

Ing. Lubomír Šánek

**PŘÍPRAVA BIOPRODUKTŮ Z ODPADŮ POTRAVINÁŘSKÉHO
A KOŽELUŽSKÉHO PRŮMYSLU, ZAMĚŘENÁ NA VÝROBU
EKOLOGICKÝCH PALIV**

Preparation of bioproducts from wastes of food and tanning industries
focused on the production of ecological fuels

DISERTAČNÍ PRÁCE

Program: P2808 Chemie a technologie materiálů

Obor: 2808V009 Chemie a technologie materiálů

Školitel: prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.

Zlín, 2014

„Život je těžká zkouška a jen ten, kdo jeho výzvu přijme, opravdu ví, co znamená žít.“

Poděkování:

Chtěl bych na tomto místě upřímně poděkovat všem lidem, kteří mě podporovali v průběhu celého doktorského studia.

Mé velké poděkování patří zejména mému školiteli prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi, DrSc., za jeho odborné vedení, cenné rady, připomínky a zejména jeho čas, který mi věnoval. Dále bych chtěl poděkovat kolegovi Ing. Jiřímu Pechovi, za jeho odborné rady, připomínky a věčný optimismus při řešení dané problematiky. Nesmím opomenout další kolegy, kterým patří taktéž mé poděkování za jejich upřímnou podporu, jmenovitě Ing. Veronice Friebrové, PhD., Mgr. Michaele Bařinové, PhD., Karlu Kleinovi a taktéž bývalé kolegyni Věře Kymlové.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině, přítelkyni a dceři Vanesce za jejich trpělivost, pochopení a oporu v celém průběhu mého studia.

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá přípravou bioproduktů z odpadů potravinářského a koželužského průmyslu se zaměřením na výrobu ekologických paliv. Současný trend využití bionafty jako motorového obnovitelného paliva má stále stoupající tendenci. Z těchto důvodů je dnes v popředí zájmu nalezení ekologické a ekonomicky proveditelné technologie výroby bionafty nejen z tradičních rostlinných olejů, ale také z jiných surovin, jako jsou např. odpadní koželužské tuky. Odpadní koželužské tuky však nelze přímo zpracovat běžnou technologií výroby bionafty, neboť obsahují vysoký podíl volných mastných kyselin a také netukových složek. Klíčovým řešením je předúprava vstupní suroviny. Inovativní cestou je rafinační tavení s následnou kapalinovou extrakcí čistým metanolem nebo s přídavkem ekvimolárního množství alkálie. Hlavní cíle práce spočívají v optimalizaci procesu předúpravy vstupní suroviny pro výrobu bionafty s následnou optimalizací složení vstupní reakční směsi a reakčních podmínek výroby bionafty z odpadních koželužských tuků. Prioritní pozornost je pak věnována tetramethylammonium hydroxidu, který se používá jako alkalické činidlo esterifikace volných mastných kyselin a současně jako katalyzátor transesterifikace, což činí tento způsob výroby bionafty z odpadních koželužských surovin ekonomicky zajímavým.

Klíčová slova: bionafta, koželužské tuky, předúprava, tetramethylammonium hydroxid

ABSTRACT

The doctoral thesis deals with the preparation of organic products from wastes generated by the food processing and tanning industries, with special focus on the preparation of ecological fuels. There is a growing tendency worldwide to use biodiesel as an alternative renewable fuel for diesel engines. For this reason, great efforts have been put into research in environmentally friendly and economically viable way of biodiesel production not only from conventional feedstock (vegetable oils), but also from alternative feedstock such as tannery waste fats. However, tannery waste fat cannot be processed directly by conventional technologies since it contains high proportion of free fatty acids and non-fat components. The key solution is the pre-treatment of the input feedstock. The innovative way is the refining melting with subsequent liquid extraction with methanol or with addition of equimolar amount of alkali. The main objectives of the work are optimization of the pre-treatment process of feedstock for biodiesel production with the subsequent optimization of the reaction mixture compositions and reaction conditions in biodiesel production from tannery waste fats. Priority attention is paid to tetramethylammonium hydroxide that is used as an alkali in esterification of free fatty acids and simultaneously as a transesterification catalyst, which makes biodiesel production from tannery waste feedstock economically interesting.

Key words: biodiesel, tannery fats, pre-treatment, tetramethylammonium hydroxide

OBSAH

1. ÚVOD	11
2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	12
2.1 Zhodnocení literární studie	31
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	33
4. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	34
5. TEORETICKÁ ČÁST	35
5.1 Optimalizace celkových provozních nákladů	35
5.1.1 Simulační výpočty	36
5.2 Matematicko-fyzikální model ohřevu mázdry při rafinačním tavení	41
5.3 Matematicko-fyzikální model extrakce taveného tuku	44
5.4 Kinetika transesterifikační reakce	47
6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	50
6.1 Analytické metody	50
6.2 Vývoj chromatografické metody pro stanovení reakčních složek v bionaftě	52
6.3 Stanovení rozdělovacích koeficientů extrakce tuku	61
6.4 Vyhodnocení experimentálních výsledků extrakce	64
6.4.1 Extrakce metanolem	64
6.4.2 Extrakce tetramethylammonium hydroxidem	67
6.4.3 Extrakce isopropylaminem	69
6.4.4 Extrakce cyklohexylaminem	71
6.4.5 Extrakce hydroxidem sodným	73
6.4.6 Extrakce hydroxidem draselným	75
6.5 Kinetická měření transesterifikační reakce za katalýzy TMAH	78
6.6 Výroba bionafty katalyzovaná tetramethylguanidinem	85
6.7 Zpracování odpadních koželužských tuků na bionaftu	88
7. POLOPROVOZNÍ POKUSY	92
8. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	96
9. DISKUZE A ZÁVĚR	97
10. SEZNAM POUŽITÉ LITERAURY	101
11. PŘÍLOHY	113

12. SEZNAM PUBLIKACÍ.....	120
13. CURICULUM VITAE.....	121

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1: Typické zastoupení výrobních nákladů pro produkci bionafty z rostlinných olejů [36].....	13
Obr. 2: Typické zastoupení mastných kyselin u vybraných vstupních surovin pro výrobu bionafty [25, 46, 82].	23
Obr. 3: Schéma transesterifikační reakce triglyceridů alkoholem [13].....	24
Obr. 4: Závislost cen vstupních surovin na čísle kyselosti	36
Obr. 5: Odhadovaný zisk a provozní náklady jako funkce čísla kyselosti vstupní suroviny (český trh)	37
Obr. 6: Vliv ceny esterifikačního činidla na celkové provozní náklady	38
Obr. 7: Vliv ceny esterifikačního činidla na zisk	38
Obr. 8: Vyhodnocení optimálního čísla kyselosti vstupní suroviny v závislosti na ceně katalytického systému.....	39
Obr. 9: Celkové provozní náklady směsi odpadního oleje a koželužského tuku.....	40
Obr. 10: Celkové provozní náklady jako funkce čísla kyselosti odpadního oleje a složení směsi vstupní suroviny.	41
Obr. 11: Nestacionární teplotní pole v mázdře během rafinačního tavení.....	43
Obr. 12: Jednoznačnost řešení.....	45
Obr. 13: Vliv intenzity míchání reakční směsi na rychlost konverze TG na FAME v průběhu transesterifikace	49
Obr. 14: Potenciometrická křivka surového vepřového sádla.....	50
Obr. 15: Ukázka chromatogramu roztoku standardů použitých pro kalibraci.	53
Obr. 16: Ukázka chromatogramu reálného vzorku bionafty.....	54
Obr. 17: Vliv konfigurace PTV injektoru na odezvu trioleátu.....	55
Obr. 18: Test citlivost pro spolehlivou kvantifikaci glycerolu, FAME, MG, DG a TG	57
Obr. 19: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci metanolem.....	65
Obr. 20: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci metanolem	65
Obr. 21: Průběh snižování čísla kyselosti v závislosti na stupni extrakce	67
Obr. 22: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci tetramethylammonium hydroxidem	68
Obr. 23: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci tetramethylammonium hydroxidem	68
Obr. 24: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci isopropylaminem.....	70
Obr. 25: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci isopropylaminem.....	70
Obr. 26: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci cyklohexylaminem...	72
Obr. 27: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci cyklohexylaminem	72
Obr. 28: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci hydroxidem sodným. 74	

Obr. 29: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci hydroxidem sodným.....	74
Obr. 30: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci hydroxidem draselným	76
Obr. 31: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci hydroxidem draselným..	76
Obr. 32: Vliv reakční teploty na konverzi triglyceridů	79
Obr. 33: Srovnání koncentrací jednotlivých reakčních složek v daných reakčních časech získaných dle matematického modelu a experimentálního měření při reakční teplotě 30°C	81
Obr. 34: Srovnání koncentrací jednotlivých reakčních složek v daných reakčních časech získaných dle matematického modelu a experimentálního měření při reakční teplotě 50°C	82
Obr. 35: Srovnání koncentrací jednotlivých reakčních složek v daných reakčních časech získaných dle matematického modelu a experimentálního měření při reakční teplotě 65°C	82
Obr. 36: Arrheniův diagram závislosti reakční rychlosti na teplotě	83
Obr. 37: Grafické znázornění průběhu transesterifikace katalyzované pomocí TMG ...	86
Obr. 38: Zjednodušené schéma technologie zpracování mázdry	88
Obr. 39: Účinnost dekantačního praní na odsolení čerstvé mázdry	90
Obr. 40: Chromatogram surové reakční směsi ke konci transesterifikace	93
Obr. 41: Chromatogram destilované bionafty analyzované dle normy ČSN 14105.....	95

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Způsoby degummingu rostlinného oleje před fyzikální rafinací	15
Tabulka 2: Metody fyzikální rafinace surového rostlinného oleje.....	18
Tabulka 3: Retenční časy jednotlivých složek, včetně vnitřních standardů.....	54
Tabulka 4: Regresní data glycerolu, FAME a glyceridů z kalibrační funkce.....	59
Tabulka 5: Výsledky stanovení přesnosti a správnosti chromatografické metody měřené s reálným vzorkem bionafty.....	60
Tabulka 6: Vlastnosti vytaveného tuku použitého k extrakci	61
Tabulka 7: Složení jednotlivých fází a rozdělovací koeficienty pro daný typ extrakce	63
Tabulka 8: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci metanolem	66
Tabulka 9: Vícetupňová extrakce metanolem	66
Tabulka 10: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci tetramethylammonium hydroxidem	69
Tabulka 11: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci isopropylaminem.....	71
Tabulka 12: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci cyklohexylaminem ..	73
Tabulka 13: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci hydroxidem sodným	75
Tabulka 14: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci hydroxidem draselným	77
Tabulka 15: Složení reakční směsi v průběhu transesterifikace při 30 °C.....	78
Tabulka 16: Průběh konverze TG na FAME v závislosti na reakční teplotě.....	80
Tabulka 17: Souhrn rychlostních konstant při daných reakčních teplotách	80
Tabulka 18: Aktivační energie a předexponenciální faktory pro dané rychlostní konstanty	83
Tabulka 19: Složení reakční směsi v průběhu transesterifikace katalyzované TMG ...	85
Tabulka 20: Složení surové bionafty katalyzované pomocí TMG.....	87
Tabulka 21: Vlastnosti vstupní suroviny před a po rafinaci.....	89
Tabulka 22: Obsah reakčních meziproductů v surové bionaftě vyrobené z odpadních koželužských tuků.....	89
Tabulka 23: Vlastnosti vstupní suroviny před a po rafinačním tavení.....	92
Tabulka 24: Složení reakční směsi po transesterifikaci odpadního vepřového sádla ...	93
Tabulka 25: Obsah reakčních meziproductů v destilované bionaftě vyrobené z odpadního vepřového sádla.....	94
Tabulka 26: Složení reakční směsi po transesterifikaci odpadního oleje	94
Tabulka 27: Obsah reakčních meziproductů v destilované bionaftě vyrobené z odpadního rostlinného oleje	95

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

a_{TF}	Hmotnostní zlomek koželužských odpadních tuků [1]
A	Parametr funkce ceny vstupní suroviny [USD.kg ⁻¹]
a	Součinitel teplotní vodivosti [m ² .s ⁻¹]
B	Parametr funkce ceny vstupní suroviny [g.mg ⁻¹ KOH]
b	Poloviční tloušťka desky [m]
C	Parametr funkce ceny vstupní suroviny [USD.kg ⁻¹]
c_{p0}	Tepelná kapacita okolního vzduchu [J.K ⁻¹]
K_{OB}	Cena katalyzátoru/ esterifikačního činidla [USD.kyselost ⁻¹]
k	Cena čistého rostlinného oleje [USD.kg ⁻¹]
\dot{m}_F	Hmotnostní tok taveného tuku [kg.s ⁻¹]
n	Konkrétní cena vstupní suroviny [USD.kg ⁻¹]
p	Zisk [USD.kg ⁻¹]
\dot{Q}, q	Tepelný tok [W]
S	Povrch vyhřívaného vzorku [m ²]
T	Absolutní teplota [K]
T_0	Střední teplota [K]
t	Teplota [°C]
t_0	Teplota sušárny [°C]
t_m	Tavící teplota [°C]
t_p	Teplota v různém místě mázdry v čase 0 [°C]
V	Objem mázdry [m ³]
V_0	Objem sušárny [m ³]
\bar{v}	Střední rychlost [m.s ⁻¹]
$X_{min,max}$	Extrémy funkce [1]
x	Souřadnice [m]
x_S	Číslo kyselosti vstupní suroviny [mg.KOH.g ⁻¹]
Y	Šířka desky mázdry [m]
y	Celkové provozní náklady [USD.kg ⁻¹]
z	Souřadnice [m]
α	Součinitel prostupu tepla [W.m ⁻² .K ⁻¹]
δ	Tloušťka povrchové vrstvy kapaliny [m]
λ	Součinitel tepelné vodivosti [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]

ρ_0	Hustota desky mázdry [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
τ	Čas [s]

Zbylé symboly a zkratky jsou vysvětleny v textu.

1. ÚVOD

V současné době je věnováno značné úsilí nalezení alternativ fosilních paliv vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o neobnovitelné zdroje energie. Jedním z perspektivních a legislativně podporovaných alternativních paliv je právě bionafta. V současnosti povinný přídavek bionafty do motorové nafty činí na území EU 6 %. Konvenčním a dnes nejvyužívanějším způsobem výroby bionafty je transesterifikace rostlinných olejů pomocí metanolu. Nicméně rostlinné oleje představují drahou vstupní surovinu, navíc jejich pěstování je náročné na kvalitu půdního fondu. Z těchto důvodů je dnes v popředí zájmu nalezení vhodné cesty výroby bionafty i z jiných surovin, jako jsou odpadní tuky a oleje a v neposlední řadě taktéž odpadní tuky kožedělného průmyslu. Vzhledem k nízké ceně odpadních tuků a olejů se navíc dosáhne vysokého zhodnocení odpadní suroviny, která je jinak často skládkována či přímo spalována. Odpadní tuky však nelze přímo zpracovat běžnou technologií výroby bionafty, neboť obsahují vysoký podíl volných mastných kyselin a také netukové složky, které významně ovlivňují výrobní proces. Řešením je předúprava vstupních surovin rafinací, čímž dochází k odstranění nebo podstatnému snížení obsahu volných mastných kyselin a ostatních nežádoucích složek. Inovativní cestou předúpravy je využití rafinačního tavení odpadních živočišných tuků s následnou kapalinovou extrakcí metanolem nebo jeho roztokem s ekvimolárním množstvím alkálie. Důležitým krokem při vývoji této technologie je optimalizace procesu předúpravy tak, aby náklady na samotnou předúpravu včetně ceny odpadních tuků a olejů byly nižší než cena čistého rostlinného oleje. Vyřešení výše uvedených problémů významně napomáhá k dalším optimalizačním krokům výroby bionafty, tj. nalezení vhodných reakčních podmínek transesterifikační reakce s dosažením maximálního výnosu methylesterů mastných kyselin (FAME). Následná studie kinetiky transesterifikační reakce na modelové vstupní surovině katalyzované tetramethylammonium hydroxidem (TMAH) poskytne parametry, které lze použít k výpočtu výtěžku FAME za specifických reakčních podmínek a výsledky zároveň poslouží jako informace pro návrh průmyslového transesterifikačního reaktoru. Disertační práce je zejména zaměřena na výrobu bionafty z koželužských odpadních tuků a také odpadních olejů, avšak výsledky jsou obecně uplatitelné při výrobě bionafty z široké škály vstupních surovin.

2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

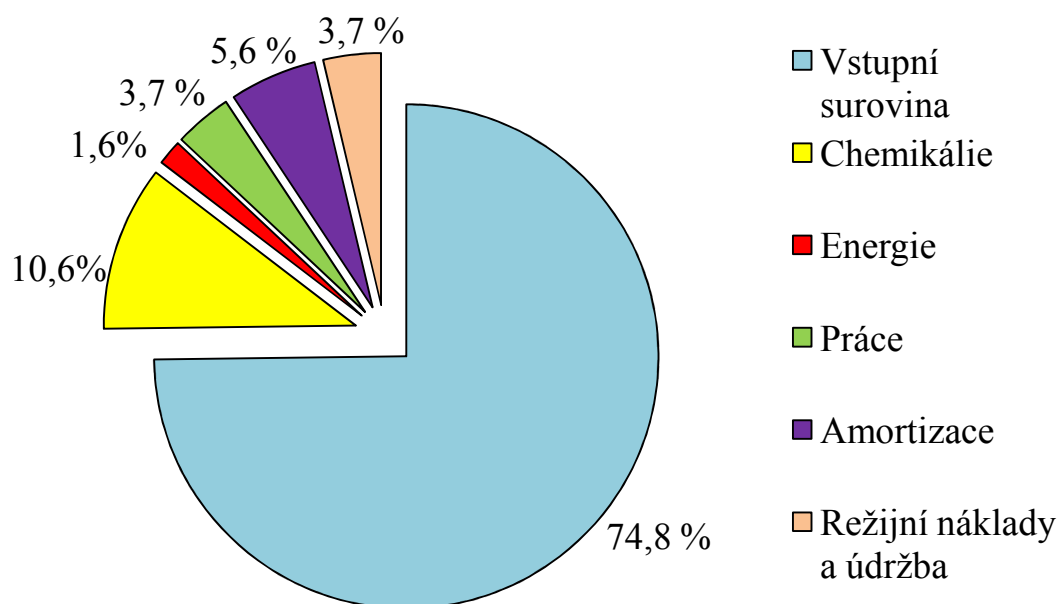
Potřeba energie se čím dál více zvyšuje díky rostoucí industrializaci a nárůstu světové populace, a tudíž je nevyhnutelná pro lidskou existenci [1]. Ropa patří stále mezi hlavní zdroj paliva a je využívána po celém světě ve všech odvětvích lidského života [2, 3]. Hlavní nevýhodou motorové nafty představuje fakt, že zásoby fosilních paliv den za dnem klesají. Další nevýhodou je znečišťování atmosféry zplodinami vznikajícími při spalování nafty. Spalováním nafty se do atmosféry uvolňují látky, které významně znečišťují ovzduší, tj. NO_x , SO_x , CO, pevné částice a těžké organické látky [4]. Klesající zásoby fosilních paliv a rostoucí znečištění životního prostředí vedly k potřebě hledat alternativní zdroje energie [5].

Bionafta jako obnovitelné, netoxické a biologicky odbouratelné palivo je v poslední době považována za alternativní náhradu ropné nafty. Chemicky je bionafta směs alkyl esterů mastných kyselin s dlouhými řetězci a obvykle je vyráběna z netoxických, biologických zdrojů, jako jsou rostlinné oleje a živočišné tuky [6-9]. Bionaftu je možno vyrábět pomocí různých technik, jako je mikroemulzifikace pomocí alkoholů s krátkým řetězcem a nebo transesterifikační reakcí [10]. Konvenčním a v současné době nejvyužívanějším způsobem výroby bionafty je transesterifikace relativně drahých rostlinných olejů metanolem. Transesterifikace je reverzibilní reakce, kde vstupní surovina, tj. rostlinný olej nebo živočišný tuk, reaguje s alkoholem (nejčastěji metanolem nebo etanolem) v přítomnosti kyselého nebo zásaditého katalyzátoru za vzniku esterů mastných kyselin, tedy bionafty, a vedlejšího produktu glycerolu [11-15]. Glycerol musí být po ukončení transesterifikace odstraněn ze surové bionafty (pomocí dekantace, sedimentace, filtrace nebo centrifugace [16]); nicméně, jeho nízká koncentrace může být stále obsažena v samotné bionaftě. Vysoké množství volného glycerolu může způsobit znečištění vstřikovače motoru, ale taktéž znečištění životního prostředí [17-21]. Požadavky na kvalitu bionafty jsou dány evropskou normou EN 14 214 [22].

Vlastnosti bionafty se liší v závislosti na vstupní surovině použité pro výrobu [23]. Bionafta má vyšší cetanové číslo než nafta, je téměř bez síry a obsahuje 10 - 11 hm. % kyslíku [24]. Tyto vlastnosti snižují obsah uhlovodíků a pevných částic ve výfukových plynech v porovnání s motorovou naftou [25]. Bionafta je nejen užitečná jako palivo do diesellových motorů, ale taktéž jako aditivum do motorové nafty, neboť má vysokou mazavost (až o 2/3 vyšší než motorová nafta), čímž snižuje opotřebení motoru. Jak uvádí literatura, již přírůstek 3 % bionafty do konvenční motorové nafty dokáže zlepšit činnost motoru a prodloužit životnost jednotlivých složek [26]. Na druhou stranu, bionafta má i své nevýhody, a to zejména při nízkých teplotách, neboť má tendenci tuhnout,

což vede k ucívání filtrů a způsobit problémy při čerpání. „Bod zákalu“ definuje teplotu, při které bionafta začíná tuhnout, a je ovlivněn zejména složením (nasyceností) mastných kyselin ve vstupní surovině použité pro výrobu [27].

Oleje a tuky pochází z olejnatých semen rostlin a z živočišných zdrojů. Živočišné tuky (sádlo a lůj) jsou získávány z jatek a také při následném zpracování jejich produktů. Sádlo a lůj všeobecně obsahuje vodu a proteiny, které musí být odstraněny, a relativně vysoký obsah volných mastných kyselin, který musí být značně snížen. Dle obsahu volných mastných kyselin se dělí tuky na tzv. „yellow grease“, které obsahují do 15 % volných mastných kyselin, a „brown grease“ s obsahem kyselin větším než 15 % [28]. Oleje a tuky získané během extrakce olejnatých semen a zpracováním živočišných tuků jsou nazývány „surové“ oleje a tuky [29]. Sójový olej je převládající surovina pro výrobu bionafty v USA, zatímco řepkový olej v Evropě. Vysoká cena těchto rostlinných olejů činí bionaftu ekonomicky nevýhodnou (viz. Obr. 1, až dvojnásobek ceny nafty), neboť cena olejů tvoří až 75 % celkových výrobních nákladů na výrobu bionafty [30-32]. Z tohoto hlediska je perspektivní výroba bionafty z jiných ekonomicky přijatelných surovin, zejména pak surovin druhé generace jako jsou odpadní fritovací oleje a jiné oleje, dále hovězí lůj, vepřové sádlo, nebo odpadní koželužské tuky, jejichž použití je z ekonomického hlediska ziskovější [33-35] a zároveň je dosaženo vysokého zhodnocení této surovinové základny.



Obr. 1: Typické zastoupení výrobních nákladů pro produkci bionafty z rostlinných olejů [36]

Nicméně, surové rostlinné oleje a živočišné tuky se jen zřídka používají bez předchozí rafinace, s výjimkou panenského olivového oleje. Důvodem je, že přírodní tuky a oleje obsahují řadu vedlejších produktů (nečistot). Mezi nejdůležitější látky patří zejména volné mastné kyseliny, barviva, vonné látky, bílkoviny, oxidační produkty, fosfatidy a sloučeniny obsahující stopové prvky tj. měď, železo, síru a halogeny [37, 38]. Tudíž tyto nečistoty musí být odstraněny nebo musí být výrazně snížen jejich obsah. Průmyslově mezi dvě nejčastěji využívané metody pro úpravu tuků a olejů patří fyzikální a chemická rafinace [39]. Chemická rafinace je prováděna v několika krocích, a to: odslizení („degumming“), neutralizace, promývání, sušení, bělení, filtrace a dezodorizace. Avšak tento způsob rafinace má řadu nevýhod, a to energetickou náročnost, ztrátu neutrálního oleje, vysokou spotřebu vody a chemikálií, silné znečištění vod a ztrátu nutrientů. Proces fyzikální rafinace je zejména založen na oddestilování volných mastných kyselin, což činí tento proces výhodnější oproti chemické rafinaci, a to zejména ve zvýšení výnosu produktů, odstranění mýdel a snížení znečištění odpadních vod [40]. Nicméně požadavky na vstupní suroviny, zejména pak na kvalitu předčištění, jsou přísnější; nejdůležitější z tohoto hlediska je nízký obsah fosforu [38]. Fosfatidy a slizotvorné látky jsou odstraňovány pomocí speciální technologie tzv. degummingu, který je založen na hydrataci vodou a následným odstředěním nebo přímo parou. Poté následuje odstranění volných mastných kyselin, barviv a vonných látek [39, 41]. V praktických podmínkách se odkyselení provádí pomocí alkálií nebo destilací. Volné mastné kyseliny mohou být snadno odstraněny promytím surového tuku nebo oleje roztokem hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného. Tento proces se nazývá alkalická rafinace (chemická) a stále je používána v mnoha rafinériích. Avšak alkalická rafinace nestačí k odstranění všech nežádoucích látek, tj. fosfolipidů a dalších polárních látek [41]. V případě produkce bionafty z odpadních olejů a tuků patří mezi nejdůležitější rafinační kroky pouze degumming a odkyselení nebo neutralizace vstupní suroviny. Kompletní série ošetření olejů a tuků, jako je bělení a dezodorizace, je důležitá pouze v případě výroby olejů a tuků pro lidskou spotřebu.

Odstranění fosfolipidů je prvním krokem rafinačního procesu, nazývaným také „degumming“, kde obsah fosfolipidů musí být úspěšně snížen před procesem stripováním na obsah 5 mg.kg^{-1} oleje a menší než 20 mg.kg^{-1} před bělicím krokem. Během degummingu je důležité odstranění jak hydratovaných fosfolipidů, tak i nehydratovaných, tj. vápenatých a hořečnatých solí fosfatidyl etanolaminu a fosfatidové kyseliny [39]. Fosfolipidy mají výrazný negativní vliv na skladování oleje a jeho následné zpracování, mají silnou emulgační schopnost, a pokud nedojde k jejich odstranění, dochází k výraznému ztmavnutí oleje během dezodorizace při vysoké teplotě a snížení oxidační stability v důsledku obsahu železa [42, 43].

Tabulka 1: Způsoby degummingu rostlinného oleje před fyzikální rafinací

TYP DEGUMMINGU	PRINCIP
Vodou	Zpracování surového oleje horkou vodou
Kyselinou	Zpracování surového oleje s kyselinou fosforečnou nebo citrónovou
Suchý	Degumming pomocí kyseliny s velmi malým obsahem vody, kombinované s bělením
Enzymový	Modifikace fosfolipidů enzymy pro usnadnění hydratace
Membránový	Průchod oleje skrz polopropustnou membránu zachycující fosfolipidy

Hlavním účelem degummingu vodou je produkce oleje, který neukládá rezidua během přepravy a skladování. Během degummingu vodou dochází k smíchání horké vody (přibližně 2 % k obsahu oleje) se surovým olejem o teplotě 70 - 90°C a následným mechanickým mícháním ve směšovacím tanku, kdy dochází k hydrataci fosfolipidů. Správně použité množství vody odpovídá asi 75 % obsahu fosfatidů v oleji [44]. Příliš málo vody způsobuje vznik tmavých viskózních gum a zakaleného oleje, naopak příliš velké množství vody vede k nadměrným ztrátám oleje v důsledku hydrolýzy. Teplota je taktéž velmi důležitá veličina, protože při vysoké teplotě nedochází k úplnému degummingu kvůli zvýšení rozpustnosti fosfatidů v oleji. Na druhou stranu, při nízké teplotě se zvyšuje viskozita oleje, která zabraňuje separaci fosfatidů. Vodní degumming je účinný pouze pro některé druhy rostlinných olejů, přičemž až 99 % fosfolipidů může být odstraněno zahřátím oleje na 80 - 85°C s vodou a následnou filtrací při 55 - 60°C. Nicméně vodní degumming neodstraní nehydratované vápenaté a hořečnaté soli fosfatidové kyseliny a fosfatidyl ethanolamidu, proto není ve většině případů dostatečně efektivní a je vhodný pouze pro předběžné čištění olejů před fyzikální rafinací. Zpravidla 80 - 200 ppm fosfatidů je obsaženo v olejích po vodním degummingu v závislosti na typu a kvalitě vstupního surového oleje [39, 44]. Nicméně, vodním degummingem dochází k značným ztrátám neutrálního oleje, produkci velkého množství odpadní vody a poměrně velké spotřebě energie [45].

Pomocí kyseliny dochází k výraznějšímu snížení zbytkového fosforu než při vodním degummingu, a proto je vhodnou alternativou, pokud suchý degumming a fyzikální rafinace má být další rafinační krok. Degumming kyselinou může být

považován za variantu vodního degummingu, pokud se využívá kombinace vody a kyseliny. V případě degummingu kyselinou se nejvíce používají kyseliny fosforečná a citrónová, které jsou vhodné pro potravinářský průmysl, neboť jsou dostatečně silné a váží dvojmocné ionty kovů. Kyseliny tvoří nedisociované fosfáty s vápenatými, železitými nebo hořečnatými ionty, které jsou odstraňovány s vodní fází a zároveň jsou levnější než polyvalentní organické kyseliny. Kyselina citrónová je vhodnější, i když je dražší než kyselina fosforečná, protože nezvyšuje obsah fosforu v oleji a odstranění nehydratovaných fosfolipidů je účinnější. Zahřátím surového řepkové oleje s 0,1% kyselinou citrónovou na 70 °C a následným odstředěním sraženiny dojde ke snížení obsahu fosforu na 2 mg a 0,3 mg železa v 1 kg oleje [39, 46]. Jak uvádí někteří autoři, dostačující množství kyseliny fosforečné pro účinný degumming palmového oleje bylo 0,05 - 0,2 % (w/w) [39], nicméně toto množství nebylo vhodné u ostatních rostlinných olejů [47]. Pro sójový olej bylo doporučeno nejprve použít koncentrovanější kyselinu a poté zředěnou [48].

V případě suchého degummingu je surový olej upraven kyselinou, aby rozložil kovové ionty/fosfatidové komplexy, a poté je smíchán s bělicí hlinkou. Hlinka, obsahující kyselinu nutnou pro degumming, fosfatidy, pigmenty a jiné nečistoty, je po bělení odstraněna filtrací. Suchý degumming je nejčastěji používán v případě olejů s nízkým obsahem fosfatidů jako je palmový a kokosový olej a také v případě lojů. Nejčastěji používanou kyselinou pro suchý degumming je 85% kyselina fosforečná, která je rozptýlena v horkém oleji (80 - 100°C) v množství 0,05 až 1,2 % (w/w). Po krátkém reakčním čase je možné přidat vodu pro zvýšení účinnosti bělení před použitím bělicí hlinky (1 - 3 % w/w dle typu oleje tj. obsahu fosfatidů). Obvykle proces bělení vyžaduje 115 % bělicí hlinky k obsahu chemicky rafinovaných olejů a tuků. Bělení je realizováno při teplotě 120-140 °C po dobu 15 min a poté je reakční směs zchlazena pod 100 °C. Během suchého degummingu může docházet k zvýšení obsahu volných mastných kyselin (ne více než o 0,2 %), ale konečný obsah fosforu musí být zredukován pod 5 ppm [46].

Enzymovým degummingem se rozumí převedení nehydratovaných fosfolipidů na jejich hydratovanou formu pomocí fosfolipáz, které jsou následně odstraněny centrifugací [49]. Fosfolipázy patří do třídy hydrolytických enzymů, které hydrolyzují esterové vazby fosfolipidů [50]. Enzymový degumming byl prvně navržen v roce 1990 pod názvem „EnzyMax proces“ [51]. EnzyMax proces může být rozdělen do čtyř hlavních kroků. Jako první je třeba upravit reakční podmínky (úprava pH citrátovým pufrům na hodnotu 5 a úprava teploty na 65 °C), poté následuje přidavek roztoku s enzymy a dále samotná enzymová reakce a konečná separace lysofosfatidů z oleje při teplotě 75 °C [51]. Ve srovnání s tradičními postupy má enzymový degumming řadu výhod, zejména vede k redukci množství použitých kyselin a zásad, snížené produkci

odpadních vod v procesu rafinace, zvýšení výnosů a snížení provozních nákladů [52].

Membránový degumming je jedna z metod, která nahrazuje alkalickou rafinací, a často dochází ke kombinaci degummingu s procesem bělení a tím snížení energetických požadavků a zbytečného používání chemikálií [53]. Hlavním principem je použití semipermeabilních membrán [54] (na bázi polyamidu, polysulfonu, polyvinylfluoridu, atd.), které umožňují průchod buď látek definované polarity, nebo definované molární hmotnosti [39]. Fosfolipidy a triglyceridy mají podobné molekulové hmotnosti, asi 700 - 900 Da, což je obtížné pro jejich oddělení membránou. Nicméně, fosfolipidy jsou povrchově aktivní látky, které v sobě obsahují jak hydrofobní, tak i hydrofilní skupiny, a tvoří reverzní micely v nevodných systémech jako jsou rostlinné oleje, tudíž fosfolipidy mohou být odděleny od triglyceridů pomocí vhodných membrán [55]. Vzniklé micely velikosti 20 kDa neprojdou přes póry membrán, a obsah fosforu se tedy snižuje. Současně s fosfolipidovými miscelami je odstraněna většina pigmentů, některé volné mastné kyseliny a další nečistoty. Nicméně výkon membránové separace je výrazně ovlivněn složením membrány, teplotou, tlakem, rychlostí proudění a interakcemi mezi vstupní surovinou a povrchem membrány [55].

Dalším krokem úpravy tuků a olejů po degummingu je rafinace. Fyzikální rafinací se rozumí odstranění volných mastných kyselin ze surových olejů bez použití hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného. Tabulka 2 ukazuje nejčastější způsoby fyzikální rafinace surových rostlinných olejů [39].

Tabulka 2: Metody fyzikální rafinace surového rostlinného oleje

METODA	PRINCIP
Rafinace parou	Odstranění mastných kyselin a ostatních těkavých látek pomocí vodní páry vyhřáté na 200 - 270°C při nízkém tlaku po předchozím degummingu a bělení.
Stripování inertním plynem	Odstranění volných mastných kyselin v proudě inertního plynu (dusíku).
Molekulární destilace	Odstranění více těkavých složek, včetně volných mastných kyselin, z méně těkavých triglyceridů při velmi nízkém tlaku, bez použití vodní páry.
Membránová rafinace	Zpracování surových olejů pod nízkým tlakem přes selektivní membránu nepropustnou pro triglyceridy.
Hermetický systém	Zpracování olejů při vysoké teplotě a tlaku, po němž následuje odstředění sraženin a dále parní rafinace.
Extrakce rozpouštědly	Selektivní odstranění mastných kyselin pomocí protiproudé extrakce mezi nemísitelnými rozpouštědly.
Rafinace oxidem uhličitým	Odstranění volných mastných kyselin a dalších nečistot pomocí oxidu uhličitého.

V dnešní době nejvyužívanější metodou fyzikální rafinace v průmyslu je parní rafinace. Parní rafinací se rozumí vakuová destilace vodní parou při vysoké teplotě (200 – 270 °C) a nízkém tlaku (0,2 - 0,5 kPa) a současném zavádění páry (0,5 - 2 % w/w) jako stripovacího plynu [56], kdy celkový tlak se rovná součtu parciálních tlaků jednotlivých těkavých sloučenin a tlaku stripovacího plynu. V důsledku toho se může proces odkyselení uskutečňovat při vyšším celkovém tlaku pomocí stripovacího plynu než bez něj, neboť odstranění volných mastných kyselin bez stripovacího plynu by vyžadovalo větší vakuum (0,0001 - 0,01 kPa) k dosažení stejného výsledku, což je doménou molekulární destilace [57]. Proces parní rafinace je uspořádán protiproudě, kdy je pára vpouštěna zespodu kolony a tuk je přiváděn vrchem. Při teplotě pod 200 °C dochází pouze k malému poklesu obsahu volných mastných kyselin, k výraznějšímu poklesu dochází až při použití vyšších teplot, tj. 200 – 270 °C. Rozhodujícím faktorem je délka řetězce kyseliny – kratší kyseliny lze stripovat snadněji než ty, které obsahují ve své molekule dlouhý uhlíkatý řetězec [39]. Pára je obecně nejpožívanější stripovací plyn z ekonomického hlediska, i když se nejedná o inertní plyn, tudíž během rafinaci může dojít k hydrolýze oleje [58].

Použitím alternativního inertního plynu, např. dusíku, lze získat stabilnější dezodorizovaný olej, lepší kvalitu destilátu a taktéž lze dosáhnout menších ztrát neutrálních tuků a redukovat znečištění životního prostředí [59]. Avšak ve většině rafinérií není dusík jako stripovací plyn preferován, neboť se jedná o nekondenzovatelný inertní plyn, který vyžaduje větší vakuovou jednotku, a s tím spojené vyšší investiční nároky [57]. Dalšími faktory ovlivňujícími rafinaci s využitím dusíku nebo páry jsou výrobní náklady a taktéž cena transportu (tj. náklady na potrubí vedoucí dusík nebo páru) [60]. Krishnamurthy a kol. [61] uvádí, že až 82 % volných mastných kyselin bylo odstraněno pomocí dusíku při teplotě 162 – 288 °C s dosažením lepší kvality oproti rafinaci parou. Vhodnou metodou pro rafinaci hovězího loje a některých rostlinných olejů je rafinace proudem dusíku při teplotě 50 – 270 °C a tlaku 0,013 - 0,79 kPa nebo 220 – 240 °C a tlaku 0,2 - 0,4 kPa [62, 63].

Molekulární destilací se rozumí krátkodobá expozice destilované kapaliny při zvýšené teplotě a vysokém vakuu v destilačním prostoru s malou vzdáleností mezi kondenzátorem a výparníkem (asi 2 - 5 cm), kde krátký pobyt kapaliny v odpařovacím válci (v řádu několika sekund až 1 min), zajistí distribuci kapaliny v podobě tenké vrstvy [64]. Molekulární destilace je užitečná k oddělení a čištění materiálů s vysokou molekulární hmotností a taktéž citlivostí na teplotu, protože při ní dochází k minimálním ztrátám, které by byly způsobeny termickým rozkladem. Tudíž dochází k odstranění více těkavých složek, včetně volných mastných kyselin, z méně těkavých triglyceridů při velmi nízkém tlaku (0,01 - 0,8 kPa), bez použití vodní páry [34, 65].

Membránová rafinace (reverzní osmóza, nanofiltrace, ultrafiltrace, mikrofiltrace) je založena na zpracování surových olejů pod nízkým tlakem přes selektivní hydrofobní membránu nepropustnou pro triglyceridy [56]. Tato metoda se zdá být velmi slibným nástrojem pro rafinaci rostlinných olejů vzhledem k nízké spotřebě materiálu a provozní teplotě, absenci přísady chemických látek, eliminaci odpadních vod, jednoduchému ovládní, ale taktéž udržení nutrientů a dalších složek, neboť většina rostlinných olejů je v současné době rafinována pomocí extrakce [54, 66]. Nicméně podle některých autorů [38, 67] je samotné použití membrán k odstranění volných mastných kyselin bez použití rozpouštědla nedostačující a slouží pouze k odstranění fosfolipidů, pigmentů a oxidačních produktů, jako je tomu v případě degummingu.

Extrakcí pomocí rozpouštědel se rozumí selektivní odstranění mastných kyselin pomocí protiproudu mezi nemísitelnými rozpouštědly. Extrakce se používá při zpracování odpadních tuků z jatek, které obsahují vysoký obsah volných mastných kyselin. Byly navrženy postupy využívající k extrakci vodu s nízkomolekulárními alkoholy. Při použití metanolu jako extrakčního činidla při vícestupňové extrakci (s křížovým tokem) jatečného tuku došlo k poklesu

obsahu volných mastných kyselin z 1,6 pod 0,1 hm. % při teplotě 60 °C; nicméně poměr metanolu k tuku nebyl uveden. Při extrakci palmového oleje směsí oxidu uhličitého a dimethyletheru v poměru 1:1 došlo k poklesu volných mastných kyselin ze 4,2 na 0,2 hm. %, jak uvádí Drescher a kol. [41]. Od druhé poloviny minulého století byly diskutovány možnosti odkyselení tuků a olejů pomocí extrakce kapalina-kapalina za použití vody s nízkomolekulárními alkoholy, tj. metanolu a etanolu a jejich směsi s vodou, kde extrakce kapalina – kapalina je založena na různé rozpustnosti volných mastných kyselin a triglyceridů v daném rozpouštědle. Dalšími možnými použitelnými extrakčními činidly jsou polyethylenglykoly, dimethylether, oxid uhličitý, ethan, propan aj. [41]. Odstraňování volných mastných kyselin pomocí selektivní extrakce nebo pomocí sorbentů se využívá v menší míře. V průmyslovém měřítku se proces selektivní extrakce používá výhradně u tuků s velkým podílem volných mastných kyselin, např. kakaové máslo ze slupek nebo olivový olej z pokrutin, zejména pomocí isopropanolu [41]. Jak uvádí někteří autoři [68, 69], propojení membránové technologie s extrakcí rozpouštědlem je taktéž vhodnou rafinační metodou k odstranění volných mastných kyselin, kde nejprve se provede extrakce oleje v rozpouštědle (metanol, etanol, hexan) a poté následná nanofiltrace pomocí komerčních membrán, kdy dochází až k 98% redukci obsahu volných mastných kyselin [68].

Superkritická fluidní extrakce pomocí oxidu uhličitého je velmi populární metoda v případě extrakcí oleje díky své vysoké účinnosti a krátkém extrakčním čase. Kritická teplota pro oxid uhličitý, který je netoxický a zároveň nehořlavý, je 31,1°C a kritický tlak 7,83 MPa [70].

Průmyslově nejčastější metodou používanou pro odkyselení olejů a tuků je chemické (alkalické) odkyselení [71]. Účelem odkyselení v konvenčním chemickém procesu je odstranění ne-triglyceridových složek, jako jsou hlavně volné mastné kyseliny spolu se značným množstvím slizových látek, fosfolipidů a barevných pigmentů [72]. Odkyselení se provádí přidáním alkálií do oleje po degummingu, čímž dojde k vysrážení volných mastných kyselin ve formě mýdel, která se poté mechanicky (odstředěním) oddělí od neutrálního tuku. Nejčastěji používanou chemikálií pro alkalické odkyselení je hydroxid sodný (NaOH) [40], neboť NaOH je silná alkálie, která jednoduše neutralizuje volné mastné kyseliny [73]. Tento proces je typicky diskontinuální, kde se rostlinný olej smíchá s 10 % (v přebytku) vodného roztoku hydroxidu sodného při 60 - 80 °C. Celý obsah se pomalu promíchává, aby došlo ke konverzi volných mastných kyselin na mýdla, nicméně míchání musí být opatrné, aby nedošlo ke vzniku emulze olej/mýdlo. Celý proces se provádí v reaktorech s konickým dnem pro lepší oddělení neutrální mýdlové fáze [71]. Kontinuální proces odkyselení se provádí taktéž, nicméně je složitější a ekonomicky náročnější. Nejčastějšími kroky kontinuálního procesu jsou: hydratace klišu, předběžná

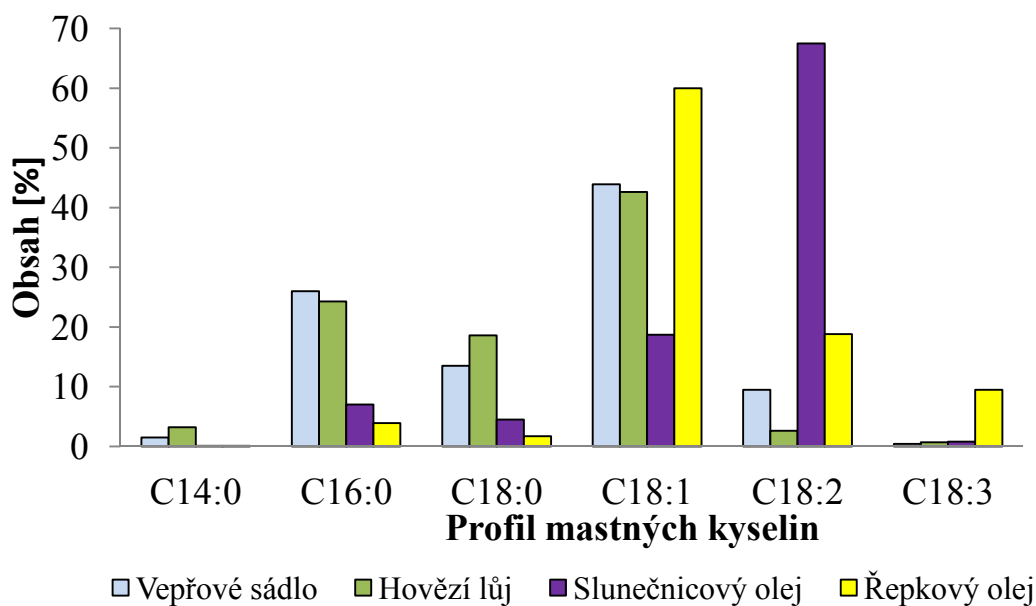
hrubá neutralizace a separace mýdel, proplach vodou a její odstranění a následné vakuové sušení [71]. Díky chemickému odkyselení olejů dochází k velké ztrátě neutrálního oleje v důsledku jeho hydrolyzy nebo vzniku okluzí v mýdlech, neboť mýdla dokážou pojmout až 50 % neutrálního oleje, čím se významně sníží výnos rafinovaného oleje [74]. Mezi hlavní ukazatele ovlivňující kvalitu a účinnost alkalického odkyselení patří koncentrace NaOH použitého pro odkyselení a jeho přebytek, dále rychlost a doba míchání a taktéž teplota, při které se odkyselení provádí [46]. Teoretické množství hydroxidu, potřebné k účinnému odkyselení, je založeno na poměru molekulové hmotnosti NaOH a kyseliny olejové a procentuálním zastoupení volných mastných kyselin ve vstupní surovině [46]. Přestože má chemická rafinace řadu nevýhod, stále patří mezi nejčastější způsob odkyselení rostlinných olejů v mnoha rafinériích, neboť díky ní dochází ke snížení obsahu volných mastných kyselin na pod limitní úroveň. Chemickou neutralizací je možné snížit kyselost až na 0,03 % v závislosti na typu oleje [40].

Kožedělný průmysl se řadí mezi průmyslová odvětví, kde výroba usní může mít nepříznivý vliv na znečištění životního prostředí [75], neboť během zpracování surových kůží vzniká výrazné množství různých druhů odpadů. Mezi významný koželužský odpad s potenciálně vysokou užitnou hodnotou, vznikající v prvních krocích opracování surových kůží, se řadí mázdra, která tvoří celkově 50 - 60 % těchto odpadů [76]. Mázdra (anglicky fleshings) vzniká v průběhu operace zvané mízdrění, kdy dochází k mechanickému odstranění podkožního tuku, vaziva a zbytků svaloviny z rubové části surové kůže. Dle fáze zpracování se rozlišují dva typy mázdry, a to mázdra získaná před vápněním (anglicky green fleshings) a mázdra po vápnění (anglicky limed fleshings) [77]. Velkou snahou je tuto odpadní cennou surovinu zpracovat, neboť její likvidace je zatížena poplatky. Z tohoto důvodu se řadí mázdra, díky vysokému obsahu tuku, mezi potenciální surovinu druhé generace, která je vhodná pro výrobu bionafty. Hlavní výhodou odpadního koželužského tuku je zejména jeho nízká cena ve srovnání s cenami odpadních rostlinných olejů. Avšak přímé použití na produkci bionafty není možné v důsledku velkého obsahu nečistot, tj. volných mastných kyselin, popele, vody, netukových složek, dále bílkovin (keratin, kolagen), fosfolipidů a taktéž mechanických příměsí. Proto je nutné před samotnou výrobou bionafty provádět rafinaci odpadních koželužských tuků [78].

Vzhledem k tomu, že koželužské tuky obsahují vysoký podíl volných mastných kyselin (číslo kyselosti větší než 2 mg KOH.g^{-1} , z čehož vyplývá obsah volných mastných kyselin větší než 1 %) je potřeba takové suroviny pro další zpracování odkyselovat [15]. Klasická produkce bionafty pomocí alkalických katalyzátorů (NaOH, KOH) je neúčinná, neboť veškerý katalyzátor je spotřebován na neutralizaci volných mastných kyselin [7, 79, 80]. Mimo to,

soli vznikající během reakce komplikují snadné oddělení glycerolu od methylesterů mastných kyselin a taktéž snižují konverzi glyceridů. Voda, současně se solemi, taktéž snižuje výnos během transesterifikace. Kromě toho, další studie poukazují na to, že doporučený obsah volných mastných kyselin ve vstupní surovině, vhodný pro účinnou alkalickou transesterifikaci, by měl být nižší než 1 mg KOH.g^{-1} , tj. 0,5 % obsahu volných mastných kyselin [25]. Bionaftu lze také vyrábět pomocí kyselých katalyzátorů (kyselina sírová, fosforečná); nicméně transesterifikační reakce je velmi pomalá a pro urychlení reakce by byl třeba velký přebytek alkoholu [79]. Avšak tato metoda je spíše vhodná jako první krok předúpravy kyselých tuků, kdy dochází k esterifikaci volných mastných kyselin na estery, čímž dochází ke snížení obsahu volných kyselin, kde alkalický katalyzátor může být použit pro následnou transesterifikaci glyceridů [25, 81]. Canakci a Van Gerpen [25] uvádí, že pomocí kyseliny sírové jako esterifikačního činidla předúpravy kyselých tuků (obsah kyselin 20 %) dokázali snížit obsah volných mastných kyselin pod 1 % s následnou transesterifikací pomocí alkalického katalyzátoru KOH.

Bionafta vyráběná z odpadních tuků koželužského průmyslu má mírně odlišné vlastnosti než bionafta z rostlinných olejů. Koželužské odpadní tuky patří mezi tuky živočišného původu, tudíž profil mastných kyselin je rozdílný (viz Obr. 2). Vyšší obsah nasycených mastných kyselin, oproti rostlinným olejům, zvyšuje oxidační stabilitu a zvyšuje cetanové číslo, což v důsledku toho má pozitivní vliv na výkon a účinnost motoru. Avšak bod zákalu je vyšší, tudíž bionafta z odpadních koželužských tuků tuhne při vyšších teplotách, než je tomu v případě bionafty z rostlinných olejů, což do jisté míry limituje její použití v zimním období. Proto směs tuku a oleje může být zajímavá nejen z ekonomického hlediska, avšak i nevyhnutelná z hlediska technologického, neboť pro splnění podmínek daných normou kvality ČSN EN 14 214 je potřeba methylestery vyšších mastných kyselin získané z živočišných tuků míchat s methylestery získanými z rostlinných olejů (zejména se jedná o tzv. "filtrovatelnost" neboli zkoušku CFPP - "cold filter plugging point", která určuje teplotní vhodnost použití vyrobené bionafty).



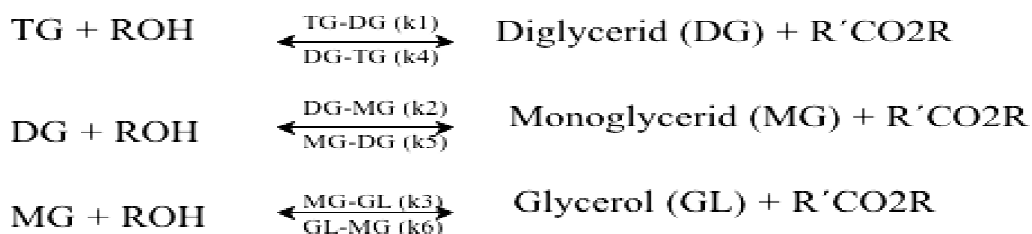
Obr. 2: Typické zastoupení mastných kyselin u vybraných vstupních surovin pro výrobu bionafty [25, 46, 82].

Literatura uvádí jen omezený počet studií zabývajících se zpracováním koželužských tuků na bionaftu. Isler a kol. [1] ve studii uvádí výrobu bionafty z mázdry (fleshings) za použití hydroxidu sodného jako katalyzátoru transesterifikace, nicméně nikde neuvádí způsob předúpravy původních fleshings před samotnou transesterifikací. Colak a kol. [83] použili ve své studii tuk získaný z pre-fleshings ovčích kůží vařením ve vodě při vysoké frekvenci míchání. Tuk byl následně oddělen bez další rafinace (obsah volných mastných kyselin byl pouze 1,2 %) a použit pro výrobu methyl esterů mastných kyselin s použitím metanolu a metanolátu draselného jako katalyzátoru (30% v etanolu) s výnosem až 95 % FAME. Alptekin a kol. [75] v jejich práci použili pro proces předúpravy kyselého oleje z fleshings kyselinu sírovou a metanol v různých poměrech. Po následné redukci volných kyselin (pod 1 %) provedli transesterifikaci oleje s použitím různých alkalických katalyzátorů (hydroxid sodný a draselný, metanolát sodný a draselný) a metanolu. Crispim a kol. [84] popisují výrobu bionafty z limed fleshings, kde tuk byl nejprve promýván horkou vodou (90°C) a následně extrahován pomocí n-hexanu. Nicméně jak uvádí samotní autoři, samotná předúprava vyžaduje další optimalizaci s výsledkem snížení investic a nákladů na energii. Ramos a kol. [85] použili ke snížení obsahu volných mastných kyselin v extrahovaném tuku z fleshings esterifikaci tuku metanolem v přítomnosti kyseliny sírové s předchozím promytím teplou vodou (60°C) a následnou extrakcí n-hexanem k odstranění proteinů. Následovala dvou-kroková transesterifikace pomocí metanolu a KOH, jako katalyzátoru. Ong a kol. [33] použili pro výrobu bionafty z koželužských tuků s vysokým obsahem volných mastných kyselin transesterifikační reakci za

superkritických reakčních podmínek (dusík 12 MPa, poměr metanol/olej 40:1, teplota 250-325°C) bez předchozí rafinace. Getahun a Gabiyye [86] použili k redukci 12,33 % na 1,5 % obsahu volných mastných kyselin z fleshings esterifikaci metanolem (poměr 30:1) za přítomnosti kyseliny sírové (10 % w/w) při teplotě 60°C po dobu 1 hod. Následnou transesterifikací katalyzované pomocí KOH dospěli k bezprostřednímu výnosu FAME 97 %. Kolomazník a kol. [78] navrhli proces rafinačního tavení jako vhodný proces předúpravy kyselých tuků s následnou transesterifikací pomocí silného bazického organického katalyzátoru TMAH, sloužícího současně k esterifikaci volných mastných kyselin, namísto běžně používaných silných anorganických kyselin. Rafinačním tavení dochází ke snížení obsahu těkavých látek, proteinů, popele a mírnému poklesu obsahu volných mastných kyselin.

V současné době většina producentů bionafty využívá alkalické katalyzátory pro zajištění přiměřené reakční rychlosti transesterifikační reakce. Nicméně, jak již bylo řečeno, tyto katalyzátory nelze přímo použít pro zpracování surovin, které obsahují vysoký podíl volných mastných kyselin, jako je tomu i v případě odpadních tuků a olejů. V důsledku toho je kladeno velké úsilí nalezení vhodné ekonomicky akceptovatelné rafinační technologie. Transesterifikační reakce je postupná reakce, to znamená, že v průběhu transesterifikace vznikají reakční meziprodukty tj. mono- a diglyceridy. Mechanismus transesterifikace je znázorněn na obrázku 3 [17, 18, 20].

Postupné reakce:



Shrnutí:



Obr. 3: Schéma transesterifikační reakce triglyceridů alkoholem [13]

V prvním kroku transesterifikační reakce dochází k reesterifikaci acylového řetězce triglyceridu (TG) molekulou alkoholu, kdy dojde k převedení molekuly triglyceridu na jednu molekulu diglyceridu (DG) a molekulu alkyl esteru. V dalším kroku je molekula diglyceridu převedena na další molekulu alkyl

esteru a molekulu monoglyceridu (MG), která je v posledním kroku převedena na třetí molekulu alkyl esteru a molekulu glycerolu (GL). Transesterifikace je reverzibilní reakce, nicméně přebytek alkoholu se používá k posunu rovnováhy směrem ke vzniku esterů a glycerolu [7]. V přítomnosti velkého nadbytku alkoholu dopředná reakce je pseudo-prvního řádu a zpětná reakce je druhého řádu, kde přítomnost katalyzátoru urychlí průběh těchto reakcí [13]. Nejčastěji využívaný alkohol v dnešní době je metanol díky jeho nízké ceně a jeho fyzikálním a chemickým vlastnostem (polární s nejkratším alkoholovým řetězcem) [7]. Reakční mechanismus samotný je popsán taktéž ve třech krocích. V prvním kroku alkoholátový anion atakuje karbonylový uhlík v molekule triglyceridu za vzniku tetrahedrálního meziprojektu, který následně v druhém kroku reaguje s alkoholem za vzniku dalšího alkoholátového anionu, který působí jako samotný katalyzátor transesterifikace. V posledním kroku dochází k přeskupení tetrahedrálního meziprojektu za vzniku esteru a diglyceridu [7].

Freedman a kol. [13] již v roce 1986 se zabývali studiem kinetiky transesterifikační reakce sojového oleje, kde cílem jejich práce bylo stanovení řádu reakce a reakční rychlosti transesterifikační reakce. Z výsledku studie je zřejmé, že řád reakce je závislý na poměru alkoholu (v tomto případě butandiolu) ke vstupní surovině, tj. k sojovému oleji. V případě poměru 30:1 odpovídal řád následné reakce pseudo-prvnímu řádu, nicméně při snížení poměru na 6:1 odpovídala dopředná reakce druhému řádu, neboť při velkém přebytku jednoho reaktantu v systému druhého řádu se mechanismus chová podobně, jako v systému prvního řádu. V obou případech byl použit jako katalyzátor methanolát sodný. V případě transesterifikace sojového oleje metanolem katalyzované methanolátem sodným a poměrem metanolu k oleji 6:1 byla popsána dopředná reakce mechanismem druhého řádu s bočnou reakcí, neboť v tomto případě došlo k rychlému nárůstu obsahu methylesterů bez odpovídajícího navýšení obsahu monoglyceridů a diglyceridů, což nemůže být zapsáno modelem po sobě jdoucích reakcí. Nouredini a Zhu [87] studovali kinetiku transesterifikace sojového oleje metanolem v molárním poměru 6:1 metanol/olej s využitím NaOH, jako katalyzátoru. Z experimentálních výsledků zjistili, že reakce pseudo-prvního řádu poskytuje uspokojivý mechanismus transesterifikace v případě velkého přebytku metanolu a vyhovující mechanismus pro reakci druhého řádu v případě molárního poměru 6:1 metanol/olej, stejně jako uvádí [13], nicméně bez nutnosti zahrnutí bočné reakce do popisu kinetiky, jak uvádí i [88, 89]. Naopak Darnoko a Cheryan ve své studii [90] tvrdí, že při transesterifikaci palmového oleje katalyzované pomocí KOH a molárním poměru metanol/olej 6:1 se jeví, jako nejlepší pro popis kinetiky mechanismus pseudo-prvního řádu. Mittelbach a Trathnigg [91] studovali kinetiku metanolýzy slunečnicového oleje katalyzované pomocí KOH, při molárním poměru 3:1 s aplikací mechanismu reakce druhého řádu v prvních minutách.

Jak již bylo řečeno, přebytek alkoholu v reakční směsi zjednodušuje kvantitativní popis transesterifikačního procesu. Molární poměr alkoholu k oleji je důležitý parametr, který významně ovlivňuje výtěžek esterů mastných kyselin. Stechiometrický poměr pro transesterifikaci vyžaduje 3 moly alkoholu na 1 mol triglyceridu za vzniku 3 molů esterů mastných kyselin a 1 molu glycerolu. Jak bylo řečeno, transesterifikační reakce je rovnovážná reakce, při níž je zapotřebí velký přebytek alkoholu, nicméně vysoký molární poměr alkoholu ke vstupní surovině má vliv na horší separaci glycerolu [92]. Optimální poměr metanolu k oleji/tuku pro dosažení vysoké výtěžnosti methylesterů odpovídá 6:1, jak je uvedeno v [7, 93, 94]. Mezi další faktory ovlivňující průběh transesterifikační reakce se řadí teplota, obsah vody a volných mastných kyselin, typ katalyzátoru a taktéž míchání reakční směsi.

Reakční teplota je další důležitý parametr ovlivňující výtěžek transesterifikační reakce a tedy vysokou konverzi vstupní suroviny (triglyceridů). Freedman a kol. [95] zkoumali vliv závislosti reakční teploty v daném čase na míru konverze rafinovaného sojového oleje metanolem v poměru 6:1, kde hydroxid sodný byl použit jako katalyzátor, v množství 1% (w/w). Z výsledků studie je patrné, že již po 6 minutách byla konverze reakce, v případě reakční teploty 60 °C, 94 %. Při teplotách 45 °C a 32 °C byla dosažena konverze 80 a 64 %. Po 1 hodině transesterifikace byl výtěžek methyl esterů téměř stejný. Teplota jasně ovlivnila reakční rychlost a výnos esterů. Nicméně v případě použití vyšších reakčních teplot by mohlo dojít ke vzniku alkalických mýdel mastných kyselin, což by výrazně snížilo výnos esterů [96, 97]. Vliv teploty na rychlost transesterifikace byl zkoumán v mnoha studiích, kde, jak uvádí autoři, optimální teplota leží v rozmezí 40 - 70 °C [98]. Z výsledků uvedených v [99-101] je zřejmé, že optimální teplota pro maximální výnos methylesterů byla 50 °C, zatímco jiní autoři [102, 103] dosáhli lepší konverze za stejných reakčních podmínek při teplotách vyšších než 50 °C, tj. v rozmezí 50-70 °C. Rafaat a kol. [104] ve své studii transesterifikace odpadních rostlinných olejů metanolem (1:6) katalyzované pomocí KOH dosáhli nejvyššího výnosu FAME (96,15 %) při reakční teplotě 65 °C, naopak Yuan a kol. [105] uvedli, že maximální výtěžnost esterů z odpadního řepkového oleje byla dosažena při teplotě 48,2 °C, v závislosti na daných reakčních parametrech. Doba transesterifikační reakce se řadí mezi důležitý ekonomický parametr k dosažení maximálního výnosu methylesterů [98]. Meng a kol. [100] uvádí, že účinnost konverze triglyceridů na methylestery v případě odpadního fritovacího oleje dosahuje nejvyšších hodnot v rozmezí 30 - 60 min a poté již roste pomalu. Na druhou stranu, Uzun a kol. [101] ve své publikaci zjistili, že výnos bionafty intenzivně rostl na začátku transesterifikační reakce (50 °C, poměr metanol/olej 7,5:1, 0,5 % w/w NaOH), kdy již v 15 min dosáhli výnosu methylesterů 93 %, přičemž maximální výtěžek byl dosažen po 30 min a to 93,9 %. Poté se výnos bionafty, s rostoucím reakčním časem, mírně snížil, neboť s rostoucím časem dochází k hydrolýze esterů s tvorbou volných

mastných kyselin s následnou tvorbou mýdel [97]. Al-Hamamre a Yamin [98] dosáhli maximálního výnosu methylesterů (98 %) v časovém horizontu 20 - 40 min. Yuan a kol. [105] provedli transesterifikaci řepkového oleje (48,2 °C, 1 % katalyzátoru, poměr metanol/olej 6,5:1) s maximálním výnosem esterů v 65,4 min. Jiní autoři uvádí jako optimální čas transesterifikace 1 hod [94, 104].

Obsah vody a volných mastných kyselin je jedním z klíčových parametrů, které významně ovlivňují transesterifikační reakci, kdy jejich přítomnost v reakční směsi výrazně snižuje výnos esterů, neboť volné mastné kyseliny reagují s alkalickým katalyzátorem za vzniku vody a mýdel, na úkor alkyl esterů [106]. Doporučený obsah volných mastných kyselin ve vstupní surovině, vhodný pro účinnou alkalickou transesterifikaci, by měl být nižší než 1 mg KOH.g⁻¹, tj. 0,5 % obsahu volných mastných kyselin [25]. Pokud je obsah volných mastných kyselin vyšší, je potřeba větší množství katalyzátoru, aby došlo nejprve k jejich neutralizaci [7]. Přítomnost vody taktéž způsobuje tvorbu mýdel, neboť hydrolyzou glyceridů dochází ke vzniku právě volných mastných kyselin, které následně reagují s alkalickým katalyzátorem za vzniku mýdel a tím snižování jeho katalytické účinnosti. Vzniklá mýdla poté zvyšují viskozitu reakční směsi a tím horší separaci glycerolu od esterů [7, 107], což výrazně zvyšuje náklady na čištění a menší výnos bionafty [108]. Již přítomnost vody nad 0,06 % v surovině významně snížila výtěžek esterů při transesterifikaci hovězího loje, jak uvádí [109].

Mezi nejčastěji používané alkalické katalyzátory, jak již bylo řečeno, patří hydroxid sodný a hydroxid draselný v rozmezí koncentrací 0,4 - 2 % na množství oleje [94, 98]. Transesterifikace rafinovaných nebo surových olejů s přídatkem 1 % (w/w) hydroxidu sodného [100, 105] nebo draselného, jako katalyzátoru, vede k úspěšné konverzi methylesterů. V případě KOH je dosaženo vyšší konverze a viskozity esterů, jak je uvedeno v [94]. Uzun a kol. [101] naopak tvrdí, že sodné katalyzátory vedou k vyšším výnosům bionafty než s použitím KOH, nicméně dle [94, 110] 1% w/w KOH je považováno za optimální množství katalyzátoru pro výrobu bionafty z odpadních fritovacích olejů. Leung a Guo [97] uvedli optimální koncentraci KOH 1,1 % w/w, při daných reakčních podmínkách. Hossain a Boyce [111] dosáhli nejvyššího výnosu methylesterů při transesterifikaci slunečnicového oleje s použitím 1 % w/w KOH, 40 °C a poměru metanol/olej 6:1. Jiní autoři uvádí jako vhodný katalyzátor methanolát sodný [93], nicméně jak uvádí Ma a kol. [109], katalytická účinnost methanolátu sodného je výrazně nižší ve srovnání s NaOH, což naopak vyvrací studie [95]. Rozdílné tvrzení může být způsobeno rozdíly v použitém reakčním systému. Nicméně množství a typ katalyzátoru je důležité volit v závislosti na kvalitě a typu vstupní suroviny. V poslední době je věnováno značné úsilí nalezení nových katalyzátorů transesterifikační reakce, sledování jejich účinností a optimalizování reakčních podmínek, neboť klasické alkalické katalyzátory nelze přímo použít pro zpracování surovin, které obsahují vysoký podíl volných mastných kyselin, jako je tomu u odpadních tuků a olejů.

Ukázalo se, že tetramethylammonium hydroxid (TMAH), může sloužit jako velmi efektivní katalyzátor transesterifikace a zároveň jako metylační činidlo. Tetramethylammonium hydroxid je silnou organickou bází srovnatelnou s anorganickými hydroxidy (např. KOH), což umožňuje jeho přímé využití jako alternativního katalyzátoru pro transesterifikaci. Zároveň se jedná o efektivní metylační činidlo [112]. Tyto technologické výhody jsou však částečně sníženy jeho poměrně vysokou cenou. Jako první použili Čerče a kol. [113] TMAH jako katalyzátor pro výrobu bionafty z řepkového oleje, kdy provedli transesterifikaci pomocí metanolu v poměru 8,7:1, reakční teplotě 65 °C a koncentraci TMAH 3 % (w/w). Z výsledků práce je patrné, že již po 15 min došlo k úplné konverzi triglyceridů na methylestery. Finální bionafta neobsahovala taktéž žádné diglyceridy a velmi malé množství monoglyceridů. Sánchez a kol. [114] ve své publikaci uvedli optimální reakční podmínky pro úspěšnou transesterifikaci slunečnicového oleje, tj. 1,76 % w/w TMAH, reakční teplota 60 °C, molární poměr olej/metanol 1:6 a reakční čas 2 hodiny. Karavalakis a kol. [115] srovnali ve své studii různé reakční podmínky pro dosažení maximální konverze triglyceridů odpadního fritovacího oleje na bionaftu, při použití TMAH jako katalyzátoru transesterifikace. Studoval zejména vliv koncentrace katalyzátoru, množství metanolu a reakční čas na výnos methylesterů po ukončení transesterifikační reakce. Kolomazník a kol. [78] použili TMAH jako katalyzátor transesterifikační reakce při zpracování odpadních koželužských tuků na bionaftu, kde obsah volných mastných kyselin ve vstupní surovině přímo určuje spotřebu drahého katalyzátoru. První krok ke snížení obsahu volných mastných kyselin spočívá právě v přípravě směsí vstupních surovin různé kyselosti a citlivé volbě parametrů rafinace.

Vzhledem k tomu, že živočišné tuky a rostlinné oleje jsou nemísitelné s metanolem [116], vliv míchání reakční směsi patří taktéž mezi důležité parametry ovlivňující průběh transesterifikační reakce a tím konverzi methylesterů. Neboť, jsou-li v reakčním systému obsaženy dvě fáze, můžeme předpokládat, že přenos hmoty mezi fázemi hraje důležitou roli v procesu určení rychlosti procesu transesterifikace [117]. Ataya a kol. [117] ve své studii prezentují, že míchání výrazně ovlivňuje reakční rychlost. Pokud je systém míchán, fázové rozhraní je zvýšené, a tudíž je reakce rychlejší. Ma a kol. [116] se zabývali vlivem míchání na transesterifikaci hovězího loje metanolem v poměru 1:6 katalyzované pomocí NaOH při reakční teplotě 80 °C. Z výsledků je patrné, že míchání zvyšuje reakční oblast mezi nemísitelnými reaktanty a tím zlepšuje náběh reakce. Nicméně rychlost reakce se po překonání mezní hodnoty rychlosti míchání stává konstantní [87, 118].

Jak bylo řečeno, transesterifikační reakce je postupná reakce, kdy v průběhu transesterifikace vznikají reakční meziprodukty tj. mono- a diglyceridy, které lze najít ve výsledném produktu a zároveň mohou být přítomny, díky neúplné transesterifikaci, i nezreagované triglyceridy [17, 18, 20]. Přítomnost těchto

sloučenin může vést k poškození vznětových motorů. Vysoký obsah glyceridů, zejména triglyceridů, může způsobit tvorbu usazenin ve vstřikovacích tryskách a ventilech, zatímco vysoký obsah glycerolu může způsobit znečištění vstřikovače a zároveň zvýšit úroveň emisí aldehydů [19]. Množství těchto kontaminujících látek ve výsledné bionaftě je hlavním faktorem, který určuje kvalitu bionafty [119], a proto jejich maximální přípustná koncentrace je předepsána v národních a mezinárodních normách, např. v EU je to Evropská norma pro komerční jakost bionafty EN 14 214 [22]. V důsledku toho má přesné stanovení volného a celkového glycerolu, mono-, di- a triglyceridů zároveň s FAME zásadní význam, zvláště vezme-li se v úvahu, jaké množství bionafty se celosvětově vyrábí. Kromě toho, koncentrace těchto kontaminantů naznačuje nejen kvalitu vyrobené bionafty, ale zároveň ukazuje účinnost samotného výrobního procesu [120].

Tyto důvody vedly k intenzivnímu rozvoji analytických metod [119-122], kdy některé z nich byly implementovány v oficiálních normách. Zavedené metody [79, 123] jsou především založeny na plynové chromatografii (např. EN 14105 v EU nebo ASTM D6584 v USA). Simultánní stanovení těchto kontaminantů má zvláštní hodnotu. Nicméně analýza vzorku pomocí plynové chromatografie je složitá kvůli několika klíčovým faktorům, a to: každá sloučenina má jinou těkavost a látky jako jsou triglyceridy, potřebují vyšší teplotu v peci kvůli jejich vysokému bodu varu. Kromě toho, tyto teploty (okolo 350°C) jsou blízko teplotního limitu běžných kapilárních kolon, proto je potřeba využívat speciální kolony [124]. Z těchto důvodů někteří analytici tvrdí, že plynová chromatografie je vhodná pro stanovení glycerolu a methylesterů mastných kyselin, ale méně vhodná pro stanovení netěkavých glyceridů [119, 125]. Nicméně trimethylsilylace (pomocí bis(trimethylsilyl)tri-fluoroacetamidu (BSTFA) nebo podobným silylačním činidlem (MSTFA, jak uvádí norma EN 14 105 [123]) volných hydroxylových skupin glycerolu, mono- a diglyceridů před samotnou analýzou, umožňuje spolehlivé stanovení všech látek v průběhu jedné analýzy [120, 122, 126]. Trimethylsilylace navíc zároveň zvyšuje stabilitu látek a poskytuje vynikající tvar eluovaných píků [125].

Vysoký obsah glyceridů v konečné bionaftě a následně její nízká kvalita je způsobena neúplnou transesterifikací. To znamená, monitorování průběhu reakce a zkoumání kinetiky reakce je důležité pro pochopení výrobního procesu bionafty, jeho řízení, návrh provozního zařízení a zároveň pro vývoj nové technologie výroby bionafty. Obzvláště, analytická metoda umožňuje souběžné stanovení všech hlavních reakčních sloučenin, tj. glycerolu, FAME, mono-, di- a triglyceridů, což může zjednodušit výše zmíněné úlohy a zkrátit dobu potřebnou pro analýzu. Kromě toho, tato metoda je také vhodná pro analýzu surových produktů v průběhu výrobního procesu. V několika publikacích [120-122] se autoři zabývali simultánním stanovením glycerolu a glyceridů

v bionaftě, nicméně práce byly zaměřeny pouze na vyhodnocení glyceridů při nízkých koncentracích. Tento postup není vhodný pro kvantifikaci hlavních složek v reakční směsi v průběhu transesterifikace (tj. FAME), protože dochází k přetížení kolony z důvodů zvyšování kvantifikačního limitu pro stanovení kontaminantů. Freedman a kol. [126] již v roce 1986 navrhli metodu plynové chromatografie s využitím plameno-ionizačního detektoru (GC-FID) pro vyhodnocení kinetiky transesterifikace triglyceridů, nicméně metoda nebyla navržena pro stanovení glycerolu, který je jednou z hlavních reakčních složek, jehož stanovení má zásadní význam pro řádné vyhodnocení reakční směsi nebo složení surového produktu. Mimo jiné i další autoři [127, 128] použili podobnou GC-FID metodu pro vyhodnocení složení reakční směsi během transesterifikace, nicméně opět šlo pouze o stanovení FAME a glyceridů v reakční směsi, bez stanovení glycerolu. Pro kvantifikaci zastoupení složek v reakční směsi po transesterifikaci byly navrženy také metody s využitím vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) [119, 129], avšak pouze pro stanovení glyceridů a FAME.

Vhodnou metodou umožňující stanovení hlavních reakčních složek v bionaftě je tedy plynová chromatografie s plameno-ionizačním detektorem, kdy pro tento typ analýzy, z důvodu rozdílné těkavosti látek způsobující nežádoucí rozlišení analytů, se nejčastěji používá studený nástřik vzorku do kolony (např. EN 14105 [123]). Nicméně vhodným řešením je i využití programově řízeného odpařování vzorku v injektoru (PTV injektor), kde bylo prokázáno [54, 130], že správné nastavení PTV injektoru umožňuje analýzu směsí s širokým rozmezím těkavosti, což je případ právě bionafty. Kromě toho, injekční technika s použitím PTV injektoru je vhodnější pro analýzu „špinavých“ vzorků, než je tomu v případě studeného nástřiku přímo do kolony [74] a zároveň byla taktéž použita k analýze biopaliv získaných pyrolýzou [131] triglyceridů nebo FAME, které představují složité vzorky. Pro úplnost, PTV injektor byl použit ke kvantifikaci FAME [132] a FAME současně s triglyceridy v bionaftě [69].

2.1 Zhodnocení literární studie

První část literární studie je zaměřena na první krok úpravy vstupní suroviny, v případě mé práce odpadních tuků a olejů, potřebný pro zpracování této suroviny na bionaftu. Z literární studie vyplývá, že zpracování odpadních rostlinných olejů a živočišných tuků, zejména pak odpadních tuků z kožedělného průmyslu, na bionaftu je vhodný způsob, jak tuto cennou odpadní surovinu zužít. Vzhledem k tomu, že odpadní tuky nelze přímo zpracovat běžnou technologií výroby bionafty v důsledku obsahu vysokého podílu volných mastných kyselin a dalších nečistot, je nutné je před samotnou výrobou podrobit procesu předúpravy. Procesem předúpravy se rozumí snížení zejména obsahu volných mastných kyselin (pod 1 %) a dalších nežádoucích složek ovlivňujících samotnou transesterifikační reakci v přítomnosti alkalického katalyzátoru. Bionaftu lze vyrábět i kyselou katalýzou, avšak samotná transesterifikační reakce je velmi pomalá a pro urychlení reakce by byl třeba velký přebytek alkoholu. Nejčastěji využívané metody úpravy tuků a olejů před samotným zpracováním na bionaftu jsou fyzikální a chemická rafinace.

Jak je uvedeno v literární studii, prvním krokem úpravy olejů a tuků je tzv. degumming, pomocí něhož dochází ke snížení obsahu fosfolipidů. Literární studie popisuje nejčastěji používané typy degummingu, pomocí nichž lze redukovat obsah fosfolipidů na požadovanou hranici, tj. 5 mg.kg^{-1} . Po degummingu následuje samotná rafinace. Nejčastěji využívanou metodou odkyselení tuků a olejů pomocí fyzikální rafinace je stripování parou za vakua při vysokých teplotách. Dalšími možnými způsoby fyzikální rafinace jsou stripování dusíkem, molekulární destilace, membránová rafinace, extrakce rozpouštědly nebo superkritická rafinace oxidem uhličitým. Pro účely mé práce, tedy zpracování koželužské mázdry na bionaftu, jakožto hlavního odpadu při zpracování surových kůží na usně, je vhodným a v odborné literatuře nejčastěji uváděným způsobem odkyselení extrakce metanolem. Chemická rafinace tuků a olejů pomocí hydroxidu sodného je průmyslově nejčastější způsob rafinace uvedených surovin. Nicméně díky ní při odkyselování olejů dochází k velkým ztrátám neutrálního oleje v důsledku jeho hydrolýzy nebo vzniku okluzí v mýdlech, což pro účely zpracování na bionaftu sníží celkový výnos rafinovaného produktu.

Další část literární studie se zabývá samotnou transesterifikační reakcí výroby bionafty s využitím alkalických katalyzátorů, kde jsou popsány reakční podmínky, které významně ovlivňují konverzi triglyceridů na methylestery a tím tedy výnos čisté bionafty. Nejčastěji diskutované faktory ovlivňující konverzi transesterifikační reakce jsou reakční čas, teplota, obsah vody a volných mastných kyselin, typ a koncentrace katalyzátoru a taktéž míchání reakční směsi, jak je podrobněji popsáno v literární studii. Dále je popsána i problematika stanovení a kvantifikace hlavních reakčních složek v bionaftě,

vznikajících v průběh transesterifikace, kde hlavní metodou stanovení je metoda plynové chromatografie.

Závěrem lze shrnout, že jen malá část publikovaných prací [1, 33, 75, 78, 83-86] se zabývá zpracováním koželužských tukových odpadů na bionaftu. Žádná z uvedených studií se nezabývala komplexním technologickým procesem zpracování koželužské mázdry na finální produkt. Z tohoto důvodu, výroba bionafty z těchto surovin druhé generace je inovativním úkolem mé disertační práce.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Na základě literární studie dané problematiky zpracování odpadních tuků na bionaftu vplynuly následující úkoly:

- 1) Optimalizace provozních nákladů procesů předúpravy (rafinace) odpadních tuků a olejů pro výrobu bionafty.
- 2) Optimalizace složení vstupní reakční směsi pro výrobu bionafty a na základě metod přímého a nepřímého modelování vypracovat matematický model technologie předúpravy.
- 3) Vývoj reprodukovatelné a spolehlivé experimentální metody pro kvantifikaci hlavních reakčních složek pomocí plynové chromatografie.
- 4) Naměření kinetiky transesterifikace katalyzované pomocí TMAH na modelové surovině.
- 5) Zpracování experimentálních dat a verifikace matematického modelu transesterifikace olejů a tuků s využitím matematicko-statistické metodiky.
- 6) Návrh poloprovodního zařízení s minimální denní zpracovatelskou kapacitou 50 kg odpadních tuků a olejů.
- 7) Provedení poloprovodních experimentů a testování vyrobené bionafty dieselovými motory.

4. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

- 1) Hlavní metodou pro zpracování řešené problematiky byla metoda nepřímého modelování založená na využití teorie kinetiky heterogenní katalýzy reprezentované transesterifikací triglyceridů vyšších mastných kyselin nízkomolárními alkoholy, přičemž potřebné parametry vyžadují matematické zpracování experimentálních dat stanovených precizní dostupnou experimentální technikou, v mém případě použití metody plynové chromatografie a potenciometrické titrace.
- 2) Experimentálně naměřená data se využila ke stanovení kinetických parametrů navržených kvantitativních modelů popisujících kinetiku transesterifikační reakce. Uvedené parametry se stanovily použitím lineární a nelineární regresní analýzy z naměřených experimentálních dat
- 3) Verifikace navržených kvantitativních modelů popisujících jak vícesložkovou extrakci částečně mísitelných kapalných fází, tak kinetiku transesterifikační reakce.

5. TEORETICKÁ ČÁST

5.1 Optimalizace celkových provozních nákladů

Účelem optimalizace předúpravy odpadních tuků a olejů je dosažení kvalitní vstupní suroviny srovnatelné s čistými rostlinnými oleji. Ekonomická životaschopnost výroby bionafty z odpadních tuků a olejů je dána náklady na proces samotné předúpravy suroviny. Z toho důvodu musí být náklady na předúpravu (včetně ceny odpadních tuků) nižší, než je cena čistých rostlinných olejů. To umožňuje použít relativně jednoduchý matematický model založený na ekonomické bilanci.

Konkrétní cenu odpadních tuků a olejů (n) lze definovat závislostí na kvalitě suroviny, převážně na obsahu volných mastných kyselin, který je vyjádřen číslem kyselosti (x). Ceny odpadních tuků a olejů je možné vyjádřit experimentální funkcí, jak následuje (5.1).

$$n = A \cdot \exp(-B \cdot x_s) + C \quad (5.1)$$

Konstanty A , B a C z rovnice 5.1 byly pro americký trh odhadnuty z práce [133] a pro Českou republiku byly vyjádřeny na základě dat získaných z průzkumu trhu. Konstanty odpovídají: $A_{USA}=0,247$, $B_{USA}=-0,054$, $C_{USA}=0,197$ a pro ČR $A_{ČR}=0,835$, $B_{ČR}=-0,217$, $C_{ČR}=0,068$.

Náklady na esterifikační činidlo závisí zhruba lineárně na aktuální kyselosti vstupní suroviny. Celkové provozní náklady (y) jsou dány součtem ceny odpadního oleje a náklady na jeho rafinaci, což lze vyjádřit rovnicí (5.2).

$$y = K_{OB} \cdot x_s + n \quad (5.2)$$

Zisk (p) se poté rovná rozdílu mezi cenou čistého rostlinného oleje (k) a celkovými provozními náklady procesu předúpravy (5.3).

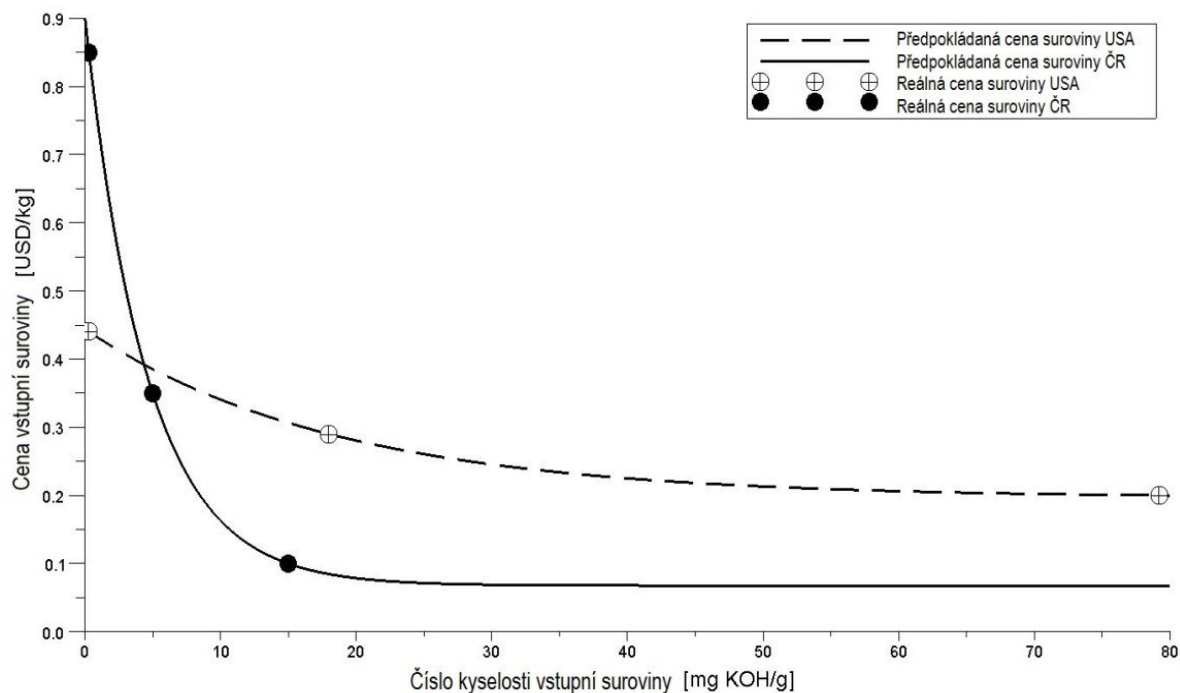
$$p = k - y \quad (5.3)$$

Maximální zisk pak vypočteme derivací rovnice 5.3 podle x_s , jejíž výsledek položíme rovný nule a z dané rovnice pak vypočteme extrém nákladové funkce 5.4.

$$X_{\min, \max} = \frac{-1}{B} \ln \left(\frac{K_{OB}}{A \cdot B} \right) \quad (5.4)$$

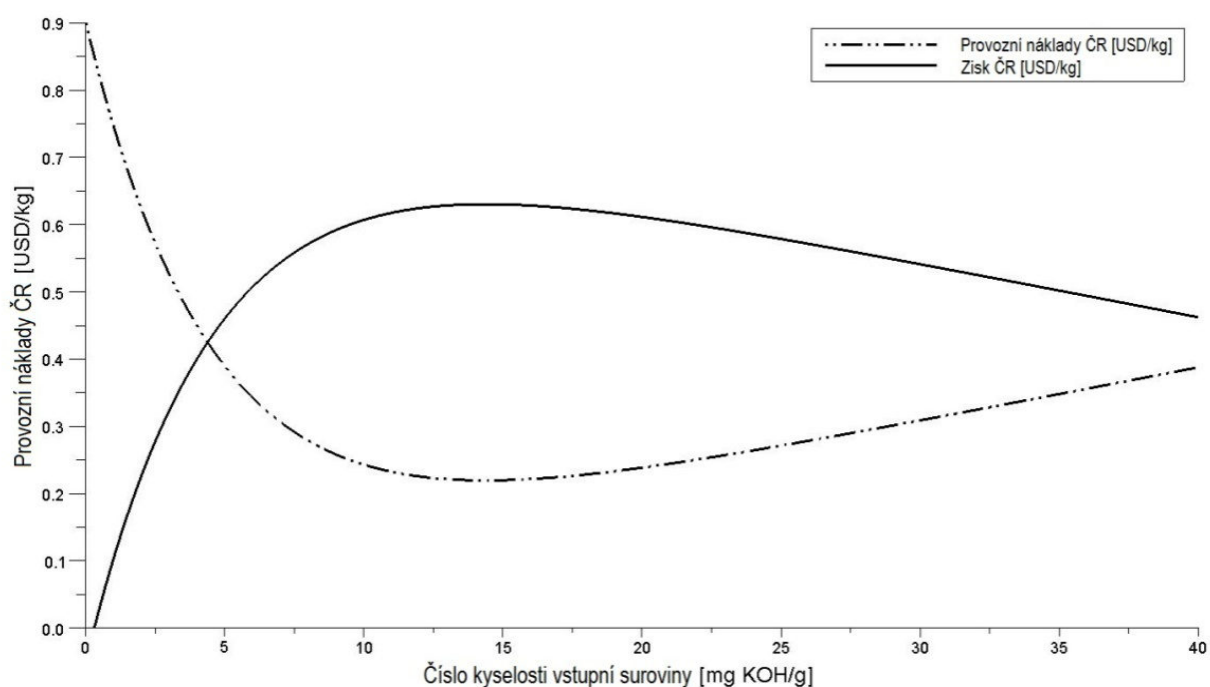
5.1.1 Simulační výpočty

Na základě průzkumu trhu v České republice a průzkumu trhu na území USA uvedených v publikaci [133] byly porovnány náklady na vstupní surovinu pro výrobu bionafty. Navržená nákladová funkce vstupní suroviny uvedená v rovnici 5.1 byla aplikována na získaná reálná data (viz. Obr. 12).



Obr. 4: Závislost cen vstupních surovin na čísle kyselosti

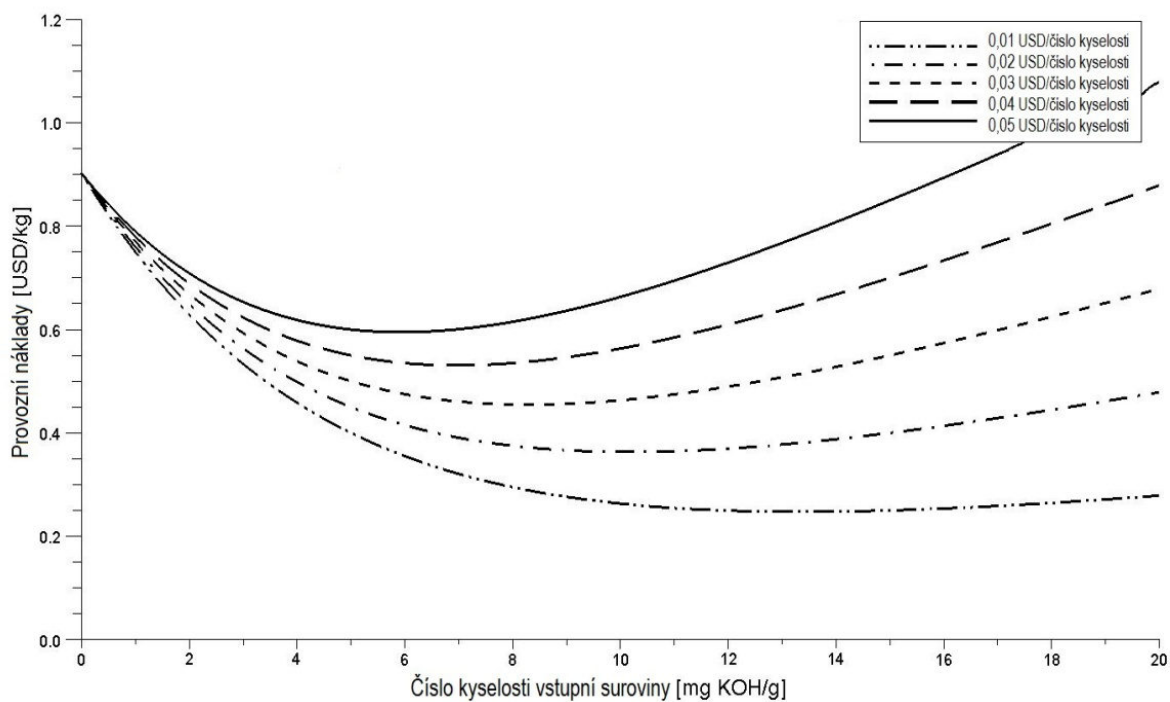
Z obrázku 4 je patrné, že závislost ceny oleje na jeho kvalitě odpovídá předpokládané ceně dle matematického modelu. Cena rostlinného oleje na americkém trhu je podstatně nižší, nicméně cena odpadního tuku, ve srovnání s Českou republikou, je vysoká. Tento nesoulad lze přisoudit starším datům získaných z amerického průzkumu, která byla publikována již v roce 2001, zatímco situace v České republice je vyhodnocena na základě dat z roku 2010. Důležitým aspektem je i to, že ceny v USA jsou uvedeny již za rafinovaný odpadní tuk, kdežto ceny v České republice jsou za surové odpadní tuky, získané přímo od producentů. Je tedy velmi pravděpodobné, že rafinované kyselé odpadní tuky zakoupené v ČR by byly taktéž výrazně dražší, jako je tomu v USA. Je tedy zřejmé, že výroba bionafty je ekonomicky výhodnější s rafinací vstupní suroviny přímo v místě zpracování. Pro posouzení hospodárnosti jsem využil rovnic (5.2, 5.3) a stanovil závislost hlavních provozních nákladů a předpokládaného zisku na kvalitě vstupního oleje, která je reprezentovaná číslem kyselosti. Jak je vidět na následujícím obrázku 5, uvedené závislosti mají extrém, ve kterém je možné doporučit konkrétní řízení rafinačního procesu. Obrázek 5 vychází ze situace na českém trhu.



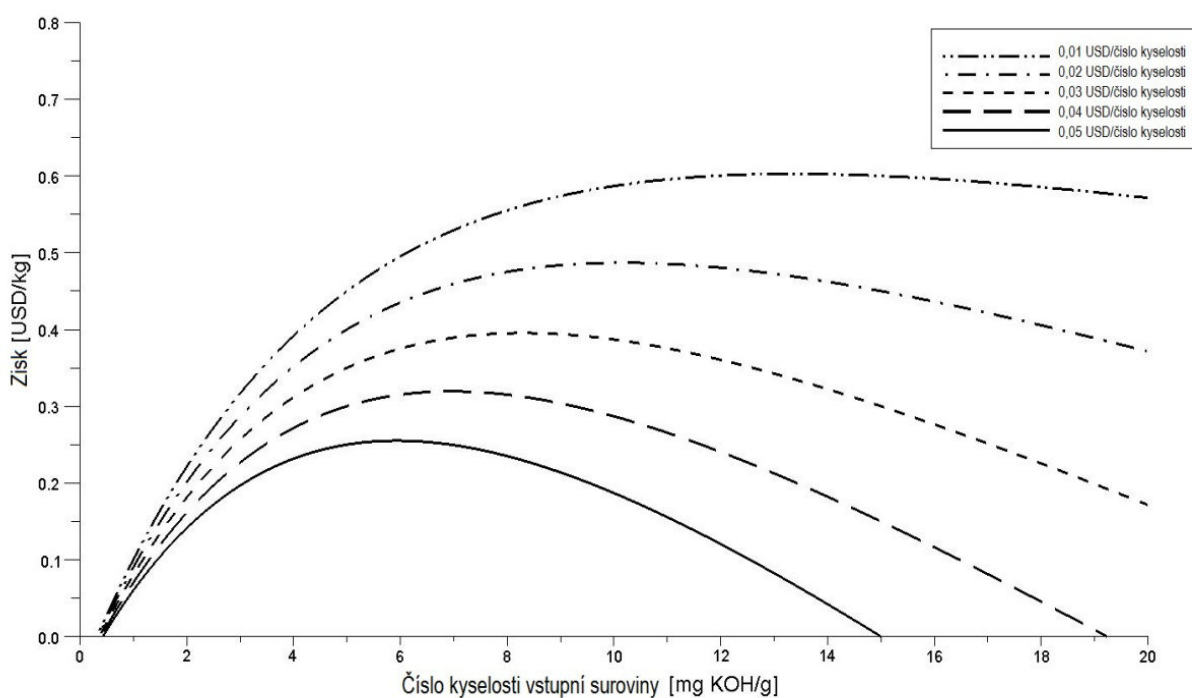
Obr. 5: Odhadovaný zisk a provozní náklady jako funkce čísla kyselosti vstupní suroviny (český trh)

Jak je vidět na obrázku 5, maximální zisk (přes 0,6 USD/kg) je dosažen, když číslo kyselosti vstupní suroviny je 15 mg KOH.g⁻¹ vzorku (odhad zisku je platný pro cenu katalyzátoru 0,008 USD/ číslo kyselosti). Výpočty provedené pro americký trh jsou méně optimistické vzhledem k vyšším cenám vstupní suroviny. Maximální zisk je v tomto případě 0,02 USD/ kg.

Kromě ceny odpadních tuků a olejů, druhá důležitá složka celkových provozních nákladů je cena esterifikačního činidla. Dopad ceny esterifikačního činidla na celkové provozní náklady a zároveň zisk je znázorněn na obrázcích 6 a 7.

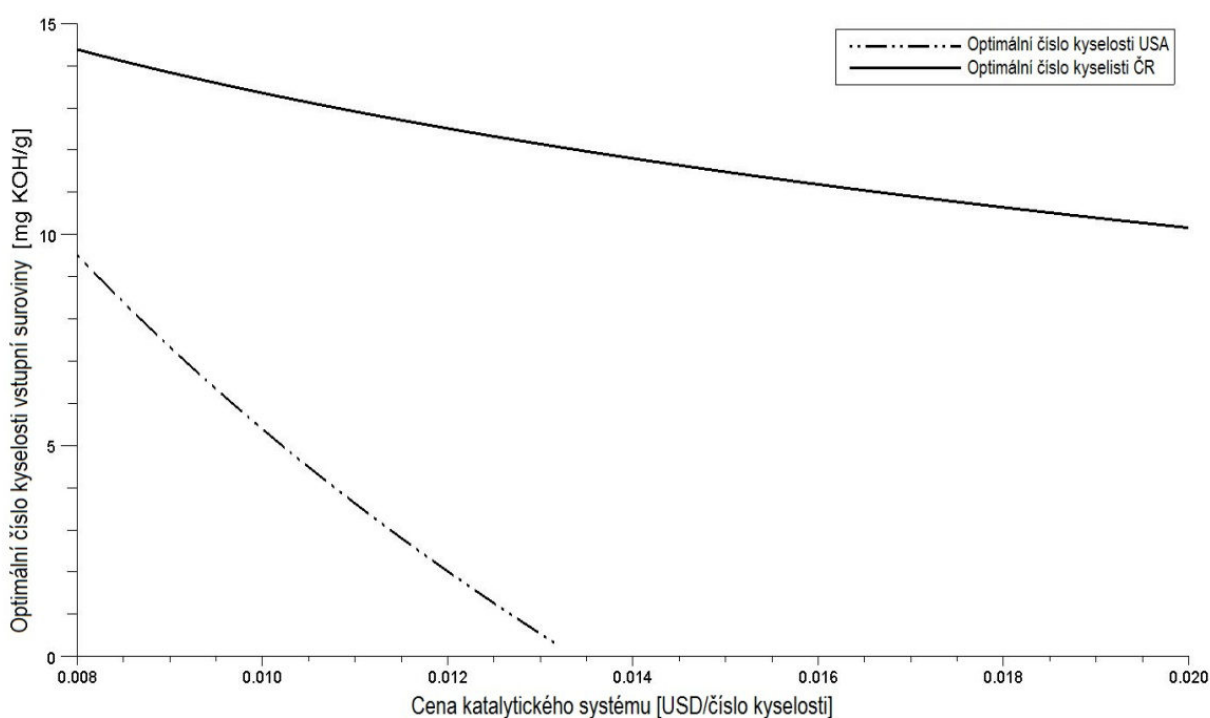


Obr. 6: Vliv ceny esterifikačního činidla na celkové provozní náklady



Obr. 7: Vliv ceny esterifikačního činidla na zisk

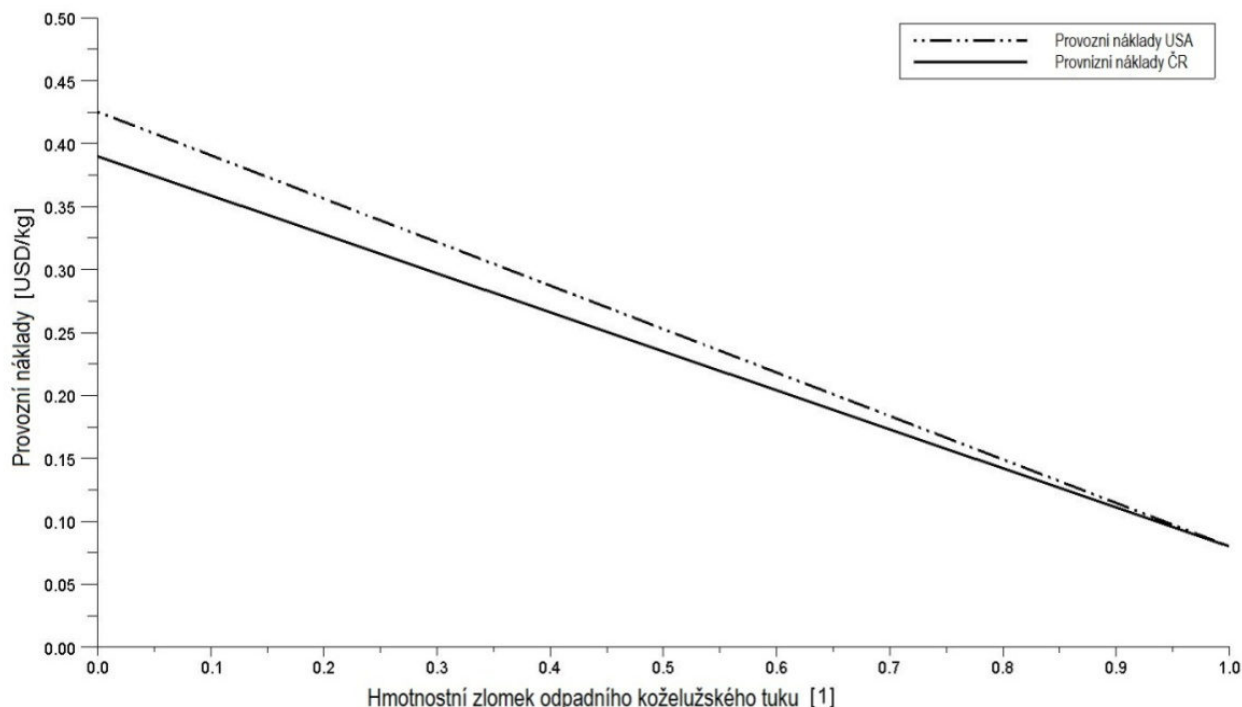
Vzhledem k tomu, že se esterifikační činidlo během předúpravy vstupní suroviny spotřebuje na neutralizaci volných mastných kyselin, maximální zisk se zvýší s nižším číslem kyselosti, zatímco cena organické báze vzroste. Optimální číslo kyselosti vstupní suroviny s maximálním ziskem je graficky znázorněno (Obr. 8), jako funkce ceny alkylačního činidla. Navíc skutečný rozsah mezi maximální a minimální tržní cenou katalytického systému se zdá být poměrně velký. Ceny tetramethylammonium hydroxidu, získané od producentů, ilustrují tento problém, neboť nejvyšší nabídka byla 6x dražší než ta nejlevnější.



Obr. 8: Vyhodnocení optimálního čísla kyselosti vstupní suroviny v závislosti na ceně katalytického systému.

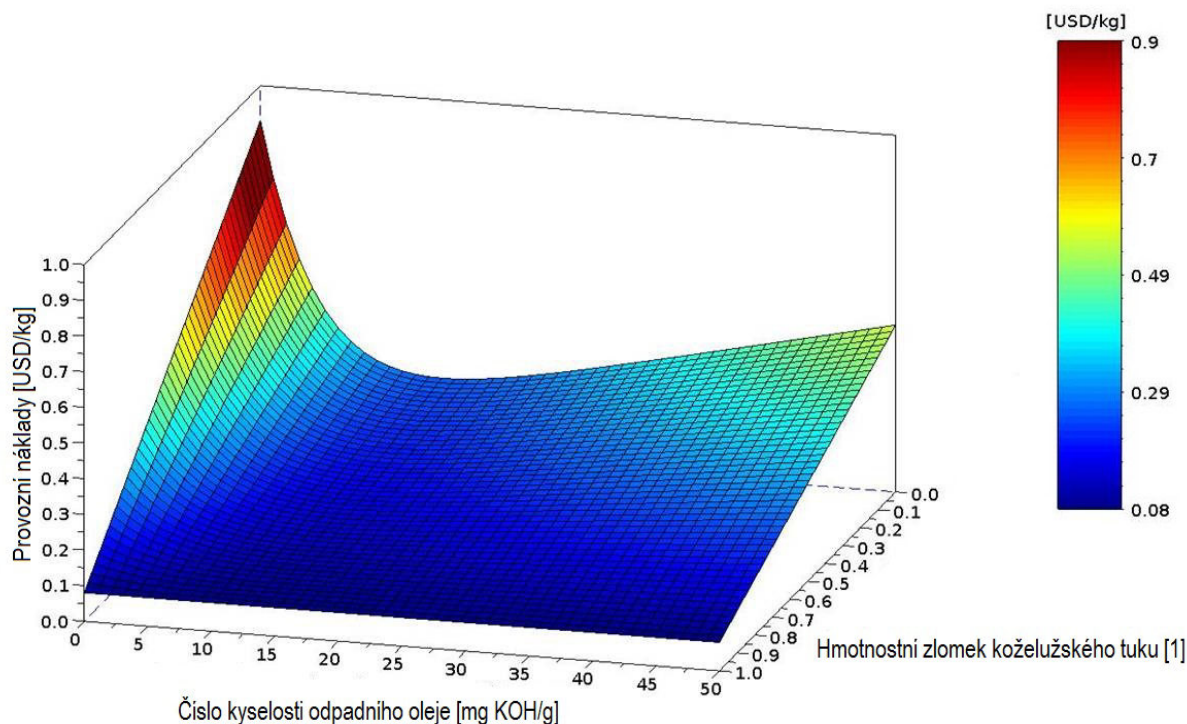
Jak již bylo řečeno, míchání živočišných tuků s rostlinnými oleji je výhodné z hlediska výsledných vlastností vyrobené bionafty. Byla vyhodnocena ekonomika této surovinové směsi, tj. cena výsledné směsi v závislosti na jejím složení. Výpočty byly provedeny s kombinací živočišného tuku s kyselostí 10 mg KOH.g^{-1} (představující koželužský tuk) a odpadního rostlinného oleje s kyselostí 5 mg KOH.g^{-1} (obvyklá hodnota používaných olejů). Obrázek 9 znázorňuje celkové provozní náklady na konečnou vstupní surovinovou směs. Jak lze vidět, náklady jsou nejnižší, pokud je pro výrobu použit pouze čistý koželužský tuk, což je způsobeno i naším předpokladem, že ceny koželužských tuků na českém trhu jsou malé ve srovnání s cenami

odpadních rostlinných olejů. Nicméně cena směsi může být stále konkurenceschopná zejména ve srovnání s cenou čistých rostlinných olejů používaných pro výrobu. Přesné složení směsi je tedy kompromisem mezi finálními vlastnostmi vyrobené bionafty a náklady na vstupní surovinu.



Obr. 9: Celkové provozní náklady směsi odpadního oleje a koželužského tuku

Nicméně číslo kyselosti vstupní suroviny často ve skutečnosti kolísá. Obrázek 10 znázorňuje závislost celkových provozních nákladů, vyjádřených jako funkci čísla kyselosti odpadního oleje a složení směsi vstupní suroviny. Z výsledku je patrné, že optimální číslo kyselosti vstupní suroviny pro výrobu bionafty je v rozhraní 10 - 20 mg KOH.g⁻¹.



Obr. 10: Celkové provozní náklady jako funkce čísla kyselosti odpadního oleje a složení směsi vstupní suroviny.

5.2 Matematicko-fyzikální model ohřevu mázdry při rafinačním tavení

Mázdra je vysoce kvalitní koželužský odpad s vysokou užitnou hodnotou, tj. s vysokým podílem tuku, která vzniká v průběhu operace zvané mízdnění, kdy dochází k mechanickému odstranění podkožního tuku, vaziva a zbytků svaloviny z rubové části surové kůže [77]. Chceme-li získat kvalitní vstupní surovinu pro výrobu bionafty z odpadních koželužských tuků, je třeba nejprve surovinu podrobit řadě operací, které spočívají v odstranění vody, proteinů, popele a následném snížení kyselosti. Nejprve se větší část vody odstraní mechanicky, tj. lisováním případně odstředěním tuku. Následuje vyhřátí bloku odpadního tuku na bod tání (50°C), což je popsáno rovnicemi 5.6-5.6d. Tavením dojde k separaci mázdry na horní vrstvu, obsahující převážně tuk, a spodní vrstvu, obsahující vodu a netavitelné části, jako jsou bílkoviny, škvarky a popel. Pokud tloušťka bloku tuku je minimálně desetkrát menší než jeho šířka a výška (což je obvykle splněno), může být blok tuku nahrazen tzv. nekonečnou deskou.

Obecný matematicko-fyzikální model rafinačního tavení je uveden v následujících rovnicích:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau}(x, \tau) = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}(x, \tau) \quad (5.5)$$

$$0 < x < b$$

$$t \leq t_m$$

$$\tau > 0$$

$$\frac{\partial t}{\partial x}(0, \pi) = 0 \quad (5.5a)$$

$$t(b, \pi) = t_0 \quad (5.5b)$$

$$t(x, 0) = t_0(0) = t_p \quad (5.5c)$$

$$\dot{Q} = V_0 \rho_0 c_{p0} \frac{dt_0}{d\tau} + \lambda S \frac{\partial t}{\partial x}(b, \tau) \quad (5.5d)$$

Rovnice (5.5) popisuje nestacionární teplotní pole, rovnice (5.5a) osovou symetrii, rovnice (5.5b) ideální přenos tepla na povrch tuhé fáze, rovnice (5.5c) počáteční podmínky a rovnice (5.5d) představuje tepelnou bilanci ohřevu tukového bloku zdrojem o daném tepelném výkonu. Zavedením následujících bezrozměrných parametrů dostaneme parciální rovnici spolu s počátečními podmínkami v bezrozměrném vyjádření.

$$T = \frac{t}{t_p}; \quad T_0 = \frac{t_0}{t_p}; \quad X = \frac{x}{b}; \quad Fo = \frac{a\tau}{b^2}; \quad P = \frac{\dot{Q}b^2}{\lambda V t_p}; \quad A = \frac{aV_0 \rho c_{p0}}{\lambda V} = \frac{V_0}{V}$$

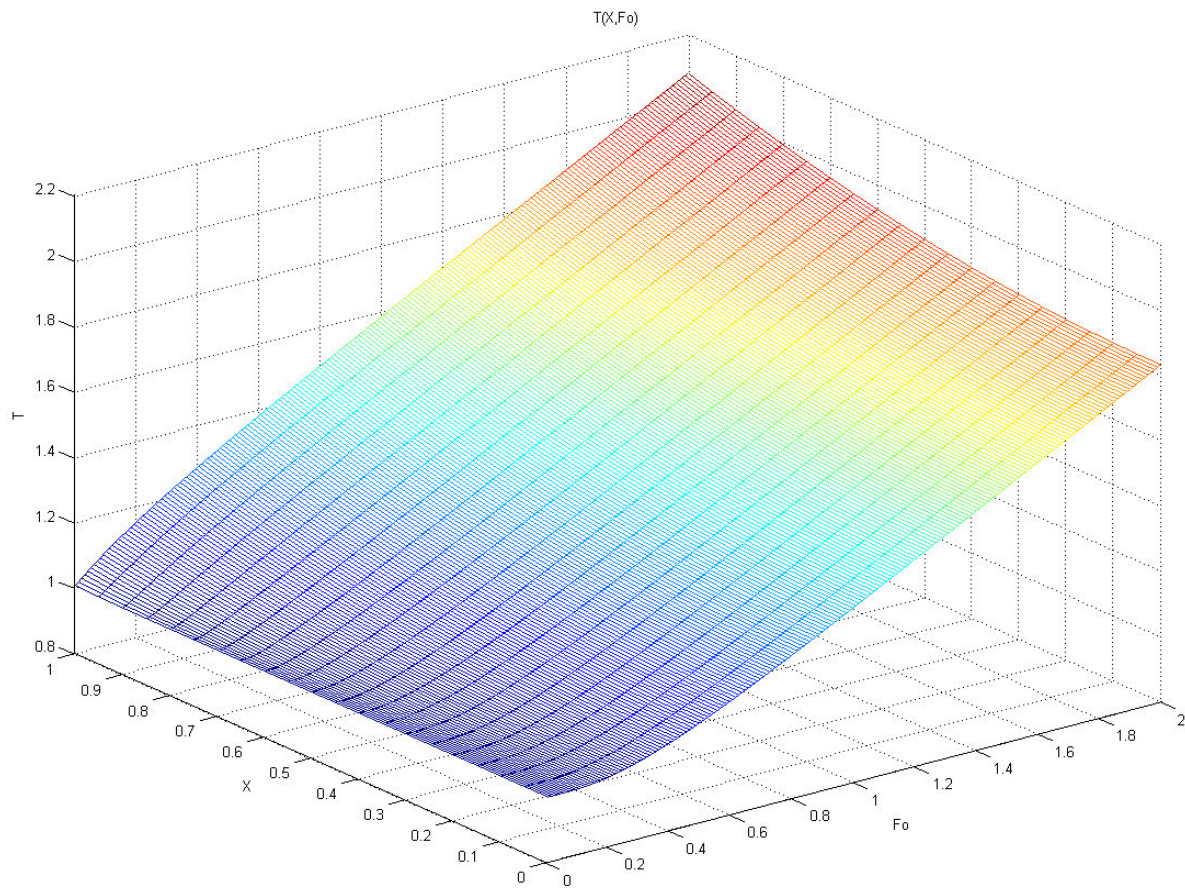
Řešením uvedených rovnic dostaneme:

$$T = \frac{PF_0}{A+1} + \frac{X^2 P}{2(A+1)} - \frac{3A+1}{6(A+1)^2} + 1 + 2P \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(Xq_n) e^{-Foq_n^2}}{Aq_n^3 \sin(q_n) - q_n^2 \cos(q_n) + q_n \sin(q_n)} \quad (5.6)$$

$$A \cos(q) + \frac{\sin(q)}{q} \quad (5.7)$$

kde (q_n) je n -tý kořen rovnice (5.7).

Obrázek 11 znázorňuje nestacionární teplotní pole v mázdře během ohřevu bloku odpadního tuku na jeho teplotu tání. Všechny proměnné jsou vyjádřeny v bezrozměrné formě.



Obr. 11: Nestacionární teplotní pole v mázdře během rafinačního tavení

5.3 Matematicko-fyzikální model extrakce taveného tuku

Z fyzikálního hlediska se jedná o vícesložkovou extrakci částečně mísitelných fází. Složení obou fází a jejich hmotnosti po skončení extrakce se vypočte metodou aproximativní bilance. Do extraktoru obsahující F kg směsi a produkují se dvě vrstvy, kde v horní vrstvě je obsaženo M kg extraktu a O kg rafinovaného tuku ve spodní vrstvě. Extrakční rovnováha je vyjádřena pomocí rozdělovacího koeficientu K_i , který je definován jako poměr rovnovážného hmotnostního zlomku i -té složky v horní (a_{iM}) k spodní vrstvě (a_{iO}), který se stanoví experimentálně.

$$K_i = \frac{a_{iM}}{a_{iO}} \quad (5.8)$$

Pro celkovou hmotnostní bilanci platí:

$$F = M + O \quad (5.9)$$

Bilance i -té složky poté:

$$f_i = m_i + o_i \quad (5.10)$$

Následně:

$$F = \sum_{i=1}^n f_i \quad M = \sum_{i=1}^n m_i \quad O = \sum_{i=1}^n o_i \quad (5.11 \text{ a, b, c})$$

$$a_{iM} = \frac{m_i}{M} \quad a_{iO} = \frac{o_i}{O} \quad a_{iF} = \frac{f_i}{F} \quad (5.12 \text{ a, b, c})$$

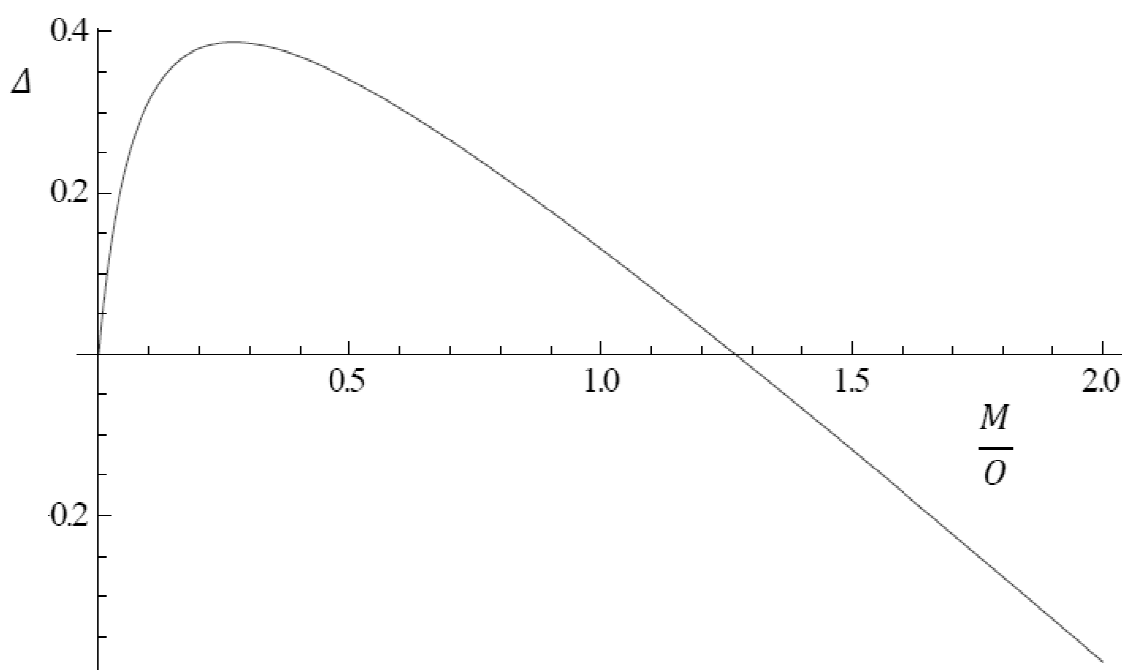
Substitucí (5.12 a, b) do rovnice (5.8) získáme:

$$K_i = \frac{m_i \cdot O}{M \cdot o_i} \Rightarrow o_i = \frac{m_i}{K_i} \frac{O}{M} \quad (5.13 \text{ a, b})$$

Substitucí za o_i (vztah 5.13b) do rovnice (5.10) po mírné úpravě dostaneme:

$$m_i = \frac{f_i}{1 + \frac{O}{M} \cdot \frac{1}{K_i}} \quad (5.14)$$

Poměr $\frac{O}{M}$ v rovnici 5.14 není znám. Počáteční poměr $\frac{O}{M}$ je zvolen a hmotnost každé i -té složky je vypočítán dle rovnice (5.14). Součet všech složek se rovná M a z rovnice (5.9) získáme O a následně je vypočítán poměr $\frac{O}{M}$. Pokud je absolutní hodnota rozdílu mezi zvoleným a vypočteným poměrem vyšší než vyžaduje přesnost, výpočet se opakuje s nově zvoleným poměrem. Uvedený postup se opakuje tak dlouho, až je splněna podmínka požadované přesnosti. Pro výpočet poměru výstupní fáze O/M byla použita iterační metoda, jejíž grafická interpretace je níže zobrazena (Obr. 12). Řešení této iterační metody spočívá v určení bodu, který odpovídá průsečíku osy x s křivkou, modelující aproximační odhad rozdílů poměrů obou fází (Δ) od bilančního poměru O/M , který musí být nulový.



Obr. 12: Jednoznačnost řešení

Podle rovnice hmotnostní bilance (5.9) platí pro hmotnostní bilanci triglyceridů následující vztah (5.15).

$$F \cdot a_{TG,F} = O \cdot a_{TG,O} + M \cdot a_{TG,M} \quad (5.15)$$

Důležitými hodnotícími kritérii efektivity extrakce je účinnost (u) odkyselení vstupního kyselého tuku a ztráta (z) tukové složky (tj. triglyceridů) v extraktu. Účinnost úzce souvisí s podílem kyselin v extraktu a ztráty v návaznosti na podílu triglyceridů rovněž v extraktu. Množství triglyceridů v metanolové vrstvě získáme z rovnice (5.16), kde její úpravou (5.17), (5.18) se ztráta triglyceridů vyjádří pomocí poměru obou fází (5.19).

$$z = \frac{m_{TG,M}}{m_{TG,F}} \rightarrow z = \frac{a_{TG,M} \cdot M}{a_{TG,F} \cdot F} \rightarrow z = \frac{a_{TG,M} \cdot M}{a_{TG,F} \cdot (O + M)} \rightarrow z = \frac{a_{TG,M}}{a_{TG,F} \cdot (1 + \frac{O}{M})} \quad (5.16,17,18,19)$$

Obdobným způsobem se dále postupuje i při sestavování matematického vzorce účinnosti odkyselení, viz rovnice (5.20), (5.21), (5.22). Výsledný vztah pro výpočet účinnosti s použitím hmotnostních zlomků kyselin je uveden v rovnici (5.23). Rovnice (5.24) vyjadřuje výpočet účinnosti odkyselení v závislosti na čísle kyselosti ($\check{C}K$).

$$F \cdot a_{K,F} = O \cdot a_{K,O} + M \cdot a_{K,M} \quad (5.20)$$

$$u = \frac{m_{K,M}}{m_{K,F}} \rightarrow u = \frac{a_{K,M} \cdot M}{a_{K,M} \cdot F} \quad (5.21, 22)$$

$$u = \frac{a_{K,M}}{a_{K,F} \cdot (1 + \frac{O}{M})} \quad (5.23)$$

$$u_K = \frac{\check{C}K_F - \check{C}K_{K,O} \cdot \frac{1}{1 + \frac{M}{O}}}{\check{C}K_F} \quad (5.24)$$

5.4 Kinetika transesterifikační reakce

Tato kapitola se zabývá studiem kinetiky transesterifikační reakce katalyzovaná pomocí tetramethylammonium hydroxidu. Hlavní součástí reakční kinetiky transesterifikační reakce je návrh vhodného matematického modelu, který je schopen adekvátního kvantitativního popisu reakčního systému. Matematický model vyjadřuje naše představy o reakčním schématu, umožňuje optimalizaci reakčních podmínek a zároveň předpovědět reakční chování i v případě, kdy experiment není přímo realizován. Pro zjednodušení matematického modelu se předpokládalo, že:

- Aktivita každé látky je rovna její koncentraci v systému,
- transesterifikační reakce není ovlivněna neutralizací volných mastných kyselin a katalytický účinek vzniklých mýdel TMAH je zanedbatelný,
- neutralizace je několikrát rychlejší než samotná transesterifikace, tedy TMAH je spotřebován na neutralizaci volných mastných kyselin a jen jeho přebytek slouží jako katalyzátor,
- koncentrace katalyzátoru tedy není funkcí času a je udržována na konstantní úrovni v průběhu transesterifikační reakce,
- obsah vody v reakční směsi je zanedbatelný, to znamená, že nedochází k hydrolyze glyceridů a zároveň jejich zmýdelnění je taktéž zanedbatelné.

Studium kinetiky bylo prováděno na modelové surovině, kterou byl komerční řepkový olej, který se skládá převážně z triglyceridů a nepatrného množství diglyceridů, tudíž je možné dané předpoklady akceptovat. Následně může být mechanismus transesterifikační reakce vyjádřen soustavou 6 diferenciálních rovnic (5.25 - 5.30), kde výrazy v hranatých závorkách udávají koncentrační zastoupení jednotlivých složek.

$$\frac{d[TG]}{d\tau} = k_{1-} \cdot [DG] \cdot [FAME] - k_{1+} \cdot [TG] \cdot [MeOH] \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[DG]}{d\tau} &= k_{1+} \cdot [TG] \cdot [MeOH] + k_{2-} \cdot [MG] \cdot [FAME] - k_{1-} \cdot [DG] \cdot [FAME] \\ &- k_{2+} \cdot [DG] \cdot [MeOH] \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MG]}{d\tau} &= k_{2+} \cdot [DG] \cdot [MeOH] + k_{3-} \cdot [GL] \cdot [FAME] - k_{2-} \cdot [MG] \cdot [FAME] \\ &- k_{3+} \cdot [MG] \cdot [MeOH] \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[MeOH]}{d\tau} = & k_{1-} \cdot [DG] \cdot [FAME] + k_{2-} \cdot [MG] \cdot [FAME] + k_{3-} \cdot [GL] \cdot [FAME] \\ & - k_{1+} \cdot [TG] \cdot [MeOH] - k_{2+} \cdot [DG] \cdot [MeOH] - k_{3+} \cdot [MG] \cdot [MeOH] \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[FAME]}{d\tau} = & k_{1+} \cdot [TG] \cdot [MeOH] + k_{2+} \cdot [DG] \cdot [MeOH] + k_{3+} \cdot [MG] \cdot [MeOH] \\ & - k_{1-} \cdot [DG] \cdot [FAME] - k_{2-} \cdot [MG] \cdot [FAME] - k_{3-} \cdot [GL] \cdot [FAME] \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$\frac{d[GL]}{d\tau} = k_{3+} \cdot [MG] \cdot [MeOH] - k_{3-} \cdot [GL] \cdot [FAME] \quad (5.30)$$

V problematice studia kinetiky transesterifikační reakce byl studován vliv reakční teploty na reakční rychlosti následných a zpětných reakcí. Vliv teploty na reakční rychlost byl vyjádřen Arrheniovou rovnicí (5.31),

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.31)$$

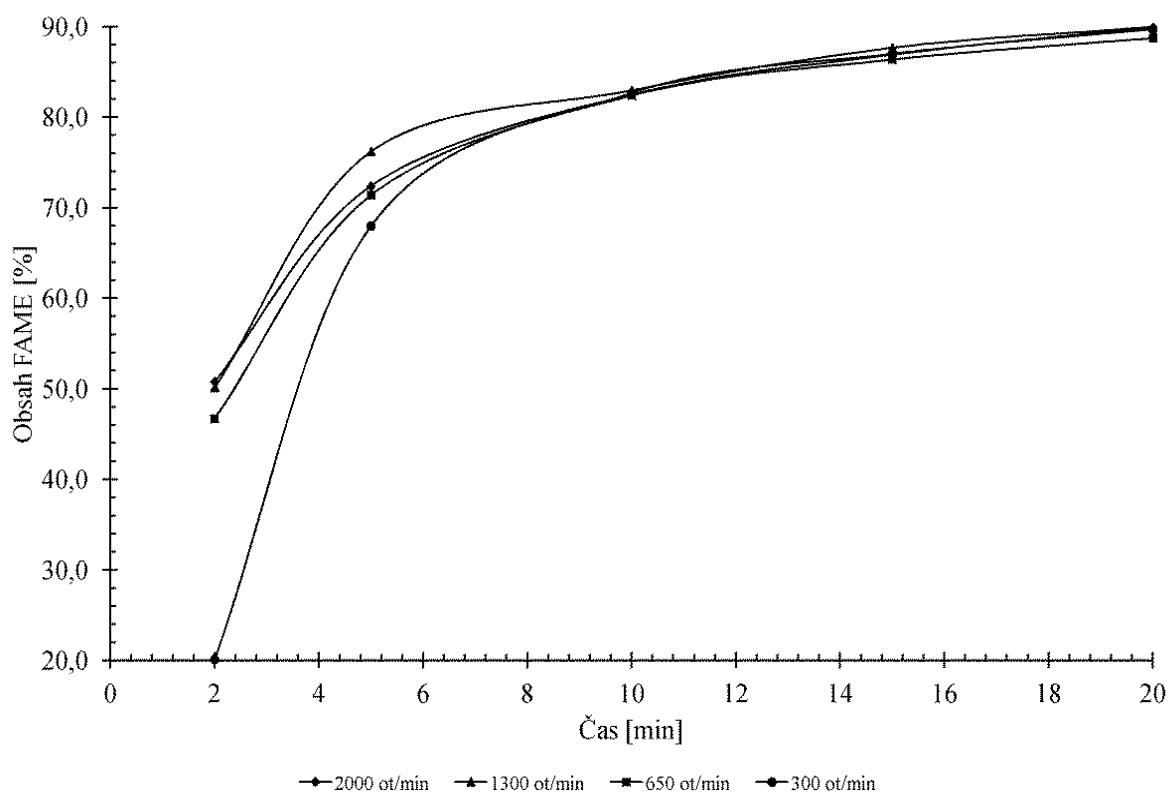
kde k_0 odpovídá předexponenciálnímu faktoru, E_a je aktivační energie reakce a R je univerzální plynová konstanta. Aktivační energie a předexponenciální faktor pro každou po sobě jdoucí reakci získáme vynesáním logaritmu získaných reakčních rychlostí proti převrácené hodnotě absolutní teploty.

Pro výpočet relativní odchylky mezi předpokládanou koncentrací a koncentrací získanou z experimentálního měření byla použita funkce, která posuzuje součet čtverců rozdílů mezi experimentální a předpokládanou koncentrací podělenou koncentrací j -té složky v daném reakčním systému (Rovnice 5.32).

$$O = \sum_{j=1}^{j=n} \sum_{k=1}^{k=l} w_j \cdot \left(\frac{c_{jk}^{pre} - c_{jk}^{exp}}{c_{jk}^{exp}} \right)^2 \quad (5.32)$$

Kde O vyjadřuje celkovou relativní odchylku vztaženou na koncentraci, získanou z experimentálního měření, j -té složky $c_{j \max}^{exp}$ v k -tém čase, w_j hmotnost j -té složky a c_{jk}^{pre} je předpokládaná koncentrace j -té složky v k -tém čase.

Pro ověření, zda reakční systém pracuje v kinetické oblasti při daných reakčních podmínkách, bylo provedeno experimentální měření (1,5 % w/w TMAH, 60 °C, poměr olej/metanol 1:6), zda reakční systém není ovlivňován intenzitou míchání reakční směsi. Z toho důvodu byly vybrány 4 rychlosti míchání, které zachycují celý rozsah hřídelového míchadla, které je běžně používáno při experimentech tj. 300, 650, 1300 a 2000 ot./min. Z grafického vyjádření výsledků (Obr. 13) je patrné, že intenzita míchání významně neovlivňuje průběh transesterifikační reakce, což znázorňuje grafická interpretace, kdy již v 10. min dojde k dosažení rovnovážného obsahu FAME. Z toho se dá jasně předpokládat, že rychlost transesterifikační reakce je ovlivněna reakční teplotou a koncentrací katalyzátoru.



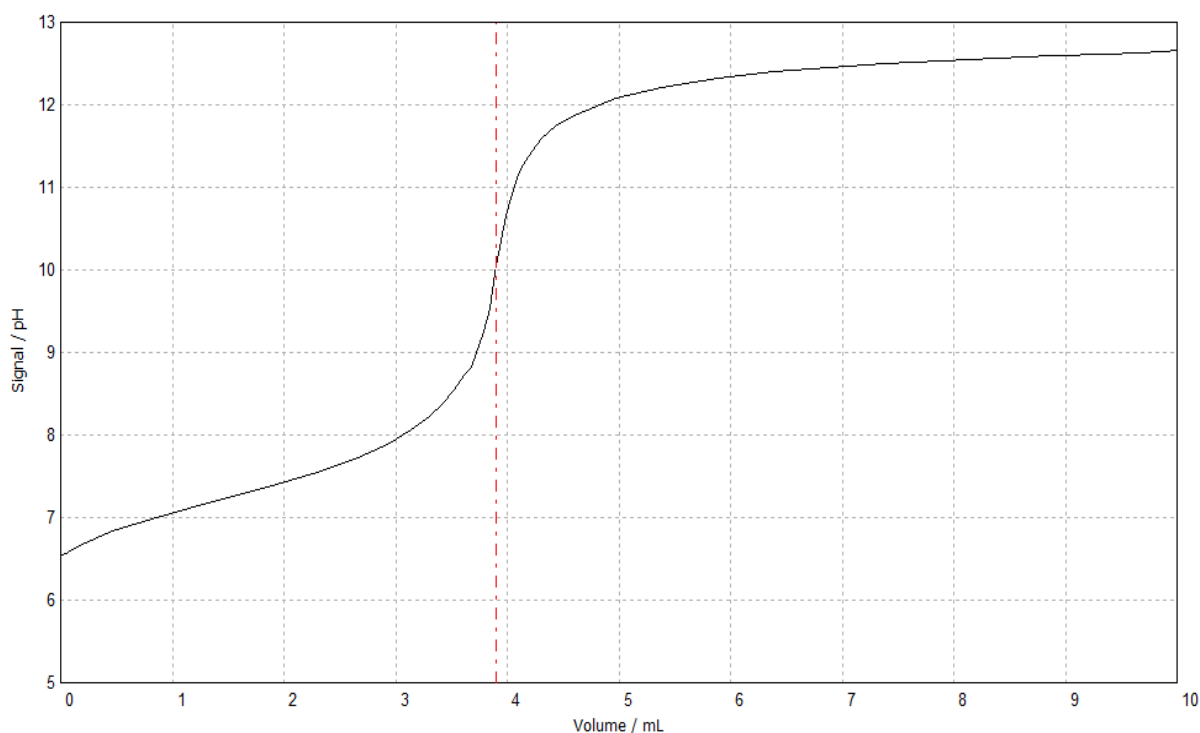
Obr. 13: Vliv intenzity míchání reakční směsi na rychlost konverze TG na FAME v průběhu transesterifikace

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Analytické metody

Obsah sušiny stanoven dle normy ČSN ISO 662 sušením při teplotě $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantní hmotnosti [134].

Číslo kyselosti se stanovovalo dle ČSN ISO 660. Vlastní stanovení bylo prováděno potenciometrickou titrací 0,1 N roztokem tetramethylammonium hydroxidu v methanolu na automatickém titrátoru Mettler Toledo G20 Compact titrator za použití Mettler Toledo DGi113-SC elektrody [135]. Na Obrázku 14 je pro ukázkou uvedena titrační křivka stanovení čísla kyselosti vzorku surového vepřového sádla.



Obr. 14: Potenciometrická křivka surového vepřového sádla

Obsah vody byl stanoven potenciometricky metodou Karl-Fisher s použitím automatického titrátoru Mettler Toledo V30 Volumetric KF titrator za použití Mettler Toledo DM143-SC elektrody.

Číslo zmýdelnění se realizovalo dle normy ČSN ISO 58 8763 [136].

Obsah mýdel byl stanoven potenciometrickou titrací. Titrace byla provedena 0,1 N roztokem kyseliny sírové na automatickém titrátoru Mettler Toledo G20 Compact titrator za použití Mettler Toledo DGi113-SC elektrody, kde jako rozpouštědlo se použila směs isopropanolu a vody.

Obsah methanolu byl stanoven odparem methanolu do konstantní hmotnosti vzorku.

Obsah popela byl získán dle normy ČSN 58 8760 [137].

Obsah dusíku byl stanoven metodou dle Kjeldhala dle normy ČSN ISO 1871 (560020) [138]

Plynová chromatografie byla zvolena, jako hlavní metoda pro stanovení všech klíčových složek v reakčním systému, tj. glycerolu, methylesterů mastných kyselin, mono-, di- a triglyceridů. Ke stanovení byl použit plynový chromatograf Master GC Fast Gas Chromatograph (DANI Instruments S.p.A.) s plameno-ionizačním detektorem a PTV injektorem.

6.2 Vývoj chromatografické metody pro stanovení reakčních složek v bionaftě

Jak již bylo uvedeno v literární studii, žádná dostupná odborná publikace se dosud nezabývala stanovením všech 5 reakčních složek v reakční směsi bionafty během jedné analýzy, vždy se zejména jednalo o stanovení pouze glyceridů a FAME, bez stanovení obsahu glycerolu.

Vypracovanou chromatografickou metodu s podrobným popisem přípravy vzorků pro analýzu reakčních směsí po transesterifikační reakci jsem podrobněji popsal v *Journal of Separation Science* [139]. Navržená chromatografická metoda byla validována z hlediska linearit, limitu detekce (LOD) a kvantifikace (LOQ), opakovatelnosti a přesnosti v souladu s doporučením uvedeným v příručce ICH [140].

- *Validační metoda*

K zajištění přesné kalibrace byly použity 3 vnitřní standardy. Lineární funkce uvedená v rovnici 6.1 byla použita pro kalibraci chromatografu:

$$\frac{A_c}{A_{IS}} = a \cdot \frac{c_c}{c_{IS}} \quad (6.1)$$

kde A_C odpovídá ploše píku dané látky nebo skupiny látek, A_{IS} ploše vnitřního standardu, a sklonu lineární funkce, c_C koncentraci stanovované látky a c_{IS} koncentraci konkrétního vnitřního standardu. Linearita a LOD byly vyhodnoceny na základě metody uvedené v [141] pro řadu standardních roztoků každé sloučeniny. Odezva systému v lineární oblasti byla vyjádřena pomocí relativní citlivosti:

$$\text{Citlivost} = \frac{A_c \cdot c_{IS}}{A_{IS} \cdot c_c} \quad (6.2)$$

Každý ověřený lineární rozsah byl sestaven na základě měření alespoň 5 kalibračních bodů, kdy plocha píku každého kalibračního bodu byla měřena vždy třikrát. LOD byl vypočten z reziduální směrodatné odchylky regresní přímky:

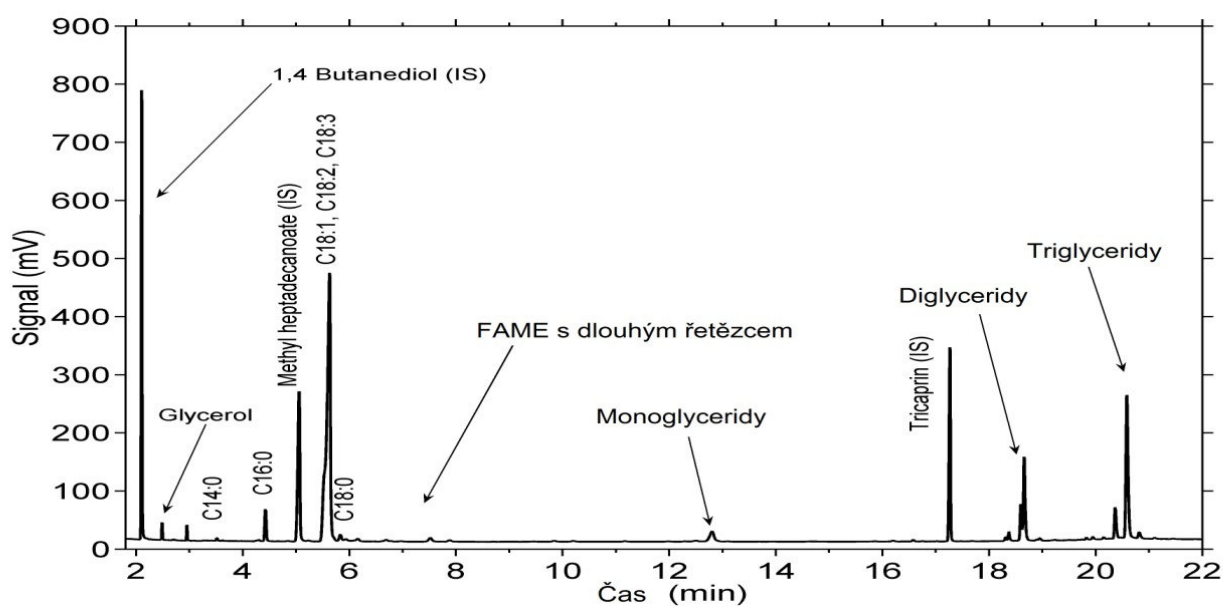
$$LOD = \frac{3,3 \cdot \sigma}{a} \quad (6.3)$$

kde σ je zkratka pro reziduální směrodatnou odchylku regresní přímky.

Správnost a přesnost navržené metody byly ověřeny pomocí reálných vzorků bionafty. První vzorek surové bionafty byl vyroben z odpadního oleje, kde metanol byl odstraněn pomocí vakuové destilace. Konverze transesterifikační reakce byla vysoká, tudíž obsah glyceridů byl ve vzorku bionafty nízký, proto byl vzorek použit k validaci glyceridů a glycerolu. Druhý vzorek byl odpadní olej po transesterifikaci neúčinným pevným katalyzátorem, kde výsledný obsah FAME byl velmi nízký, tudíž vzorek mohl být použit k validaci methyl esterů. Ke vzorkům bylo přidáno známé množství standardní látky ve třech koncentračních úrovních, které odpovídalo lineárnímu rozsahu pro danou látku. První koncentrace byla zvolena v blízkosti nejnižšího limitu, druhá průměrné koncentraci a třetí koncentrační úroveň odpovídala nejvyššímu limitu v daném koncentračním rozsahu. Každá koncentrační úroveň byla proměřena třikrát.

- *Optimalizace chromatografických podmínek*

Pro nastavení vhodných chromatografických podmínek bylo nejprve nutné provést řadu testovacích analýz, pomocí nichž jsme schopni stanovit všechny složky během jedné analýzy. K zajištění odpovídající separace všech složek bylo nutné upravit teplotní program pece. Ukázka separace všech složek v zásobním roztoku standardních látek dosažena dle navržené metody je znázorněna v obrázku 15. Referenční standardní látky byly vybrány s ohledem na typ vstupní suroviny, tj. rostlinný olej a živočišný tuk. Identifikace jednotlivých složek v roztoku byla dosažena na základě samostatných analýz daných látek. Retenční časy jednotlivých složek a retenční časy vnitřních standardů jsou uvedeny v tabulce 3.

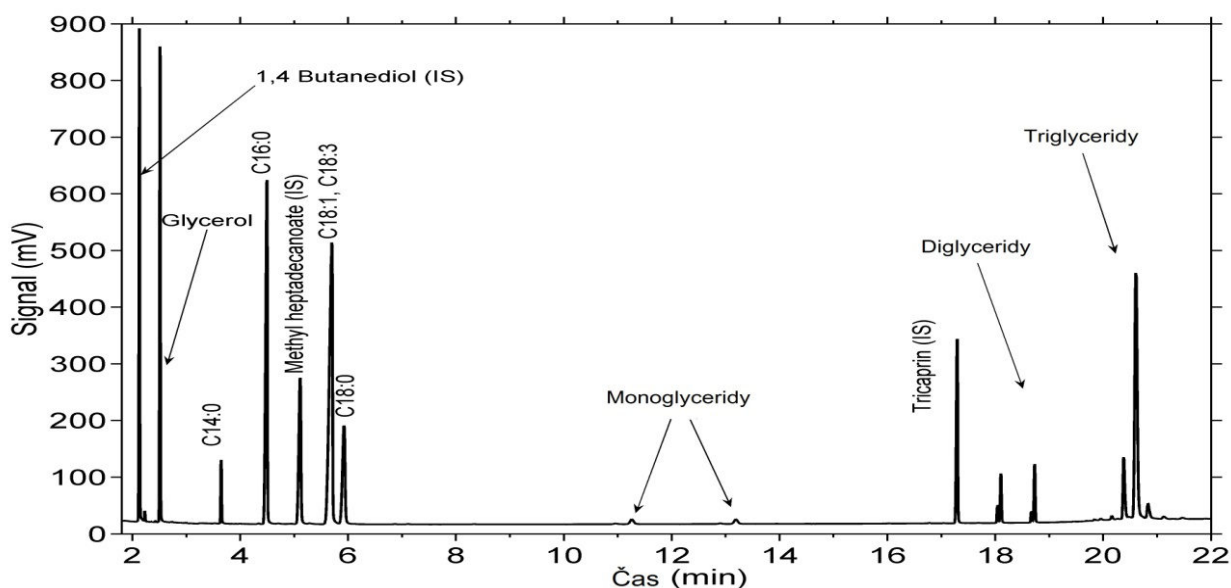


Obr. 15: Ukázka chromatogramu roztoku standardů použitých pro kalibraci.

Tabulka 3: Retenční časy jednotlivých složek, včetně vnitřních standardů

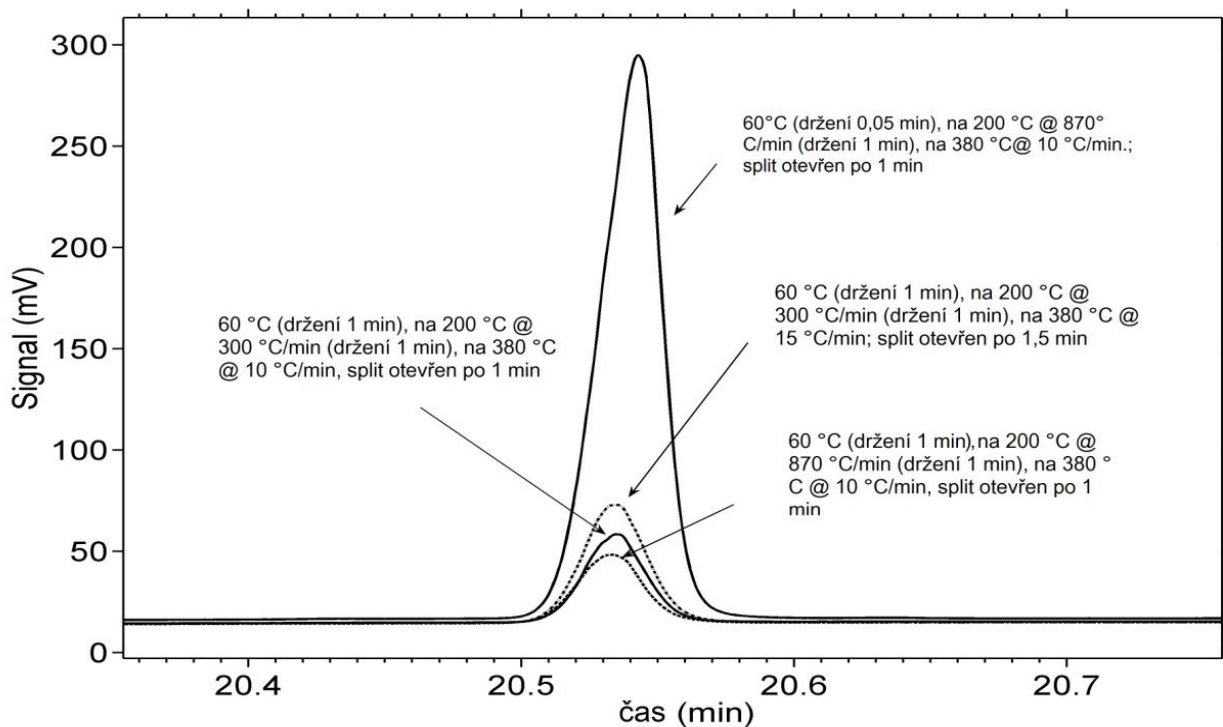
Složka	Retenční čas [min]
Glycerol	2,5
FAME	3,6-6,0
Monoglyceridy	10,5-11,5; 12,7-13,1
Diglyceridy	17,9-19,0
Triglyceridy	20,0-21,5
1,4-butandiol (IS)	2,1
C17:0 (IS)	5,0
Tricaprin (IS)	17,2

Jak je zřejmé z chromatogramu, píky methylesterů nenasycených mastných kyselin (methyl linolenát, methyl oleát) se překrývají, a to zejména v případě, kdy koncentrace FAME je vysoká. Nicméně překrývání píků neovlivňuje vyhodnocení bionafty, neboť pro kvantifikaci se používá celá skupiny reakčních složek, ne jednotlivé látky. Navíc rostlinné oleje a živočišné tuky obsahují jen v malém množství nasycené a nenasycené mastné kyseliny s dlouhými řetězci (22 a 24 atomů uhlíku), a proto bylo potřeba zkontrolovat, zda nedochází k překrývání píků s píky monoglyceridů. Výsledky chromatografické analýzy potvrdily, že k překrývání píků nedochází a FAME s vyšším počtem uhlíků jsou eluovány právě mezi monoglyceridy. Chromatogram reálného vzorku je znázorněn na obrázku 16.



Obr. 16: Ukázka chromatogramu reálného vzorku bionafty.

Triglyceridy jsou velmi citlivé na způsob vstřikování do chromatografického systému, proto bylo důležité optimalizovat vstřikovací parametry PTV injektoru, neboť tento typ injekce se většinou nepoužívá pro tento typ analýz. Běžně používanou technikou je studený nástřik vzorku přímo do kolony. Vstřikovací parametry PTV injektoru byly nastaveny na základě doporučení uvedeného v publikaci [142]. Parametry nástřiku vzorku byly ověřeny s čistým standardem trioleátu, jako reprezentativního standardu pro stanovení triglyceridů, nicméně pro kalibraci byl použit čistý řepkový olej, jako je doporučeno i v [121]. Jak je vidět na obrázku 17, odezva trioleátu významně vzrostla, když se délka zadržení vzorku v PTV injektoru 20x snížila. Na druhou stranu, delší splitless čas měl jen nepatrný vliv na velikost plochy trioleátu. Z toho důvodu, okamžitý start vyhřívání injektoru (v 0,05 min) s rychlostí ohřevu 870 °C/min na 200 °C po injekci vzorku, byl vybrán jako nejvhodnější metoda, která vede k lepší a stabilnější odezvě triglyceridů, konkrétně trioleátu.



Obr. 17: Vliv konfigurace PTV injektoru na odezvu trioleátu

Poté bylo nutné určit vhodné množství derivatizačního činidla BSTFA a dobu samotné derivatizace pro kompletní silylaci glycerolu a glyceridů. Vhodným ukazatelem kompletní derivatizace posloužil pík vnitřního standardu 1,4-butandiolu, který je extrémně citlivý na neúplnou derivatizaci, což se projevuje poklesem výšky píku a jeho špatnou separací [122]. Z výsledků chromatografické analýzy bylo zjištěno, že 200 μ l BSTFA a reakční čas 15 min

při laboratorní teplotě zajistil kompletní derivatizaci vzorku. Jak uvádí literatura [122, 143, 144], pyridin slouží jako silylační katalyzátor, který zvyšuje reaktivitu derivatizačního činidla. Zároveň je méně těkavý než běžně používané rozpouštědla, např. heptan, což současně umožňuje přípravu stabilnějších roztoků standardů FAME [144]. Z toho důvodu byl pyridin použit jako rozpouštědlo při přípravě vzorků.

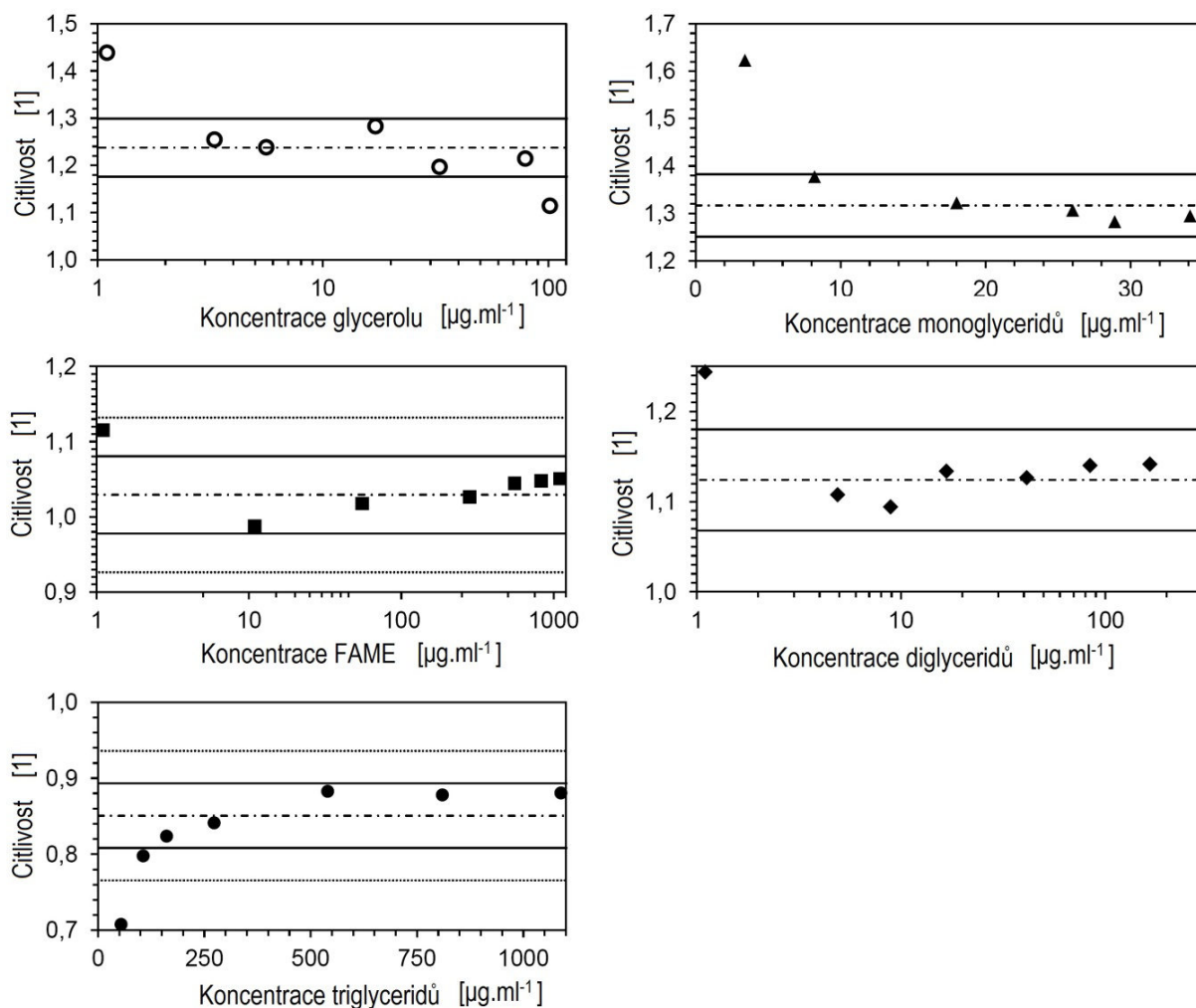
- *Validace metody*

Hlavním úkolem navržené metody bylo zajistit její přijatelnou přesnost v požadovaném koncentračním rozsahu, která je nezbytná pro spolehlivé stanovení několika sloučenin během jedné analýzy, obzvláště v případě, kdy složení vzorku je velmi rozdílné. Tento požadavek a zároveň použití PTV injektoru s manuální injekcí umožnil využití 3 vnitřních kalibračních standardů. Nicméně příprava vzorků byla poměrně jednoduchá, protože vnitřní standardy v požadované koncentraci se při přípravě smíchaly dohromady a přidaly se ke vzorku najednou.

Data získaná z jednotlivých analýz byla vyhodnocena aplikací lineární funkce dle rovnice 6.1. Regresní data kalibrační funkce glycerolu, FAME a glyceridů jsou shrnuta v tabulce 4. Kalibrace triglyceridů byla provedena samostatně z důvodu nízkého obsahu diglyceridů, obsažených v řepkovém oleji, který byl použit jako standard pro kalibraci triglyceridů. Toto nízké množství diglyceridů by mohlo ovlivnit aktuální kalibraci diglyceridů. Z výsledků kalibrace triglyceridů, ve srovnání z čistým trioleátem, bylo prokázáno, že přítomnost diglyceridů v řepkovém oleji neovlivnila samotnou kalibraci triglyceridů. Výhoda řepkového oleje pro kalibraci triglyceridů spočívá v tom, že řepkový olej obsahuje několik triglyceridů s různou délkou řetězce mastných kyselin, jak je tomu v reálných vzorcích. Navíc vzhledem k tomu, že je potřeba značný koncentrační rozsah pro kalibraci triglyceridů, jediný pík trioleátu při vysoké koncentraci by překročil rozsah FID detektoru.

Aby bylo možné stanovit LOQ a potvrdit spolehlivý lineární rozsah každé sloučeniny, byl proveden test citlivosti pro požadovaný koncentrační rozsah jednotlivých složek. Vyhodnocení testu citlivosti je vyjádřeno linearitou jednotlivé látky při dané koncentraci, viz obrázek 18. Prostřední čerchovaná čára znázorňuje střední hodnotu citlivosti dané látky (vypočtená dle rovnice v [139]) a pár plných čar vyjadřuje interval spolehlivosti nezbytný pro dostatečnou a spolehlivou kvantifikaci. Interval spolehlivosti byl definován 5% odchylkou od střední hodnoty, jak je doporučeno v literatuře [141]. V případě FAME a triglyceridů, tečkované čáry znázorňují 10% interval spolehlivosti, který může být stále považován za dostačující pro účely analýzy. Nicméně pouze data, jejichž rozdíl byl $\leq 5\%$, byly zahrnuty do lineární oblasti a LOQ a jsou shrnuty

v tabulce 4. Použitý test citlivosti představuje jednoduchý a výkonný způsob pro ověření linearity kalibrace a LOQ. Vzhledem k tomu, že tato metoda vyhodnocení používá důslednější postup pro odhad LOQ, získané hodnoty jsou obvykle vyšší, než je tomu ve srovnání s LOQ vypočteným dle standardní metody. To také vysvětluje rozdíl, až o dva řády, mezi LOD, získaného dle rovnice 6.3 a LOQ. Lineární rozsahy sloučenin uvedených v tabulce 4, v případě složení vzorku, dokládají, že pomocí navržené metody jsme schopni kvantifikovat vzorky s velmi proměnlivým složením, což je například nezbytné pro kinetické měření transesterifikační reakce. Je nutno poznamenat, že zvolené koncentrační rozsahy byly vybrány s ohledem na typické složení reakční směsi po transesterifikaci triglyceridů, např. obsah monoglyceridů jen zřídka překročí 3 %.



Obr. 18: Test citlivost pro spolehlivou kvantifikaci glycerolu, FAME, MG, DG a TG

Přesnost a opakovatelnost metody byla ověřena na reálných vzorcích bionafty. Pro stanovení byl použit surový vzorek bionafty vyrobený z odpadních olejů. V důsledku toho, byl testován vliv nečistot ve vstupní surovině na kvalitu analytické metody. Celkové výsledky jsou shrnuty v tabulce 5. Z tabulky je patrné, že byl zkoumán celý kvantifikační rozsah pro každou sloučeninu s dosažením velmi dobré výtěžnosti. Zároveň byly získány nízké relativní odchylky jednoho měření při daných koncentracích, s výjimkou diglyceridů. Odchylka měření byla vyšší v oblasti LOQ, nicméně stále je přijatelná pro účely analýzy stanovení diglyceridů v reakční směsi. Závěrem lze konstatovat, že získané výsledky jsou pozoruhodné, zejména když se jedná o ruční nástřík s využitím PTV injektoru.

Tabulka 4: Regresní data glycerolu, FAME a glyceridů z kalibrační funkce

	Sklon přímky [1]	Korelační koeficient	Lineární rozsah [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Lineární rozsah [% w/w]^a	LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
Glycerol	1,172	0,9981	3-80	0,3-7,3	0,064	3
FAME	1,048	0,9999	10-1100	0,9-100	0,090	10
Monoglyceridy	1,299	0,9979	8-35	0,7-3,2	0,027	8
Diglyceridy	1,141	0,9999	5-165	0,5-15	0,019	5
Triglyceridy	0,878	0,9983	150-1100	14-100	0,630	150

^a Hmotnostní procento složení vzorku o celkové koncentraci vzorku $1100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

LOD Limit detekce složky

LOQ Limit kvantifikace složky

Tabulka 5: Výsledky stanovení přesnosti a správnosti chromatografické metody měřené s reálným vzorkem bionafty

Složka	Počáteční koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Koncentrační úroveň	Spikovaná koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Měřená koncentrace po spikování [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Recovery [%]	Recovery RSD [%]
Glycerol	0,39	1	5,1	5,4	98,4	1,3
	0,38	2	37,7	39,4	103,5	1,7
	0,39	3	73,5	73,1	98,9	1,1
FAME	11,56	1	55,7	66,3	98,6	0,4
	11,73	2	543,7	540,7	97,3	0,2
	11,60	3	1057,3	1046,0	97,9	0,1
Monoglyceridy	2,81	1	5,8	8,9	103,4	1,2
	2,82	2	21,0	24,1	101,2	3,0
	2,80	3	31,9	34,2	98,6	0,7
Diglyceridy	0,48	1	5,1	5,4	96,8	5,2
	0,48	2	30,1	30,6	100,1	1,4
	0,49	3	158,5	162,3	102,1	0,7
Triglyceridy	5,94	1	146,4	150,5	98,8	1,2
	5,87	2	439,9	448,0	100,5	2,1
	5,95	3	1006,9	1047,0	103,4	2,8

6.3 Stanovení rozdělovacích koeficientů extrakce tuku

Ke snížení čísla kyselosti vstupní suroviny pod kritickou hodnotu 1 mg KOH.g⁻¹ vzorku [25], vhodnou pro výrobu bionafty s využitím alkalické katalýzy, byla vybrána metoda kapalinové extrakce částečně mísitelnými fázemi. V závislosti na vstupním složení rafinované suroviny a jeho poměru k extrakčnímu činidlu je dosaženo poklesu čísla kyselosti na požadovanou hodnotu. Odkyselování vstupní suroviny bylo prováděno buď s čistým metanolem nebo metanolem s přidavkem ekvimolárního množství alkálie. Rovnovážné vztahy jsou vyjádřeny pomocí rozdělovacích koeficientů složek v extraktu a rafinátu. Rozdělovací koeficienty byly získány na základě experimentů provedených s čerstvou koželužskou mázdrou, kdy byla nejprve mázdra ručně lisována, aby došlo k odstranění přebytečné vody. Následně byla mázdra umístěna do filtračního pouzdra a vložila do sušicí komory nastavené na konstantní teplotu 50 °C. Vytavený tuk byl shromažďován do nádoby umístěné pod filtračním pouzdrům a získaný vytavený tuk byl následně analyzován. Vlastnosti vytaveného tuku jsou uvedeny v tabulce 6. Složení jednotlivých fází a rozdělovací koeficienty pro daný typ extrakce jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 6: Vlastnosti vytaveného tuku použitého k extrakci

	Jednotky	Vytavený tuk	
		I	II
Sušina	[% w/w]	98,59	97,02
Číslo kyselosti	[mg KOH.g ⁻¹]	30,4	15,7
Číslo zmýdelnění	[mg KOH.g ⁻¹]	195,6	209,2
Obsah vody	[% w/w]	1,41	2,98

Extrakce metanolem

Získaný vytavený tuk (tuk I) z mázdry byl podroben kapalinové extrakci, kdy 52 g tuku bylo intenzivně mícháno s 50 g metanolu při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Získaná směs byla ponechána volně separovat přes noc a separované fáze byly poté odděleny a analyzovány.

Extrakce tetramethylammonium hydroxidem

Vytavený tuk (tuk I) byl podroben kapalinové extrakci metanolem s ekvimolárním množstvím tetramethylammonium hydroxidu. 40,7 g vytaveného tuku vyhřátého na 62 °C bylo intenzivně mícháno se 33,7 g metanolu a 8,2 g 25% metanolického roztoku TMAH po dobu 30 min. Získaná směs byla ponechána volně separovat přes noc a separované fáze byly poté odděleny a analyzovány.

Extrakce isopropylaminem

Extrakce vytaveného tuku (tuk II) byla provedena se 180 g tuku, 91g metanolu a 5,1 g isopropylaminu. Extrakce probíhala za intenzivního míchání 15 min a při teplotě 60°C. Získaná směs byla ponechána volně separovat přes noc a separované fáze byly poté odděleny a analyzovány.

Extrakce cyklohexylaminem

Extrakce vytaveného tuku (tuk II) byla provedena se 181 g tuku, 90,4 g metanolu a 6 g cyklohexylaminu. Extrakce probíhala za intenzivního míchání 15 min a při teplotě 60°C. Získaná směs byla ponechána volně separovat přes noc a separované fáze byly poté odděleny a analyzovány.

Extrakce hydroxidem sodným

Získaný vytavený tuk (tuk I) byl podroben kapalinové extrakci metanolem s ekvimolárním množstvím hydroxidu sodného. 40 g vytaveného tuku vyhřátého na 50 °C bylo intenzivně mícháno se 40 g metanolu a 0,9 g NaOH po dobu 15 min. Získaná směs byla ponechána volně separovat přes noc a separované fáze byly poté odděleny a analyzovány.

Extrakce hydroxidem draselným

Získaný vytavený tuk (tuk I) byl podroben kapalinové extrakci metanolem s ekvimolárním množstvím hydroxidu draselného. 40 g vytaveného tuku vyhřátého na 50 °C bylo intenzivně mícháno se 40 g metanolu a 1,3 g NaOH po dobu 15 min. Získaná směs byla ponechána volně separovat přes noc a separované fáze byly poté odděleny a analyzovány.

Tabulka 7: Složení jednotlivých fází a rozdělovací koeficienty pro daný typ extrakce

Složka	Methanol			TMAH			IPA			CHA		
	a_{ex}	a_{RF}	K_i	a_{ex}	a_{RF}	K_i	a_{ex}	a_{RF}	K_i	a_{ex}	a_{RF}	K_i
Tuk	3,70	71,74	0,052	7,18	87,0	0,083	6,50	88,05	0,074	8,05	84,30	0,095
Voda	1,09	0,22	4,957	2,07	0,27	7,799	1,40	0,26	5,340	1,40	0,26	5,340
Alkálie	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,000	1,46	0,27	5,493	0,87	0,22	4,039
Mýdla	0,00	0,00	0,000	16,44	1,86	8,823	14,17	2,25	6,300	15,86	3,19	4,970
Metanol	88,93	20,52	4,334	74,72	4,93	15,156	81,34	10,92	7,450	84,94	15,97	5,318
Kyseliny	7,02	7,54	0,931	0,25	0,13	1,932	12,78	1,49	8,586	12,10	1,90	6,429

Složka	NaOH			KOH		
	a_{ex}	a_{RF}	K_i	a_{ex}	a_{RF}	K_i
Tuk	9,60	72,03	0,133	8,35	72,03	0,116
Voda	2,09	2,16	0,963	2,30	0,34	6,725
Alkálie	0,00	0,00	0,000	0,00	0,00	0,000
Mýdla	12,06	3,41	3,536	13,42	3,03	4,432
Metanol	78,39	13,84	5,665	76,95	12,46	6,177
Kyseliny	0,47	0,62	0,764	1,20	1,43	0,844

a_{ex} – složení extraktu [w/w]

a_{RF} – složení rafinátu [w/w]

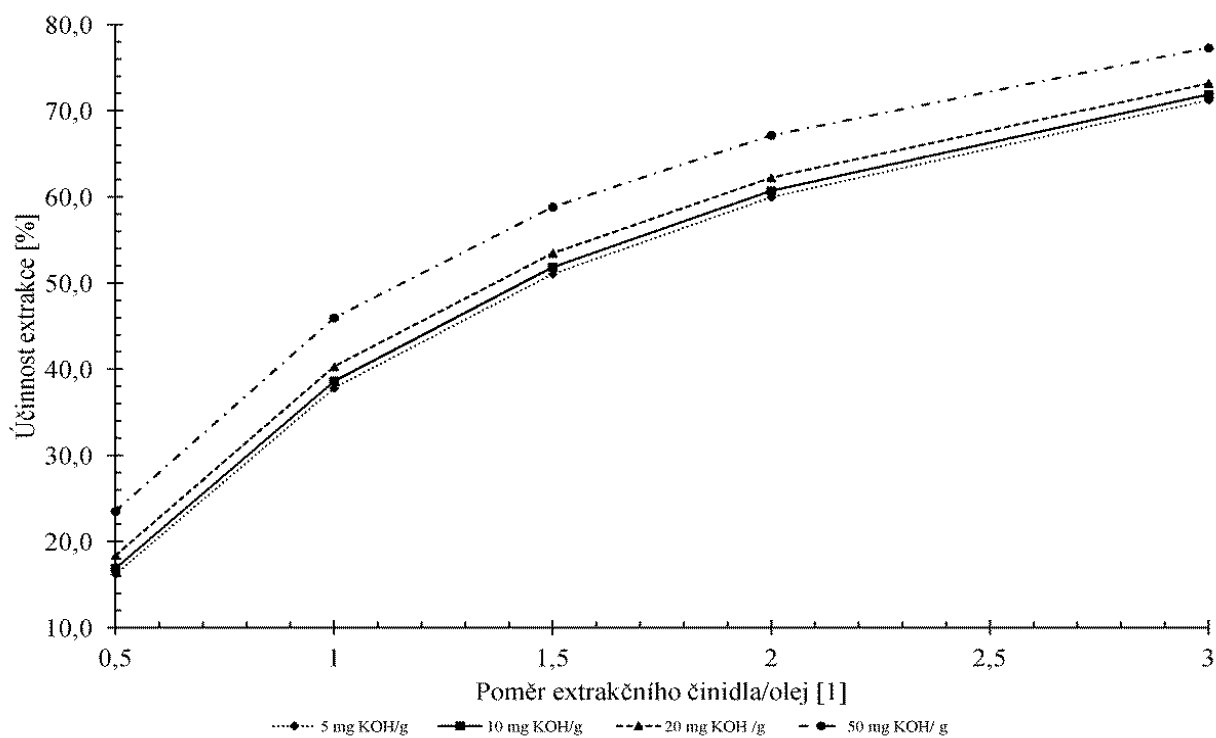
K_i – rozdělovací koeficienty [1]

6.4 Vyhodnocení experimentálních výsledků extrakce

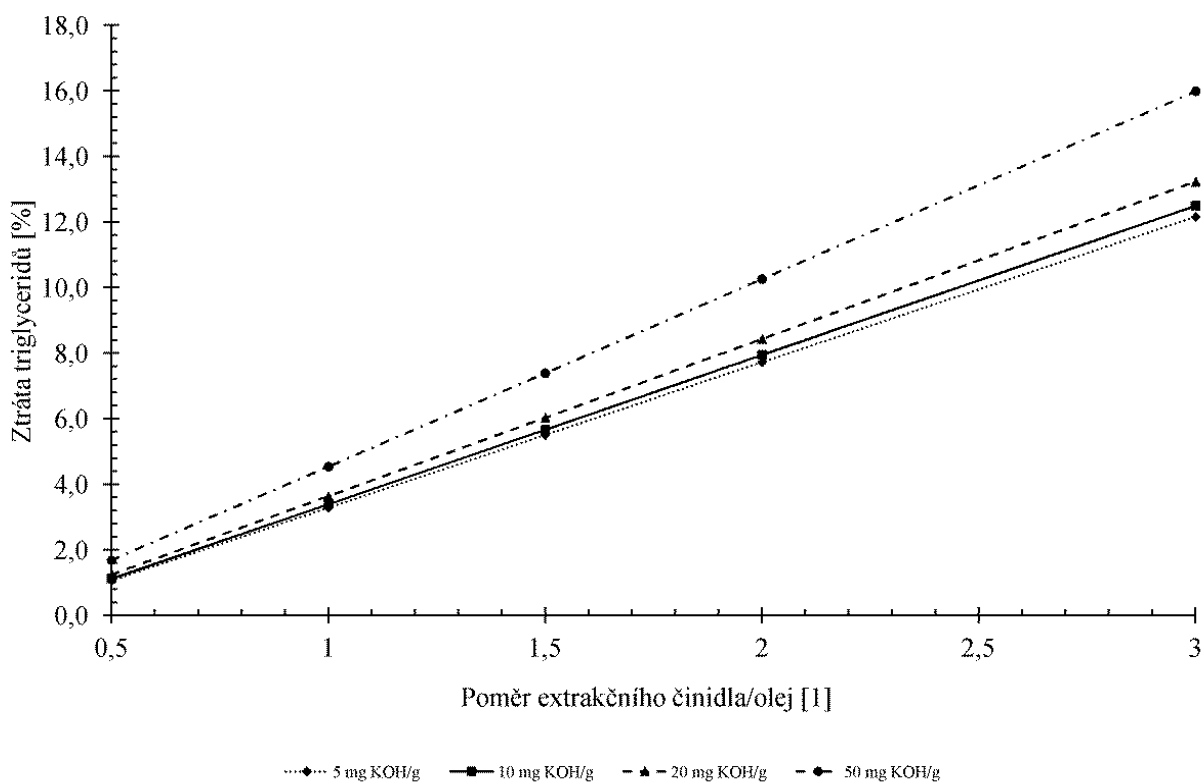
Uvedená kapitola se zabývá modelováním extrakce, kde na základě rozdělovacích koeficientů K_i získaných z experimentálních dat byly provedeny simulační výpočty dle kapitoly 5.3. Snahou simulačních výpočtů je modelovat tento proces bez nutnosti dalších experimentů. Hlavním předpokladem je zanedbání změn rozdělovacích koeficientů jednotlivých složek se změnami složení vstupních proudů přicházejících do extraktoru a separátoru. Simulační výpočty extrakce byly provedeny v matematickém programu MatLab R2008a s různými obsahy volných mastných kyselin a poměry hmotností vstupních proudů, tj. vstupní surovina a metanol.

6.4.1 Extrakce metanolem

Vzhledem k tomu, že fyzikální rafinace metanolem je spíše vhodná pro vstupní suroviny s nižším číslem kyselosti, byly provedeny simulační výpočty s různými obsahy volných mastných kyselin a poměru hmotností vstupních proudů. Rozdělovací koeficienty K_i byly převzaty z experimentální analýzy (viz 6.3), kdy jejich koncentrační závislost byla zanedbána. Výsledky simulačních výpočtů jsou graficky znázorněny na obrázcích 19 a 20. Z obrázku 19 je patrné, že účinnost extrakce metanolem se výrazně mění v závislosti na poměru extrakčního činidla a kyselosti vstupní suroviny. Z grafu je patrné, že účinnost roste úměrně s číslem kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla k tukové fázi, nicméně v žádném případě nejsme schopni odkyselit vstupní surovinu v jednom extrakčním kroku. Nejvyšší účinnosti odkyselení, tj. 77 % bylo dosaženo při trojnásobném poměru extrakčního činidla a kyselosti tuku 30 mg KOH.g^{-1} . Na druhou stranu, s rostoucí mírou odkyselení dochází ke zvyšování ztrát triglyceridů v extraktu (viz Obr. 20), které dosahovaly při stejných extrakčních podmínkách 16 %. Souhrn účinností extrakce a ztrát triglyceridů při extrakci čistým metanolem, v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny a na poměru extrakčního činidla k tuku, je uveden v tabulce 8.



Obr. 19: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci metanolem



Obr. 20: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci metanolem

Tabulka 8: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci metanolem

Poměr M/O	5 mg KOH.g ⁻¹		10 mg KOH.g ⁻¹		20 mg KOH.g ⁻¹		30 mg KOH.g ⁻¹	
	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]
0,5	16,24	1,07	16,95	1,13	18,43	1,25	23,55	1,69
1	37,83	3,29	38,65	3,40	40,33	3,64	45,98	4,54
1,5	51,06	5,51	51,85	5,67	53,48	6,03	58,84	7,39
2	59,98	7,73	60,73	7,95	62,25	8,43	67,17	10,26
3	71,26	12,16	71,9	12,5	73,19	13,23	77,31	15,99

Jak již bylo řečeno, cílem odkyselení je snížení podílu volných mastných kyselin v odpadním kyselém tuku na výslednou hodnotu 1 mg KOH.g⁻¹. V případě, že není dosaženo tohoto kritéria po prvním stupni extrakce, je nezbytné extrakci opakovat a to až do dosažení požadované hodnoty. Proces vícestupňové extrakce byl taktéž simulován v programu MatLab, kde rozdělovací koeficienty (viz Tab. 7) získané z experimentálního měření, byly použity pro simulaci vícestupňové extrakce. V dalších stupních extrakce, jako vstupní parametry byly použity hodnoty z teoreticky vypočtených dat z předchozích extrakčních stupňů. Zejména je potřeba vzít na vědomí, že extrahovaný tuk již částečně obsahuje metanol na rozdíl od vstupní suroviny, proto je potřeba před každým dalším extrakčním stupněm obsah přidávaného metanolu dopočítat.

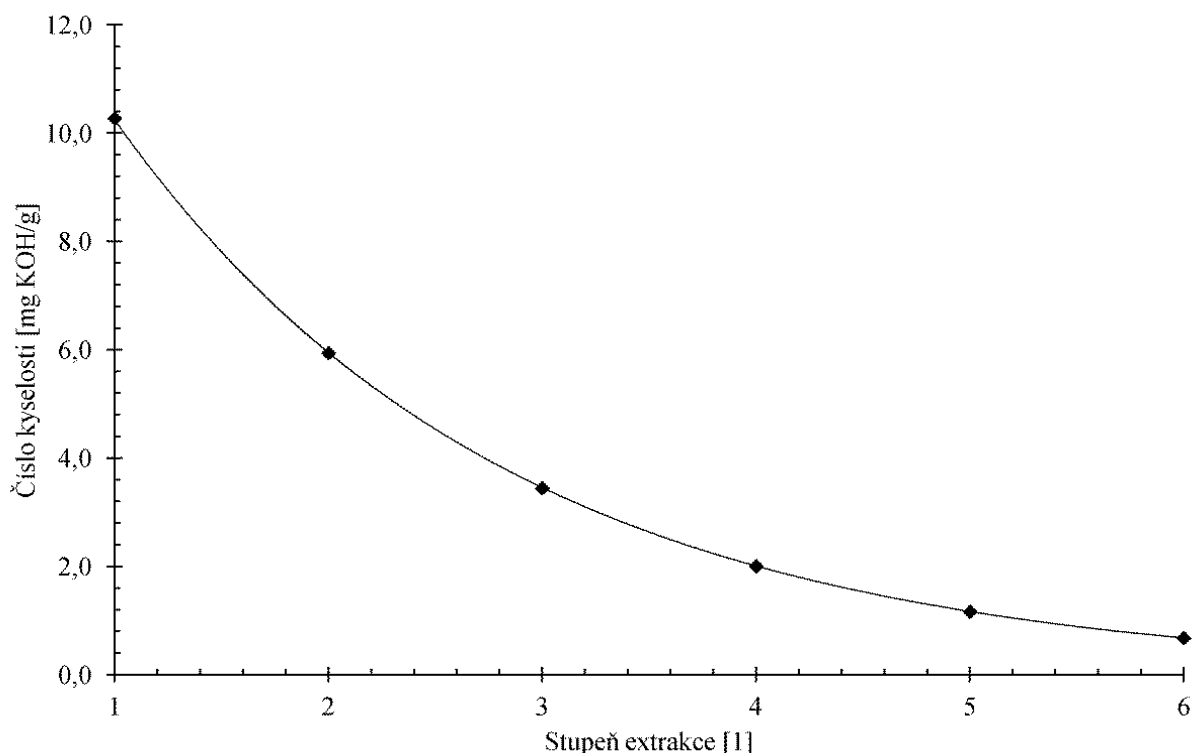
Vícestupňová extrakce byla simulována s kyselým tukem o číslu kyselosti 20 mg KOH.g⁻¹ a poměrem metanolu k tuku 1:1. Výsledky vícestupňové extrakce jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9: Vícestupňová extrakce metanolem

Stupeň extrakce	Složky rafinátu [hm. zl.]				ČK [mg KOH.g ⁻¹]
	Triglyceridy	Metanol	Voda	Kyseliny	
1	0,7314	0,2160	0,0027	0,0498	10,27
2	0,7476	0,2230	0,0005	0,0288	5,94
3	0,7571	0,2261	0,0001	0,0167	3,45
4	0,7626	0,2277	0,0000	0,0097	2,01
5	0,7657	0,2286	0,0000	0,0057	1,17
6	0,7676	0,2291	0,0000	0,0033	0,68

Z tabulky 9 je patrné, že pro dosažení potřebné kyselosti rafinátu bylo nutné provést 6-ti stupňovou extrakci. Po prvním stupni extrakce obsah kyselin klesl téměř o 50 %, v dalších stupních extrakce docházelo k poklesu vždy přibližně o 42 %. Hmotnostní zlomek triglyceridů vzrostl po všech stupních extrakce

téměř o 5 %. Obsah vody byl již po čtvrtém stupni extrakce nulový. Průběh extrakce je graficky znázorněn na obrázku 21.

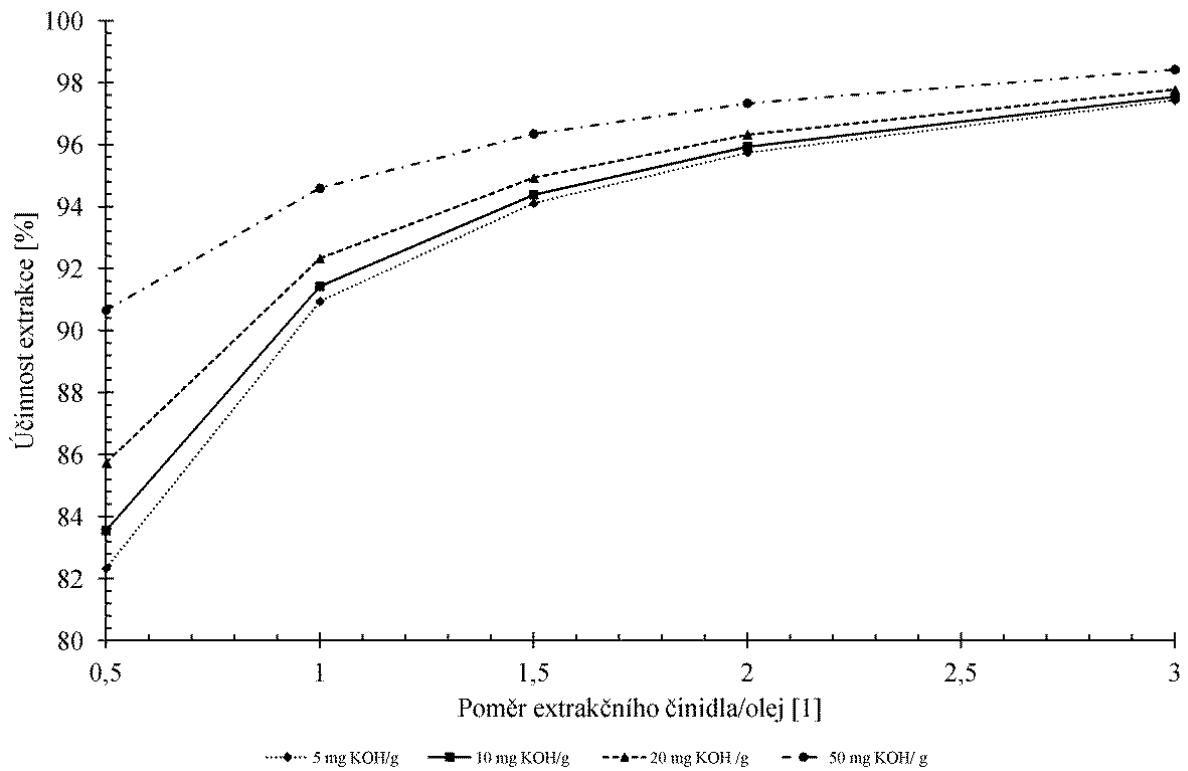


Obr. 21: Průběh snižování čísla kyselosti v závislosti na stupni extrakce

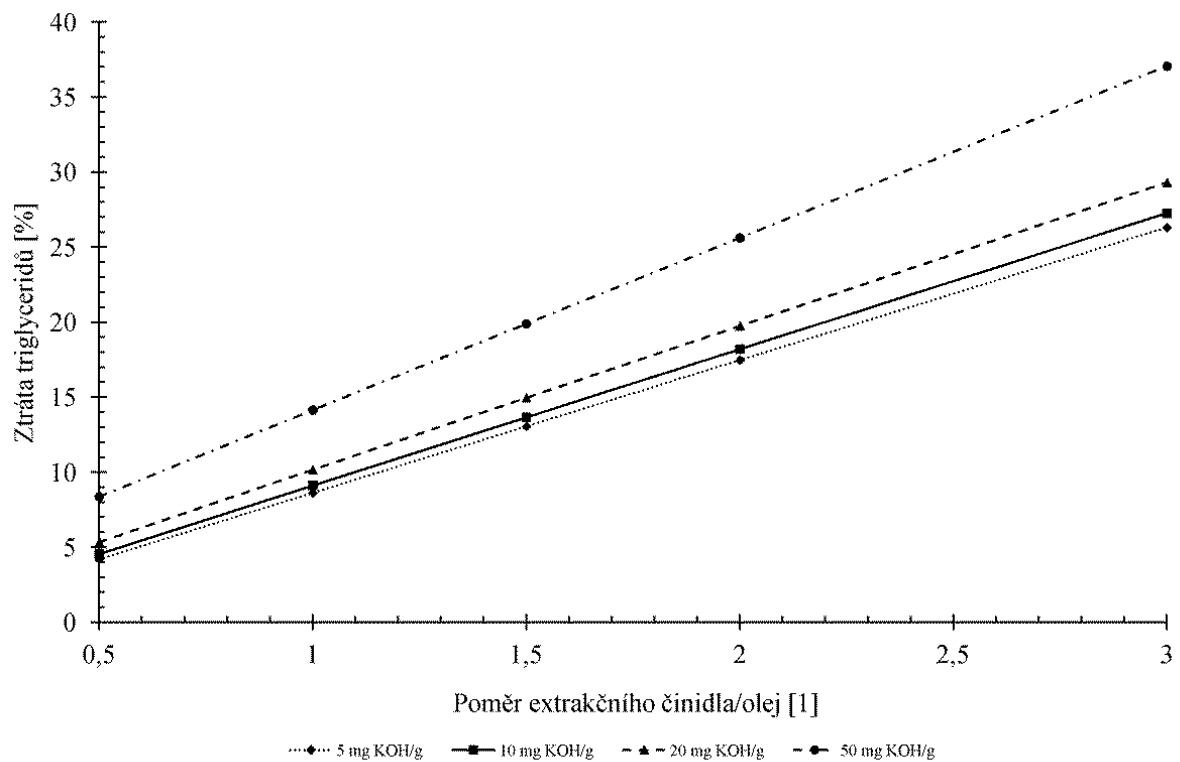
6.4.2 Extrakce tetramethylammonium hydroxidem

Extrakcí s chemickou reakcí, tj. v tomto případě s metanolickým roztokem TMAH, je možné odkyselit surovinu v jednom extrakčním stupni, neboť vzniklá organická mýdla při neutralizaci přechází do metanolové fáze. K simulacím byly použity rozdělovací koeficienty K_i získané z experimentální analýzy uvedené v kapitole 6.3. Výsledky simulačních výpočtů jsou graficky znázorněny na obrázku 22 a 23.

Z obrázku 22 je patrné, že účinnost chemické extrakce dosahuje vyššího trendu odkyselení oproti extrakci čistým metanolem, nicméně difference v závislosti na poměru extrakčního činidla a kyselosti vstupní suroviny není tak velká. Nejvyšší účinnosti odkyselení, tj. 98,4 % bylo dosaženo s trojnásobným poměrem extrakčního činidla a kyselostí tuku 30 mg KOH.g^{-1} . Nicméně s rostoucí mírou odkyselení dochází k výrazné ztrátě triglyceridů v extraktu (viz Obr. 23), která dosahovala 37 %. Souhrn účinností extrakce a ztrát triglyceridů při chemické extrakci tetramethylammonium hydroxidem, v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla k tuku, je uveden v tabulce 10.



Obr. 22: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci tetramethylammonium hydroxidem



Obr. 23: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci tetramethylammonium hydroxidem

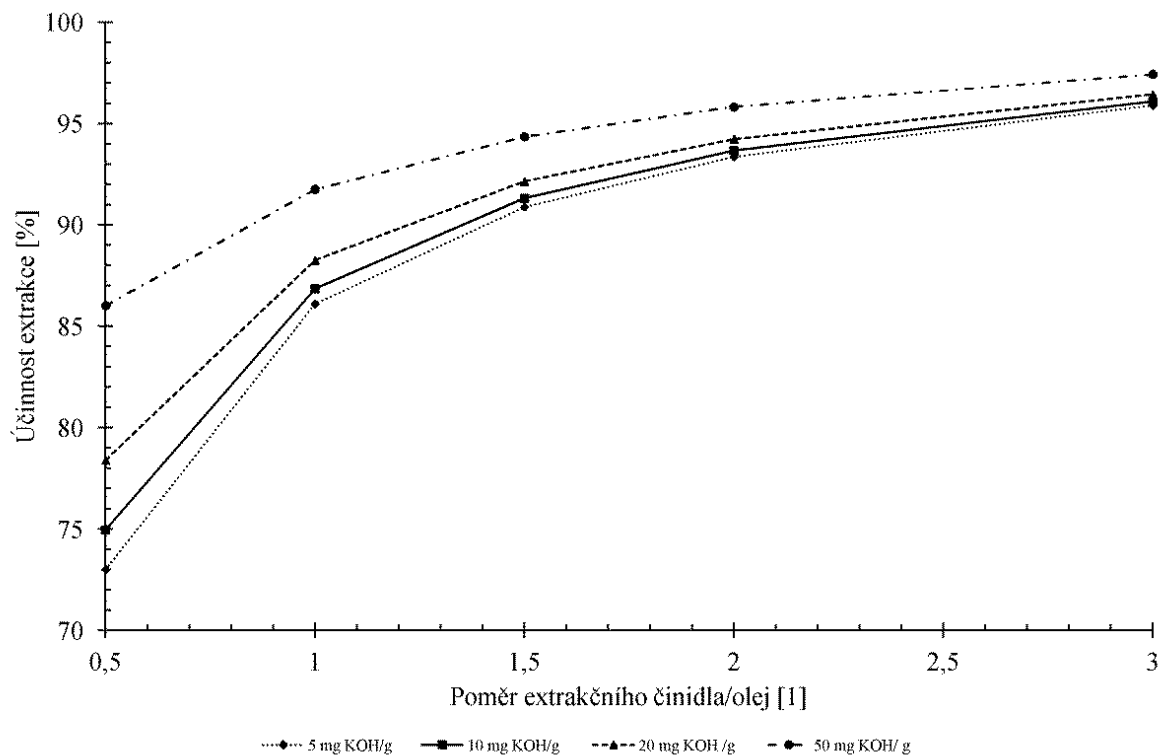
Tabulka 10: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci tetramethylammonium hydroxidem

Poměr M/O	5 mg KOH.g ⁻¹		10 mg KOH.g ⁻¹		20 mg KOH.g ⁻¹		30 mg KOH.g ⁻¹	
	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]
0,5	82,34	4,20	83,56	4,56	85,74	5,35	90,67	8,38
1	90,95	8,63	91,43	9,12	92,33	10,17	94,60	14,15
1,5	94,11	13,06	94,39	13,66	94,93	14,96	96,35	19,89
2	95,75	17,48	95,94	18,20	96,32	19,75	97,34	25,62
3	97,43	26,32	97,55	27,27	97,78	29,32	98,43	37,07

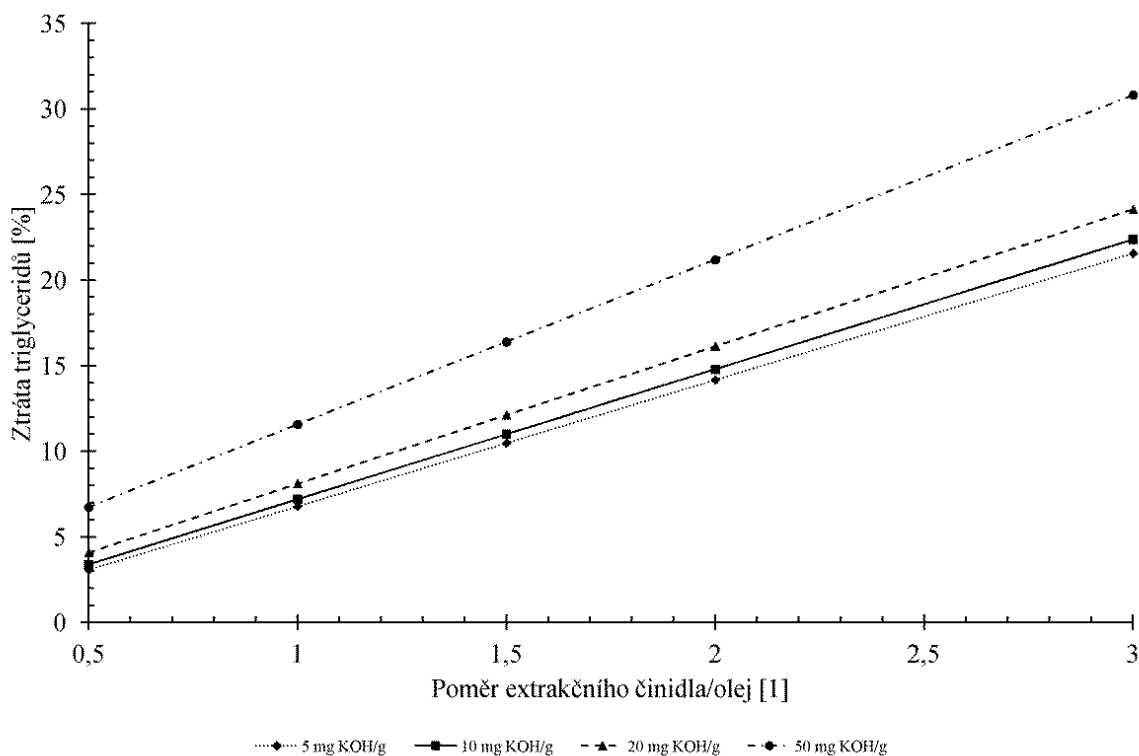
6.4.3 Extrakce isopropylaminem

V případě extrakce vytavené mázdry isopropylaminem byly provedeny simulační výpočty s rozdělovacími koeficienty K_i získanými z experimentální analýzy (viz 6.3). Výsledky simulačních výpočtů jsou graficky znázorněny na obrázku 24 a 25.

Z obrázku 24 je patrné, že účinnost extrakce isopropylaminem dosahuje podobného trendu, jako tomu je v případě extrakce tetramethylammonium hydroxidem, nicméně při nižších poměrech extrakčního činidla ke vstupnímu vytavenému tuku byla účinnost extrakce patrně nižší. Nejvyšší účinnosti odkyselení, tj. 97,4 % bylo dosaženo s trojnásobným poměrem extrakčního činidla a kyselostí tuku 30 mg KOH.g⁻¹. Ztráta tuku byla nižší a dosahovala přibližně 31 %. Souhrn účinností extrakce a ztrát triglyceridů při extrakci isopropylaminem, v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla k tuku, je uveden v tabulce 11.



Obr. 24: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci isopropylaminem



Obr. 25: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci isopropylaminem

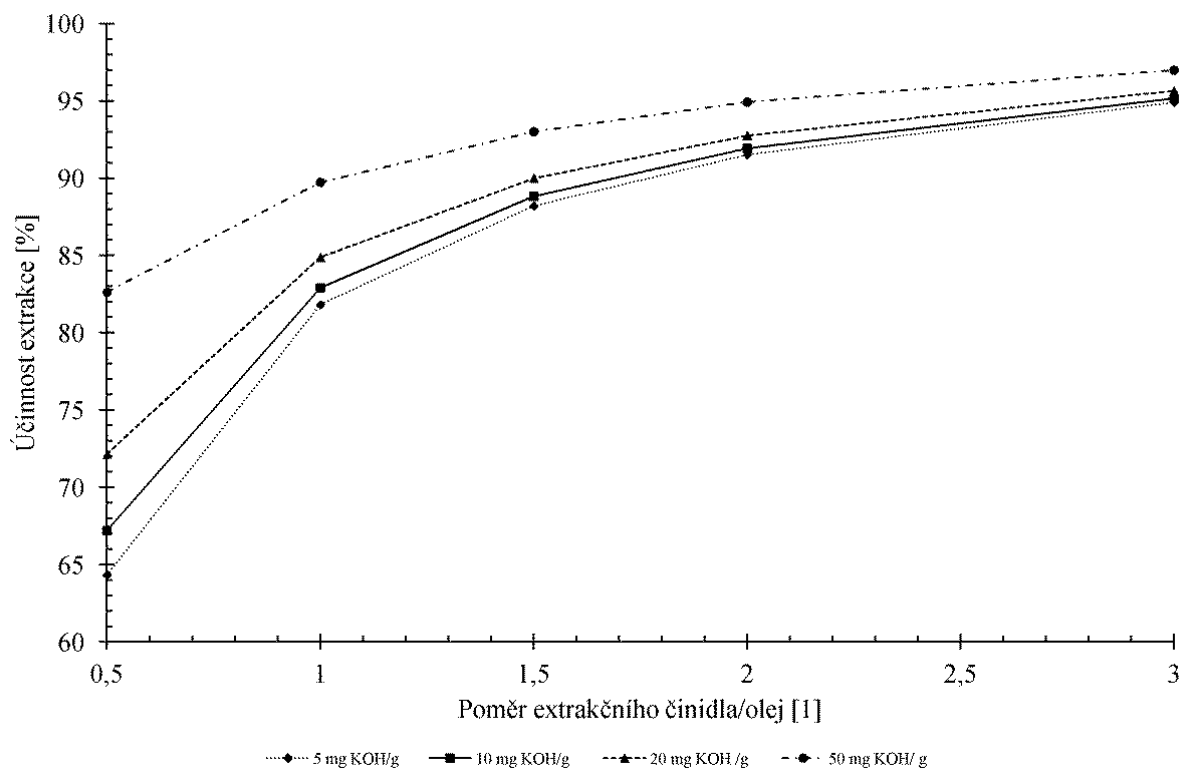
Tabulka 11: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci isopropylaminem

Poměr M/O	5 mg KOH.g ⁻¹		10 mg KOH.g ⁻¹		20 mg KOH.g ⁻¹		30 mg KOH.g ⁻¹	
	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]
0,5	73,02	3,08	74,97	3,4	78,407	4,09	86,02	6,74
1	86,11	6,79	86,86	7,21	88,26	8,11	91,76	11,57
1,5	90,89	10,49	91,32	11	92,15	12,12	94,35	16,39
2	93,36	14,18	93,67	14,8	94,24	16,13	95,82	21,19
3	95,9	21,57	96,09	22,38	96,44	24,14	97,43	30,81

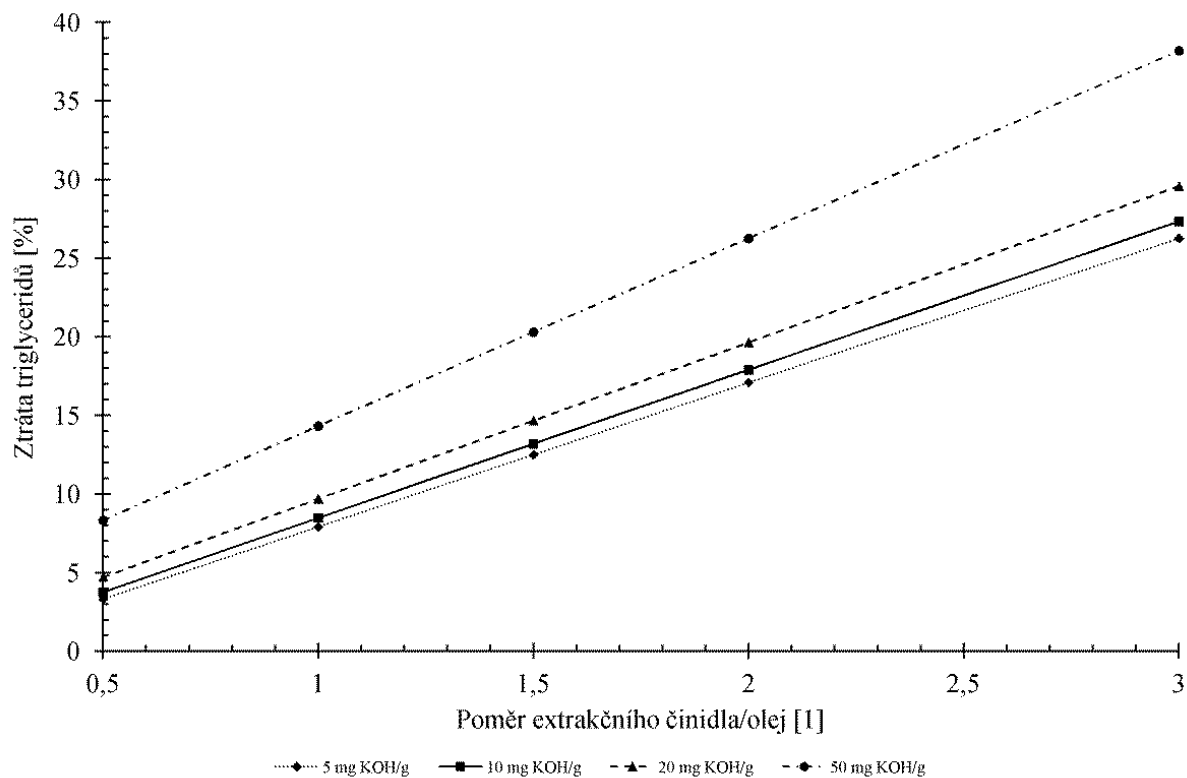
6.4.4 Extrakce cyklohexylaminem

S použitím rozdělovacích koeficientů získaných na základě experimentální analýzy (viz 6.3) byly provedeny simulační výpočty extrakce vstupní suroviny cyklohexylaminem. Výsledky simulačních výpočtů jsou graficky znázorněny na obrázku 26 a 27.

Z obrázku 26 je patrné, že účinnost extrakce kyselého tuku cyklohexylaminem dosahuje nižšího trendu při polovičním poměru extrakčního činidla, jako tomu je i v případě extrakce isopropylaminem, naopak ztráty triglyceridů v extraktu jsou vyšší. Nicméně s rostoucími poměry extrakčního činidla se účinnost vyrovnává. Nejvyšší účinnosti odkyselení, tj. 97,0 % bylo dosaženo s trojnásobným poměrem extrakčního činidla a kyselostí tuku 30 mg KOH.g⁻¹. Ztráta tuku dosahovala přibližně 38 %. Souhrn účinností extrakce a ztrát triglyceridů při extrakci cyklohexylaminem, v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla k tuku, je uveden v tabulce 12.



Obr. 26: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci cyklohexylaminem



Obr. 27: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci cyklohexylaminem

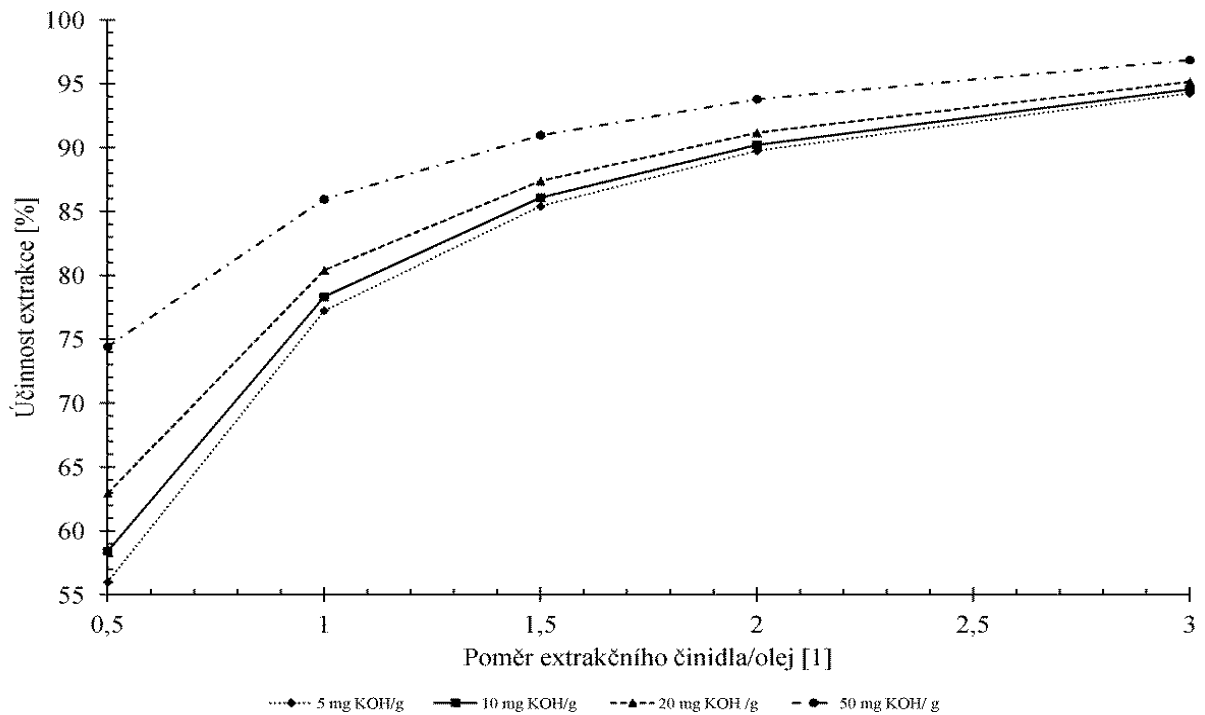
Tabulka 12: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci cyklohexylaminem

Poměr M/O	5 mg KOH.g ⁻¹		10 mg KOH.g ⁻¹		20 mg KOH.g ⁻¹		30 mg KOH.g ⁻¹	
	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]
0,5	64,34	3,33	67,22	3,77	72,16	4,72	82,64	8,34
1	81,83	7,92	82,91	8,48	84,89	9,70	89,74	14,32
1,5	88,21	12,51	88,83	13,20	90,00	14,67	93,02	20,30
2	91,52	17,10	91,94	17,90	92,75	19,64	94,94	26,26
3	94,92	26,27	95,16	27,32	95,65	29,59	97,00	38,19

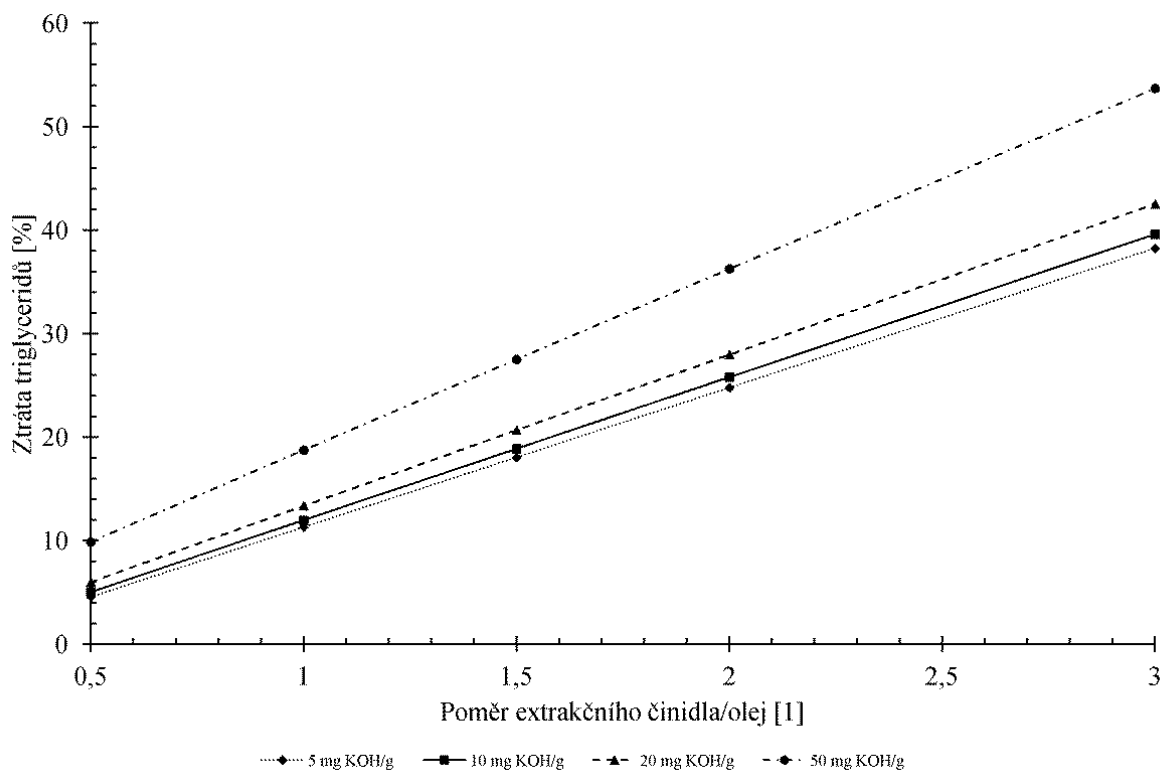
6.4.5 Extrakce hydroxidem sodným

S použitím rozdělovacích koeficientů získaných na základě experimentální analýzy (viz 6.3) byly provedeny simulační výpočty extrakce vstupní suroviny hydroxidem sodným. Výsledky simulačních výpočtů jsou graficky znázorněny na obrázku 28 a 29.

Z obrázku 28 je patrné, že účinnost chemické extrakce kyselého tuku hydroxidem sodným při polovičním poměru extrakčního činidla dosahuje nejnižšího trendu. Účinnost odkyselení, s číslem kyselosti vstupní suroviny 5 mg KOH.g⁻¹, dosahuje 56 % se ztrátou triglyceridů v extraktu 4,5 %. S rostoucími poměry extrakčního činidla se účinnost vyrovnává ve srovnání s jinými alkáliemi. Nejvyšší účinnosti odkyselení, téměř 97,0 % bylo dosaženo při trojnásobném poměru extrakčního činidla a kyselostí tuku 30 mg KOH.g⁻¹, nicméně ztráta tuku v extraktu převyšovala 50 %, což činí již tento způsob extrakce ekonomicky značně nevýhodný. Souhrn účinností extrakce a ztrát triglyceridů při extrakci NaOH, v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla k tuku, je uveden v tabulce 13.



Obr. 28: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci hydroxidem sodným



Obr. 29: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci hydroxidem sodným

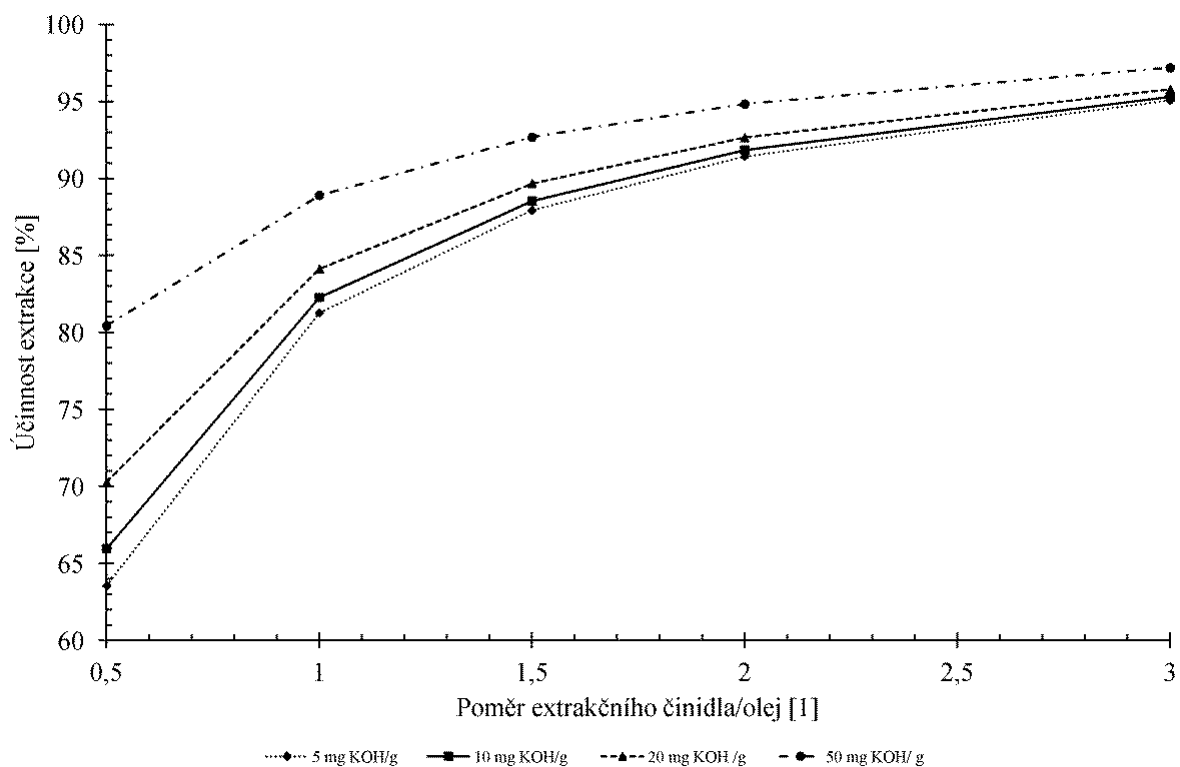
Tabulka 13: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci hydroxidem sodným

Poměr M/O	5 mg KOH.g ⁻¹		10 mg KOH.g ⁻¹		20 mg KOH.g ⁻¹		30 mg KOH.g ⁻¹	
	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]	u [%]	z [%]
0,5	56,02	4,57	58,43	5,02	62,96	6,01	74,432	9,87
1	77,24	11,32	78,33	11,97	80,40	13,37	85,97	18,74
1,5	85,42	18,05	86,09	18,88	87,39	20,68	90,98	27,51
2	89,75	24,78	90,23	25,79	91,17	27,97	93,8	36,25
3	94,27	38,24	94,574	39,6	95,17	42,54	96,86	53,69

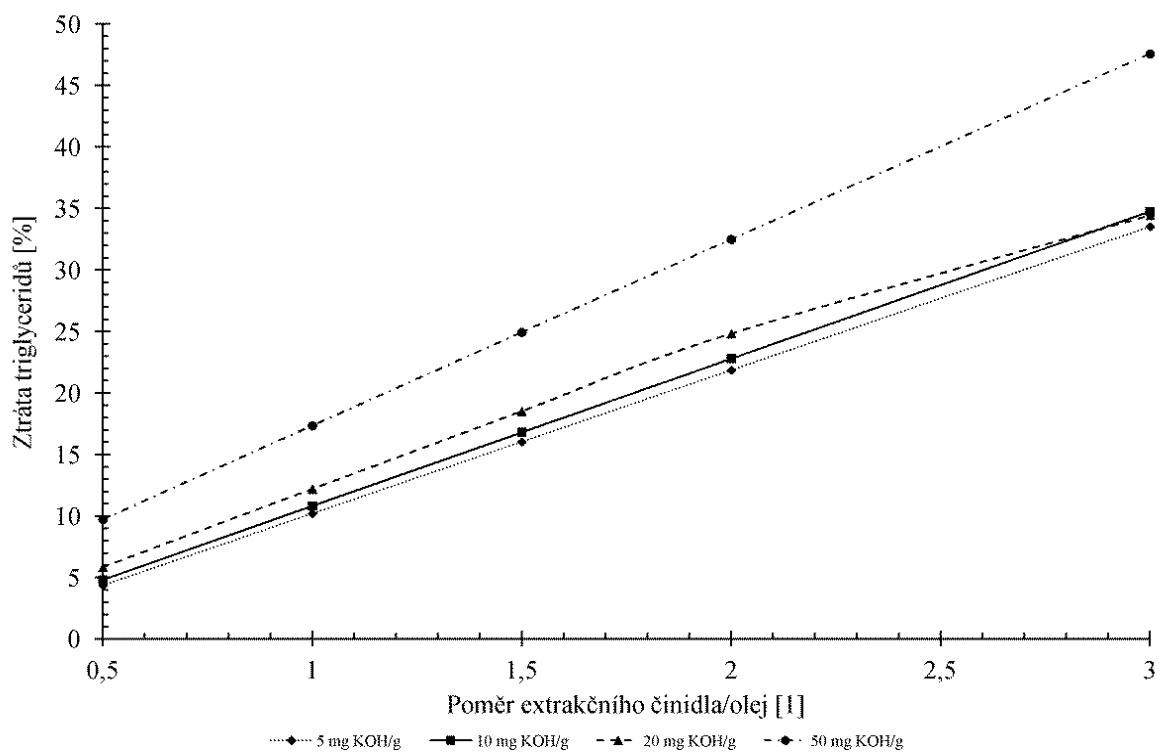
6.4.6 Extrakce hydroxidem draselným

S použitím rozdělovacích koeficientů získaných na základě experimentální analýzy (viz 6.3) byly provedeny simulační výpočty extrakce vstupní suroviny hydroxidem draselným. Výsledky simulačních výpočtů jsou graficky znázorněny na obrázku 30 a 31.

Z obrázku 30 je patrné, že účinnost chemické extrakce kyselého tuku hydroxidem draselným dosahuje podobného trendu, jako tomu bylo v případě extrakce cyklohexylaminem, avšak s vyššími ztrátami triglyceridů v extraktu. Nejvyšší účinnosti odkyselení, tj. 97,2 % bylo dosaženo při trojnásobném poměru extrakčního činidla a kyselosti tuku 30 mg KOH.g⁻¹, nicméně ztráta tuku v extraktu dosahuje téměř 50 %, jako je tomu i v případě extrakce pomocí NaOH. Souhrn účinností extrakce a ztrát triglyceridů při extrakci KOH, v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla k tuku, je uveden v tabulce 14.



Obr. 30: Grafické znázornění účinnosti odkyselení při extrakci hydroxidem draselným



Obr. 31: Grafické znázornění ztrát triglyceridů při extrakci hydroxidem draselným

Tabulka 14: Účinnost extrakce a ztráty triglyceridů při extrakci hydroxidem draselným

Poměr M/O	5 mg KOH.g ⁻¹		10 mg KOH.g ⁻¹		20 mg KOH.g ⁻¹		30 mg KOH.g ⁻¹	
	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]	<i>u</i> [%]	<i>z</i> [%]
0,5	63,57	4,37	65,97	4,83	70,31	5,84	80,45	9,72
1	81,29	10,21	82,28	10,83	84,14	12,19	88,91	17,35
1,5	87,95	16,04	88,54	16,82	89,67	18,51	92,69	24,93
2	91,45	21,87	91,86	22,8	92,66	24,83	94,84	32,49
3	95,07	33,53	95,32	34,77	95,81	34,45	97,2	47,58

6.5 Kinetická měření transesterifikační reakce za katalýzy TMAH

Kinetická data byla získávána za rozdílných reakčních podmínek. Testován byl vliv reakční teploty (30, 50 a 65 °C) na rychlostní konstanty transesterifikační reakce při koncentraci katalyzátoru 1 % (w/w olej). Transesterifikace byla prováděna ve vsádkovém reaktoru za izotermních podmínek, kdy 250 g vstupní suroviny (řepkový olej, číslo kyselosti 0,2 mg KOH.g⁻¹) bylo smícháno s metanolem v poměru 1:6 a za stálého míchání vyhřáto na požadovanou reakční teplotu. Po přidavku požadovaného množství katalyzátoru probíhala reakce za intenzivního míchání (2000 otáček.min⁻¹) po dobu 2 hod. Ve vybraných časech (rozmezí 2 - 120 min) byly odebrány vzorky reakční směsi (1,5 ml), které byly ihned neutralizovány ve 3 ml 0,1M kyseliny adipové, z důvodu zastavení transesterifikační reakce. Složení reakční směsi bylo analyzováno navrženou chromatografickou metodou (viz kapitola 6.2).

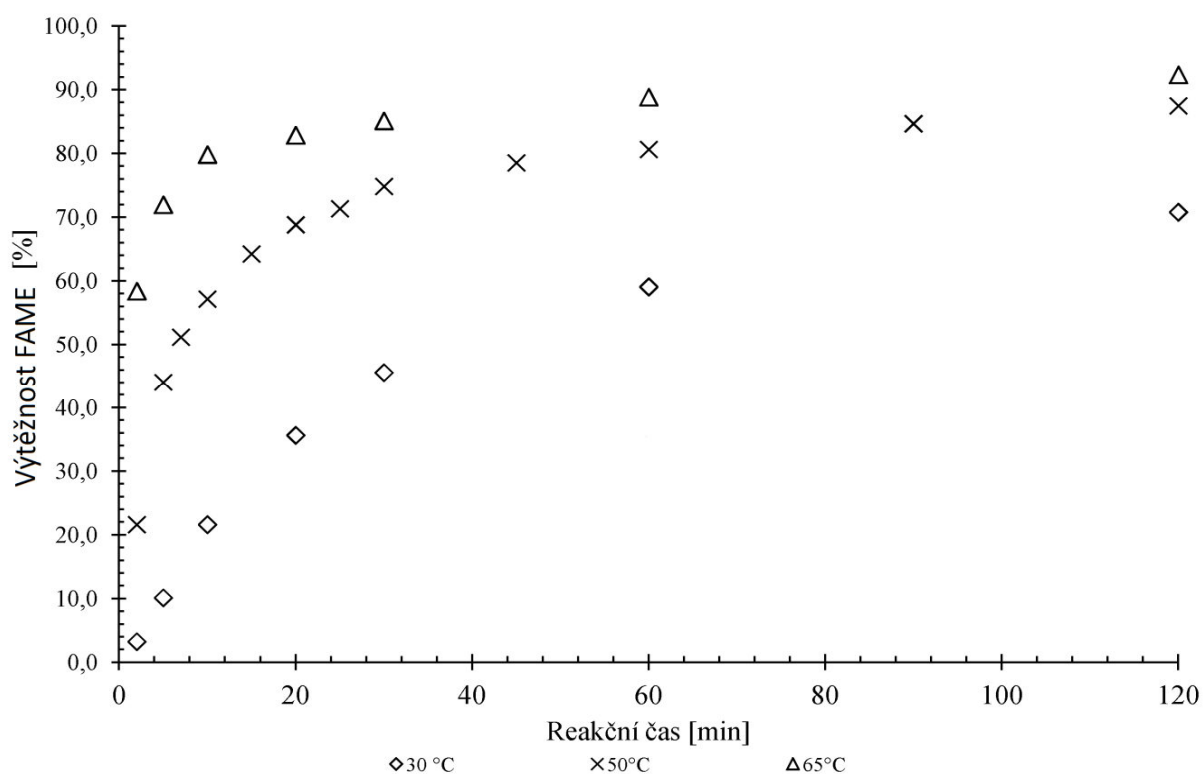
Složení reakční směsi v průběhu transesterifikační reakce při 30 °C je uvedeno níže v tabulce (Tab. 15). Další výsledky jsou uvedeny v Příloze A. Obsah metanolu byl vždy dopočítán dle vstupního složení. V čase 0 min bylo složení vypočteno z navážek, ne na základě chromatografické analýzy.

Tabulka 15: Složení reakční směsi v průběhu transesterifikace při 30 °C

Reakční čas [min]	TG [mmol.g ⁻¹]	DG [mmol.g ⁻¹]	MG [mmol.g ⁻¹]	Metanol [mmol.g ⁻¹]	FAME [mmol.g ⁻¹]	Glycerol [mmol.g ⁻¹]
0	0,956	0,018	0,000	5,144	0,000	0,000
2	0,980	0,048	0,004	5,041	0,102	0,016
5	0,867	0,071	0,006	4,834	0,310	0,059
10	0,723	0,086	0,010	4,494	0,649	0,125
20	0,584	0,088	0,011	4,068	1,076	0,295
30	0,469	0,082	0,012	3,811	1,333	0,365
60	0,345	0,070	0,013	3,423	1,721	0,524
120	0,238	0,052	0,013	3,111	2,032	0,670

Ze získaných kinetických dat byly stanoveny rychlostní konstanty pro jednotlivé reakce a odpovídající aktivační energie (dle kapitoly 5.4). K vyhodnocení experimentálních dat, dle navrženého matematického modelu, byl použit matematický software MatLAB a stanovení rychlostních koeficientů bylo provedeno dle navrženého algoritmu [145].

Obrázek 32 znázorňuje průběh transesterifikační reakce při různých reakčních teplotách. Z grafu je patrné, že míra konverze triglyceridů na methylestery mastných kyselin se zvyšuje s rostoucí teplotou. Nejvyšší konverze po 2 hodinách byla dosažena při teplotě 65 °C a to 92 %. Nejnižší konverze byla dosažena při reakční teplotě 30 °C, která byla přibližně 71 %. Tyto hodnoty nepředstavují maximální rozsah reakce, prodloužením reakčního času by dále ovlivnilo míru konverze směrem k FAME. Nicméně získané výsledky prokazují, že teplotní podmínky určují rozsah a rychlost transesterifikace, které ovlivňují délku reakční doby potřebnou pro dosažení maximálního konverze. Průběh konverze při různých reakčních teplotách a v daných reakčních časech je shrnut v tabulce 16.



Obr. 32: Vliv reakční teploty na konverzi triglyceridů

Tabulka 16: Průběh konverze TG na FAME v závislosti na reakční teplotě

Reakční čas [min]	Konverze TG na FAME [%]		
	30 °C	50°C	65 °C
2	3,27	21,65	58,43
5	10,15	44,04	72,00
7	-	51,22	-
10	21,64	57,17	79,85
15	-	64,28	-
20	35,67	68,84	82,90
25	-	71,35	-
30	45,63	74,86	85,14
45	-	78,54	-
60	59,10	80,68	88,87
90	-	84,70	-
120	70,82	87,50	92,38

Tabulka 17 uvádí získané rychlostní konstanty pro následné a zpětné reakce v závislosti na reakční teplotě transesterifikační reakce katalyzované pomocí 1 % w/w TMAH a taktéž sumu absolutních a relativních reziduí mezi vypočtenými a experimentálně získanými koncentracemi.

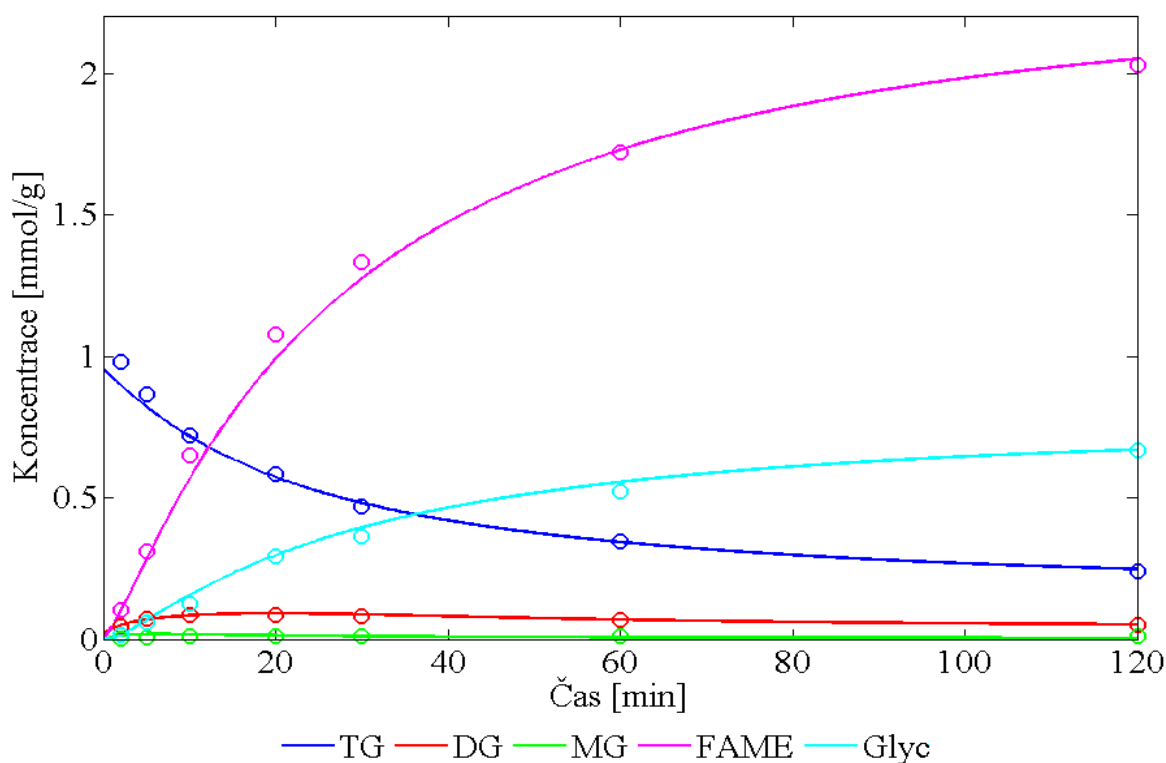
Tabulka 17: Souhrn rychlostních konstant při daných reakčních teplotách

Rychlostní konstanty [g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹]	30 °C	50°C	65 °C
k_{1+} (TG→DG)	0,0061	0,0359	0,1784
k_{1-} (DG→TG)	0,0358	0,1781	0,8134
k_{2+} (DG→MG)	0,0767	0,6157	8,2189
k_{2-} (MG→DG)	1,3496	6,4165	30,6887
k_{3+} (MG→GL)	0,2181	0,4379	0,4717
k_{3-} (GL→MG)	0,0013	0,0014	0,0020
∑absolutní rezidua	0,0522	0,18305	0,1621
∑relativní rezidua	8,4051	7,1267	3,6744

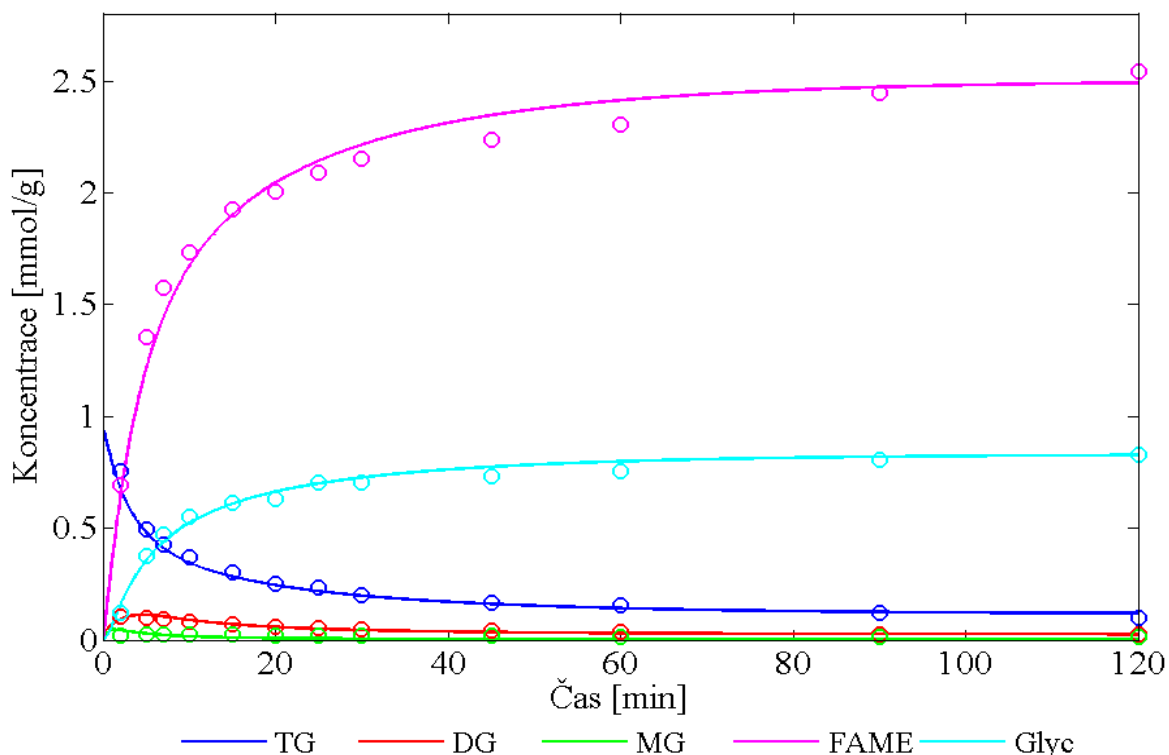
Z výsledků je patrné, že reakční rychlost přeměny TG na DG vykazuje nejnižší hodnoty rychlostních konstant pro všechny dopředné reakce, nicméně s rostoucí teplotou se hodnota úměrně zvyšovala. Důvodem může být relativně velká molekulová hmotnost triglyceridů, která může výrazně zpomalovat reakci

a taktéž rozpustnost oleje v metanolu na začátku reakce. Naopak nejvyšších hodnot rychlostních konstant bylo dosaženo u druhé následné a zpětné reakce, to je při přeměně diglyceridů na monoglyceridy a naopak, což znamená, že jakmile dojde ke vzniku diglyceridů v předchozím kroku, reakce dál pokračuje výrazně rychleji. Nejnižší hodnoty rychlostních konstant v celém reakčním systému odpovídaly třetí zpětné reakci (GL→MG), z čehož vyplývá, že rychlost reakce glycerolu s methylestery byla téměř zanedbatelná a přeměnu monoglyceridů na glycerol lze považovat za prakticky nevratnou reakci. Nicméně tento závěr platí pouze za předpokladu, že koncentrace glycerolu a FAME jsou dostatečně nízké. Důvodem uvedeného pozorování je s největší pravděpodobností špatná mísitelnost glycerolu s estery, kdy dochází ke vzniku odporu vůči přenosu hmoty v tomto směru, jak uvádí i [118].

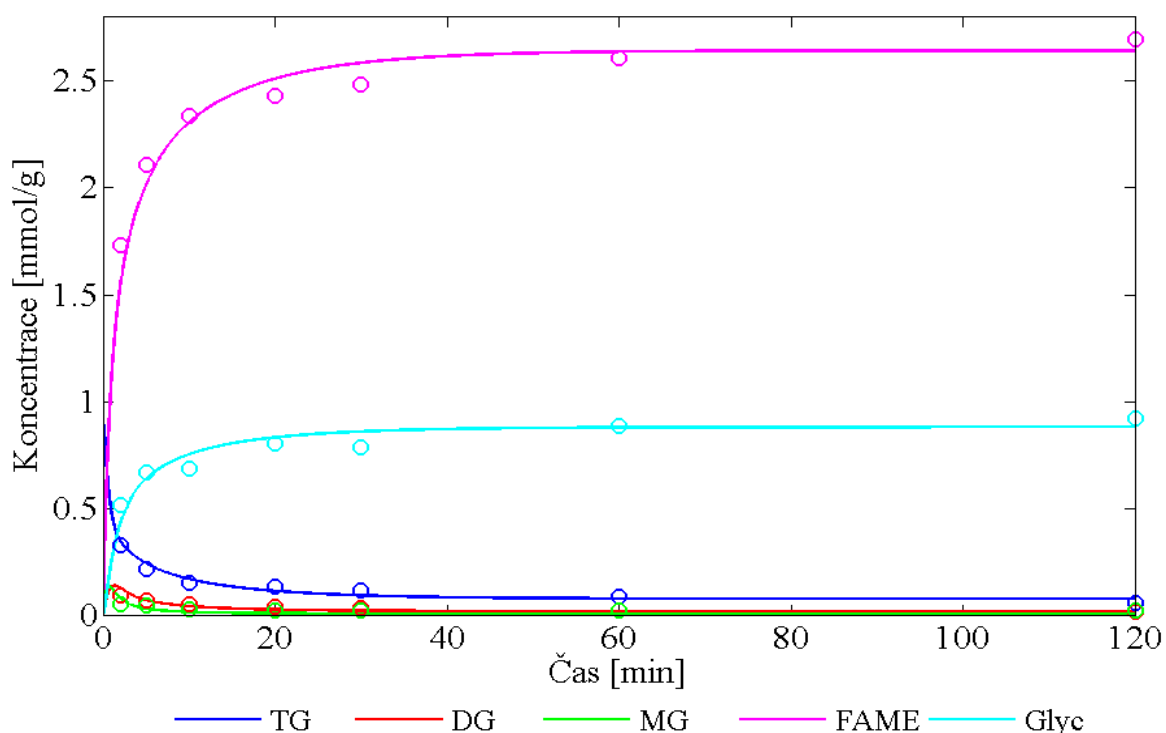
Ze součtu absolutních a relativních reziduí je patrné, že použitý matematický model, dle uvedeného reakčního mechanismu, dobře popisuje reakční chování a shoduje se se získanými experimentálními daty (viz Obr. 33-35).



Obr. 33: Srovnání koncentrací jednotlivých reakčních složek v daných reakčních časech získaných dle matematického modelu a experimentálního měření při reakční teplotě 30°C



Obr. 34: Srovnání koncentrací jednotlivých reakčních složek v daných reakčních časech získaných dle matematického modelu a experimentálního měření při reakční teplotě 50°C

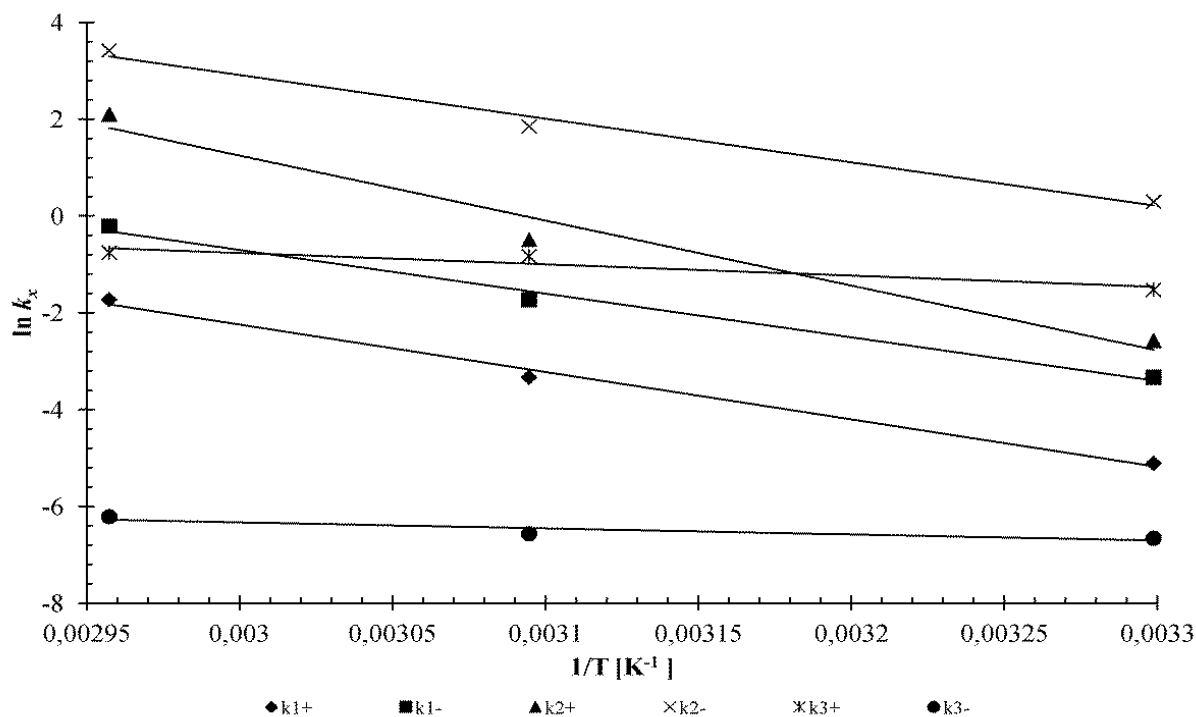


Obr. 35: Srovnání koncentrací jednotlivých reakčních složek v daných reakčních časech získaných dle matematického modelu a experimentálního měření při reakční teplotě 65°C

Vliv teploty na rychlostní konstanty byl taktéž studován na základě logaritmického vyjádření Arrheniovy rovnice (rov. 5.32). Závislost logaritmu vypočtených rychlostních konstant na převrácené hodnotě absolutní teploty je graficky znázorněna v Arrheniově diagramu (Obr. 36). Hodnoty aktivačních energií, předexponenciální faktory a k nim odpovídající regresní koeficienty jsou uvedeny v tabulce 18.

Tabulka 18: Aktivační energie a předexponenciální faktory pro dané rychlostní konstanty

Rychlostní konstanty [g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹]	Aktivační energie (E_a) [kJ.mol ⁻¹]	Předexponenciální faktor (k_0) [g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹]	Regresní koeficient [1]
k_{1+}	81,54	$6,40 \cdot 10^{11}$	0,9932
k_{1-}	75,19	$3,03 \cdot 10^{11}$	0,9906
k_{2+}	111,59	$1,07 \cdot 10^{18}$	0,9696
k_{2-}	75,10	$1,09 \cdot 10^{13}$	0,9871
k_{3+}	19,52	$5,36 \cdot 10^2$	0,8990
k_{3-}	10,32	$7,39 \cdot 10^{-2}$	0,8192



Obr. 36: Arrheniův diagram závislosti reakční rychlosti na teplotě

Z výsledků je patrné, že v případě prvních dvou dopředných (k_{1+} , k_{2+}) a zpětných reakcí (k_{1-} , k_{2-}) hodnoty rychlostních konstant výrazně rostou se zvyšující se reakční teplotou, nicméně tempo růstu dopředných reakcí oproti zpětným reakcím je vyšší. Nárůst rychlostních konstant třetí dopředné reakce byl velmi pomalý, z toho vyplývá, že přeměna MG na GL není výrazně ovlivněna reakční teplotou, což dokazuje hodnota aktivačních energií. Hodnoty aktivačních energií jsou v souladu s hodnotami uvedenými v publikacích [87, 90, 93, 118, 146-148].

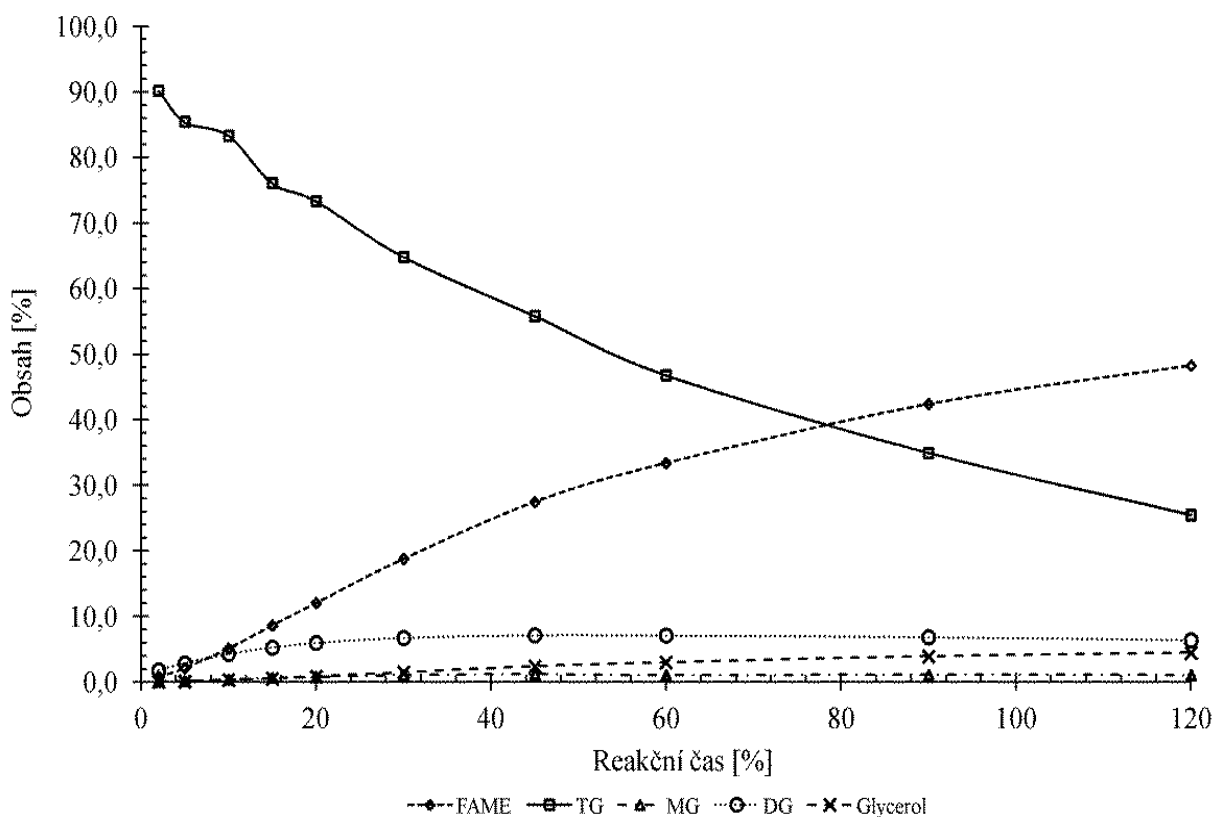
6.6 Výroba bionafty katalyzovaná tetramethylguanidinem

Vzhledem k tomu, že snahou výroby bionafty je minimalizace celkových výrobních nákladů, byl proveden experiment s využitím relativně levnějšího, avšak taktéž silného alkalického katalyzátoru, kterým je tetramethylguanidin (TMG). Transesterifikační reakce proběhla při podobných reakčních podmínkách, jako tomu bylo v případě výroby bionafty katalyzované TMAH. 250 g řepkového oleje bylo smícháno v izotermickém vsádkovém reaktoru s metanolem v poměru 1:6 a za stálého míchání byla směs vyhřáta na požadovanou reakční teplotu (60 °C). Po následném přidavku 1 % (w/w) TMG reakce probíhala za intenzivního míchání po dobu 2 hod. Ve zvolených časových intervalech (2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 a 120 min) byly odebírány vzorky reakční směsi, které byly ihned neutralizovány 0,1M kyselinou adipovou, z důvodu zastavení probíhající reakce. Složení reakční směsi bylo analyzováno navrženou chromatografickou metodou (viz kapitola 6.2).

Výsledky transesterifikační reakce jsou uvedeny v tabulce 19 a průběh transesterifikační reakce je graficky znázorněn na obrázku 37.

Tabulka 19: Složení reakční směsi v průběhu transesterifikace katalyzované TMG

Reakční čas [min]	TG [%]	DG [%]	MG [%]	FAME [%]	Glycerol [%]	Konverze TG [%]
2	90,17	1,79	0,08	0,81	0,02	0,87
5	85,41	2,83	0,20	2,13	0,09	2,35
10	83,31	4,29	0,38	5,11	0,32	5,49
15	76,07	5,26	0,69	8,64	0,56	9,53
20	73,33	5,97	0,78	12,04	0,84	13,07
30	64,81	6,74	1,07	18,79	1,50	20,55
45	55,79	7,14	1,19	27,48	2,40	30,00
60	46,76	7,10	1,06	33,39	3,00	37,82
90	34,92	6,84	1,13	42,39	3,94	49,70
120	25,45	6,38	1,08	48,26	4,48	59,45



Obr. 37: Grafické znázornění průběhu transesterifikace katalyzované pomocí TMG

Z výsledků je patrné, že konverze triglyceridů na bionaftu byla po 2 hodinách neúplná. Obsah FAME byl 48,26 %, což odpovídá pouze 60% konverzi. Jak uvádí někteří autoři ve svých studiích [149, 150], pro dosažení optimální konverze triglyceridů na bionaftu s použitím TMG, jako katalyzátoru transesterifikace rostlinného oleje, je potřeba pro dosažení optimální konverze triglyceridů na FAME vyšší koncentrace katalyzátoru, vyšší reakční teplota a taktéž delší reakční čas. Z tohoto důvodu byl proveden experiment, kdy ke 250 g slunečnicového oleje byl přidán metanol v poměru 1:6, reakční směs byla vyhřáta pod zpětným chladičem na 73,5 °C a následně byly přidány 3 % (w/w olej) katalyzátoru TMG. Reakce probíhala za intenzivního míchání 4 hodiny. Po ukončení reakce byl z reakční směsi oddestilován metanol a směs byla ponechána volně separovat. Tabulka 20 uvádí vlastnosti surové bionafty po destilaci metanolu. Z výsledků je patrné, že vyrobená bionafta již neobsahuje žádné triglyceridy, pouze nízký obsah reakčních meziproduktů, tj. mono- a diglyceridů a výtěžnost FAME dosahovala 98 %.

Tabulka 20: Složení surové bionafty katalyzované pomocí TMG

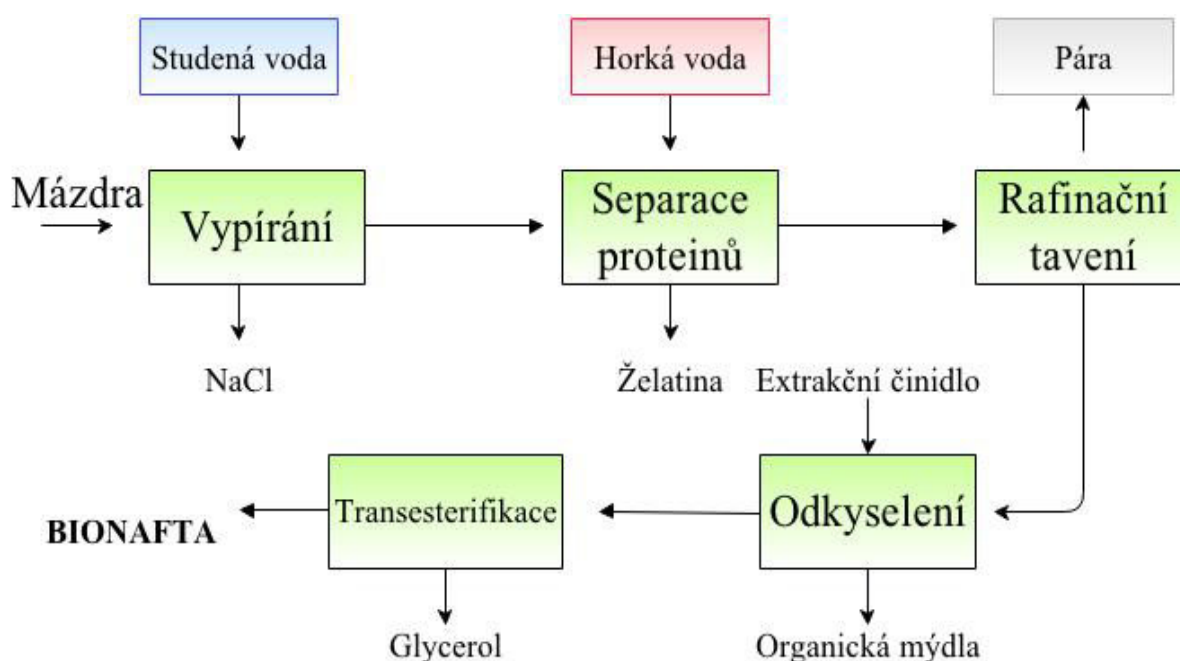
Složka	Jednotky	Hodnota[*]	S. D.
Glycerol	[% w/w]	0,154	0,003
FAME	[% w/w]	93,296	0,547
Monoglyceridy	[% w/w]	1,343	0,038
Diglyceridy	[% w/w]	0,643	0,041
Triglyceridy	[% w/w]	0,000	0,000

* Výsledky jsou uvedeny jako průměr ze dvou měření

Zbýlý podíl v reakční směsi tvoří pravděpodobně neoddestilovaný metanol z reakční směsi. Průběh transesterifikační reakce nebyl při těchto reakčních podmínkách studován.

6.7 Zpracování odpadních koželužských tuků na bionaftu

Na základě laboratorních výsledků získaných na modelové surovině byla navržena komplexní technologie pro zpracování koželužských tuků na bionaftu. Technologie výroby se skládá z několika kroků (viz Obr. 38). Nejprve se čerstvá mázdra pere ve studené vodě, kde hlavním cílem je odstranění chloridu sodného, který se do mázdry dostává při konzervaci surových kůží. Obsah soli nezpůsobuje problémy při výrobě bionafty, neboť většina solí zůstává v proteinové frakci. Nicméně obsah soli je nežádoucí, pokud dochází ke zpracování proteinové frakce na komerčně zajímavé produkty, jako je želatina nebo proteinové hydrolyzáty. Následuje praní horkou vodou, kdy je potřeba odstranit proteinovou frakci. Poté následuje již samotné rafinační tavení a následná extrakce získaného vytaveného tuku.



Obr. 38: Zjednodušené schéma technologie zpracování mázdry

Na základě laboratorních experimentů byl proveden pokus, kdy 3 kg odsolené mázdry byly vloženy do reaktoru a byly přidány se 3 kg destilované vody. Reakční směs byla za pozvolného míchání vyhřáta na 80 °C a poté byla míchána 3 hodiny. Po 3 hodinách byla reakční směs ponechána 0,5 hod volně separovat a následně byly vrstvy odděleny. Horní vrstva obsahovala tuk a spodní vrstva vodu a želatinu. Tabulka 21 uvádí srovnání vlastností vstupní suroviny před a po rafinační technologii. Z výsledku je patrné, že pomocí separačního procesu dochází k odstranění želatinové proteinové frakce, k podstatnému snížení obsahu popele a vody a k mírnému poklesu obsahu volných mastných kyselin. Zbytkový obsah bílkovin ze vstupní suroviny se následně odstranil rafinačním tavením.

Tabulka 21: Vlastnosti vstupní suroviny před a po rafinaci

	Jednotky	Nerafinovaný	Rafinovaný
Sušina vzorku	[% w/w]	46,40	97,00
Číslo kyselosti ^a	[mg KOH.g ⁻¹]	15,50	13,16
Číslo zmýdelnění ^a	[mg KOH.g ⁻¹]	140,70	186,00
Obsah popele ^a	[% w/w]	6,10	0,18
Obsah dusíku ^a	[% w/w]	2,20	<0,10
Obsah vody (KF titrace)	[mg H ₂ O.g ⁻¹]	-	5,02

Hodnoty jsou vždy vyjádřeny jako průměr z 3 měření; ^a výpočet ze sušiny vzorku

Z důvodu stále vysokého obsahu volných mastných kyselin bylo nutné následně provést jejich extrakci, čímž se docílilo požadované kvality suroviny pro následnou transesterifikaci. 700 g rafinovaného tuku bylo vyhřáto na 70 °C a za stálého mechanického míchání a bez dalšího zahřívání bylo extrahováno metanolem (50 % w/w) s ekvimolárním množstvím tetramethylammonium hydroxidu (dle obsahu volných mastných kyselin ~ 2,4 % w/w olej) po dobu 30 min, čímž bylo dosaženo snížení obsahu volných mastných kyselin pod kritickou hodnotu 1 mg KOH.g⁻¹. V další fázi, 650 g extrahovaného tuku bylo podrobena transesterifikační reakci přidáním 150 g (~ 1:6) metanolu a 31 g ~ 1,2 % (w/w olej, 25% metanolickeý roztok) tetramethylammonium hydroxidu, jako katalyzátoru. Reakce probíhala pod zpětným chladičem, za intenzivního míchání, po dobu 2 hodin, při teplotě 70 °C. Po ukončení byla reakční směs převedena do dělicí nálevky, kde došlo k separaci glycerolové vrstvy a surové bionafty. Metanol obsažený v bionaftě byl odstraněn destilací na vakuové rotační odparce a vzorek surové bionafty byl analyzován pomocí plynové chromatografie, implementací normy ČSN 141015 [123]. V tabulce 22 jsou uvedeny vlastnosti bionafty vyrobené z odpadních koželužských tuků.

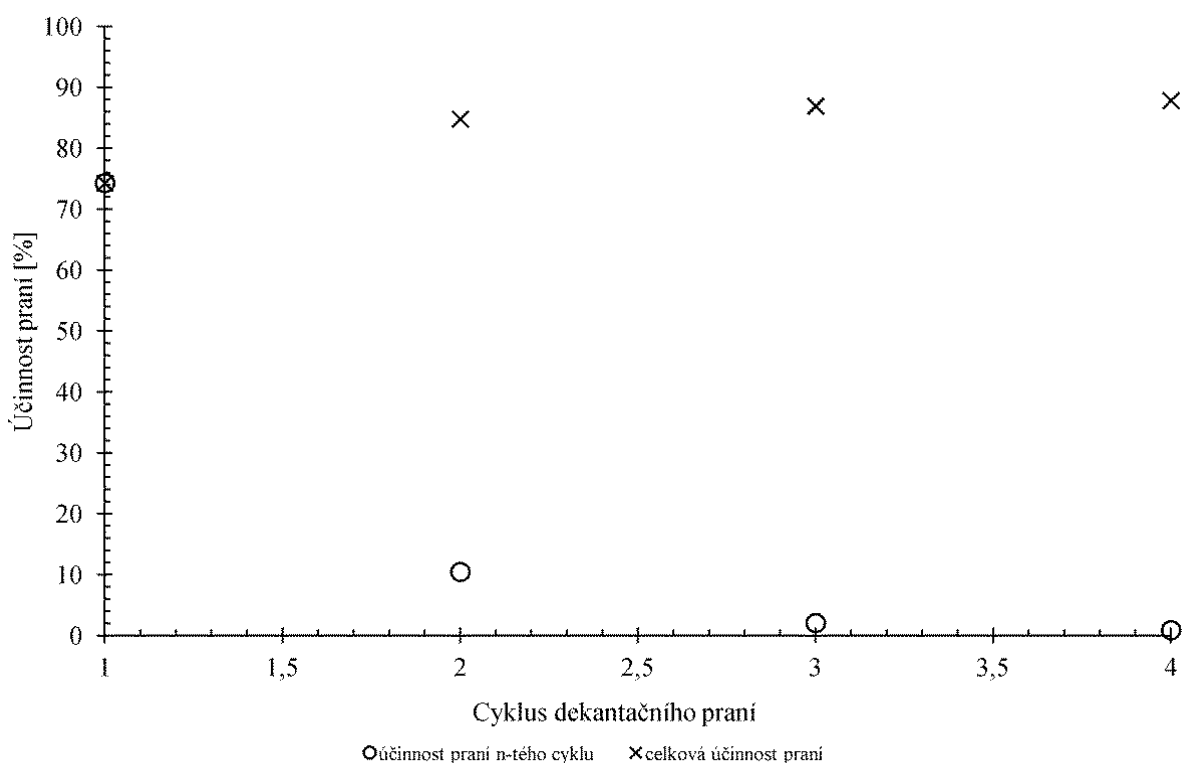
Tabulka 22: Obsah reakčních meziproductů v surové bionaftě vyrobené z odpadních koželužských tuků

	Jednotky	Hodnota ^a	S. D.	limit dle EN 14 214
Monoglyceridy	[% w/w]	0,497	0,011	0,80
Diglyceridy	[% w/w]	0,063	0,004	0,20
Triglyceridy	[% w/w]	0,000	0,000	0,20
Volný glycerol	[% w/w]	0,049	0,001	0,02
Celkový glycerol	[% w/w]	0,185	0,004	0,25

^a chromatografická analýza dle Evropské normy EN 14 105

Z tabulky je patrné, že výsledná bionafta již neobsahuje žádný tuk (triglyceridy) a jen velmi nízký obsah reakčních meziproductů (mono- a diglyceridy). Z toho vyplývá, že bylo dosaženo téměř úplné konverze vstupního tuku na bionaftu. Výtěžnost methylesterů mastných kyselin dosahovala 99,3 %. Obsah glycerolu ve výsledné surové bionaftě byl vyšší, neboť nedošlo k následnému přečištění bionafty např. praním bionafty ve vodě [79]. Nicméně výsledná kvalita bionafty splňuje požadavky Evropské normy EN 14 214 pro obsah reakčních meziproductů.

V problematice odsolení čerstvé mázdry a získání kvalitní proteinové frakce byly provedeny experimenty s využitím dekantačního praní mázdry destilovanou vodou, kdy 3 kg čerstvé mázdry bylo intenzivně mícháno v reaktoru při laboratorní teplotě s 12 kg destilované vody po dobu 1 hodiny. Následně byla oddělena vodná fáze (spodní vrstva) od tukové fáze (horní vrstva) a byly odebrány vzorky pro stanovení chloridu sodného. V dalším cyklu bylo k tukové fázi přidáno opět 12 kg destilované vody a praní bylo opakováno. Dekantační praní mělo celkem 4 cykly. Obsah chloridu sodného byl stanoven konduktometricky. Průběh účinnosti odsolení je graficky znázorněn na obrázku 39.



Obr. 39: Účinnost dekantačního praní na odsolení čerstvé mázdry

Z obrázku je patrné, že nejúčinnější byl první promývací krok, při kterém bylo vymyto z čerstvé mázdry 74 % soli. Druhým krokem byla účinnost odsolení zvýšena na 84 %. Po dalších dvou dekantačních praní již nedošlo k výraznému nárůstu účinnosti odsolení, účinnost byla zvýšena pouze o 2 % a v posledním praní jen o 1 %. Tudíž, z ekonomického hlediska má smysl provádět pouze první dva cykly praní.

Poté byly odebrány 2 kg vyprané tukové vrstvy, byl přidán 1 kg destilované vody a reakční směs byla vyhřáta na 80°C a pomalu míchána v reaktoru po dobu 2 hodin. Následovala separace vrstev po dobu 0,5 hodiny, kdy byly získány 3 produkty. Horní vrstva obsahovala rafinovaný tuk, prostřední vrstva nevytavený tuk, rafinovaný tuk a vodu a třetím produktem byla želatina (spodní vrstva). K prostřední vrstvě bylo opakovaně přidáno stejné množství vody a reakční směs byla vařena ještě 30 minut. Poté byla reakční směs opět rozseparována na horní vrstvu obsahující rafinovaný tuk a spodní želatinovou vrstvu.

Rafinační technologií získáme kvalitní rafinovaný tuk, který lze následně zpracovat na bionaftu, a taktéž vysoce jakostní želatinu (po extrakci tuku), s pevností gelu 158 Bloom value, která představuje komerčně velmi zajímavý produkt. Získaná proteinová frakce může být taktéž podrobena hydrolyze, ze které můžou být dále připraveny různé produkty, jakou jsou například biostimulátory nebo organická dusíkatá hnojiva.

7. POLOPROVOZNÍ POKUSY

Na základě výsledků laboratorních experimentů byly provedeny poloprovozní pokusy výroby bionafty na vybudované pilotní jednotce v prostorách společnosti TAREX, s.r.o. v Otrokovicích s denní zpracovatelskou kapacitou přibližně 100 kg odpadních živočišných tuků nebo odpadních rostlinných olejů. V průběhu řešení problematiky výroby bionafty z odpadních tuků a olejů bylo provedeno přibližně 80 poloprovozních pokusů, kde byly testovány rozdílné druhy vstupní suroviny, jako je odpadní vepřové sádlo nebo odpadní fritovací olej. Výsledky ukázkových poloprovozních pokusů jsou uvedeny níže v kapitole, další část výsledků je uvedena v Příloze B.

Zpracování odpadních živočišných tuků

K výrobě bionafty z živočišných tuků bylo použito vytavené odpadní vepřové sádlo. Tabulka 23 uvádí vlastnosti vstupní suroviny před a po rafinačním tavení. Z výsledku je patrné, že pomocí rafinačního tavení došlo k odstranění proteinové frakce, vyjádřená jako obsah dusíku, a taktéž k odstranění popele. Rafinačním tavením se obsah volných mastných kyselin výrazně nezměnil, tudíž bylo vytavené vepřové sádlo podrobena chemické extrakci metanolem s ekvimolárním množstvím tetramethylammonium hydroxidu.

Tabulka 23: Vlastnosti vstupní suroviny před a po rafinačním tavení

	Jednotky	Surový tuk	Vytavený tuk
Sušina vzorku	[% w/w]	67,132	99,06
Číslo kyselosti ^a	[mg KOH.g ⁻¹]	47,94	37,24
Číslo zmýdelnění ^a	[mg KOH.g ⁻¹]	-	204,16
Obsah popele ^a	[% w/w]	0,38	0,00
Obsah dusíku ^a	[% w/w]	2,17	0,00

Hodnoty jsou vždy vyjádřeny jako průměr z 3 měření; ^a výpočet ze sušiny vzorku

12,3 kg vytaveného tuku bylo pomalu roztaveno v reaktoru a extrahováno se 4,28 kg metanolu a 3,04 kg (25% metanolickeý roztok) tetramethylammonium hydroxidu. Extrakce probíhala 30 min při teplotě 60 °C. Získaná extrakční směs byla ponechána volně separovat 60 min a následně byly fáze rozseparovány. Získaný rafinovaný tuk ze spodní vrstvy, s kyselostí 1,42 mg KOH.g⁻¹, byl použit k výrobě bionafty.

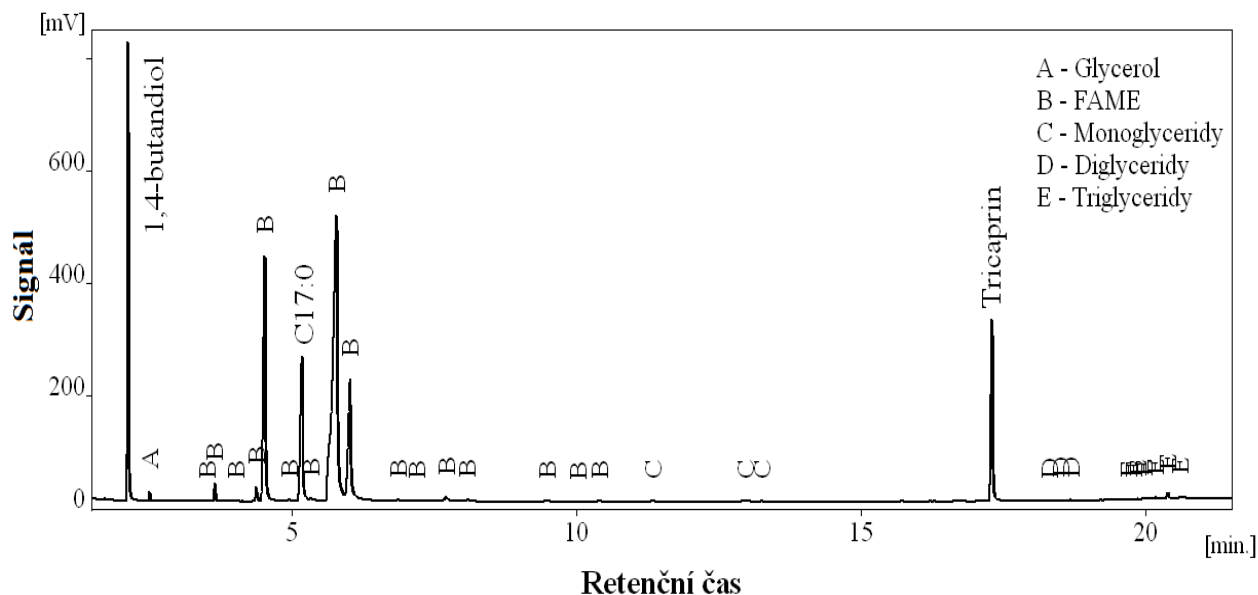
6,35 kg získaného rafinovaného tuku bylo vyhřáto ve vsádkovém reaktoru na 65 °C, bylo přidáno 2,22 kg metanolu a 0,4 kg 25% metanolickeého roztoku tetramethylammonium hydroxidu (1,5 % w/w olej). Transesterifikační reakce

probíhala pod zpětným chladičem, za intenzivního míchání, po dobu 2 hodin při konstantní teplotě 65 °C. Po skončení reakce byl odebrán vzorek reakční směsi, který byl ihned neutralizován 0,1M kyselinou adipovou a následně analyzován pomocí plynové chromatografie. Tabulka 24 udává složení reakční směsi po skončení transesterifikace. Obrázek (Obr. 40) ukazuje chromatografický záznam analýzy složení reakční směsi. Tabulka i chromatogram přehledně dokumentují dosažení velmi vysoké konverze reakce – meziproducty a vstupní surovina jsou přítomny pouze v zanedbatelném množství, reakční směs je viditelně tvořena pouze methylestery a vedlejším produktem glycerolem. Zbytek tvoří neoddestilovaný přebytečný metanol. Dosažená konverze triglyceridů na FAME byla 94 %.

Tabulka 24: Složení reakční směsi po transesterifikaci odpadního vepřového sádla

	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	5,589	0,011
FAME	[% w/w]	64,930	0,028
Monoglyceridy	[% w/w]	0,677	0,006
Diglyceridy	[% w/w]	0,116	0,001
Triglyceridy	[% w/w]	0,210	0,016

* Výsledky jsou uvedeny jako průměr ze dvou měření



Obr. 40: Chromatogram surové reakční směsi ke konci transesterifikace

Reakční směs byla nechána separovat, kdy byl následně získán glycerol a surová bionafta. Ze surové bionafty byl oddestilován, na vakuové cirkulační odparce, metanol. Výsledky analýz po destilaci methanolu shrnuje Tabulka 25. Ze srovnání s výsledky analýzy reakční směsi (Tab. 24) je patrné, že došlo k malému nárůstu koncentrace triglyceridů, což bylo způsobeno znečištěním

výpustného aparátu po předchozím rafinačním kroku, kde došlo k usazení tuku na stěny aparátu. Obsah reakčních meziproductů byl stanoven dle normy ČSN 14 105.

Tabulka 25: Obsah reakčních meziproductů v destilované bionaftě vyrobené z odpadního vepřového sádla

	Jednotky	Hodnota*	S. D.	limit dle EN 14 214
Monoglyceridy	[% w/w]	0,430	0,002	0,80
Diglyceridy	[% w/w]	0,090	0,013	0,20
Triglyceridy	[% w/w]	1,110	0,028	0,20
Volný glycerol	[% w/w]	0,030	0,000	0,02
Celkový glycerol	[% w/w]	0,270	0,005	0,25

* Výsledky jsou uvedeny jako průměr ze dvou měření

Zpracování odpadních rostlinných olejů

Zpracování odpadních přepálených rostlinných olejů na bionaftu, získaných ze stravovacích zařízení, nevyžadovalo předúpravu vstupní suroviny, neboť průměrné číslo kyselosti získaných odpadních olejů se pohybovalo v rozmezí 0,3 - 1,5 mg KOH.g⁻¹. Transesterifikace odpadních rostlinných olejů byla prováděna ve vsádkovém reaktoru, kde bylo 15 kg odpadního oleje, za stálého míchání, vyhřáto na 65 °C, následně bylo přidáno 3,75 kg metanolu a 0,90 kg tetramethylammonium hydroxidu (25% metanolický roztok ~ 1,5 % w/w olej). Transesterifikace probíhala za intenzivního míchání po dobu 2 hodin při konstantní teplotě 65 °C. Tabulka 26 udává složení reakční směsi po skončení transesterifikace, kdy byl odebraný vzorek reakční směsi okamžitě neutralizován kyselinou adipovou z důvodu zastavení transesterifikační reakce. Z výsledků chromatografické analýzy je patrné, že bylo dosaženo vysoké konverze triglyceridů, která dosahovala téměř 98 %. Zbytek tvoří neoddestilovaný přebytečný metanol.

Tabulka 26: Složení reakční směsi po transesterifikaci odpadního oleje

	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	8,849	0,004
FAME	[% w/w]	78,767	0,117
Monoglyceridy	[% w/w]	0,428	0,002
Diglyceridy	[% w/w]	0,070	0,000
Triglyceridy	[% w/w]	1,149	0,041

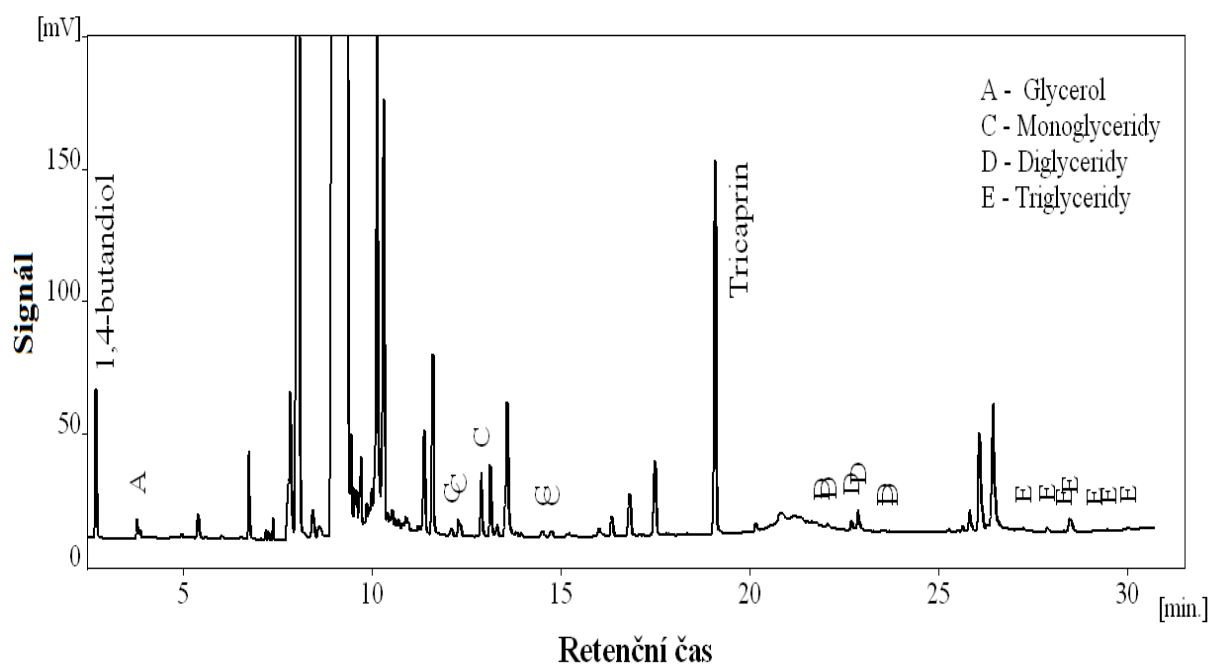
* Výsledky jsou uvedeny jako průměr ze dvou měření

Po separaci glycerolu byl metanol obsažený v surové bionaftě oddestilován na vakuové cirkulační odparce. Vzorek bionafty po destilaci byl analyzován pomocí plynové chromatografie, implementací metody ČSN 14105. Výsledky potvrdili (viz Tab. 27), že vyrobená bionafty splňuje klíčové požadavky na kvalitu předepsané normou EN 14 214 pro obsah reakčních meziproductů. Pouze obsah volného glycerolu ve výsledné surové bionaftě je vyšší, neboť nedošlo k jejímu přečištění. Obrázek 41 ukazuje chromatografický záznam vyrobené bionafty po destilaci metanolu analyzované dle normy ČSN 14105.

Tabulka 27: Obsah reakčních meziproductů v destilované bionaftě vyrobené z odpadního rostlinného oleje

	Jednotky	Hodnota *	S. D.	limit dle EN 14 214
Monoglyceridy	[% w/w]	0,200	0,000	0,80
Diglyceridy	[% w/w]	0,110	0,005	0,20
Triglyceridy	[% w/w]	0,100	0,008	0,20
Volný glycerol	[% w/w]	0,130	0,001	0,02
Celkový glycerol	[% w/w]	0,200	0,003	0,25

* Výsledky jsou uvedeny jako průměr ze dvou měření



Obr. 41: Chromatogram destilované bionafty analyzované dle normy ČSN 14105

8. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Disertační práce se zabývá problematikou výroby bionafty z odpadních tuků a olejů. Tyto tuky a oleje však nelze ve většině případů zpracovat běžnou technologií výroby bionafty, protože obsahují vysoký podíl volných mastných kyselin a také netukové složky. Z tohoto důvodu v dnešní době průmyslově využívané katalyzátory transesterifikační reakce, tj. KOH, NaOH, případně metanoláty draslíku a sodíku, jsou v tomto případě neúčinné. V předložené disertační práci je jako hlavní katalyzátor využit tetramethylammonium hydroxid, který je efektivním katalyzátorem transesterifikace a zároveň také slouží jako výborné metylační činidlo pro předúpravu vstupní suroviny, díky čemuž lze odpadní kyselé tuky a oleje zpracovávat na bionaftu. Verifikací navržených matematických modelů, uvedených v předložené disertační práci, byly optimalizovány celkové provozní náklady a reakční podmínky pro výrobu bionafty z odpadních koželužských tuků. Aplikováním přímého a nepřímého modelování byl vypracován matematický model technologie předúpravy, který nám umožňuje nalezení ekonomického optima pro zadané vstupní parametry daného výrobního procesu.

Řešení dané problematiky významně napomáhá v optimalizaci reakčních podmínek transesterifikační reakce výroby bionafty s dosažením maximálního výnosu methylesterů mastných kyselin. Dále, studium kinetiky transesterifikační reakce poskytuje parametry, které lze použít k výpočtu rozsahu reakce za specifických reakčních podmínek a výsledky zároveň slouží jako nezbytná informace pro návrh průmyslových transesterifikačních reaktorů.

Hlavním přínosem pro vědu a praxi je, že v průběhu řešení problematiky zpracování odpadních koželužských tuků na bionaftu byla navržena vícekroková technologie, pomocí níž jsme schopni zpracovávat odpadní koželužskou surovinu a produkovat vysoce jakostní bionaftu, která splňuje požadavky dané Evropskou normou EN 14 214. Dále se podařilo aplikovat a ověřit experimentální výsledky v poloprovozním měřítku na vybudované pilotní jednotce. Dalším podstatným přínosem bylo navržení a následně publikování analytické metody, která nám umožňuje kvantifikaci hlavních reakčních složek v reakční směsi bionafty během jedné analýzy, což výrazně usnadňuje nalezení technologického optima pro různé konfigurace výrobního procesu.

V uvedené problematice disertační práce byla zejména studována výroba bionafty z koželužských odpadních tuků a odpadních rostlinných olejů, nicméně výsledky jsou aplikovatelné pro výrobu bionafty z široké škály vstupních surovin.

9. DISKUZE A ZÁVĚR

Cílem disertační práce byla optimalizace složení vstupní reakční směsi pro výrobu bionafty z levných odpadních tuků a olejů, zejména z odpadů kožedělného průmyslu. Ziskovost takové výroby je závislá na nákladech technologií jejich předúpravy. Perspektivní cestou předúpravy je rafinace odpadních tuků a následná esterifikace volných mastných kyselin pomocí tetramethylammonium hydroxidu (TMAH), kdy chemickou extrakcí lze odkyselit vstupní surovin v jednom kroku, na rozdíl od extrakce čistým metanolem. Další výhodou je i to, že v průběhu alkalické esterifikace s použitím organických bází nevznikají balastní anorganické soli. Díky této skutečnosti je možné produkovat vysoce kvalitní glycerol a následná reesterifikace může být provedena okamžitě. Hlavním cílem bylo nalézt vhodný poměr extrakčního činidla, které slouží jako silné alkalické esterifikační činidlo volných mastných kyselin, umožňující ekonomicky výhodnější produkci bionafty z kožedělných odpadních surovin. Bylo zjištěno, že i při měnících se vlastnostech vstupní suroviny je kvalita výsledného rafinovaného tuku konstantní, a lze ho použít jako surovinu pro výrobu bionafty s kvalitou přímo srovnatelnou s bionaftou vyrobenou z konvenčních rostlinných olejů. Extrakce volných mastných kyselin z koželužského tuku byla prováděna jak pomocí čistého metanolu, tak pomocí metanolickeho roztoku s přidavkem ekvimolárního množství alkálie. Z experimentálních výsledků byly rovnovážné vztahy vyjádřeny pomocí rozdělovacích koeficientů jednotlivých složek. Na základě rozdělovacích koeficientů byly provedeny simulační výpočty extrakce, které umožní simulovat extrakci vstupních surovin bez nutnosti dalších experimentů. Nejvyšších hodnot účinností extrakce je možné dosáhnout chemickou extrakcí metanolem s ekvimolárním přidavkem TMAH. Další použitá extrakční činidla vykazují spíše nižší trend účinnosti extrakce. V případě extrakce čistým metanolem nejsme schopni odkyselit kyselou vstupní surovinu v jednom extrakčním kroku, tudíž je potřeba extrakci opakovat, dokud číslo kyselosti neklesne pod 1 mg KOH.g^{-1} , kdy je možné provést následnou transesterifikaci s použitím alkalického katalyzátoru. I v některých případech chemické extrakce, zejména při nižších poměrech metanolu k surovině, je potřeba pro dosažení požadovaného obsahu volných masných kyselin extrakci opakovat, alespoň dalším extrakčním stupněm.

Pro nalezené vhodné reakční podmínky byl sestaven matematický model popisující závislost celkových výrobních nákladů na aktuální ceně katalytického systému, ceně vstupní suroviny a její jakosti. Matematický model umožňuje nalézt ekonomické optimum výrobního procesu a určit jeho závislost na ceně katalytického systému. Rovněž byla provedena optimalizace výrobního procesu, která umožňuje nalézt ekonomické optimum v případě použití směsi odpadních tuků a olejů jako vstupní suroviny. Navržený postup umožňuje odhadnout optimální složení směsi v závislosti na kvalitě vstupní suroviny a její ceně. Směs tuku a oleje je zajímavá nejen z ekonomického hlediska, avšak je i nevyhnutelná

z hlediska technologického, neboť pro splnění podmínek daných normou kvality ČSN EN 14 214 je potřeba methylestery vyšších mastných kyselin získané z živočišných tuků míchat s methylestery získanými z rostlinných olejů, aby se splnila norma týkající se bodu zákalu. Nicméně oba modely umožňují určit rozsah "ekonomického okna", které vymezuje oblast, ve které je výroba bionafty z odpadních tuků a olejů zisková. Tyto modely tak slouží pro počáteční analýzu, zda má smysl danou surovinu o specifické ceně a kvalitě zpracovávat na bionaftu.

Bylo prokázáno, že celkové provozní náklady na výrobu bionafty z odpadních tuků a olejů lze odhadnout jednoduchým způsobem jako náklady na předúpravu odpadních tuků, aby bylo dosaženo kvality vstupní suroviny srovnatelné s čistými rostlinnými oleji. Tento postup byl použit k ekonomické optimalizaci procesu předúpravy odpadních tuků s použitím organické báze jako katalyzátoru. Optimalizace ukázala, že existují dva zásadní faktory, které ovlivňují ekonomičnost tohoto procesu. První z nich je cena odpadní tukové suroviny, kdy porovnání cen na českém a americkém trhu demonstruje, že výroba bionafty je ekonomicky výhodnější s předúpravou vstupní suroviny přímo v místě zpracování. Druhým faktorem, jak již bylo uvedeno, je cena esterifikačního činidla a zároveň katalyzátoru transesterifikace. Pořizovací cena tetramethylammonium hydroxidu je zpravidla vyšší než cena odpovídajících homogenních bazických katalyzátorů. Z tohoto důvodu je vhodným řešením nalezení technologického postupu umožňujícího regeneraci tohoto katalyzátoru ze surové bionafty, zejména tedy z glycerinové fáze, a umožnit jeho opakované použití s dostatečnou účinností při katalýze transesterifikace triglyceridů. TMAH je možno separovat z bionafty elektrodialýzou nebo neutralizovat organickou kyselinou za vzniku organického mýdla. Vzniklé organické mýdlo se následně při vyšších teplotách (zpravidla nad 180 °C) rozkládá na metyl ester dané organické kyseliny a trimethylamín, který je možno alkylací převést zpět na výchozí TMAH. Nicméně tento způsob vyžaduje náročné investice a tudíž je z ekonomického hlediska sporný. Vhodným řešením je sorpce TMAH na kyselý tuhý nosič, jako je například silikagel nebo křemelina. Nasycení silikagelu katalyzátorem se provádí při pokojové teplotě, kdy se heterogenní směs alkoholického roztoku alkálie míchá s nosičem po dobu několika hodin s následným odfiltrováním organického rozpouštědla. Takto připravený heterogenní katalyzátor dosahuje i po několika použití vysoké účinnosti při katalýze transesterifikační reakce a zároveň je vhodný pro komerční průmyslové použití. Výroba a aplikace nového heterogenního katalyzátoru je součástí patentové přihlášky. Jedním z dalších možných řešení, jak se vyhnout poměrně časově náročné regeneraci katalyzátoru a zároveň snížit náklady na jeho pořízení, je použití levnějšího tetramethylguanidinu (TMG), jako katalyzátoru transesterifikace, neboť jeho regenerace je ve srovnání s tetramethylammonium hydroxidem jednodušší; provádí se destilací, často za sníženého tlaku. Katalytická účinnost TMG byla testována při stejných reakčních podmínkách,

jako v případě použití TMAH, s dosažením přijatelné konverze triglyceridů na bionaftu, nicméně pro dosažení maximální konverze je potřeba další optimalizaci reakčních podmínek, jako i studium podrobné kinetiky samotné transesterifikační reakce.

V průběhu řešení problematiky využití tetramethylammonium hydroxidu jako katalyzátoru transesterifikace, jsem studoval kinetiku transesterifikační reakce na modelové surovině, tj. řepkovém oleji. Vzhledem k obsáhlosti disertační práce byl studován pouze vliv reakční teploty na průběh transesterifikační reakce. Pro verifikaci získaných experimentálních dat byl navržen matematický model transesterifikace s definovaným reakčním mechanismem. Na základě matematicko-statistického zpracování experimentálních kinetických dat byly vypočteny hlavní kinetické parametry. Byly stanoveny reakční rychlostní konstanty pro jednotlivé dopředné a zpětné reakce a vypočteny příslušné aktivační energie. Studium kinetiky transesterifikační reakce nám poskytuje parametry, které lze aplikovat pro výpočet rozsahu reakce za specifických reakčních podmínek a výsledky zároveň slouží jako nezbytná informace pro návrh průmyslového transesterifikačního reaktoru.

V problematice zpracování odpadních koželužských tuků na bionaftu byla na základě experimentálních výsledků navržena víceřadová technologie, pomocí níž jsme schopni získat jak vysoce jakostní bionaftu, která splňuje požadavky dané Evropskou normou EN 14 214, tak zároveň proteinovou frakci, kterou lze následně zpracovat na komerčně zajímavé produkty, jako jsou želatina s vysokou pevností gelu nebo proteinové hydrolyzáty. Velká pozornost byla dále věnována aplikaci laboratorních experimentů do poloprovozního měřítka. V roce 2012 byla vybudována pilotní jednotka na zpracování odpadních tuků a olejů na bionaftu s denní zpracovatelskou kapacitou 100 kg suroviny. Z předložených výsledků poloprovozních pokusů je zjevné, že přenesení výroby bionafty z laboratorního měřítka do poloprovozního bylo velmi úspěšné, kdy jsme schopni produkovat vysoce jakostní bionaftu. Vyrobena bionafta byla testována, jako palivo v zemědělské technice s následným velmi pozitivním hodnocením provozovatelů. Provozovatelé zemědělských strojů uvedli, že námi vyrobená bionafta dosahuje srovnatelného výkonu dieselového motoru s ropnou naftou, nicméně s mírně vyšší spotřebou.

Dále byly vypracovány a ověřeny potřebné analytické metody, které posloužily pro kvantifikaci hlavních reakčních složek pomocí plynové chromatografie, tj. stanovení koncentrace glycerolu, methylesterů vyšších mastných kyselin, monoglyceridů, diglyceridů a triglyceridů. Značná pozornost byla věnována zajištění vyhovující separace jednotlivých skupin reakčních složek během chromatografické analýzy. Zde je potřeba zmínit, že se podařilo vyvinout a následně publikovat metodu, která umožňuje simultánní stanovení všech složek v reakční směsi vedle sebe, tj. během jedné analýzy. Zároveň bylo

nutné zajistit, aby kalibrace pokrývala značné rozsahy koncentrací jednotlivých složek, neboť během reakce dochází k jejich změně v řádu desítek procent, zejména v případě FAME a triglyceridů. Metoda byla postupně zpřesňována a zároveň byl navržen postup umožňující implementaci normovaných metod ČSN EN 14 103 a ČSN EN 14 105. Tato implementace musela vzít v potaz dostupné vybavení laboratoře - zejména specifickou konfiguraci plynového chromatografu DANI Master GC, který je vybaven detektorem FID a injektorem PTV a díky tomu upravit specifické podmínky analýzy. Chromatografická metoda byla validována z hlediska linearitu, limitu detekce a kvantifikace, opakovatelnosti a přesnosti. Vyvinuté analytické metody umožnily potvrdit a nalézt technologické optimum pro různé konfigurace výrobního procesu - tím zde mám na mysli určení reakčních podmínek a vhodného složení katalytického systému, které spolu zajistí produkci methylesterů vyšších mastných kyselin (tj. bionafty) z odpadních tuků a olejů, jež splňují přísné parametry kvality bionafty dané Evropskou normou EN 14 214. To je podmínka z praktického hlediska nevyhnutelná, neboť díky tomu pak může být takový výsledný produkt komerčně úspěšný.

10. SEZNAM POUŽITÉ LITERAURY

- [1] İŞLER, A., SUNDU, S., TÜTER, M., KARAOSMANOĞLU, F., Transesterification Reaction of the Fat Originated from Solid Waste of the Leather Industry, *Waste Management* 2010, vol. 30, no. 12, p. 2631-2635.
- [2] VARESE, R., VARESE, M., Methyl Ester Biodiesel: Opportunity or Necessity?, *Int. News Fats, Oils Relat. Mater.* 1996, vol. 7, no. 8, p. 816-824.
- [3] KAFUKU, G., MBARAWA, M., Alkaline Catalyzed Biodiesel Production from Moringa Oleifera Oil with Optimized Production Parameters, *Appl Energ* 2010, vol. 87, no. 8, p. 2561-2565.
- [4] KULKARNI, M. G., DALAI, A. K., Waste Cooking Oil-an Economical Source for Biodiesel: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, vol. 45, no. 9, p. 2901-2913.
- [5] LEUNG, D. Y. C., WU, X., LEUNG, M. K. H., A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification, *Applied Energy* 2010, vol. 87, no. 4, p. 1083-1095.
- [6] SINGH, S. P., SINGH, D., Biodiesel Production through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and Their Esters as the Substitute of Diesel: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, vol. 14, no. 1, p. 200-216.
- [7] MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel Production: A Review, *Bioresour. Technol.* 1999, vol. 70, no. 1, p. 1-15.
- [8] DIAS, J. M., ALVIM-FERRAZ, M. C. M., ALMEIDA, M. F., Production of Biodiesel from Acid Waste Lard, *Bioresour. Technol.* 2009, vol. 100, no. 24, p. 6355-6361.
- [9] DEMIRBAŞ, A., Biodiesel Fuels from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey, *Energy Conversion and Management* 2003, vol. 44, no. 13, p. 2093-2109.
- [10] RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C., Use of Vegetable Oils as I.C. Engine Fuels—a Review, *Renew Energ* 2004, vol. 29, no. 5, p. 727-742.
- [11] ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment, *Bioresour. Technol.* 2003, vol. 89, no. 1, p. 1-16.
- [12] DEMIRBAS, A., Diesel Fuel from Vegetable Oil Via Transesterification and Soap Pyrolysis, *Energy Sources* 2002, vol. 24, no. 9, p. 835-841.
- [13] FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R. O., PRYDE, E. H., Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 1986, vol. 63, no. 10, p. 1375-1380.

- [14] MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F., Possible Methods for Biodiesel Production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2007, vol. 11, no. 6, p. 1300-1311.
- [15] KOLOMAZNIK, K., PECHA, J., BARINOVA, M., SANEK, L., Economic Aspects of Biodiesel Production from Tannery Waste Fats, *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 2010, vol. 105, no. 10, p. 327-333.
- [16] GERPEN J.V., SHANKS B., PRUSZKO R., CLEMENTS D., G., K., Biodiesel Production Technology, *NREL/SR-510-36244* 2004.
- [17] KNOTHE, G., Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel, *T Asae* 2001, vol. 44, no. 2, p. 193-200.
- [18] KNOTHE, G., Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, vol. 83, no. 10, p. 823-833.
- [19] MITTELBACH, M., REMSCHMIDT, C., Martin Mittelbach, Graz 2006.
- [20] MITTELBACH, M., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils .6. Specifications and Quality Control of Biodiesel, *Bioresour. Technol.* 1996, vol. 56, no. 1, p. 7-11.
- [21] ZHANG, L., SHENG, B., XIN, Z., LIU, Q., SUN, S., Kinetics of Transesterification of Palm Oil and Dimethyl Carbonate for Biodiesel Production at the Catalysis of Heterogeneous Base Catalyst, *Bioresource Technology* 2010, vol. 101, no. 21, p. 8144-8150.
- [22] ČSN EN 14214: Motorová paliva - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory - Technické požadavky a metody zkoušení, Praha Praha 2004, p. 20.
- [23] MITTELBACH, M., POKITS, B., SILBERHOLZ, A., *Liquid Fuels from Renewable Resources: Proc. of an Alternative Energy Conference*, St. Joseph, Mich.:ASAE 1992, pp. 74-78.
- [24] ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B., OMIDKHAH, M. R., NAJAFI, G., Current Biodiesel Production Technologies: A Comparative Review, *Energy Conversion and Management* 2012, vol. 63, p. 138-148.
- [25] CANAKCI, M., VAN GERPEN, J., Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids, *T Asae* 2001, vol. 44, no. 6, p. 1429-1436.
- [26] KINAST, J. A., Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends [online], March 2003, vol. [cit. 15. únor 2013], Dostupné na World Wide Web: <http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/31460.pdf>.
- [27] TICKELL, J., *Biodiesel America*, Yorkshire Press 2006, Isbn 978-0-9707227-4-4
- [28] CANAKCI, M., The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, *Bioresour. Technol.* 2007, vol. 98, no. 1, p. 183-190.
- [29] LAWSON, *Food Oils and Fats: Technology, Utilization and Nutrition*, Chapman & Hall, New York 1995, Isbn 0-412-98841-0

- [30] PRUSZKO, R., *RENDER Magazine* 2006, pp. 10-12.
- [31] HAAS, M. J., FOGLIA, T. A., in: Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (Eds.), *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL 2005, pp. 42-61
- [32] DEMIRBAS, A., Importance of Biodiesel as Transportation Fuel, *Energy Policy* 2007, vol. 35, no. 9, p. 4661-4670.
- [33] ONG, L. K., KURNIAWAN, A., SUWANDI, A. C., LIN, C. X., ZHAO, X. S., ISMADJI, S., Transesterification of Leather Tanning Waste to Biodiesel at Supercritical Condition: Kinetics and Thermodynamics Studies, *The Journal of Supercritical Fluids* 2013, vol. 75, p. 11-20.
- [34] CVENGROS, J., CVENGROSOVA, Z., Used Frying Oils and Fats and Their Utilization in the Production of Methyl Esters of Higher Fatty Acids, *Biomass Bioenerg.* 2004, vol. 27, no. 2, p. 173-181.
- [35] HAAS, M. J., MCALOON, A. J., YEE, W. C., FOGLIA, T. A., A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs, *Bioresour. Technol.* 2006, vol. 97, no. 4, p. 671-678.
- [36] PRUSZKO, R., Rendered Fats and Oils as a Biodiesel Feedstock Industry Faces Opportunities, Challenges in Sustaining Growth, *Biofuels* 2006, vol. 17, no. 7, p. 431-433.
- [37] DE MOURA, J., GONCALVES, L. A. G., PETRUS, J. C. C., VIOTTO, L. A., Degumming of Vegetable Oil by Microporous Membrane, *Journal of Food Engineering* 2005, vol. 70, no. 4, p. 473-478.
- [38] SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M., KAWAKATSU, T., Processing of Vegetable Oils Using Polymeric Composite Membranes, *Journal of Food Engineering* 1998, vol. 38, no. 1, p. 41-56.
- [39] CMOLIK, J., POKORNY, J., Physical Refining of Edible Oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, vol. 102, no. 7, p. 472-486.
- [40] BHOSLE, B. M., SUBRAMANIAN, R., New Approaches in Deacidification of Edible Oils - a Review, *Journal of Food Engineering* 2005, vol. 69, no. 4, p. 481-494.
- [41] DRESCHER, M., PETER, S., WEIDNER, E., Investigations on Physical Refining of Animal Fats and Vegetable Oils, *Fett-Lipid* 1999, vol. 101, no. 4, p. 138-141.
- [42] KIM, I.-C., KIM, J.-H., LEE, K.-H., TAK, T.-M., Phospholipids Separation (Degumming) from Crude Vegetable Oil by Polyimide Ultrafiltration Membrane, *Journal of Membrane Science* 2002, vol. 205, no. 1-2, p. 113-123.
- [43] CLEENEWERCK, B., DIJKSTRA, A. J., The Total Degumming Process - Theory and Industrial Application in Refining and Hydrogenation, *Fett Wissenschaft Technologie-Fat Science Technology* 1992, vol. 94, no. 8, p. 317-322.
- [44] CARR, R., A., Refining and Degumming System for Edible Fat and Oils, *JAACS* 1978, vol. 55, p. 765-771.

- [45] RÖBBELEN, G., KEITH DOWNEY, R., ASHRI, A., *Oil Crops of the World: Their Breeding and Utilization*, McGraw-Hill 1989, ISBN 0070530815
- [46] O'BRIEN, R. D., *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications, Second Edition*, Taylor & Francis 2003, ISBN 9780849315992
- [47] IWUOHA, C. I., UBBAONU, C. N., UGWU, R. C., OKEREKE, N. U., Chemical and Physical Characteristics of Palm, Palm Kernel and Groundnut Oils as Affected by Degumming, *Food Chemistry* 1996, vol. 55, no. 1, p. 29-34.
- [48] ALLY, S. M., Degumming of Soybean Oil, *Grasas Aceites* 1992, vol. 43, no. 5, p. 284-286.
- [49] JIANG, F. Y., WANG, J. M., KALEEM, I., DAI, D. Z., ZHOU, X. H., LI, C., Degumming of Vegetable Oils by a Novel Phospholipase B from *Pseudomonas fluorescens* Bit-18, *Bioresour. Technol.* 2011, vol. 102, no. 17, p. 8052-8056.
- [50] CLAUSEN, K., Enzymatic Oil-Degumming by a Novel Microbial Phospholipase, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2001, vol. 103, no. 6, p. 333-340.
- [51] DAHLKE, K., An Enzymatic Process for the Physical Refining of Seed Oils, *Chem. Eng. Technol.* 1998, vol. 21, no. 3, p. 278-+.
- [52] DE MARIA, L., VIND, J., OXENBOLL, K. M., SVENDSEN, A., PATKAR, S., Phospholipases and Their Industrial Applications *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2007, vol. 76, no. 1, p. 235-235.
- [53] SUBRAMANIAN, R., ICHIKAWA, S., NAKAJIMA, M., KIMURA, T., MAEKAWA, T., Characterization of Phospholipid Reverse Micelles in Relation to Membrane Processing of Vegetable Oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2001, vol. 103, no. 2, p. 93-97.
- [54] BAILEY, R., Injectors for Capillary Gas Chromatography and Their Application to Environmental Analysis, *Journal of Environmental Monitoring* 2005, vol. 7, no. 11, p. 1054-1058.
- [55] LIN, L., RHEE, K. C., KOSEOGLU, S. S., Bench-Scale Membrane Degumming of Crude Vegetable Oil: Process Optimization, *Journal of Membrane Science* 1997, vol. 134, no. 1, p. 101-108.
- [56] STAGE, Physical Refining of Vegetable Oils with Special Emphasis on Soy Oil Today and Tomorrow, *Proc. of the Second American Soybean Association (ASA) Symposium on Soybean Processing. ASA* 1983, p. 1-22.
- [57] DECAP, P., BRAIPSON-DANTHINE, S., VANBRABANT, A., DE GREYT, W., DEROANNE, C., Comparison of Steam and Nitrogen in the Physical Deacidification of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, vol. 81, no. 6, p. 611-617.
- [58] PETRAUSKAITE, V., DE GREYT, W. F., KELLENS, M. J., Physical Refining of Coconut Oil: Effect of Crude Oil Quality and Deodorization Conditions on Neutral Oil Loss, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, vol. 77, no. 6, p. 581-586.

- [59] RUIZ-MENDEZ, M. V., MARQUEZ-RUIZ, G., DOBARGANES, M. C., Comparative Performance of Steam and Nitrogen as Stripping Gas in Physical Refining of Edible Oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* 1996, vol. 73, no. 12, p. 1641-1645.
- [60] CONSTANTE, E. G., BERBEL, F. R., TORRONTERAS, A. P., LOPE, J. H., Deacidification by Distillation Using Nitrogen as Stripper - Possible Application to the Refining of Edible Fats, *Grasas Aceites* 1991, vol. 42, no. 4, p. 286-292.
- [61] KRISHNAMURTHY, R., WIDLAK, N., WANG, J., Us Patent 5 091 1161992.
- [62] CHENG, A., Eur. Patent Appl., Ep 513 7391992.
- [63] VECILIA, A. F., Deodorization of Oils Using Nitrogen Gas, *Aliment. Équipes Tecnol.* 1994, vol. 13, p. 23-26.
- [64] SHIMADA, Y., NAKAI, S., SUENAGA, M., SUGIHARA, A., KITANO, M., TOMINAGA, Y., Facile Purification of Tocopherols from Soybean Oil Deodorizer Distillate in High Yield Using Lipase, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, vol. 77, no. 10, p. 1009-1013.
- [65] JIANG, S. T., SHAO, P., PAN, L. J., ZHAO, Y. Y., Molecular Distillation for Recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapeseed Oil Deodoriser Distillate, *Biosyst. Eng.* 2006, vol. 93, no. 4, p. 383-391.
- [66] RAMAN, L., P., Membrane Technology (in Vegetable Oil Processing), *Oils Fats Internat* 1994, vol. 10, p. 28-38.
- [67] SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M., KIMURA, T., MAEKAWA, T., Membrane Process for Premium Quality Expeller-Pressed Vegetable Oils, *Food Research International* 1998, vol. 31, no. 8, p. 587-593.
- [68] KALE, V., KATIKANENI, S. P. R., CHERYAN, M., Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, vol. 76, no. 6, p. 723-727.
- [69] KUMAR, N. S. K., BHOWMICK, D. N., Separation of Fatty Acids Triacylglycerol by Membranes, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996, vol. 73, no. 3, p. 399-401.
- [70] BHATTACHARJEE, P., SINGHAL, R. S., TIWARI, S. R., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed Oil, *Journal of Food Engineering* 2007, vol. 79, no. 3, p. 892-898.
- [71] SANTORI, G., DI NICOLA, G., MOGLIE, M., POLONARA, F., A Review Analyzing the Industrial Biodiesel Production Practice Starting from Vegetable Oil Refining, *Applied Energy* 2012, vol. 92, p. 109-132.
- [72] YOUNG, F. V. K., POOT, C., BIERNOTH, E., KROG, N., DAVIDSON, N. G. J., GUNSTONE, F. D., in: Gunstone, F. D., Harwood, J. L., Padley, F. B. (Eds.), *The Lipid Handbook*, Chapman & Hall, London, UK 1994, pp. 249-276

- [73] HENDRIX, B., in: Erickson, D. R. (Ed.), *Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices : World Conference Proceedings*, Amer Oil Chemists Society 1990, Isbn 9780935315301
- [74] GINGRAS, L., Refining of Rice Bran Oil, *Inform* 2000, vol. 11, p. 1196-1203.
- [75] ALPTEKIN, E., CANAKCI, M., SANLI, H., Evaluation of Leather Industry Wastes as a Feedstock for Biodiesel Production, *Fuel* 2012, vol. 95, no. 0, p. 214-220.
- [76] KANAGARAJ, J., VELAPPAN, K. C., BABU, N. K. C., SADULLA, S., Solid Wastes Generation in the Leather Industry and Its Utilization for Cleaner Environment - a Review, *Journal of Scientific & Industrial Research* 2006, vol. 65, no. 7, p. 541-548.
- [77] IULTCS, International Union of Leather Technologists and Chemists Societies: [Http://Www.Iultcs.Org/Leather_Terms/Index.Asp](http://www.iultcs.org/Leather_Terms/Index.Asp).
- [78] KOLOMAZNIK, K., BARINOVA, M., FURST, T., Possibility of Using Tannery Waste for Biodiesel Production, *Journal of the American Leather Chemists Association* 2009, vol. 104, no. 5, p. 177-182.
- [79] GERPEN, J. V., Biodiesel Processing and Production, *Fuel Processing Technology* 2005, vol. 86, no. 10, p. 1097-1107.
- [80] FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable-Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, vol. 61, no. 10, p. 1638-1643.
- [81] DIAZ-FELIX, W., RILEY, M. R., ZIMMT, W., KAZZ, M., Pretreatment of Yellow Grease for Efficient Production of Fatty Acid Methyl Esters, *Biomass and Bioenergy* 2009, vol. 33, no. 4, p. 558-563.
- [82] FEDDERN V., CUNHA JUNIOR A., DE PRÁ M., C., Animal Fat Wastes for Biodiesel Production, Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies. , *Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.)* 2011, vol. *Dostupné na World Wide Web: <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-and-processing-technologies/animal-fat-wastes-for-biodiesel-production>*.
- [83] COLAK, S., ZENGIN, G., OZGUNAY, H., SARI, O., SARIKAHYA, H., YUCEER, L., Utilization of Leather Industry Pre-Fleshings in Biodiesel Production., *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2005, vol. 100, p. 137-141.
- [84] CRISPIM, A., SAMPAIO, A., RAMALHO, E., RAMOS, L., CAETANO, N. S., SILVA, P. C., FERNANDES, R., Biodiesel from Fleshings. , *JSLTC* 2010, vol. 94, p. 39-41.
- [85] RAMOS, L., FERNANDES, R., RAMALHO, E., CAETANO, N., SILVA, P., Biodiesel Production from Leather Industry Wastes [Online], *10th International Chemical Engineering Conference, CHEMPOR* 2008, vol. *Dostupné na World Wide Web: <http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/7108/2/17052.pdf>*.

- [86] GETAHUN E., N., G., Experimental Investigation and Characterization of Biodiesel Production from Leather Industry Fleshing Wastes, *International Journal of Renewable and Sustainable Energy* 2013, vol. 2, no. 3, p. 120-129.
- [87] NOUREDDINI, H., ZHU, D., Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *J Amer Oil Chem Soc* 1997, vol. 74, no. 11, p. 1457-1463.
- [88] LEEVIJIT, T., WISUTMETHANGOON, W., PRATEEPCHAIKUL, G., TONGURAI, C., ALLEN, M., A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification, *Sustainable energy and environment* 2004, p. 277-281.
- [89] KOMERS, K., SKOPAL, F., STLOUKAL, R., MACHEK, J., Kinetics and Mechanism of the Koh — Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production, *European Journal of Lipid Science and Technology* 2002, vol. 104, no. 11, p. 728-737.
- [90] DARNOKO, D., CHERYAN, M., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor, *J Amer Oil Chem Soc* 2000, vol. 77, no. 12, p. 1263-1267.
- [91] MITTELBAACH, M., TRATHNIGG, B., Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil, *Lipid / Fett* 1990, vol. 92, no. 4, p. 145-148.
- [92] MEHER, L. C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S. N., Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2006, vol. 10, no. 3, p. 248-268.
- [93] FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., PRYDE, E., Transesterification Kinetics of Soybean Oil 1, *J Am Oil Chem Soc* 1986, vol. 63, no. 10, p. 1375-1380.
- [94] TOMASEVIC, A. V., SILER-MARINKOVIC, S. S., Methanolysis of Used Frying Oil, *Fuel Processing Technology* 2003, vol. 81, no. 1, p. 1-6.
- [95] FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, vol. 61, no. 10, p. 1638-1643.
- [96] BONDIOLI, P., The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions, *Topics in Catalysis* 2004, vol. 27, no. 1-4, p. 77-82.
- [97] LEUNG, D. Y. C., GUO, Y., Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production, *Fuel Processing Technology* 2006, vol. 87, no. 10, p. 883-890.
- [98] AL-HAMAMRE, Z., YAMIN, J., Parametric Study of the Alkali Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oil for Biodiesel Production, *Energ Convers Manage* 2014, vol. 79, no. 0, p. 246-254.
- [99] PHAN, A. N., PHAN, T. M., Biodiesel Production from Waste Cooking Oils, *Fuel* 2008, vol. 87, no. 17-18, p. 3490-3496.

- [100] MENG, X., CHEN, G., WANG, Y., Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Via Alkali Catalyst and Its Engine Test, *Fuel Processing Technology* 2008, vol. 89, no. 9, p. 851-857.
- [101] UZUN, B. B., KILİÇ, M., ÖZBAY, N., PÜTÜN, A. E., PÜTÜN, E., Biodiesel Production from Waste Frying Oils: Optimization of Reaction Parameters and Determination of Fuel Properties, *Energy* 2012, vol. 44, no. 1, p. 347-351.
- [102] AGARWAL, A. K., DAS, L. M., Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 2000, vol. 123, no. 2, p. 440-447.
- [103] DORADO, M. P., BALLESTEROS, E., LÓPEZ, F. J., MITTELBAACH, M., Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica C Arinata Oil for Biodiesel Production, *Energ Fuel* 2004, vol. 18, no. 1, p. 77-83.
- [104] REFAAT, A. A., ATTIA, N. K., SIBAK, H. A., SHELTAWY, S. T., ELDIWANI, G. I., Production Optimization and Quality Assessment of Biodiesel from Waste Vegetable Oil, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2008, vol. 5, no. 1, p. 75-82.
- [105] YUAN, X., LIU, J., ZENG, G., SHI, J., TONG, J., HUANG, G., Optimization of Conversion of Waste Rapeseed Oil with High Ffa to Biodiesel Using Response Surface Methodology, *Renew Energ* 2008, vol. 33, no. 7, p. 1678-1684.
- [106] DORADO, M. P., BALLESTEROS, E., MITTELBAACH, M., LÓPEZ, F. J., Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil, *Energ Fuel* 2004, vol. 18, no. 5, p. 1457-1462.
- [107] HAAS, M. J., Improving the Economics of Biodiesel Production through the Use of Low Value Lipids as Feedstocks: Vegetable Oil Soapstock, *Fuel Processing Technology* 2005, vol. 86, no. 10, p. 1087-1096.
- [108] ATADASHI, I., AROUA, M., ABDUL AZIZ, A., SULAIMAN, N., The Effects of Water on Biodiesel Production and Refining Technologies: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, vol. 16, no. 5, p. 3456-3470.
- [109] MA, F., CLEMENTS, L., HANNA, M., The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow 1998.
- [110] ENCINAR, J. M., GONZALEZ, J. F., RODRÍGUEZ-REINARES, A., Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, vol. 44, no. 15, p. 5491-5499.
- [111] HOSSAIN, A., BOYCE, A., Biodiesel Production from Waste Sunflower Cooking Oil as an Environmental Recycling Process and Renewable Energy, *Bulgarian J. Agric. Sci* 2009, vol. 15, no. 4, p. 313-318.
- [112] MARTÍNEZ-CASTRO, I., ALONSO, L., JUÁREZ, M., Gas Chromatographic Analysis of Free Fatty Acids and Glycerides of Milk Fat Using

Tetramethylammonium Hydroxide as Catalyze, *Chromatographia* 1986, vol. 21, no. 1, p. 37-40.

[113] ČERČE, T., PETER, S., WEIDNER, E., Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, vol. 44, no. 25, p. 9535-9541.

[114] SÁNCHEZ, B. S., MENDOW, G., LEVRAND, P. G., QUERINI, C. A., Optimization of Biodiesel Production Process Using Sunflower Oil and Tetramethyl Ammonium Hydroxide as Catalyst, *Fuel* 2013, vol. 113, no. 0, p. 323-330.

[115] KARAVALAKIS, G., ANASTOPOULOS, G., KARONIS, D., STOURNAS, S., Biodiesel Production Using Tetramethyl- and Benzyltrimethyl Ammonium Hydroxides as Strong Base Catalysts, *Fuel Processing Technology* 2010, vol. 91, no. 11, p. 1585-1590.

[116] MA, F., CLEMENTS, L. D., HANNA, M. A., The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresour. Technol.* 1999, vol. 69, no. 3, p. 289-293.

[117] ATAYA, F., DUBE, M. A., TERNAN, M., Single-Phase and Two-Phase Base-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Fatty Acid Methyl Esters at Ambient Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, vol. 45, no. 15, p. 5411-5417.

[118] VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J., ESTEBAN, A., Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005, vol. 44, no. 15, p. 5447-5454.

[119] HOLCAPEK, M., JANDERA, P., FISCHER, J., PROKES, B., Analytical Monitoring of the Production of Biodiesel by High-Performance Liquid Chromatography with Various Detection Methods, *Journal of Chromatography A* 1999, vol. 858, no. 1, p. 13-31.

[120] DIAS, A. N., CERQUEIRA, M. B. R., DE MOURA, R. R., KURZ, M. H. S., CLEMENTIN, R. M., D'OCA, M. G. M., PRIMEL, E. G., Optimization of a Method for the Simultaneous Determination of Glycerides, Free and Total Glycerol in Biodiesel Ethyl Esters from Castor Oil Using Gas Chromatography, *Fuel* 2012, vol. 94, no. 1, p. 178-183.

[121] LECHNER, M., BAUERPLANK, C., LORBEER, E., Determination of Acylglycerols in Vegetable Oil Methyl Esters by on-Line Normal Phase Lc-Gc, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* 1997, vol. 20, no. 11, p. 581-585.

[122] PLANK, C., LORBEER, E., Simultaneous Determination of Glycerol, and Monodiglycerides, Diglycerides and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl-Esters by Capillary Gas-Chromatography, *Journal of Chromatography A* 1995, vol. 697, no. 1-2, p. 461-468.

[123] ČSN EN 14105: Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení obsahu volného a celkového glycerolu a mono-, di- a triglyceridů (Referenční metoda), Praha 2004, p.20

[124] ZEEUW, J. D., LUONG, J., Developments in Stationary Phase Technology for Gas Chromatography, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2002, vol. 21, no. 9–10, p. 594-607.

[125] PECHA, J., *Master thesis, Faculty of technology*, Thomas Bata University, Zlin 2009.

[126] FREEDMAN, B., KWOLEK, W. F., PRYDE, E. H., Quantitation in the Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas-Chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, vol. 63, no. 10, p. 1370-1375.

[127] MA, F., CLEMENTS, L. D., HANNA, M. A., The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow, *Transactions of the Asae* 1998, vol. 41, no. 5, p. 1261-1264.

[128] VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J., Application of the Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production, *Industrial Crops and Products* 1998, vol. 8, no. 1, p. 29-35.

[129] DI NICOLA, G., PACETTI, M., POLONARA, F., SANTORI, G., STRYJEK, R., Development and Optimization of a Method for Analyzing Biodiesel Mixtures with Non-Aqueous Reversed Phase Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A* 2008, vol. 1190, no. 1–2, p. 120-126.

[130] SCHOMBURG, G., HUSMANN, H., SCHULZ, F., TELLER, G., BENDER, M., Cold Sample Injection with Either the Split or Splitless Mode of Temperature-Programmed Sample Transfer : Comparison to Cold on-Column Injection with a Commercial Device, *Journal of Chromatography A* 1983, vol. 279, no. 0, p. 259-267.

[131] ŠTÁVOVÁ, J., STAHL, D. C., SEAMES, W. S., KUBÁTOVÁ, A., Method Development for the Characterization of Biofuel Intermediate Products Using Gas Chromatography with Simultaneous Mass Spectrometric and Flame Ionization Detections, *Journal of Chromatography A* 2012, vol. 1224, no. 0, p. 79-88.

[132] NAVIGLIO, D., ROMANO, R., PIZZOLONGO, F., SANTINI, A., VITO, A. D., SCHIAVO, L., NOTA, G., MUSSO, S. S., Rapid Determination of Esterified Glycerol and Glycerides in Triglyceride Fats and Oils by Means of Periodate Method after Transesterification, *Food Chemistry* 2007, vol. 102, no. 1, p. 399-405.

[133] CANAKCI, M., VAN GERPEN, J., A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks, *T Asae* 2003, vol. 46, no. 4, p. 945-954.

[134] ČSN EN ISO 662 (588801): Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení vlhkosti a těkavých látek, Praha 2001, p.20.

[135] ČSN ISO 660: Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení čísla kyselosti a kyselosti, Praha 1997, p.16.

- [136] ČSN 58 8763: Živočišné a rostlinné tuky a oleje. Stanovení čísla zmydlení, Praha 1994, p.8.
- [137] ČSN 58 8760: Živočišné a rostlinné tuky a oleje. Stanovení popela, Praha 1994, p. 4.
- [138] ČSN ISO 1871 (560020): Potraviny a krmiva - Obecné pokyny pro stanovení dusíku metodou podle Kjeldahla, Praha 2010, p.14.
- [139] ŠÁNEK, L., PECHA, J., KOLOMAZNÍK, K., Simultaneous Determination of Main Reaction Components in the Reaction Mixture During Biodiesel Production, *Journal of Separation Science* 2013, vol. 36, no. 6, p. 1029-1036.
- [140] ICH Harmonised Tripartite Guideline: validation of analytical procedures Q2 (R1), Step 4 Version, November 2005.
- [141] RIBANI, M., COLLINS, C. H., BOTTOLI, C. B. G., Validation of Chromatographic Methods: Evaluation of Detection and Quantification Limits in the Determination of Impurities in Orneprazole, *Journal of Chromatography A* 2007, vol. 1156, no. 1-2, p. 201-205.
- [142] CHANG, C., BINIAKEWITZ, R., HARKEY, G., Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Via Method Astm D6584, vol. *Application Note: 10192*.
- [143] PIERCE, *Gc Derivatization, Applications Handbook & Catalog*, 2003-2004
- [144] SCHOBER, S., SEIDL, I., MITTELBACH, M., Ester Content Evaluation in Biodiesel from Animal Fats and Lauric Oils, *European Journal of Lipid Science and Technology* 2006, vol. 108, no. 4, p. 309-314.
- [145] FÜRST, T., PECHA, J., KOLOMAZNIK, K., Software for Evaluation of Triglyceride Transesterification Kinetics 2011.
- [146] BAMBASE, M. E., NAKAMURA, N., TANAKA, J., MATSUMURA, M., Kinetics of Hydroxide-Catalyzed Methanolysis of Crude Sunflower Oil for the Production of Fuel-Grade Methyl Esters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2007, vol. 82, no. 3, p. 273-280.
- [147] KLOFUTAR, B., GOLOB, J., LIKOZAR, B., KLOFUTAR, C., ŽAGAR, E., POLJANŠEK, I., The Transesterification of Rapeseed and Waste Sunflower Oils: Mass-Transfer and Kinetics in a Laboratory Batch Reactor and in an Industrial-Scale Reactor/Separator Setup, *Bioresour. Technol.* 2010, vol. 101, no. 10, p. 3333-3344.
- [148] VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J., Kinetics of Brassica C Arinata Oil Methanolysis, *Energ Fuel* 2006, vol. 20, no. 4, p. 1722-1726.
- [149] KARAVALAKIS, G., ANASTOPOULOS, G., STOURNAS, S., Tetramethylguanidine as an Efficient Catalyst for Transesterification of Waste Frying Oils, *Applied Energy* 2011, vol. 88, no. 11, p. 3645-3650.

[150] SCHUCHARDT, U., VARGAS, R. M., GELBARD, G., Alkylguanidines as Catalysts for the Transesterification of Rapeseed Oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1995, vol. 99, no. 2, p. 65-70.

11. PŘÍLOHY

Příloha A

Složení reakčních směsí v průběhu transesterifikační reakce při reakční teplotě 50 °C a 65 °C.

Tabulka 1: Složení reakční směsi v průběhu transesterifikace při 50 °C

Reakční čas [min]	TG [mmol.g ⁻¹]	DG [mmol.g ⁻¹]	MG [mmol.g ⁻¹]	Metanol [mmol.g ⁻¹]	FAME [mmol.g ⁻¹]	Glycerol [mmol.g ⁻¹]
0	0,955	0,018	0,000	5,153	0,000	0,000
2	0,758	0,103	0,017	4,462	0,690	0,124
5	0,498	0,097	0,025	3,799	1,354	0,379
7	0,428	0,091	0,027	3,579	1,574	0,473
10	0,368	0,081	0,026	3,419	1,734	0,554
15	0,300	0,069	0,023	3,229	1,923	0,613
20	0,253	0,060	0,022	3,149	2,004	0,631
25	0,234	0,055	0,020	3,065	2,088	0,702
30	0,199	0,050	0,021	2,998	2,155	0,706
45	0,169	0,041	0,017	2,918	2,235	0,733
60	0,154	0,035	0,016	2,846	2,307	0,753
90	0,123	0,028	0,014	2,704	2,449	0,805
120	0,100	0,023	0,014	2,609	2,544	0,829

Tabulka 2: Složení reakční směsi v průběhu transesterifikace při 65 °C

Reakční čas [min]	TG [mmol.g ⁻¹]	DG [mmol.g ⁻¹]	MG [mmol.g ⁻¹]	Metanol [mmol.g ⁻¹]	FAME [mmol.g ⁻¹]	Glycerol [mmol.g ⁻¹]
0	0,955	0,018	0,000	5,153	0,000	0,000
2	0,327	0,093	0,050	3,422	1,730	0,512
5	0,212	0,065	0,041	3,044	2,109	0,667
10	0,152	0,048	0,029	2,815	2,338	0,686
20	0,133	0,038	0,021	2,719	2,434	0,805
30	0,117	0,030	0,018	2,667	2,486	0,788
60	0,088	0,021	0,018	2,543	2,610	0,883
120	0,059	0,012	0,018	2,457	2,696	0,922

Příloha B

Výsledky poloprovozní pokusů výroby bionafty z odpadních rostlinných olejů
- reakční čas 120 min, reakční teplota 65 °C, 1,5 % w/w TMAH,
poměr olej/metanol 1:6

Příloha B1) Složení vstupních reakčních směsí

Pokus	Olej [kg]	Methanol [kg]	25% TMAH [kg]
BNPP-18	14,70	3,90	0,88
BNPP-19	15,00	3,75	0,92
BNPP-20	15,00	3,75	0,90
BNPP-21	15,00	3,80	0,92
BNPP-22	15,00	3,80	0,92
BNPP-27	14,90	3,75	0,90
BNPP-28	15,00	3,75	0,92
BNPP-29	15,00	3,80	0,92
BNPP-30	12,30	3,15	0,74
BNPP-31	15,05	3,75	0,90
BNPP-32	14,95	3,75	0,88
BNPP-33	15,00	3,75	0,90
BNPP-34	15,05	3,75	0,90
BNPP-35	15,05	3,75	0,92
BNPP-36	15,05	3,75	0,90
BNPP-37	15,00	3,75	0,90
BNPP-38	15,00	3,75	0,90
BNPP-39	15,00	3,80	0,92
BNPP-40	15,05	3,78	0,90
BNPP-41	15,00	3,76	0,92
BNPP-42	15,00	3,74	0,92
BNPP-43	15,05	3,74	0,90
BNPP-44	15,10	3,78	0,90
BNPP-45	15,10	3,78	0,90

Příloha B2) Složení surové bionafty po transesterifikační reakci

* výsledky jsou uvedeny jako průměr ze dvou měření

- zbylé části v reakčních směsích tvoří metanol

BNPP-18	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,858	0,077
FAME	[% w/w]	64,294	1,549
Monoglyceridy	[% w/w]	0,701	0,086
Diglyceridy	[% w/w]	0,735	0,131
Triglyceridy	[% w/w]	0,733	0,155

BNPP-19	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	8,443	0,152
FAME	[% w/w]	68,809	0,029
Monoglyceridy	[% w/w]	0,712	0,054
Diglyceridy	[% w/w]	0,621	0,094
Triglyceridy	[% w/w]	0,811	0,010

BNPP-20	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	6,363	0,073
FAME	[% w/w]	73,348	0,209
Monoglyceridy	[% w/w]	0,721	0,034
Diglyceridy	[% w/w]	0,747	0,010
Triglyceridy	[% w/w]	0,694	0,007

BNPP-21	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	6,689	0,029
FAME	[% w/w]	72,017	1,137
Monoglyceridy	[% w/w]	0,730	0,021
Diglyceridy	[% w/w]	0,740	0,049
Triglyceridy	[% w/w]	0,691	0,032

BNPP-22	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	4,75	0,029
FAME	[% w/w]	74,295	0,042
Monoglyceridy	[% w/w]	0,850	0,009
Diglyceridy	[% w/w]	0,722	0,006
Triglyceridy	[% w/w]	0,687	0,001

BNPP-27	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	8,277	0,138
FAME	[% w/w]	67,353	0,017
Monoglyceridy	[% w/w]	0,787	0,087
Diglyceridy	[% w/w]	0,764	0,206
Triglyceridy	[% w/w]	0,654	0,090

BNPP-28	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	8,007	0,162
FAME	[% w/w]	67,598	0,145
Monoglyceridy	[% w/w]	0,679	0,026
Diglyceridy	[% w/w]	0,650	0,038
Triglyceridy	[% w/w]	0,574	0,017

BNPP-29	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	8,254	0,137
FAME	[% w/w]	67,127	0,036
Monoglyceridy	[% w/w]	0,661	0,056
Diglyceridy	[% w/w]	0,607	0,003
Triglyceridy	[% w/w]	0,555	0,012

BNPP-30	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	5,752	0,033
FAME	[% w/w]	72,539	0,015
Monoglyceridy	[% w/w]	0,735	0,011
Diglyceridy	[% w/w]	0,696	0,006
Triglyceridy	[% w/w]	0,629	0,006

BNPP-31	Jednotky	Hodnota [*]	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,655	0,097
FAME	[% w/w]	68,456	0,062
Monoglyceridy	[% w/w]	0,719	0,132
Diglyceridy	[% w/w]	0,575	0,076
Triglyceridy	[% w/w]	0,590	0,071

BNPP-32	Jednotky	Hodnota [*]	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,047	0,086
FAME	[% w/w]	70,439	0,108
Monoglyceridy	[% w/w]	0,642	0,000
Diglyceridy	[% w/w]	0,667	0,009
Triglyceridy	[% w/w]	0,603	0,021

BNPP-33	Jednotky	Hodnota [*]	S. D.
Glycerol	[% w/w]	4,728	0,003
FAME	[% w/w]	75,160	0,181
Monoglyceridy	[% w/w]	0,671	0,015
Diglyceridy	[% w/w]	0,772	0,094
Triglyceridy	[% w/w]	0,619	0,024

BNPP-34	Jednotky	Hodnota [*]	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,705	0,117
FAME	[% w/w]	68,527	0,128
Monoglyceridy	[% w/w]	0,655	0,079
Diglyceridy	[% w/w]	0,640	0,018
Triglyceridy	[% w/w]	0,543	0,017

BNPP-35	Jednotky	Hodnota [*]	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,371	0,077
FAME	[% w/w]	69,802	0,364
Monoglyceridy	[% w/w]	0,734	0,107
Diglyceridy	[% w/w]	0,679	0,070
Triglyceridy	[% w/w]	0,547	0,059

BNPP-36	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,119	0,001
FAME	[% w/w]	69,198	0,011
Monoglyceridy	[% w/w]	0,638	0,059
Diglyceridy	[% w/w]	0,569	0,003
Triglyceridy	[% w/w]	0,406	0,004

BNPP-37	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,921	0,003
FAME	[% w/w]	69,325	0,451
Monoglyceridy	[% w/w]	0,643	0,005
Diglyceridy	[% w/w]	0,565	0,020
Triglyceridy	[% w/w]	0,425	0,038

BNPP-38	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,392	0,016
FAME	[% w/w]	70,512	0,417
Monoglyceridy	[% w/w]	0,619	0,046
Diglyceridy	[% w/w]	0,614	0,042
Triglyceridy	[% w/w]	0,560	0,141

BNPP-39	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,609	0,036
FAME	[% w/w]	68,789	0,091
Monoglyceridy	[% w/w]	0,608	0,0061
Diglyceridy	[% w/w]	0,616	0,043
Triglyceridy	[% w/w]	0,507	0,103

BNPP-40	Jednotky	Hodnota*	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,205	0,066
FAME	[% w/w]	70,880	0,921
Monoglyceridy	[% w/w]	0,570	0,007
Diglyceridy	[% w/w]	0,624	0,026
Triglyceridy	[% w/w]	0,565	0,059

BNPP-41	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	5,620	0,291
FAME	[% w/w]	76,318	0,442
Monoglyceridy	[% w/w]	0,635	0,060
Diglyceridy	[% w/w]	0,569	0,081
Triglyceridy	[% w/w]	0,375	0,140

BNPP-42	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	5,976	0,030
FAME	[% w/w]	75,877	0,022
Monoglyceridy	[% w/w]	0,677	0,079
Diglyceridy	[% w/w]	0,603	0,010
Triglyceridy	[% w/w]	0,419	0,007

BNPP-43	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	5,438	0,057
FAME	[% w/w]	81,267	0,229
Monoglyceridy	[% w/w]	0,574	0,019
Diglyceridy	[% w/w]	0,696	0,008
Triglyceridy	[% w/w]	1,039	0,042

BNPP-44	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	8,737	0,058
FAME	[% w/w]	72,342	0,300
Monoglyceridy	[% w/w]	0,529	0,102
Diglyceridy	[% w/w]	0,601	0,004
Triglyceridy	[% w/w]	0,872	0,003

BNPP-45	Jednotky	Hodnota *	S. D.
Glycerol	[% w/w]	7,839	0,020
FAME	[% w/w]	74,388	0,066
Monoglyceridy	[% w/w]	0,505	0,024
Diglyceridy	[% w/w]	0,648	0,010
Triglyceridy	[% w/w]	1,050	0,026

12. SEZNAM PUBLIKACÍ

Článek v periodiku

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK, L. Economic aspects of biodiesel production from tannery waste fats. *J. Am. Leather Chem. As.* 2010, vol. 105, no. 10, p. 327-333. ISSN 0002-9726.

PECHA, J., KOLOMAZNÍK, K., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK L. High quality biodiesel and glycerin from fleshings. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2012, roč. 107, č. 10, s. 312-322. ISSN 0002-9726.

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK, L., FÜRST, T., JANÁČOVÁ D. Potential of tannery fleshings in biodiesel production and mathematical modeling of the fleshing pre-treatment. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*, 2012, roč. 6, č. 5, s. 456-464. ISSN 1998-0159.

ŠÁNEK, L., PECHA, J., KOLOMAZNÍK K. Simultaneous determination of main reaction components in the reaction mixture during biodiesel production. *Journal of Separation Science* 2013, vol. 36, no. 6, p. 1029-1036. ISSN 1615-9314

Příspěvky ve sbornících z konferencí ve světovém jazyce

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., ŠÁNEK, L., FRIEBROVÁ, V., FÜRST, T. Technology of fleshings pre-treatment for high quality biodiesel production. II International Leather Engineering Congress 2011, 12. - 13. 5. 2011, Izmir, Turecko

13. CURRICULUM VITAE

OSOBNÍ INFORMACE

Jméno: Ing. Lubomír Šánek
Adresa: TŘ. SVOBODY 815, ZLÍN-MALENOVICE, 76302
E-mail: sanek@ft.utb.cz
Národnost: česká
Datum a místo narození: 11. 7. 1985, ZLÍN

VZDĚLÁNÍ

- 2000-2004 Tauferova SOŠ veterinární, Kroměříž, obor: Zooveterinární technik, zakončen maturitní zkouškou
- 2004-2007 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, bakalářský studijní program: Chemie a technologie potravin
- 2007-2009 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, magisterský studijní program: Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin
- od 2009 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, doktorský studijní program: Chemie a technologie materiálů, kombinovaná forma studia,

ZAMĚSTNÁNÍ

- od března 2011 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Projekt: CEBIA-Tech No. CZ.1.05/2.1.00/03.0089, Centrum bezpečnostních, informačních a pokročilých technologií
Pozice: Junior researcher

ŘEŠENÉ PROJEKTY

- IGA/23/FT/10/D - Optimalizace složení vstupní reakční směsi pro výrobu bionafty, hlavní řešitel projektu, rok 2010
- Eurostars E!4829 LIPIDIESEL - Výroba bionafty z odpadních tuků a olejů, člen řešitelského týmu
- CEBIA-Tech No. CZ.1.05/2.1.00/03.0089 - Centrum bezpečnostních, informačních a pokročilých technologií, Alternativní zdroje energie