

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Epoxidace esterů nenasycených mastných kyselin

Ema Jiroušková

Bakalářská práce

2022

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

The epoxidation of esters of unsaturated fatty acids

Ema Jiroušková

Bachelor Thesis

2022

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Em a Jiroušková**
Osobní číslo: **C19068**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Epoxidace esterů nenasycených mastných kyselin**
Téma práce anglicky: **The epoxidation of esters of unsaturated fatty acids**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši o rostlinných olejích/živočišných tucích jako možných zdrojích pro chemický průmysl.
2. Zaměřte se na epoxidaci rostlinných olejů a esterů za různých podmínek (typ oleje, katalyzátoru, způsob čištění ...).
3. Popište i možné analytické metody pro charakterizaci produktů.
4. Proveďte epoxidaci metyl esterů vyšších mastných kyselin za různých podmínek a 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

PROHLÁŠENÍ AUTORA

Prohlašuji:

Práci s názvem Epoxidace esterů nenasyčených mastných kyselin jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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. 6. 2022

Ema Jiroušková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za vstřícnost, ochotu a soustavnou pomoc při psaní této bakalářské práce. Děkuji také Ing. Davidu Kociánovi za pomoc s experimentální částí této práce. Chtěla bych také poděkovat svému okolí za neustálou podporu při studiu.

ANOTACE

Práce se zabývá epoxidací esterů získaných z olejů s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin. Nejprve jsou popsány oleje, jejich výroba, vlastnosti a použití v transesterifikaci a epoxidaci včetně vybraných analytických metod. V rámci experimentální práce byly epoxidovány estery získaných transesterifikací tří druhů olejů (řepkový, lněný a oleje z lničky) se dvěma druhy alkoholů (methanol a butanol). U epoxidovaných esterů bylo stanoveno jodového číslo, epoxidový ekvivalent a viskozita. K největšímu snížení jodového čísla, čili ke snížení obsahu dvojných vazeb, došlo u epoxidovaných esterů získaných z řepkového oleje. Nejvyššího epoxidového ekvivalentu bylo dosaženo u epoxidovaného methyl esteru z lněného oleje kvůli tomu, že lněný olej má nejvyšší obsah dvojných vazeb. U viskozity platilo, že vzniklé oxiranové skupiny způsobily nárůst viskozity až dvojnásobně.

KLÍČOVÁ SLOVA

Oleje a tuky, mastné kyseliny, transesterifikace, methanol, butanol, epoxidace

ANNOTATION

This thesis focused on epoxidation of esters obtained from oils with a high content of unsaturated fatty acids. It compares the differences between epoxidized esters obtained from three types of oils and two alcohols. The esters were prepared from three oils, namely (i) rapeseed oil, (ii) linseed oil and (iii) linseed oil and two types of alcohols - methanol and butanol. Epoxidized esters were analyzed by iodine number, epoxy equivalent and viscosity. The highest decrease in the iodine value, ie the content of double bonds, occurred in epoxidized esters obtained from rapeseed oil. The highest epoxy equivalent was obtained for epoxidized methyl ester from flaxseed oil because flaxseed oil has the highest double bond content. In terms of viscosity, the oxirane groups formed increased the viscosity up to twofold.

KEYWORDS

Oils and fats, fatty acid, transesterification, methanol, butanol, epoxidation

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	TUKY A OLEJE	12
2.2	VÝSKYT TUKŮ A JEJICH ZÍSKÁVÁNÍ	15
2.3	VÝROBA OLEJŮ	16
2.4	VYUŽITÍ TUKŮ	19
2.5	BIONAFTA A TRANSESTERIFIKACE	21
2.6	EPOXIDACE A VYUŽITÍ EPOXIDŮ	22
2.7	ANALYTICKÉ METODY	25
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	27
3.2	PŘÍPRAVA ESTERŮ – TRANSESTERIFIKACE	27
3.3	PŘÍPRAVA EPOXIDŮ – EPOXIDACE	29
3.4	ANALYTICKÉ METODY	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
5	ZÁVĚR.....	35
6	REFERENCE	36

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

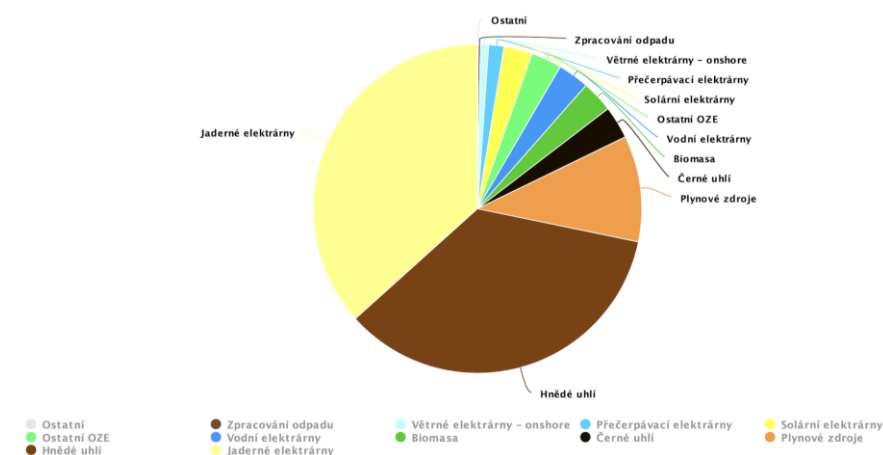
Obrázek 1: Podíl zdrojů na výrobě elektřiny v ČR v roce 2021 [1].....	11
Obrázek 2: Reakce glycerolu s MK za vzniku TAG (nahore) a obec. vzorec TAG(dole) [6]..	12
Obrázek 3: MK olejová (nahore) a linolová (dole)	13
Obrázek 4: Reakce zmydelnění	20
Obrázek 5: Reakční schéma transesterifikace	21
Obrázek 6: Reakční schéma epoxidace	23
Obrázek 7: Příklady bočných reakcí u epoxidace	23
Obrázek 8: První reakční krok enzymaticky katalyzované epoxidace.....	24
Obrázek 9: Souhrnná rovnice jodometrické titrace.....	25
Obrázek 10: Reakční schéma stanovení epoxidového ekvivalentu.....	26
Obrázek 11: Reaktor na transesterifikaci a epoxidaci	28
Obrázek 12: Aparatura vakuové destilace s vymražením butanolu	29
Obrázek 13: Dělení esterové a vodné fáze	30
Obrázek 14: Barevný přechod při měření EE	31
Obrázek 15: Ubbelohde viskozimetr [31]	31
Tabulka 1: Obsah mastných kyselin v některých rostlinných olejích [11] [12] [13].....	14
Tabulka 2: Molární poměry a reakční poměry při transesterifikaci.....	28
Tabulka 3: Navážky při přípravě epoxidovaných esterů.....	29
Tabulka 4: Naměřené hodnoty při měření jodového čísla	32
Tabulka 5: Relativní pokles u JČ po reakci.....	33
Tabulka 6: Naměřené hodnoty při měření epoxidového ekvivalentu	33
Tabulka 7: Naměřené hodnoty kinematické viskozity	34

SEZNAM ZKRATEK

MK	mastné kyseliny
TAG	triacylglycerol
MetOH	methanol
ButOH	butanol
č _{kys}	číslo kyselosti
MP	molární poměr
ME	methylester
BE	butylester
E_ME	epoxidovaný methylester
E_BE	epoxidovaný butylester
ŘO	řepkový olej
LO	lněný olej
CS	<i>camelina sativa</i> , olej z lničky
JČ	jodové číslo
EE	epoxidový ekvivalent

1 Úvod

Zdroje surovin můžeme dělit na neobnovitelné (fosilní) a obnovitelné. Mezi hlavní fosilní zdroje patří ropa, zemní plyn a uhlí. Uhlí je jedna z primárních surovin používaných k výrobě elektřiny. Ropa a produkty jejího zpracování jsou v dnešní době důležitým výchozím materiálem pro výrobu plastů, léčiv, kosmetiky, lepidel, umělých hnojiv a umělých tkanin. Nepostradatelná je také zatím pro gumárenský průmysl a samozřejmě jako zdroj paliva pro dopravní prostředky (auta, letadla, nákladní lodě a vlaky). Často se v posledních letech ovšem řeší otázka její vyčerpatelnosti. Podle různých zdrojů je vytěžení zásob ropy otázkou 30 - 45 let, což je velká motivace pro výzkum v oblastech obnovitelných zdrojů a materiálů, které by mohly ropu nahradit. Tento časový údaj je však pouze teoretický, jelikož s přesností nelze zjistit dosažitelné množství těchto surovin. Zároveň je důvodem strategická nezávislost. Jelikož se mezinárodní poměry v dnešní době mohou rapidně měnit, státy se snaží dosáhnout soběstačnosti. V České republice patří mezi hlavní zdroje pro výrobu elektřiny jaderná energie a spalování hnědého uhlí.



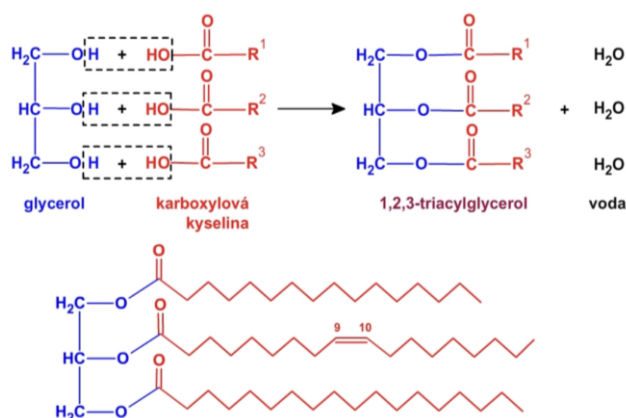
Obrázek 1: Podíl zdrojů na výrobě elektřiny v ČR v roce 2021 [1]

Mezi obnovitelné zdroje řadíme solární energii, energii větru, energii biomasy, energii vody a další. Biomasa je nejdéle využívaný obnovitelný zdroj, jelikož už v pravěku lidé získávali oheň spalováním dřeva. Do biomasy patří rychle rostoucí rostliny (pěstované za účelem získání energie), ale také odpady, které vznikají jako sekundární surovina při primárním zpracování těchto surovin [2]. Mezi studovaná biopaliva patří bionafta, což je methylester vyráběný z rostlinného nebo živočišného oleje. Bionafta musí mít stejnou kvalitu jako nafta, aby mohla být použita jako biopalivo [3]. Toto otvírá dveře možnostem využití rostlinných olejů jako obnovitelné zdroje energie.

2 Teoretická část

2.1 Tuky a oleje

Tuky a oleje jsou estery vyšších karboxylových (mastných) kyselin (MK) s trojsytným alkoholem glycerolem. Reakce mezi MK a glycerolem se nazývá esterifikace (obr. 2). Tuky spadají mezi jednoduché lipidy a liší se podle jednotlivých typů acylů. Podle typu MK v molekule se tuky liší ve fyzikálních a chemických vlastnostech. Z fyzikálních vlastností jde zejména o bod tání, bod tuhnutí a viskozitu. Z chemických vlastností se jedná zejména o hydrolyzu a oxidaci, tyto reakce se liší místem průběhu. Degradální reakce mohou probíhat jak v esterovém skeletu, tak na uhlíkatém řetězci MK [4] [13]. Tuky s vyšším obsahem nasycených mastných kyselin jsou pevné látky. Tuky s vyšším obsahem nenasyčených mastných kyselin jsou kapaliny, za normálních podmínek, a označují se jako oleje. Dělit tuky můžeme kromě skupenství, také podle původu na živočišné (rybí tuk, vepřové sádlo) a rostlinné (slunečnicový olej, řepkový olej, lněný olej a další) [5].

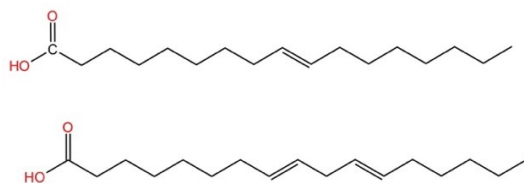


Obrázek 2: Reakce glycerolu s MK za vzniku TAG (nahore) a obec. vzorec TAG (dole) [6]

Glycerol, systematicky propan-1,2,3-triol, je bezbarvá viskózní kapalina bez zápachu, sladké chuti. Glycerol nachází využití jako prekurzor pro syntézu dalších chemikálií, např. výbušnin. Dále glycerol nachází uplatnění v potravinářském a kosmetickém průmyslu [7].

Vyšší karboxylové kyseliny jsou organické sloučeniny, které obsahují 4 - 26 uhlíků ve svých řetězcích. Mohou se vyskytovat jako volné kyseliny, nebo jako součást lipidů. Vyšší karboxylové kyseliny mohou být děleny podle délky řetězce na krátké mastné kyseliny (2-4 uhlíky), mastné kyseliny se středním řetězcem (8-12 uhlíků) a s dlouhým řetězcem (14-22 uhlíků). Mastné kyseliny se dělí na esenciální a neesenciální podle toho, zda je lidské tělo schopno si je vytvořit, nebo je musí přijímat z potravy. Mezi běžně zastoupené nasycené MK

patří nasycené kyselina palmitová s 16 atomy uhlíku a kyselina stearová s 18 C a mezi nenasyčené mastné kyseliny patří kyselina olejová s 18 atomy uhlíku a jednou dvojnou vazbou, linolová obsahující 18 atomů uhlíků a dvě dvojně vazby [8]. Pokud mají kyseliny více dvojných vazeb, obecně je nazýváme polynenasycené kyseliny (PUFA z angl. Polyunsaturated fatty acids). Tyto polynenasycené kyseliny se dále rozdělují na omega-3 a omega-6 podle umístění poslední dvojně vazby. Označení omega počítá uhlíky od opačného konce, než je karboxylová skupina [9].



Obrázek 3: MK olejová (nahore) a linolová (dole)

Omega-3 MK jsou obsaženy v mořských rybách, řepkovém oleji a lněném oleji. Mezi Omega-3 MK patří např. kyselina α -linolenová. Omega-6 mastné kyseliny jsou rostlinného původu a jedná se o rostlinné oleje, které vzhledem k přítomnosti více dvojných vazeb mají charakter kapalin [9].

Omega-3 MK se hojně vyskytují v potravinách jako jsou lněný olej, lněné semínko, ryby (losos, sled', sardinky, tuňák), vlašské, pekanové a makadamové ořechy. Kyseliny patřící do této skupiny mají pozitivní vliv na správnou funkci srdce (tím zabraňují vzniku srdečních chorob) a snižují hladinu krevního tlaku. Omega-6 MK se nachází v potravinách jako jsou slunečnicový, palmový, kokosový olej, ale také v různých pochutinách jako jsou brambůrky. Tyto kyseliny jsou v lidském těle využívány k tvorbě membrán. Metabolity těchto kyselin se zapojují do tvorby tkáňových hormonů a také eikosanoidů, které jsou zodpovědné za tvorbu zánětů, pocit bolesti a srážlivost krve [10].

Největší problém při příjmu omega-3 a omega-6 MK je jejich vzájemný poměr, ideální stav je 1:1 či 1,5:1. V dnešní době se tento poměr mnohonásobně překračuje [10].

V České republice jsou nejběžnější oleje řepkový a slunečnicový (pro pěstování plodin, ze kterých pocházejí, jsou u nás vhodné podmínky).

Tabulka 1: Obsah mastných kyselín v niektorých rastlinných olejoch [11] [12] [13]

Olej	Obsah mastné kyseliny [hm. %]				
	C16:0*	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Řepkový	4,6	1,7	63,3	19,6	1,2
Lněný	6,6	4,4	18,5	17,3	53,2
Lnička <i>Camelina sativa</i>	6,8	2,7	18,6	19,6	32,6
Slunečnicový	6,2	2,8	28,0	62,2	0,16

*počet uhlíků : počet dvojných vazeb

U nenasycených MK se díky dvojné vazbě vyskytuje geometrická izomerie. *Cis* a *trans* izomery se liší v poloze vodíku na uhlících, mezi kterými se nachází násobná vazba. U *cis* izomerů jsou atomy vodíku na stejné straně a u *trans* naopak na opačné straně [14].

V přírodě se prakticky většina MK vyskytuje v konfiguraci *cis*, jen výjimečně se některé mohou vyskytovat i v konfiguraci *trans*. Přítomnost *cis* konfigurace na dvojně vazbě způsobuje zakřivení uhlovodíkového řetězce kdežto *trans* izomery mají řetězec lineární, který je podobný nasyceným MK. Rozdíl ve tvaru řetězce pravděpodobně zapříčiňuje rozdíly ve fyzikálně chemických a biologických vlastnostech *cis* a *trans* izomerů. *Trans* MK se mimo produkty přežvýkavců (mléčné výrobky) vyskytují také v mořských živočiších a rostlinách, v některých semenech tropických rostlin. Mohou taktéž vznikat nesprávným, příliš rychlým smažením pokrmů za vysokých teplot (nad 200°C). Hlavním zdrojem *trans* MK jsou však ztužené rostlinné tuky a náhražky másla. Přítomnost *cis* konfigurace na dvojně vazbě způsobuje zakřivení uhlovodíkového řetězce kdežto *trans* izomery mají řetězec lineární, který je podobný nasyceným MK. Rozdíl ve tvaru řetězce pravděpodobně zapříčiňuje rozdíly ve fyzikálně chemických a biologických vlastnostech *cis* a *trans* izomerů. Ve výživě se doporučuje omezit příjem *trans* MK na minimum, kvůli jejich negativním vlivům na zdraví člověka. Je prokázáno, že tyto kyseliny mají vztah ke vzniku aterosklerózy¹ a také nepříznivě ovlivňují hladinu cholesterolu [14] [15] [16].

¹ Jedná se o onemocnění cévních stěn, kdy se na vnitřním povrchu cévy začínají akumulovat látky jako lipidy, cholesterol, vápník a buněčný odpad. To vede ke vzniku abnormalitám krevního průtoku a snížení zásobení cílových orgánů kyslíkem [33].

2.2 Výskyt tuků a jejich získávání

Primární rozdělení acylglycerolů je na rostlinné a živočišné. Rostlinné oleje se nacházejí v rostlinách, které je hromadí ve svých plodech, semenech nebo jiných částech. Mezi tyto rostliny patří olejniny jako jsou řepka, sója, slunečnice, sezam, podzemnice, kokos, dužina a jádra palmy olejné. Rostlinné tuky jsou ze zdravotního hlediska příznivější pro lidské tělo, obsahují více nenasycených MK. Existují i výjimky jako kokosový a palmojádrový olej, ve kterých převažují nasycené MK nevhodné pro lidský organismus [17].

Olej lze získat z různých druhů rostlin: (i) s olejem koncentrovaným v semenech (slunečnice, sója, řepka), (ii) produkující olejnaté plody (olivy, kokos a palma), (iii) produkující olejnaté hlízy (arašídý) a (iv) produkující olejnaté klíčky (kukuřice).

Oleje, jako nutriční zdroje získané z olejnatých semen, jsou energeticky bohaté, obsahují vitamíny a esenciální MK, které jsou nezbytné pro správné fungování lidského organismu. Rostlinné zbytky zpracování slouží jako cenný zdroj bílkovin v krmivu zvířat. Koncentrovanou tukovou hmotu rostliny využívají jako rezervní zdroj energie při vývoji a růstu.

Spektrum rostlin, které lze využít jako zdroje pro výrobu olejů je omezené, protože mnohé rostliny mají nízký obsah oleje, takže by se jejich zpracování ekonomicky nevyplatilo a z jiných je získání oleje technologicky náročné.

Průmysl olejných produktů lze rozdělit na dva druhy; výroba jedlých olejů (asi 2/3 celkového objemu produkce olejného průmyslu) a výroba nejedlých olejů (zbylá 1/3 celkového objemu produkce). Jedlé oleje se požívají přímo v potravinářském průmyslu nebo ve výrobě margarínů, majonéz, kuchyňských tuků, pekařských výrobků, cukrovinek, konzerv a dalších. Mezi jedlé oleje komerčně vyráběné v ČR patří například olej řepkový a slunečnicový. Nejedlé oleje se používají při výrobě detergentů, barev, laků, mastných kyselin, léčiv a kosmetiky. Mezi nejedlé oleje komerčně vyráběné v ČR patří například olej lničky seté

Poptávka po rostlinných olejích se zvyšuje s rostoucí populací, díky čemu dochází k objevování nových způsobů využití. Proto se pracuje na tom, aby metody extrakce olejů byly rychlejší a efektivnější. Metody extrakce jsou navrženy tak, aby byl získán vysoce kvalitní olej s minimem nežádoucích příměsí a aby extrakce dosahovaly vysokých výtěžků [18].

2.3 Výroba olejů

V současné době existují ve světě čtyři základní způsoby získávání rostlinného oleje: mechanická extrakce, chemická extrakce, extrakce superkritickou tekutinou a parní destilace [18].

Mechanické lisování

Nejběžnějším způsobem získávání jedlého oleje z organické hmoty je mechanické lisování olejních semen, je to také nejstarší využívaný způsob. Mechanická extrakce oleje je založeno na mechanickém lisování olejnatých materiálů. Lisováním dochází k oddělení oleje od zbytku rostlin působením vnějšího tlaku, tato metoda probíhá na přístrojích zvaných lisy. Olej je dále od zbytku semen oddělen zpravidla filtrací. Jedna z výhod této metody je poskytování filtračního koláče, který je bohatý na bílkoviny a využívá se do krmiva pro hospodářská zvířata. Nevýhodou je, že mechanické lisy nemají vysokou extrakční účinnost, v lisovaném koláči zůstává asi 8-14% dostupného oleje [18].

- **Lisování za studena**

Lisování za studena je metoda, při které při lisování dochází k vyvíjení tepla vlivem tření vzniklého ve stroji. Teplota roste s rostoucím tlakem a rychlostí lisování a může dosahovat hodnot 70-85°C. Olej po lisování za studena ztéká z lisu přímo do filtru a je považován za nejkvalitnější, který lze získat z velkoobjemového zařízení. Označuje se jako „panenský“, což vzniklo z faktu, že při lisování nebylo dodáváno žádné teplo [19].

- **Lisování za tepla**

Lisování za tepla se provádí zahřátím lisovaného materiálu nad 160°C, tímto je možné zvýšit výtěžnost oleje, ale za cenu snížení jeho kvality. Při vysokých teplotách dochází k rozpadu biologicky aktivních látek a vznikají zde polyaromatické uhlovodíky [19] [18].

Chemické metody

Chemické metody jsou další technologie používané pro extrakci oleje z olejnatých semen. V případě chemických metod se pro extrakci olejů využívají enzymy nebo rozpouštědla. Jde o nejúčinnější techniku získávání oleje ze semen.

- **Extrakce**

Extrakce rozpouštědlem je proces oddělení kapaliny od systému kapalina-pevná látka za použití rozpouštědla. Pro olejovou extrakci se využívají lehké parafinické ropné frakce: penten, hexen, heptan a oktan. Nejvíce využívaná rozpouštědla jsou extrakční benzín a n-hexan. Pro extrakci rozpouštědlem se nejprve semena vločkují (důvodem je zvětšení kontaktní plochy semene s rozpouštědlem, což vede ke zvýšení výtěžku) a vaří (povařením se denaturuje rostlinná buněčná tkáň, takže rozpouštědlo pronikne do vločky snadněji). Po těchto operacích se vařené vločky semen smíchají s rozpouštědlem, aby se extrahoval olej. Výsledkem je směs oleje a rozpouštědla nazývaná micela, která se zahřívá na 80°C. Horká pára je vstříkována na vnější stranu pláště reaktoru. Dochází k vypaření hexanu a jeho redukci na obsah asi 5% vůči oleji. Poté je olej přímo stripován², parou ve vakuové věži při teplotách stoupajících až na 110°C. Očekává se, že obsah oleje v odpadu je po komerční extrakci rozpouštědlem méně než 1% a je možné získávat oleje i ze surovin s jeho nízkým obsahem (pod 20% oleje). Nevýhody této techniky jsou: (i) škodlivost chemických rozpouštědel na zdraví člověka, (ii) využívané chemikálie jsou velice hořlavé a existuje nebezpečí požáru a výbuchu, (iii) počáteční náklady jsou vysoké a stejně tak i energetické nároky a (iv) kvalita oleje je menší než při lisování [19] [18].

Další chemickou metodou je extrakce olejů pomocí enzymů. V prvním kroku se semena uvaří a poté se vloží do vody. Dále se přidají enzymy, které štěpí pevný materiál. Na konci se provede separace zbytkových enzymů a oleje pomocí odstředivky [18].

- **Superkritická fluidní extrakce**

Při extrakci rozpouštědlem vznikají obavy z ohrožení životního prostředí a lidského zdraví z důvodu zbytků organických rozpouštědel v jedlých olejích. Proto vznikla nová technika, kdy se rozpouštědlo pro extrakci jedlého oleje nahradí superkritickou tekutinou. Extrakce superkritickou tekutinou je technika podobná konvekční extrakci rozpouštědlem, ale rozpouštědlo je zde nahrazeno spíše plynem nad kritickým bodem. Jako superkritická tekutina využívána při získávání oleje je CO₂, protože oxid uhličitý dosahuje svého kritického bodu již při 31°C a tlaku 74 barů. Výhody oproti využití organických rozpouštědel jsou nízká provozní teplota (jen o něco vyšší než pokojová), kratší doba extrakce, žádné zbytky rozpouštědel (po extrakci se plyn zcela vypaří) s negativními účinky na kvalitu olejů. Tato technika se kvůli své

² fyzikální separační proces, kdy se jedna nebo více složek odstraňuje z proudu kapaliny proudem páry [32]

vysoké ceně využívá pouze pro výrobu léčiv a kosmetických prostředků, kde se klade nárok na vysoce kvalitní a čisté oleje [18] [19].

- **Destilace vodní parou**

Poslední technikou je parní destilace, která se využívá na získání esenciálních olejů. Esenciální oleje jsou vysoce koncentrované esence aromatických rostlin používané k alternativnímu léčení a jako kosmetické přípravky. Destilace vodní parou umožňuje zachování maximálního množství přírodních výživných látek v oleji díky snížení teploty varu. Proces probíhá tak, že rostlinný materiál se umístí do destilačního přístroje a pára se protlačuje přes materiál. Esenciální látky se poté dostanou do páry, která dále pokračuje do chladicího systému, kde kondenzuje a vznikne kapalná směs, ze které se poté oddělí esenciální olej a voda [18] [19].

Rafinace surového oleje

Rafinace je poslední krok úpravy po získání surového oleje. Cílem rafinace je odstranit celý komplex doprovodných látek, které mají vliv na vlastnosti oleje, trvanlivost a vhodnost k výživě, jde o celkové zlepšení vlastností oleje. Výsledný olej by měl být zdravotně nezávadný, s příjemnou vůní i chutí, vyhovující barvou a dostatečně trvanlivý. Přirozené antioxidanty a biologicky aktivní látky je nutné v oleji zachovat v maximální míře. Rafinace se skládá z hydratace, odkyselování, bělení a dezodorace [4] [19].

- **Hydratace:** Hydratace je první stupeň rafinace a spočívá v odstranění všech suspendovaných nerozpustných látek a původně rozpustných látek, které jsou schopny hydratace a tím přechodu na nerozpustnou formu. Je založena na působení vody, kyselin na fosfolipidy, bílkoviny, slizovité látky aj., které mohou vázat vodu a koagulovat. Hydratace se provádí se smíšením ohřátého oleje s vodou nebo s 0,1% roztokem kyseliny fosforečné. Tím vzniknou tzv hydratační kaly, které se oddělují odstředěním [4] [19].
- **Odkyselení (neutralizace):** Jedná se o neutralizaci volných MK většinou roztokem NaOH o koncentraci 2-20%, při teplotě 50-95°C. Při neutralizaci vznikají mýdlové vločky (soapstock), které sedimentují a jsou poté použity na výrobu mýdla. Po sedimentaci soapstock se olej promývá a vysušuje [4] [19].
- **Bělení:** Bělením se odstraňují přírodní barviva a barevné látky, které vznikly během předchozí výroby. Nejčastěji se olej zbavuje barviv jako alfa-karoten, beta-karoten,

xantofyly, chlorofyl atd. Tyto barviva mají nevhodný vliv na vzniklý olej (např. chlorofyl oxidací mění olej ze zeleného odstínu na hnědou tekutinu) [4] [19].

- Dezodorace: u dezodorace se olej zbavuje nevhodných pachových a chuťových složek, proces probíhá destilací s vodní parou. Po tomto kroku je již olej připraven na plnění do lahví [4] [19].

2.4 Využití tuků

Tuky řadíme mezi základní živiny spolu se sacharidy a bílkovinami. Tuky jsou nezbytnou součástí potravy, především pro svoji energetickou hodnotu. Jsou důležité pro činnost svalstva, nervů a jsou součástí buněčných membrán. Průměrná energetická hodnota tuků je $37,7 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$. V těle se mohou tuky přímo spotřebovávat anebo se ukládají jako zásobní látky. Tuky dodávají pokrmům příjemnější chuť a brzdí proces trávení. Další funkce tuků je ochranná, tvoří ochranné vrstvy vnitřních citlivých orgánů, a termoregulační. Kromě zdroje esenciálních mastných kyselin jsou tuky zdrojem vitamínů v nich rozpustných (A, D, E, K) [4]. Tuky a oleje se dále dají zpracovávat na margaríny nebo mýdla.

Margaríny

Margaríny jsou emulze typu voda v oleji. První výroba margarínu proběhla v 19. století v době Napoleonských válek. Dodnes se margaríny používají jako levnější náhražka másla.

Po chemické stránce se při výrobě margarínů jedná o katalytickou hydrogenaci. Proces hydrogenace probíhá vhnáním vodíku do oleje za vysokého tlaku, teploty 50°C a přítomnosti katalyzátoru. Z nenasycených MK vznikají nasycené MK a trans-izomery nenasycených MK, nově vzniklé sloučeniny mají oproti původním vyšší bod tání.

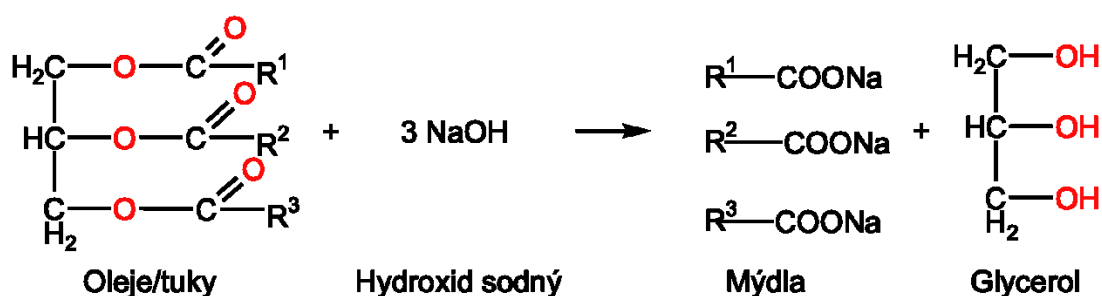
Na praktickou výrobu margarínů je třeba mít kromě rafinovaného oleje k dispozici také pevný tuk. Kombinací těchto dvou látek získáme tzv. tukovou násadu s potřebnými vlastnostmi. Tuková násada spolu s dalšími přísadami se vede do emulgačního zařízení, kde za zvýšené teploty a intenzivního míchání dochází k emulgaci. Vzniklá emulze se dále chladí a promíchává ve strojích na homogenní směs, která se dále zpracovává až na spotřební výrobek [20] [21].

Kosmetika

Rostlinné oleje se hojně využívají v kosmetickém průmyslu, využívají se jak k vnějšímu, tak k vnitřnímu použití. Mezi hlavní oblasti využití patří olejové masáže, koupele, obklady a inhalace. Důvody užívání olejů v kosmetice je jejich příznivý vliv na pokožku, hovoří se také o pronikání esenciálních olejů až ke krevním vlásečnicím v kůži a zároveň jako obklady způsobují zlepšení zánětů pokožky a léčbu kožních poranění. Oleje se také přidávají do nejrůznějších kosmetických produktů, jako je vlasová a mycí kosmetika, tělová mléka, odličovací oleje a pleťové krémy [19].

Mýdla

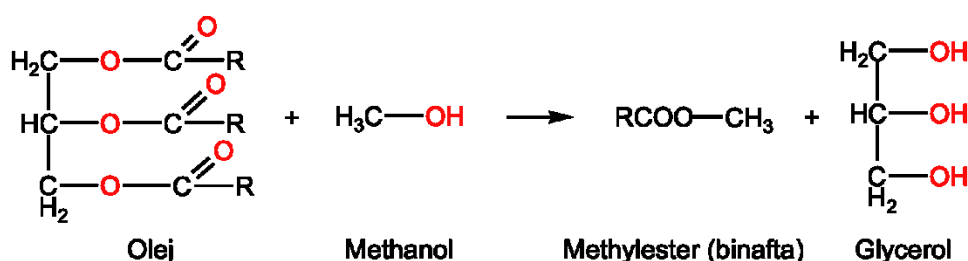
Mýdla jsou soli (primárně) nasycených a nenasycených mastných kyselin s 10-18 atomy uhlíku. Jako zdroj mastných kyselin se využívají právě rostlinné oleje, které tvoří tzv. tukovou násadu. Složení této násady závisí na využití výsledného mýdla, na způsobu zmýdelňování a také na ekonomickém hledisku. Tuková násada je vždy tvořena směsí různých tuků a olejů, tak aby výsledná směs byla co nejsnáze zpracovatelná a výsledný produkt měl nejvhodnější vlastnosti. Výroba mýdel se dá rozdělit na dvě části: chemický proces přípravy mýdlové hmoty a poté její zpracování na výsledný produkt. V první fázi dochází k zmýdelnění, což je reakce MK nebo jejich esterů s alkalickými hydroxidy nebo uhličitany za vzniku solí MK (mýdel). Reakcí s draselnými zásadami dochází ke vzniku mýdel, která jsou za pokojové teploty kapalná; reakcí se sodnými zásadami dochází ke vzniku mýdel, která jsou za pokojové teploty pevná. Podle využití výsledného produktu se do reakce přidávají látky chránící pokožku, parfémované kompozice, antioxidační látky, barviva, dezodorační přísady a další aditiva [5] [22].



Obrázek 4: Reakce zmýdelnění

2.5 Bionafta a transesterifikace

Bionafta je považována za ekologické, biologicky odbouratelné, netoxické a uhlíkově neutrální palivo; řadí se proto mezi obnovitelné zdroje energie a používá se jako palivo pro vznětové motory. Z chemického hlediska se jedná o estery vyšších mastných kyselin (VMK) a nízkomolekulárního alkoholu. Anglicky se pro bionaftu využívá zkratka FAME (fatty acid methylester) nebo česky MEŘO (methylester řepkového oleje). FAME se vyrábí pomocí katalyzované transesterifikace (obr. 5). Základními surovinami jsou nízkomolekulární alkohol (methanol, ethanol), katalyzátor a jako zdroj VMK se používají rostlinné oleje. Katalyzátor je v reakci potřeba pro urychlení reakce. Methanol se využívá kvůli své nízké ceně a vysoké reaktivitě, dostává se však do produktů reakce, z nichž je odstraňován pomocí destilace [23] [24].



Obrázek 5: Reakční schéma transesterifikace

U katalyzátorů se v průmyslu používají pouze homogenní katalyzátory, které jsou rozpustné v methanolu a můžeme je rozdělit na bazické a kyselé. Mezi bazické homogenní katalyzátory patří hydroxid sodný, draselný a jejich metoxidy, především metanolát sodný. Mezi kyselé homogenní katalyzátory řadíme kyselinu sírovou, fosforečnou a chlorovodíkovou a také chlorid hlinitý a fluorid boritý. Homogenní katalyzátory se využívají ve větším množství než heterogenní, jejich nevýhodou je však nenávratnost z výrobního procesu. V praxi je nejčastější bazická homogenní katalýza, protože probíhá při nenáročných podmínkách, rychle a má vysoké výtěžky. Nevýhodou je však vznik nežádoucích mýdel, které vznikají reakcí s volnými MK, snižují tak výtěžek reakce a spotřebovávají část katalyzátoru [24] [25].

Kyselá homogenní katalýza není v takovém množství využívána jako bazická katalýza, jelikož její rychlost je nižší. Nevýhoda silných minerálních kyselin jako kyselých katalyzátorů je schopnost korodovat ocelové reaktory, kdy i při nepatrném množství kovu v reakční směsi způsobuje nižší konverzi. Kyselé katalyzátory však nereagují s volnými MK a tudíž nevznikají nežádoucí mýdla, což je výhoda kyselá katalýzy, díky tomuto se u kyselá katalýzy mohou využít i „špatné“ oleje, které nejsou nijak předčištěné např. použité fritovací oleje [26].

Heterogenní katalyzátory jsou především v pevném skupenství a jsou charakteristické velkým povrchem. Stejně jako homogenní katalyzátory je můžeme rozdělit na kyselé a bazické. Jejich hlavní výhodou je možnost vícenásobného použití a jeho snadná separace z výchozí směsi. Mezi tyto katalyzátory patří např. bazické zeolity, oxidy kovů alkalických zemin a hydrotalcity. U heterogenních katalyzátorů jsou důležité i další faktory jako typ nosiče katalyzátoru, aktivní místa a poměry kovů, velikost povrchu a způsoby přípravy [24] [26].

Mezi technické výhody bionafty patří vyšší mazací schopnost, díky čemuž snižuje opotřebení motoru a zvyšuje jeho životnost. Také má vyšší bod vznícení než klasická nafta, což je výhodné pro skladování a manipulaci. Hlavní nevýhodou bionafty je její cena, nejdražší surovinou je potřebný olej. Bionafta také podléhá degradaci, která je způsobena oxidací a absorpcí vzdušné vlhkosti, která způsobuje hydrolýzu esterů a vznik volných MK, které způsobují korozi palivového systému. Výkon motoru s bionaftou je nižší než s klasickou naftou, je třeba přidávat různé přísady a spotřeba je vyšší [23] [24].

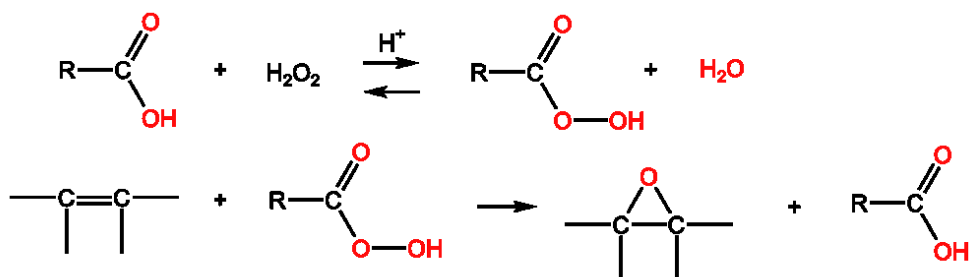
2.6 Epoxidace a využití epoxidů

Další možností využití olejů nebo jejich esterů je jejich epoxidace k získání produktů, které mohou být dále zpracovávány. Epoxidace je chemická reakce, při které dochází k transformaci dvojně vazby mezi atomy uhlíku, a za přítomnosti kyslíku ke vzniku tzv. epoxidové (oxiranové) skupiny. Epoxidované oleje obsahují epoxidovou skupinu neboli oxiranový kruh, jedná se o cyklický ether složený ze tří prvků v epoxidovém kruhu. Používané reakce vzniku epoxidovaného oleje se liší typem využitého katalyzátoru a patří sem: (i) epoxidace konvekční metodou, (ii) epoxidace pomocí kyselých iontově-výměnných pryskyřic, (iii) epoxidace pomocí enzymů a (iv) epoxidace pomocí kovového katalyzátoru [27].

Konvekční metoda epoxidace (homogenní katalýza)

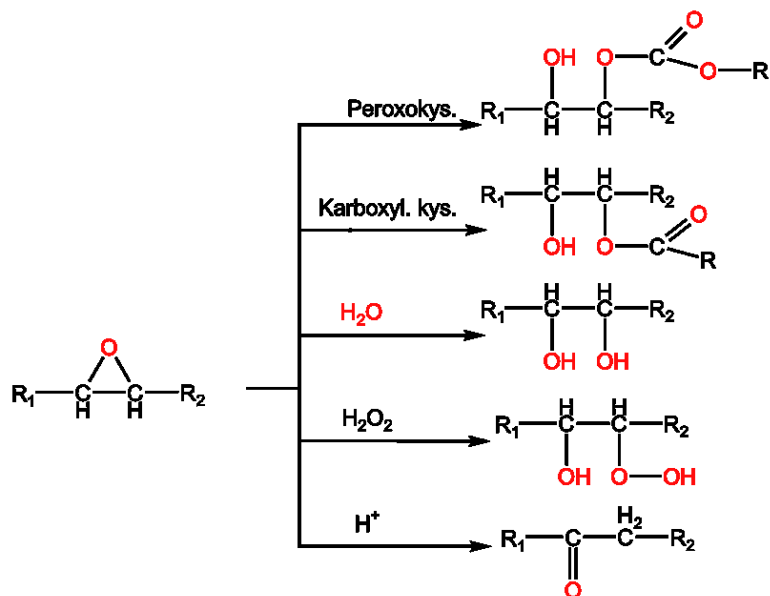
Konvekční metoda je nejrozšířenější metodou epoxidace. Z hlediska bezpečnosti se tyto reakce provádí in- situ, reakcí karboxylové kyseliny (kyselina mravenčí a octová), která slouží jako katalyzátor a koncentrovaným peroxidem vodíku (30%). Jako doprovodný katalyzátor se využívá silná anorganická kyselina jako HCl, H₂SO₄, HNO₃. První reaguje karboxylová kyselina s peroxidem vodíku, v přítomnosti H⁺ za vzniku peroxokyseliny. Peroxokyselina poté reaguje s olejem v místě výskytu dvojně vazby na uhlíkatém řetězci a dochází zde ke vzniku

oxiranového kruhu (obr. 6) [27] [28] [29]. Kyselina mravenčí vychází z reakce v nezměněné podobě (jako katalyzátor) a proces se opakuje.



Obrázek 6: Reakční schéma epoxidace

Reakce probíhá při teplotách 30–75°C, zvyšování teploty zvyšuje rychlost epoxidace, ale také rychlost hydrolýzy produktu. Vznikající kyselina peroxomravenčí, případně peroxooctová, je velmi nestabilní a při teplotách nad 95°C exploduje. Je dokázáno, že vyšší koncentrace peroxidu vodíku (molární poměr H₂O₂ ke dvojným vazbám mezi C-C) vede v reakční směsi ke zvýšení výtěžku vedlejších produktů, z důvodu destabilizace oxiranového kruhu. Hlavní nevýhodou této metody je nízká selektivita pro epoxidy v důsledku přítomnosti vedlejších reakcí a velká cena používaného peroxidu. Vedlejší reakce u epoxidace pomocí peroxokyselin v přítomnosti silných anorganických kyselin mohou způsobit otevření oxiranového kruhu (obr. 7) [29].



Obrázek 7: Příklady bočních reakcí u epoxidace

Hlavní způsob, jak zabránit těmto bočním reakcím je zneutralizování kyselin po proběhnutí reakce, případně úprava reakčních podmínek tak, aby byl molární poměr mezi dvojnými vazbami, kyselinou mravenčí a peroxidem vodíku optimální, a nedocházelo k bočním reakcím z důvodu nespoteřování reaktantů k epoxidaci. Při neutralizaci hydroxidem sodným může

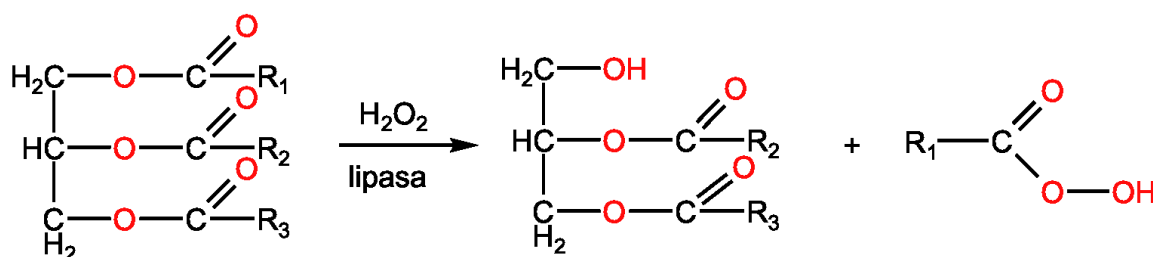
docházet ke vzniku sodných mýdel. Pokud se použije promývání vodou, dokud nemá směs neutrální pH, je nevýhodou následné čištění vody. Vhodným neutralizačním činidlem je vodný roztok amoniaku, nebo námi použitý roztok uhličitanu draselného [29].

Epoxidace pomocí kyselých iontově-výměnných pryskyřic

Kyselé iontově-výměnné pryskyřice (ang. Acidic Ion Exchange Resin, AIER) jsou nerozpustné gelové katalyzátory ve formě kuliček. Peroxokyselina je získána z reakce H_2O_2 s karboxylovou kyselinou (CH_3COOH , $HCOOH$). Peroxokyselina interaguje s katalyzátorem tak, že vstupuje do pórů katalyzátoru. Když se tedy AIER naplní do reaktoru jeho póry se zaplní peroxokyselinou, toto vede k nízké degradaci oxiranu, protože triacylglycerol nemůže vstoupit do póru katalyzátoru [27]. Výhodou heterogenního katalyzátoru je jeho snadná separovatelnost z reakční směsi a také fakt, že snižují degradaci epoxidových skupin [28].

Epoxidace pomocí enzymů

K zabránění vedlejším reakcím jsou preferovány enzymatické katalyzátory, které jsou také šetrnější k životnímu prostředí. Příkladem takového katalyzátoru může být imobilizovaná lipáza *Candida antarctica B*. Hlavní omezením tohoto katalyzátoru je nízká stabilita lipázy za reakčních podmínek. Ke ztrátě enzymatické aktivity může dojít v důsledku zvýšené koncentrace H_2O_2 nebo teplotními vlivy [27]. Mechanismus této reakce se poněkud liší od konvekční metody, v prvním kroku dojde k interakci triacylglycerolu nebo esteru s peroxidem vodíku v přítomnosti lipázy, vytvoří se peroxymastné kyseliny (obr. 8). Ve druhém kroku se epoxidované rostlinné oleje tvoří nekatalyzovanou reakcí označovanou jako samoepoxidace. Protože při prvním kroku reakce mohou ve směsi vznikat mono-, di- a triacylglyceridy, v důsledku této vedlejší reakce je výsledný produkt směsí epoxidovaných mono-, di-, triacylglyceridů, epoxidovaných volných MK, FAME a glycerolu [29].



Obrázek 8: První reakční krok enzymaticky katalyzované epoxidace

Epoxidace pomocí kovového katalyzátoru

Mezi využívané kovové katalyzátory pro epoxidaci patří katalyzátory na bázi titanu, molybdenu a wolframu. Reakční mechanismus je stejný jako u konvekční metody epoxidace s přítomností kovového katalyzátoru ve směsi. Použití kovového katalyzátoru má mít za následek zvýšení konverze na epoxidy vůči jiným metodám, a zvýšení jejich stability. Nejlepší efektivnosti epoxidace lze dosáhnout s katalyzátory na bázi titanu [28].

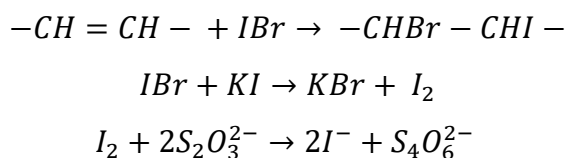
Využití epoxidů

Oxiranový kruh je velmi reaktivní skupinou, a proto mohou být epoxidy použity jako výchozí suroviny pro syntézu různých chemikálií, jako jsou alkoholy, glykoly, maziva, změkčovadla a stabilizátory pro polymery. Také bylo zjištěno, že změkčovadla a přísady pro polymerní PVC získané z rostlinných olejů zlepšují vlastnosti jako jsou tepelná a světelná odolnost [27]. Dále se epoxidy dají využít jako suroviny pro průmyslové výrobky jako agrochemikálie, kosmetické výrobky, farmaceutická a potravinářské výrobky. Využití naleznou také jako reaktivní ředidla pro barvy, na výrobu povrchově aktivních látek a antikoročních prostředků [30].

2.7 Analytické metody

Jodové číslo

Stanovení jodového čísla je kvantitativní analytická metoda, která patří mezi oxidačně-redukční titrace. Pomocí této metody se zjišťuje obsah dvojných vazeb ve stanovované látce neboli množství dvojných vazeb v MK ve vzorku. Jodové číslo lze stanovit pomocí Hanušovy nebo Wijsovy metody s jodometrickou titrací. Hanušova metoda probíhá pomocí adice jodmonobromidu. Dochází k adici jodmonobromidu, jeho nadbytek se převede reakcí s jodidem draselným na ekvivalentní množství jodu, který se poté titruje pomocí thiosíranu. Jodové číslo se uvádí v množství jodu v gramech, jodované na 100 gramů látky [28].

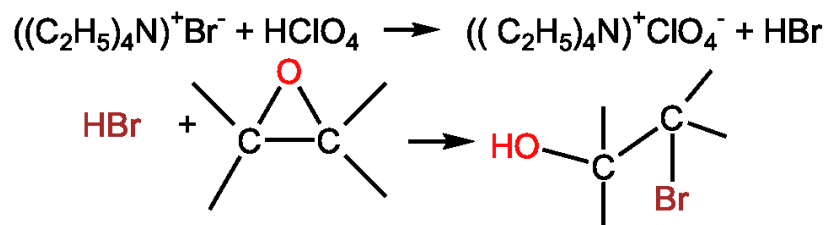


Obrázek 9: Souhrnná rovnice jodometrické titrace

Epoxidový ekvivalent

K určení úspěšnosti epoxidace se dá využít epoxidový ekvivalent, tj. obsah oxiranových skupin. Jedná se o analytickou metodu, která určuje obsah oxiranových skupin v analyzované látce. Experimentálně toto stanovení může probíhat pomocí přímé titrace kyselinou chloristou. Jako

první dochází k reakci kyseliny chloristé s kvartérní amoniovou solí za vzniku kyseliny bromvodíkové. Ta poté reaguje s epoxidovaným esterem v místě oxiranové skupiny, kde dojde k rozpadu oxiranového kruhu a navázání bromovodíku. Epoxidový ekvivalent se udává v molech oxiranových skupin na 1 kg vzorku [28].



Obrázek 10: Reakční schéma stanovení epoxidového ekvivalentu

Viskozita

Viskozita vyjadřuje odpor kapaliny vůči toku, čím je nižší hodnota viskozity, tím lépe tekutina teče. Kapaliny jsou nedokonale tekuté, protože jejich částice při vzájemném pohybu překonávají určité vnitřní tření, které je závislé na teplotě, chemické povaze látky a koncentraci roztoku. Veličina charakterizující odpor, který kladou dvě sousední vrstvy kapaliny při vzájemném pohybu, je dynamická viskozita η s jednotkou $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s} = \text{Pa}\cdot\text{s}$. Kinematická viskozita ν je podíl dynamické viskozity a hustoty kapaliny. Kinematická viskozita se měří pomocí viskozimetru. Ubelhodeho viskozimetr je kapilární přístroj ponořený do lázně s nastavenou a udržovanou teplotou. Měří se čas průtoku tekutiny mezi dvěma ryskami a výsledná kinematická viskozita má jednotku $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

3 Experimentální část

K pokusu byly použity tři rostlinné oleje: (i) řepkový, (ii) lněný a (iii) olej z lničky neboli *camelina sativa*. Oleje byly transesterifikací převedeny na methylestery a butylestery, které byly poté epoxidovány na výsledný produkt.

3.1 Použité chemikálie

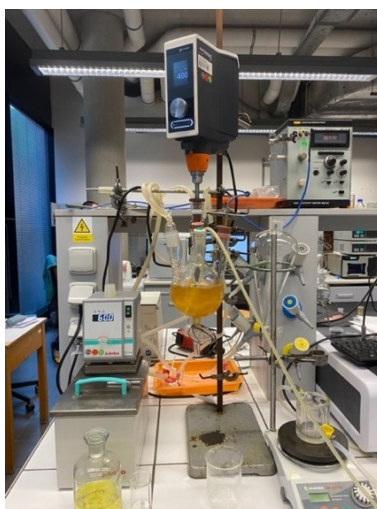
- řepkový olej ($\check{c}_{\text{kys}} = 0,23$ mg KOH/g, obsah vody = 260 ppm)
- lněný olej rafinovaný ($\check{c}_{\text{kys}} = 0,32$ mg KOH/g, obsah vody = 1095 ppm)
- olej z lničky rafinovaný ($\check{c}_{\text{kys}} = 1,52$ mg KOH/g, obsah vody = 368 ppm)
- methanol (lach:ner, g.r.)
- butanol (lach:ner, g.r.)
- hydroxid draselný (Penta, Česká republika, pecky, p.a.)
- oxid uhličitý (Linde, Česká republika, 2.0)
- kyselina sírová (lach:ner, 96% g.r.)
- kyselina mravenčí (Penta, Česká republika, 98% p.a.)
- peroxid vodíku (Penta, Česká republika, 30% p.a.)
- Hanušovo činidlo (P-lab, Česká republika, 0,1 mol/l IBr/I)

3.2 Příprava esterů – transesterifikace

U transesterifikace bylo nejprve naváženo 420 g oleje (pro přípravu methylesterů) a převedeno do reaktoru. Byl použit skleněný reaktor s kulatým dnem (1000 ml). Poté bylo naváženo 92 g methanolu a v tomto množství bylo rozpuštěno 3,7 g hydroxidu draselného, který funguje jako katalyzátor. U přípravy butylesterů byly navážky: 280 g oleje, 330 g butanolu a 3,1 g hydroxidu draselného. Směs alkoholu a katalyzátoru byla přelita do reaktoru s olejem. Takto připravená reakční směs se promíchávala míchadlem rychlostí 400 otáček za minutu u reakce s methanolem a 300 otáček za minutu u butanolu. Teplota se lišila podle typu použitého alkoholu. U methanolu byla směs ohřívána na 60°C, zatímco u butanolu byla reakce provedena při 25°C. Reakční čas byl u reakce s methanolem 90 minut a u reakce s butanolem 120 min. Molární poměry (MP) mezi alkoholem a olejem se lišili podle použitého alkoholu a spolu s dalšími reakčními podmínkami jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Molární poměry a reakční poměry při transesterifikaci

	MP	KAT [hm %]	t [min]	T [°C]
MetOH	1:6	0,9	90	60
ButOH	1:4	1,1	120	25



Obrázek 11: Reaktor na transesterifikaci a epoxidaci

Po uplynutí reakční doby byla směs probublávána oxidem uhličitým (2.0, Linde) po dobu cca 10 min pro neutralizaci zbylého katalyzátoru. U esterů vzniklých z reakce s methanolem byla poté směs přelita do odsávací baňky, která byla vložena do vodní lázně a připojena k odsávání. Z baňky byl oddestilován methanol za zvýšené teploty a sníženého tlaku (60°C, 2 kPa). Poté byla směs přelita do dělicí nálevky, kde došlo k oddělení esterové od glycerolové fáze.

Po uplynutí reakčního času po transesterifikaci s butanolem byla směs také probublávána oxidem uhličitým pro neutralizaci zbylého katalyzátoru. Dále bylo k reaktoru připojeno odsávání a byla zvýšena teplota (2kPa, 90°C), díky čemuž byl butanol oddestilován. Směs byla po celou dobu probublávána oxidem uhličitým z důvodu okyselení směsi a posunutí rovnováhy směrem k produktům (esterům), aby nedošlo ke zpětnému rozpadu esterů na glyceridy a butanol. Zároveň bylo nutné vést odsávání butanolu přes dva záchytné chladiče, které byly umístěny v nádobách naplněných vodou a ledem, jelikož odsátý butanol by mohl poškodit vakuovou pumpu na tvorbu vakua. Odtah byl prováděn minimálně po dobu 120 minut.



Obrázek 12: Aparatura vakuové destilace s vymražením butanolu

3.3 Příprava epoxidů – epoxidace

Příprava epoxidů probíhala ve stejném reaktoru jako transesterifikace. Nejdříve bylo naváženo potřebné množství všech výchozích surovin (tab. 2). Jako výchozí suroviny byly použity dříve připravené estery, kyselina mravenčí, peroxid vodíku a 1% roztok kyseliny sírové jako katalyzátor. Do reaktoru byl převeden ester spolu s kyselinou mravenčí a sírovou. Tato směs byla ochlazena pod 10°C a byl přidáván peroxid vodíku po kapkách, protože se jedná o exotermní reakci, ale teplotu bylo nutno regulovat pod 10°C. Po přikapání veškerého peroxidu vodíku byla směs zahřáta na 60°C a reakce byla zahájena po dobu 180 min s rychlostí míchání 300 otáček za minutu.

Tabulka 3: Navážky při přípravě epoxidovaných esterů

typ esteru	m_{esteru} [g]	m_{HCOOH} [g]	$m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [g]	KAT 1% H_2SO_4 [ml]	teplota [°C]	čas [min]	RPM [ot/min]
ME řepka	326	31,5	266	0,4	60	180	300
BE řepka	374,8	31,5	270				
ME lněný	350	49	383				
BE lněný	310	43,5	340				
ME lníčka	278	30	260				
BE lníčka	278	30	260				

Po 180 minutách byla reakce ukončena a směs přelita do dělicí nálevky, kde se rozdělila na esterovou a vodnou fázi. Vodná fáze byla oddělena a k esterové byl přidán 4% roztok uhličitanu draselného, za účelem neutralizace zbylé kyseliny mravenčí v esterové fázi. Směs v dělicí nálevce byla protřepána a postupně byl upouštěn unikající oxid uhličitý. Po protřepání došlo k rozdělení fází a postup byl opakován, dokud nebylo dosaženo pH esterové fáze okolo hodnoty 7. Pro urychlení rozdělení fází, byla směs zahřáta. Epoxidovaný ester byl poté přelit do odsávací baňky a byl přidán methanol za účelem snížení obsahu vody v epoxidovaných esterech. Methanol byl společně s vodou oddestilován za sníženého tlaku zvýšené teploty (2 kPa, 60°C).



Obrázek 13: Dělení esterové a vodné fáze

3.4 Analytické metody

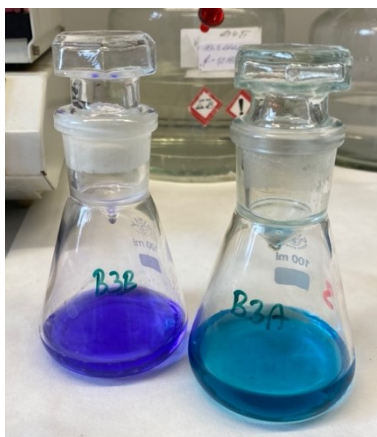
Ke zjištění vlastností epoxidovaných esterů bylo využito (i) jodového čísla, (ii) epoxidového ekvivalentu a (iii) viskozity. Jodové číslo určuje počet dvojných vazeb ve vzorku a pomocí epoxidového ekvivalentu byl stanoven obsah oxiranových skupin ve vzorku.

Jodové číslo

Do titračních baněk bylo naváženo různé množství jednotlivých vzorků. Ke každému vzorku bylo přidáno 5 ml chloroformu a 12,5 ml Hanušova roztoku (0,1 mol/l IBr v kyselině octové). Takto připravené vzorky byly ponechány ve tmě po dobu 30 min. Po 30 min bylo ke vzorkům přidáno 7,5 ml 10% jodidu draselného, 25 ml destilované vody a cca 3 ml škrobového mazu. Směsi byly titrovány roztokem thiosíranu sodného (0,1 mol/l) až do odbarvení. U každého vzorku byla titrace provedena dvakrát.

Epoxidový ekvivalent

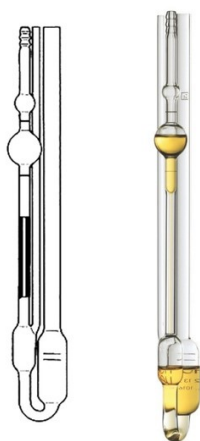
Do titrační baňky bylo naváženo cca 0,3 g epoxidu. Bylo přidáno 25 ml chloroformu, 1 g tetraethylamonium bromidu a purpurová violeť jako indikátor. Směsi byly titrovány roztokem kyseliny chloristé (0,1 mol/l) z fialového do tyrkysového zbarvení. U každého vzorku byla titrace provedena dvakrát.



Obrázek 14: Barevný přechod při měření EE

Viskozita

Viskozita byla u vzorků měřena pomocí Ubbelohdeho viskozimetru. Jedná se o skleněnou trubici ve tvaru písmene U, která je ponořena do tekutiny o přesné teplotě 40°C. Na jedné straně této trubice se nachází rozšířená část kapiláry, která je označena dvěma ryskami. Měření viskozity probíhalo u každého vzorku identicky, kdy vzorek byl vlit do kapiláry mezi dvě značky a byl ponechán ve viskozimetru po dobu 10 minut pro temperaci. Poté byl vzorek nasán pomocí balónku do rozšířené části kapiláry a byl měřen čas během kterého vzorek protekl mezi ryskami. Pro každý vzorek bylo měření opakováno třikrát a z výsledných časů byla vypočtena kinematická viskozita.



Obrázek 15: Ubbelohde viskozimetr [31]

4 Výsledky a diskuze

V další části textu budou oleje označovány zkratkami: řepkový olej ŘO, lněný olej LO a olej z lničky CS podle latinského názvu *camelina sativa*. Methyl estery zkratkou ME, butylestery BE a epoxidované estery jako E_ME, E_BE.

Jodové číslo

Jodové číslo (JČ) na začátku reakce závisí na použitém oleji a je teda shodné pro ME a BE: řepkový olej 105,7 g I₂/100g, z lničky 152,9 g I₂/100g a lněného oleje 181,3 g I₂/100g. Hodnoty JČ změřené u epoxidovaných esterů jsou uvedeny v tabulce 4. Relativní pokles JČ v procentech je uveden v tabulce 5.

Tabulka 4: Naměřené hodnoty při měření jodového čísla

	Jodové číslo [g I ₂ /100g]		
	ŘO	LO	CS
ME/BE	105,7	181,3	152,9
E_ME	10,8	56,4	39,9
E_BE	15,8	57,3	53,8

U jednotlivých E_ME a E_BE bylo stanovováno jodové číslo, které udává obsah dvojných vazeb. Za optimálních podmínek by došlo k nasycení dvojných vazeb oxiranovým kruhem a jodové číslo by kleslo na nulu. V reálu ale JČ na nulu nikdy neklesne, protože může dojít k zaplétání *cis* a *trans* izomerů zejména C18:2 a C18:3 do sebe, a dojde tak k blokaci dvojných vazeb a kyslík k vytvoření oxiranového kruhu se k nim nemůže dostat. U všech měřených epoxidovaných methylesterů a butylesterů došlo ke snížení jodového čísla oproti výchozím ME/BE. Nejnižší hodnotu jodového čísla vykazoval E_ME řepkového oleje (10,8 g I₂/100g) spolu s největším procentuálním poklesem (cca 90%), E_BE ŘO vykazoval druhé nejnižší jodové číslo (15,8 g I₂/100g, pokles o 85%) a poté to byl E_ME oleje u lničky (CS) (39,9 g I₂/100g, pokles o 74%). Nejvyšší jodové číslo u E_ME ŘO může být způsobeno nejvyšším obsahem kyseliny olejové (C18:1) v řepkovém oleji oproti dalším použitým olejům. U epoxidovaných esterů získaných z lněného oleje byly jodová čísla poměrně vysoká, což mohlo být způsobeno tím, že lněný olej má ze všech tří olejů největší obsah linolenové kyseliny se třemi dvojnými vazbami (C18:3).

Tabulka 5: Relativní pokles u JČ po reakci

[%]	ŘO	LO	CS
E_ME	89,8	68,9	73,9
E_BE	85,1	68,4	64,8

Při srovnání methyl esterů s butyl estery je patrné, že u methyl esterů příslušných olejů došlo k vyššímu poklesu jodového čísla než u butyl esterů ze stejného oleje. To může být zapříčiněno sterickým bráněním přístupu peroxokyselin ke dvojným vazbám butyl esterů, případně mohou hrát roli různé nábojové indukční jevy.

Epoxidový ekvivalent (EE)

Další analytickou metodou použitou k určení úspěšnosti epoxidace, bylo zjištění epoxidového ekvivalentu neboli stanovení obsahu oxiranových skupin. U výchozích esterů byla tato hodnota nulová, protože žádné oxiranové skupiny neobsahovaly. U epoxidového ekvivalentu by mělo platit, že čím nižší je hodnota jodového čísla u vzorku, tím vyšší by měl být epoxidový ekvivalent čili by se měl být ester lépe epoxidován. U námi změřených vzorků bylo nejvyšší číslo epoxidového ekvivalentu u E_ME LO, lněný olej totiž obsahuje největší množství C18:3, a tutíž má největší „kapacitu“ být epoxidován (obsahuje nejvíce dvojných vazeb). Se snižujícím se množstvím C18:3 a C18:2 postupně klesal i EE u epoxidů z CS a ŘO. Vysoké hodnoty EE měli také E_ME z ŘO a CS. Nižší hodnoty oproti zbylým vzorkům měli E_BE ŘO a CS. U E_BE CS byl také nejmenší pokles u jodového čísla, což znamená, že v tomto esteru bylo stále hodně dvojných vazeb, které nebyly epoxidovány. Ze srovnání methyl a butyl esterů lze usoudit, že více epoxidovány byly methylestery (u nichž taktéž došlo k většímu poklesu JČ).

Tabulka 6: Naměřené hodnoty při měření epoxidového ekvivalentu

	Epoxidový ekvivalent [mol/kg]		
	ŘO	LO	CS
E_ME	3,28	3,71	3,48
E_BE	2,89	3,12	2,86

Viskozita

U všech vzorků byla změřena kinematická viskozita při 40°C kromě vzorků ME ŘO a BE LO, u kterých byly kvůli jejich malému množství hodnoty převzaty z dřívějších měření provedených také při 40°C. U ME a BE je viskozita nízká okolo 4-6 mm²/s, u epoxidovaných

esterů byla viskozita vyšší. Zvýšení viskozity způsobila přítomnost oxiranové skupiny. Největší změna viskozity byla u E_ME LO a to o 130%, to odpovídá tomu, že u esteru byla nejvyšší hodnota EE jelikož je více oxiranových skupin, které v nepolární molekule esteru zapříčiňují vyšší viskozitu. Viskozita byla taktéž zvýšena o 100% u E_ME CS a u E_BE LO. Také platí, že BE obecně mají vyšší viskozitu jako ME, protože butanol obsahuje delší uhlíkový řetězec.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty kinematické viskozity

	Viskozita [mm ² /s]		
	ŘO	LO	CS
ME	4,5	4,2	4,3
BE	6,4	4,4	4,8
E_ME	8,8	9,7	9,2
E_BE	11,2	8,8	9,5

5 Závěr

Cílem práce bylo provést epoxidaci esterů získaných z olejů s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin.

Teoretická část se zabývá tuky a oleji, vysvětlením jejich chemického složení a vlastností. Dále se zabývá popisem mastných kyselin, jejich rozdělení, zdroji a jaké mají spojení s lidským organismem. V další části bylo hlavní téma získávání a výroba olejů, které můžeme rozdělit na mechanické lisování a chemické metody, každá metoda byla podrobně popsána. Mezi hlavní popsána využití olejů patří jejich využití v potravinářství, kosmetice a jako paliva. Nejdůležitější část teoretické části se věnuje transesterifikaci a epoxidaci, rozdílným metodám jejich provedení a použitých katalyzátorů při výrobě esterů a epoxidů. Na konci teoretické části jsou popsány jednotlivé analytické metody použité při analýze vzorků.

Experimentální část detailně popisuje provedené experimenty, od přípravy potřebných esterů ze tří druhů olejů: (i) řepkového, (ii) lněného a (iii) z lničky (*camelina sativa*) reakcí se dvěma alkoholy – methanolem a butanolem. Dále byla popsána následná epoxidace takto připravených esterů a analýza produktů pomocí tří metod: (i) stanovení jodového čísla, (ii) stanovení epoxidového ekvivalentu a (iii) stanovení viskozity.

U stanovení jodového čísla vyšly nejlépe produkty získané epoxidací esterů z řepkového oleje, obsah jejich dvojných vazeb se nejvíce snížil. U epoxidového ekvivalentu vyšla nejvyšší hodnota u E_ME z lněného oleje, kdy lněný olej obsahuje největší podíl mastné kyseliny se třemi dvojnými vazbami. Viskozita nejvíce vzrostla u E_ME LO což odpovídá skutečnosti, že podle epoxidového ekvivalentu bylo v tomto epoxidovaném esteru nejvíce oxiranových skupin, které způsobily zvýšení viskozity. Při srovnání methyl a butyl esterů bylo zjištěno, že methyl estery více reagují a tvoří epoxidové vazby. To je pravděpodobně způsobeno lepší přístupností dvojných vazeb peroxokyselině, a nedochází k sterickému bránění jako v případě butyl skupiny.

6 Reference

- [1] „Česká republika: Podíl zdrojů na výrobě elektřiny: Data od: 1.1.2021 do: 31.1.2021. Energostat[online]. [cit. 2022-02-25]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/energostat>
- [2] MÁDLE, Kamil. Obnovitelné zdroje a příklad jejich využití. Praha, 2018. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Ing. Stanislav Bouček
- [3] POŽÁROVÁ, Ivana. Alternativní zdroje energie-biopaliva. Zlín, 2007. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.
- [4] TAUFEROVÁ, Alexandra, Martina OŠŤÁDALOVÁ, Zdeňka JAVŮRKOVÁ, Michaela PETRÁŠOVÁ a Petra ČASLAVKOVÁ. Technologie a hygiena potravin rostlinného původu I., II. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014.
- [5] PRACHAŘOVÁ, Renáta. Rostlinné tuky z potravinářského a chemického hlediska. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012, 46 s., přílohy 2 strany. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/22473>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav analýzy a chemie potravin. Vedoucí práce Procházková, Eva.
- [6] MILADA, Teplá. Reakce glycerolu s mastnými kyselinami za vzniku triacylglycerolu (esterifikace). www.studiumbiochemie.cz [online]. [cit. 2022-02-25]. Dostupné z: http://www.studiumbiochemie.cz/struktury/acylglycerol_HTML5%20Canvas.html
- [7] Glycerol. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2022, 3.2.2022 [cit. 2022-02-25]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
- [8] Mastné kyseliny. Wikiskripta [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2022-02-25]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Mastné_kyseliny
- [9] GROFOVÁ, MUDr. Zuzana. Mastné kyseliny. Med. Pro Praxi [online]. 2010, 7(10), 388-390 [cit. 2022-02-25]. Dostupné z: www.medicinapropraxi.cz
- [10] *Omega mastné kyseliny - odkud je získat a k čemu jsou dobré?* [online]. 2017, 23.08.2017 [cit. 2022-02-25]. Dostupné z: <https://www.zdravyzivot.com/blog/omega-mastne-kyseliny-odkud-je-ziskat-a-k-cemu-jsou-dobre>
- [11] POPA, Viorica-Mirela, Alexandra GRUIA, Diana-Nicoleta RABA, Delia DUMBRAVA, Camelia MOLDOVAN, Despina BORDEAN a Constantin MATEESCU. Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania. Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. 2012, 18(2), 136-140.
- [12] ORSAVOVA, Jana, Ladislava MISURCOVA, Jarmila Vavra AMBROZOVA, Robert VICHA a Jiri MLCEK. Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. International journal of molecular sciences. MDPI, 2015/06/05, 16(6), 12871-12890. ISSN 1422-0067. Dostupné z: [doi:10.3390/ijms160612871](https://doi.org/10.3390/ijms160612871)
- [13] MOSER, Bryan. Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: Golden opportunity or false hope?. www.lipid-technology.com [online]. 2010, 2010, 22(12), 270 - 273 [cit. 2022-06-14].
- [14] JELÍNKOVÁ, Dana. Mastné kyseliny v různých druzích potravin. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
- [15] MUDR. DLOUHÝ, Pavel. Obsah trans-izomerů mastných kyselin v podkožním tuku a v tuku mateřského mléka jako ukazatel jejich příjmu výživou. Praha, 2008. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, 3. lékařská fakulta.

- [16] BAMBASOVÁ, Lenka. Změny obsahu mastných kyselin v rostlinných olejích během skladování. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [17] JANČOVÁ, Bohumíra. Úloha tuků ve výživě. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
- [18] MARIANA, Ionescu, Nicoleta UNGUREANU, Sorin-Stefan BIRIS, Gheorghe VOICU a Mirela DINCĂ. Actual methods for obtaining vegetable oil from oilseeds. 2013/01/01.
- [19] KOVACSOVÁ, Klára. Charakteristika rostlinných olejů uplatňovaných v kosmetice. Zlín, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Jana Pavlačková, Ph.D.
- [20] ŠTĚRBOVÁ, Anna. Charakterizace margarínů pro pečení. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce RNDr. Jan Šalplachta, Ph.D.
- [21] HOLOMUCKÁ, Gabriela. Výroba margarínu, novinky ve výrobních technologiích. Zlín, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Pavel Haništiak.
- [21] HOLOMUCKÁ, Gabriela. *Výroba margarínu, novinky ve výrobních technologiích*. Zlín, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Pavel Haništiak.
- [22] SPITZ, Luis. Soap Manufacturing Technology. 2. Londýn: Academic Press and AOCS Press, 2016. ISBN 978-1-63067-065-8.]
- [23] MAREK, Jan. Současné a budoucí možnosti transesterifikace olejů. Pardubice, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [24] PAVÉZKA, Roman. Zhodnocení vedlejších produktů při výrobě bionafty. Pardubice, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [25] HOFÍREK, Tomáš. Možnosti přípravy bionafty kyselou katalýzou. Pardubice, 2012. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [26] MACH, Petr. Transesterifikace provedená dvěma alkoholy současně. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [27] TAYDE, Saurabh, M. PATNAIK, S. L. BHAGT a V. C. RENGE. EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW. Technical journals online.com. 2011, II(IV). ISSN 0976-3945.
- [28] STRAKOVÁ, Anna. Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů - vyšších mastných kyselin a jejich esterů. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.
- [29] DANOV, S. M., O. A. KAZATSEV, A. L. ESIPOVICH, A. S. BELOUSOV, A. E. ROGOZHIN a E. A. KANAKOV. Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. The Royal Society of Chemistry. 2017, 2017(7), 3659-3675. Dostupné z: doi:10.1039/c7cy00988g
- [30] APELTAUER, Vojtěch. Možnosti epoxidace esterů připravených z rostlinných olejů. Pardubice, 2021. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.
- [31] Viskozimetr Ubbelohde I. In: *Fisher Scientific, spol. s r.o.* [online]. [cit. 2022-06-22]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.cz/produkty/viskozimetr-ubbelohde-i-kalibrovaný-schott>
- [32] Stripping (chemistry)). In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 5.března 2022 [cit. 2022-06-14]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Stripping_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Stripping_(chemistry))

[33] DUFEK, MUDr Michal, et al. Ateroskleróza v neurologii. Interní Medicína, 2003, 16-21.
Dostupné z: <http://www.internimedicina.cz/pdfs/int/2003/05/15.pdf>