

Rostlinné oleje a jejich přeměna na bionaftu

Jana Kývalová

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jana Kývalová**
Osobní číslo: **T14958**
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie výroby tuků, kosmetiky a detergentů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Rostlinné oleje a jejich přeměna na bionaftu**

Zásady pro vypracování:

Student popíše v úvodní části základní vlastnosti triacylglycerolových rostlinných olejů se vztahem k výrobě bionafty. Následně bude popisovat nejčastěji využívané rostliny se vztahem k zadanému tématu. Stěžejní část práce bude student věnovat termínu bionafta ? vlastnosti, chemické složení, požadavky. Naznačí esterifikační reakce, kterými se toto alternativní palivo připravuje s odkazy na laboratorní i průmyslovou praxi.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

GUNSTONE, F. D., John L. HARWOOD a Albert J. DIJKSTRA. The lipid handbook with CD-ROM. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2007. ISBN 978-0-8493-9688-5.

DEMIRBAS, Ayhan. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. Energy Conversion and Management. 2008, 49(1), 125-130. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.05.002. ISSN 01968904.

BLADT, Don, Steve MURRAY, Brittany GITCH, Haylee TROUT a Charles LIBERKO.

Acid-Catalyzed Preparation of Biodiesel from Waste Vegetable Oil: An Experiment for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. Journal of Chemical Education. 2011, 88(2), 201-203. DOI: 10.1021/ed9000427. ISSN 0021-9584.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

20. května 2019

Ve Zlíně dne 2. ledna 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: JANA KYVALOVÁ

Obor: P.B.T.VIK

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 6.9.2019

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělčně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybného projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce poskytuje obecný přehled o olejninách a jejich olejích využívaných k výrobě bionafty, bližší informace o bionaftě a postup, jakým se bionafta vyrábí.

Klíčová slova: Olejniny, rostlinné oleje, bionafta, esterifikace

ABSTRACT

This work provides a general overview of the oilcrops and theirs oils used for biodiesel production, informations about biodiesel and the procedure by which biodiesel is produced.

Keywords: Oilcrops, vegetable oils, biodiesel, esterification

Děkuji své rodině za velkou trpělivost a pomoc za každé situace, dále vedoucímu práce Ing. Ondřeji Rudolfovi Ph.D. za pomoc při zpracování a neméně také firmám VKS Pohledští Dvořáci a.s., Glycona s.r.o. a Meroco a.s. za možnost nahlédnutí do výroby a poskytnutí materiálů k dokončení této práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
1 VÝZNAMNÉ OLEJNINY A JEJICH OLEJE	11
1.1 PALMA OLEJNÁ (<i>ELAEIS GUINEENSIS L.</i>)	11
1.1.1 Palmový olej.....	13
1.1.2 Palmojádrový olej	13
1.2 SÓJA OBECNÁ (<i>GLYCINE MAX (L.) MERRILL</i>)	15
1.2.1 Sojový olej	15
1.3 ŘEPKA OLEJNÁ (<i>BRASSICA NAPUS L.</i>)	17
1.3.1 Řepkový olej	18
1.4 SLUNEČNICE (<i>HELIANTHUS ANNUUS L.</i>)	19
1.4.1 Slunečnicový olej	19
1.5 OSTATNÍ OLEJNINY	20
2 BIONAFTA	21
2.1 HISTORIE	21
2.2 LEGISLATIVA.....	22
2.3 VLASTNOSTI.....	23
2.3.1 Fyzikální vlastnosti	23
2.3.2 Chemické vlastnosti	24
2.4 VÝHODY A NEVÝHODY	27
2.4.1 Výhody bionafty.....	27
2.4.2 Nevýhody bionafty.....	29
3 ESTERIFIKAČNÍ REAKCE	31
3.1 OBECNÁ PŘÍPRAVA ESTERŮ	31
3.1.1 Transesterifikace katalyzovaná zásadou	32
3.1.2 Transesterifikace katalyzovaná kyselinou.....	34
3.2 NEJDŮLEŽITĚJŠÍ PROMĚNNÉ, KTERÉ OVLIVŇUJÍ TRANSESTERIFIKAČNÍ REAKCI	35
3.2.1 Reakční teplota a čistota reaktantů.....	35
3.2.2 Poměr alkoholu k oleji	35
3.2.3 Katalyzátory	35
4 LABORATORNÍ PŘEMĚNY	37
4.1 PALMOVÝ OLEJ.....	37
4.2 PALMOJÁDROVÝ OLEJ	38
4.3 SÓJOVÝ OLEJ	39
4.4 ŘEPKOVÝ OLEJ	40
4.5 SLUNEČNICOVÝ OLEJ.....	42
4.6 VLASTNÍ POKUS.....	43
5 PRŮMYSLOVÉ POSTUPY	44

5.1	SKLADOVÁNÍ A PŘÍPRAVA SUROVIN A EXTRAKCE OLEJE ZE SEMENA	44
5.2	VÝROBNÍ PROCES	48
5.3	PRODUKTY VÝROBY	50
5.3.1	Bionafta (FAME 99,6 %)	50
5.3.2	Glycerol.....	50
5.3.3	Lecitinové kaly.....	50
ZÁVĚR		51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		61
SEZNAM OBRÁZKŮ		63
SEZNAM TABULEK.....		64
SEZNAM ROVNIC		65

ÚVOD

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku výroby bionafty z rostlinných olejů.

K pohonu dopravních prostředků se v dnešní době čím dál více využívají alternativní paliva. S podporou Evropské unie a jejich členských států se začaly distribuovat a rozvíjet ve velkém. Důvodem této snahy je snížení závislosti na fosilních palivech a dopadu dopravy na životní prostředí. Příchod alternativních paliv dal vznik novým technologiím, ale také novým problémům. Ty zasahují především palivové soustavy a ovlivnění životního prostředí jiným způsobem.

Práce se skládá se z pěti částí. První část je věnována hlavním olejninám a olejům z nich, využívaným pro výrobu bionafty. Druhá část je zaměřena na bionaftu, její historii, legislativu, výhody a nevýhody a popis fyzikálních a chemických vlastností. Ve třetí části jsou popsány esterifikační reakce a proměnné, které je mohou ovlivnit. Čtvrtá část se věnuje laboratorní přípravě bionafty. V páté části je zpracován postup zpracování olejů v průmyslu (hlavně semen řepky) na bionaftu.

1 VÝZNAMNÉ OLEJNINY A JEJICH OLEJE

Rostlinné oleje patří k obnovitelným materiálům, které jsou v současné době používány pro výrobu bionafty. Nejčastěji používaným vstupním materiálem pro výrobu bionafty v EU je řepkový olej vyrobený z řepky olejné, který tvoří výrobu bionafty v rozmezí 57–70 %. V Evropské unii se 77 % výroby bionafty vyrábí z řepkového oleje. Dalšími důležitými materiály, které se podílejí na výrobě bionafty, jsou sójový, palmový a slunečnicový olej, které se většinou dovážejí do Evropy. Podíl sójového oleje a palmového oleje na výrobě bionafty v EU je 9 %, respektive 12 %. Odhaduje se, že zbytek výroby bionafty pocházející z odpadních materiálů činí 2 % (USDA, 2010). Výrazně zvýšená poptávka po plodinách používaných pro biopaliva vede k tlaku na dodávky potravin, zejména pro obiloviny a rostlinné oleje, což přispívá k růstu a volatilitě cen potravin. Na jedné straně využití plodin pro výrobu potravin a biopaliv představuje obrovskou příležitost pro umístění produkce, ale na druhé straně představuje hrozbu pro potravinovou bezpečnost [1,2].

1.1 Palma olejná (*Elaeis guineensis* L.)

Palma olejná je jednou z ekonomicky nejcennějších rostlin olejnatých semen z důvodu vysokého výnosu oleje, dosahující až $6\ 000\ \text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ pro určité genotypy. Palmový olej je vysoce kvalitní a široce se používá v potravinářském, lékařském a kosmetickém průmyslu [3]. Kromě toho, jako s jinými rostlinnými oleji, může být palmový olej použit k tvorbě bionafty prostřednictvím míchání s naftou nebo transesterifikací [4,5]. Olejová Palma je typickou plodinou deštivých tropických nížin, původem ze západní Afriky. Strom vyžaduje hlubokou půdu, relativně stabilní vysokou teplotu a trvalou vlhkost po celý rok. Úrodnost půdy je méně důležitá než fyzikální vlastnosti půdy. Suchá období delší než 2–3 měsíce konkrétně nepoškozují vegetativní růst, ale nepříznivě ovlivňují výrobu a kvalitu ovocných svazků. Vzhledem k tomu, že průmyslové plantáže potřebují volný prostor pro velké plochy, často vyžadují vyvlastnění půdy a bourání rozsáhlých lesních oblastí. Rozvoj takových plantáží je tedy obvykle spojen s konflikty držby pozemků a problémy s místním vlastnictvím půdy na jedné straně a ekologickými problémy na straně druhé [6]. Rozšiřování plantáží je omezeno dostupností sazenic, protože konvenční množení probíhá prostřednictvím semen, které mají nízkou klíčivost a vyžadují značné období (1–3 let) pro jejich přípravu [7,8]. Palma olejová má podobu datlovníku s velkou hlavou zpeřených listů, vyrůstající z mohutného kmene.

Plody rostou ve svazcích o hmotnosti 10–50 kg a každý z nich obsahuje 800 až 2000 jednotlivých kusů ovoce [9,10]. Existují 3 odrůdy palmového ovoce [11] viz: dura, pisfera a tenera. Dura je tvořen silnou slupkou, 2–8 mm tlustou, tenkou dužinou (která je odpovědná za nízký obsah palmového oleje v této odrůdě), silnou peckou a obecně velkým jádrem (které ji činí vhodnou k produkci palmojadrového oleje). Obsah dužiny je 35–55 %. Pisfera má plody, které mají silnou dužinu (s velmi malým obsahem oleje), žádnou slupku a malé jádro. Typ tenera disponuje silnou dužinou (mnoho buničiny), tenkou skořápkou a přiměřeně velkým jádrem. Je to produkt křížení pisfera a dura. Je užitečná při výrobě palmového oleje z dužiny, ale méně při výrobě palmojadrového oleje z jádra ve srovnání s odrůdou dura. Nyní se běžně používá jako rozmnožovací materiál z důvodu jeho vyššího výnosu z palmového oleje. Obsah oleje v palmovém ovoci závisí na tloušťce dužiny (u palmového oleje) a velikosti jádra (u palmojadrového oleje). Vzhledem k tomu, že pro výrobu palmového a palmojadrového oleje, je užitečná odrůda tenera a dura, je nezbytné charakterizovat plody za účelem pochopení vlastností, které mohou ovlivnit konstrukci strojů na zpracování plodů. [12]



Obrázek 1 Palma olejná [13]

1.1.1 Palmový olej

Palmový olej má vyvážené složení mastných kyselin, v němž se hladina nasycených mastných kyselin téměř rovná hodnotě nenasycených mastných kyselin. Kyselina palmitová a olejová jsou hlavní komponentní kyseliny spolu s kyselinou linolovou, ačkoli je přítomné pouze stopové množství kyseliny linoleové [14]. Palmový olej je k dostání jako surový, RBD (rafinovaný, bělený a dezodorizovaný) a frakciováný jako olein, střední frakce a stearin. Kyselina palmitová má tendenci migrovat do frakce stearinu; avšak obsah mastných kyselin oleinu je podobný běžnému palmovému oleji i přes frakcionaci. Kritérium pro palmový olein je obvykle v tom, že bod zákalu by měl být pod 10 °C. Bod zákalu se vztahuje na teplotu, při níž se olej během ochlazování na 1 °C za minutu zakaluje. Olein má většinou jodové číslo v relativně úzkém rozmezí (56–58), ale stearin vykazuje širokou škálu (25–49). Rozsah bodu měknutí palmového stearinu se vztahuje přímo na použitý frakcionační proces: 53–56 °C pro proces detergence, 50–51 °C pro proces pomalého sušení a 46–49 °C pro proces rychlého sušení. Palmový olej obsahuje 94–98 % TAG, přičemž zbytek tvoří minoritní složky [10]. Je hojně využíván v potravinářském i nepotravinářském průmyslu. Lze jej také přímo použít k výrobě biopaliva [15].

Tabulka 1 Složení MK v palmovém oleji [10]

Mastná kyselina	Běžný obsah (%)	Rozsah (%)
Palmitová	44,0	41,8-46,8
Olejová	39,2	37,3-40,8
Linolová	10,1	9,1-11
Stearová	4,5	4,5-5,1
Myristová	1,1	0,9-1,5
Linolenová	0,4	0,4-0,6
Arachidonová	0,4	0,2-0,7
Laurová	0,2	0,1-1,0
Palmitoolejová	0,1	0,1-0,3

1.1.2 Palmojádrový olej

Palmojádrový olej se výrazně liší od palmového oleje. Oba oleje ze stejného ovoce jsou zcela odlišné ve složení a vlastnostech mastných kyselin. Palmové jádro je důležitým bioproduktem ze zpracování palmy olejné. Palmové jádro tvoří přibližně 45–48 % hmotnosti oleje, v jehož vlastnostech a charakteristikách se podobá kokosovému oleji [16]. Palmojádrový olej má nižší obsah mastných kyselin se středním řetězcem a mírně vyšší

obsah kyseliny olejové. Vyšší hladina mononenasycených mastných kyselin se odráží ve vyšší hodnotě jodového čísla a teploty tání [10]. Hlavní mastná kyselina, kyselina laurová tvoří asi 48 % složení mastných kyselin. Ostatní složky oleje z palmového jádra zahrnují 16 % kyseliny myristové a 15 % kyseliny olejové. Palmojádrový olej má velké využití v potravinářském i nepotravinářském průmyslu. Může být také přímo kombinován s naftou nebo používán při výrobě bionafty pro vznětové motory [17].

Tabulka 2 Složení MK v palmojádrovém oleji [10]

Mastná kyselina	Běžný obsah (%)	Rozsah (%)
Laurová	48,2	46,3-51,1
Myristová	16,2	14,3-16,8
Olejová	15,3	13,2-16,4
Palmitová	8,4	6,5-8,9
Kaprinová	3,4	3,3-4,4
Kaprylová	3,3	3,4-5,9
Stearová	2,5	1,6-2,6
Linolová	2,3	2,2-3,4
Kaprová	0,2	0,1-0,5
Arachidonová	0,1	0-0,9
Gadolejová	0,1	0-0,9

1.2 Sója obecná (*Glycine max* (L.) Merrill)

Sója je roční luskovina pěstovaná pro svou jedlou fazoli. Je pěstována po tisíce let v Asii, ale během minulého století se pěstování dramaticky rozšířilo. Sója je zdroj bílkovin i energie: má asi 40 % proteinů a 20 % hmotnostních rostlinného oleje ve svých semenech [18]. Je běžně považována za jednu z nejstarších pěstovaných plodin, původně v Severní a střední Číně [19]. Je to keří podobná rostlina, pokrytá jemným chmýřím. Na jedné rostlině se může vyskytovat až 100 lusků [20]. Ačkoli 25 °C lze považovat za celkově optimální teplotu pro všechny fáze růstu, odezva sóji se v různých fázích růstu liší. Například v době výsadby musí být teplota půdy přednostně okolo 15 °C, aby se stimulovala klíčivost [21]. Za příznivých podmínek se semeno objeví za 5–7 dnů. Sójové boby nesnáší dobře kyselé půdy a může být požadován přídavek vápence. Sója se často otáčí s takovými plodinami jako kukuřice, zimní pšenice, jarní obiloviny a fazole [23]. Má dosti vysokou potřebu po vodě; cca 700–800 l vody je zapotřebí pro 1 kg sušiny, tj. cca 450–750 mm srážek [20].



Obrázek 2 Sója obecná [13]

1.2.1 Sojový olej

Sója obsahuje přibližně 40 % bílkovin, 20 % lipidů, 17 % celulózy a hemicelulózy, 7 % cukrů, 5 % surových vláken a asi 6 % popela. Při extrakci je třeba surový olej zpracovat rafinací, aby se přeměnil na jemný, stabilní a výživný produkt, který se používá pro jedlé účely. Sojový olej je důležitým jedlým olejem, který nám poskytuje kalorie, esenciální mastné kyseliny a vitamíny rozpustné v tucích. Je široce využíván v různých

potravinářských výrobcích. Sójové oleje mají vysoký obsah kyseliny linolové, esenciálních polynenasycených mastných kyselin a kyseliny linolenové. Linolové a linolenové kyseliny jsou důležitější, protože savci, včetně lidí, je nemohou syntetizovat, ačkoliv jejich esenciálnita u lidí se již léta diskutuje. Dostupnost těchto dvou mastných kyselin závisí pouze na dodávkách ze stravy. Sójový olej je vynikajícím zdrojem těchto esenciálních mastných kyselin, protože nehydrogenovaný sójový olej obsahuje přibližně 53 % kyseliny linolové a 8 % kyseliny linolenové, zatímco částečně hydrogenovaný olej obsahuje asi 23 % kyseliny linolové a 3 % kyseliny linolenové. Přítomnost 7 % kyseliny linolenové přispívá k menší oxidační stabilitě než u nasycených tuků, ale obsah kyseliny linolenové se do značné míry snižuje selektivní hydrogenací během zpracování oleje na potravinářské výrobky. Kromě požadované vysoké koncentrace polynenasycených mastných kyselin má sójový olej několik minoritních složek, které jsou cennými komerčními výrobky. Jsou to např. lecitin, fytosteroly a tokoferoly a jsou k dispozici v důsledku zpracování vysokého objemu sójového oleje [23].

V poslední době se sójový olej používá i k výrobě bionafty, i když jsou to jen 2 % z celkové produkce sóji. Zastánci argumentují, že vzhledem k tomu, že většina sójové plodiny se používá pro krmivo pro dobytek nebo přímo v potravinách, použití zbývajícího sójového oleje pro energii představuje menší kompromis mezi jídlem a palivem, než pro ostatní biopaliva [24].

Tabulka 3 Složení MK v sójovém oleji [10]

Mastná kyselina	Běžný obsah (%)	Rozsah (%)
Linolová	53,7	49,8-57,1
Olejevá	23,3	17,7-26,1
Palmitová	10,6	8,0-13,3
Linolenová	7,6	5,5-9,5
Stearová	4,0	2,4-5,4
Arachidonová	0,3	0,1-0,6
Behenová	0,3	0,3-0,7
Myristová	0,1	<0,2
Palmitoolejová	0,1	<0,2
Margarová	0,1	-
Gadolejová	-	<0,3
Eruková	-	<0,3
Lignocerová	-	<0,4

1.3 Řepka olejná (*Brassica napus* L.)

Řepka olejná je jednoletá přezimující plodina, s vegetační dobou 300–340 dnů v mírném podnebném pásu. Pokud je vysazená v nadmořské výšce nad 600 m, má vegetační dobu celý rok. Má charakteristický vřetenovitý kořen. Její nadzemní část může mít 2 formy. Vegetativní v podzimním období, kdy vzniká listová růžice a generativní v jarním období, kdy zrají generativní orgány. Je sice dlouhodobní rostlinou s potřebou prodělání několika teplotních změn pro vyklíčení, ale po dobu 30–60 dnů trvá jarovizace, jejíž průběh je nejlepší za dne krátkého [25]. Řepka se pěstuje v podmínkách s optimální teplotou pro růst a produkci 21 °C. Pro klíčivost jsou optimální teploty půdy v rozmezí 15 až 20 °C. Srážky by měly být nejméně 300 mm. Velmi důležité je dlouhé období dešťů s chladnějšími klimatickými podmínkami ve fázi vývoje plodu a semen. Pro pěstování řepky jsou nejvhodnější jílově-hlinité půdy, které nemají kůru a nejsou náchylné k větrné erozi. Na půdě se špatnou vnitřní drenáží je nezbytná dobrá povrchová drenáž, protože špatně snáší podmáčené půdy. Vzhledem k tomu, že řepka má kořenový systém, který může dosáhnout délky přes 100 cm, jsou prospěšné hluboké půdy. Ideální pH půdy je mezi 5,5 a 7 [26]. Má většinou kulovitá semena, červenohnědé až modročerné barvy o velikosti cca 2 mm [27]. Semeno je tvořeno z 20 % bílkovinami, z 50 % olejem a ve zbytku se nachází jiné organické látky [28].



Obrázek 3 Řepka olejná [13]

1.3.1 Řepkový olej

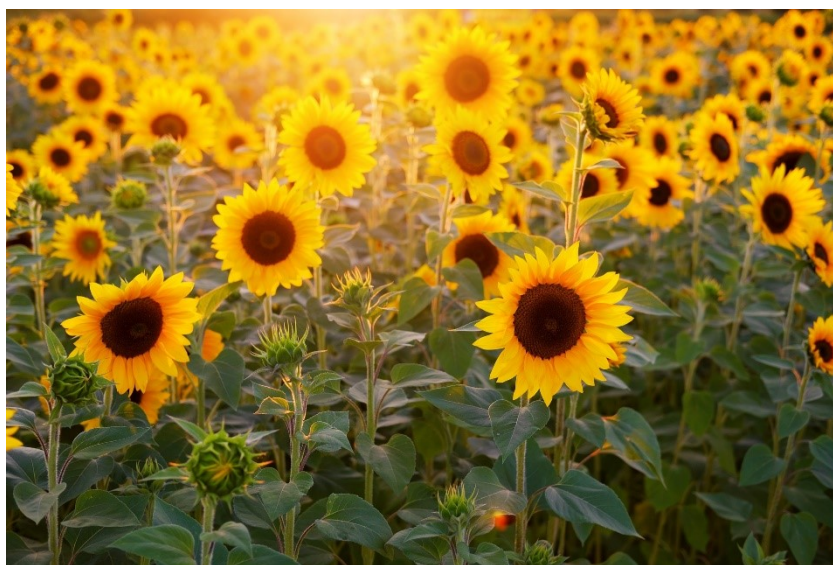
Řepkový olej je díky fyzikálním a chemickým vlastnostem dobrým palivem, nebo surovinou pro jeho výrobu [29,30]. Aplikováním vhodného technologického vývoje a rafinace může být řepkový olej palivem používaný v zemědělských strojích [31]. To je také prokázáno výzkumem týkajícím se použití čistého rostlinného oleje nebo jeho zpracované formy ve vojenském průmyslu. První pokusy byly učiněny během meziválečné éry a nyní pokračují [32]. Stigma kyseliny erukové (22:1 n-9) v řepkovém oleji přetrvávala, navzdory pevnému důkazu, že tato mastná kyselina více ohrožuje krysy než lidi. Snížení hladiny kyseliny erukové v řepkovém oleji vedlo k výraznému nárůstu C18 kyselin a tvoří přibližně 95% všech mastných kyselin přítomných v řepkovém oleji [14]. Řepka byla dále geneticky modifikována tak, aby produkovala olej s obsahem kyseliny olejové zvýšeným z 60 % na 85 % [33], ale produkce tohoto oleje v terénu ukázala, že velmi vysoký obsah kyseliny olejové je těžké reprodukovat. Nedávno byla vyšlechtěna rostlina dávající řepkový olej s vysokým obsahem kyseliny laurové (31 %). Dále je k dispozici řepkový olej se zvýšenou hladinou kyseliny stearové, který se používá jako náhrada za hydrogenované tuky (Vecchio 1996). Byl také vyvinut olej obsahující přibližně 10% kyseliny palmitové pro zlepšení krystalizačních vlastností. Řepkový olej pro trh se zdravou výživou, který obsahuje až 40 % γ -linolenové kyseliny, je také dostupný, avšak ne v komerčních množstvích [35].

Tabulka 4 Složení MK v řepkovém oleji [10]

Mastná kyselina	Běžný obsah (%)	Rozsah (%)
Olejová	60,9	50,0-66,0
Linolová	21,0	18,0-30,0
Linolenová	8,8	6,0-14,0
Palmitová	4,1	2,5-6,0
Stearová	1,8	0,9-2,1
Gadolejová	1,0	0,1-4,3
Arachidonová	0,7	0,1-1,2
Eruková	0,7	<1,0
Palmitoolejová	0,3	<0,6
Behenová	0,3	<0,5
Lignocerová	0,2	<0,2
Myristová	0,1	<0,2

1.4 Slunečnice (*Helianthus annuus* L.)

Slunečnice je jednoletá, vzpřímená, širokolistá rostlina. Listy slunečnice jsou fototropní a následují sluneční paprsky se zpožděním 120 za slunečním azimutem. Bylo prokázáno, že tato vlastnost zvyšuje přijímání světla a případně i fotosyntézu [36]. Slunečnice rostou v mírném podnebním podnebí, převážně v rozmezí teplot od 20–25 °C. Prosperují v suchých, slunečných podnebních oblastech a hlubokých půdách schopných zásobovat hojně vodu. Slunečnicové plodiny mají vysokou toleranci ke kolísání teplot, které se pohybují v rozmezí 8–34 °C [37,38]. Bylo prokázáno, že extrémně vysoké teploty snižují procento oleje, náplň semen a klíčení. Slunečnice porostou v široké škále úrodných druhů půdy. Od písčitých hlín po jíly s hodnotou pH v rozsahu 6,0–7,5. Tradičně se pěstování slunečnic omezuje na půdu, kde se podíl jílu pohybuje v rozmezí 15–55 %. V současné době jsou oblasti hlavní výsadby v půdě s podílem jílu nižším než 20 % [36].



Obrázek 4 Slunečnice [13]

1.4.1 Slunečnicový olej

Surový slunečnicový olej je světle jantarově zbarvený, rafinovaný olej je světle žlutý a je podobný jiným olejům. Slunečnicový olej má výraznou, ne zcela nepříjemnou chuť a vůni, kterou lze snadno odstranit dezodorizací. Surový olej obsahuje některé fosfatidy a slizovité látky, ale méně než oleje z bavlníku nebo kukuřice. Tradičně byl slunečnicový olej chemicky rafinován, ale bylo zjištěno, že fyzikální rafinace lze také úspěšně provádět.

Výhodami fyzikální rafinace jsou nižší náklady s menším dopadem na životní prostředí. Slunečnicový olej byl oceněn jako složka pro pomazánky v Evropě díky své vysoké linolové mastné kyselině a absenci linolenových mastných kyselin. Málo rostlinných olejů odráží vliv klimatu, teploty, genetických faktorů a polohy osiva v květu tak významně v jejich složení jako slunečnicový olej. Obecně slunečnice pěstovaná nad 39. rovnoběžkou disponuje vysokým obsahem kyseliny linolové a ta, která se pěstuje pod 39. rovnoběžkou, má vysoký obsah kyseliny olejové. Tyto rozdíly se také mění s teplotou. Horká léta snižují obsah linolové kyseliny v severních slunečnicích [39], proto se složení mastných kyselin bude měnit z roku na rok a region do regionu [10].

Tabulka 5 Složení MK ve slunečnicovém oleji [10]

Mastná kyselina	Běžný obsah (%)	Rozsah (%)
Linolová	67,5	48,3-74,0
Olejová	18,7	14,0-39,4
Palmitová	7,0	5,3-7,6
Stearová	4,5	2,7-6,5
Linolenová	0,8	<0,2
Behenová	0,7	0,5-1,3
Arachidonová	0,4	0,2-0,4
Myristová	0,1	<0,2
Palmitoolejová	0,1	<0,3
Gadolejová	0,1	0,0-0,2
Eruková	-	0,0-0,2
Lignocerová	-	0,2-0,3

1.5 Ostatní olejniny

Další rostliny, jejichž oleje mohou být vhodné pro výrobu bionafty, jsou palma kokosová a babassu, bavlník, podzemnice olejná, olivovník, sezam indický, kukuřice, světlice, mák setý a podobné rostliny. Hořčice, len, tung, oiticika, skočec - ricin a ostatní olejniny.

2 BIONAFTA

Bionafta se používá jako náhrada za ropná paliva pro vznětové motory. Slovem bionafta jsou označovány nízkomolekulární estery vyšších mastných kyselin s nízkomolekulárním alkoholem, neboli FAME. Výroba bionafty je v podstatě bezodpadová technologie, neboť všechny vedlejší produkty se dají dále využít. Bionafta může být vyráběna ze zemědělských surovin, jako jsou rostlinné oleje nebo živočišné tuky, jakož i z odpadních olejů [40].

2.1 Historie

Myšlenka používat rostlinné oleje jako palivo pro spalovací motory vznikla roku 1895, kdy Rudolf Diesel vyvinul svůj motor. Při prezentaci dieselového motoru na světové výstavě v Paříži v roce 1900 použil pan Diesel jako palivo arašídový olej [41]. Vysoká viskozita olejů (asi desetkrát větší než nafta) omezila jejich použití, protože způsobuje špatné rozprašování paliva a neúplné spalování. Vysoký bod vzplanutí rostlinných olejů a jejich tendence tepelně oxidovat bránily také použití oleje v důsledku tvorby usazenin v injektorových tryskách a snížení mazivosti. Byli zde pokusy modifikovat vlastnosti olejů tak, aby tyto vlastnosti odpovídaly vlastnostem nafty jinými metodami, jako je ředění, mikroemulze, pyrolýza nebo transesterifikace [42]. Ale vzhledem k nízkým cenám ropy, fosilní nafta zaujala důležité místo a použití rostlinného oleje nebylo využíváno jako alternativa [43].

Myšlenka používání rostlinných olejů jako nafty se znovuzrodila na konci dvacátého století, tentokrát ve formě bionafty (která je pouze modifikovaným rostlinným olejem). Byla poháněná především environmentálními zájmy souvisejícími se změnou klimatu. Další motivací k podpoře používání bionafty, vedle ekologické, byla přebytečná produkce sóji ve Spojených státech, nebo přebytek zemědělské produkce v Evropě. Aby jí však byla zajištěna životaschopnost, bylo zapotřebí značných dotací nebo daňových škrtek, neboť ceny rostlinných olejů byly podstatně vyšší než ceny nafty [44]. Velký růst cen ropy od roku 2004 a července 2008 zajistil, že ceny rostlinných olejů a živočišných tuků se začínali vyrovnávat cenám nafty.

Historicky se termín bionafta používal k odkazování na všechny typy alternativních paliv, jako jsou rostlinné oleje, rostlinné oleje smíchané s dieselovým olejem, mikroemulzí rostlinného oleje, pyrolýzy rostlinných olejů, methylestery a ethylestery připravených z rost-

linných olejů, nebo zvířecího tuku. Avšak při zvyšování produkce a vývoje methylesterů a ethylesterů jako motorové nafty se pojem bionafta stále častěji vztahuje na tyto chemické látky [45].

2.2 Legislativa

V EU jsou pro využití obnovitelných zdrojů základem dvě směrnice [46]:

- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání OZE (energie z obnovitelných zdrojů), RED (Renewable Energy Directive).
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES ze dne 23. dubna 2009 o kvalitě paliv, kterou se mění: směrnice 98/70/ES – FQD (Fuel Quality Directive), kde se jedná o specifikaci plynových olejů, motorové nafty, benzínu a zavedení mechanismu pro sledování a snížení emisí, a směrnice Rady 1999/32/ES, kde se jedná o specifikaci paliva používaného plavidly vnitrozemské plavby.

Implementace těchto směrnic do české legislativy se netýká pouze jednoho zákona. Jedná se především o následující legislativní dokumenty [46]:

- Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění, a prováděcí předpis – nařízení vlády č. 446/2011 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv, v platném znění;
- Zákon č. 311/2006 Sb., o pohonných hmotách, v platném znění, a prováděcí předpis – vyhláška č. 133/2010 Sb., o jakosti a evidenci pohonných hmot, v platném znění;
- Povinnost zajištění minimálního obsahu biopaliv, povinnost snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot a kritéria udržitelnosti jsou v rámci legislativy ukotvena v zákoně č. 201/2012 Sb., § 19-21[47].

Evropská směrnice 2009/28/ES o podpoře využívání OZE stanovila cíl pro EU do roku 2020 pokrýt 20 % své OZE jako celek a cíl 10 % podílu OZE v dopravě [48]. Pro Českou republiku pak plyne povinnost z čistých zdrojů pokrývat 13 % své spotřeby [49]. ČR si stanovila svoje cíle v Národním akčním plánu v roce 2010 pro OZE jako celku na 13,5 %.

2.3 Vlastnosti

Ke stanovení kvality bionafty, ropné nafty a jejich směsí se používá několik vlastností. Tyto vlastnosti jsou buď chemické, nebo fyzikální a jsou popsány níže [50].

2.3.1 Fyzikální vlastnosti

Bod zákalu (CP) a bod tuhnutí (PP)

CP a PP jsou důležité pro nízkoteplotní aplikace pro palivo. CP je definován jako teplota, při které se poprvé objeví oblak voskových krystalů, když se palivo během standardní zkoušky ochlazuje za kontrolovaných podmínek. PP je teplota, při které je množství vosku v roztoku dostatečné pro gelovatění paliva. Proto je to nejnižší teplota, při které může palivo proudit. Obecně platí, že bionafta má vyšší CP a PP než ropná motorová nafta, což je nevýhoda. Bod zákalu bionafty nabývá hodnot -3 – 12 °C a bod tuhnutí -15 – 16 °C.

Filtrovatelnost (CFPP)

CFPP se používá jako indikátor nízkoteplotní provozuschopnosti paliv. Označuje teplotu, při které se zkušební filtr začíná ucpávat v důsledku palivových složek, které začaly gelovatět nebo krystalizovat. CFPP definuje hranici palivové filtrovatelnosti, která má lepší vlastnosti než CP pro bionaftu nebo naftu. Obvykle je CFPP paliva nižší než jeho CP. Testování CFPP se měří pomocí metody ASTM D6371.

Kinematická viskozita

Viskozita je definována jako odpor proudění kapaliny. Vztahuje se na hustotu oleje a určuje se měřením času potřebného k tomu, aby daný objem oleje prošel otvorem o určené velikosti. Kinematická viskozita je nejdůležitější vlastností bionafty, protože ovlivňuje provoz zařízení pro vstřikování paliva, zejména při nízkých teplotách, kdy zvýšení viskozity ovlivňuje tekutost paliva. Vysoká viskozita může navíc vést k tvorbě sazí a usazenin motorů v důsledku nedostatečného rozprašování paliva. Kinematická viskozita bionafty je stanovena podle norem ASTM D445 a EN ISO 3104. Pohybuje se v rozmezí $1,9$ – $6,0$ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Hustota

Hustota je vztah mezi hmotností a objemem kapaliny nebo pevné látky a může být vyjádřena v jednotkách gramů na mililitr ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) nebo kilogramů na metr krychlový ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Hustota motorové nafty je důležitá, protože udává zpoždění mezi vstřikováním a spalováním paliva v dieslovém motoru (kvalita zapálení) a energii na jednotku hmotnosti (speci-

fická energie). To ovlivňuje účinnost rozprašování paliva pro bezvzduché spalovací systémy. Pro měření hustoty bionafty se používají standardní zkušební metody ASTM D1298 a EN ISO 3675/12185. Podle těchto norem by měla být hustota zkoušena při referenční teplotě 15 °C. U bionafty je udávána 878 kg·m⁻³.

2.3.2 Chemické vlastnosti

Bod vzplanutí

Bod vzplanutí paliva je teplota, při které se palivo vznítí, když je vystaveno plamenu nebo jiskře. Mění se nepřímo s těkavostí paliva. Je to nejnižší teplota, při které palivo vydává dostatek par, aby se vznítilo. Bionafta má vysoký bod vzplanutí, který je obvykle nad 150 °C, zatímco obecně běžná motorová nafta má bod vzplanutí 55–66 °C. Bod vzplanutí se měří podle norem ASTM D93 a EN ISO 3679.

Cetanové číslo (CN)

CN je měřítkem kvality vznícení motorové nafty během spalování. Poskytuje informace o době identifikace motorové nafty při vstřikování do spalovací komory. Vysoké CN znamená krátkou identifikaci. Paliva s nízkým CN mají tendenci způsobovat klepání a vykazují zvýšené emise plyných a částicových výfukových plynů v důsledku nedokonalého spalování. CN se vypočte ve vztahu ke dvěma sloučeninám s přiřazeným CN. Těmi jsou hexadekan s CN 100 a heptamethylnonan s CN 15. Bionafta má CN v hodnotách 48–60.

Číslo kyselosti

Číslo kyselosti je měřítkem množství skupin karboxylových kyselin, jako jsou mastné kyseliny, v chemické sloučenině nebo ve směsi sloučenin. Číslo kyselosti může udávat úroveň degradace maziva, když je palivo v provozu. Hodnota kyseliny nebo neutralizační číslo je vyjádřeno v mg KOH, které je nutné k neutralizaci 1 g mastných kyselin a je nastaveno na maximální hodnotu 0,5 mg KOH·g⁻¹ oleje v evropské normě (EN 14104) a ASTM D664. Vyšší číslo kyselosti může způsobit vážnou korozi systému přívodu paliva a spalovacího motoru.

Jodové číslo

Jodové číslo je indexem počtu dvojných vazeb v chemické struktuře bionafty, která určuje stupeň nenasyčenosti bionafty (počet nenasyčených vazeb v alkylových řetězcích mastných kyselin). Tato vlastnost může výrazně ovlivnit oxidační stabilitu a polymeraci gly-

ceridů, což může vést k tvorbě usazenin v injektorech dieselových motorů. Jodové číslo je nastaveno na maximální hodnotu $120 \text{ mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ podle specifikace EN 14111.

Uhlíkový zbytek

Zkouška uhlíkového zbytku se používá k určení rozsahu usazenin uhlíku vznikajících při spalování paliva. Zbytky uhlíku, které vznikají rozkladem a následnou pyrolýzou složek paliva, mohou ucpávat vstřikovače paliva. Bionafta vyrobená ze surovin rostlinného oleje má mezní hodnotu uhlíkového zbytku 0,050 % (hm.) podle ASTM D4530 a 0,3 % (hm.) podle specifikace EN ISO10370.

Výhřevnost

Výhřevnost je důležitým parametrem při výběru paliva. Výhřevnost bionafty je nižší než hodnota bionafty kvůli jejímu vyššímu obsahu O_2 . Výhřevnost se měří podle specifikace ASTM D7544 v $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ biopaliva. Její hodnota je obvykle 33–34 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Obsah síry

Spalování pohonných hmot obsahujících síru způsobuje emise oxidů síry. Většina rostlinných olejů a bionafty založených na živočišných tucích, má velmi nízkou hladinu obsahu síry. Zadání tohoto parametru je však důležité pro funkčnost motoru. Obsah síry se měří podle specifikace ASTM D7039 v ppm.

Obsah sulfátového popela

Obsah popela popisuje množství anorganických kontaminantů, jako jsou abraziva, zbytky katalyzátorů, a koncentrace rozpustných kovových mýdel obsažených v palivovém vzorku. Obsah sulfátového popela je nastaven na maximální hodnotu 0,020 % hmotnosti bionafty podle specifikace ASTM D874.

Obsah vody a sedimentu

Přítomnost vody a sedimentu má dvě formy, kterými jsou buď rozpuštěná voda, nebo kapky rozptýlené vody. Zatímco bionafta je obecně považována za nerozpustnou ve vodě, ve skutečnosti má podstatně více vody než ropná nafta. Obsah vody v bionaftě snižuje spalovací teplo a způsobuje korozi životně důležitých složek palivového systému (palivová čerpadla, vstřikovací čerpadla, palivové trubky atd.). Kromě toho může sediment sestávat ze suspendovaných rzi a částic nečistot nebo může pocházet z paliva jako nerozpustné sloučeniny vznikající při oxidaci paliva. Standardní zkušební metody pro obsah vody

a sedimentu v bionaftě jsou ASTM D2709 a EN ISO 12937. Obě metody omezují množství vody na 0,05 (obj. %).

Volný a celkový glycerol

Volný a celkový glycerol je měřítkem toho, kolik TAG zůstává nezměněno na methylestery. Celkový glycerol se vypočítá z množství volného glycerolu, MAG, DAG a TAG. Strukturálně je TAG reakčním produktem molekuly glycerolu s molekulami mastných kyselin, což dává tři molekuly vody a jednu molekulu TAG. Bionafta z rostlinných olejů má celkový limit glycerolu 0,02 % hm. podle specifikace ASTM D6584.

Obsah fosforu, vápníku a hořčíku

Fosfor, vápník a hořčík jsou minoritní složky, které jsou typicky spojeny s fosfolipidy a pryskyřicemi, které mohou působit jako emulgátory nebo způsobovat sediment, což snižuje výnosy během transesterifikačního procesu. Specifikace ASTM D6751 uvádějí, že obsah fosforu v bionaftě musí být nižší než 10 ppm a kombinace vápníku a hořčíku musí být menší než 5 ppm. Fosfor se stanoví pomocí ASTM D4951 a EN 14107. Vápník a hořčík se stanoví pomocí EN 14538.

Obsah vlhkosti, nečistot a nezmýdelnitelných látek (MIU) <0,050 % hm.

Obsah MIU je množství vody, filtrovatelné pevné látky (jako jsou fragmenty kostí, částice potravin nebo jiné pevné látky) a další ne-TAG v oleji, který nemůže být převeden na monoalkylové mastné estery esterifikací nebo transesterifikací. Proto musí být obsah MIU odstraněn před výrobou bionafty nebo během čištění esteru. Vlhkost je vedlejší složka, kterou lze nalézt ve všech surovinách. Vlhkost může reagovat s katalyzátorem během transesterifikace, což může vést k tvorbě mýdla a emulzí. Vlhkost v bionaftě se měří podle ASTM E203 a má maximální hodnotu 0,050 % hm.

2.4 Výhody a nevýhody

2.4.1 Výhody bionafty

Je vyráběna z obnovitelných zdrojů

Bionafta je obnovitelný zdroj energie na rozdíl od ropných produktů, které budou jednou vyčerpány. Vzhledem k tomu, že se vyrábí ze živočišného a rostlinného tuku, může se vyrábět na vyžádání a také způsobuje menší znečištění než ropná nafta [51].

Lze použít ve stávajících dieselových motorech

Jednou z hlavních výhod používání bionafty je, že může být použita ve stávající naftě motorů s malými nebo žádnými úpravami. Může nahradit fosilní paliva, aby se stala nejvýhodnějším primárním zdrojem energie pro dopravu. Bionafta může být použita jako 100% (B100) nebo ve směsích s ropnou naftou. Například B20 je 20 % směs bionafty s naftovým palivem 80 %. Zlepšuje mazání motoru a zvyšuje jeho výkon životnost motoru, protože je prakticky bez obsahu síry [52].

Méně emisí skleníkových plynů

Odborníci se domnívají, že používání bionafty namísto ropné nafty může snížit emise skleníkových plynů až na 78 % [53].

Pěstování, výroba a distribuce v místě potřeby

Bionafta může fungovat jako alternativní forma paliva a může snížit naši závislost na zahraničních dodavatelích ropy, protože se vyrábí z domácích energetických plodin. Vyrábí se v místních rafinériích, což snižuje potřebu dovážet drahé hotové výrobky z jiných zemí [54].

Čistší rafinérie biopaliv

Když je ropa vytěžena z podzemí, musí být rafinována pro provoz naftových motorů. Nemůžete ji použít přímo v surové formě. Když je rafinovaná, uvolňuje mnoho chemických sloučeniny včetně benzenu a butadienu do životního prostředí, které jsou škodlivé pro zvířata, rostliny a lidský život [55].

Biodegradabilita a toxicita

Při spalování biopaliv je produkováno podstatně méně emisí uhlíku a málo znečišťujících látek. Ve srovnání s ropnou naftou produkuje bionafta méně sazí (částic), CO, nespálených

uhlovodíků a SO₂. Bod vzplanutí bionafty je vyšší než 150 °C, zatímco u ropné nafty je to přibližně 52 °C, což ho činí méně hořlavým. Je tedy bezpečné s ním manipulovat, skladovat a přepravovat [56].

Pozitivní ekonomický dopad

Biopaliva jsou vyráběna lokálně a tisíce lidí je zaměstnáno v závodě na výrobu biopaliv. Vzhledem k tomu, že se bionafta vyrábí z plodin, zvýšení poptávky po bionaftě vede ke zvýšení poptávky po plodinách na jejich výrobu. Kromě toho vytváří méně emisí snížením množství suspendovaných částic ve vzduchu, což následně snižuje náklady na zdravotní péči [57].

Snížení závislosti

S místně vyráběnými biopalivy mnoho zemí snížilo svou závislost na fosilních palivech. Nemůže vyřešit všechny problémy jedním tahem, ale národ může ušetřit snížením jejich používání zahraniční ropy [58].

Další přínosy pro zdraví

Znečištění ovzduší způsobuje více úmrtí a nemocí než jakákoli jiná forma znečištění. Znečišťující látky z benzínových motorů, když se uvolňují do vzduchu, tvoří smog a každoročně činí tisíce nemocných. Bionafta produkuje méně toxických polutantů než ropné produkty [59].

Energetická bilance

Údaje o energetické bilanci MEŘO (methylester řepkového oleje) získaného z 1 ha se různí. Tento poměr je pro MEŘO jen 1:1,4 tzn., jeden litr paliva vloženého do výroby přinese zisk jen 1,4 litru MEŘO. Lepší poměr dostaneme, když do bilance započítáme i energetické zhodnocení odpadů z výroby MEŘO a dostaneme podstatně lepší poměr, který je až 1:4. Zbytky z výroby oleje jsou dále využitelné pro výrobu energie a to jak v podobě energie tepelné, tak i elektrické [60].

2.4.2 Nevýhody bionafty

Variace kvality bionafty

Bionafta je vyrobena z různých plodin. Ne všechny plodiny pro bionaftu jsou stejné, takže množství produkovaného rostlinného oleje se může lišit [61].

Nevhodná pro použití při nízkých teplotách

Bionafty gelovatí v chladném počasí, ale teplota, při které bude gelovatět, závisí na oleji nebo tuku, který byl použit. Nejlepší způsob, jak používat bionaftu v chladnějších měsících, je míchat ji s winterizovanou naftou [62].

Nedostatek potravin

Vzhledem k tomu, že biopaliva jsou vyrobena ze živočišných a rostlinných tuků, větší poptávka po těchto produktech může v některých zemích zvýšit jejich ceny a vytvořit potravinové krize [63].

Zvýšené používání hnojiv

Vzhledem k tomu, že se pěstuje více plodin na výrobu biopaliv, použije se více hnojiv, což může mít devastující vliv na životní prostředí. Nadměrné používání hnojiv může vést k erozi půdy a může vést i k jejímu znečištění [64].

Regionální vhodnost

Některé oblasti nejsou vhodné pro plodiny produkující olej. Nejproduktivnější plodiny nelze vyrábět všude a je třeba je přepravovat do závodů, což zvyšuje náklady a množství emisí spojených s výrobou a dopravou [65].

Nedostatek vody

Využití vody k produkci více plodin může vyvíjet tlak na místní vodní zdroje. V oblasti s nedostatkem vody není produkce plodin určených k výrobě biopaliv moudrou myšlenkou [66].

Monokultura

Monokultura odkazuje na praxi výroby stejné plodiny znovu a znovu, než na produkci různých plodin. I když to má za následek získání nejlepší ceny pro zemědělce, má určité vážné environmentální nevýhody. Když se stejná plodina pěstuje opakovaně na velkých plo-

chách, populace škůdců může růst a může jít nad rámec kontroly. Bez střídání plodin se živiny do půdy nevrací, což může vést k erozi půdy [67].

Distribuce paliva

Bionafta není distribuována tak široko jako nafta. Infrastruktura stále vyžaduje podporu, aby byla přijata jako nejvýhodnější způsob provozování motorů [68].

Použití nafty k výrobě bionafty

Výroba bionafty z olejnin vyžaduje spoustu energie, protože energie je potřebná pro setí, hnojení a sklizeň plodin. Kromě toho musí být surovina přepravována kamiony, které spotřebovávají další palivo [69].

Mírný nárůst emisí oxidů dusíku

Bionafta produkuje o 10% vyšší NO_x než ostatní ropné produkty. Oxid dusnatý je jedním z plynů zodpovědných za tvorbu smogu a ozonu [70].

Spotřeba

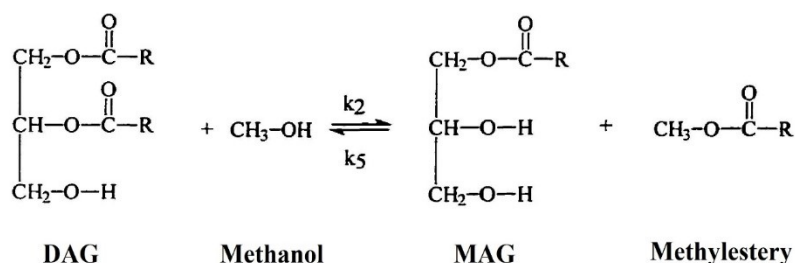
Díky nižší výhřevnosti, bude mít auto s použitím bionafty vyšší spotřebu [71].

3 ESTERIFIKAČNÍ REAKCE

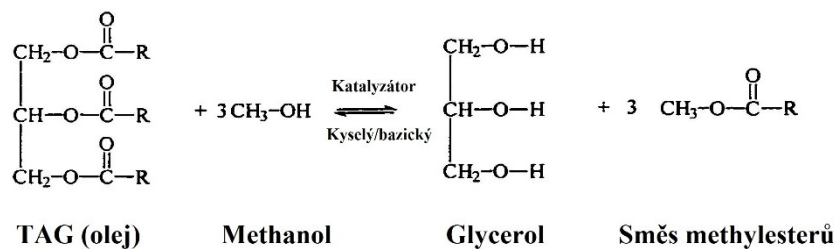
Rostlinné oleje a živočišné tuky mají podobnou chemickou strukturu, i když mohou mít různou příchut' a barvu. Obecně jsou to estery glycerolu, ve kterých jsou všechny tři hydroxylové skupiny esterifikované nasycenými nebo nenasycenými (C2–C20) dlouhými řetězci mastnými kyselinami. Tyto TAG lze transesterifikovat, aby se tak mohla snížit vysoká viskozita oleje nebo tuku, který by jinak mohl způsobit koksování vstřikovačů, přilnutí olejových kroužků a zahušťování mazacího oleje. Vysoká viskozita je výsledkem vysokých molárních hmotností olejů. Transesterifikace rostlinného oleje nebo tuku snižuje molární hmotnost na jednu třetinu TAG. Rozštěpení oleje nebo tuku snižuje molární hmotnost od cca 900 do 300 kg·mol⁻¹ a viskozitu od 20 do 3–5 mm²·s⁻¹ [72].

3.1 Obecná příprava esterů

Reakce může být katalyzována buď bází, nebo kyselinou. Postupné kroky transesterifikace methanolem je znázorněna v rovnici 1. Celkově zahrnuje výměnu alkoxylové skupiny mezi esterem a alkoholem, aby dal vzniku novému esteru a novému alkoholu. Celková reakce v rovnici 1 sestává z několika následných a vratných reakcí jako tvorba MAG a DAG a tvorba glycerolu, znázorněna v rovnici 2.



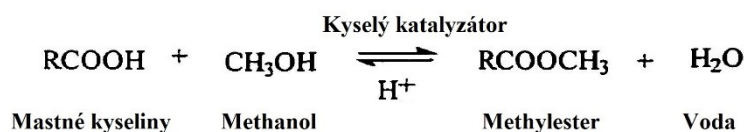
Rovnice 1 Transesterifikace methanolem [72]



Rovnice 2 Tvorba glycerolu při transesterifikaci [72]

Stechiometrie reakce vyžaduje molární poměr alkoholu k TAG 3:1. Protože se ale estery a alkoholy objevují na obou stranách rovnice, lze očekávat, že jejich obsahy budou blízko rovnováže. Glycerolová skupina však obvykle není tak dobrý nukleofil jako alkohol a pro dokončení transesterifikace s konverzí > 95 % je zapotřebí molární poměr 6:1. Je zde také nutno předpokládat přítomnost MAG a DAG na konci reakce [72].

U esterifikace mastných kyselin, která je známa jako Fischerova, je celková rovnice následující:



Rovnice 3 Transesterifikace dle Fishera [72]

Rovnovážné konstanty jsou blízko rovnováhy. Esterifikace může být řízena buď použitím významného přebytku jednoho z reaktantů, nebo odstraněním jednoho z produktů. Voda může být odstraněna buď destilací, nebo přidáním dehydratačního činidla, jako je síran hořečnatý nebo molekulární síta (dehydratované zeolitové krystaly, které adsorbují vodu). Toto se běžně používá v průmyslu [73].

3.1.1 Transesterifikace katalyzovaná zásadou

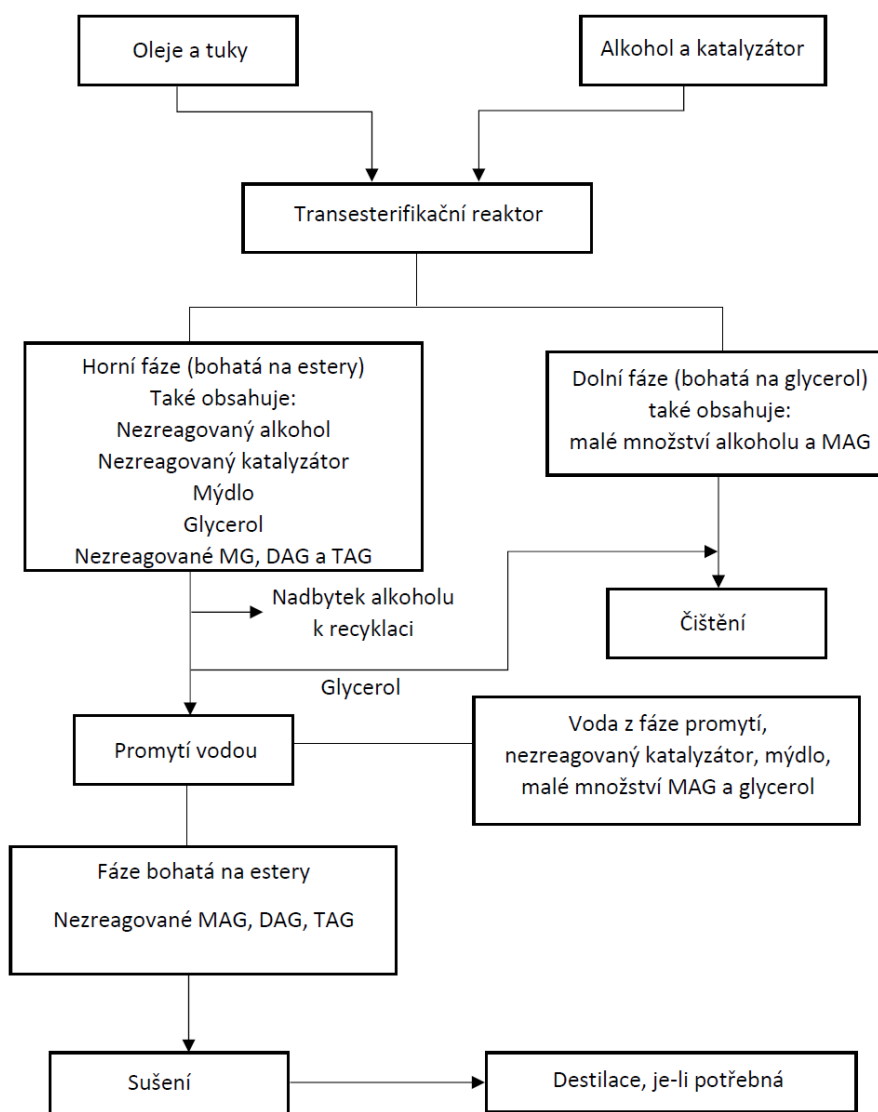
Bazicky katalyzovaná transesterifikace probíhá rychle při pokojové teplotě. Tato reakce obvykle funguje dobře, pokud substráty obsahují nízké volné mastné kyseliny a jsou podstatně bezvodé; To znamená, že výchozí materiál by měl mít obsah volných kyselin nižší než 0,5 % (hodnota čísla kyselosti je menší než 1) [74] a obsah vody nižší než 0,3 %. Kovy hydroxidy a alkoxidy se používají pro bazickou katalýzu a jsou známy jako velmi účinné. Jsou relativně levné a používají se často pro komerční procesy.

U bazicky katalyzované alkoholýzy olejů a tuků se katalyzátor nejprve rozpustí v alkoholu, jako je methanol nebo ethanol, a poté se promíchá s olejem. Rozpustnost alkoholu v oleji se liší v závislosti na velikosti alkylové skupiny alkoholu a teplotě reakce.

Proto se používá velmi silné míchání k zahájení první fáze reakce. TAG se přemění na DAG, MAG a nakonec glycerol. Glycerol se začne tvořit po přidání alkoholu a na dně reakční nádoby se pomalu usadí pomocí gravitace. Dolní fáze bohatá na glycerol obsahuje malé množství alkoholu a pravděpodobně i nějaký MAG. Horní fáze bohatá na estery

mastných kyselin obsahuje zbytek glycerolu, většinu nezreagovaného alkoholu, katalyzátor a MAG-, DAG a TAG. Přebytek alkoholu se odstraní destilací a fáze bohatá na estery mastných kyselin se propere vodou na $\text{pH} = 7$. Jako vedlejší produkt vzniká mýdlo. Tato zásaditě katalyzovaná transesterifikace je exotermická [75].

Bezprostředně po přidání roztoku katalyzátoru do oleje vznikne nárůst o $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad reakční teplotu. Po cca 4–5 minutách se teplota sníží zpět na původní reakční teplotu a po celou dobu reakce zůstane konstantní. Obrázek 5 uvádí postup klasické zásaditě katalyzované transesterifikace [72].



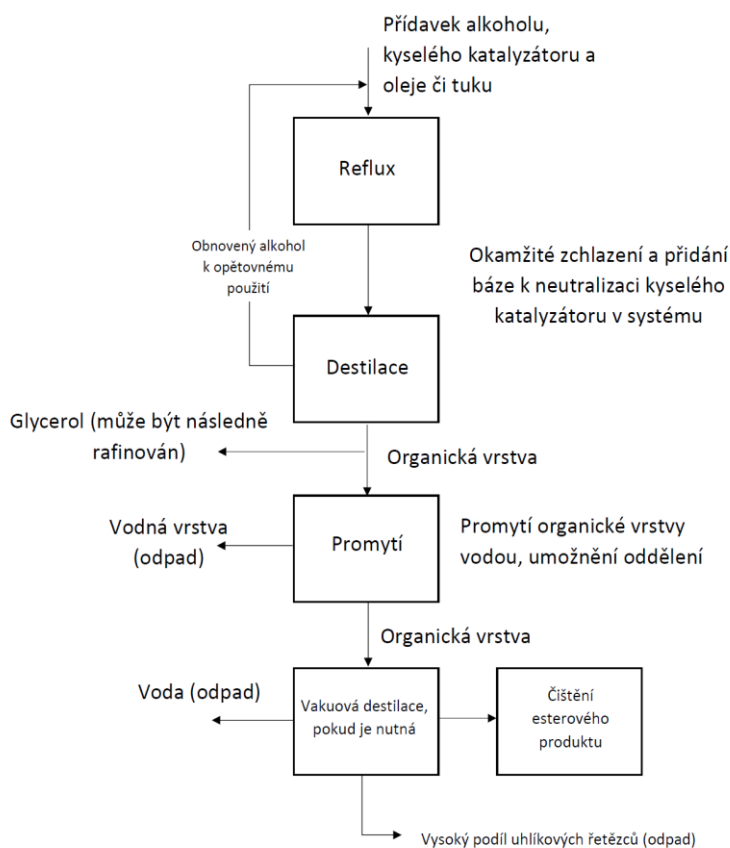
Obrázek 5 Schéma klasické bazicky katalyzované transesterifikace [72]

3.1.2 Transesterifikace katalyzovaná kyselinou

Kyselinou katalyzovaná transesterifikace je pomalejší než transesterifikace katalyzovaná zásadou. Reakční teplota je obvykle nad 60–70 °C a reakční čas je 3 až 48 h, s výjimkou případů, kdy je reakce prováděna pod vysokou teplotou a tlakem.

Postup kyselou katalyzované transesterifikace je rozdílný od zásaditě katalyzované. Reakce probíhá pod refluxem blízko bodu varu směsi rozpouštědla a alkoholu. Jako katalyzátor se obvykle používají kyselina sírová, nebo chlorovodíková. Glycerol se usadí na dně reakční nádoby, oddělí se a přebytek methanolu se odstraní destilací. Organická fáze se promyje vodou a vysuší na odparce. Výše popsaný postup je znázorněn na obrázku 6.

Tato transesterifikace je velmi užitečná, pokud jsou výchozí materiály nízkohodnotné tuky, nebo mají velké množství volných mastných kyselin. Mastné kyseliny neutralizují alkalický katalyzátor a vytvářejí mýdla. I když množství zásaditého katalyzátoru může být upraveno pro kyselé hodnoty substrátu, vytvořené mýdlo způsobí zvýšení viskozity nebo tvorbu gelů a zasahuje do separace glycerolu.



Obrázek 6 Schéma kyselou katalyzované transesterifikace [72]

3.2 Nejdůležitější proměnné, které ovlivňují transesterifikační reakci

3.2.1 Reakční teplota a čistota reaktantů

Rychlost reakce je silně ovlivněna její teplotou. Vyšší teplota vede k dosažení vyšší reakční rychlosti. Reakce se provádí v blízkosti bodu varu methanolu (60–70 °C) při atmosférickém tlaku v daném čase. Tyto mírné reakční podmínky vyžadují odstranění volných mastných kyselin z oleje rafinací nebo preesterifikací. Proto se jako surovina používá odsližený a odkyselený olej [76]. Předúprava není nutná, pokud je reakce prováděna pod vysokým tlakem (9000 kPa) a vysokou teplotou (240 °C), kdy se současně uskuteční esterifikace a transesterifikace s maximálním výnosem získaným při teplotách v rozmezí 60 až 80 °C při molárním poměru 6:1 [75,77,78]. Nečistoty v oleji výrazně ovlivňují úroveň konverze. Uvádí se, že byla získána přibližně 65–84% konverze za použití surových rostlinných olejů ve srovnání s výtěžkem 94–97 % při použití rafinovaného oleje za stejných reakčních podmínek [76]. Bylo zjištěno, že volné mastné kyseliny v surových olejích interferují s katalyzátorem. Tento problém lze vyřešit, pokud se reakce provádí za vysokých teplot a zvýšeného tlaku.

3.2.2 Poměr alkoholu k oleji

Další důležitou proměnnou je molární poměr alkoholu k rostlinnému oleji. Jak bylo uvedeno dříve, transesterifikační reakce vyžaduje 3 mol alkoholu na 1 mol TAG, aby dal vzniku 3 mol mastných esterů a 1 mol glycerolu. Za účelem posunutí reakce doprava je nutné buď použít přebytek alkoholu, nebo odstranit jeden z produktů z reakční směsi. Druhá možnost je obvykle upřednostňována, aby reakce mohla pokračovat. Nejvyšší reakční rychlost byla naměřena, když byl použit 100% nadbytek methanolu. Molární poměr 6:1 se obvykle používá v průmyslových procesech, aby se získaly výnosy methylesterů vyšší než 98 % (m/w) [76].

3.2.3 Katalyzátory

Bylo zjištěno, že alkoxidy alkalických kovů jsou účinnějšími transesterifikačními katalyzátory v porovnání s kyselými katalyzátory. Nejúčinnější jsou alkoxidy sodíku (methanolát nebo ethanolát sodný), i když KOH a NaOH mohou být také použity. Transmethylace vzniká v přítomnosti alkalických i kyselých katalyzátorů [79]. Protože jsou alkalické katalyzátory méně žíravé pro průmyslová zařízení, upřednostňují se v průmyslových proce-

sech. Bylo zjištěno, že při koncentraci v rozsahu 0,5–1 % (w/w) se výtěžek pohybuje v rozmezí 94–99 % esterů rostlinných olejů [75, 80] a další zvýšení koncentrace katalyzátoru nemá vliv na konverzi, ale navyšuje cenu produktu, protože katalyzátor musí být odstraněn z reakční směsi po dokončení reakce [81].

4 LABORATORNÍ PŘEMĚNY

4.1 Palmový olej

Zpracování palmového oleje transesterifikací na bionaftu pomocí kombinace ultrazvukového a chemického katalyzátoru

Indonéští vědci zkoumali, jak kombinace ultrazvukového a chemického katalyzátoru ovlivňuje rychlost přeměny palmového oleje transesterifikační reakcí na bionaftu. Pokus byl prováděn v reaktoru o objemu 5 litrů. Experiment byl proveden s proměnnými parametry procesu, jako jsou teplota od 30 do 70 °C, poměr methanolu k oleji 3:1 až 6:1, množství NaOH jako katalyzátoru 0,25 až 1 % k množství alkoholu a doba aktivace katalyzátoru ultrazvukovou částí 5 až 30 minut. Ve všech experimentálních pracích, měl použitý ultrazvukový generátor frekvenci 42 KHz se zdrojem 35 wattů. Výsledek ukázal, že kombinací ultrazvukového a chemického katalyzátoru v procesu transesterifikace palmového oleje se zvyšuje rychlost chemické reakce. Čím vyšší je frekvence ultrazvukové aktivace, tím vyšší je konverze na bionaftu. Na výrobu bionafty z palmového oleje s konverzí až 94 %, jsou ideální provozní podmínky transesterifikace 60 až 70 °C, Poměr methanolu k palmovému oleji 5:1, doba trvání reakce 60 minut a aktivace katalyzátoru 30 minut za použití ultrazvukové sondy 42 KHz, 35 wattů [82].

Experimentální vyhodnocení transesterifikace odpadního palmového oleje na bionaftu

Jordánská skupina vědců zkoumala transesterifikaci odpadního palmového oleje. V jejich práci byl odpadní palmový olej transesterifikován za různých podmínek. HCl a H₂SO₄ byly použity jako katalyzátory v koncentracích 0.5, 1.0, 1.5, a 2.25 M a ethanol v nadbytku 25, 50, a 100 % Vyšší koncentrace katalyzátoru (1,5 a 2,25 M) produkovaly bionaftu s nižší měrnou hmotností, v mnohem kratší reakční době než nižší koncentrace. H₂SO₄ byla lepší než HCl při koncentraci 2,25 M, což vedlo ke snížení měrné hmotnosti. Kromě toho, 100% přebytek alkoholu způsobil významné snížení reakční doby a nižší měrnou hmotnost, oproti nižším nadbytkům. Nejlepší kombinací procesu byla 2,25M H₂SO₄ se 100% přebytkem ethanolu, který snížil měrnou hmotnost z počáteční hodnoty 0,937 až do konečné hodnoty 0,8737 (bez udání jednotek) za přibližně 3h [83].

4.2 Palmojádrový olej

Výroba bionafty z čerstvého palmojádrového oleje a získaného z použité bělicí zeminy

Nigerijská skupina vědců se zabývala výrobou bionafty z palmojádrového oleje přímo z jader palmy olejné a z použité bělicí zeminy. Olej z palmových jader (PKO) byl získán z použité bělicí zeminy s výtěžkem 16 % s použitím n-hexanu, zatímco čerstvý olej byl extrahován z palmového jádra n-hexanem a byl získán výtěžek 40,23 %. Tyto oleje byly transesterifikovány methanolem za stejných reakčních podmínek. Transesterifikace byla proto prováděna za refluxu při 100 ° C, který byl vyšší než bod varu methanolu, reakční doba 2 h a poměr olej s methanolu 5:1. Byly porovnány 2 katalyzátory a to popel z kakaových bobů (CPA), který obsahuje K, Na, Mg, Ca a Fe, s hydroxidem draselným (KOH). Procentní podíl bionafty získaný z PKO katalyzovaného CPA byl 94 % a z PKO katalyzovaného KOH byl 90 %. Zatímco výtěžek získaný za použití regenerovaného oleje katalyzovaného CPA byl 86 % a při katalyzované reakci KOH byl 81,20 %. Fyzikálně-chemické vlastnosti vyrobené bionafty ukázaly, že spadá do specifikace ASTM pro bionaftu. Zjištění této studie naznačují, že zemědělské zbytky jako CPA použité v této studii by mohly být zkoumány jako alternativy katalyzátoru KOH pro výrobu bionafty. [84]

Výroba bionafty z palmojádrového oleje za použití FeO a NaOH jako katalyzátoru pro transesterifikaci

Další skupina Nigerijských vědců se zabývala výrobou bionafty z PKO za použití FeO a NaOH jako katalyzátorů. Bionafta byla úspěšně vyrobena za použití PKO pomocí transesterifikace. Byl studován účinek FeO, NaOH a NaOH / FeO jako katalyzátoru. Použití katalyzátoru FeO při výrobě bionafty, ukázalo, že bylo vytvořeno více glycerolu a méně bionafty. Maximální objem bionafty byl 30 ml, což je 37,50 % výtěžku při koncentraci katalyzátoru 1 %hm. Katalyzátor NaOH poskytl vyšší produkci bionafty za použití PKO. Nejmenší objem glycerolu byl 20 ml, maximální objem získané bionafty byl 55 ml a výtěžek 68,75 % bionafty při koncentraci NaOH 1 % hm. Směs katalyzátorů FeO / NaOH vedla k vyššímu objemu glycerolu, ve srovnání s použitím pouze NaOH katalyzátoru. Přítomnost FeO ve směsi katalyzátorů by mohla být použita pro vysvětlení, proč se zvýšil objem glycerolu a objemu bionafty naopak snížil. Z výsledků vyplývá, že katalyzátor NaOH je vhodnější pro vyšší výtěžek bionafty než jeho směs (NaOH / FeO) a nejmenší výtěžek bionafty byl získán použitím FeO. Optimálního výtěžku bionafty 68,75 % bylo dosaženo

použitím 1 M NaOH jako katalyzátoru. Bionafta na bázi PKO měla hodnoty, které odpovídají standardní hodnotě bionafty [85].

4.3 Sójový olej

Transesterifikace sójového oleje na bionaftu s použitím CaO jako katalyzátoru

Čínská vědecká skupina zkoumala transesterifikaci sójového oleje s pevným zásaditým katalyzátorem - CaO. Byl navržen mechanismus reakce a prošetřeny samostatné účinky molárního poměru methanolu k oleji od 3:1 do 12:1, reakční teplota od 50 do 80 °C, obsah katalyzátoru 1 až 12 % na obsah oleje. Výsledky experimentálního výzkumu ukázaly, že molární poměr methanolu k oleji 12:1, přídavek katalyzátoru CaO 8 % na hmotnost oleje, reakční teplota 65 °C a 2,03% obsah vody v methanolu poskytl nejlepší výsledky a výnos bionafty přesáhnul 95 % za 3 h. Katalyzátor CaO udržoval trvalou činnost i po opakovaném použití po dobu 20 cyklů a výnos bionafty po 1,5 h nebyl v opakovaných experimentech nijak ovlivněn [86].

Transesterifikace sójového oleje pro výrobu bionafty za použití hydrotalkitu jako bazického katalyzátoru

Italská skupina vědců zkoumala výrobu bionafty za použití hydrotalcitu, který se skládá z přírodního aniontového jílu obsahujícího karbonátové anionty, které jsou mezi lamelárním dvojitým hydroxidem, hořčíkem a hliníkem. Reakce transesterifikace byly prováděny při atmosférickém tlaku a při 64 °C v reaktoru s pláštěm, spojeným s kondenzátorem, za magnetického míchání, změnou molárního poměru methanolu k oleji 10:1 a 20:1 a reakční doby 5 a 10 h. Nejlepších podmínek bylo dosaženo s molárním poměrem methanolu k oleji 20:1, s 5 % katalyzátoru, po dobu 10 hodin, což vedlo k nejvyšší konverzi na FAME 94,8%. Výsledkem bylo ukázáno, že navrhovaný pevný katalyzátor je slibný pro výrobu bionafty prostřednictvím heterogenní katalytické transesterifikace za mírnějších reakčních podmínek [87].

Výroba bionafty z odpadního sójového oleje

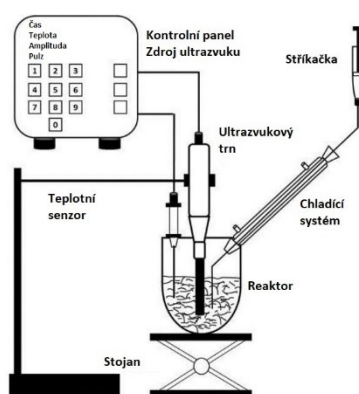
Skupina Malajských vědců zkoumala výrobu bionafty z odpadního sójového oleje. Zvolený molární objem oleje k methanolu byl 1:1 až 4:1. Zvolené alkoholy k experimentu byly methanol, ethanol a butanol. Reakční doba byla určena na 2 a 6 h. Výsledky ukázaly, že methanol byl nejlepším alkoholem pro tyto reakční podmínky. Nejvyššího stupně konverze TAG – 72,7 % bylo dosaženo po 2 hodinách reakce při teplotě 50 °C, s molárním

poměrem methanolu k odpadnímu sójovému oleji 1:1 a katalyzátorem hydroxidu sodného o koncentraci 1,0 % hm. Optimální hodnoty těchto parametrů pro dosažení maximální přeměny oleje na estery závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech těchto olejů. K zajištění úplné přeměny TAG na estery by měl být umožněn dostatečný reakční čas. Nicméně delší reakční doby již více nepodporoval konverzi, ale upřednostňoval reverzní reakci transesterifikace, která vedla ke snížení výtěžku esterů. Kromě toho celkové výsledky ukázaly, že by bylo účinné vyrábět kvalitní bionaftu z odpadního oleje, který by mohl být použit pro vznětový motor [88].

4.4 Řepkový olej

Výroba bionafty transesterifikací řepkového oleje pomocí ultrazvuku: Kinetická studie bází katalyzovaných reakcí

Španělsko-portugalská skupina vědců se zabývala studiem kinetiky bazické transesterifikace řepkového oleje. Zvláštností této práce je využití ultrazvukového trnu jako míchací zařízení. Zvolený molární poměr mezi alkoholem – methanolem a olejem byl od 3:1 až 12:1. Koncentrace katalyzátoru – KOH byla 0,3 až 1,7 % k množství oleje. Nejnižší výtěžek methylesterů byl okolo 41 %, pro poměr 3:1, koncentraci 0,3 % KOH, 400 W výkonu ultrazvuku a teplotě 70 °C. Pro optimální podmínky po ekonomické a energetické stránce se jevílo nastavení ultrazvuku na 320 Wattů, s koncentrací KOH 0,7 % a molární poměr 9:1. Při těchto podmínkách lze dosáhnout konverze 95 % [89].



Obrázek 7 Schématické zobrazení použitého testovacího zařízení [89]

Výroba bionafty z řepkového oleje za použití 1: 1 molární směsi methanolu a ethanolu

Americká skupina vědců zkoumala výrobu bionafty za použití směsi methanolu s ethanolu (M/E) v molárním poměru 1:1. Jako katalyzátor byl použit KOH. Koncentrace katalyzátoru byla 0,5 až 1,5 % k hmotnosti oleje. Zvolený molární poměr M/E k řepkovému oleji byl 3:1 až 20:1 a reakční teplota 25 až 75 °C. Procentuální výtěžek byl měřen po 2,5 a 5,0 min. Po 2,5 minutách byla maximální výtěžnost 98 % pro koncentraci katalyzátoru 1,1 % na hmotnost oleje a molární poměr M/E k řepkovému oleji 20:1 při 25 °C, zatímco po 5 minutách byla maximální výtěžnost 99 % pro koncentraci katalyzátoru 1,15 % na hmotnost oleje a všechny molární poměry reaktantů při teplotě 25 °C. Statistická analýza ukázala, že zvyšující se koncentrace katalyzátoru a molární poměr reaktantů vedly ke nelineárním a lineárním trendům v procentuálním výtěžku, a to jak po 2,5, tak po 5 min. Avšak reakční teplota, která ovlivnila procentuální výtěžek po 2,5 min lineárně, však byla po 5 minutách zanedbatelná. Výsledné smíšené estery vykazovaly ve srovnání s čistým řepkovým olejem zlepšené vlastnosti při nízkých teplotách a mazivosti. Methylestery splňovaly normy ASTM [90].

Výroba bionafty prostřednictvím optimalizované alkalicky katalyzované transesterifikace řepkového oleje

Pákistánská skupina vědců zkoumala optimalizovaný protokol pro výrobu bionafty prostřednictvím alkalicky katalyzované transesterifikace řepkového oleje. Použité reakční proměnné byly molární poměr methanolu a oleje od 3:1 do 21:1, koncentrace použitých katalyzátorů byla 0,25–1,50 % k množství oleje, typ katalyzátoru - KOH a NaOH, teplota 35–65 °C, a intenzita míchání 180–600 ot./min. Po vyhodnocení procesu transesterifikace následovala plynová chromatografie bionafty při různých reakčních časech. Bionafta s nejlepším výtěžkem a kvalitou byla vyrobena s molárním poměrem 6:1, koncentrací KOH 1,0 %, intenzitou míchání 600 ot./min, reakční teplotou 65 °C a reakčním časem 2h. Výtěžek bionafty vyrobené za optimálních podmínek byl 95–96 % [91].

4.5 Slunečnicový olej

Výroba bionafty ze slunečnicového oleje

Myanmarští vědci provedli studii proveditelnosti výroby bionafty ze slunečnicového oleje metodou alkalicky katalyzované transesterifikace. Nejprve byly vyhodnoceny fyzikálně-chemické vlastnosti slunečnicového oleje. Bylo zjištěno, že parametry reakce, jako je reakční doba, množství katalyzátoru, objemový poměr alkoholu k oleji, teplota a rychlost míchání, významně ovlivňují výtěžek a viskozitu bionafty. Experimentální proměnné zkoumané ve studii byly koncentrace katalyzátoru - NaOH 0,2, 0,5, 0,8, 1,0 a 1,3 % na hmotnost oleje, poměr methanol a olej 0,20, 0,25, 0,30, 0,40 a 0,50 v/v, reakční doba 0,25, 0,50, 1, 2, 3, 4 a 5 h, reakční teplota 30, 45, 60 a 70 °C a intenzita míchání 240, 360, 480, 600, 720 a 840 ot./min. Optimálních konverzí methylesteru slunečnice (SFME) ze slunečnicového oleje (SFO) bylo dosaženo použitím NaOH katalyzátoru 0,5 % w/v, objemového poměru methanolu k oleji 1:4, reakční teploty 60 °C, rychlosti míchání 600 ot./min po dobu 3 hodin. Za těchto podmínek bylo izolováno 87 % obj. SMFE vysoké čistoty. Palivové vlastnosti SFME vyrobené za optimálních podmínek byly v souladu se všemi předepsanými mezinárodními specifikacemi ASTM. GC-MS ukázaly, že metyl linoleát, methyloleát, methyl palmitát a methylstearát jsou hlavními složkami SFME. Zkoušky výkonu motoru na připravené bionaftě ukázaly, že mohou být nahrazeny v některých poměrech k naftě [92].

Výroba bionafty z odpadních olejů na vaření

Malajsijsí vědci se zabývali porovnáním optimálních podmínek alkalicky katalyzovaného procesu transesterifikace pro výrobu bionafty z čistého slunečnicového oleje (PSCO) a odpadního slunečnicového oleje na vaření (WSCO) za použití alkalických katalyzátorů. Pro získání vysoce kvalitní bionafty, která splňuje specifikace standardních metod (ASTM D 6751 a EN 14214), byly vybrány některé důležité proměnné, jako je objemový poměr, typy reaktantů a katalytické aktivity. Transesterifikační reakce byly prováděny při různých objemových poměrech oleje k methanolu v rozmezí 4:1, 3:1, 1:3, 1:4 a 1:6 při 40 °C a 350 ot./min. Reakční doba byla udržována konstantní po dobu 3 hodin pro všechny experimenty. Byly použity dva typy katalyzátorů - NaOH a KOH v rozmezí 0,5–2,0 % na hmotnost oleje. Optimální podmínky pro získání přibližně 99,5 % bionafty byly za použití poměru methanolu a oleje 6:1, 1 % KOH jako katalyzátoru, reakční teploty 40 °C a rychlosti míchání 320 ot./min. Výsledek ukázal, že výroba bionafty z PSCO a WSCO

nevykazovala žádné významné rozdíly a bionafta byla kvalitní a mohla by být použita jako motorová nafta, která je považována za obnovitelnou energii a recyklační proces odpadního oleje po smažení [93].

4.6 Vlastní pokus

Pro domácí pokus jsem použila 500 ml varnou baňku, do které jsem navázila 200 g řepkového oleje a 210 g etanolu a v 1. Případě 2 g NaOH pro zásaditě katalyzovanou esterifikaci a ve 2. Případě 2 g 96% H₂SO₄ pro kyselou katalyzovanou esterifikaci.

Baňka byla ve vodní lázni při teplotě 55-58 ° C za občasného míchání zahřívána 4 hodiny. Po 4 hodinách byl obsah baňky převeden do děličky a obsah rozdělen na spodní G-fázi a horní fázi s ethylesterem řepkového oleje.

Obě reakce proběhly bez výrazného úniku etanolu.

Výtěžnosti ethylesteru řepkového oleje jsou následující:

Tabulka 6 Výtěžnost ethylesteru při domácím pokusu o esterifikaci

	Zásaditá katalýza	Kyselá katalýza
Teplota reakce[° C]	55-58	55-58
Čas reakce [h]	4	4
Množství katalyzátoru [%]	1	1
Molární poměr ethanolu k oleji	6:1	6:1
Konverze [%]	82	76

Výtěžnost mohla být ovlivněna zbytkovým etanolem v případě zásadité katalýzy, protože v produktu byl cítit etanol. Pro vakuovou destilaci nemám vybavení, proto konečnou operací bylo dělení fází.

5 PRŮMYSLOVÉ POSTUPY

Pro lepší pochopení jsem navštívila lisovnu VKS Pohledští Dvořáci a.s. v Havlíčkově Brodě a část lisování oleje za studena bude popsána dle jejich způsobu zpracování. Dále jsem navštívila firmu Glycona s.r.o. v Otrokovicích, abych viděla, jak funguje výroba methylesterů MK v praxi a kontaktovala firmu Meroco a.s. v Leopoldově, kvůli zpracování olejů a MK. S jejich pomocí jsem zase popsala část výroby esterů.

5.1 Skladování a příprava surovin a extrakce oleje ze semena

Semena řepky se skladují v silech, kam jsou dopravena samospádem. Maximální a minimální množství je zde kontrolováno snímači hladiny. Plnění jednotlivých sil je řízeno pneumatickou klapkou. K ovládání vyprazdňování jednotlivých sil slouží 2 pneumatická hradítka. Semena řepky jsou dopravena pomocí dopravníku k mačkači. Z něj je narušené semeno dopraveno žlabovým dopravníkem k elevátoru. Tímto elevátorem je vyneseno k příčnému žlabovému dopravníku, jehož součástí je pneumatické hradítko. Pomocí dopravníku, hradítka a změn směru otáček je regulován a řízen směr a tok semena do jednotlivých vyrovnávacích násypek umístěných nad lisy. Narušené semeno je z těchto násypek přepraveno šnekovými dopravníky přes magnety do lisů. Nezbytnou součástí šneků je kotel ohřívající cirkulující médium.



Obrázek 8 Sila firmy VKS Pohledští Dvořáci a.s.[94]

Samotný lisovací proces probíhá ve čtyřech částech každého lisu, kdy získaný surový olej protéká přes lamely a je zachycen do vany umístěné pod každým lisem. Součástí každé vany je šnek, který míchá surový olej. Pomocí čerpadel je získaný surový olej odčerpáván do nádrže vybavené míchadlem. Z nádrže je tento surový olej dále přečerpáván k filtrům.



Obrázek 9 Lis na olej [94]

Po přefiltrování je olej přečerpán do nádrže čistého oleje. Ten je pak dále přečerpáván do skladu oleje pomocí čerpadla. Vysušený filtrační koláč z filtru je dopraven k lisům k opětovnému přelisoání.

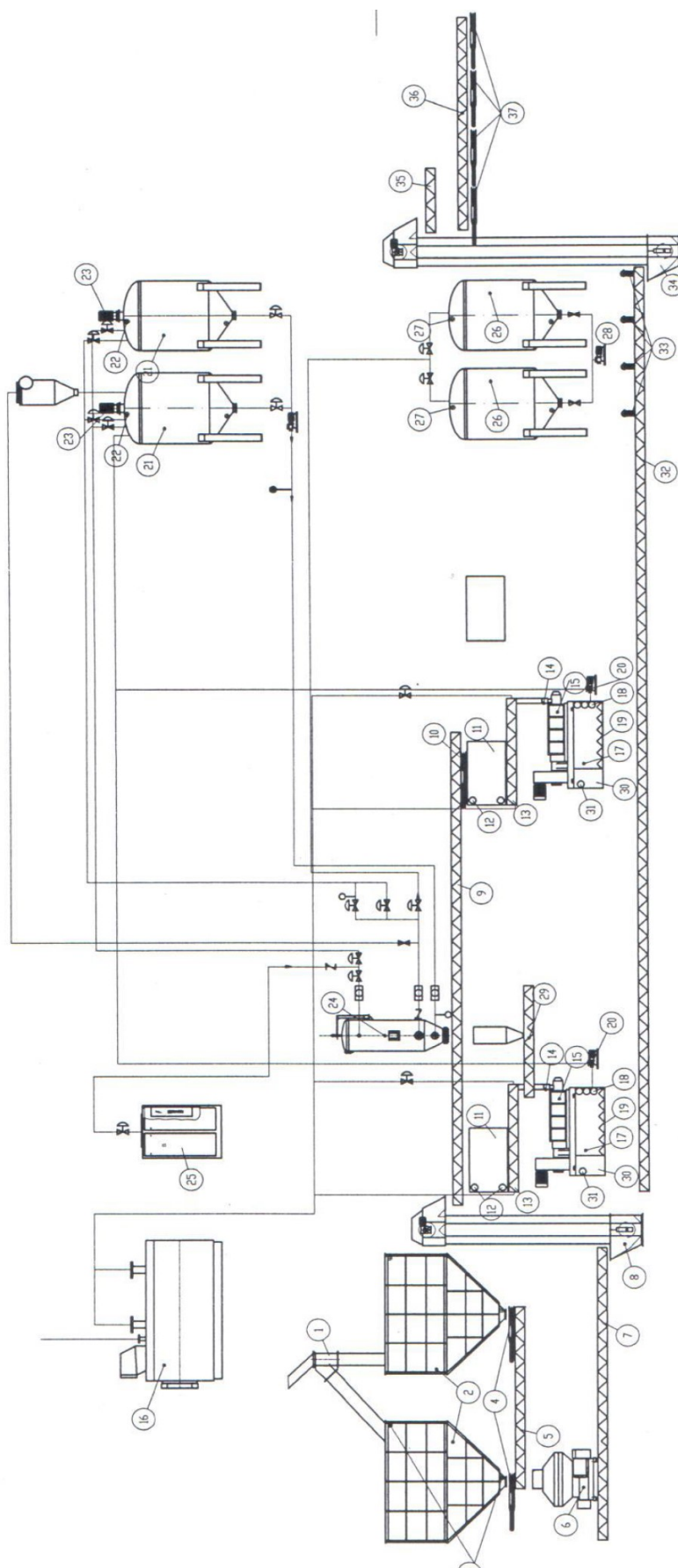


Obrázek 10 Nádrže čistého oleje [94]

Výlisky získané lisováním řepkového semene jsou zachyceny do násypky umístěné pod lisem. Z ní jsou dopraveny pomocí řetězového dopravníku, jehož součástí jsou ventilátory určené k chlazení výlisků, ke korečkovému elevátoru. Odtud jsou žlabovým šnekovým dopravníkem dopraveny k řetězovému dopravníku, vybavenému frekvenčním měničem a pneumatickými hradítky, sloužícímu k rovnoměrnému rozmístění výlisků ve skladu výlisků [94]. (Výlisky jsme ochutnali a jsou oříškové chuti a velice hořké.)



Obrázek 11 Výlisky na papíru A4 [94]



Obrázek 12 Schéma lisování oleje ze semen řepky olejné [94]

Tabulka 7 Legenda ke schématu lisování oleje ze semen řepky olejné [94]

Číslo	Název	Číslo	Název	Číslo	Název
1	pneu. klapka	14	magnety	27	snímače hladiny
2	silá	15	lisy	28	čerpadlo
3	čidla	16	ohřívací kotel	29	příčný šnekový dopravník
4	pneu. hradítka	17	vana na surový olej	30	násypka
5	šnekový dopravník	18	vibrační snímače	31	snímač hladiny
6	mačkač	19	šnek k míchání oleje	32	řetězový dopravník
7	šnekový dopravník	20	čerpadla	33	ventilátory
8	kapsový výtah	21	nádrže na surový olej	34	korečkový elevátor
9	žlabový dopravník	22	vibrační snímače	35	šnekový dopravník
10	pneu. hradítka	23	míchadla	36	šnekový dopravník
11	vyrovnávací násypky	24	filtr	37	pneu. hradítka
12	snímače hladiny	25	kompresor		
13	šnekový dopravník	26	nádrže čistého oleje		

5.2 Výrobní proces

Tento výrobní proces vlastní firmě Meroco a.s. [95] a je znázorněn na obr.14.

Degumming

Olej/směs olejů přechází na degumming, což je odstranění mýdel a lecitinu v odstředivce působením NaOH a tepla.

Sušení

Následně probíhá sušení a dezodorizace v dezodorizační koloně.

Transesterifikace

Následuje bazická transesterifikace (viz kapitola 3) Kde se smíchá olej, glycerol, methanol a methoxid sodný. Směs je destilovaná, čímž vzniká metylester (MEFA), který je dočišťovaný na finální produkt (FAME).

Čištění FAME

Čištění FAME probíhá v procesech praní, odstředování a destilace. Po ochlazení je produkt vhodný k expedici.

Čištění glycerolu

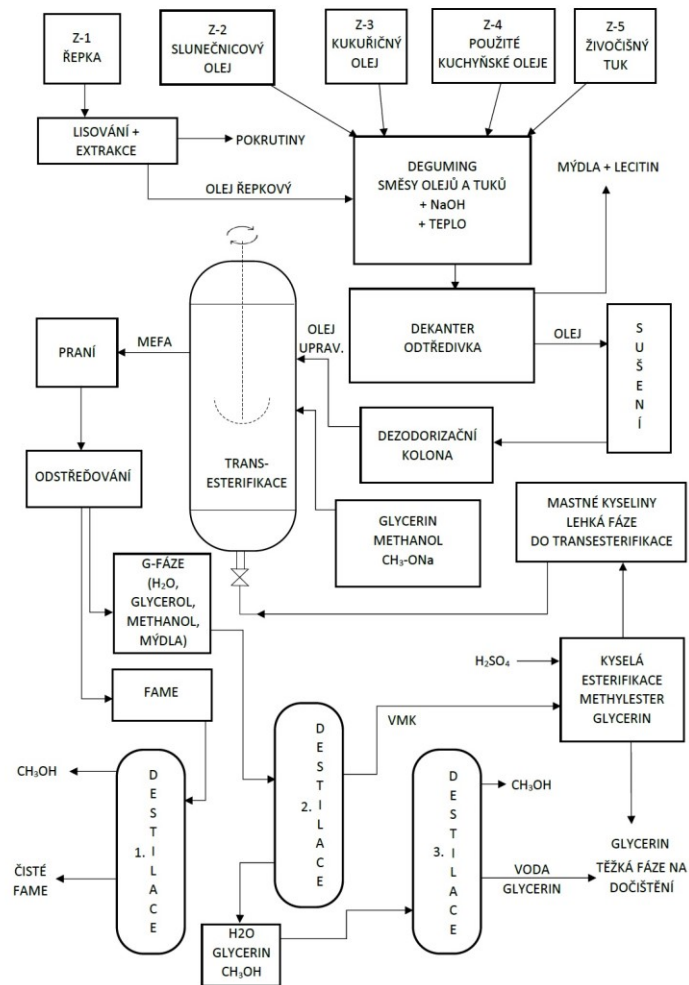
Nadbytek glycerolu (ve vodném roztoku) je čištěný od methanolu, MK a vody a je vrácen zpět do výroby.

Kyselá esterifikace MK

MK pokračují ke kyselé esterifikaci (pomocí H_2SO_4), odkud je získaná lehká fáze (TAG, methylestery, methanol), která pokračuje k další esterifikaci a těžká fáze (glycerol), který se podrobuje čištění.

Regenerace methanolu

Následně je methanol regenerovaný dvojitou kondenzací.



Obrázek 13 Schéma výroby FAME [95]

5.3 Produkty výroby

Tyto produkty jsou opět popsány dle využití firmy Meroco a.s. [95].

5.3.1 Bionafta (FAME 99,6 %)

Mezinárodní standard pro bionaftu je EN 14214. Použití FAME v podmínkách EU závisí na legislativě jednotlivých členských států:

- Jako nízkoprocentní příměs fosilního paliva - výsledná směs obsahuje maximálně 7 % bionafty, v souladu s normou EN 590
- Jako vysokoprocentní příměs fosilních paliv (30 %), používaná a běžně dostupná například na čerpacích stanicích v ČR jako SMN 30
- čisté FAME jako stoprocentní náhrada fosilního paliva (B100)

5.3.2 Glycerol

Glycerol vzniká při transesterifikaci TAG mastných kyselin. Dále nachází využití jako krmná surovina, ve stavebním, potravinářském, farmaceutickém, kosmetickém a chemickém průmyslu a v bioplynových stanicích.

5.3.3 Lecitinové kaly

Lecitinové kaly jsou vedlejším odpadovým proudem degummingu. Jejich využití lze uplatnit v bioplynových stanicích, kde posilují bioplynový potenciál suroviny.

ZÁVĚR

Tato práce měla za cíl popsat olejniny a rostlinné oleje, které se běžně používají k výrobě bionafty.

V jednotlivých částech práce jsou popsány zdroje rostlinných olejů využívaných pro výrobu bionafty, proces výroby bionafty, legislativní podmínky, výhody a nevýhody využití bionafty, a v neposlední řadě byly popsány pokusy s jednotlivými oleji.

Část pokusů byla věnována výrobě bionafty z odpadních rostlinných olejů, kdy se testovaly standardní odpadní oleje využívané v gastronomii. Výsledky pokusů ukazují, že tyto odpadní oleje jsou kvalitním zdrojem pro výrobu bionafty, neboť mají srovnatelnou výtěžnost s běžně používanými rostlinnými oleji.

Hlavní výhodou použití odpadních olejů je fakt, že se jedná o odpad, kdežto pěstování a výroba rostlinných olejů s sebou nese i značný negativní dopad na životní prostředí. V případě řepky, která je v České republice nejrozšířenější pěstovanou plodinou, to jsou zejména vysoké nároky na živiny v půdě a nutnost pravidelně ošetřovat plodiny chemickými postřiky.

Poněkud zarážející je také fakt, že řešíme vypouštění emisí CO₂ v silniční dopravě, zatímco se vůbec nereflektuje množství emisí vypouštěných např. v lodní dopravě, které je mnohonásobně větší. Použití bionafty tak má přes své značné výhody za cenu výrazného snižování kvality půdy a zásahu do životního prostředí ve výsledku velmi malý vliv na vypouštění CO₂ do ovzduší. Dalším negativním jevem je vypouštění NO_x do ovzduší při spalování bionafty.

Když tedy dáme dohromady všechny negativní vlivy při výrobě a používání bionafty, přičteme k tomu míru ovlivnění oblasti vypouštěných emisí CO₂, shledávám nutnost přimíchávání bionafty do nafty ne zcela efektivní. Pokud ale chceme v tomto trendu pokračovat, navrhuji využívat odpadní olej v co nejvyšší míře.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] WOODS, J. et al. 2010. Energy and the food system. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 365, 2991–3006. www.usda.gov
- [2] ZENTKOVÁ, I a E CVENGROŠOVÁ. The Utilization of Rapeseed for Biofuels Production in the EU. *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*. vol. 2, 2013, no. 1 n p. 11–14.
- [3] KABELL, Inge a Hanne LAURIDSEN. *Frideric Bolling's engelske dictionarium (1678): a fascimile with comments and notes*. Copenhagen: University of Copenhagen, 1989. Publications of the Department of English, University of Copenhagen, Vol. 17. ISBN 87-88648-23-0. ISSN 1678-2690.
- [4] BENJUMEA, P., AGUDELO, J. and AGUDELO, A. 2008. Basic properties of palm oil-diesel blends. *Fuel* 87: 2069-2075.
- [5] GHASSAN, T. Q., MOHAMAD, I., AL-WIDAN, B. and ALI O. 2003. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Appl Therm Eng* 23: 285-293.
- [6] VERHEYE, Willy. *Growth and production of oil palm*. 978-1-84826-368-0. United Kingdom: Eolss Publishers Co., 2010, s. 351. ISBN Willy H. Verheye.
- [7] MARTINE, B. M., LAURENT, K.K., PIERRE, B.J., EUGÈNE K.K., HILARIE K.T. and JUSTIN K.Y. 2009. Effect of storage and heat treatments on the germination of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) seed. *AJAR* 4: 931-937.
- [8] LUIS, Z. G., BEZZERA, K.M.G. and SCHERWINSKI-PEREIRA J. E. 2010. Adaptability and leaf anatomical features in oil palm seedlings produced by embryo rescue and pre-germinated seeds. *Braz J Plant Physiol* 22: 209-215.
- [9] GUNSTONE, F., *Palm oil supplying much of world demand for fats and oils*, *INFORM*, 12, 141, 2001.
- [10] O'BRIEN, R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2004. ISBN 0-8493-1599-9.
- [11] OPEKE, L. K. (1982). *Tropical tree crops*. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons.

- [12] OWOLARAFE, O. K., M. T. OLABIGE a M. O. FAVORODE. Physical and mechanical properties of two varieties of fresh oil palm fruit. *Journal of Food Engineering*. 2007, **78**, 1228-1232.
- [13] PIXABAY [online]. München: Pixabay, 2019 [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <https://pixabay.com/cs/>
- [14] GUNSTONE, F. D. Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, c2011. ISBN 9781444332681.
- [15] NORHAIZAN, M. E., HOSSEINI, S., GANGADARAN, S. T. LEE, Fatemeh Ramezani KAPOURCHALI a Mohammed H. MOGHADASIAN. Palm oil: Features and applications. *Lipid Technology*[online]. 2013, **25**(2), 39-42 [cit. 2019-05-14]. DOI:10.1002/lite.201300254. ISSN:0956666X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/lite.201300254>
- [16] GBASOUZOR, A. I., OKEKE A. C., CHIMA L. O. (2012). A Plant Design for Mechanical Extraction of Nmanu Aki (Palm Kernel Oil) Using Complete Pretreatment Process : Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2012 Vol II.WCECS 2012, October 24-26, 2012, San Francisco, USA.
- [17] OKEKE, C. G. A S. I. OLUKA. REVIEW OF PALM KERNEL OIL PROCESSING AND STORAGE TECHNIQUES IN SOUTH EAST NIGERIA. *Journal of Experimental Research*. 2017, **5**(1). ISSN 2502-0524.
- [18] BOUCHER, D., ELIAS, P., LININGER, K., MAY-TOBIN, C., ROQUEMORE, S. and E. SAXON. 2011. *What's Driving Tropical Deforestation Today?* Union of Concerned Scientists, Washington, DC, USA.
- [19] HYMOWITZ, T. 1970 On the domestication of the soybean. *Econ. Bot.* 24: 408-421.
- [20] PERÉDI J., PERÉDI VÁSÁRHELYI, K. PLANTS AS SOURCES OF OIL. FULEKY, Gyorgy. *CULTIVATED PLANTS, PRIMARILY AS FOOD SOURCES Vol.II.* 1. Oxford: EOLSS Publications, 2009, s. 78-79. ISBN 9781848261013.
- [21] DAFF (Department of Agriculture, Fisheries and Forestry). 2010. Soyabeans – production guidelines. Pretoria.
- [22] Consensus Document on the Biology of *Glycine max* (L.) Merr. (Soybean) No. 15, 2000

- [23] PRATAP A., S. K. GUPTA, J. KUMAR a R. K. SOLANKI. Soybean. GUPTA, S.K., ed. *Technological Innovations in Major World Oil Crops, Volume 1* [online]. New York, NY: Springer New York, 2012, 2012-8-24, s. 293-321 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1007/978-1-4614-0356-2_12. ISBN 978-1-4614-0355-5. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-0356-2_12
- [24] United Soybean Board. 2008. *Food and Fuel: Meeting the Challenges of Feeding the World and Creating Renewable Fuels*. United Soybean Board, Chesterfield, MO, USA.
- [25] VAŠÁK, Jan. *Řepka*. Praha: Agrospoj, 2000. Semafor. ISBN 80-239-4236-0.
- [26] DAFF (Department of Agriculture, Fisheries and Forestry). 2016. Production guideline for canola. Pretoria.
- [27] BARANYK J., BALÍK J., HÁJKOVÁ M., HAVEL J., KAZDA J., LOŠÁK T., MÁLEK B., MARKYTÁN P., PLACHKÁ E., RICHTER R., SOUKUP J., STRAŠIL Z., ŠAROUN J., ŠKERŮK J., ŠMIROUS P., ŠTRANC P., VOLF M., VRBOVSKÝ V., ZEHNÁLEK P. a ZELENÝ V., 2010: *Olejniny*. Praha: Profi Press s.r.o., 206 s.
- [28] MICHL J., 1988: *Rostlinná výroba: Olejniny*. Praha: Vysoká škola zemědělská v Praze. 224 s.
- [29] GRZYBEK A. 2004. *Transesterification technologies of rape oil*. In: *Bio-fuels, glycerines, rape* Leeds Pr. Zbior. Red. W. Podkówa. Bydgoszcz. University of Technology and Life Sciences publication p. 70-83
- [30] SZLACHTA Z. 2002. *Supply of Diesel engines with rape fuels*. Communication Publishing House SGGW, Warsaw 2002 p. 181.
- [31] BOCHENSKI C. I. 2003. *Biodiesel – Agricultural Fuel*. Publishing House SGGW, Warsaw 2003 p. 183.
- [32] WARUSZEWSKI P., 2008. *Alternative fuel in the Polish Army*. Logistic Review 2008/01, p. 40-43
- [33] ABIDI S.L., LIST G.R. and RENNICK K.A. (1999) Effect of genetic modification on the distribution of minor constituents in canola oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 463–467.

- [34] VECCHIO A. J. (1996) High-laurate canola, *INFORM*, 7, 230–243.
- [35] TSO, P., Ding, S., DEMICHELE, K. and HUANG, Y. S. (2001) Intestinal absorption of high γ -linolenic acid canola oil in lymph fistula rats, in *©-Linolenic Acid: Recent Advances in Biotechnology and Clinical Applications* (eds Y. S. Huang and V. A. Ziboh), AOCS Press, Champaign, IL, pp. 321–334.
- [36] DAFF (Department of Agriculture, Fisheries and Forestry). 2010. Sunflower - Production guideline. Pretoria.
- [37] BOCKISCH, M. (1998) *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL.
- [38] AUTINO, H., WNUK, F. and VACCA, P. (1993) Historia, presente y futuro de una oleaginosa atractiva: El girasol, *Aceites y Grasas*, 3, 21–30.
- [39] MORRISON, W. H., Effects of refining and bleaching on oxidation stability of sunflower oil, *JAACS*, 52, 522, 1975.
- [40] LAROSA, R. (2003). Proceso para la producción de BIODIÉSEL (metilester o ésteres metílicos de ácidos grasos). Descripción, materias primas y servicios necesarios. 4 p.
- [41] KNOTHE, G., KRAHL, J., VAN GERPEN, J. (2005). *The biodiesel handbook*. USA: AOCS Press.
- [42] AGARWAL, A. K. (2007). *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (3): p. 233-271.
- [43] MITTELBACH, M., REMSCHMIDT, C. (2004). *Biodiesel - The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M. p.
- [44] GIRARD, P., FALLOT, A. (2006). *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries*. *Energy for Sustainable Development* 10 (2): p. 92-108.
- [45] VICENTE G, MARTÍNEZ M, ARACIL J. 2001. Biodiesel, una alternativa real al gasóleo mineral. *Ing. Quim.* **377**. 135-145.
- [46] Biopaliva: Krátký souhrn problematiky. *Česká asociace petrolejářského průmyslu a obchodu (ČAPPO)*. 2012. Dostupné z: <http://www.cappo.cz/res/data/000071.pdf>

- [47] Co jsou biopaliva. In: *ČEPRO* [online]. 2012 [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <https://www.ceproas.cz/co-jsou-biopaliva>
- [48] Národní akční plán České republiky pro energii z obnovitelných zdrojů. In: Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR, 2010. Dostupné z: <http://www.mpo.cz/dokument79564.html>
- [49] BECHNÍK, Bronislav: Rozvoj OZE – jinak než v Evropě. *Biom.cz* [online]. 2010-07-07 [cit. 2019-05-15]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/rozvoj-oze-jinak-nez-v-evrope>>. ISSN: 1801-2655.
- [50] NEGM, N. A., MARAM T. H. ABOU KANA, M.A. YOUSSEF a M.Y. MOHAMED. Biofuels from Vegetable Oils as Alternative Fuels: Advantages and Disadvantages. BIRESAW, G. a K. L. MITTAL, ed. *Surfactants in Tribology, Volume 5* [online]. Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 2017, 2017-09-06, s. 289-367 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1201/9781315120829-18. ISBN 978-1-4987-3479-0. Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/9781315120829-18>
- [51] LIU J., X. ZHANG, T. WANG, J. ZHANG, and H. WANG. Experimental and numerical study of the pollution formation in a diesel/CNG dual fuel engine, *Fuel*, 159, 418–429 (2015).
- [52] WANG Z., Q. LI, Z. LIN, R. WHIDDON, K. QIU, M. KUANG, and K. CEN. Transformation of nitrogen and sulphur impurities during hydrothermal upgrading of low quality coals, *Fuel*, 164, 254–261 (2016).
- [53] FERNANDEZ A., J. WENDT, and M. L. WITTEN. Health effects engineering of coal and biomass combustion particulates: Influence of zinc, sulfur and process changes on potential lung injury from inhaled ash, *Fuel*, 84, 1320–1327 (2005).
- [54] ENCINAR J. M., A. PARDAL, and N. SANCHEZ. An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel, *Fuel*, 166, 51–58 (2016).
- [55] KONCAR M., Criteria for the development and selection of low cost and high quality technologies for biodiesel. In: *Proceedings of the Second European Motor Biofuels Forum*, Joanneum Research, Graz, Austria (1996).

- [56] RODINGER W. Ecotoxicological risks of biodiesel compared with diesel based on mineral oil. In: *Minutes of the Second Activity Meeting—Workshop*, Vienna, Austria (1995).
- [57] HILL J., E. NELSON, D. TILMAN, S. POLASKY, and D. TIFFANY. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 11206–11210 (2008).
- [58] HOCHMAN G., D. RAJAGOPAL, and D. ZILBERMAN. The effect of biofuels on the international oil market, *Appl. Econ. Perspect. Policy*, 33, 402–427 (2012).
- [59] BALLESTEROS R., J. GUILLEN-FLORES, and J. BARBA. Environmental and health impact assessment from a heavy-duty diesel engine under different injection strategies fueled with a bioethanol–diesel blend, *Fuel*, 157, 191–201 (2015).
- [60] VLK. F., *Paliva a maziva motorových vozidel*. Brno, F. Vlk, 2006. ISBN 80-239-6461-5
- [61] ALVES J.C.L. and R.J. POPPI. Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Fuel*, 165, 379–388 (2016).
- [62] KRISNANGKURA K., T. YIMSUWAN, and R. PAIRINTRA. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures, *Fuel*, 85, 107–113 (2006).
- [63] KIM S. and B.E. DÁLE. Global potential of bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass Bioenergy*, 26, 361–375 (2004).
- [64] GIRI A.N., M.N. DESHMUKH, and S.B. GORE. Effect of cultural and integrated methods of weed control on cotton, intercrop yield and weed-control efficiency in cotton-based cropping system, *Ind. J. Agron.*, 51, 34–36 (2006).
- [65] HILL J., E. NELSON, D. TILMAN, S. POLASKY, and D. TIFFANY. Environmental, economic and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 11206–11210 (2006).
- [66] HOEKSTRA A.Y. and A.K. CHAPAGAIN. *Globalization of Water: Sharing the Planet's Freshwater Resources*, Blackwell Publishing, Oxford, U. K. (2008).

- [67] KASSAM A.H. and K.R. STOCKINGER,. Growth and nitrogen uptake of sorghum and millet in 83 mixed cropping, *Samaru Agric. Newslett.*, 15, 28–35 (1973).
- [68] WOERFEL J.B., Harvest, storage, handling, and trading of soybeans. In: *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization* (D. R. Erickson, ed.), AOCS Press, Champlain, IL (1995).
- [69] DEMIRBAS A. Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Convers. Manag.*, 50, 14–34 (2009).
- [70] Millo F., B.K. DEBNATH, T. VLACHOS, C. CIARAVINO, L. POSTRIOTI, and G. BUITONI. Effects of different biofuels blends on performance and emissions of an automotive diesel engine, *Fuel*, 159, 614–627 (2015).
- [71] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě -1. část. Praha, 2006. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [72] CHI, L. The production of methyl esters from vegetable oil/fatty acid mixtures. Toronto, 1991. Magisterská práce. University of Toronto.
- [73] WADE, L. G. *Organic chemistry*. 2nd ed. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1991. ISBN 978-0136425885
- [74] WRIGHT, H. J., J. B. SEGUR, H. V. CLARK, S. K. COBUM, E. E. LANGDON, and R. N. DUPUIS. 1944. A report on ester interchange. *Oil & Soap* 2 1(1): 145-148.
- [75] FEUGE, R. O. and GROS, A. T., 'Modification of Vegetable oils. VII Alkali Catalyzed Interesterification of Peanut oil with Ethanol, *JAOCS*, 26, p97-102 (1949)
- [76] FREEDMAN B., PRYDE E. H, MOUNTS T. L. (1984) Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, 61(10): 1638-1643.
- [77] HUI Y. H. (1996) editor. *Bailey's industrial oil fats: industrial and consumer non edible products from oils and fats*. New York: Wiley: 5.
- [78] FILLIERES R., BENJELLOUN-MLAYAH B., DELMAS M. (1995) Ethanolysis of rapeseed oil: quantification of ethylesters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography. *J Am Oil Chem Soc*, 72(4): 427-432.

- [79] FORMO M. W. (1954) Ester reactions of fatty materials. *J Am Oil Chem Soc*, 31(11): 548-559.
- [80] SAKA S., DADAN K. (2001) Biodiesel fuel, from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80: 225.
- [81] SHEREENA, K. M. a T. THANGARAJ. Biodiesel: an Alternative fuel Produced From Vegetable Oils by Transesterification. *Electronic Journal of Biology*. 2009, 5(3), 64-67. ISSN 1860-3122.
- [82] SUPRANTO, S. Palm Oil Transesterification Processing to Biodiesel Using a Combine of Ultrasonic and Chemical Catalyst. *Pertanika J. Sci. & Technol.* 21 (1): 567 - 580 (2013)
- [83] M.I. AL-WIDYAN, A. O. AL-SHYOUKH. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology* 85 (2002) 253–256
- [84] ALADETUYI A., OLATUNJI G. A., OGUNNIYI D. S., ODETOYE T.E. Production and characterization of biodiesel using palm kernel oil, fresh and recovered from spent bleaching earth. *Biofuel Research Journal* 4 (2014) 134-138.
- [85] AZEEZ, O.S., K.U. OKAFOR, O. ADEWOLU, A. NASIR a M.A. OLUTOYE. PRODUCTION OF BIODIESEL FROM PALM KERNEL OIL USING FeO PROMOTED NaOH CATALYST THROUGH TRANSESTERIFICATION. *Journal of Applied Chemical Science International*. 6(1), 40-44.
- [86] LIU, X., H. HE, Y. WANG, S. ZHU a X. PIAO. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*. 2008, (87), 216-221.
- [87] MARTINS, M.I., R.F. PIRES, M.J. ALVES, C.E. HORI, M.M.H. REIS a V.L. Transesterification of Soybean Oil for Biodiesel Production Using Hydrotalcite as Basic Catalyst. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*. 2013, (32), 817/822.
- [88] HOSSAIN, A.B.M.S., A. NASRULHAQ BOYCE, A. SALLEH a S. CHANDRAN. Biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycled process. *African Journal of Biotechnology*. 2010, 9(27), 4233-4240.

- [89] ENCINAR, J. M.; PARDAL, A.; SÁNCHEZ, N.; NOGALES, S. Biodiesel by Transesterification of Rapeseed Oil Using Ultrasound: A Kinetic Study of Base-Catalysed Reactions. *Energies* 2018, *11*, 2229
- [90] JOSHI, H., J. TOLER, B. R. MOSER a T. WALKER. Biodiesel from canola oil using a 1 : 1 molar mixture of methanol and ethanol. *European Journal of Lipid Science and Technology* [online]. 2009, *111*(5), 464-473 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1002/ejlt.200800071. ISSN 14387697. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejlt.200800071>
- [91] RASHID, U. a F. ANWAR. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*. 2008, *87*, 265-273.
- [92] KHINE, A. H. a A.A. TUN. Study on the Production of Biodiesel from Sunflower Oil. *PCO Proceeding 2013 based on AIP Guide*. 2008,33-37.
- [93] HOSSAIN, A. B. M. S. a A. N. BOYCE. BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE SUNFLOWER COOKING OIL AS AN ENVIRONMENTAL RECYCLING PROCESS AND RENEWABLE ENERGY. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2009, *15*(4), 312-317.
- [94] VKS Pohledští Dvořáci a.s.
- [95] Meroco a.s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ASTM	American society for testing and materials
B100	Motorová nafta s obsahem 100 % MĚŘO
B20	Směsná motorová nafta s min. obsahem 20% MĚŘO
CFPP	Filtrovatelnost
CG-MS	Plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie
CN	Cetanové číslo
CP	Bod zákalu
CPA	Popel z kakaových bobů
DAG	Diacylglycerol
EN	Evropská norma
FAME	Methylester mastných kyselin
FQD	Fuel quality directive
MAG	Monoacylglycerol
MEFA	Methylester mastných kyselin
MĚŘO	Methylester řepkového oleje
MIU	Moisture, impurities and unsaponifiable
MK	Mastná kyselina
OZE	Energie z obnovitelných zdrojů
PKO	Palmojádrový olej
PP	Bod tuhnutí
PSCO	Čistý slunečnicový olej
RBD	Rafinovaný, bělený, dezodorizovaný
RED	Renewable energy directive
SFME	Methylester slunečnicového oleje

- SFO Slunečnicový olej
- SMN30 Směsná motorová nafta s min. obsahem 30 % MĚŘO
- TAG Triacylglycerol
- USDA United States department of agriculture

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Palma olejná [13]	12
Obrázek 2 Sója obecná [13].....	15
Obrázek 3 Řepka olejná [13]	17
Obrázek 4 Slunečnice [13].....	19
Obrázek 5 Schéma klasické bazicky katalyzované transesterifikace [72].....	33
Obrázek 6 Schéma kyselého katalyzované transesterifikace [72]	34
Obrázek 7 Schématické zobrazení použitého testovacího zařízení [89].....	40
Obrázek 8 Sila firmy VKS Pohledští Dvořáci a.s.[94]	44
Obrázek 9 Lis na olej [94]	45
Obrázek 10 Nádrže čistého oleje [94].....	45
Obrázek 11 Výlisky na papíru A4 [94].....	46
Obrázek 12 Schéma lisování oleje ze semen řepky olejné [94]	47
Obrázek 13 Schéma výroby FAME [95]	49

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Složení MK v palmovém oleji [10]	13
Tabulka 2 Složení MK v palmojádrovém oleji [10]	14
Tabulka 3 Složení MK v sójovém oleji [10].....	16
Tabulka 4 Složení MK v řepkovém oleji [10]	18
Tabulka 5 Složení MK ve slunečnicovém oleji [10]	20
Tabulka 6 Výtěžnost ethylesteru při domácím pokusu o esterifikaci	43
Tabulka 7 Legenda ke schématu lisování oleje ze semen řepky olejně [94]	48

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 Transesterifikace methanolem [72]	31
Rovnice 2 Tvorba glycerolu při transesterifikaci [72].....	31
Rovnice 3 Transesterifikace dle Fishera [72]	32