

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Martin Kerlín

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Možnosti snížení obsahu mastných kyselin v olejích a esterech

Bakalářská práce

2022

Martin Kerlín

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Kerlín**
Osobní číslo: **C19069**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Možnosti snížení obsahu mastných kyselin v olejích a esterech**
Téma práce anglicky: **The possibilities of decrease of free fatty acids in oil and esters**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši o možnostech (trans)esterifikace olejů/tuků s vyšším obsahem mastných kyselin a jejich snížení.
2. Dále se zaměřte na popis, získávání a případné využití mastných kyselin.
3. Proveďte pokusy se snížením obsahu mastných kyselin ve směsi s estery za kyselé katalýzy.
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 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem: Možnosti snížení obsahu mastných kyselin v olejích a esterech, 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 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 27.06.2022

Martin Kerlín

Poděkování

Rád bych zde poděkoval panu doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za vedení při psaní bakalářské práce, získané zkušenosti a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Davidu Kociánovi za pomoc v laboratoři. A na závěr děkuji své rodině za podporu při studiu.

Anotace

Práce se zabývá možností snížení obsahu mastných kyselin v olejích a esterech pomocí kyselé transesterifikace. V teoretické části byla popsána transesterifikace a esterifikace, použité suroviny, různé druhy katalýzy (homogenní, heterogenní a enzymatická) a použité analytické metody. Bylo popsáno měření čísla kyselosti, jodového čísla a stanovení obsahu esterů, monoglyceridů, diglyceridů a triglyceridů plynovou chromatografií. Cílem bylo provést esterifikaci zbytkových mastných kyselin ve směsi s estery mastných kyselin. Bylo provedeno 8 pokusů s různými vstupními podmínkami (poměr alkoholu k oleji, teplota a čas reakce). Bylo zjištěno, že při reakci dochází k transesterifikaci, esterifikaci, ale i k mírné hydrolyze dvojných vazeb. Z pokusů byla sestavena rovnice pro výpočet čísla kyselosti v závislosti na výchozích podmínkách.

Klíčová slova

Transesterifikace, bionafta, číslo kyselosti

Title

The possibilities of decrease of free fatty acids in oils and esters

Annotation

The work deals with the possibilities of reducing the content of fatty acids in oils and esters by acid transesterification. The theoretical part describes the transesterification and esterification, raw materials used, various types of catalysis (homogeneous, heterogeneous and enzymatic) and analytical methods used. Measurement of acid number, iodine number and determination of esters, monoglycerides, diglycerides and triglycerides by gas chromatography have been described. The aim was to perform esterification of residual fatty acids in a mixture with fatty acid esters. Eight experiments were performed with different input conditions (alcohol to oil ratio, temperature and reaction time). It was found that the reaction results in transesterification, esterification, but also a slight hydrolysis of double bonds. The equations for calculating the acid number depending on the initial conditions were compiled from the experiments.

Keywords

Transesterification, biodiesel, acid number

OBSAH

1. Úvod.....	11
2. Teoretická část	12
2.1. Transesterifikace a esterifikace	12
2.2. Suroviny	13
2.2.1. Olej/tuk.....	13
2.2.2. Alkohol.....	14
2.3. Katalýza.....	16
2.3.1. Homogenní katalýza.....	17
2.3.2. Heterogenní katalýza.....	18
2.3.3. Enzymatická katalýza.....	19
2.4. Použité analytické metody.....	20
3. Experimentální část.....	22
3.1. Provedení reakce	22
3.2. Analytické metody.....	24
4. Výsledky a diskuse	26
5. Závěr	30
6. Použitá literatura	31

Seznam ilustrací a tabulek

Ilustrace:

Obr. 1: Transesterifikace (A) triglyceridů s methanolem (B) jednotlivé kroky transesterifikace [5].....	12
Obr. 2: Fischerova esterifikace	13
Obr. 3: Obecná struktura triglyceridu	13
Obr. 4: Modelový příklad grafického záznamu změny energie v průběhu chemické reakce bez katalyzátoru (vlevo) a s přidavkem katalyzátoru (vpravo) [15]	16
Obr. 5: Schéma plynového chromatografu [21]	21
Obr. 6: Tlakový reaktor Parr.....	23
Obr. 7: Plynový chromatograf Shimadzu - GC 2010	25
Obr. 8: Chromatogram.....	27

Tabulky:

Tab. 1: Zastoupení vyšších mastných kyselin ve vybraných olejích [8] [9].....	14
Tab. 2: Výtěžek transesterifikace pro různé molární poměry pro slunečnicový olej a methanol při 60 °C [12]	15
Tab. 3: Převod hodnot na normalizované hodnoty	22
Tab. 4: Vstupní hodnoty experimentu	22
Tab. 5: Znormalizované hodnoty přepočtené na reálné i s výsledky.....	26
Tab. 6: Výsledky měření na chromatografu	28
Tab. 7: Hodnoty experimentu s neutralizací kyseliny fosforečné	28
Tab. 8: Normalizované vstupní a výstupní hodnoty verifikačního měření.....	29
Tab. 9: Reálné hodnoty použité při verifikačním měření	29

Seznam zkratk a značek

FAAE	Alkylester mastné kyseliny
FFA	Volné mastné kyseliny
FID	Plamenově-ionizační detektor
MEŘO	Methylester řepkového oleje
MK	Mastná kyselina
RPM	Otáčky za minutu
TAG	Triacylglycerol
$MR_{M/O}$	Molární poměr methanolu k oleji [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
$MR_{U/K}$	Molární poměr uhličitanu sodného ke kyselině fosforečné [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	Látkové množství uhličitanu sodného [mol]
$n_{\text{kys. fosforečná}}$	Látkové množství kyseliny fosforečné [mol]
t	Čas [h]
$w_{K/O}$	Hmotnostní procento kyseliny fosforečné k oleji [%]
ΔH	Entalpie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

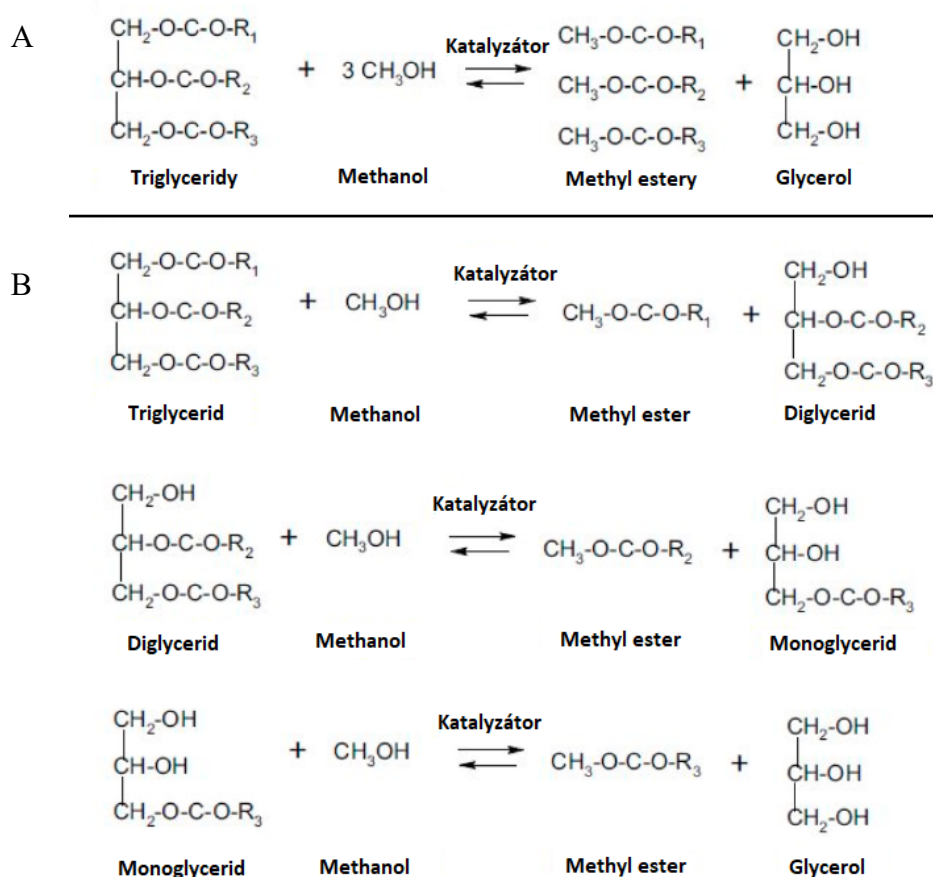
1. Úvod

Moderní společnost se při své činnosti do značné míry spoléhá na motory na fosilní paliva. Míra spotřeby fosilních paliv v posledních dvou stoletích dramaticky vzrostla. Rychlý růst průmyslu a rostoucí počet populace lidí zvýšil poptávku po palivech na bázi ropy a jejich cenu. To také způsobilo vážné ekologické problémy jako je změna klimatu, emise skleníkových plynů a globální oteplování. Cennou alternativou k naftě a příbuzným fosilním palivům je bionafta: kapalné palivo získávané z tuků a olejů rostlin, zvířat a dalších zdrojů. V souvislosti s dnešními obavami o životní prostředí a omezenými zdroji fosilních paliv se bionafta stala životaschopným řešením obou problémů. V současné době se stala biopaliva uznávaná po celém světě a dosáhla jednoho z nejrychleji rostoucích odvětví globálního energetického hospodářství. To vede ke zvýšení výroby a zajištění příležitosti pro země, aby splnily své cíle v oblasti snižování skleníkových plynů a posílily postavení zemědělců ve venkovských komunitách, vytvořením nových pracovních míst a zdrojů příjmů. Pokročilá bionafta má schopnost snížit emise oxidu uhličitého až o 70-90 % v porovnání s konvenčními fosilními palivy. Její syntéza byla zkoumána v rámci výzkumu v posledních několika desetiletích. Lze ji získat transesterifikací olejů nebo esterifikací volných mastných kyselin (FFA), přičemž tyto reakce vyžadují přítomnost alkoholu, za vzniku alkylesterů mastných kyselin (FAAE). Triglyceridy se přirozeně vyskytují v rostlinných olejích a živočišných tucích. Na světě se pěstuje více než 350 olejnatých druhů plodin, které se využívají jako potenciální suroviny pro výrobu bionafty. Nejedlé druhy rostlin obsahující olej v semenech lze pěstovat ve znečištěné půdě a mají nízké nároky na pěstování, díky jejich schopnosti produkovat obrovské výnosy s malým nebo žádným úsilím. Některé vlastnosti bionafty jsou dokonce lepší než u nafty vyráběné z ropy. Vyšší bod vzplanutí zajišťuje bezpečnost bionafty při přepravě nebo distribuci, zatímco vyšší cetanové číslo znamená, že bionafta má vyšší účinnost spalování. Obecně platí, že při spalování bionafty dochází ke snížení emisí oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, oxidů dusíku a oxidů síry ve výfukových plynech. Snížení emisí je prospěšné pro životní prostředí, zejména oxidu uhličitého, protože je jedním z hlavních skleníkových plynů, které přispívají k jevům globálního oteplování [1] [2] [3].

2. Teoretická část

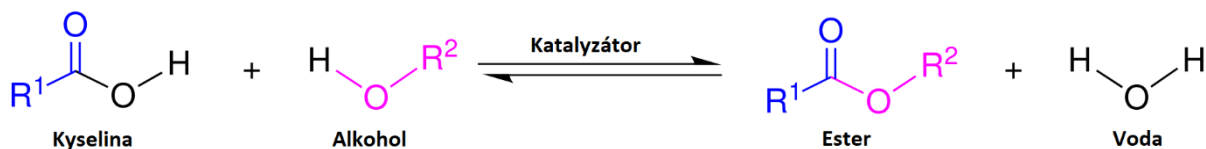
2.1. Transesterifikace a esterifikace

Při transesterifikační reakci reagují triglyceridy s alkoholem za pomoci kyselého, bazického nebo enzymatického katalyzátoru. Alkohol reaguje s mastnou kyselinou za vzniku monoalkylesterů a vedlejšího produktu glycerolu (obr. 1). Transesterifikace probíhá při reakci oleje s alkoholem v sérii tří následných reakcí. Postupně se triglyceridy přeměňují na diglyceridy, následuje přeměna diglyceridů na monoglyceridy a nakonec se vytvoří molekula glycerolu. V každém kroku vzniká molekula methylesteru, což je hlavní složka bionafty [4].



Obr. 1: Transesterifikace (A) triglyceridů s methanolem (B) jednotlivé kroky transesterifikace [5]

Dalším způsobem esterifikace karboxylové kyseliny je Fisherova esterifikace, což je reakce karboxylové kyseliny a jednoduchého alkoholu, kdy se připravují alkylestery v přítomnosti minerální kyseliny jako katalyzátoru (obr. 2) [6].



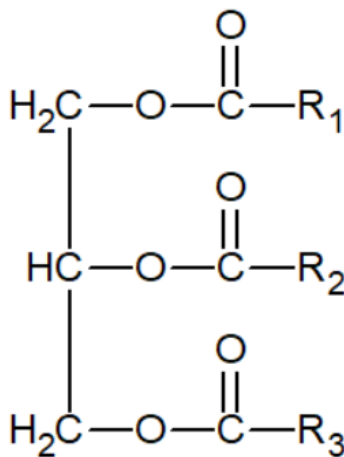
Obr. 2: Fischerova esterifikace

2.2. Suroviny

2.2.1. Olej/tuk

Olej je kapalina tvořená molekulami, které tvoří hydrofobní uhlovodíkové řetězce. Oleje jsou obvykle povrchově aktivní hořlaviny IV. třídy. Většina olejů jsou nenasycené lipidy, které jsou při pokojové teplotě kapalné. Mohou být živočišného nebo rostlinného původu a mohou být těkavé nebo netěkavé. Mají využití v potravinářství (olivový olej), paliva (topný olej), mazání (motorový olej) a výrobu mnoha typů barev, plastů a dalších materiálů [7].

Triglyceridy (triacylglycerol, TAG) jsou hlavní složkou rostlinných olejů nebo živočišných tuků. Triglyceridy jsou obecně tvořeny molekulou glycerolu, na níž jsou pomocí esterových vazeb vázány tři molekuly mastných kyselin. Obr. 3 znázorňuje obecnou strukturu triglyceridu. Oleje a tuky dále obsahují vodu, barviva, volné mastné kyseliny a malá množství monoglyceridů a diglyceridů.



Obr. 3: Obecná struktura triglyceridu

Různé oleje či tuky mají různé zastoupení jednotlivých mastných kyselin (tab. 1) a mírné odchylky složení lze zaznamenat i u složení olejů a tuků stejného druhu. Tyto rozdíly jsou způsobeny rozdílnými klimatickými podmínkami, odlišnou kvalitou půdy, typem odrůdy a dalšími faktory.

Tab. 1: Zastoupení vyšších mastných kyselin ve vybraných olejích [8] [9]

Olej/tuk	Obsah vyšších mastných kyselin [hm. %]					
	Palmitová	Stearová	Olejevá	Linolová	Linolenová	Ostatní
Bavlníkový	28	1	13	58	0	0
Hovězí lůj	25	18	36	3	1	0
Lněný	6	3	19	24	47	1
Palmový	44	5	39	11	0	1
Řepkový	3	1	64	22	8	2
Slunečnicový	6	3	17	74	0	0
Sójový	12	3	23	55	6	1
Vepřové sádlo	24	13	41	10	1	0

Řepkový olej je pro transesterifikaci nejpoužívanější v Evropě a celosvětově nejpoužívanější je sójový olej. Pro transesterifikaci lze použít i odpadní oleje, které je třeba před reakcí vyčistit [10] [11].

Předběžná úprava použitého oleje

Odstranění nečistot jako je voda, špína a zbytky jídla po smažení se označuje jako proces předúpravy. Tento proces je prospěšný pro lepší výtěžnost výroby bionafty. Prvním krokem čištění oleje je filtrace, což odstraní významné nečistoty. Poté se upravený odpadní olej nalije na několik dní do nádrže, aby se usadily menší částice a vytvořily se dvě vrstvy: olej a emulze olej-voda. Dále je vrstva emulze olej-voda zahřívána po dobu 24 hodin, aby se odstranil obsah vody při 100 °C. Bezvodý olej dále následně transesterifikuje [4].

2.2.2. Alkohol

Alkohol je další nejdůležitější surovinou pro výrobu bionafty. Alkoholy používané pro transesterifikaci jsou primární a sekundární monohydrické alifatické alkoholy obsahující 1-8 atomů uhlíku. Pro výrobu bionafty byla zkoumána řada alkoholů, přičemž v průmyslu se používá pouze methanol. Dalšími alkoholy využívanými ve výzkumu jsou alkoholy s krátkým řetězcem jako je ethanol, propanol, butanol, isopropanol, terc-butanol a rozvětvené alkoholy, avšak tyto alkoholy jsou finančně nákladné. Methanol je zvláště výhodný kvůli jeho fyzikálním a chemickým vlastnostem (nízká hygroskopičnost). Volby alkoholu a molárního poměru k oleji má vliv na výtěžek transesterifikace (tab. 2). Alkoholy již od ethanolu výše jsou hygroskopické a mohou snadno absorbovat vodu z okolního vzduchu.

Tab. 2: Výtěžek transesterifikace pro různé molární poměry pro slunečnicový olej a methanol při 60 °C [12]

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

Methanol

Methanol je nejjednodušší alifatický alkohol. Jedná se o těkavou hořlavou kapalinu s bodem varu 64,7 °C za normálního tlaku. Původně byl methanol vyráběn tzv. suchou destilací dřeva (především bukového), jejíž produktem byla směs kyseliny octové, acetonu a methanolu. Odtud někdy bývá nazýván dřevný líh. V současné době se methanol vyrábí katalyzovanou hydrogenací oxidu uhelnatého ze syntézního plynu, jak ukazuje rovnice (1) [10] [11]:



Jak již bylo zmíněno, pro výrobu bionafty prostřednictvím transesterifikační reakce je nejpoužívanějším alkoholem methanol [13].

Kyselina fosforečná

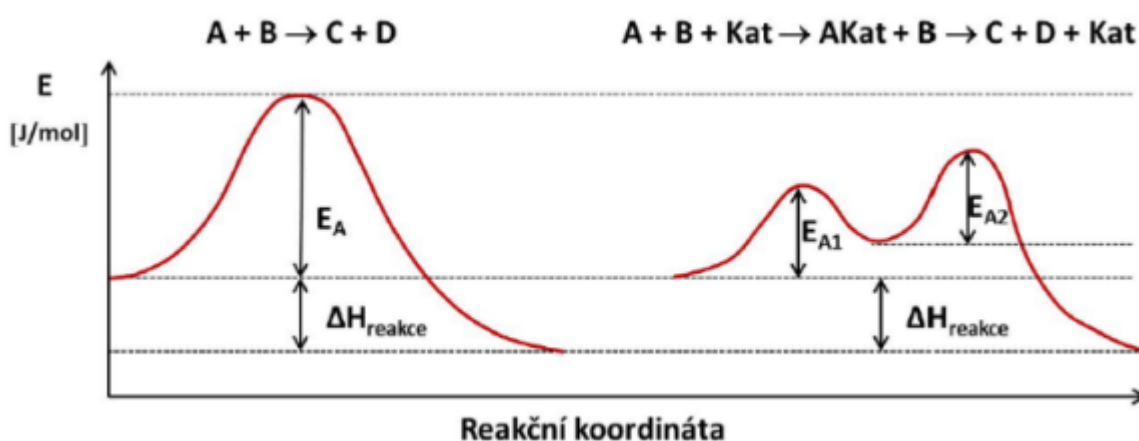
Kyselina fosforečná je anorganická sloučenina s chemickým vzorcem H₃PO₄. Je to bezbarvá nestabilní pevná látka, běžně se vyskytuje jako 85% vodný roztok, což je bezbarvá, netěkavá sirupovitá kapalina bez zápachu. Je hlavní průmyslovou chemikálií, která je součástí mnoha hnojiv.

Kyselina fosforečná se průmyslově vyrábí termickým nebo extrakčním způsobem. Extrakčním způsobem se minerál obsahující fosfát, jako je fluorapatit, rozkládá kyselinou sírovou. Síran vápenatý (sádra, CaSO₄) je vedlejší produkt, který se odstraňuje jako fosfosádrovec. Plynný fluorovodík proudí do mokré (vodní) pračky produkující kyselinu fluorovodíkovou. Roztok kyseliny fosforečné obvykle obsahuje 23–33 % P₂O₅ (32–46 % H₃PO₄). Může se koncentrovat za účelem výroby kyseliny fosforečné komerční nebo obchodní kvality, která obsahuje asi 54–62 % P₂O₅ (75–85 % H₃PO₄). Dalším odstraněním vody se získá kyselina superfosforečná

s koncentrací P_2O_5 nad 70 % (odpovídá téměř 100 % H_3PO_4). Kyselina fosforečná může být dále čištěna odstraněním sloučenin arsenu a dalších potenciálně toxických nečistot. K výrobě kyseliny fosforečné pro potravinářské účely se fosforečnanová ruda nejprve redukuje koksem v elektrické obloukové peci na elementární fosfor. Přidává se také oxid křemičitý, což má za následek výrobu kalciumsilikátové strusky. Elementární fosfor se oddestiluje z pece a spálí se vzduchem za vzniku vysoce čistého oxidu fosforečného, který se rozpustí ve vodě za vzniku kyseliny fosforečné [14].

2.3. Katalýza

Katalýza je jedním z nejpoužívanějších prostředků k ovlivnění rychlosti reakce. Jedná se o zvýšení rychlosti chemické reakce přidávkem chemické látky (katalyzátoru) do reakční směsi. Katalyzátor však svou přítomností nemění chemickou podstatu ani polohu rovnováhy reakce, jejíž rychlost ovlivňuje¹. Je tedy látkou, která do reakce vstoupí jako výchozí a beze změny vystoupí, aniž by významně změnil složení reakční směsi. Princip působení katalyzátoru na danou chemickou reakci je založen na snížení aktivační energie této reakce. Přidávkem i malého množství katalyzátoru lze tedy překonat vysokou aktivační energii chemické reakce nebo jednoho z reakčních kroků celkového reakčního mechanismu a energeticky náročný krok rozložit na sekvenci následných kroků s výrazně nižší aktivační energií (obr. 4). Katalyzátor tedy svou přítomností urychlí průběh reakce, ale nezmění celkovou entalpii (ΔH), Gibbsovu energii a rovnovážnou konstantu reakce [15].



Obr. 4: Modelový příklad grafického záznamu změny energie v průběhu chemické reakce bez katalyzátoru (vlevo) a s přidávkem katalyzátoru (vpravo) [15]

Dle skupenství katalyzátoru a reakční směsi se rozlišuje homogenní a heterogenní katalýza.

¹ Látky snižující svou přítomností rychlost reakce se nazývají inhibitory a pozorovaný efekt se nazývá inhibice.

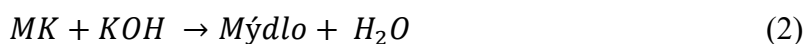
2.3.1. Homogenní katalýza

Při homogenní katalýze jsou katalyzátor i reakční směs v jedné fázi (ve stejném skupenství) [15]. Zvyšující se přebytek alkoholu v reakci podporuje tvorbu produktů, ale zároveň ztěžuje separaci glycerolu od ostatních produktů. Proto je třeba stanovit optimální molární poměr pro každý katalyzátor podle optimalizace experimentů [16]. Homogenní katalyzátory pro transesterifikaci jsou silně alkalické nebo kyselé látky, které jsou dobře rozpustné v alkoholu. Alkalické homogenní katalyzátory jsou nejběžnější, kvůli jejich nízké ceně a vysoké účinnosti. Nejoblíbenější jsou NaOH a KOH nebo jejich alkoholáty (zejména NaOCH₃). Jsou jediné používané v průmyslovém měřítku [17].

Alkalický katalyzátor

Alkalicky katalyzovaná transesterifikační reakce využívá hydroxid sodný nebo draselný jako katalyzátory a probíhá v krátkých reakčních časech (60 min). Tyto katalyzátory mají vysokou katalytickou aktivitu, dobrou dostupnost a cenu. Hydroxid sodný se přednostně používá v průmyslovém měřítku kvůli jeho vyšší čistotě. Hydroxid draselný je ve směsi výhodný, protože při neutralizaci s kyselinou fosforečnou vzniká fosforečnan draselný, který lze použít jako hnojivo². Za zmínku stojí že účinnost tohoto typu katalýzy je přímo závislá na koncentraci nečistot (MK a H₂O) ve vstupní surovině. Kromě toho může docházet k tvorbě mýdla v závislosti na použité surovině. Například oleje po smažení mají vysoký obsah FFA a vody, což znemožňuje výrobu bionafty metodou homogenní alkalické katalýzy [16].

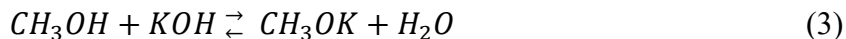
Voda je v malém množství zastoupena jak v oleji, tak v methanolu i katalyzátoru. Obsah vody negativně ovlivňuje transesterifikaci tvorbou mýdel a snížením koncentrací výchozích složek (snížení reakční rychlosti), a proto je nutné jej snížit na minimální množství. Dlouhodobým stáním při kontaktu oleje s vodou dochází k hydrolýze triglyceridů na volné mastné kyseliny, které při transesterifikaci vedou k tvorbě mýdla a nízké výtěžnosti esterů, jak znázorňuje rovnice (2) [13].



Při reakci (3) alkoholu s hydroxidem vzniká alkoholát a voda. Jedná se o rovnovážnou reakci a obsah vody vznikající v reakci je důležitý pro správné provedení reakce. Pokud je vody hodně, rovnováha se posouvá doleva a hydroxid pak způsobuje zmýdelnění, které je nežádoucí. Nízký

² Nejvíce využívanými hnojivy jsou NPK hnojiva.

obsah vody rovnováhu posouvá doprava a alkoholát vede k transesterifikaci, protože TAG nereaguje s alkoholem, ale alkoholátem.



Kyselý katalyzátor

Použití kyselých katalyzátorů je mnohem účinnější než použití bazických katalyzátorů, pokud zdroje TAG obsahují více než 1 % hm. mastných kyselin a velký obsah vody. Kyselé katalyzátory jsou méně citlivé vůči nečistotám a to znamená, že je lze použít při katalýze méně čistých olejů. Kyseliny jsou schopny současně esterifikovat FFA a transesterifikovat TAG, ale jsou až 4000krát pomalejší než reakce katalyzované bázi. Použití kyselých katalyzátorů poskytuje vysoký výtěžek esterů, protože nedochází k reakci zmýdelnění, ale vyžaduje vysokou teplotu (nad 100 °C), vysoký molární poměr alkohol/olej (více než 6:1) a delší reakční dobu (3-48 h). Kyselé katalyzátory zkoumané v homogenních reakcích jsou obvykle kyselina sírová a chlorovodíková. Reakce s kyselými katalyzátory nejsou ovlivněny množstvím FFA v olejích. Zbytky kyselého katalyzátoru je nutné odstranit, protože může napadat kovové části reaktoru a způsobovat korozi [16] [17].

2.3.2. Heterogenní katalýza

Při heterogenní katalýze jsou katalyzátor i reakční směs v různých fázích a vlastní reakce probíhá na fázovém rozhraní. Heterogenní katalyzátory musí být chemicky stabilní, opakovaně použitelné, mít vysokou aktivitu při teplotách okolí (25 °C) a být cenově dostupné. Používané heterogenní katalyzátory se obvykle skládají z oxidů kovů, alkalických zeolitů a jílu. Používají se v reakcích, které využívají vstupní suroviny vysoké čistoty a nízkého obsahu FFA a vody. Výhoda heterogenních katalyzátorů je, že vzniká velmi čistý glycerol [15]. Heterogenní katalyzátory mohou vyřešit problémy se separací katalyzátorů a jejich opětovným použitím. Jsou to pevné látky (rozpuštěné v alkoholech) s alkalickými nebo kyselými vlastnostmi, které mohou být ve formě prášků, monolitů nebo nanesených na nějakém materiálu. Mohou to být impregnované materiály, oxidy kovů (kovy alkalických zemin, přechodné kovy), různé typy směsných oxidů (Ca-Al, Mg-Al, Mg-Fe atd.), oxidy kovů na nosiči, CaO z potravinového odpadu, NaX zeolity, heteropolykyselina, potažený ZnO, katalyzátor pocházející z biomasy a tak dále. Tyto katalyzátory jsou považovány za šetrné k životnímu prostředí kvůli klesající spotřebě vody během separace esterů z glycerolu a zejména čištění esterů, protože se snadno získávají z reakční směsi. Další nespornou výhodou je jejich opětovná použitelnost, která by mohla z výroby bionafty udělat kontinuální proces. Hlavní nevýhodou heterogenních

katalyzátoru je nižší aktivita než u homogenních, protože reakce probíhá pouze na aktivních centrech. To je důvod, proč transesterifikace obvykle probíhá při vyšším molárním poměru alkoholu k oleji, vyšším množství katalyzátoru a vyšší teplotě, než je teplota varu alkoholu při atmosférickém tlaku (nutnost tlakového reaktoru). To jsou hlavní důvody, proč se v průmyslovém měřítku nepoužívají heterogenní katalyzátory. Kromě toho může být syntéza katalyzátorů značně obtížná a časově náročná. Důležitým parametrem je také vysoká stabilita katalyzátoru, to znamená, že není nutné téměř žádné vyplavování kovů do reakčních produktů [16].

Alkalický katalyzátor

Hlavní nevýhoda těchto katalyzátorů (např. směsných oxidů) je spojena s vysokou teplotou, vysokým tlakem a stabilitou aktivních míst po transesterifikaci, čímž se snižuje jejich katalytická aktivita [16].

Kyselý katalyzátor

Jako kyselé katalyzátory se používají anorganické, polymerní materiály a sulfonované uhlovodíky. Tuhé kyselé heterogenní katalyzátory mají výhodu oproti bazickým, protože jsou méně citlivé na přítomnost FFA a lze je použít v reakcích, kde jsou vstupní suroviny nižší kvality. Heterogenní kyselé katalyzátory lze použít jako předúpravu ke snížení obsahu FFA nebo při vyšších teplotách současně esterifikovat FFA a transesterifikovat triacylglyceroly bez tvorby mýdla, čímž se sníží počet čisticích kroků. Vzhledem k nižší aktivitě kyselého katalyzátoru jsou však nutné vyšší reakční teploty (nad 100 °C), což zvyšuje spotřebu energie v procesu. Další nevýhoda je spojena s vyluhováním katalyzátoru (imobilizované minerální kyseliny na nosiči, heteropolykyseliny nebo zeolity) [16].

2.3.3. Enzymatická katalýza

Výroba bionafty pomocí enzymatické katalýzy je považována za ekologicky správnou a účinnou cestu. Proces má několik výhod: nižší spotřeby energie díky nižší reakční teplotě (25-40 °C) a imobilizovaný enzym lze znovu použít. Typ katalýzy se však v průmyslovém měřítku nepoužívá kvůli vysokým nákladům na enzymy, které jsou mnohem vyšší než u homogenní katalýzy [16]. Enzymatické katalýze je v dnešní době věnována velká pozornost. Jako katalyzátory se používají různé typy lipáz. Kromě toho jsou lipázy velmi často imobilizovány na různých nosičích. Enzymové katalyzátory jsou necitlivé na obsah FFA a vody ve vstupním oleji, to znamená, že lze použít oleje s vysokým obsahem FFA a vody. Další velkou výhodou je snadná regenerace glycerolu z esterů, protože neprobíhá saponifikační reakce.

Enzymatický katalyzátor má také některá omezení, jako je prodloužená reakční doba (až 10 h), nízký výtěžek a možnost deaktivace enzymu alkoholem, zejména methanolem [17].

2.4. Použité analytické metody

Číslo kyselosti

Číslo kyselosti vyjadřuje obsah volných mastných kyselin a vyjadřuje se jako hmotnost KOH (v mg), potřebná k neutralizaci kyselin, které jsou obsaženy v 1 g oleje (tuku) (rovnice (4)) [18]. Stanovuje se přímou titrací oleje (tuku) rozpuštěného v roztoku toluenu a ethanolu (1:1) roztokem KOH na indikátor fenolftalein do růžového zbarvení. Metoda byla prováděna pomocí normy [19].

$$\text{číslo kyselosti} = \frac{M_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{m_{\text{olej}}} \quad (4)$$

Jodové číslo

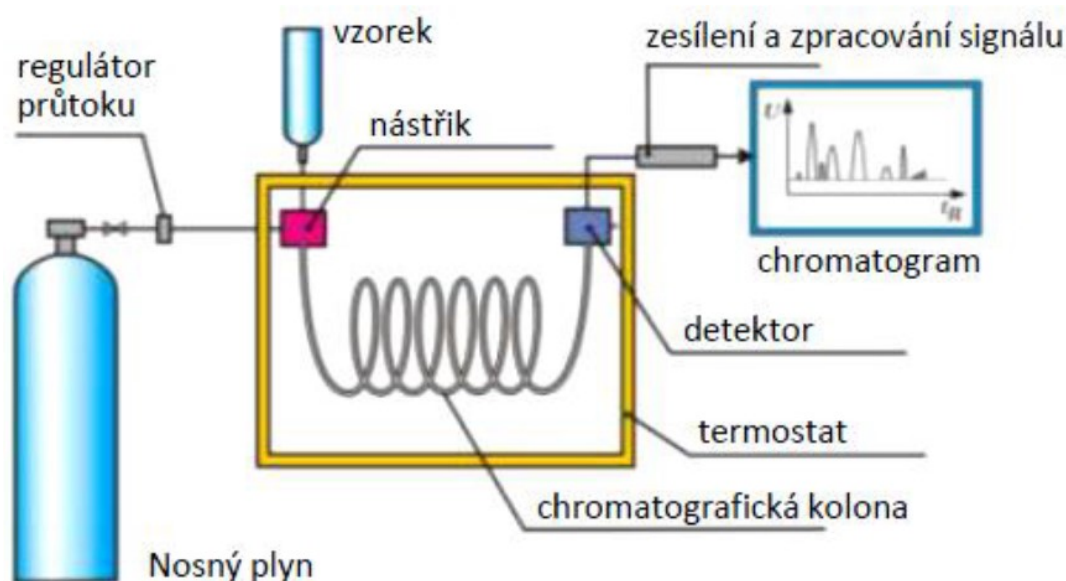
Jodové číslo je měřítkem nenasycenosti oleje (tuku), neboli obsahu dvojných vazeb. Udává se jako množství halogenu vyjádřené hmotností jodu v gramech, které se může adovat na 100 g oleje (tuku) (rovnice (5)) [18]. Mohou se stanovovat nepřímou titrací oleje (tuku) v Hanušově roztoku (0,1 mol IBr v kyselině octové) s přidavkem jodidu draselného, thiosíranem na indikátor škrobový maz do odbarvení. Metoda byla prováděna pomocí normy [20].

$$\text{jodové číslo} = \frac{100 \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot (V_1 - V_2) \cdot 0,1269}{m_{\text{olej}}} \quad (5)$$

Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je klasická instrumentální technika v kolonovém uspořádání, přičemž hlavním řídicím mechanismem je rozdělování látek mezi stacionární a mobilní fázi, což se děje kontinuálně a za neustálého ustavování rovnováhy. Základní podmínkou je, aby vše probíhalo v plynné fázi a všechny dělené složky musí být natolik těkavé, aby je bylo možné nejen zplynit ještě před vstupem do kolony, ale aby odsud odtékaly také při výstupu a nehromadily se tak jako vroucí kondenzát (nežádoucí kapalný stav) uvnitř. Mobilní fázi je v zásadě chemicky zcela inertní plyn (N₂, He, Ar), aby nereagoval jak se stacionární fázi i s rozdělovanými složkami. Stacionární fáze se nachází uvnitř kolon jako vnitřní náplň nebo vnitřní vrstva, a to po celé délce kolon (10-200 m). Standardní sestavy plynových chromatografů jsou víceméně stejné, jako v počátcích této techniky a skládají se z komponent, které jsou znázorněny na obr. 5.

Používaným detektorem při analýze esterů je plamenově-ionizační detektor (FID). Vedle hmotnostního spektrometru je to nejpoužívanější druh detektoru, volitelný pro všechny organické látky, které lze spálit³ (kromě kyseliny mravenčí). Princip je vyjádřen názvem detektoru: při spalování uhlovodíku se látky rozkládají a vytvářejí elektricky vodivé ionty, jejichž množství je úměrné koncentraci, resp. hmotnosti v mobilní fázi. FID je citlivý a určitou nevýhodou je nutnost používat systém s hořlavým vodíkem, který bývá obvykle integrován v celé soustavě. Dalšími detektory používanými v plynové chromatografii jsou např. tepelně-vodivostní, dusíko-fosforový nebo foto-ionizační detektor. Tepelně-vodivostní detektor má jednu z nejstarších konstrukcí, známou jako katarometr. Měření je rozdíl tepelné vodivosti detekovaných plyných složek a základem je odporově žhavené vlákno, které je vstupujícími plyny ochlazováno. Měření je rozdíl vodivosti čisté mobilní fáze a fáze s unášenými látkami. Dusíko-fosforový detektor je víceméně varianta FID, kdy nad hořákem je umístěna kulička rubidné nebo cesné soli. Právě přítomnost těchto těžkých alkalických kovů činí detekce citlivé na atomy dusíku a fosforu. Tento typ detektoru není příliš běžný. Princip foto-ionizačního detektoru vychází z ozařování látek UV-lampou, což je účinné u plyných složek, které silně absorbují UV-zářením [21].



Obr. 5: Schéma plynového chromatografu [21]

³ Při spálení látek dochází k jejich destrukci, tzn. FID je destruktivní detektor.

3. Experimentální část

3.1. Provedení reakce

Pokusy byly prováděny podle statistického plánu, kde nejprve byly vybrány minimální a maximální hodnoty pro čas, teplotu a molární poměr methanolu k oleji (tab. 3). Cílem bylo ve statistickém programu QC Expert 2.5 sestavit závislost čísla kyselosti na vstupních podmínkách. Byla použita metoda vícenásobné lineární regrese.

Tab. 3: Převod hodnot na normalizované hodnoty

	MR_{M/O} [mol·mol⁻¹]	Teplota [°C]	Čas [h]	w_{K/O} [%]
Min (-1)	100	80	4	4,29
Max (+1)	300	120	8	7,09

Tab. 4: Vstupní hodnoty experimentu

Číslo pokusu	m_{olej} [g]	m_{methanol} [g]	Teplota [°C]	Čas [h]	m_{kys. fosforečná} (85%) [g]	MR_{M/O} [mol·mol⁻¹]	w_{K/O} [%]
1.	24,96	5,29	80	4	1,59	106,0	5,41
2.	24,99	5,06	80	8	1,26	101,3	4,29
3.	25,02	5,04	120	4	1,33	100,8	4,52
4.	25,17	15,06	80	8	2,00	299,4	6,75
5.	25,05	5,01	120	8	1,39	100,1	4,72
6.	25,07	15,17	120	8	2,09	302,7	7,09
7.	25,13	15,12	120	4	2,00	301,0	6,76
8.	25,07	14,99	80	4	2,00	299,2	6,78

Rovnice popisují výpočet molárního poměru methanolu k oleji (6) a hmotnostního zlomku kyseliny fosforečné k oleji (7).

$$MR_{M/O} = \frac{m_{\text{methanol}} \cdot n_{\text{methanol}}}{m_{\text{olej}} \cdot n_{\text{olej}}} = \frac{5,29 \text{ g} \cdot 0,0312 \text{ mol}}{24,96 \text{ g} \cdot 6,238 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} = 106,0 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (6)$$

$$w_{K/O} = \frac{m_{\text{kys.fosforečná}}}{m_{\text{olej}}} = \frac{1,59 \text{ g}}{24,96 \text{ g}} = 5,41 \% \quad (7)$$

Na váhách bylo odváženo přibližně 25 g oleje, 5 nebo 15 g methanolu podle probíhajícího experimentu a 1,5 nebo 2 g kyseliny fosforečné, které záležely na navážce methanolu (tab. 4). Tyto 3 látky byly smíchány a vloženy do tlakového reaktoru (4560 Mini reactor, Parr, USA), který je zobrazen na obr. 6 společně s ovládacím panelem (4848 B, Parr, USA). Na ovládacím panelu reaktoru byla nastavena teplota 80 nebo 120 °C a otáčky míchadla 350 RPM. Při ustálení teploty se začal měřit čas reakce 4 nebo 8 hodin, po kterých byl reaktor vypnut. Bylo sundáno topné hnízdo a reaktor byl ochlazen. Ochlazená reakční směs byla v dělicí nálevce zneutralizována přidáním přibližně 50 ml 4 hm. % uhličitanu sodného, kvůli zbytkové kyselině fosforečné. Vodná fáze byla po rozdělení v děličce odstraněna. Esterová fáze byla přelita do odsávací baňky a v horké vodní lázni za pomoci vakuové pumpy byl ze směsi odpařen zbytkový methanol. Po odpaření methanolu a ochlazení bylo stanoveno číslo kyselosti.



Obr. 6: Tlakový reaktor Parr

Verifikační měření

Po provedení všech zadaných měření a vyhodnocení výsledků statistickým programem bylo provedeno verifikační měření. Probíhalo stejně jako všechna ostatní měření s tím, že byly předem vypočítány hodnoty všech proměnných pro získání požadovaného čísla kyselosti. Jako požadované číslo kyselosti byla použita hodnota $0,45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, čas 6 h a vypočtený molární poměr methanolu k oleji byl $108,7 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Neutralizace kyseliny

Byly zkoušeny dva způsoby neutralizace kyseliny fosforečné po reakci: uhličitanem sodným a hydrogenuhličitanem sodným. Bylo zjišťováno, zda uhličitan sodný neutralizuje i mastné kyseliny ve vstupní surovině. Pokus byl proveden tak, že se smíchala kyselina olejová s čistým methylesterem řepkového oleje (MEŘO) v poměru: 31,37 g kyseliny olejové a 69,01 g MEŘO. Takto připravený roztok byl rozdělen na 4 přibližně stejné díly a jeden kontrolní. Ke dvěma vzorkům bylo přidáno 0,54 g a 0,50 g kyseliny fosforečné a dva se nechaly bez kyseliny fosforečné. Poté se postupovalo jako při experimentu a to tak, že se do děličky přidal uhličitan sodný nebo hydrogenuhličitan sodný. Po odseparování vodné a esterové fáze se do esterové fáze přidalo přibližně 10 ml methanolu, který byl následně oddestilován. Posledním krokem bylo zjištění čísla kyselosti.

Bylo vypočítáno látkové množství uhličitanu sodného (8) a kyseliny fosforečné (9) používané v experimentech. Z těchto hodnot byl poté vypočítán molární poměr uhličitanu ke kyselině (10).

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{m_{roztok} \cdot w_{Na_2CO_3}}{M_{Na_2CO_3}} \quad (8)$$

$$n_{kys.fosforečná} = \frac{m_{85\% \text{ kys.fosforčná}} \cdot 0,85}{M_{kys.fosforečná}} \quad (9)$$

$$MR_{U/K} = \frac{n_{Na_2CO_3}}{n_{kys.fosforečná}} \quad (10)$$

3.2. Analytické metody

Číslo kyselosti

Dva gramy vzorku oleje byly odváženy do dvou titračních baněk na analytických váhách. Do každé baňky bylo přidáno 30 ml roztoku ethanolu s toluenem (1:1) a několik kapek fenolftaleinu. Tento roztok byl titrován ethanolickým roztokem hydroxidu draselného o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do zbarvení indikátoru.

Jodové číslo

Pro měření jodového čísla bylo do malé Erlenmeyerovy baňky odváženo cca 0,15 g vzorku. K tomuto vzorku bylo přidáno 5 ml chloroformu a 12,5 ml Hanušova roztoku. Takto připravený roztok byl na 30 min ponechán zavřený ve tmě. Po 30 minutách bylo k roztoku přidáno 25 ml vody a 7,5 ml jodidu draselného. Dále následovala titrace thiosíranem sodným,

kdy v průběhu titrace při světlání barvy byly přidány 3 ml škrobového mazu a pak byl roztok dotitrován do odbarvení roztoku.

Plynová chromatografie



Obr. 7: Plynový chromatograf Shimadzu - GC 2010

Přibližně 30 mg vzorku bylo odváženo na analytických vahách do lékovky. Ke vzorku bylo přidáno 100 μ l derivatizačního činidla (N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamidu 98%) pro snížení bodu varu látek a byl na 10 min vložen na automatickou třepačku. Poté bylo ke vzorku přidáno 8 ml n-hexanu a roztok byl opět protřepán, tentokrát ale pouze na pár sekund v ruce. Takto upravený vzorek byl převeden do vialky, která byla vložena do autosampleru plynového chromatografu (Shimadzu – GC 2010) s FID (obr. 7). Množství esterů, mono-, di- a triglyceridů bylo stanoveno odečtením z kalibrační křivky.

4. Výsledky a diskuse

Byly provedeny pokusy esterifikace a transesterifikace za různých podmínek (tab. 4).

Číslo kyselosti

U každého vzorku bylo stanoveno číslo kyselosti a u vybraných vzorků bylo ještě stanoveno jodové číslo a provedena analýza na plynovém chromatografu. Pro lepší přehlednost byly hodnoty (navážky, čas a teplota) normalizovány (tab. 5).

Tab. 5: Znormalizované hodnoty přepočtené na reálné i s výsledky

Číslo pokusu	MR _{M/O}	Teplota	Čas	w _{K/O}	Číslo kyselosti [mg·g ⁻¹]	Jodové číslo [g·100g ⁻¹]
1.	-0,9410	-1	-1	-0,197	0,72	-
2.	-0,9877	-1	1	-1,000	0,31	107,9
3.	-0,9929	1	-1	-0,837	0,69	-
4.	0,9666	-1	1	0,760	1,08	-
5.	-1,0000	1	1	-0,695	0,17	104,4
6.	1,0000	1	1	1,000	1,67	104,3
7.	0,9831	1	-1	0,768	0,14	105,5
8.	0,9646	-1	-1	0,779	2,16	-

Pomocí statistického programu QC Expert 2.5 byla vytvořena rovnice pro výpočet čísla kyselosti jako závislost na vstupních parametrech (11). Při statistickém vyhodnocení se ukázalo že teplota a množství kyseliny fosforečné nejsou pro výsledné číslo kyselosti statisticky významné, a proto se s nimi nepočítá.

$$\text{číslo kyselosti} = 1,20 - 0,23 t + 0,82 MR_{M/O} \quad (11)$$

Z rovnice vychází, že pro snížení čísla kyselosti je třeba delší doba reakce (záporný koeficient -0,23) a nižší molární poměr methanolu k oleji, asi z důvodu přílišného zředění reakční směsi.

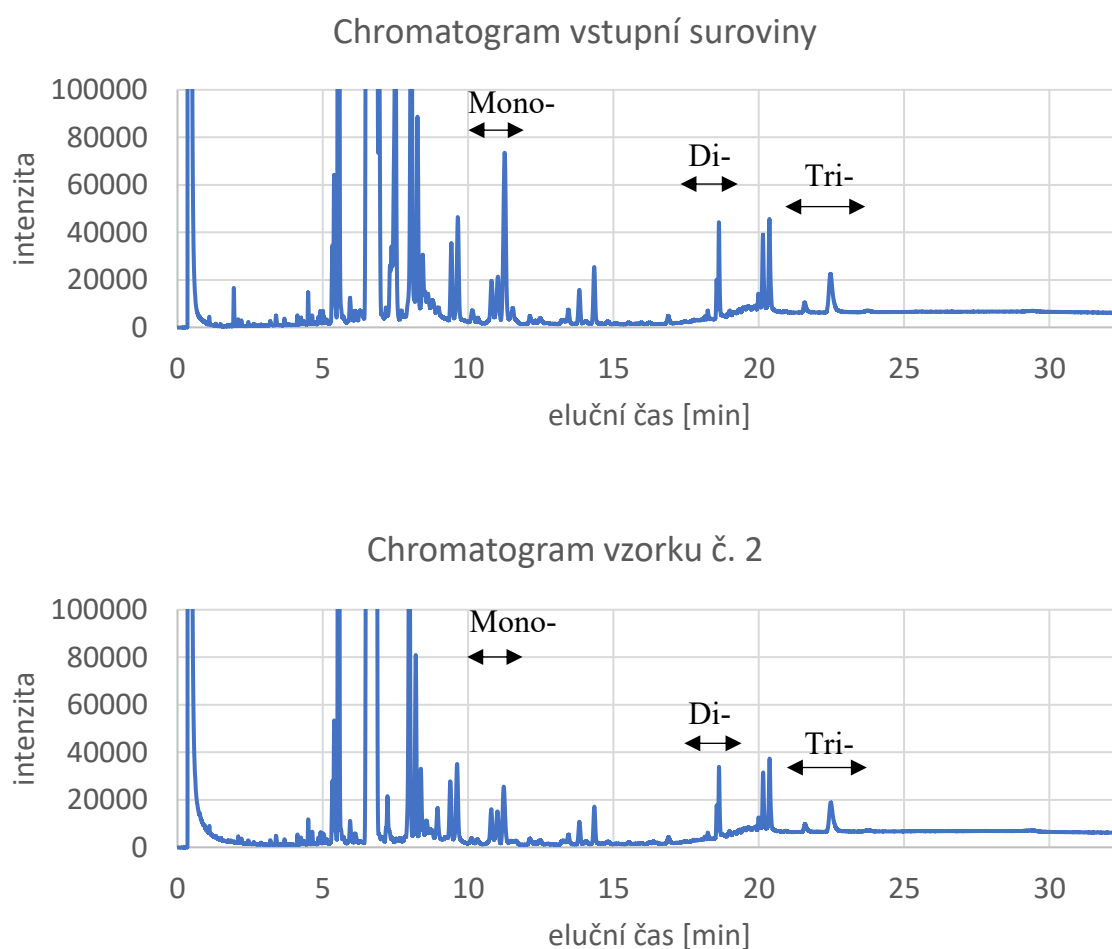
Jodové číslo

Jodové číslo bylo měřeno z důvodu ověření stability dvojných vazeb v oleji, protože po transesterifikaci došlo k zabarvení některých vzorků do černa. Pro stanovení jodového čísla byly použity 4 vzorky (tab. 5). Ve vstupní surovině bylo jodové číslo 109 g.100g⁻¹,

u vzorku č. 2 bylo $107,9 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$, další byl vzorek č. 5 s jodovým číslem $104,4 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$, vzorek č. 6 měl $104,3 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ a poslední stanovovaný vzorek č.7 měl jodové číslo $105,5 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$. Mírný pokles jodového čísla značí, že došlo k mírné degradaci dvojných vazeb, asi z důvodu vysoké teploty či tlaku.

Plynová chromatografie

Plynová chromatografie byla prováděna z důvodu zjištění, zda v reakci probíhá transesterifikace. Byl stanovován obsah esterů, mono-, di- a triglyceridů.



Obr. 8: Chromatogram

Na chromatogramu je výsledek analýzy vstupní suroviny (modře) a vzorku č. 2 (oranžově). Z chromatogramů se zjišťoval obsah monoglyceridů z píků v čase okolo 11 min, diglyceridů z píků v čase okolo 18 min a triglyceridů z píků v čase okolo 22 min. Výsledky jednotlivých měření jsou v tab. 6. Z výsledků lze vidět že obsah diglyceridů a triglyceridů se nikterak zásadně nemění, ale obsah monoglyceridů se snížil přibližně na polovinu. Při reakci tedy došlo k transesterifikaci.

Tab. 6: Výsledky měření na chromatografu

Číslo vzorku	Obsah monoglyceridů [hm. %]	Obsah diglyceridů [hm. %]	Obsah triglyceridů [hm. %]	Obsah esterů [hm. %]
Zásobní roztok	0,094	0,024	0,434	99,44
1.	0,047	0,021	0,378	99,55
2.	0,055	0,022	0,401	99,52
6.	0,039	0,012	0,270	99,67
7.	0,046	0,020	0,343	99,59

Neutralizace kyseliny

Tab. 7: Hodnoty experimentu s neutralizací kyseliny fosforečné

	Hmotnost [g]	Hmotnost kyseliny fosforečné [g]	Číslo kyselosti [mg·g ⁻¹]
Kontrolní vzorek	5,68	0	65,50
m ₁	24,11	0	-
m ₂	22,31	0,54	-
m ₃	22,47	0	26,75
m ₄	24,39	0,50	64,03

Byl prováděn pokus, zda uhličitan sodný neutralizuje mastné kyseliny ve vstupní surovině, která měla číslo kyselosti 65,5 mg·g⁻¹. Pro porovnání byl na neutralizaci použit i hydrogenuhličitan sodný. Výsledkem pokusu bylo, že vzorky s hydrogenuhličitanem (m₁ a m₂) při oddestilování methanolu zhoustly a změnilly barvu, takže se u nich nestanovovalo číslo kyselosti. U vzorků, ke kterým se přidal uhličitan (m₃ a m₄) vyšlo číslo kyselosti pro vzorek bez kyseliny fosforečné 26,75 mg·g⁻¹ a pro vzorek s kyselinou fosforečnou 64 mg·g⁻¹. Z výsledných hodnot vyplývá, že uhličitan neutralizuje i mastné kyseliny obsažené v oleji a může tedy při větším přídávku snížit číslo kyselosti.

Z používaných množství uhličitanu sodného a kyseliny fosforečné byla vypočítána látková množství (8a, 9a) a z nich molární poměr uhličitanu ke kyselině (10a).

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{50 \text{ g} \cdot 0,04}{106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,019 \text{ mol} \quad (8a)$$

$$n_{kys.fosforečná-max} = \frac{2,09 \text{ g} \cdot 0,85}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,018 \text{ mol} \quad (9a)$$

$$MR_{U/K-max} = \frac{0,019 \text{ mol}}{0,018 \text{ mol}} = 1,04 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10a)$$

$$n_{kys.fosforečná-min} = \frac{1,26 \text{ g} \cdot 0,85}{98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,011 \text{ mol} \quad (9b)$$

$$MR_{U/K-min} = \frac{0,019 \text{ mol}}{0,011 \text{ mol}} = 1,72 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10a)$$

Uhličitanu sodného je molárně více, přednostně se neutralizuje kyselina fosforečná, ale dochází i k částečné neutralizaci mastných kyselin v oleji.

Verifikační měření

Tab. 8: Normalizované vstupní a výstupní hodnoty verifikačního měření

MR _{M/O}	m _{kys.} fosforečná	Teplota	Čas	Očekávané číslo kyselosti [mg·g ⁻¹]	Číslo kyselosti [mg·g ⁻¹]
-1,019	-0,566	0	0	0,45	1,51

Tab. 9: Reálné hodnoty použité při verifikačním měření

MR _{M/O} [mol·mol ⁻¹]	m _{kys.} fosforečná [g]	Teplota [°C]	Čas [h]	Očekávané číslo kyselosti [mg·g ⁻¹]
98,11	1,44	100	6	0,45

Kontrolní měření bylo prováděno pro ověření správnosti rovnice pro výpočet vstupních hodnot pro dané číslo kyselosti. Číslo kyselosti, pro které byla vypočtena rovnice (11) bylo 0,45 mg·g⁻¹ a výsledné číslo kyselosti po kontrolním měření vyšlo 1,51 mg·g⁻¹, což znamená, že se někde stala chyba, nebo že počet měření nebyl dostatečný. Číslo kyselosti bylo na konci měřeno i u vstupní suroviny, které bylo 4,56 mg·g⁻¹. Ve vstupní surovině tedy došlo postupem času ke zvýšení čísla kyselosti, a to mohlo také způsobit chybu měření.

5. Závěr

Práce se zabývá možností snížení čísla kyselosti v olejích a esterech pomocí kyselé katalýzy kyselinou fosforečnou. Teoretická část se zabývá popisem transesterifikace esterů a esterifikace olejů, včetně mechanismu a katalýzy zmíněných reakcí. Jsou popsány (i) tři druhy katalýzy: homogenní, heterogenní a enzymatická. (ii) Výhody alkalických (rychlost reakce), kyselých (katalýza znečištěných olejů) a enzymatických katalyzátorů (nízká spotřeba energie a vysoká konverze vstupních látek). (iii) Nevýhody alkalických (možná tvorba mýdla a vysoké nároky na čistotu vstupních látek), kyselých (vyšší teplota reakce (nad 100 °C) a nízká rychlost reakce) a enzymatických katalyzátorů (vysoké náklady na citlivé podmínky reakce). Dále se práce zabývá výchozími surovinami a použitými analytickými metodami jako jsou: stanovení čísla kyselosti, stanovení jodového čísla a plynovou chromatografií.

V rámci experimentální práce bylo provedeno 8 pokusů, za různých reakčních podmínek. U každého pokusu bylo změřeno číslo kyselosti a u vybraných vzorků bylo měřeno jodové číslo, pro ověření, zda probíhá hydrolýza dvojných vazeb. Z malého snížení jodového čísla ze $109 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ na $104,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ bylo určeno, že k drobné hydrolýze vazeb došlo. Několik vzorků bylo analyzováno plynovou chromatografií. Z důvodu zjištění, zda při reakci probíhá i transesterifikace, která byla prokázána snížením obsahu monoglyceridů z původních 0,094 % na 0,039 %. Po provedení všech měření byla pomocí statistického programu vypočtena rovnice pro výpočet čísla kyselosti s proměnlivými vstupními hodnotami. Z této rovnice byly vypočteny vstupní hodnoty pro verifikační měření, při kterém mělo být číslo kyselosti $0,45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a výsledek měření vyšel $1,51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Byl prováděn pokus o zjištění chování uhličitanu sodného při neutralizaci kyseliny fosforečné. Pokus byl prováděn společně s hydrogenuhličitanem sodným, který nakonec nebyl měřen z důvodu změny barvy a hustoty vzorku. Číslo kyselosti původního vzorku použitého pro pokus bylo $65,5 \text{ mg/g}$, u vzorku bez kyseliny fosforečné vyšlo $26,75 \text{ mg/g}$ a u vzorku s kyselinou fosforečnou bylo 64 mg/g . Takže uhličitan mohl být výslednou chybou měření, protože neutralizuje jak kyselinu fosforečnou, tak mastné kyseliny obsažené v oleji. Nakonec bylo měřeno číslo kyselosti původní vstupní suroviny, které bylo $4,56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ oproti původním $3,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a to také mohlo způsobit chybu v měření.

6. Použitá literatura

- [1] MOHAMMAD FAUZI, Ahmad, Nor AMIN a Ramli MAT. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study. In: *Applied Energy* [online]. Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2014, , s. 809-818 [cit. 2022-03-01]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2013.10.011
- [2] BALASUBRAMANIAN, Narayanaganesh a Katherine STEWARD. Biodiesel: History of an innovation to keep the world moving. *Acta herpetologica* [online]. 2019, 57-71 [cit. 2022-03-01]. ISSN 1827-9643. Dostupné z: doi:10.13128/Substantia-281
- [3] ROZINA, , Mushtaq AHMAD, Ashraf ELNAGGAR et al. Sustainable and eco-friendly synthesis of biodiesel from novel and non-edible seed oil of *Monotheca buxifolia* using green nano-catalyst of calcium oxide. *Energy Conversion and Management: X* [online]. 2022, **13**, 1-17 [cit. 2022-06-14]. ISSN 25901745. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecmx.2021.100142
- [4] MUKHTAR, Ahmad, Sidra SAQIB, Hongfei LIN et al. Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2022, , s. 1-16 [cit. 2022-03-02]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2021.112012
- [5] Transesterifikace (A) triglyceridů s methanolem (B) jednotlivé kroky transesterifikace]. In: *Elsevier* [online]. 2021 [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1364032121012752?token=DD2A16838C344AAEE9B0DE51A9FC0CF8379AB9B4722CE87E2EC57627EC38A0E5873426BBF97FABAB201D98115B2523F7&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220302100814>
- [6] MCMURRY, John. *Organická chemie*. První. V Brně: VUTIUM, 2007. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [7] Oil. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2022 [cit. 2022-06-20]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Oil>
- [8] [online]. [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta_oleje
- [9] Linseed oil. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2022 [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Linseed_oil
- [10] MACH, Petr. *Využití různých typů spolurozpouštědel při transesterifikaci řepkového oleje* [online]. Pardubice, 2019 [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/73183/MachP_VyuzitiRuznych_MH_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Martin Hájek.

- [11] HRUŠAT, Bohdan. *Příprava směsi metyl a butyl esterů transesterifikací řepkového oleje* [online]. Pardubice, 2018 [cit. 2022-03-18]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/70828/HrusatB_PripravaSmesi_MH_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Martin Hájek.
- [12] NEKULOVÁ, Helena. *Fázové rovnováhy při výrobě bionafty*. Pardubice, 1993. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Josef Tichý.
- [13] MUSA, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. In: *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2016, , s. 21-31 [cit. 2022-03-20]. ISSN 11100621. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejpe.2015.06.007
- [14] Phosphoric acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2022 [cit. 2022-06-20]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid
- [15] ČIČMANEC, Pavel, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FROLICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Vydání druhé opravené. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2019. ISBN 978-80-7560-244-2.
- [16] FONSECA, Jhessica, Joel TELEKEN, Vitor DE CINQUE ALMEIDA a Camila DA SILVA. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. In: *Energy Conversion and Management* [online]. Brazil: Elsevier, 2019, , s. 205-218 [cit. 2022-03-26]. ISBN 0196-8904. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2019.01.061
- [17] HÁJEK, Martin, Aleš VÁVRA, Héctor DE PAZ CARMONA a Jaroslav KOCÍK. The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review. In: *Catalysts* [online]. 2021, , s. 30 [cit. 2022-04-11]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/catal11091118>
- [18] *Lipidy*. Praha, 2009. Dostupné také z: <https://web.vscht.cz/~koplikr/Lipidy2.pdf>
- [19] ČSN EN ISO 660 (588756). *Živočišné a rostlinné tuky a oleje: Stanovení čísla kyselosti a kyselosti*. Čtvrté. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2021, 16 s.
- [20] ČSN EN ISO 3961 (588761). *Živočišné a rostlinné tuky a oleje: Stanovení jodového čísla*. Šesté. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2019, 16 s.
- [21] ŠVANCARA, Ivan. *Plynová chromatografie*. Pardubice, 2021, 10 s.