaci vznikají jako vedlejší produkt a jsou schopny stabilizovat emulze, proto se v dalším experimentu do reakční směsi odvážílo v prvním případě 5 g a v druhém 7,5 g draselných mýdel (Tab. 7). Hydroxid draselný se rozpustil v přibližně 9 ml metanolu a po 0,5 ml se přidával do reakční směsi. Opět se po každém přidavku zaznamenávaly hodnoty vodivosti a pH a následně se porovnali s experimenty bez přidavku mýdel.

Tab. 7: Navážky u transesterifikace s přidavkem mýdel

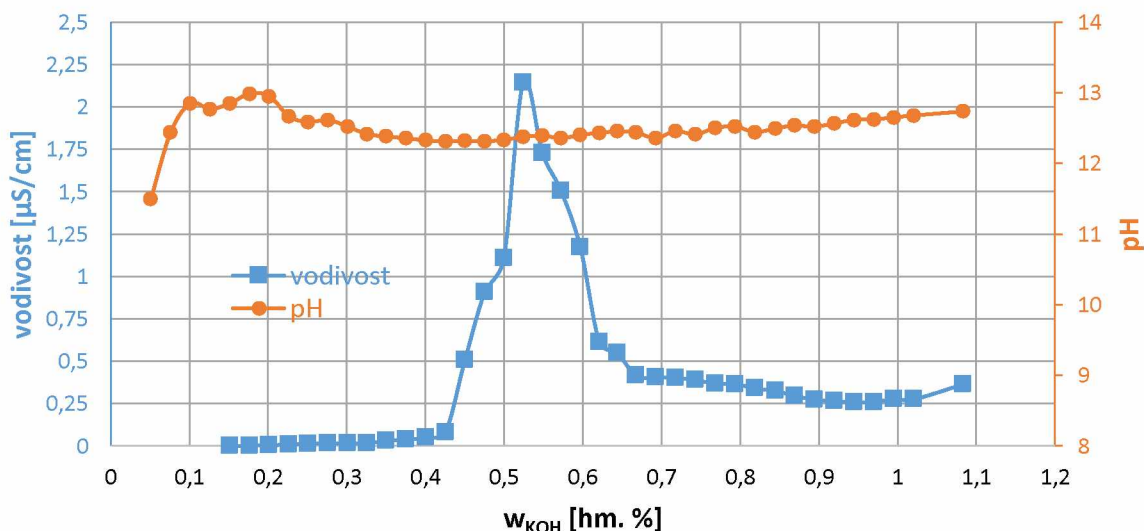
Experiment	M4	M5
Teplota [°C]	55	55
m_{olej} [g]	253,39	254,65
m_{metanol} [g]	54,12	54,15
m_{KOH} [g]	2,07	2,04
$m_{\text{mýdlo}}$ [g]	5	7,5
Vodivost	x	x
pH	x	x

3. Výsledky a diskuze

Cílem této práce bylo objasnit vysoký zbytek nezreagovaného katalyzátoru (KOH), protože bylo zjištěno, že po proběhnutí transesterifikace zůstávají 2/3 katalyzátoru stále nevyužity. Předpokládá se, že na nevyužití katalyzátoru mohou mít vliv micelární emulze (1.2 Emulze), které vznikají v průběhu reakce. Emulze jsou stabilizovány mýdly, kterými se také část experimentu zabývá.

3.1. Sledování změn pH, vodivosti a viskozity při transesterifikaci

Při transesterifikační reakci se nejnázorněji sledují hodnoty pH a vodivosti ponořením měřící cely do reakční směsi a hodnoty dynamické viskozity pomocí rotačního viskozimetru. Hodnoty se zaznamenávaly vždy po přidavku metanolátu draselného do reakční směsi. Měření probíhalo několikrát a při různých teplotách.



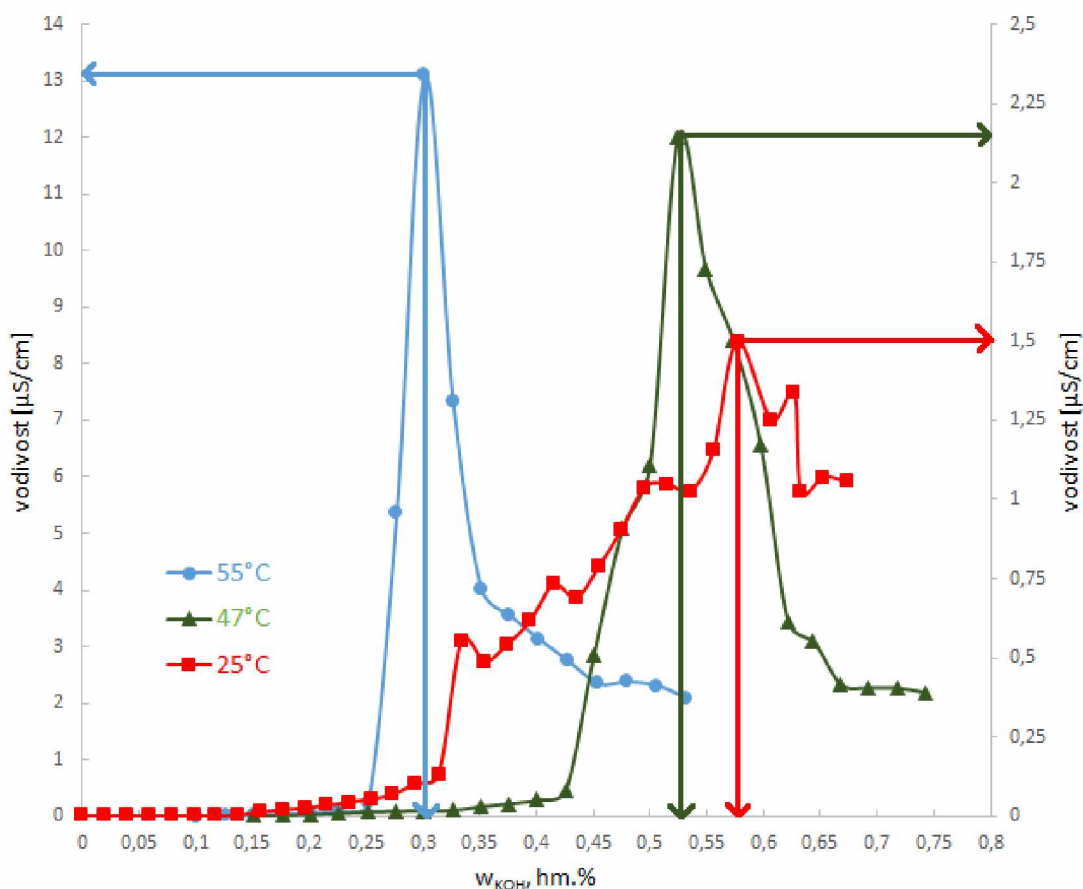
Obr. 13: Průběh vodivosti a pH u experimentu T2

Na obr. 13 je vyobrazen graf závislosti vodivosti a pH na hmotnostních procentech hydroxidu draselného přidaného do reakční směsi. Hodnota pH se po celou dobu reakce výrazně nemění a drží se v oblasti $pH = 12 - 13$. Na počátku reakce než dojde k přidání metanolu s hydroxidem je hodnota pH nestálá, protože se jedná o nevodné prostředí.

Na rozdíl od pH se vodivost v průběhu přidávání metanolátu draselného výrazně mění. Na počátku se hodnota vodivosti drží skoro na nulové hodnotě kvůli malému počtu volných iontů ve směsi. S dalšími přídávky metanolátu se množství iontů v roztoku zvyšuje a hodnota vodivosti stoupá. Po dosažení určité koncentrace rozpuštěného hydroxidu draselného ve směsi ($w_{KOH} = 0,52$ %) už nedochází ke zvyšování vodivosti, ale k jejímu poklesu. I přes další

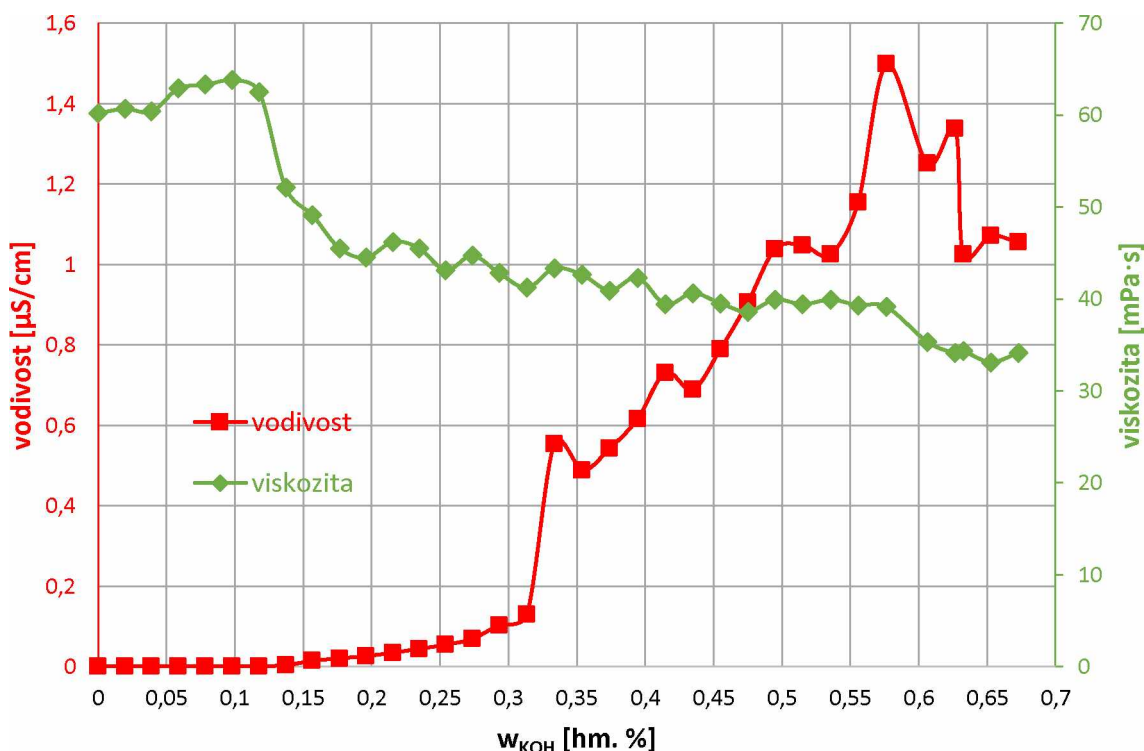
přidávky KOH v metanolu do směsi vodivost klesá z maximální hodnoty ($2,15 \mu\text{S}/\text{cm}$) skoro až na původní hodnotu vodivosti samotného oleje ($0,28 \mu\text{S}/\text{cm}$). Tento pokles vodivosti je vysvětlován vznikem emulzí, které jsou stabilizovány vznikajícími mýdly z vedlejší reakce při transesterifikaci. Polární látky (metanol, voda, ionty) obsažené v reakční směsi se „uzavřou“ do částic a pohlcují další přidávané polární látky (metanolát), a proto dál vodivost nestoupá, ale klesá a pak zůstává stabilní. Částice nemohou vznikat hned na začátku, protože ve směsi ještě není dostatek povrchově aktivních látek (mýdel).

Na vodivost při transesterifikaci má vliv i teplota. Při vyšší teplotě je dodáváno do směsi více energie, ionty se pak rychleji pohybují (vodivost je vyšší) a reakce probíhají také rychleji. Při 55°C byla maximální vodivost $13,11 \mu\text{S}/\text{cm}$, ale při 47°C již pouze $2,15 \mu\text{S}/\text{cm}$ a při 25°C $1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Teplota neměla vliv jen na velikost hodnoty vodivosti, ale i na koncentraci KOH, při které byla dosažena maximální vodivost. Při nižší teplotě bylo maximum posunuto k větší koncentraci hydroxidu. Vodivost také při nižší teplotě pomaleji klesala, což se projevilo zploštěním vodivostní křivky v grafu. Porovnání vlivu teploty na průběh vodivosti můžeme pozorovat v grafu na obr. 14.



Obr. 14: Porovnání vodivosti při různých teplotách reakční směsi

Viskozita se měřila pomocí rotačního viskozimetru. Ze začátku reakce byla hodnota viskozity nejvyšší (okolo 60 mPa·s), což je způsobeno dlouhými a rozvětvenými řetězci oleje. Po několika přídavcích metanolátu hodnota viskozity skokově klesla na hodnoty okolo 40 mPa·s, protože vznikl ester s nižší viskozitou a také došlo k naředění oleje metanolem. Další skokový pokles viskozity nastal při $w_{KOH} = 0,58 \text{ hm. \%}$ stejně jako pokles vodivosti. Průběh vodivosti a viskozity při 25°C u experimentu T3, lze pozorovat na obr. 15.



Obr. 15: Graf vodivosti a viskozity u experimentu T3 při 25°C

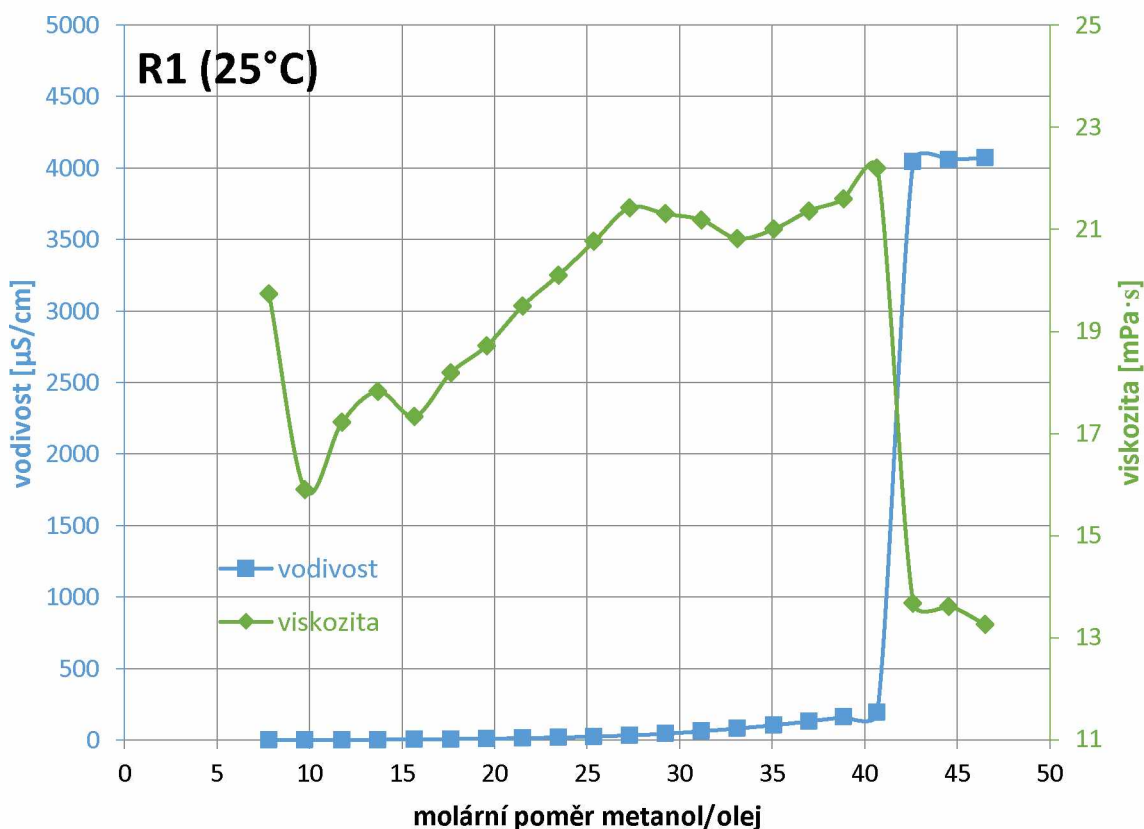
3.2. Změny vodivosti a viskozity při ředění metanolem po transesterifikaci

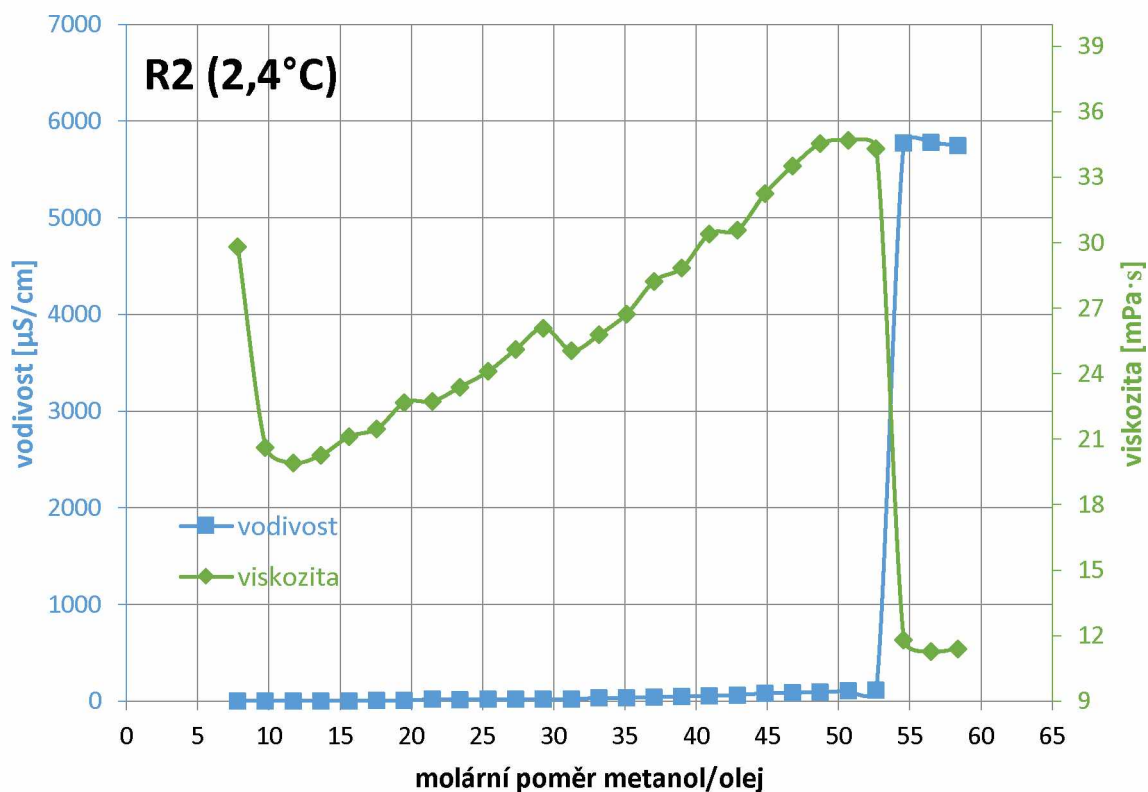
Skokové snížení vodivosti při transesterifikaci by mohlo být způsobeno vznikem obrácené emulze, kdy více polární látka je dispergována v méně polární. Po proběhnutí transesterifikace je v přebytku ester, který je nepolární, a aby došlo k rozbití emulze, bylo potřeba přidávat polární metanol.

Transesterifikace probíhala 90 minut při 60°C a následně se nechala reakční směs vychladnout na 25°C u experimentů R1 a R3. U experimentu R2 se chladilo ledem a teplota reakční směsi klesla na 2,4°C. Po vytemperování se přidával po 5 ml metanol a sledovaly se změny vodivosti a viskozity.

Vodivost byla neměnná až do molárního poměru metanolu k oleji (41:1) při teplotě 25°C a (52:1) při teplotě 2,4°C. Před skokem se hodnota vodivosti držela na nízké hodnotě, protože skoro všechny přidávaný metanol byl pohlcen částicemi micelární emulze. Skoková změna vodivosti byla způsobena uvolněním polární části emulze a pravděpodobným uzavřením nepolární části nebo vznikem roztoku bez emulze.

Oproti vodivosti se více měnila v průběhu přidávání metanolu viskozita. Viskozita byla samozřejmě ve směsi s nižší teplotou vyšší než ve směsi s vyšší teplotou. Po prvním přidavku metanolu došlo k menšímu skokovému snížení vodivosti způsobené naředěním směsi, ale dalšími přidavky metanolu se hodnoty viskozity stále zvyšovaly. Zvyšování viskozity bylo způsobeno zvětšováním polárních částic emulze, které kladly rotačnímu viskozimetru větší odpor. Ke skokovému poklesu viskozity došlo ve stejném okamžiku jako při nárůstu vodivosti. Porovnání obou průběhů vodivosti a viskozity při experimentech R1 a R2 lze pozorovat na obr. 16.





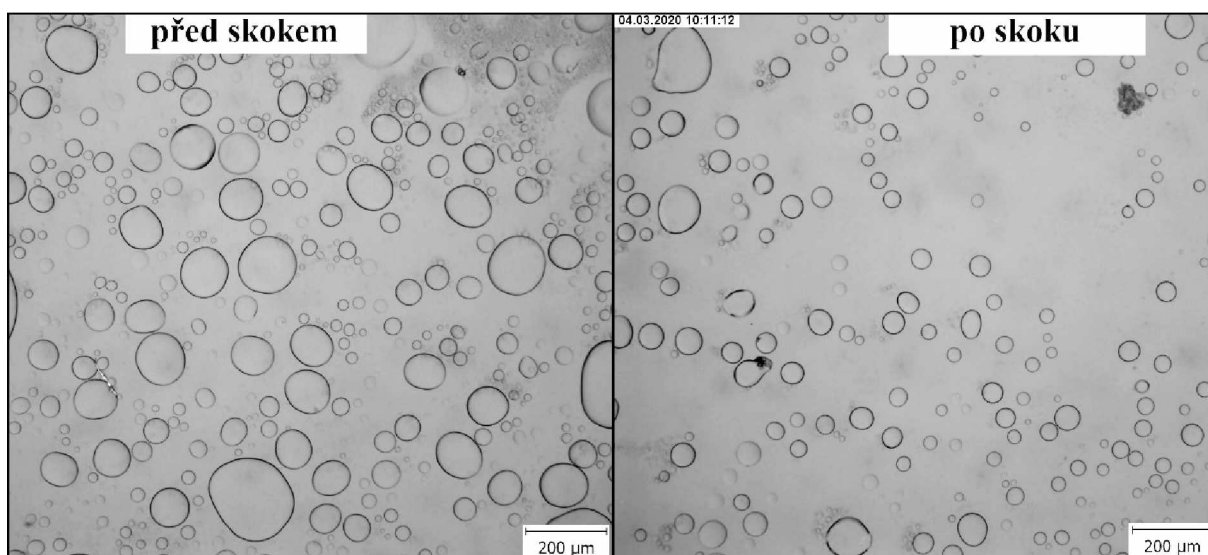
Obr. 16: Porovnání výsledků u experimentů R1 a R2

Další analýzou se zkoumaly rozměry vzniklých emulzních částic ve směsi před a po skoku. Pod optický mikroskop se vzaly tři vzorky (přídavek metanolu 60, 95, 110 ml). Ve vzorcích pod mikroskopem byly vidět částice o různé velikosti. Získané fotky částic byly analyzovány pomocí programu Fiji a výsledky jsou zaznamenány v tab. 8.

Tab. 8: Analýza částic pod mikroskopem

	před skokem		po skoku
Přídavek metanolu [ml]	60	95	110
Počet částic	377	428	323
Průměrná plocha [μm^2]	2331,4	1166,2	1078,6
Průměrný obvod [μm]	149,3	106,6	107,1
Průměrný průměr [μm]	13,79	11,65	11,67

Ve směsi byly pomocí optického mikroskopu pozorovány částice i po skokovém zvýšení vodivosti, což by mohlo znamenat, že došlo k otočení emulze. Po skoku by vznikla přímá emulze a uzavřeny by byly nepolární složky reakční směsi (estery). Na obr. 17 je porovnání částic před a po skoku, jak byly pozorovány pod optickým mikroskopem. Na první pohled můžeme pozorovat, že před skokem je částic mnohem více a mají větší rozměry než částice po skoku.

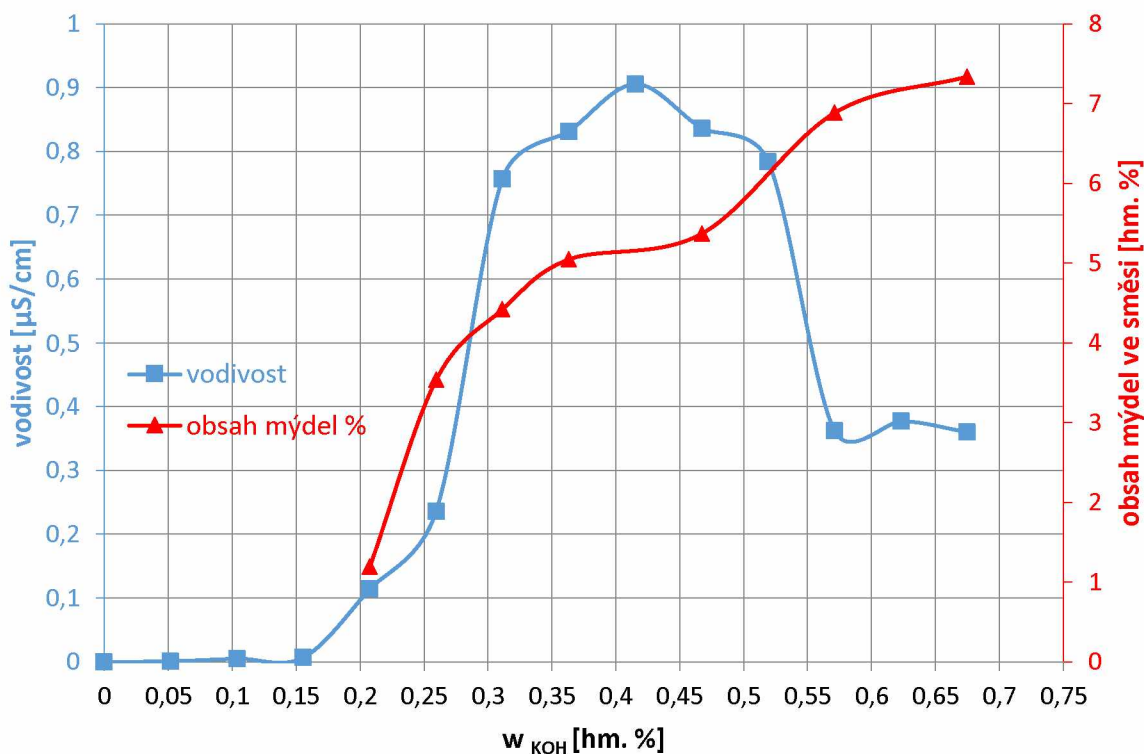


Obr. 17: Fotky z mikroskopu

3.3. Vliv mýdel na průběh transesterifikace

Na vznik a stabilitu emulzí mají vliv emulgátory, obsažené v reakční směsi, což jsou i mýdla vznikající vedlejší reakcí při transesterifikaci. Další experiment se zaměřil na obsah vznikajících mýdel v reakční směsi. Pomocí titrace se zjistil obsah mýdel v reakční směsi v závislosti na přidávku KOH v metanolu při experimentu M2 (Obr. 18).

Z grafu na obr. 18 se zjistilo, že vodivost začala klesat při 5 % hmotnostním obsahu mýdel v reakční směsi. Celá reakční směs měla hmotnost 309,4 g, a tudíž ve směsi při skokovém poklesu vodivosti bylo 15,47 g mýdel.



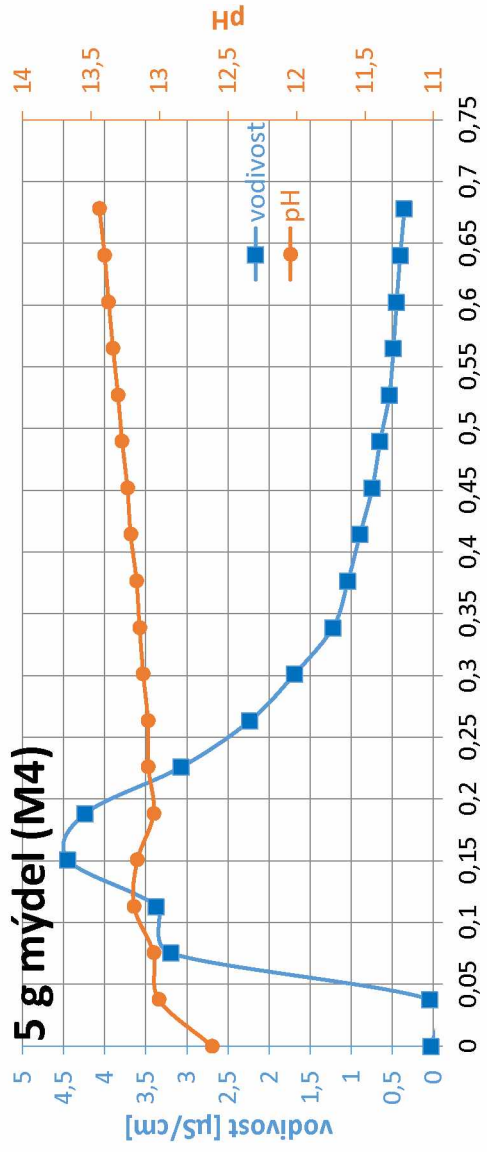
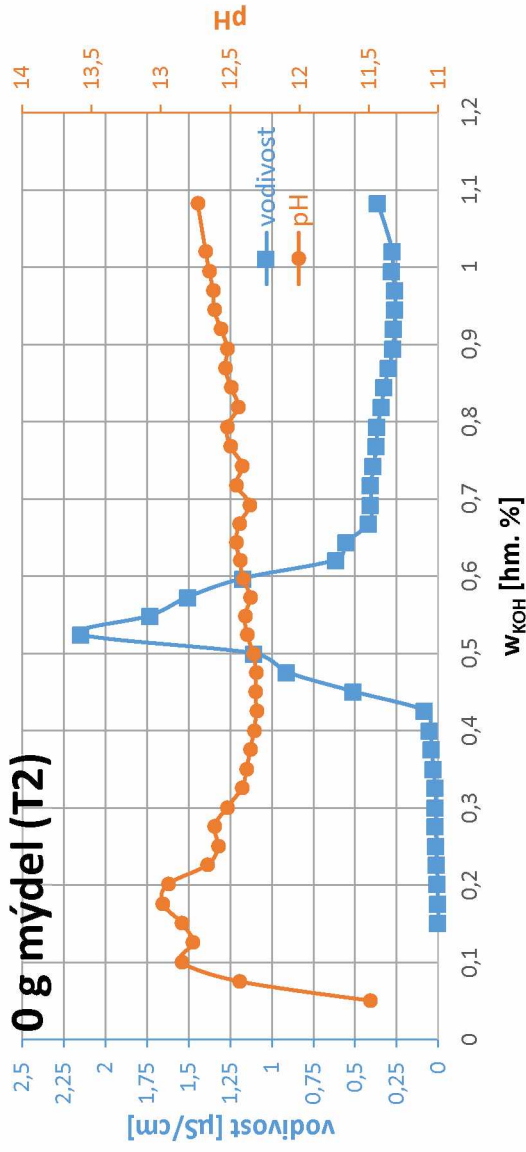
Obr. 18: Průběh vodivosti a obsahu mýdel u experimentu M2

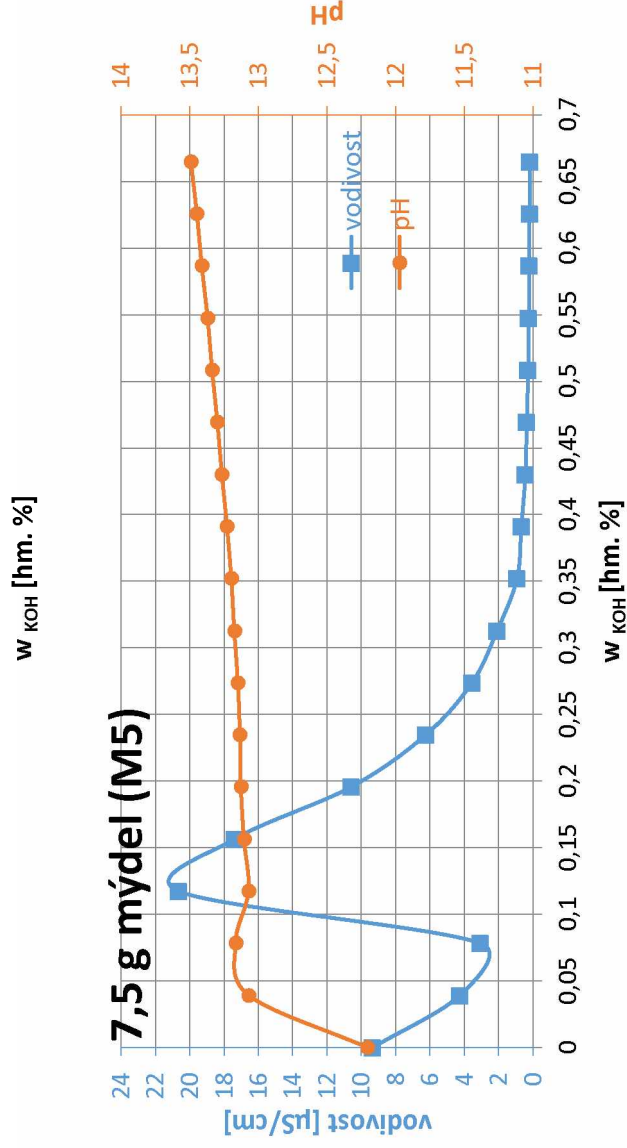
Nakonec se zkoumal vliv mýdel na pokles vodivosti při transesterifikaci. Různá množství práškových mýdel byla přidána ihned na začátku: u experimentu M4 se přidalo 5 g mýdel a u M5 7,5 g. Porovnání bez přídavku a s přídavky mýdel jsou vidět na obr. 19. Je vidět, že došlo k výraznému posunu maxima vodivosti po ose x doleva.

Přidáním práškových mýdel ihned na začátku do reakční směsi posunulo nárůst a následný skokový pokles vodivosti k nižší koncentraci hydroxidu draselného v reakční směsi. Čím více mýdel se přidalo, tím byla vodivost v maximu vyšší. Tento pokus potvrdil vliv mýdel na vodivostní skok při reakci. Přidáním mýdel nemuselo vznikat stejné množství mýdel (již byla přítomna) jako při normálních podmínkách, ale stačilo méně. Přehled, kdy nastal skokový pokles v tab. 9.

Tab. 9: Přídavek mýdel do reakční směsi

Hmotnost mýdel [g]	Vodivost v maximu [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Skokový pokles vodivosti w_{KOH} [hm. %]
0	2,15	0,525
5	4,45	0,151
7,5	20,63	0,117





Obr. 19: Porovnání vlivu přidávku mýdel na skokový pokles vodivosti

4. Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na popis chování katalyzátoru v průběhu transesterifikace. V teoretické části jsou popsány jednotlivé druhy transesterifikace, zejména homogenně katalyzovaná. Následně jsou popsány emulze (vznik, typy a vlastnosti). Vzniku emulzí napomáhají emulgátory, což jsou povrchově aktivní látky s hydrofobní a hydrofilní částí molekuly. Nejvíce pozornosti je v teoretické části věnováno možnostem sledování průběhu transesterifikace pomocí měření různých fyzikálních veličin, které se mění v průběhu reakce. Průběh reakce (in-situ) lze sledovat měřením pH, vodivosti nebo viskozity - používají se měřicí cely, které jsou ponořeny přímo do reakční směsi. Pomocí kapalinové nebo plynové chromatografie (je nutné odebírat vzorek) se zjišťuje složení reakční směsi a určuje se výtěžek esterů.

V experimentální části byla prováděna homogenně katalyzovaná transesterifikace za využití oleje, metanolu a hydroxidu draselného jako výchozích látek. Při transesterifikaci se měřila vodivost, viskozita a pH. Bylo zjištěno, že pH se v průběhu výrazně nemění, ale skokové změny byly zaznamenány u vodivosti. Vodivost ze začátku přidávání KOH v metanolu stoupala, ale vždy při určité koncentraci KOH ve směsi skokově klesla skoro až na nulovou hodnotu. V dalším experimentu se směs po reakci ředila metanolem, než došlo ke skokovému nárůstu vodivosti a následně se porovnávaly vzorky před a po skoku pod optickým mikroskopem. Zjistilo se, že by mohlo jít o micelární emulze, a proto se v dalším experimentu zkoušel vliv mýdel na skokový pokles vodivosti. Do reakční směsi se na začátku přidala prášková mýdla a při porovnání výsledků s experimenty bez přidání mýdel se zjistilo, že došlo k výraznému posunu skoku vodivosti při menším přídatku KOH v metanolu, to znamená, že pro skokový pokles vodivosti bylo třeba méně KOH.

Bylo zjištěno, že v průběhu transesterifikace vznikají částice emulze a na jejich vzniku mají výrazný podíl vznikající mýdla v průběhu reakce.

5. Seznam literárních zdrojů

1. Hughes, J., *Velká obrazová všeobecná encyklopedie*. Čes. vyd. 1 ed. 1999, Praha: Svojtka & Co. ISBN:80-7237-256-4
2. Boyle, G., *Renewable energy*. 2004: Open University. ISBN:0199261784
3. Gatzert, C., *The economics of power storage: theory and empirical analysis for central europe*. Vol. 63. 2008: Oldenbourg Industrieverlag. ISBN:3835631381
4. Ochodek, T., J. Koloničný, and P. Janásek, *Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy*. Energy Research Center VŠB, Technical University of Ostrava: Ostrava, Czech Republic, 2006: p. 24.
5. Hromádka, J., et al., *Technologie výroby biopaliv druhé generace*. Chem. listy, 2010. **104**: p. 784-790.
6. Singh, A., P.S. Nigam, and J.D. Murphy, *Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels*. Bioresource Technology, 2011. **102**(1): p. 10-16.
7. Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**(3): p. 248-268.
8. *Katedra fyzikální chemie UPCE*. [2020 26. 3.] Dostupný z: http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm#reakce.
9. Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda, *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001. **92**(5): p. 405-416.
10. SERPICO, M. and R. WHITE, *17-Oil, fat and wax*. Ancient Egyptian Materials and Technology, 2000: p. 390.
11. Kyselka, J., *TECHNOLOGIE OLEJŮ A TUKŮ V POTRAVINÁŘSKÉM PRŮMYSLU*.
12. Zamora, A. *Scientific Psychic*. [2020 26. 3.] Dostupný z: <https://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids1.html>.
13. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*. Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln. 1. Bioresource Technology, 1999. **70**(1): p. 1-15.
14. Lin, C.-Y. and Y.-W. Lin, *Fuel characteristics of biodiesel produced from a high-acid oil from soybean soapstock by supercritical-methanol transesterification*. Energies, 2012. **5**(7): p. 2370-2380.
15. *PENTA Chemicals unlimited*. [2020 24. 3.] Dostupný z: <https://www.pentachemicals.eu/>.
16. Čičmanec, P., et al., *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vydání první ed. 2016, Pardubice: Univerzita Pardubice. ISBN:978-80-7560-006-6
17. Muchlenov, I., et al., *Technologie katalyzátorů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
18. Lam, M.K., K.T. Lee, and A.R. Mohamed, *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(4): p. 500-518.
19. Abbaszaadeh, A., et al., *Current biodiesel production technologies: A comparative review*. Energy Conversion and Management, 2012. **63**: p. 138-148.
20. Pisarello, M.L. and C.A. Querini, *Catalyst consumption during one and two steps transesterification of crude soybean oils*. Chemical Engineering Journal, 2013. **234**: p. 276-283.
21. Neugebauer, J.M., [18] *Detergents: An overview*, in *Methods in Enzymology*, M.P. Deutscher, Editor. 1990, Academic Press. p. 239-253.

22. Hájek, M., F. Skopal, and J. Machek, *Simplification of separation of the reaction mixture after transesterification of vegetable oil*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008. **110**(4): p. 347-350.
23. Vávra, A., M. Hájek, and F. Skopal, *Acceleration and simplification of separation by addition of inorganic acid in biodiesel production*. Journal of Cleaner Production, 2018. **192**: p. 390-395.
24. Moazeni, F., Y.-C. Chen, and G. Zhang, *Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review*. Journal of Cleaner Production, 2019. **216**: p. 117-128.
25. Gupta, A., et al., *Nanoemulsions: formation, properties and applications*. Soft matter, 2016. **12**(11): p. 2826-2841.
26. McClements, D.J., *Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities*. Soft matter, 2012. **8**(6): p. 1719-1729.
27. Talavera-Prieto, N.M.C., et al., *Monitoring of the transesterification reaction by continuous off-line density measurements*. Fuel, 2020. **264**: p. 116877.
28. Westcott, C., *pH measurements*. 2012: Elsevier. ISBN:0323160603
29. Clark, W.M., et al., *Biodiesel transesterification kinetics monitored by pH measurement*. Bioresource Technology, 2013. **136**: p. 771-774.
30. Šmejda, V., *Potenciometrická měření chemických roztoků*. 2010.
31. Holubová, R., *Základy reologie a reometrie kapalin*. 2014. ISBN:8024441780
32. Majer, P., *Viskozita*. 2008, Technická Univerzita v Liberci.
33. Janalík, J., *Viskozita tekutin a její měření*. Ostrava: VŠB-TUO, 2010.
34. Diamante, L.M. and T. Lan, *Absolute viscosities of vegetable oils at different temperatures and shear rate range of 64.5 to 4835 s⁻¹*. Journal of food processing, 2014. **2014**.
35. Hartman, J.E., *Kinematic and Dynamic Viscosity of Diesel , Biodiesel , and JP-900 Compared to Other Non-Standard Fluids with a Demonstration of Viscosity Changes at Varying Temperatures*. Conference Proceedings, 2015.
36. Robinson, J.W., *Handbook of Spectroscopy: Volume I*. 2019: CRC press. ISBN:1351090003
37. Klouda, P., *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání ed. 2016, Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko. ISBN:978-80-86369-22-8
38. Fernandes, D.D., et al., *UV-Vis spectrometric detection of biodiesel/diesel blend adulterations with soybean oil*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014. **25**(1): p. 169-175.
39. Kania, P., *Infračervená spektrometrie*. PRAHA: VŠCHT PRAHA [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%20C4%20Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf>, 2007.
40. Knothe, G., *Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1999. **76**(7): p. 795-800.
41. Štulík, K., *Analytické separační metody*. 2004: Karolinum. ISBN:8024608529
42. Bartovský, T., *Provozní plynové chromatografy*. Automa, 2017. **4**: p. 24-29.
43. Coufal, P. *High Performance Liquid Chromatography, HPLC*. [2020 14. 4.] Dostupný z: <https://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/hplc.html>.