

Modelování vícesložkové extrakce při rafinaci odpadních tuků a olejů

Modeling of Multi-Component Extraction Processes Utilized
in Waste Fats and Oils Refining

Bc. Jana Slováková

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jana Slováková**
Osobní číslo: **A11726**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Modelování vícesložkové extrakce při rafinaci
odpadních tuků a olejů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii procesu vícesložkové extrakce včetně problematiky odkyselení tuků a olejů.
2. Provedte experimentální identifikaci systému obsahujícího dvě částečně nemísitelné fáze.
3. Dle výsledků předchozího bodu vyhodnoťte hlavní fyzikální parametry systému.
4. Navrhněte vhodný model vícesložkové extrakce.
5. Navrhněte vhodný algoritmus pro optimalizační výpočty procesu extrakce, vč. jeho řízení.
6. Provedte optimalizační výpočty.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:


1. GREEN, Don W a Robert H PERRY. Perrys Chemical Engineers Handbook. New York: McGraw-Hill, 1998, Nestr. ISBN 0071159827.
2. DUBSKÁ, Ludmila a Jan POKORNÝ. Technologie tuků. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1986, 450 s
3. SHAHIDI, Fereidoon a Alton Edward BAILEY. Baileys industrial oil and fat products [online]. 6th ed. New York: Wiley-Interscience, c2005.
4. O'BRIEN, Richard D. Fats and oils: formulating and processing for applications. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2004, 592 s. ISBN 0849315999.
5. MÍŠEK, Tomáš, Vladimír ROD a Zdeněk ŠTĚRBÁČEK. Rovnováhy při kapalinové extrakci. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964, 109 s
6. ALDERS, Lucas. Liquid-liquid extraction: theory and laboratory experiments. Amsterdam: Elsevier, 1955, x, 206 s.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.**
Ústav automatizace a řídicí techniky

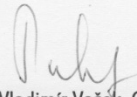
Datum zadání diplomové práce: **24. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. června 2013**

Ve Zlíně dne 24. února 2013


prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan




prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá modelováním odkyselení částečně mísitelných fází v rámci procesu vícesložkové extrakce odpadních tuků a olejů. V první části je zpracována literární rešerše na téma odkyselování odpadních tuků a olejů. V další části pak matematický model výše zmiňovaného procesu. Součástí matematického modelu je i návrh řídicího algoritmu. V praktické části jsou poté zpracovány výsledky laboratorních pokusů a měření, které byly provedeny v laboratoři FAI UTB ve Zlíně.

Klíčová slova: odpadní tuky a oleje, vícesložková extrakce, odkyselení

ABSTRACT

This diploma thesis deals with modeling of deacidification partially miscible phases in the proces of multi-component extraction of waste fats and oils. The first part deals with the literature review of deacidification of waste fats and oils. At the next part is described mathematical model of the deacidification. Suggestion of control algorithm is a part of mathematical model too. Results and measurements of laboratory experiments are processed at the practical part of the diploma thesis. These experiments were realized in the laboratory at the FAI UTB in Zlin.

Keywords: waste fats and oils, multi-component extraction, deacidification

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi, CSc. za odborné vedení a předání cenných zkušeností. Poděkování patří také Ing. Jiřímu Pechovi za ochotu, trpělivost a poskytnuté rady.

V neposlední řadě děkuji své rodině za všestrannou podporu při studiu.

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;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati 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;
- beru na vědomí, že podle § 60 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 odst. 2 a 3 autorského zákona 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.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 LITERÁRNÍ REŠERŠE	11
1.1 ODKYSELOVÁNÍ TUKŮ A OLEJŮ	11
1.1.1 Odkyselování alkalickou neutralizací	12
1.1.2 Stripování párou	12
1.1.3 Odkyselování pomocí extrakce	13
1.1.4 Odkyselování za superkritických podmínek	14
1.1.5 Deodorace	14
1.1.6 Esterifikace volných mastných kyselin alkoholem	15
1.1.7 Kyselý katalyzátor	15
1.1.8 Pevné kyselé katalyzátory	15
2 MATEMATICKÝ MODEL VÍCESLOŽKOVÉ JEDNOSTUPŇOVÉ EXTRAKCE	17
2.1 ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENTY	17
2.2 SLOŽENÍ FÁZÍ	18
2.3 ZTRÁTA TRIACYLGLYCEROLŮ	19
2.4 ÚČINNOST ODKYSELENÍ	20
2.5 OPTIMALIZAČNÍ MATEMATICKÁ METODA.....	21
3 ALGORITMUS VÝPOČTU	23
II PRAKTICKÁ ČÁST	24
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1 PRACOVNÍ POSTUP.....	25
4.2 ANALYTICKÉ METODY.....	26
4.2.1 Stanovení metylalkoholu.....	26
4.2.2 Stanovení obsahu volných mastných kyselin.....	27
4.2.3 Stanovení obsahu vody	28
4.2.4 Stanovení obsahu mýdel	28
4.3 LABORATORNÍ PŘÍPRAVA	28
4.3.1 Seznam surovin a chemikálií	28
4.3.2 Seznam pomůcek a přístrojů	28
4.4 EXPERIMENTÁLNÍ ANALÝZA.....	29
4.4.1 Extrakce roztokem isopropylaminu	29
4.4.2 Extrakce roztokem cyklohexylaminu.....	30
4.4.3 Extrakce čistým methanolem	31
5 SIMULAČNÍ VÝPOČTY	34
5.1 ÚČINNOST EXTRAKCE A ZTRÁTY	34
5.1.1 Extrakce roztokem isopropylaminu	34
5.1.2 Extrakce roztokem cyklohexylaminu.....	36
5.1.3 Extrakce methanolem.....	39
5.1.4 Souhrn	41
5.2 JEDNOSTUPŇOVÁ EXTRAKCE.....	42
5.2.1 Shrnutí.....	44

5.3	VÍCESTUPŇOVÁ EXTRAKCE	44
5.4	OPTIMALIZACE ODKYSELENÍ	46
ZÁVĚR		49
CONCLUSION		50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		51
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		53
SEZNAM OBRÁZKŮ		54
SEZNAM TABULEK.....		55
SEZNAM PŘÍLOH.....		56

ÚVOD

V moderním zpracovatelském průmyslu je trendem současné doby hledání možností a stanovování metod pro využití odpadních látek k dalšímu zpracování. Obvykle totiž bývají odpadní tuky a oleje bez užitku za poplatek likvidovány, což představuje nemalou finanční zátěž pro rozpočet podniku, nebo bez užitku odcházejí ve formě odpadních vod, které musí být následně od těchto složek čištěny. Nelze opomenout ani ekologickou nešetrnost stránek této problematiky. Z hlediska nákupu odpadních tuků jakožto vstupních surovin určených ke zpracování je situace také finančně příznivá, neboť jejich cena je nízká. Dokonce může být nulová, na příklad když podnik použije vlastních zdrojů odpadních tuků, které byly vytvořeny jako vedlejší produkt z výrobního procesu.

Podporu využití odpadních tuků a olejů vyjádřila i Evropská komise preferencí výroby biopaliv z druhé generace získávané udržitelným způsobem. Mezi ně patří i bionafta vyrobená z odpadních tuků a olejů. Strategie postupné náhrady ropy alternativními zdroji energie by měla přinést úspory za dovoz ropy a omezit závislost na dovozu ropy, který činí 84 % ze spotřebované ropy [1].

Odpadní tuky a oleje však obsahují nečistoty, příměsi a větší množství nežádoucích látek, které je nutné odstranit pro zvýšení kvality suroviny. Z tohoto důvodu je nezbytné provádět rafinaci odpadních tuků. Její součástí je i snižování čísla kyselosti pod její kritickou hodnotu, v této práci odpovídající 1 mg KOH/g vzorku. Osvědčeným principem odkyselování je kapalinová extrakce, při níž se převádí extrahovaná látka z jedné kapalné fáze do druhé.

Volbou vhodného extrakčního činidla a technologie zpracovatelského procesu se zvyšuje efektivnost odkyselení a dochází ke snižování nákladů. K tomu je zapotřebí provést modelování daného procesu. U přímého modelování se provádí experimentální pokus na modelu reálného zařízení. Chování reálného provozního zařízení se stanovuje na základě jeho podobnosti s laboratorním modelem, tedy bez chemických a fyzikálních analýz. Nepřímým modelováním se získá matematický model chování zpracovatelského procesu nezávislý na použitém experimentálním zařízení, stanovuje se podle elementárních chemických a fyzikálních dějů [2].

Hlavním úkolem diplomové práce je modelování vícesložkové extrakce při rafinaci odpadních tuků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 LITERÁRNÍ REŠERŠE

Oleje a tuky jsou směsi triacylglycerolů - vyšších mastných kyselin a dalších látek. Tuky jsou za normální teploty pevné směsi s velkým obsahem nasycených mastných kyselin. Oleje jsou kapalného skupenství a obsahují větší množství nenasyčených mastných kyselin.

Odpadní tuky a oleje se na rozdíl od rafinovaných vyznačují vysokou koncentrací volných mastných kyselin. U použitých olejů a tuků jsou některé z triglyceridů rozděleny tak, že mastné kyseliny jsou od molekuly glycerolu odděleny, jedná se o tzv. volné mastné kyseliny. Vysoký obsah volných mastných kyselin je nežádoucí a musí být pečlivě sledován a za účelem dalšího zpracování eliminován [3].

Rozdělení odpadních tuků a olejů podle koncentrace volných mastných kyselin:

- „yellow grease“ s obsahem volných mastných kyselin do 15%
- „brown grease“ s podílem volných mastných kyselin nad uvedeným limitem [4].

Zdrojem těchto vstupních surovin je především masný a kožedělný průmysl [5], [6], zemědělský průmysl, kafilerie, procesy čištění odpadních vod, restaurační a gastronomická zařízení [7]. Nízké náklady na vstupní surovinu a brzká návratnost finančních investic vede k úspěšnému využívání odpadních tuků a olejů např. pro výrobu bionafty z odpadních olejů a tuků.

1.1 Odkyselování tuků a olejů

Surové tuky a oleje rostlinného i živočišného původu obsahují nežádoucí látky, které je nutné před dalším zpracováním odstranit rafinací. Pro suroviny určené k technickým účelům se používají i chemické prostředky, které by při rafinaci surovin pro výživu nebyly vhodné, ale jsou účinnější.

Součástí rafinace je odkyselování tuků a olejů s vysokým podílem volných mastných kyselin. Číslo takových surovin se pohybuje až do desítek mg KOH/g vzorku. Odpadní tuky z koželužného průmyslu mívají číslo kyselosti větší než 2 mg KOH/g, což odpovídá 1 %-tnímu obsahu volných mastných kyselin [8]. V surovinách zpracovávaných pro výživu bývá obvyklý obsah volných mastných kyselin v rozmezí od 0,5 do 3,5 %. Odkyselení olejů a tuků se pokládá za velmi důležitou operaci i z ekonomického hlediska [3].

Pro odkyselování tuků a olejů se používá různých metod. Výběr vhodné metody souvisí především s kvalitou vstupní suroviny, dále s investičními a provozními náklady. Nelze opomenout ani zohlednění oblasti jejího dalšího využití, neboť technické a potravinářské normy pro parametry olejů a tuků se značně liší.

Osvědčeným a hojně používaným způsobem odkyselování je kapalinová extrakce za použití kapalné suroviny a kapalného extrakčního činidla. Obě kapaliny jsou navzájem omezeně mísitelné [9]. Rozpouštědlo musí být do určité míry mísitelné s původní směsí a musí být schopno přednostně rozpouštět složky, které mají být extrahovány. Tedy právě podle rozdílu rozpustnosti složek ve vhodném rozpouštědle dochází k oddělení látek při extrakci [10].

Podle složení výstupního extraktu se rozlišuje:

- fyzikální extrakce (ve výstupu jsou kyseliny),
- chemická extrakce (ve výstupním extraktu jsou mýdla).

Podrobnější rozbor vybraných metod pro snižování čísla kyselosti tuků a olejů je uveden v následujících subkapitolách.

1.1.1 Odkyselování alkalickou neutralizací

Princip metody spočívá v působení roztoku hydroxidu sodného na volné mastné kyseliny za vhodných teplot. Neutralizací dochází k tvorbě sodných mýdel ve formě mýdlových vloček či tekutých mýdel, označovaných jako mýdlový kal nebo soapstock, který s sebou odnáší i neutrální olej. Finanční náklady na odstranění mýdla a zpracování odpadní vody, i možnost zpracování suroviny jen s nižším obsahem volných mastných kyselin bývá důvodem k přechodu na využívání jiných metod odkyselení. Metoda je vhodná pro suroviny s nižším číslem kyselosti [3], [12].

1.1.2 Stripování párou

Patří mezi často používané metody pro snížení vysoké kyselosti vstupních tuků a olejů. Metoda je založená na využití rozdílné těkavosti volných mastných kyselin a jejich triacylglycerolů (tuků, olejů). Při rovnoměrném a intenzivním rozptýlení páry do

předeřátého oleje za vhodného tlaku dochází k destilaci volných mastných kyselin a dalších těkavých látek [3].

Ve srovnání s alkalickou neutralizací je fyzikální postup značně zjednodušen a přináší hned několik výhod. Především je to vysoká výtěžnost neutrálního oleje a eliminace tvorby soapstocku. V úzké souvislosti s uvedenými fakty přináší úspory na chemikáliích a snížení pracnosti technologického postupu. Nevýhodou jsou vysoké investiční náklady při nákupu zařízení [3] [13].

1.1.3 Odkyselování pomocí extrakce

Ke snížení kyselosti suroviny dochází za pomoci extrakčních činidel. Využívá se principu extrakce kapaliny kapalinou za rozdílné rozpustnosti volných mastných kyselin a triacylglycerolů v rozpouštědle. [3]. Dochází k přechodu jedné nebo více složek mezi těmito fázemi. Jedná se o metodu vhodnou pro úpravu vysokého obsahu volných mastných kyselin. Náklady jsou nižší než u chemických metod, není nutné upravovat výstupní vodu [14], [15].

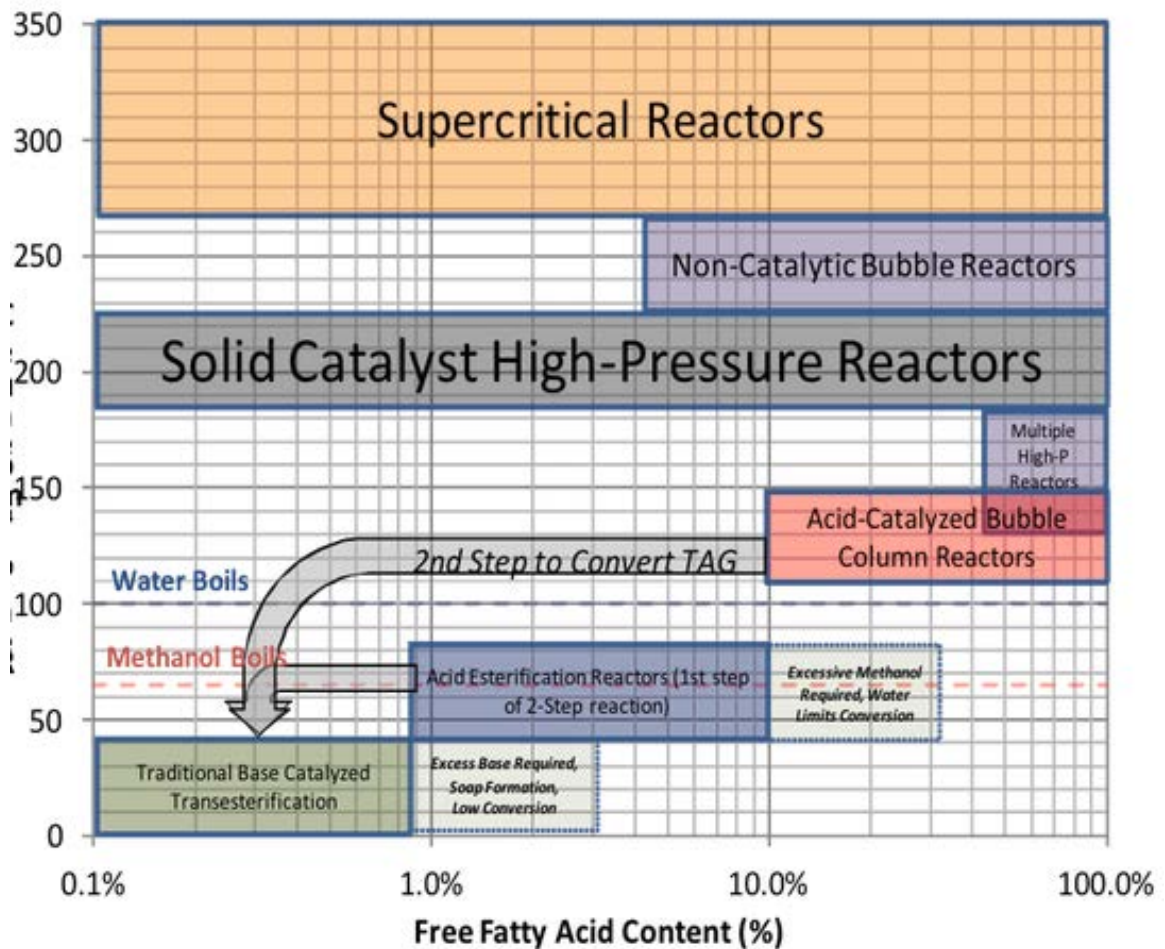
Organické báze

Snížení kyselosti vstupní suroviny je provedeno esterifikací volných mastných kyselin pomocí organické báze nebo několika organických bází, v nevodném prostředí. Jako organickou bázi lze zvolit např. isopropylamin či tetramethylammonium hydroxid. Silně alkalické, bezvodné prostředí eliminuje nežádoucí vedlejší reakce [16].

Anorganická činidla

Při výrobě bionafty z odpadních tuků a olejů se využívá i metoda esterifikace volných mastných kyselin za použití anorganických činidel, které působí jako katalyzátory. Používají se silné anorganické kyseliny jako sírová, fosforečná či kyselé anorganické soli [8].

Při výrobě bionafty z tuků a olejů se se používají další technologické metody. Výběr metody se uskutečňuje především podle čísla kyselosti vstupní suroviny. Následující graf (Obr. 1) porovnává technologie pro konverzi olejů a tuků na bionaftu na základě obsahu volných mastných kyselin v surovině a rozsahu teploty dané metody [17].



Obr. 1. Metody konverze olejů a tuků na bionaftu [17]

1.1.4 Odkyselování za superkritických podmínek

Metoda je založena na extrakci s použitím extrakčních činidel s nastavení teploty a tlaku nad jejich kritickým bodem. Tímto způsobem byl snížen obsah volných mastných kyselin o hodnotě 37,7 % ve vstupní surovině na 7,8 % [18]. Metoda je vhodná pro snížení kyselosti surovin s vysokým číslem podílu volných mastných kyselin. Investiční náklady na pořízení aparatury a provozní náklady pro nastavení vysoké teploty a tlaku jsou velmi vysoké.

1.1.5 Deodorace

Posledním stupněm rafinace bývá obvykle deodorace zaměřená na odstranění látek, které jsou nositeli nežádoucího zápachu. Mezi ně patří volné mastné kyseliny, aldehydy, ketony a další. Jejich eliminací se zvyšuje jakost tuků a olejů. Při deodoraci bývají odstraněny

nežádoucí látky, které byly obsaženy v původním oleji, ale i ty, které vznikaly v průběhu technologických úprav olejů [13].

Používá se metoda stripování párou. Efektivita tohoto postupu se odvíjí od správného nastavení čtyř faktorů, kterými jsou proud přehřáté páry, vakuum, teplota a čas působení. V deodorizačním zařízení je udržováno vakuum, v němž přehřátá pára o vhodném tlaku expanduje a odnáší s sebou nežádoucí aromatické látky. Deodorizační zařízení bývá konstruováno jako kontinuální, polokontinuální či jako diskontinuální. [3] [13].

1.1.6 Esterifikace volných mastných kyselin alkoholem

Esterifikace glycerinem

Metoda je vhodná pro surovinu s obsahem více než 10% volných mastných kyselin. Jedná se o přidání glycerinu a katalyzátoru při vysokých teplotách, proběhne reakce s volnými mastnými kyselinami za tvorby monoglyceridů. Tyto monoglyceridy pak mohou být zpracovány pomocí standardního alkalického katalyzátoru při transesterifikaci. Tato metoda přináší bohužel hned několik nevýhod.

Z ekonomické stránky jsou to vysoké vstupní finanční investice na pořízení vysokotlakého kotle pro zajištění vysokých teplot a regulaci tlaku a také finanční náročnost na udržení těchto parametrů na potřebných hodnotách. Další nevýhodou je tendence zreagování glycerinu s triglyceridy v oleji, čímž je může převést také na monoglyceridy. Tento problém bývá ošetřeno navýšením množství vstupního glycerinu tak, aby mohl dostatečně zreagovat s volnými mastnými kyselinami.

1.1.7 Kyselý katalyzátor

Ke snížení množství volných mastných kyselin lze použít kyselý katalyzátor, např. kyselinu sírovou nebo kyselinu chlorovodíkovou. Kyselý katalyzátor a alkohol se přidá k odpadnímu tuku, po dosažení rovnováhy se vzniklé části oddělí. Proces se opakuje až do dosažení 1% množství volných mastných kyselin. Kyselina poškozují kovové nádrže, proto je nezbytně nutné, aby povrch byl chráněn teflonem nebo plastem, případně kyselinovzdorným smaltem.

1.1.8 Pevné kyselé katalyzátory

V průtočných trubkových, případně zkrápěných reaktorech jsou použity pevné kyselé katalyzátory [19]. Při protékání směsi oleje a alkoholu ložem pevného katalyzátoru dochází

k reakci volných mastných kyselin na estery. Uvedenou metodou nedochází ke znečištění oleje kyselinou, zpracování získaných esterů je tudíž jednodušší i levnější.

Nečistoty v oleji mohou způsobit zanesení katalyzátoru a tím omezit jeho reakci s volnými mastnými kyselinami. Tomu je vhodné předejít odstraněním nečistot z oleje ještě před jeho vstupem do reaktoru.

2 MATEMATICKÝ MODEL VÍCESLOŽKOVÉ JEDNOSTUPŇOVÉ EXTRAKCE

Pro sestavení matematického modelu je nezbytné vyjádřit rovnice popisující hmotovou bilanci zúčastněných složek a jejich rovnovážné koeficienty. V následujících rovnicích jsou použity symboly: O je olejová fáze (rafinát), M je methanolová fáze (extrakt), dolní index i určuje složky extrakce, přičemž K označuje složku kyselina.

2.1 Rozdělovací koeficienty

Rovnovážné vztahy se vyjadřují prostřednictvím rozdělovacích koeficientů složek v extraktu a rafinátu. Výpočet rozdělovacích koeficientů kyseliny pro fyzikální extrakci je uveden v rovnici (1).

$$K_K = \frac{a_{K,O}}{a_{K,M}} \quad (1)$$

Hmotnosti kyselin z čísla kyselosti [mg TMAH/g vzorku]. Výpočet hmotnostního zlomku kyselin v olejové fázi a hmotnostního zlomku kyselin v methanolové fázi vyjadřují rovnice (2) a (4). Rovnice (3) (5) slouží pro výpočet hmotnosti kyselin v olejové fázi a hmotnosti kyselin v methanolové fázi.

$$a_{K,O} = \frac{\check{C}K_O \cdot K_{MH}}{TMAH_{MH} \cdot 1000} \quad (2)$$

$$m_{K,O} = \frac{\check{C}K_O \cdot K_{MH} \cdot O}{TMAH_{MH} \cdot 1000} \quad (3)$$

$$a_{K,M} = \frac{\check{C}K_M \cdot K_{MH}}{TMAH_{MH} \cdot 1000} \quad (4)$$

$$m_{K,M} = \frac{\check{C}K_M \cdot K_{MH} \cdot M}{TMAH_{MH} \cdot 1000} \quad (5)$$

Po dosazení rovnic (2) a (4) pro výpočet hmotnostních zlomků do výrazu (1) se získá rovnice (6). Upravený tvar (7) vyjadřuje matematickou souvislost mezi rozdělovacím koeficientem kyselin a číslem kyselosti jednotlivých vrstev.

$$K_K = \frac{\check{C}K_O \cdot K_{MH} \cdot TMAH_{MH} \cdot 1000}{TMAH_{MH} \cdot 1000 \cdot \check{C}K_M \cdot K_{MH}} \quad (6)$$

$$K_K = \frac{\check{C}K_O}{\check{C}K_M} \quad (7)$$

2.2 Složení fází

Výpočet složení fází a jejich hmotností vychází z bilanční rovnice (8) vstupního a výstupních proudů. Bilance složek je uvedena v rovnici (11). Rovněž je uvedena sumační rovnice pro olejovou fázi (9) a sumační rovnice pro methanolovou fázi (10).

$$F = O + M \quad (8)$$

$$O = \sum_{i=1}^n o_i \quad (9)$$

$$M = \sum_{i=1}^n m_i \quad (10)$$

$$f_i = o_i + m_i \quad (11)$$

Rovnice (12) pro výpočet rozdělovacích koeficientů i -tých složek se dosazením rovnic pro výpočet hmotnostního zlomku i -té složky fáze O (13) a i -té složky fáze M (14) upraví na tvar (15). Již zmiňované rovnice (13) a (14) se používají pro výpočet hmotnostních zlomků jednotlivých složek fází O a M.

$$K_i = \frac{a_{i,O}}{a_{i,M}} \quad (12)$$

$$a_{i,O} = \frac{o_i}{O} \quad (13)$$

$$a_{i,M} = \frac{m_i}{M} \quad (14)$$

$$K_i = \frac{o_i \cdot M}{m_i \cdot O} \quad (15)$$

Z rovnice (15) se vyjádří rovnice pro výpočet hmotnosti i-té složky ve fázi M (16). Jejím dosazením do rovnice (11) a následnou matematickou úpravou lze výpočet hmotnosti jednotlivých složek ve fázi O vyjádřit jako rovnici (17).

Konečný výraz (18) je rovnicí pro výpočet hmotnosti i-té složky ve fázi O prostřednictvím hmotového zlomku i-té složky ve fázi F.

$$m_i = \frac{o_i \cdot M}{K_i \cdot O} \quad (16)$$

$$o_i = \frac{f_i}{1 + \frac{M}{O} \cdot \frac{1}{K_i}} \quad (17)$$

$$o_i = \frac{a_{i,F} \cdot F}{1 + \frac{M}{O} \cdot \frac{1}{K_i}} \quad (18)$$

2.3 Ztráta triacylglycerolů

Podle rovnice hmotnostní bilance (8) platí pro hmotnostní bilanci triacylglycerolů následující vztah (19).

$$F \cdot a_{TG,F} = O \cdot a_{TG,O} + M \cdot a_{TG,M} \quad (19)$$

Ztráta triacylglycerolů, které odchází v methanolové fázi je vyjádřena rovnicí (20). Jejimi úpravami (21), (22) se ztráta triacylglycerolů vyjádří pomocí poměru obou fází (23).

$$z = \frac{m_{TG,M}}{m_{TG,F}} \quad (20)$$

$$z = \frac{a_{TG,M} \cdot M}{a_{TG,F} \cdot F} \quad (21)$$

$$z = \frac{a_{TG,M} \cdot M}{a_{TG,F} \cdot (O + M)} \quad (22)$$

$$z = \frac{a_{TG,M}}{a_{TG,F} \cdot \left(1 + \frac{O}{M}\right)} \quad (23)$$

2.4 Účinnost odkyselení

Obdobným způsobem se postupuje sestavování matematického vzorce účinnosti odkyselení, viz. rovnice (24), (25), (26). Výsledný vztah pro výpočet účinnosti s použitím hmotnostních zlomků kyselin je ve tvaru rovnice (27). Rovnice (28) vyjadřuje výpočet účinnosti odkyselení pomocí čísla kyselosti.

$$F \cdot a_{K,F} = O \cdot a_{K,O} + M \cdot a_{K,M} \quad (24)$$

$$y = \frac{m_{K,M}}{m_{K,F}} \quad (25)$$

$$y = \frac{a_{K,M} \cdot M}{a_{K,F} \cdot F} \quad (26)$$

$$y = \frac{a_{K,M}}{a_{K,F} \cdot \left(1 + \frac{O}{M}\right)} \quad (27)$$

$$y_K = \frac{\check{C}K_F - \check{C}K_{K,O} \cdot \frac{1}{1 + \frac{M}{O}}}{\check{C}K_F} \quad (28)$$

2.5 Optimalizační matematická metoda

Do extraktoru vstupují složky oleje a methanolu. Tyto spolu za vhodných podmínek vytvářejí směs F o rovnovážném rozložení koncentrací jednotlivých složek, která je následně přemístěna do separátoru, kde dochází k separaci vrstev. Snahou matematického popisu vícesložkové extrakce je modelovat tento proces bez nutnosti jej celý laboratorně realizovat a ušetřit tak finanční prostředky nutné pro realizaci laboratorních experimentů.

Vstupními parametry jsou tedy:

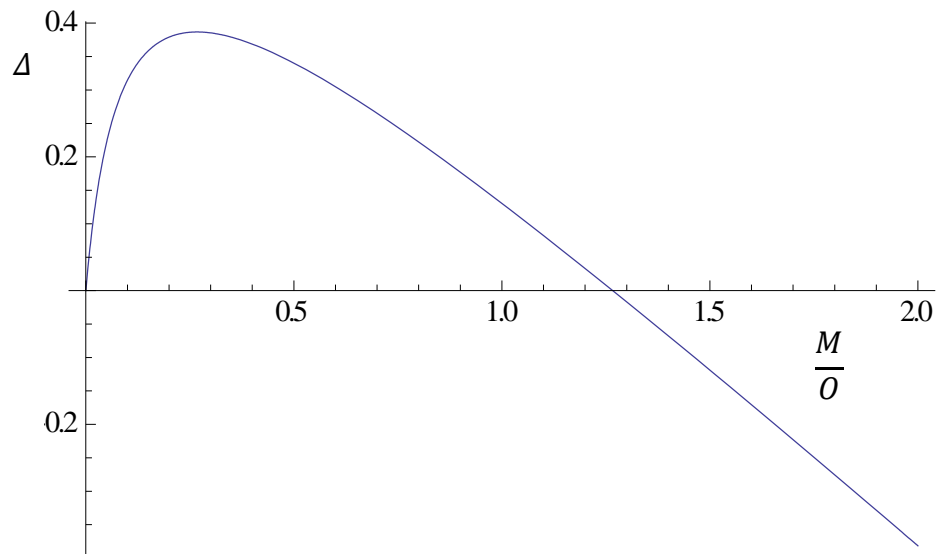
- celková hmotnost vstupních proudů - oleje, methanolu a případně použité báze.
- hmotnostní zlomky složek vstupní suroviny a koeficienty rozdělení, které byly stanoveny analýzou naměřených hodnot sledovaných parametrů složek (sušina, kyselost, voda, methanol, mýdla).

Pro výpočet poměru výstupní fáze O ku M byla použita matematická metoda, jejíž grafická interpretace je níže zobrazena (Obr. 2). Řešení této aproximační metody spočívá v určení bodu, který odpovídá průsečíku osy x s křivkou, modelující aproximační odhad rozdílů poměrů obou fází (Δ) od bilančního poměru O ku M, který musí být nulový.

Jako příklad je uvedena čtyřsložková extrakce pro částečně mísitelné fáze.

$$\Delta = \sum_{i=1}^k \frac{f_k}{1 + \left(\frac{M}{O}\right) \cdot \frac{1}{K_i}} - 1 - \frac{M}{O} \quad (29)$$

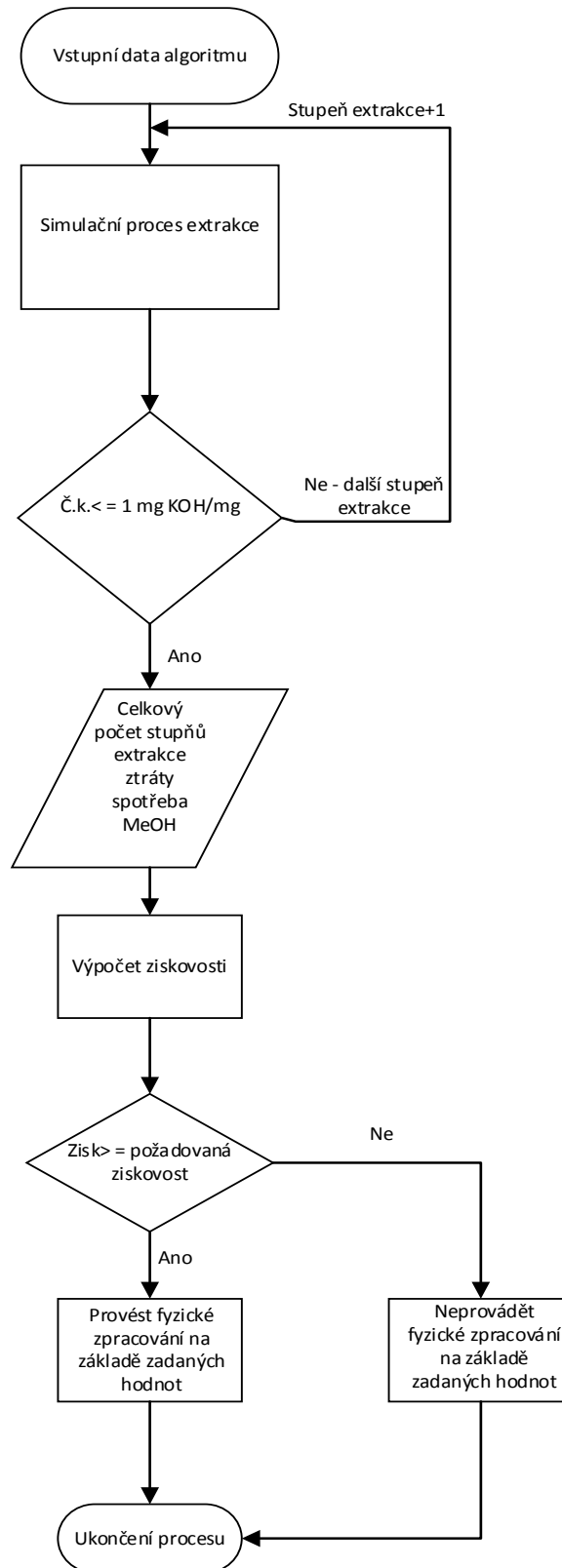
Jako vstupní data byly použity: $f_1 = 101,8$; $f_2 = 42,451$; $f_3 = 0,611$; $f_4 = 7,737$ [hmotnosti jednotlivých vstupních složek (kg)]; $K_1 = 4,34$; $K_2 = 0,052$; $K_3 = 4,96$; $K_4 = 0,93$ [rozdělovací koeficienty jednotlivých složek].



Obr. 2. Jednoznačnost řešení

3 ALGORITMUS VÝPOČTU

Algoritmus výpočtu se provádí podle níže přiloženého schématu (Obr. 3).



Obr. 3. Algoritmus výpočtu

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole je popsán průběh laboratorních experimentů a analytické metody použité pro stanovení hodnot sledovaných parametrů. Následovala analýza dat pro stanovení hodnot rozdělovacích koeficientů.

4.1 Pracovní postup

Nejprve se změřil obsah vody a číslo kyselosti vstupní suroviny (vytaveného tuku či oleje), která byla následně vložena do sulfonační baňky a pod zpětným chladičem vyhřívána na teplotu lázně 60 °C až 65 °C (Obr. 4).

Po dosažení požadované teploty suroviny bylo k ní přidáno stanovené množství extrakčního činidla a celá směs byla intenzivně míchána po dobu 30 minut za stálého udržování teploty. Po ukončení míchání byla udržována teplota do separace obou fází, cca 20 minut.

Pro efektivní oddělení separovaných vrstev byl použit následující postup. Horní methanolová vrstva byla odsáta pipetou. Dolní tuková vrstva i se zbytky horní vrstvy byla vložena do zkumavek, které se nechaly odstředovat při 6000 ot/min po dobu 20 minut. Po odstředění se ze zkumavek pipetou odsály vytvořené horní vrstvy a byly přidány k již existující horní vrstvě. Dolní vrstvy ve zkumavkách se slily do erlenmeyerovy baňky.

Při experimentech, kdy byl použit roztok isopropylaminu, byla směs v reakční baňce míchána skleněným míchadlem po dobu 30 minut bez vyhřívání. Poté se směs přelila do děličky a po 20 minutách byly jednotlivé vrstvy separovány.

Analýzou jednotlivých vrstev byly stanoveny hodnoty těchto parametrů:

- číslo kyselosti,
- obsah mýdel,
- obsah sušiny,
- obsah vody.

Analýza a stanovení průměrných hodnot parametrů bylo prováděno ze dvou vzorků, v případě obsahu vody ze tří vzorků. Podrobný popis analytických metod je uveden v navazující subkapitole 4.2.



Obr. 4. Extrakce kyselého tuku

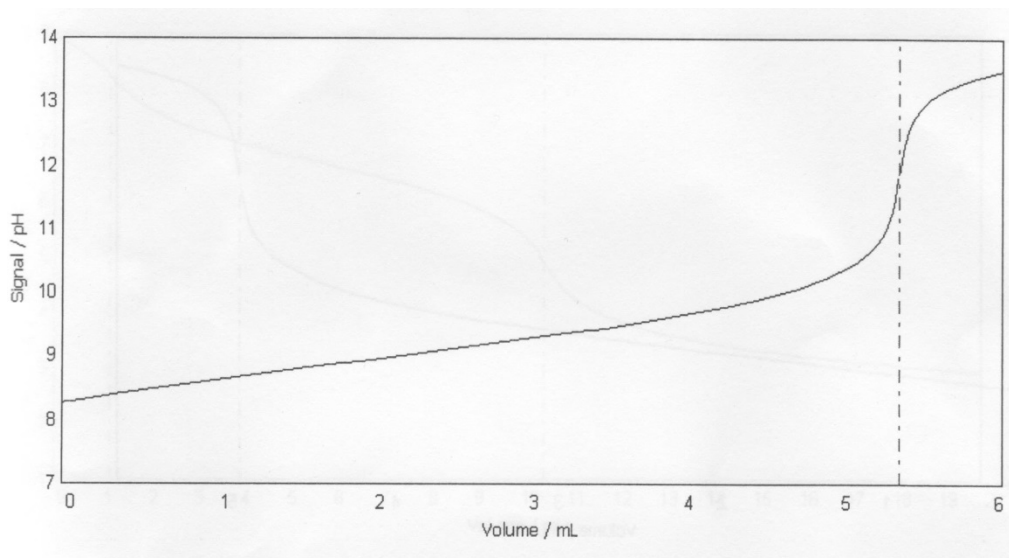
4.2 Analytické metody

4.2.1 Stanovení metylalkoholu

Stanovení obsahu CH_3OH ve vzorku bylo provedeno odpařením methanolu do konstantní hmotnosti vzorku. Odpařovací misky se vzorky byly umístěny do vroucí vodní lázně. Pro nízký podíl vody v methanolu bylo možné tuto složku zanedbat.

4.2.2 Stanovení obsahu volných mastných kyselin

Cílem je stanovení čísla kyselosti. K analýze byla použita potenciometrická titrace. V titrační nádobě byl smíchán vzorek s rozpouštědlem. Potenciál měrné elektrody závisí na objemu přidávaného titračního činidla. Jeho hodnota se zvyšuje, až dosáhne maximální hodnoty v bodě ekvivalence. Vynesením změn pH proti objemu titračního činidla se vyobrazí potenciometrická křivka. Následující obrázek (Obr. 5) prezentuje typickou potenciometrickou křivku. Bod ekvivalence se určí jako inflexní bod této křivky. [11]



Obr. 5. Potenciometrická křivka

Číslo kyselosti je kritériem kvality surovin a případných změn při různých technologických operacích. Vyjadřuje se jako množství hydroxidu draselného v miligramech potřebného k neutralizaci 1 g vzorku [11].

Vzorek byl smíchán s rozpouštědlem (směs 30 ml isopropanolu a 20 ml ethanolu). Jako titrantu bylo použito 0,1 N roztoku tetramethylammonium hydroxidu v methanolu, $f = 0,970$. Titrace byla provedena na automatickém titrátoru Mettler Toledo G20 Compact titrator za použití elektrody Mettler Toledo DG113-SC.

Číslo kyselosti bylo určeno podle vzorce (30), kde V_T je spotřeba titrantu, N normalita roztoku, f faktor, M_{TMAH} molární hmotnost TMAH a m hmotnost vzorku.

$$\text{č. k.} = \frac{V_T \cdot N \cdot f \cdot M_{TMAH}}{m} \quad (30)$$

4.2.3 Stanovení obsahu vody

Podíl vody ve vzorku byl stanoven metodou Karl-Fisher za použití rozpouštědla Hydranal Solver oil a titrantu Hydranal Composite 5, $f = 4,7271$. Titrace byla provedena na automatickém titrátoru Mettler Toledo V30 Volumetric KF titrator s použitím elektrody Mettler Toledo DM143-SC.

4.2.4 Stanovení obsahu mýdel

Pro určování podílu mýdel ve vzorku se používá principu vytěsnění slabé kyseliny silnější kyselinou. Jako rozpouštědlo se použila směs isopropanolu (30 ml) a vody (20 ml). Titrantem byl 0,1 N roztok kyseliny sírové, $f = 1,0417$.

Titrace byla provedena na automatickém titrátoru Mettler Toledo G20 Compact titrator s použitím elektrody Mettler Toledo DGi113-SC.

4.3 Laboratorní příprava

4.3.1 Seznam surovin a chemikálií

- tuk vytavený z mázdry od firmy Tarex.
- methanol p. a., čistota min. 99,5 %, výrobce Ing. Petr Lukes
- isopropylamin, čistota 97 %, výrobce Sigma Aldrich
- jednodruhový jedlý slunečnicový olej Vegetol Gold, výrobce Lukana oil, a. s., Praha,
- kyselina olejová, obsah 97 %, výrobce Lach-Ner, s. r. o.
- hydroxid sodný p. a., obsah 98 %, výrobce Ing. Petr Lukeš
- cyklohexylamin destilovaný.

4.3.2 Seznam pomůcek a přístrojů

Při provádění experimentů a měření hodnot sledovaných parametrů bylo použito následujících přístrojů a pomůcek:

- termostat s vodní lázní „THERMO HAAKE P5“
- míchadlo hřídelové „IKA RW16 basic“
- turbínové míchadlo kovové
- turbínové míchadlo skleněné
- topné hnízdo s mícháním „MEDLINE“

- odstředivka „HETTLICH EBA 20“
- titrátor automatický „METTLER TOLEDO G20“, program vyhodnocující měření „LabX light verze 3.1.1
- titrátor automatický „METTLER TOLEDO V30 Volume KF titrator“
- topné těleso – elektrický vařič
- laboratorní váhy „Kern EW3000-2M“, max. 3000 g, d = 0,01 g
- analytické váhy „Kern ABS 80-4“, max. 83 g, d = 0,1 mg
- magnetické míchadlo „IKA Color Squid“
- dále bylo užito běžných laboratorních pomůcek: sulfonační baňka 500 ml, reakční baňka 250 ml, zpětný chladič, stojan, automatické pipety, plastové zkumavky, odměrný válec „Simax“ (max. 50 ml, d = 1 ml, In), erlenmeyerovy baňky, kádinky 1000 ml, keramické misky.

4.4 Experimentální analýza

4.4.1 Extrakce roztokem isopropylaminu

Extrakce byla provedena s 84,7 g vytaveného tuku, 32,6 g methanolu a 1,32 g isopropylaminu. Číslo kyselosti tuku 14,77 mg KOH/g a obsahoval 0,08 % vody. V následující tabulce (Tab. 1) je uvedeno složení vstupního oleje a směsi F.

Tab. 1. Složení výstupních fází a rozdělovací koeficienty při extrakci s roztokem IPA

Složka	Výstupní olej		Výstupní methanol		Rozdělovací koef. (O/M)
	[hm. zl.]	[g]	[hm. zl.]	[g]	
Tuk	0,8971	73,54	0,0207	0,68	43,4208
Methanol	0,0825	6,76	0,7873	26,04	0,1048
Voda	0,0012	0,10	0,0148	0,49	0,0811
Mýdlo	0,0192	1,58	0,1772	5,86	0,1085
Kyselina	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000
CELKEM	1,0000	81,98	1	33,08	2,4782

Tab. 2. Hmotnostní bilance experimentu extrakce s roztokem IPA

Výpočet	Proudy		Hmotnost (g)				
			Celková	Kys., mýdlo	Voda	Tuk	Methanol
Teoretický	Vstup	F	118,62	6,98	0,47	78,57	32,60
Analytický	Výstup	O	81,98	1,58	0,10	73,54	6,76
		M	33,08	5,86	0,49	0,68	26,04
Relativní chyba (%)			-3,00	6,55	25,19	-5,53	0,64

4.4.2 Extrakce roztokem cyklohexylaminu

Jako vstupní navážky bylo použito 80,3 směsi oleje a kyseliny olejové, 35,5 g methanolu a 1,5 g cyklohexylaminu. Číslo kyselosti směsi oleje a kyseliny olejové bylo 9,84 mg KOH/g a obsahovala 0,08 % vody.

Tab. 3. Složení výstupních fází a rozdělovací koeficienty při extrakci roztokem CHA

Složka	Fáze O		Fáze M		Rozdělovací koef. (O/M)
	[hm. zl.]	[g]	[hm. zl.]	[g]	
TAG	0,9264	73,67	0,0039	0,14	237,1016
Methanol	0,0645	5,13	0,8710	31,76	0,0741
Voda	0,0002	0,01	0,0015	0,05	0,1000
Mýdlo	0,0089	0,71	0,1236	4,51	0,0724
Kyselina	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000
CELKEM	1,0000	79,52	1	36,46	2,1810

Tab. 4. Hmotnostní bilance experimentu extrakce roztokem CHA

Výpočet	Proudy		Hmotnost (g)			
			Celková	Kysel., mýdlo	Tuk	Methanol
Teoretický	Vstup	F	119,71	4,98	78,91	35,50
Analytický	Výstup	O	79,52	0,71	73,67	5,13
		M	36,46	4,51	0,14	31,76
Relativní chyba (%)			-3,11	4,73	-6,46	3,90

Na uvedeném obrázku (Obr. 6) jsou prezentovány separované vrstvy při experimentu extrakce roztokem cyklohexylaminu. Horní vrstvu tvoří extrakt označovaný jako methanolová fáze, dolní vrstva je olejová, jedná se o rafinát.



Obr. 6. Separované vrstvy při extrakci roztokem CHA

4.4.3 Extrakce čistým methanolem

Vstupní navážku tvořilo 80,8 g vytaveného tuku a 33,1 g methanolu. Číslo kyselosti tuku bylo 14,77 mg KOH/g a obsahoval 0,08 % vody.

Separované vrstvy jsou prezentovány na níže uvedeném obrázku (Obr. 7). Horní vrstva je označována jako extrakt, dolní vrstva je rafinát.



Obr. 7. Separované vrstvy při extrakci s čistým MeOH

Tab. 5. Složení výstupních fází a rozdělovací koeficienty při extrakci MeOH

Složka	Fáze O		Fáze M		Rozdělovací koef. (O/M)
	[hm. zl.]	[g]	[hm. zl.]	[g]	
TAG	0,8492	71,88	0,0233	0,58	36,4261
Methanol	0,0965	8,17	0,9214	22,80	0,1047
Voda	0,0008	0,07	0,0002	0,00	4,0000
Mýdlo	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000
Kyselina	0,0535	4,53	0,0551	1,36	0,9707
CELKEM	1	84,64	1	24,75	3,4198

Tab. 6. Hmotnostní bilance experimentu extrakce MeOH

Výpočet	Proudy		Hmotnost (g)				
			Celková	Kys., mýdlo	Voda	TAG	Methanol
Teoretický	Vstup	F	113,90	6,01	0,06	74,73	33,10
Analytický	Výstup	O	84,64	4,70	0,08	71,70	8,17
		M	24,75	1,42	0,00	0,53	22,80
Relativní chyba (%)			-3,96	1,78	-0,08	-3,32	-6,43

5 SIMULAČNÍ VÝPOČTY

Tato kapitola je zaměřena na simulační výpočty extrakce. Rozdělovací koeficienty K_i byly převzaty z experimentální analýzy, jejich případná koncentrační závislost byla zanedbána.

5.1 Účinnost extrakce a ztráty

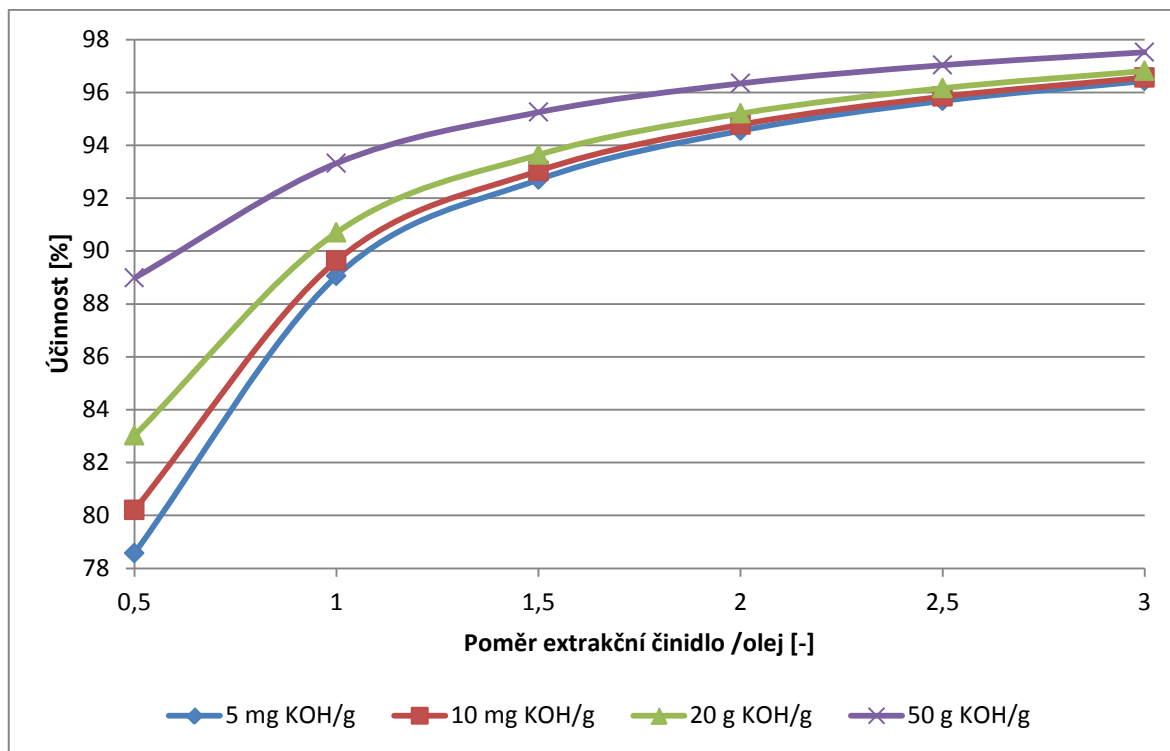
Sledovanými kritérii pro hodnocení efektivity extrakce je míra odkyselení vstupního kyselého tuku a ztráty tukové složky (tj. triacylglycerolů) v extraktu. jsou účinnost úzce související s podílem kyselin v extraktu a ztráty v návaznosti na podílu triacylglycerolů rovněž v extraktu. Hodnoty byly vypočítány v závislosti na poměru hmotností vstupních proudů – oleje a methanolu, dle vztahu (27).

5.1.1 Extrakce roztokem isopropylaminu

Na obrázku (Obr. 8) je prezentována závislost účinnosti na hmotnostním poměru vstupního rozpouštědla a oleje. Z grafu lze konstatovat, že s navyšováním podílu rozpouštědla dochází ke zvyšování účinnosti extrakce.

Účinnost nabývá poměrně vysokých hodnot v rozmezí od 78,57 % do 88,98 % při poloviční hmotnosti vstupního extrakčního činidla vůči vstupnímu oleji. Při použití trojnásobného množství extrakčního činidla vzhledem k hmotnosti vstupního oleje nabývá účinnost hodnot od 96,43 % do 97,52 %.

Uvedená rozmezí úzce souvisí s obsahem volných mastných kyselin ve vstupním tuku, resp. číslem kyselosti.

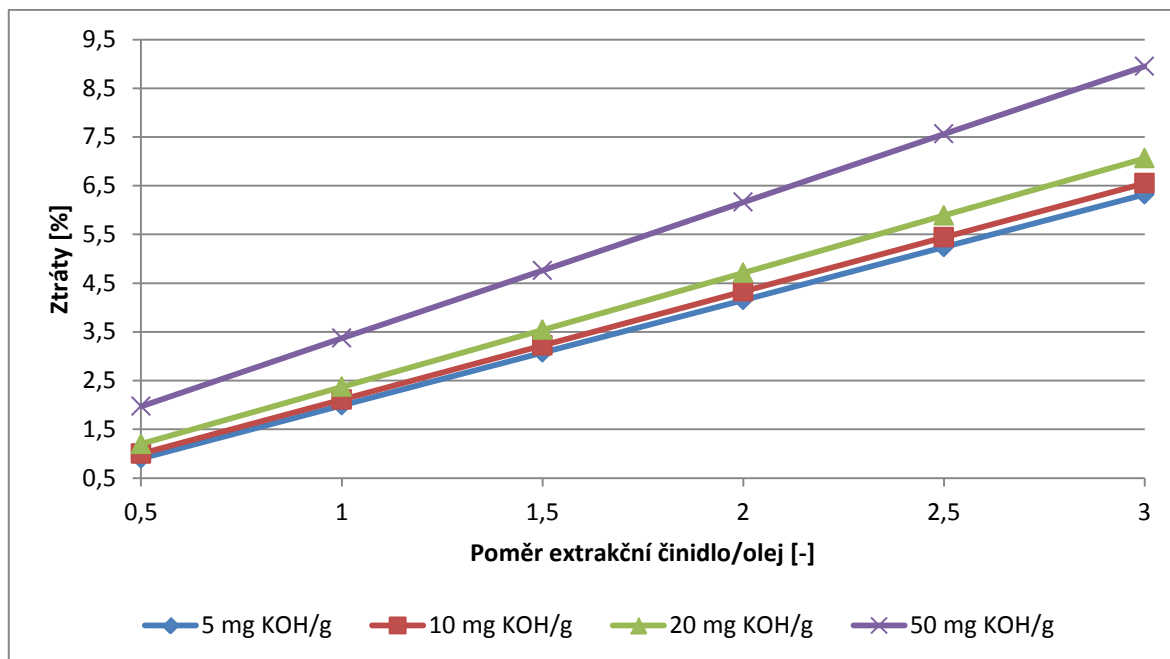


Obr. 8. Účinnost extrakce roztokem isopropylaminu

Ztráty triacylglycerolů při extrakci za použití roztoku isopropylaminu jsou zobrazeny na níže uvedeném obrázku (Obr. 9). Se zvyšujícím se poměrem extrakčního činidla ku oleji se zvyšují i ztráty s lineární závislostí.

V případě poměru extrakčního činidla ku tuku o hodnotě 0,5 dosahují ztráty hodnot v rozmezí od 0,9 % do 1,97 % v závislosti na čísle kyselosti vstupní suroviny. Při trojnásobném poměru extrakčního činidla ku oleji dosahují ztráty hodnot od 6,32 % do 8,95 % v závislosti na čísle kyselosti vstupního oleje.

Při porovnání ztrát v závislosti na čísle kyselosti vstupního oleje lze konstatovat, že tyto jsou vyšší v případě kyselějšího oleje.



Obr. 9. Ztráty při extrakci roztokem isopropylaminu

Podrobný přehled vypočtených hodnot účinnosti extrakce a ztrát triacylglycerolů je uvedena v následující tabulce (Tab. 7).

Tab. 7. Účinnost extrakce a ztrátovost triacylglycerolů při extrakci s roztokem IPA

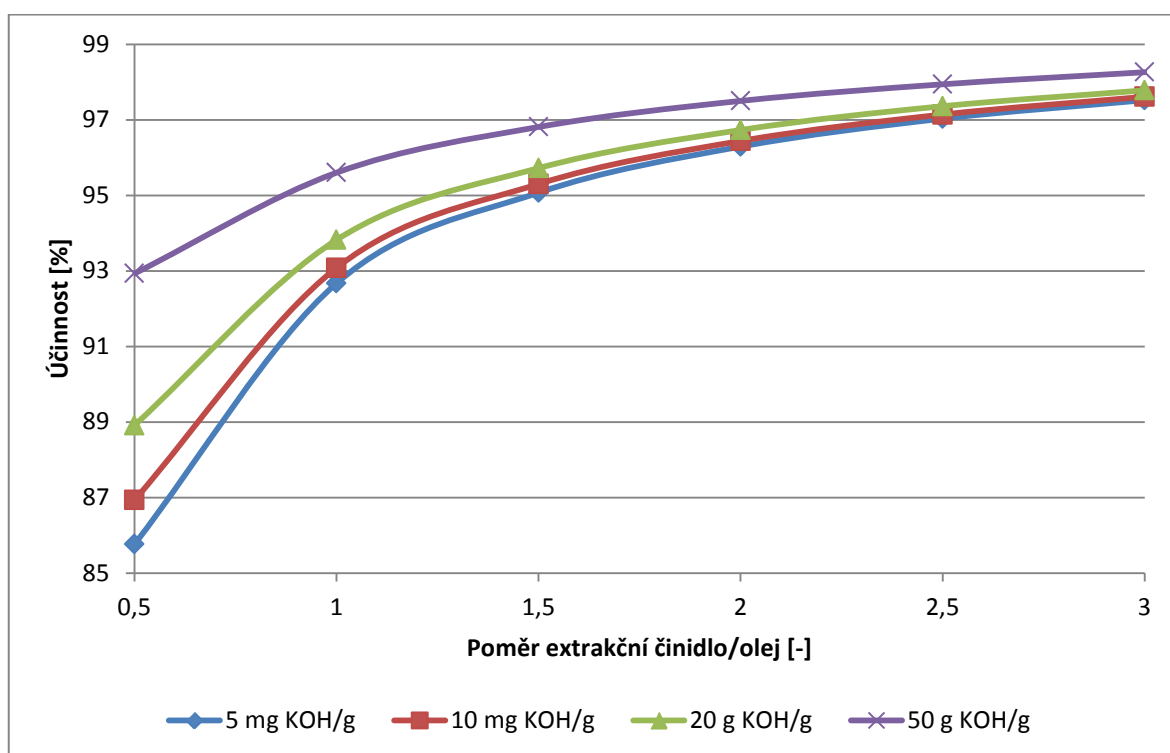
Poměr M/O	5 mg KOH/g		10 mg KOH/g		20 mg KOH/g		50 mg KOH/g	
	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]
0,5	78,57	0,9	80,21	1	83,02	1,2	88,98	1,97
1	89,05	1,99	89,63	2,11	90,7	2,37	93,32	3,37
1,5	92,7	3,074	93,03	3,22	93,64	3,54	95,25	4,76
2	94,55	4,15	94,78	4,33	95,2	4,71	96,34	6,16
2,5	95,68	5,24	95,84	5,44	96,16	5,89	97,03	7,56
3	96,43	6,32	96,56	6,55	96,81	7,06	97,52	8,95

5.1.2 Extrakce roztokem cyklohexylaminu

Extrakce solí vyšších mastných kyselin z neutralizovaného tuku do methanolické báze vykazuje vysokou účinnost.

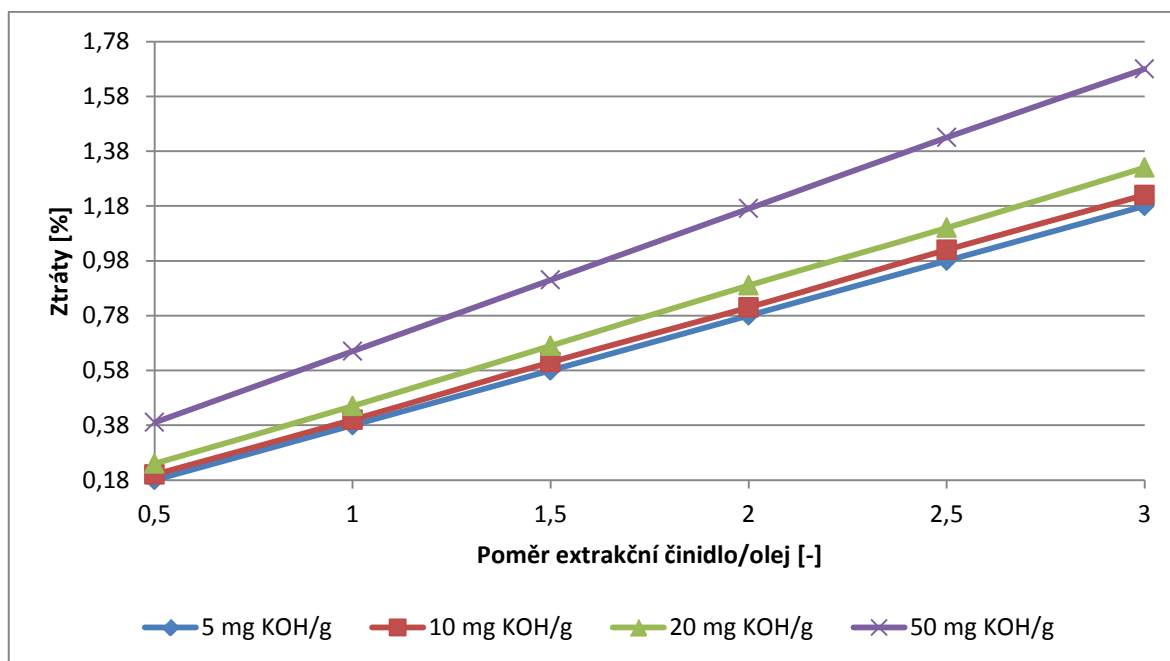
Při poloviční navážce extrakčního činidla oproti hmotnosti vstupního oleje nabývá účinnost hodnot od 85,76 % do 92,93 % v závislosti na čísle kyselosti vstupního oleje. Navýšením navážky extrakčního činidla až na trojnásobek hmotnosti vůči hmotnosti oleje vzrostla účinnost až na hodnoty od 97,52 % do 98,26 % v závislosti na čísle vstupní suroviny (Obr. 10).

Z hlediska dosažených hodnot účinnosti se extrakce s použitím cyklohexylaminu jako báze se jeví jako efektivnější oproti extrakci při použití roztoku isopropylaminu.



Obr. 10. Účinnost extrakce roztokem cyklohexylaminu

Extrakce s použitím roztoku cyklohexylaminu má velmi nízké ztráty triacylglycerolů (Obr. 11). Při polovičním poměru hmotnosti extrakčního činidla a oleje jsou hodnoty ztrát v rozsahu od 0,18 % do 0,39 % a při trojnásobném poměru jsou v rozmezí od 1,18 % do 1,68 %, v obou případech opět v závislosti na čísle kyselosti vstupní suroviny.



Obr. 11. Ztráty při extrakci roztokem cyklohexylaminu

V níže uvedené tabulce (Tab. 8) je přehled vypočtených hodnot účinnosti extrakce a ztrát triacylglycerolů při extrakci s roztokem cyklohexylaminu v závislosti na čísle kyselosti vstupní suroviny a poměru extrakčního činidla ku oleji.

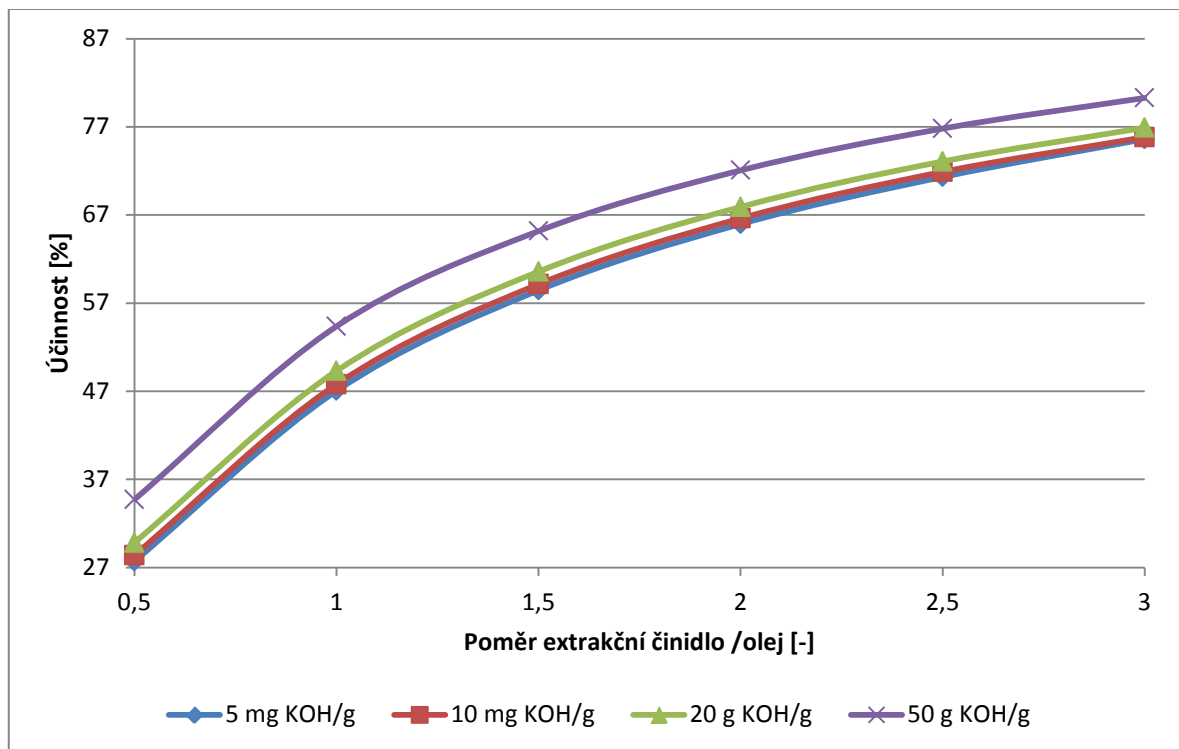
Tab. 8. Účinnost extrakce a ztrátovost triacylglycerolů při extrakci s roztokem CHA

Poměr M/O	5 mg KOH/g		10 mg KOH/g		20 mg KOH/g		50 mg KOH/g	
	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]
0,5	85,76	0,18	86,93	0,2	88,91	0,24	92,93	0,39
1	92,67	0,38	93,08	0,4	93,82	0,45	95,6	0,65
1,5	95,07	0,58	95,3	0,61	95,72	0,67	96,81	0,91
2	96,29	0,78	96,44	0,81	96,73	0,89	97,5	1,17
2,5	97,03	0,98	97,14	1,02	97,36	1,1	97,94	1,43
3	97,52	1,18	97,61	1,22	97,78	1,32	98,26	1,68

5.1.3 Extrakce methanolem

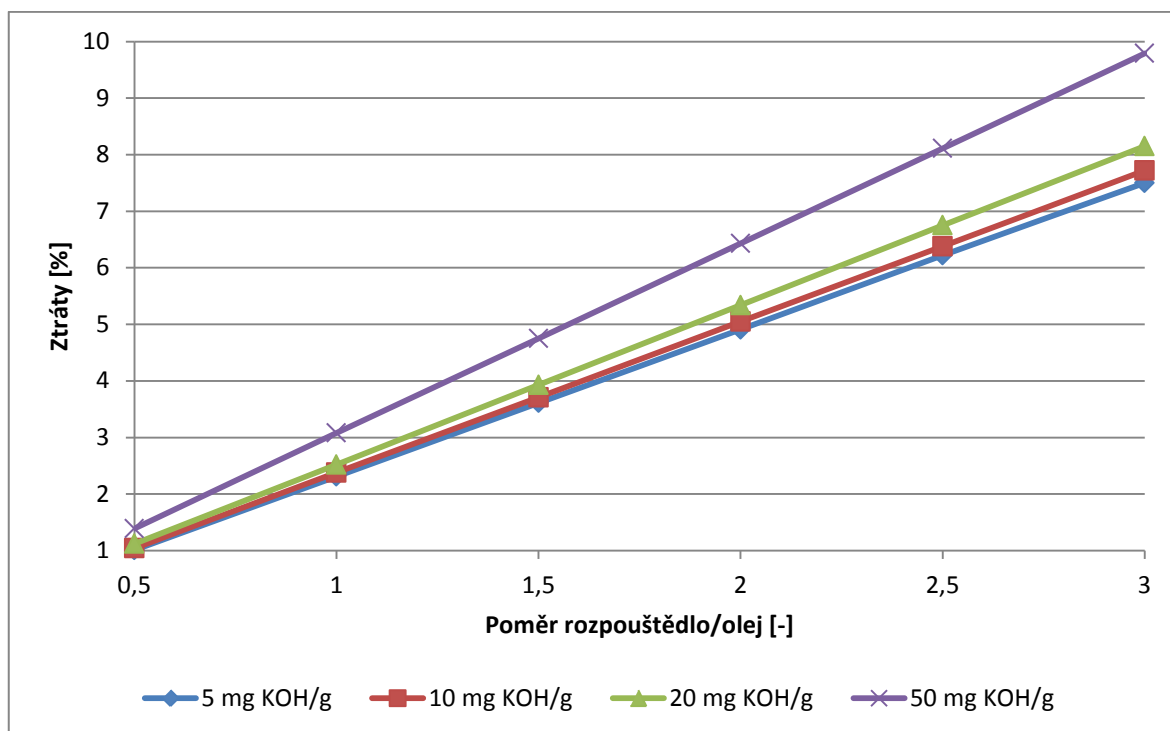
Na uvedeném obrázku (Obr. 12) lze vidět, jak se mění účinnost extrakce, při které nebylo použito žádných alkálií jako neutralizačních činidel. Hodnoty jsou nízké, při polovičním poměru rozpouštědla a oleje nabývá účinnost hodnot od 27,71 % do 34,71 % a pro trojnásobný poměr extrakčního činidla ku vstupnímu tuku se hodnoty pohybují v rozmezí od 75,61 % do 80,28 %, v obou případech v závislosti na hodnotě čísla kyselosti vstupního tuku.

Oproti předešlým dvěma způsobům extrakce se tedy jedná o nejméně účinnou metodu odkyselení. Opět lze vysledovat vyšší účinnost při vyšším čísle kyselosti vstupní suroviny.



Obr. 12. Účinnost extrakce methanolem

Následující graf (Obr. 13) dokumentuje vysoké hodnoty ztrát triacylglycerolů při extrakci čistým methanolem. Při polovičním poměru extrakčního činidla vůči kyselému tuku se ztráty pohybují v rozmezí od 1,01 % do 1,39 % a při trojnásobném poměru se zvýší až na hodnoty od 7,5 % do 9,79 %.



Obr. 13. Ztráty při extrakci methanolem

Podrobný přehled účinnosti extrakce a ztrát triacylglycerolů při extrakci čistým methanolem v závislosti na míře kyselosti vstupní suroviny na poměru extrakčního činidla a oleje je uveden v následující tabulce (Tab. 9).

Tab. 9. Účinnost odkyselení a ztrátovost triacylglycerolů při extrakci čistým MeOH

Poměr M/O	5 mg KOH/g		10 mg KOH/g		20 mg KOH/g		50 mg KOH/g	
	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]	y [%]	z [%]
0,5	27,71	1,01	28,4	1,04	29,82	1,12	34,71	1,39
1	47,04	2,31	47,78	2,38	49,3	2,52	54,36	3,08
1,5	58,45	3,61	59,14	3,71	60,57	3,93	65,17	4,75
2	65,97	4,91	66,61	5,05	67,91	5,34	72,06	6,43
2,5	71,31	6,22	71,89	6,38	73,07	6,75	76,8	8,11
3	75,61	7,5	75,83	7,72	76,9	8,15	80,28	9,79

5.1.4 Souhrn

Porovnáním ztrát u jednotlivých metod odkyselení lze vysledovat, že s navyšováním poměru vstupního extrakčního činidla ku oleji se také ztráty zvyšují. Nejvyšších hodnot dosahují při trojnásobném poměru extrakčního činidla vůči kyselému tuku o nejvyšším čísle kyselosti tuku (50 mg KOH/g) u extrakce čistým MeOH (9,79 %), k nim se v tomto případě blížily ztráty triacylglycerolů při extrakci s roztokem isopropylaminu (8,95 %), nejnižší ztráty byly vypočteny při extrakci s roztokem cyklohexylaminu (1,68 %).

Při použití méně kyselého oleje, např. o hodnotě 5 mg KOH/g a opět trojnásobnému poměru hmotnosti extrakčního činidla ku kyselému oleji se ztráty snížily na 6,32 % u extrakce s roztokem isopropylaminu, 1,18 % u roztoku cyklohexylaminu a 7,5 % při extrakci MeOH.

Nejmenší ztrátovost triacylglycerolů byla pozorována u extrakce s roztokem cyklohexylaminu, větší ztráty byly pozorovány u zbývajících dvou metod.

Porovnáním účinnosti jednotlivých extrakčních metod lze vysledovat, že nejúčinnější metodou je extrakce s použitím roztoku cyklohexylaminu, nejmenší účinnost se prokázala při extrakci MeOH.

Rozpětí hodnot účinnosti v případě nižšího čísla kyselosti vstupního oleje (5 mg KOH/g) dané rozdílem účinnosti při poměru extrakčního činidla vůči tuku 0,5 a 3 je pro extrakci s roztokem isopropylaminu 19,98 %, při extrakci s roztokem cyklohexylaminu 11,76 % a při extrakci MeOH 47,9 %. V porovnání s rozdílem účinnosti při vysokém čísle kyselosti vstupního oleje (50 mg KOH/g) jsou tyto hodnoty: 8,54 % při extrakci za použití roztoku isopropylaminu, 5,33 % při extrakci s roztokem cyklohexylaminu a 45,57 % při extrakci MeOH.

Je tedy zřejmé, že extrakce bez použití alkálií má větší rozsah difference účinnosti odkyselení oproti uvedeným dvěma metodám. Účinnost této extrakce vykazuje silnou závislost na čísle kyselosti vstupní suroviny. Jako nejlépe hodnocenou extrakcí z tohoto hlediska lze uvést metodu s použitím roztoku cyklohexylaminu.

Ve všech případech se ukázala vyšší účinnost při použití vstupního oleje s vyšším číslem kyselosti oproti méně kyselému oleji. Se zvyšujícím se poměrem rozpouštědla a oleje dochází u všech tří metod ke zvyšování účinnosti i ztrát.

Účinnost odkyselení úzce souvisí s kyselostí rafinátu a je vhodné se tedy zabývat otázkou, jakých hodnot kyselosti extrakt nabyl. Tato otázka bude probrána v následující subkapitole 5.2.

5.2 Jednostupňová extrakce

Cílem odkyselení je snížení podílu volných mastných kyselin v odpadním kyselém oleji či tuku na výslednou hodnotu 1 mg KOH/g. V případě, že se tohoto kritéria nedosáhne po prvním stupni extrakce, je nezbytné provést extrakci opakovat a to až do dosažení hodnoty uvedeného kritéria.

Za účelem vyhodnocení nutnosti opakování extrakce bylo spočítáno číslo kyselosti rafinátu po provedení jednostupňové extrakce. Data jsou uvedena v příložených tabulkách (Tab. 10, 11, 12) rozlišených podle čísla kyselosti vstupní suroviny.

Tab. 10. Jednostupňová extrakce s olejem o čísle kyselosti 5 mg KOH/g

Poměr M/O	Číslo kyselosti fáze O [mg KOH/g]		
	IPA	CHA	Bez alkálie
0,5	1,13	0,88	3,31
1	0,58	0,45	2,46
1,5	0,39	0,31	1,96
2	0,30	0,23	1,63
2,5	0,24	0,18	1,40
3	0,20	0,15	1,22

Podle výsledků uvedených v tabulce (Tab. 10) bylo číslo kyselosti sníženo na 1 mg KOH/g ve všech případech pouze při extrakci s roztokem cyklohexylaminu. V případě roztoku isopropylaminu bude nutné provést ještě jeden stupeň extrakce při polovičním poměru methanolu ku oleji. Opakování extrakce bude nutné provést ve všech případech u metody s čistým methanolem.

Tab. 11. Jednostupňová extrakce s olejem o číslu kyselosti 10 mg KOH/g

Poměr M/O	Číslo kyselosti fáze O [mg KOH/g]		
	IPA	CHA	Bez alkálie
0,5	2,17	1,66	6,61
1	1,15	0,88	4,93
1,5	0,78	0,60	3,93
2	0,59	0,45	3,27
2,5	0,48	0,37	2,80
3	0,40	0,31	2,44

Jak je výše uvedeno v tabulce (Tab. 11), vstupní surovinu o číslu kyselosti 10 mg KOH/g dokázala nejlépe odkyselit opět metoda s použitím roztoku cyklohexylaminu, opakovanou extrakci je nutné provést v tomto případě pouze u polovičního poměru extrakčního činidla ku oleji.

Opakování extrakce je nutné také v případě odkyselování za pomoci roztoku isopropylaminu při poměru vstupního methanolu a oleji 0,5 a 1.

V případě metody jen za použití čistého methanolu se musí provést další stupeň extrakce ve všech případech.

Tab. 12. Jednostupňová extrakce s olejem o číslu kyselosti 20 mg KOH/g

Poměr M/O	Číslo kyselosti fáze O [mg KOH/g]		
	IPA	CHA	Bez alkálie
0,5	3,93	2,97	13,20
1	2,18	1,66	9,86
1,5	1,51	1,15	7,86
2	1,15	0,88	6,55
2,5	0,93	0,71	5,59
3	0,78	0,60	4,89

Podle tabulky (Tab. 12) se musí provést opakovaná extrakce téměř ve všech případech, výjimkou je pouze metoda s použitím roztoku isopropylaminu při poměrech rozpouštědla a

oleje 2,5 a 3 a metoda odkyselení pomocí roztoku cyklohexylaminu při poměrech methanolu a oleje 2 až 3.

5.2.1 Shrnutí

Byla sledována nutnost provedení dalšího stupně extrakce v závislosti na čísle kyselosti rafinátu po první extrakci.

Úspěšného provedení odkyselení po prvním stupni extrakce a dosažení hodnoty čísla kyselosti pod 1 mg KOH/g se nejlépe dařilo v případě extrakce s použitím cyklohexylaminu. Toto činidlo jako jediné dokázalo splnit kritérium při všech poměrech methanolu ku oleji se vstupní surovinou o čísle kyselosti 5 mg KOH/g. I v případě kyselější suroviny byla uvedená metoda úspěšnější než zbylé dvě metody.

Jednostupňové odkyselení čistým methanolem bylo ve všech případech nedostačující. Provedení dalšího stupně extrakce je nezbytné a studie tohoto opakovaného odkyselování je uvedena v další subkapitole 5.3.

Metoda odkyselení za použití roztoku isopropylaminu jako báze se jeví jako dostačující, neboť není nutné provést další stupeň extrakce, jako je tomu v případě metody MeOH a blíží se metodě vykazující nejlepší hodnoty kyselosti rafinátu, tzn. metodě s použitím roztoku cyklohexylaminu.

5.3 Vícestupňová extrakce

V předchozí kapitole byla zjišťována nutnost opakování dalšího procesu extrakce v závislosti na dosaženém čísle kyselosti rafinátu po prvním stupni extrakce. Nejméně vyhovující se ukázala metoda s čistým MeOH jako extrakčního činidla a proto byla vybrána pro simulaci vícestupňové extrakce.

V tomto případě byl použit vstupní olej o čísle kyselosti 20 mg KOH/g, poměr methanolu ku oleji byl 0,5. Po prvním stupni extrakce měl rafinát číslo kyselosti 13,22 mg KOH/g, což je nedostačující a proto byla opakována.

Nelze opomenout fakt, že rafinovaný tuk již obsahuje i podíl methanolu na rozdíl od vstupní suroviny, která byla vložena na začátku do prvního stupně. Výpočet navážky methanolu do dalšího stupně extrakce se provádí pomocí rovnice (31).

$$m_M = P(m_O \cdot a_{K,O} + m_O \cdot a_{TAG,O}) - m_O \cdot a_{M,O} \quad (31)$$

Extrakce se opakovala až do dosažení čísla kyselosti rafinátu na 1 mg KOH/g. Podíl jednotlivých složek rafinátu po provedení každého stupně extrakce je uveden v tabulce (Tab. 13).

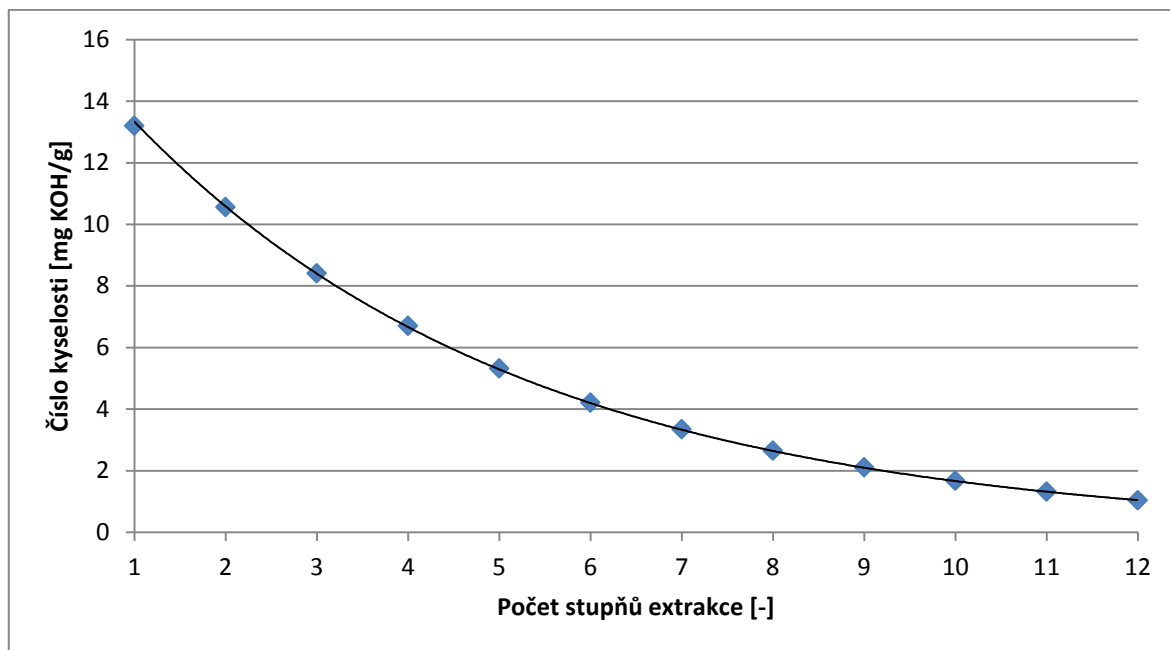
Tab. 13. Vícestupňová extrakce s čistým MeOH

Stupeň extrakce	Složky rafinátu [hm. zl.]				Č. k. [mg KOH/g]
	TG	Methanol	Voda	Kyseliny	
1	0,8397	0,0953	0,0007	0,0641	13,2
2	0,8513	0,0967	0,0007	0,0511	10,6
3	0,8607	0,0978	0,0007	0,0408	8,4
4	0,8681	0,0987	0,0006	0,0324	6,7
5	0,8741	0,0994	0,0006	0,0258	5,3
6	0,8789	0,0999	0,0006	0,0204	4,2
7	0,8827	0,1004	0,0005	0,0162	3,3
8	0,8858	0,1007	0,0005	0,0128	2,7
9	0,8882	0,1011	0,0005	0,0102	2,1
10	0,8901	0,1012	0,0004	0,0081	1,7
11	0,8916	0,1014	0,0004	0,0064	1,3
12	0,8928	0,1016	0,0004	0,0051	1,0

Pro dosažení požadovaného čísla kyselosti rafinátu bylo nezbytné provést 12-ti stupňovou extrakci. Hmotnostní zlomek kyselin vstupní suroviny byl snížen po prvním stupni extrakce o 34 %, v následujících stupních byl pokles kyselin přibližně 20 % z hmotnostního zlomku kyselin v předešlém stupni extrakce.

Grafické zobrazení průběhu snižování čísla kyselosti je prezentováno na obrázku (Obr. 14).

Obdobným způsobem byla simulována opakovaná extrakce s použitím roztoku isopropylaminu a roztoku cyklohexylaminu v návaznosti na kapitolu 5.2. V případech, kdy nedošlo po prvním stupni extrakce ke snížení čísla kyselosti tuku pod hodnotu 1 mg KOH/g a bylo nutné zopakování extrakce, stačilo provedení druhého stupně extrakce ke splnění tohoto kritéria.



Obr. 14. Snížení čísla kyselosti v závislosti na počtu stupňů extrakce

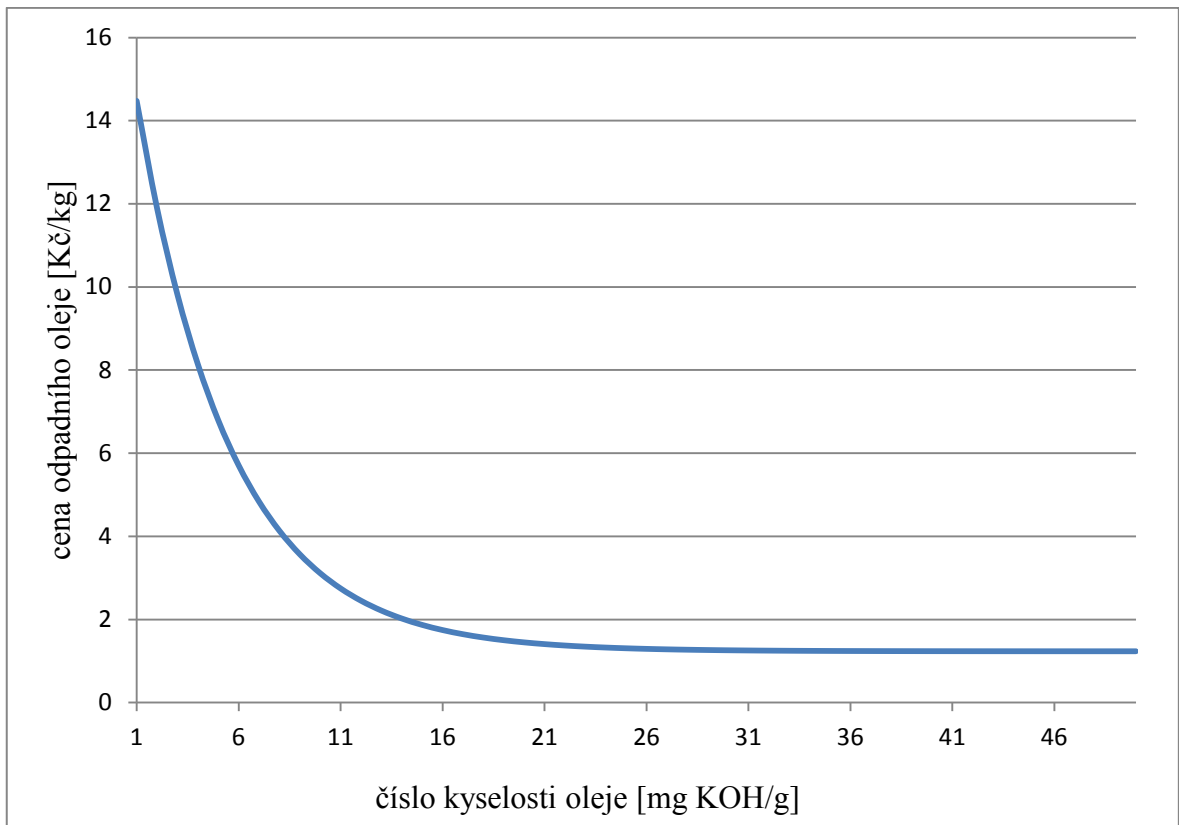
5.4 Optimalizace odkyselení

Cílem rafinace je zvýšení kvality vstupní suroviny. Proces odkyselení je významnou částí ekonomického rozpočtu celé rafinace a pro zajištění jeho ziskovosti musí být nastaven tak, aby náklady s ním spojené nepřevýšily cenu čistého oleje.

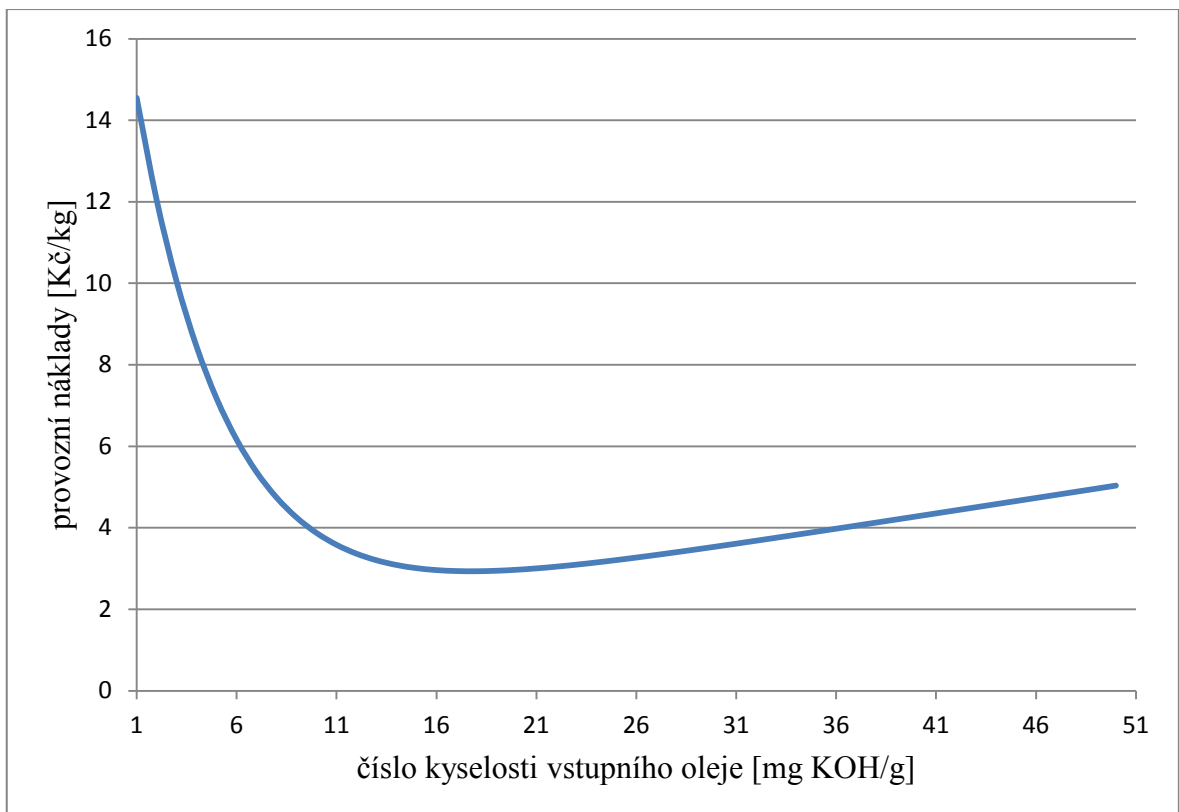
Výše ceny odpadního oleje závisí na hodnotě jeho čísla kyselosti, jak je prezentováno na obrázku (Obr. 15).

Náklady na spotřebovanou organickou bázi, v tomto případě roztokem cyklohexylaminu, se zvyšují se zhoršující se kvalitou odpadního oleje a s pořizovacími náklady odpadního oleje se podílí na provozních nákladech (Obr. 16). Snahou finančního řízení podniku je snižovat náklady, jejich nejmenší hodnota se nachází v bodě minima zobrazené funkce.

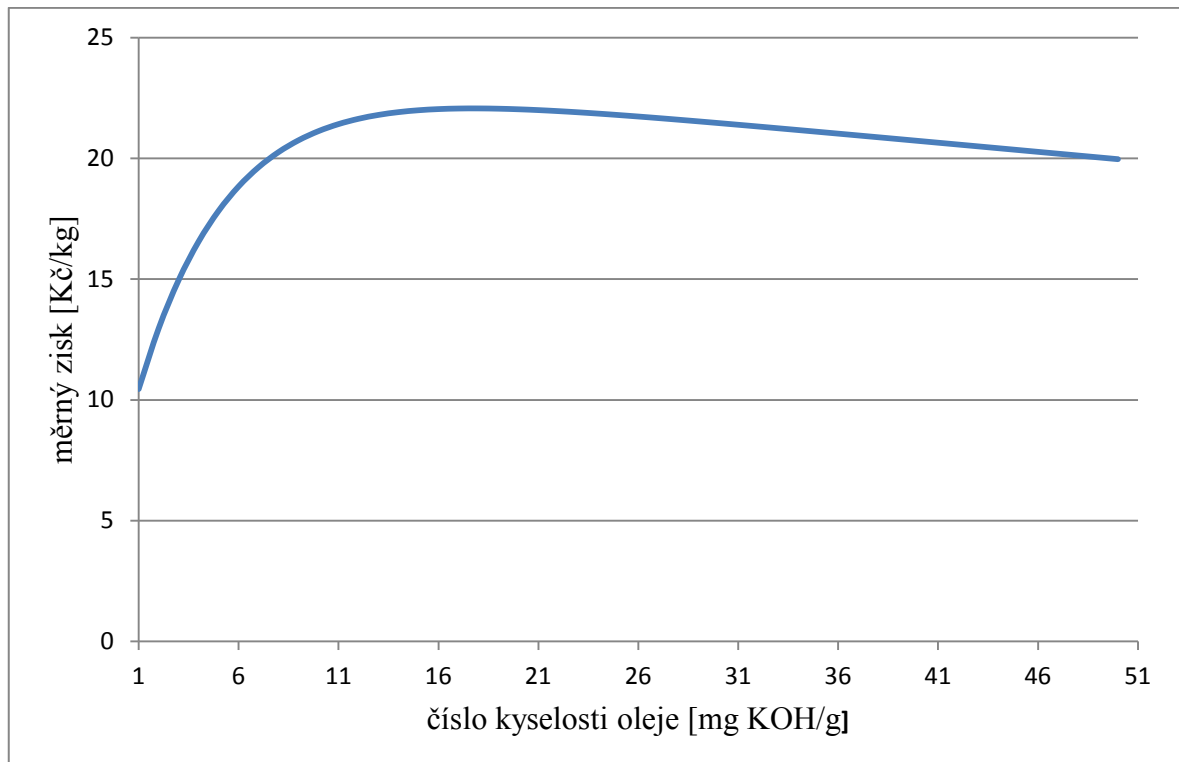
Porovnáním ceny čistého oleje a nákladů spojených s pořízením a odkyselením odpadního oleje se hodnotí míra dosažení zisku. Vyobrazením této funkce (Obr. 17) je zřejmé, že nejvyšších hodnot měrného zisku bude dosaženo v bodě jejího maxima [8].



Obr. 15. Cena odpadního oleje v závislosti na míře jeho kyselosti



Obr. 16. Provozní náklady v závislosti na čísle kyselosti oleje



Obr. 17. Měrný zisk v závislosti na míře kyselosti oleje

Ekonomika podniku musí prognózovat, kontrolovat a řídit hospodářskou činnost takovým způsobem, aby byla zajištěna jeho finanční stabilita. Pro dosažení ziskovosti z jeho výrobní činnosti musí pečlivě sledovat náklady spojené s technologickým procesem a nákupem surovin a nacházet vhodné zdroje v odběratelské oblasti.

Přínosem matematického popisu vícesložkové extrakce je jeho využití při modelování extrakce bez nutnosti provádět celý tento proces laboratorně, což značnou měrou přispívá k finančním úsporám a ekonomické stabilitě podniku.

ZÁVĚR

Diplomová práce vznikla za účelem modelování vícesložkové extrakce při rafinaci odpadních olejů a tuků, která se provádí za účelem zvýšení kvality suroviny.

Z porovnávaných metod odkyselení vyniká kapalinová extrakce za použití roztoku organických solí, která je prakticky bezodpadová a nevyžaduje extrémní podmínky jako jiné metody. Tato byla následně použita při laboratorních experimentech a konfrontována s metodou, při které se ke vstupnímu tuku přidává jen methanol.

Nejúčinnější a nejméně ztrátovou je metoda s použitím roztoku cyklohexylaminu. Podobných hodnot dosahovala i metoda s použitím roztoku isopropylaminu. Vzhledem k vyšší spotřebě cyklohexylaminu oproti isopropylaminu při stejných hmotnostech vstupního oleje a methanolu by bylo vhodné konfrontovat jejich ziskovost z důvodu nižší ceny cyklohexylaminu. Do výpočtů je potřeba zahrnout i vyšší počet stupňů extrakcí, které metoda s isopropylaminem pro důsledné snížení kyselosti suroviny potřebuje.

Metoda odkyselování s čistým MeOH byla nejméně účinná a vyžaduje vícenásobnou extrakci. I když samotné náklady operace extrakce tvoří jen malou část nákladů, je nutné zohlednit i náklady na vstupní suroviny, tj. na množství přidávaného methanolu v každém stupni extrakce.

Nákupní cena odpadního oleje bývá nízká a roste s jeho vyšší kvalitou, resp. nízkým podílem volných mastných kyselin. Rafinát se sníženým číslem kyselosti lze využít více způsoby. Může být prodáván jako celek, nebo je možné prodávat jen jeho tukovou část, jehož obchodní cena je vyšší.

Úprava kvality odpadních tuků a olejů extrakcí s využitím organických bází umožňuje zpracování i velmi nekvalitních surovin. Jedná se o technologii vyvinutou výzkumným týmem Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně pod vedením prof. Ing. Karla Kolomazníka, DrSc. jako součást technologického procesu výroby bionafty. Jeho výstupem jsou vysoce kvalitní produkty, bionafta a glycerin.

CONCLUSION

The aim of this diploma thesis was to simulate multi-component extraction. The extraction is used to improve quality of incoming base materials.

As the best way of deacidification excels wasteless liquid extraction with exploitation of organic salt. This wasteless liquid extraction does not need extreme conditions as a another methods. This extraction was used during laboratory experiments and it was confronted with method which uses methanol as another component to entering fat.

The most effective and the most lossless method has been the method making use fusion of cyclohexamine. The similar results has had method making use fusion of izopropylamine. Due to higher consumption of cyclohexamine against izopropylamine closed to the same weight entering oil and methanol seems to be important to confront their profitability. The most important for profitability is price of cyclohexamine. If it used extraction method with izopropylamine it is necessary to involve higher number of extraction rank to profitability computing.

The deacidification method with raw MeOH has been effective at the least and it requires multiple extraction. Extraction costs are only a small part of a general biodiesel production costs but also it is necessary to show entering components as it is methanol price. Then number of multiple extraction is very important criterion.

Waste oil purchase price has been low and this purchase price increases with waste oil quality – respectively with low part of free waste acids. Raffinate with lowered acid value is possible to use more ways. It can be sold as complex or it is possible to sell only a fat part of the raffinate. Then raffinate bussiness price is higher.

Waste fat and oil quality modification via extraction with usage of organic bases allows processing also very low-quality base materials. This technology was developed led by prof. Karel Kolomazník as a part of technological process of biodiesel production. Results of this process are very high quality products, biodiesel and glycerin.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] EVROPSKÁ KOMISE. Sdělení Komise Evropskému parlamentu, Radě, Evropskému hospodářskému a sociálnímu výboru a Výboru regionů [online]. Brusel, 2013. [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2013:0017:FIN:CS:PDF>
- [2] KOLOMAZNÍK, Karel. Modelování zpracovatelských procesů. Brno: Rektorát Vysokého učení technického, 1990. ISBN 80-214-0114-1.
- [3] POKORNÝ, Jan a Ludmila DUBSKÁ. Technologie tuků. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1986. ISBN 04-833-86.
- [4] CANAKCI, M. Biorosource technology: The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstock. 2007.
- [5] KOLOMAZNÍK, K., M. ADÁMEK, I. ANDEL a M. UHLÍŘOVÁ. Journal of Hazardous Materials: Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. 2008. s. 514 – 520.
- [6] KOLOMAZNÍK, Karel, Tomáš FÜRST a Michaela UHLÍŘOVÁ. The Canadian journal of chemical engineering: Relationship between mass transport and quality of cured hide. 2009. s. 60 – 68.
- [7] LAWSON, Harry. *Food oils and fats: Technology, utilization, and nutrition*. New York: Chapman & Hall, 1995. ISBN 0-412-98841-0.
- [8] KOLOMAZNÍK, Karel, Jiří PECHA, Michaela BAŘINOVÁ a Lubomír ŠÁNEK. Journal of American Leather Chemists Association: Economic aspects of biodiesel production from tannery waste fats. 2010. s. 327 – 333.
- [9] MÍKA, Vladimír a Lubomír NEUŽIL. *Chemické inženýrství II*. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-359-2.
- [10] ANDERS, L. *Liquid-liquid extraction: Theory and laboratory experiments*. Amsterdam: Elsevier publishing company, 1955. ISBN 55-6214.
- [11] DAVÍDEK, Jiří. a kol. *Laboratorní příručka analýzy potravin*. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1981. ISBN 04-814-81.
- [12] ULLRICH, Ladislav. *Chémia a technológia jedlých tukov a olejov*. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1963. ISBN 63-025-63.

- [13] O'BRIEN, Richard D. *Fats and oils: Formulating and Processing for Applications*. Bratislava: Taylor & Francis, 2004.
- [14] MÍŠEK, Tomáš, Vladimír ROD a Zdeněk ŠTĚRBÁČEK. *Rovnováhy při kapalinové extrakci*. první. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964. ISBN 04-616-64.
- [15] PERRY, R.H., D.W. GREEN and J.O. MALONEY. *Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed.* : McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5
- [16] KOLOMAZNÍK, Karel, Karel KLEIN, Vladimír VAŠEK, Dagmar JANÁČOVÁ a Miloš JELÍNEK. *Způsob výroby bionafty z tuků a olejů* [patent]. Česká repubika. 2008-18. Dostupné z:
http://spisy.upv.cz/Applications/2008/PPVCZ2008_0018A3.pdf
- [17] CAIRNCROSS, Richard. *Substituting Fuel Consumed by Waste Management Trucks with Biodiesel Derived from Waste Grease*. Drexel University, 2012. Dostupné z:
<http://www.chemeng.drexel.edu/cairncrossgroup/research/biodiesel/default.aspx>
- [18] TURKAY, S. et al. *Journal of the American Oil Chemists' Society: Deacidification of black cumin seed oil by selective supercritical carbon dioxide extraction*. 1996.
- [19] DVOŘÁKOVÁ, Irena. *Výroba FAME v areálu průmyslové chemie Lovosice*. Dokumentace podle zákona č. 100/2001 Sb. tury, 2006. Dostupné z:
http://portal.cenia.cz/eiasea/download/RUIBX09WNTA0NF9vem5hbWVuaURPQ18xLnBkZg/OV4044_oznameni.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$a_{i,j}$	Hmotnostní zlomek i-té složky v j-tém proudu
$m_{i,j}$	Hmotnost i-té složky v j-tém proudu
CHA	Cyklohexylamin
IPA	Isopropylamin
K	Složka kyselina
K_i	Rozdělovací koeficient i-té složky
KOH	Hydroxid draselný
M	Methanolová fáze
MeOH	Methylalkohol
MH	Molární hmotnost
O	Olejová fáze
P	Pevný poměr M/O
TG	Triacylglycerol
y	Účinnost
z	Ztráty

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Metody konverzace olejů a tuků na bionaftu [17].....</i>	<i>14</i>
<i>Obr. 2. Jednoznačnost řešení.....</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 3. Algoritmus výpočtu.....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 4. Extrakce kyselého tuku.....</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 5. Potenciometrická křivka.....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 6. Separované vrstvy při extrakci roztokem CHA.....</i>	<i>31</i>
<i>Obr. 7. Separované vrstvy při extrakci s čistým MeOH.....</i>	<i>32</i>
<i>Obr. 8. Účinnost extrakce roztokem isopropylaminu.....</i>	<i>35</i>
<i>Obr. 9. Ztráty při extrakci roztokem isopropylaminu.....</i>	<i>36</i>
<i>Obr. 10. Účinnost extrakce roztokem cyklohexylaminu.....</i>	<i>37</i>
<i>Obr. 11. Ztráty při extrakci roztokem cyklohexylaminu.....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 12. Účinnost extrakce methanolem.....</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 13. Ztráty při extrakci methanolem.....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 14. Snížení čísla kyselosti v závislosti na počtu stupňů extrakce.....</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 15. Cena odpadního oleje v závislosti na míře jeho kyselosti.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 16. Provozní náklady v závislosti na číslu kyselosti oleje.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 17. Měrný zisk v závislosti na míře kyselosti oleje.....</i>	<i>48</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1.</i>	<i>Složení výstupních fází a rozdělovací koeficienty při extrakci s roztokem IPA ..</i>	<i>29</i>
<i>Tab. 2.</i>	<i>Hmotnostní bilance experimentu extrakce s roztokem IPA.....</i>	<i>30</i>
<i>Tab. 3.</i>	<i>Složení výstupních fází a rozdělovací koeficienty při extrakci roztokem CHA ...</i>	<i>30</i>
<i>Tab. 4.</i>	<i>Hmotnostní bilance experimentu extrakce roztokem CHA</i>	<i>30</i>
<i>Tab. 5.</i>	<i>Složení výstupních fází a rozdělovací koeficienty při extrakci MeOH.....</i>	<i>32</i>
<i>Tab. 6.</i>	<i>Hmotnostní bilance experimentu extrakce MeOH</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 7.</i>	<i>Účinnost extrakce a ztrátovost triacylglycerolů při extrakci s roztokem IPA.....</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 8.</i>	<i>Účinnost extrakce a ztrátovost triacylglycerolů při extrakci s roztokem CHA... </i>	<i>38</i>
<i>Tab. 9.</i>	<i>Účinnost odkyselení a ztrátovost triacylglycerolů při extrakci čistým MeOH....</i>	<i>40</i>
<i>Tab. 10.</i>	<i>Jednostupňová extrakce s olejem o číslu kyselosti 5 mg KOH/g.....</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 11.</i>	<i>Jednostupňová extrakce s olejem o číslu kyselosti 10 mg KOH/g.....</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 12.</i>	<i>Jednostupňová extrakce s olejem o číslu kyselosti 20 mg KOH/g.....</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 13.</i>	<i>Vícestupňová extrakce s čistým MeOH</i>	<i>45</i>

SEZNAM PŘÍLOH

P I CD-ROM s diplomovou prací