

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA
V NITRE
FAKULTA BIOTECHNOLÓGIE A POTRAVINÁRSTVA**

130885

**MAKROELEMENTY A MIKROELEMENTY
V ORGANICKÝCH ZMESIACH NA VÝROBU BIONAFETY**

2011

Žaneta Lukáčová

**SLOVENSKÁ POĽNOHOSPODÁRSKA UNIVERZITA
V NITRE
FAKULTA BIOTECHNOLÓGIE A POTRAVINÁRSTVA**

**MAKROELEMENTY A MIKROELEMENTY V
ORGANICKÝCH ZMESIACH NA VÝROBU BIONAFTY.**

Bakalárska práca

Študijný program:	Agropotravinárstvo
Študijný odbor:	4170700 Spracovanie poľnohospodárskych produktov
Školiace pracovisko:	Katedra chémie
Školiteľ:	Ing. Pavol Trebichalský, PhD
Nitra, 2011	Žaneta Lukáčová

Čestné vyhlásenie

Podpísaná Žaneta Lukáčová vyhlasujem, že som záverečnú prácu na tému „Makroelementy a mikroelementy v organických zmesiach vo vstupných a výstupných látkach na výrobu bionafty“ vypracovala samostatne s použitím uvedenej literatúry.

Som si vedomá zákonných dôsledkov v prípade, ak uvedené údaje nie sú pravdivé.

V Nitre , máj 2011

.....

Pod'akovanie

Touto cestou vyslovujem poďakovanie pánovi Ing. Pavlovi Trebichalskému za pomoc a odborné vedenie, pri vypracovaní mojej bakalárskej práce.

Abstrakt

Bakalárska práca sa zaoberá súčasnou technológiou výroby bionafty, ktorá je v súčasnej dobe ako popredné alternatívne palivo. Práca sa zaoberá históriou výroby bionafty, výhodami a nevýhodami používania, klasifikáciou vhodných surovín pre túto výrobu, ktorá si vyžaduje jednotlivé procesné operácie na dosiahnutie kvalitných výstupných produktov. Analytické stanovenie a kvantifikácia parametrov vstupných surovín pre výrobu bionafty popisuje jednotlivé stupne výrobného procesu ktoré musia zodpovedať limitným hodnotám podľa príslušnej legislatívy.

Kľúčové slová: bionafta, repkový olej, metyl ester, makroelementy, emisie...

Abstrakt v anglickom jazyku

Bachelor's thesis deals with the current technology of biodiesel production, which is currently among the leading alternative fuel. The work deals with the history of biodiesel production, the advantages and disadvantages of use classifications suitable material for this production, which requires a single process operation to achieve output of high quality products. Analytical determination and quantification of parameters starting material for biodiesel production, describes the various steps of the manufacturing process which must meet the limit values in accordance with relevant legislation.

Keywords: biodiesel, rapeseed oil, methyl esters, macroelements, emissions ...

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická časť	10
1.1 Vývoj bionafty	10
1.2 Pojmová charakterizácia FAME a MERO	10
1.3 Vstupné suroviny na výrobu bionafty	12
1.3.1 Repkový olej	12
1.3.2 Rastlinný olej	13
1.4 Výrobný proces repky olejnej	15
1.4.1 Extrakcia	16
1.4.2 Rafinácia	17
1.4.3 Esterifikácia	18
1.5 Mikro a makroelementy v repkovom oleji	20
1.5.1 Dôležité makroprvky v biomase	20
1.6 Výhody a nevýhody bionafty	22
2 Cieľ práce.....	23
3 Praktická časť	24
3.1 Biologický materiál	25
3.2 Metódy a realizácie pokusov	26
3.2.1 <i>METÓDA OBSAHU NEČISTÔT v repke olejnej</i>	26
3.2.2 <i>METÓDA OBSAHU TUKU v repke olejnej</i>	27
3.2.3 Metóda stanovenia makroelementov v repkovom oleji	29
PRINCÍP metódy	29
3.2.4 Vstupná kontrola repkového oleja	29
4 Výsledky a diskusia.....	33
5 Návrh na využitie výsledkov.....	34
6 Záver.....	35
7 Použitá literatúra	36

Zoznam obrázkov a tabuliek

Obr. 1 Vzorce esterov vyšších mastných kyselín s glycerolom.....	14
Obr. 2 Schéma výroby surového oleja systémom predlisovanie – dolisovanie.....	15
Obr. 3 Schéma Výroby surového oleja systémom predlisovanie – extrakcia.....	16
Obr. 4 Technologická schéma výroby bionafty	19
Obr. 5 Základná rovnica transesterifikácie olejov s metanolom.....	20
Obr. 6 Poloha dcérskej spoločnosti na výrobu bionafty MEROCO a.s.....	24
Tab. 1 Výroba Fame na Slovensku.....	11
Tab. 2 Zloženie emisií bionafty v porovnaní s naftou.....	11
Tab. 3 Porovnanie rôznych metylesterov-rastlinných olejov a ich vlastnosti v porovnaní s motorovou naftou.....	13
Tab. 4 Špecifikácia rastlinného oleja.....	15
Tab. 5 Špecifikácia kvality semena repky.....	25
Tab. 6 Požiadavky na rastlinný olej.....	30
Tab. 7 Požiadavky na kvalitu bionafty.....	30
Tab. 8 Tabuľka výsledkov hm.% oleja extrakčnou metódou	34
Tab. 9 Tabuľka makroprvkov stanovených na prístroji ICP	34

Slovník termínov

- ***Biodiesel***

MERO alebo FAME – metylester triglyceridov mastných kyselín (olejov) vyrobený procesom transesterifikácie za účasti katalyzátora, kde propántriol (glycerín) je nahradený metanolom. Použitie bioedieslu je výlučne na technické účely, hlavne ako priama či nepriama prímies do motorových palív.

- ***Glycerín (Glycerol; Propántriol)***

Vedľajší produkt pri výrobe biodieslu, získaný separáciou od metylesteru a následne separáciou od mastných kyselín a zahustením cez glycerínovú kolónu. Používa sa ako krmná surovina s obmedzeným použitím vhodná na prípravu krmných zmesí pre zvieratá. Ďalej slúži ako surovina pre výrobu farmaceuticky čistého glycerínu.

- ***Mastné kyseliny***

Vedľajší produkt získaný pri dezodorizácii oleja, resp. pri štiepení mydiel v glyceríne. Slúži ako surovina pre výrobu metylesteru procesom kyslej esterifikácie.

- ***Kyslá esterifikácia***

Vedľajší technologický proces slúžiaci na spracovanie mastných kyselín cestou priamej esterifikácie v kyslom prostredí. Slúži ako vedľajší produkčný tok za účelom zvýšenia výťažnosti procesu.

- ***Biopalivá***

Sú kvapalné alebo plynné motorové palivá pre dopravu, vyrobené z biomasy – je to biologicky degradovateľná frakcia produktov, odpadov a suroviny z poľnohospodárskej produkcie.

- ***Biomasa***

Predstavuje biodegradovateľný podiel produktov, odpadu a zostatkov z poľnohospodárskej výroby (rastlinného alebo živočíšneho pôvodu), drevárskeho priemyslu a iných biodegradovateľných odpadov.

- ***Kontrola procesu***

Znamená činnosti spojené s analytickou kontrolou vstupnej suroviny, pomocných látok, medzistupňov výroby v celom rozsahu ako aj finálnych produktov, pripadajúcich pre príslušný súbor technológií.

Slovník skratiek a značiek

MERO	-	metylester, biodiesel, FAME
BH	-	biopalivový holding
E	-	ENVIRAL, a.s.
M	-	MEROCO, a. s.
G	-	glyerín, glycerol, propántriol
KS	-	kŕmna surovina
MK	-	mastné kyseliny

Úvod

Budúci ekonomický rozvoj si vyžaduje súčasný šetrný prístup k energetickým zdrojom a životnému prostrediu. Princíp a ciele udržateľného rozvoja postupne prenikajú do každodenného života a uspokojovania potrieb súčasnej generácie bez ohrozovania obdobných potrieb budúcich generácií sú jednou z najdôležitejších výziev pre Európu aj svet 21. storočia. Dopyt po energiách v našej civilizácii z roka na rok dynamicky rastie.

Už v minulosti, keď sa začali vyrábať a predávať prvé dopravné prostriedky, až po súčasnosť, si na ne ľudia natoľko zvykli, že život bez nich je takmer nepredstaviteľný. Ani v blízkej budúcnosti sa neočakáva, že by sa upustilo od strojov využívajúcich k svojmu pohonu motor.

Biopalivá pre dopravu majú význam z viacerých aspektov, ako napr. ochrana životného prostredia a možné dopady na klimatické pomery, znižujúce sa dostupné zásoby fosílnych palív, zníženie závislosti na dovoze ropy a podobne.

V súčasnej dobe je stále aktuálna téma z oblasti kvality životného prostredia skleníkový efekt a sním súvisiaci ohrev zemskej atmosféry. Plyny prispievajúce k tvorbe skleníkového efektu a častice, ktoré vznikajú pri spaľovaní fosílnych palív sa dnes už podarilo redukovať. Ďalším problémom, ktorý vzniká pri spaľovaní klasických palív je narušovanie ozónovej vrstvy vplyvom emisií oxidu dusíka. Pokiaľ je narušovaná ozónová vrstva, dochádza k prepúšťaniu neviditeľného ultrafialového žiarenia, čím sa zvyšuje riziko rakoviny kože. Výfukové emisie rovnako prispievajú ku vzniku kyslých dažďov.

Najviac ropy spotrebováva sektor dopravy. Zníženie spotreby ropy nie je jednoduché. Je úzko spojené s modernizáciou dopravy. Samotné využívanie veternej a slnečnej energie intenzívny rast spotreby ropy nespomalia, pretože energia, ktorú produkujú, sa nedá využiť na pohon automobilov, lietadiel alebo lodí. Palivové články sú v štádiu vývoja, a tak jednou osvedčenou technológiou znižujúcou závislosť od ropy je momentálne výroba biopalív. Podiel zložky rastlinného pôvodu v benzíne a v motorovej naftě vzrastie a rastlinné suroviny budú hrať čoraz dôležitejšiu úlohu. U motorových benzínov je biozložkou bioetanol alebo jeho derivát etyltercbutyléter /ETBE/, kým u motorovej nafty sú biozložkou metylestery mastných kyselín /v angličtine Fatty Acid Methyl Ester, skrátene FAME/ vyrábané z rastlinných olejov.

1 Teoretická časť

1.1 Vývoj bionafty

V roku 1912 Diesel napísal; hoci je použitie rastlinných olejov v súčasnosti bezvýznamné, v budúcnosti budú tieto oleje tak isto dôležité ako sú petrolej alebo uhlie“. Po vypuknutí prvej ropnej krízy v roku 1973 sa začali konštruktéri znova zaoberať možnosťou využitia rastlinných olejov ako náhradu nafty. V dôsledku intenzívneho rastu produkcie poľnohospodárskej výroby, vlády vyspelých krajín začali podporovať poľnohospodárov v prechode na pestovanie technických plodín na výrobu bionafty (Pahl, 2008, Energie z biomasy, 2007). [1, 2]

1.2 Pojmová charakterizácia FAME a MERO

Aký je medzi nimi rozdiel? V princípe žiaden. V praxi oba pojmy označujú biodiesel. Pojem MERO sa však využíva na pomenovanie biodieselu, ktorý je vyrobený výlučne z oleja repky olejnej.

FAME bionafta

FAME – metylester mastných kyselín (Fatty Acid Methyl Ester – FAME) ako alternatívne palivo pre dieselové motory sa získava transesterifikáciou triglyceridov mastných kyselín, ktoré vznikajú nahradením propantriolu metanolom, a finálne sa upravuje praním vodou a sušením. Vyrába sa spracovaním rastlinných olejov (sójový, slnečnicový, palmový), prípadne recyklovaných olejov rastlinného pôvodu, vypálené fritovacie oleje UFO/UCO-used frying/coking oils (použitý kuchynský olej) (Cvengroš, 2009, Cvengroš, 2008, Cvengroš, 1996). [3, 4, 5]

Výroba FAME na Slovensku

V slovenskej republike sa FAME vyrába v podnikoch Merocco Leopoldov, BioPlus Spišský Hrušov, Palma Šenkvice, Biorafinéria SK Sučany a v ďalších, ktorých ročná kapacita výroby je uvedená v nasledujúcej tabuľke. **Tab 1.**

Tab. 1 Výroba Fame na Slovensku

Výrobňa	Ročná kapacita výroby
AGRIFOP Stačín	500 ton
EKOIL Bratislava (výrobňa Zohor)	500 ton
PD Dolné Obdokovce	500 ton
PD Kendice	500 ton
PD Šalgovce	500 ton
BIO BHMĽ Spišský Hrušov	1 500 ton
AGRO DIESEL Revúca	1 500 ton
MEROCCO Leopoldov	100 000 ton

Príklad výroby FAME:

Na 1000 kg FAME je potrebné 1000 kg repkového oleja, kde ako vedľajší produkt vzniká 110 kg surového glycerínu. Repkový olej sa vyrába lisovaním repkového semena, z 1000 kg repkového semena sa získava 340 kg repkového oleja a 660 kg výliskov s obsahom zvyškového oleja a vody, ktoré sa extrahuje ďalej hexánom na získanie ďalšieho množstva oleja (Mikulec, Cvengroš, 2006; Mikulec, Cvengroš, 2008). [6, 7]

Mero – bionafta

MERO ako palivo (aj ako zmesné palivo) má dobré ekologické vlastnosti a pri jeho spaľovaní sa produkuje nižšie množstvo emisií ako v prípade nafty. Vo výfukových plynách sa pozoruje významný pokles obsahu polyaromatických uhlíkovodíkov a tuhých častíc. Z hľadiska tvorby emisií prinieslo použitie Bionafty MDT (zmes 30% MERO a 70% nafty) na Slovensku nasledujúce skúsenosti uvedené v **Tab 2**. (Kleinova, 2007). [8]

Tab. 2 Zloženie emisií bionafty v porovnaní s naftou

Emisie	Zníženie emisií z bionaftou v porovnaní s naftou
Uhlíkovodíky	-75 %
Aerosoly	- 37 %
SO ₂	- 40 %
CO	- 20 %

V emisiách N₂O existujú len malé rozdiely medzi MERO a naftou. Tieto emisie sú pre MERO o pár percent vyššie v dôsledku vyššej teploty spaľovania. Vysoký obsah kyslíka v bionaftě má však pozitívny vplyv na oxidáciu, a tým znižovanie úrovne smogu v mestách. Navyše použitie tzv. oxidačného katalyzátora ďalej znižuje emisie aromatických uhl'ovodíkov, CO a tuhých častíc. Podľa nemeckej technickej skúšobne TUV Bayern dosahuje v takomto prípade zníženie emisií CO až 95%, uhl'ovodíkov 85% a tuhých častíc až 50% (www.inforse.org). [9]

1.3 Vstupné suroviny na výrobu bionafty

Na výrobu bionafty sa používajú olejnaté semená rôznych druhov olejnatých rastlín napr. repka olejná, slnečnica, oliva, sója, kokosový orech, podzemnica olejná. Repkový olej je jedným z najpoužívanějších vo svete, súčasne so sójovým a slnečnicovým. Bližšie charakterizujeme repkový a rastlinný olej.

1.3.1 Repkový olej

Panenský repkový olej vzniká lisovaním za tepla, alebo za studena zo semien repky olejnej následnou filtráciou a môže byť použitý ako jedlý olej (olej na šalát) alebo palivo. Zvyšky lisovania môžu byť použité ako krmivo pre zvieratá alebo spracované ako pelety pre ďalšie spaľovanie v kotloch. Takéto pelety sa vyznačujú zvýšenou výhrevnosťou v porovnaní s drevenými peletami.

Repkový metylester, ľudovo biodiesel, pozostáva z metylesterov vyšších masných kyselín nasýtených a nenasýtených vyrábaných zo surového repkového oleja predpísanej kvality reesterifikáciou s metanolom podľa schváleného technologického postupu. Je olejovitá s vodou nemiešateľná kvapalina žltej farby, charakteristického zápachu, bez suspendovaných alebo sedimentovaných nečistôt. Výrobok je vhodný na použitie:

- ako prísada do paliva (motorová nafta) pre vznietové (naftové) motory, u ktorých výrobcovia motorov takéto palivo povolili
- ako palivo po pridaní aditív upravujúcich filtrovateľnosť - pre vznietové (naftové) motory, u ktorých výrobcovia motorov takéto palivo povolili
- ako zložka čistiacich prostriedkov na technické účely (Projekt EU Čiastková štúdia využitia technického oleja ako motorového paliva, 2006; Čiastková štúdia využitia technického oleja ako paliva pre kuchynské sporáky na olej, 2006) [10, 11]

Chemické zloženie bionafty je závislé od vstupnej suroviny ako sú rastlinné oleje a živočíšne tuky rôzneho pôvodu, z ktorých sa vyrába. Tieto rastlinné oleje sa odlišujú rozdielnou skladbou mastných kyselín od motorovej nafty vid'. tabuľka **Tab. 3**.

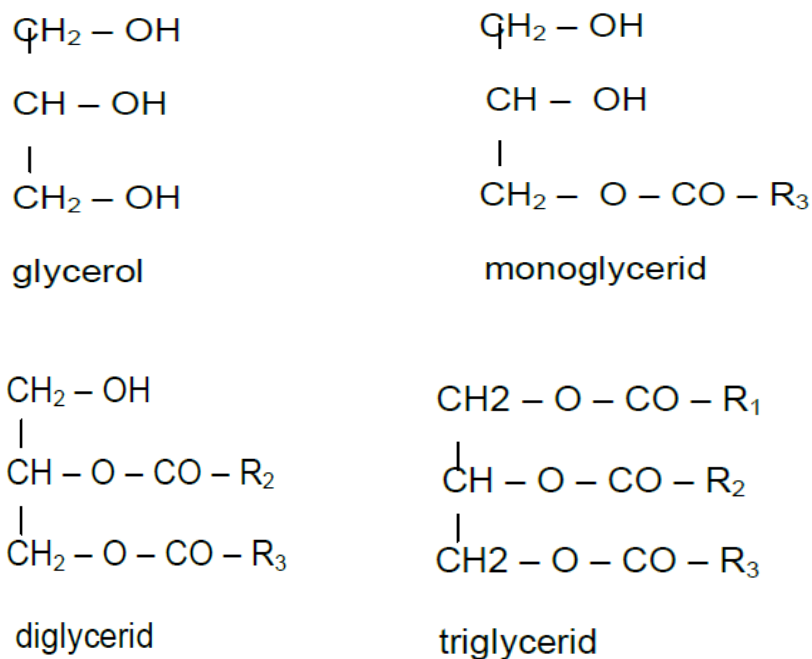
Tab. 3 Porovnanie rôznych metylesterov-rastlinných olejov a ich vlastností v porovnaní s motorovou naftou

Metylestery rastlinných olejov	Hustota (16 °C) [kg.m ⁻³]	Viskozita (40°C) [mm ² s ⁻¹]	Kalorický obsah [MJ.l ⁻¹]	Cetánové číslo	Jódové číslo
<i>Palmitový</i>	874	4,40	32,4	63-70	52
<i>Repkový</i>	882	4,20	32,8	51-60	114
<i>Slničnicový</i>	885	4,00	32,8	61,2	129
<i>Eanový</i>	891	3,70	33,0	52,5	2,1
<i>Motorová nafta</i>	835	2,31	35,5	>48	-

Podľa platných noriem v súčasnosti musia metylestery spĺňať požiadavky normy STN EN 14214, čo striktné spĺňajú iba metylestery vyrobené z repkového oleja (MERO). MERO je síce chemicky odlišný od ropných produktov, ale jeho hustota, viskozita, výhrevnosť a priebeh spaľovania sa motorovej nafte veľmi približujú. V porovnaní s motorovou naftou sa však vyznačuje podstatne lepšími parametrami v emisiách CO₂ a SO₂, mierne vyššie má iba emisie No_x. MERO je netoxický, neobsahuje žiadne ťažké kovy, ani žiadne zdraviu škodlivé látky (Mikulík, Müllerová, 2007). [12]

1.3.2 Rastlinný olej

Základ rastlinných olejov tvoria triglyceridy, sú to estery vyšších mastných kyselín s glycerolom (**Obr.1**). Okrem triglyceridu sa v rastlinných olejoch môžu vyskytovať v malom množstve tiež aj mono- a diglyceridy, fosfatidy, cerebrozidy, steroly, terpény, voľné mastné kyseliny, vitamíny rozpustné v tukoch a iné (<http://cesmina.vscht.cz/trp/images/Dokumenty/Navody-na-laboratore/Priprava-a-charakterizace-bionafty.pdf> príprava a charakterizace bionafty, laboratorní cvičení). [13]



Obr. 1. Vzorce esterov vyšších mastných kyselín s glycerolom

1.3.3 Charakteristika oleja pre výrobu bionafty

Olej možno získať z viac ako 300 druhov rôznych rastlín, medzi ktorými je napr. repka olejná, slnečnica, oliva, sója, kokosový orech a i. I keď medzi týmito olejmi existujú rozdiely vo viskozite, všetky možno použiť v dieselových motoroch ako náhradu za naftu.

O tom, že R. Diesel, narodený v Paríži, konštruktér naftového motora sa vážne zaoberal rastlinnými olejmi svedčí aj fakt, že už v roku 1900 predstavil na svetovej výstave v Paríži motor, ktorý fungoval na olej z plodov podzemnice olejnej (Energie z biomasy, 2007). [2]

Špecifikácia kvality rastlinného oleja vid' **Tab.4** ako hlavnej suroviny na výrobu bionafty – musí spĺňať normu STN EN ISO 9001:2009 – čl. 8.2.4.

Tab. 4 Špecifikácia rastlinného oleja podľa normy EN ISO 9001:2009-čl. 8.2.4.

Parametre	Jednotka	Medzné hodnoty	Skúšobná metóda
Číslo kyslosti	mg KOH/g	max 5	EN 14 104
Obsah vody a nečistôt	% hmot	max 0,25	STN EN ISO 12937 EN12 662
Obsah fosforu	mg/kg	max 500	EN 14 107
Obsah vápnika	mg/kg	max 500	EN 14 107
Obsah horčíka	mg/kg	max 500	EN 14 107
Jódové číslo (len pre sójový a slnečnicový olej)		max 120	EN 14 111

(Projekt EU Čiastková štúdia využitia technického oleja ako motorového paliva, 2006; Čiastková štúdia využitia technického oleja ako paliva pre kuchynské sporáky na olej, 2006) [10, 11]

1.4 Výrobný proces repky olejnej

V súčasnosti sú známe dva spôsoby spracovania semien olejnin, a to lisovanie semien systémom predlisovanie - dolisovanie a systémom lisovanie - extrakcia organickým rozpúšťadlom. Spracovanie semien repky olejnej technológiou dvojstupňového lisovania (**Obr. 2**) sa väčšinou používa pri nižšej výrobnjej kapacite.

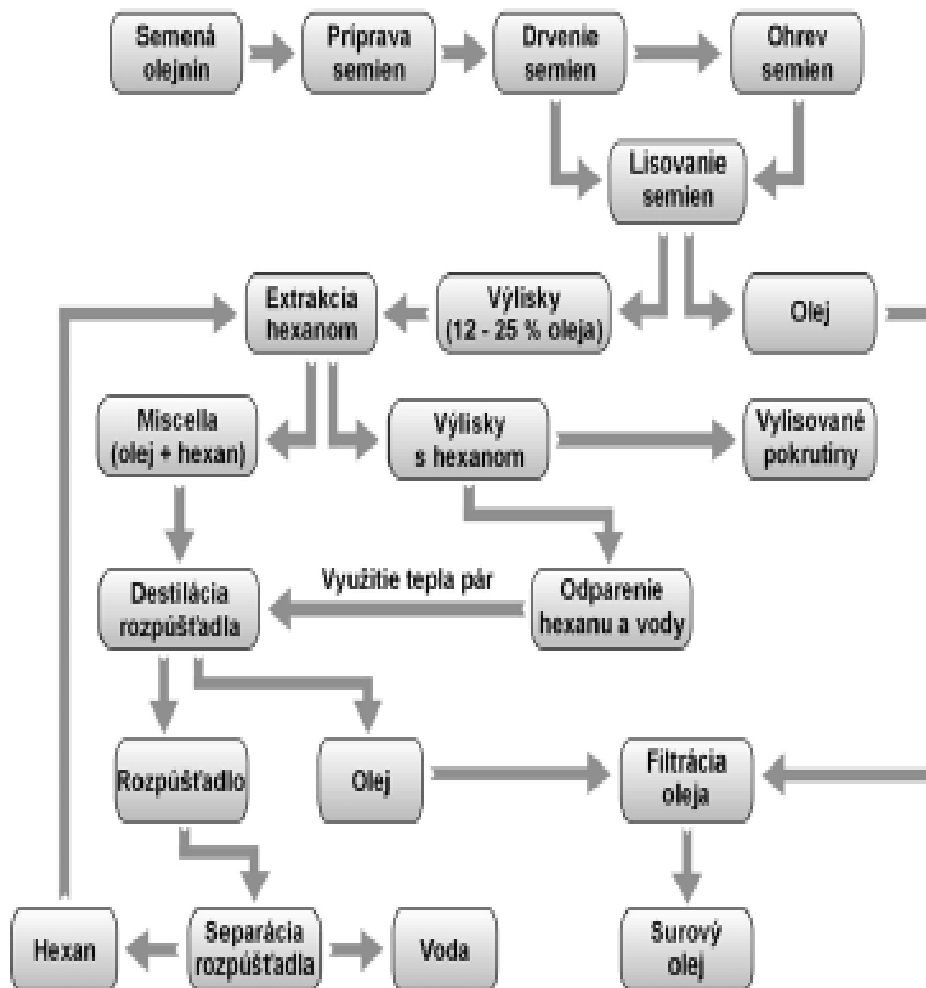


Obr. 2 Schéma výroby surového oleja systémom predlisovanie – dolisovanie

1.4.1 Extrakcia

Proces zahŕňa prípravu semien - drvenie, vlastné lisovanie, čistenie oleja filtráciou alebo odstredivou separáciou a úpravu výliskov. Lisovanie semien odpovedá výťažnosti okolo 80 %.

Pri technológii spracovania semien olejnin systémom lisovanie – extrakcia (**Obr. 3**), sa po vylisovaní semien, kedy vo výliskoch ostáva asi 12 až 25 % oleja, pristupuje k extrakcii oleja z výliskov pomocou rozpúšťadla n-hexán. V prípade, že po vylisovaní obsahujú výlisky iba 6 až 12 % oleja, extrakcia n-hexánom sa už neuskutočňuje.



Obr. 3 Schéma výroby surového oleja systémom predlisovanie – extrakcia

Zmes n-hexánu a oleja, tzv. miscella, sa ďalej spracováva destiláciou pre regeneráciu n-hexánu z rastlinného oleja. Rozpúšťadlo sa separuje na n-hexán, ktorý sa vracia späť do procesu extrakcie a vodu. Vo výliskoch obsiahnutý n-hexán a oddestilováva s parou, čím sa ničia mikroorganizmy vo výliskoch. Pary n-hexánu a vody sa používajú v procese destilácie miscelly pre regeneráciu rozpúšťadla ako zdroj tepla. Vylisované zvyšky semien, ktoré obsahujú 1 až 2 % oleja (výťažnosť oleja je cca 98 %), sa sušia a chladia vzduchom a následne sa ukladajú do síl. Získaný olej sa filtruje. Uvedená technológia sa používa pri vyšších kapacitách spracovania semien.

Pri výrobe repkového oleja lisovacieho procesu za studena (t.j. bez predohrevu repkových semien) nevzniká nadbytočný obsah fosforu (Mikulík, Müllerová, 2007; Vajer, Skoumalová, 2001). [12, 14]

1.4.2 Rafinácia

Pretože vylisované oleje nie sú pre obsah rôznych komponentov netukového charakteru vhodné pre okamžité použitie, musia nasledovať ďalšie úpravy. Odstraňujú sa mechanické nečistoty, minerálne látky, čiastočky semien, buničité tkanivá bielkovín a sacharidov a taktiež voda, spôsobujúca vyzrážanie pôvodne rozpustných zložiek v oleji.

Technologická operácia, pomocou ktorej sa z olejov odstránia sprievodné a nežiaduce látky, sa nazýva rafinácia. Počas rafinácie prebieha odslizovanie, pri ktorom sú z olejov odstraňované slizy, fosfolipidy (pre výrobu MERO sa vyžaduje, aby obsah fosfolipidov v oleji bol pod 10 ppm fosforu). Odstraňovanie slizovitých látok väčšinou prebieha pridaním vody za účelom hydratácie všetkých prítomných iskerníkových látok, ktoré sa odstránia následným odstredením.

Slizovité látky, ktoré nie je možné takto hydratovať, sa premenia na hydratovateľné formy pomocou kyseliny fosforečnej alebo citrónovej, pridaním vody a odstredením.

1.4.3 Esterifikácia

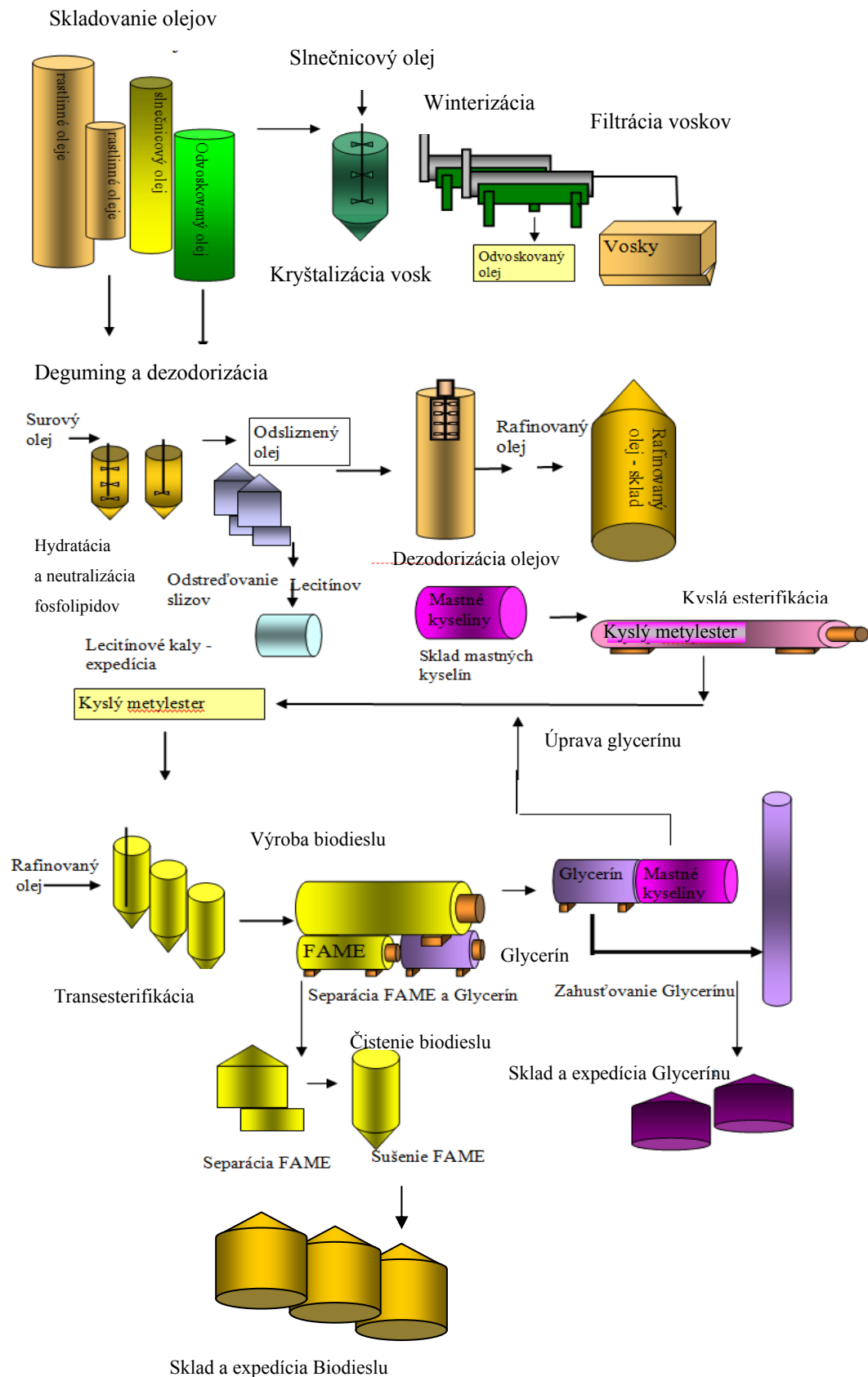
Aby bolo možné rastlinné oleje použiť priamo v bežných motoroch, je nutné ich upravovať rafinačným procesom, nazývaným esterifikácia. Ide o najpoužívanejší spôsob znižovania viskozity olejov zo semien olejnatých rastlín, pomocou jednoduchých alkoholov. Pri výrobe MERO sa mieša metanol s hydroxidom sodným a následne s olejom vylisovaným zo semien repky olejnej. Esterifikáciou sa z olejov získavajú metylestery pri súčasnom uvoľňovaní glycerolu. Metylestery mastných kyselín sa môžu vyrábať priamou esterifikáciou mastných kyselín metanolom alebo preesterifikáciou prírodných olejov a tukov metanolom, čo je základný technologický postup výroby MERO.

Esterifikácia mastných kyselín, získaných štepením olejov a tukov, prebieha pri reakcii s bezvodným metanolom. Proces sa uskutočňuje pri teplotách nad 110 °C spravidla v prítomnosti kyslého katalyzátora - kyseliny sírovej za normálneho alebo zvýšeného tlaku.

Preesterifikácia sa uskutočňuje v rôznych technologických modifikáciách, kedy bezvodný metanol reaguje s olejom (triacylglycerol) za prítomnosti alkalických homogénnych katalyzátorov (NaOH, KOH, K₂CO₃, aj.) alebo heterogénnych katalyzátorov, pri normálnej alebo zvýšenej teplote, v jednom alebo niekoľkých stupňoch.

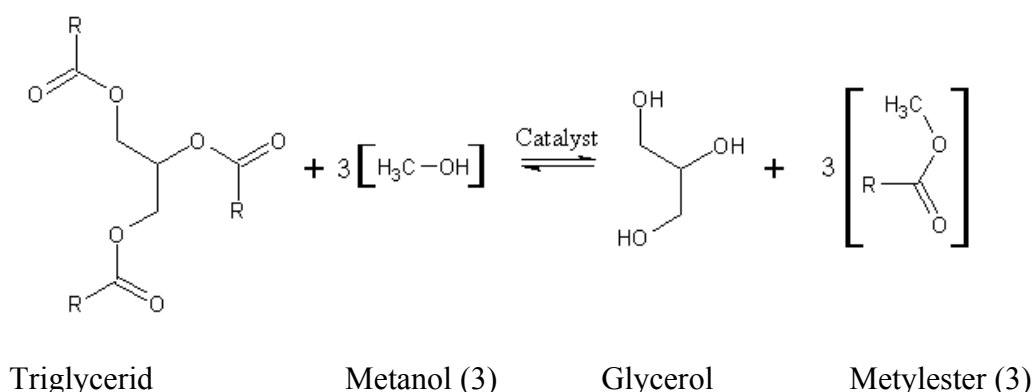
Po reakcii preesterifikácii sa reakčná zmes rozdelí na dve nemiešateľné fázy. **Esterová fáza** sa neutralizuje, premýva a zbavuje metanolu a vody, čím sa získava metylester. V druhej, tzv. **glycerolovej fáze**, sa najskôr odstráni metanol. Pôsobením minerálnej kyseliny sa neutralizuje zvyškový katalyzátor a rozložia sa obsiahnuté mydlá, čím sa získava surový glycerol a mastné kyseliny.

Na **Obr. 4** je znázornená schéma technologického procesu výroby bionafty, kde vzniká metylester a glycerín (Mikulík, Müllerová, 2007). [12]



Obr. 4. Technologická schéma výroby bionafty

Na **Obr. 5** je základná rovnica transesterifikácie olejov s metanolom (Dubé, Marc, 2007). [15]



Obr. 5 Základná rovnica transesterifikácie olejov s metanolom

1.5 Mikro a makroelementy v repkovom oleji

Procesy kolobehu látok v prírode chemického, biologického a geologického deja sa nazývajú biogeochemické cykly. Hlavnými biogénnymi prvkami sú uhlík, vodík, kyslík, dusík, síra a fosfor, ktoré sa označujú ako makroelementy. V menšom množstve sa v prírode vyskytujú mikroelementy, napr.: železo, sodík, draslík, vápnik a chlór (Slábová, 2006). [16]

1.5.1 Dôležité makroprvky v biomase

Rastlinná biomasa pozostáva v najväčšom množstve z uhlíka (C), vodíka (H) a kyslíka (O). Z energetického hľadiska sú významné uhlík a vodík, ktoré sú zdrojom tepelnej energie, pochádzajúcej z ich oxidácie. V prípade uhlíka sa pri oxidácii 1 kg prvku uvoľní 33 800 kJ energie v podobe tepla a v prípade 1 kg vodíka má uvoľnená energia hodnotu 120 000 kJ. Kyslík pri chemických reakciách teplo neuvolňuje, ale práve naopak teplo spotrebúva (Patorek, Kára, - Jevič, 2004). [17]

Okrem už spomínaných prvkov obsahuje biomasa aj tie, ktoré pri horení tvoria škodlivé zlúčeniny. K týmto patrí najmä: fosfor (P), síra (S), chlór (Cl), dusík (N). Ostatné prvky sa v biomase vyskytujú len vo veľmi malom množstve, tzv. stopové prvky, ako olovo (Pb), sodík (Na), draslík (K), vápnik (Ca), kremík (Si), mangán (Mn), železo (Fe), nikel (Ni), horčík (Mg), zinok (Zn), atď.. Tieto nepriamo ovplyvňujú spaľovací proces najmä tým, že tvoria nánosy na spaľovacích zariadeniach a sú pôvodcami vzniku ďalších škodlivých látok a popola. Je treba spomenúť, že biomasa sa

líši v koncentrácii jednotlivých prvkov v závislosti na druhu biomasy, či pôdy a jej obsahového zloženia, v ktorej bola daná biomasa dopestovaná (Pepich, 2010). [18]

Na analýzu vstupných organických zložiek sa používajú infračervené IČ spektrometre. Pomocou nich môžeme stanoviť vodu v olejoch, opotrebenie-oxidáciu, nitráciu a sulfonáciu, znečistenie palivom a glykolom z chladiacej zmesi. Obsahy prvkov v repkovom oleji sa dajú zistiť viacerými technikami. Najčastejšie používaná je atómová absorbná spektrometria AAS, optická emisná spektrometria OES, potom indukčne viazaná plazma s optickým emisným spektrometrom ICP v procese kontroly surovín na výrobu bionafty. A röntgenová RTG spektrometria na stanovenie prvkov v organických zmesiach od Na (11) až po U (92). Výhoda ICP oproti AAS je v tom, že ICP analyzuje požadované elementy počas jedného stanovenia s 400 mn optikou, ktorá simultánne analyzuje spektrum v rozsahu 175-777 nm pomocou lineárnych detektorov. Ale zase AAS spektrometer s grafickou kyvetou dosahuje lepšie limity stanovenia ako ICP.

Najdôležitejšími prvkami, ktoré je nutné analyzovať vo vstupných zmesiach sú P, Mg a Ca. V hotových výstupných zmesiach k týmto prvkom ešte pribudnú Na a K. Pôvod fosforu, horčíka a vápnika v surovinách je z rastlín (napr. repka olejnatá), z ktorých sa získavajú prvky sodík a draslík, ktoré sa používajú v podobe hydroxidov ako katalyzátory pri výrobe metylesterov mastných kyselín. Analyzovaná koncentrácia limitného P musí byť nižšia ako 10 mg/kg, aby mohli správne prebiehať technologické procesy výroby. Súčet koncentrácií Na a K a tak isto Mg a Ca musí byť nižší ako 5 mg/kg, aby nedošlo k poškodeniu spaľovacích motorov pri použití bionafty. Okrem výroby bionafty sa používa ICP OES technika aj na kontrolu aditív v mazacích olejoch (Ca, Mg, P, Zn) a obsahu ošetrených kovov v mazacích olejoch (Fe, Cr, Ni, Mo, Al). Na analýzu síry v palivách a olejoch je možné použiť techniku ICP OES. V procese výroby bionafty však analýza S nie je veľmi potrebná, pretože v rastlinných olejoch sa vyskytuje vo veľmi nízkych koncentráciách.

Na rozdiel od spaľovania palív vyrobených z ropných produktov sa dostáva do ovzdušia SO₂, ktorý spôsobuje nežiaduce efekty v prírode. Z tohto dôvodu výrobcovia palív musia znižovať obsah S na požadovanú dostatočne nízku úroveň, aby splnili normy, ktoré túto oblasť kontrolujú (Lomen, 2010). [19, 20, 21]

1.6 Výhody a nevýhody bionafty

Medzi hlavné výhody bionafty patrí jej pozitívna energetická bilancia, ktorá je lepšia ako v prípade alkoholových palív. Bionafta však neposkytuje taký zisk energie na jednotku osiatej plochy ako etanol. Výhodou bionafty je, že má približne rovnaké cetánové číslo ako nafta, čo znamená, že je ju možné priamo použiť v naftovom motore bez prísad. Rastlinný olej navyše neobsahuje takmer žiadnu síru a nespôsobuje emisie oxidu siričitého. Bionafta má porovnateľný energetický obsah a rovnaký výkon motora ako pri nafte. Vzhľadom na svoje chemické vlastnosti (bod varu, vzplanutia) je transport a skladovanie bionafty bezpečnejšie ako pri obyčajnej nafte. Keďže bionafta nie je horľavinou, nevzťahujú sa na ňu príslušné prepravné predpisy. Teplota na zapálenie bionafty je približne 150 stupňov Celzia, čo je oveľa výhodnejšie pri skladovaní ako pri klasických palivách. Vo Francúzku je MERO z hľadiska svojich vlastností dokonca zaradený medzi potraviny (Mikulec, Cvengroš, 2009). [22]

Výhodou rastlinných olejov tiež je, že rýchlo (v priebehu asi 3 týždňov) degradujú v pôde a nespôsobujú jej znečistenie. Hlavné výhody používania bionafty je možné zhrnúť nasledovne:

- ✓ kladná energetická bilancia,
- ✓ nízke emisie škodlivín a znižovanie emisií CO₂,
- ✓ hospodárne a ekologické využitie pôdy,
- ✓ bezpečnosť pri zaobchádzaní (je tak bezpečná ako potravinársky olej).

Nevýhodou čistých rastlinných olejov je, že majú vysokú viskozitu (až 40-krát vyššiu ako nafta) a počas ich skladovania dochádza k znižovaniu kvality paliva. Pri spaľovaní zanášajú motor, sú agresívne voči plastom i lakom a spôsobujú vyššie emisie tuhých častíc a N₂O. Problém tuhých častíc je možné odstrániť tzv. esterifikáciou rastlinného oleja (výroba MERO). Inou nevýhodou rastlinných olejov je, že na to, aby nahradili väčšiu časť klasických palív by boli potrebné veľké plochy poľnohospodárskej pôdy. V tejto súvislosti vystupuje do popredia aj nebezpečenstvo pestovania monokultúr. Z hľadiska potenciálnej kapacity výroby, teda nie je možné očakávať širšie uplatnenie bionafty. Udáva sa, že v súčasných podmienkach by výrobná kapacita mohla pokryť asi 5 % spotreby nafty vo vyspelých krajinách (Mikulec, Cvengroš, 2009). [23]

2 Cieľ práce

Cieľom bakalárskej práce je poukázať na súčasnú technológiu výroby alternatívneho paliva – bionafty v podniku s najväčšou výrobnou kapacitou bionafty v Európe.

Zhromaždené informácie boli čerpané z domácej a zahraničnej literatúry a z internetu.

Pri vypracovávaní bakalárskej práce boli stanovené tieto čiastkové ciele:

- Teoreticky zdôvodniť výhody a nevýhody používania alternatívneho paliva - bionafty,
- Zhodnotenie vstupujúcich surovín, ktoré ovplyvňujú kvalitu výsledného produktu – bionafty,
- Zhodnotenie jednotlivých olejnatých semien rozličných hybridov repky olejnej extračnou metódou,
- Analyzovanie makroelementov vo vstupných organických zmesiach, ktoré musia spĺňať požadované normy, klasifikované ako STN, metódou ICP.

3 Praktická časť

Praktickú časť som realizovala vo firme BH- ENVIRAL a. s., v Leopoldove vid'.(Obr. 6). Akciová spoločnosť ENVIRAL vznikla v roku 2004 ako dcérska spoločnosť prosperujúcich spoločností MEROCO, ENAGRO, POLNOSERVIS a Slovenské liehovary a likérky, a.s.. Stal sa funkčnou súčasťou obchodnej skupiny, ktorá má významné postavenie na slovenskom trhu výrobcov a predajcov bioetanolu, bionafty a alkoholu a alkoholických nápojov.



Obr. 6 Poloha dcérskej spoločnosti na výrobu bionafty MEROCO a.s.

BH-Spoločnosť MEROCO (Obr.č.4) je nový závod na výrobu bionafty - metylesteru rastlinných olejov (MERO) s výrobnou kapacitou 100 000 ton ročne. Spoločnosť ENVIRAL, ktorá spustila výrobu v polovici roku 2007, je prvým výrobcom bioetanolu na Slovensku. Ročná výrobná kapacita predstavuje 120 tisíc m³ bioetanolu, pričom ide o najväčšiu výrobnú kapacitu v nových členských štátoch EÚ. Obe spoločnosti v súčasnosti zamestnávajú pracovníkov, ktorí sú z hľadiska vzdelania a odbornosti kvalifikovaní odborníci chemicko-technologickej špecializácie obsluhujúci modernú technológiu. Areál spoločnosti je vybavený funkčnou železničnou vlečkou, ktorá umožňuje priame napojenie na železničnú sieť (<http://www.enviral.sk/>). [24]

3.1 Biologický materiál

Semeno repky olejnej (*Brasica napus* L. var. *Napus*) musí spĺňať ustanovenia Potravinového kódexu SR, Nariadenia vlády SR č. 439/2006 Z.z. o kŕmnych surovinách [25] a parametre kvality uvedené v **Tab. 5** :

Tab. 5 Špecifikácia kvality semena repky podľa nariadenia vlády SR č. 439/2006

Vlhkosť a prchavé látky	max. 8,0 % hmot
Obsah tuku pri 8% vlhkosti semena	min. 42,0 % hmot
Semená naklíčené, poškodené, nezrelé	max. 3,0 % hmot
Definované nečistoty spolu, z toho:	max. 2,0 % hmot
a) anorganické: zemina, piesok, sklo, kov, kamienky a pod.	max. 0,2 % hmot
b) plesnivé a naplesnené semená	max. 0,2 % hmot
c) škodlivé nečistoty: semená burín	max. 0,5 % hmot
z toho: Lipkavec obyčajný	max. 0,1 % hmot
Obsah glukozinolátov v beztukovej sušine	max. 25 µmol/g
Obsah kyseliny erukovej (z celkového obsahu mastných kyselín)	max. 2,0 % hmot
Číslo kyslosti oleja	max. 1,80 mg KOH/g oleja

1. Semeno repky olejnej musí byť zdravé, vyzreté, s typickou farbou semena, bez živých škodcov a cudzích pachov. Nesmie obsahovať semená plesnivé a naplesnené, mechanicky poškodené a nedozreté.

2. Množstvo cudzorodých kontaminujúcich látok musí byť v súlade s platnými legislatívnymi predpismi (ťažké kovy, mykotoxíny, dioxíny, polyaromatické uhľovodíky, PCB, rezíduá prípravkov na ochranu rastlín a iné nežiaduce látky) – Výnos MP SR č. 608/3/2004-100, ktorým sa vydáva hlava PK SR v znení neskorších predpisov a Nariadenie vlády SR č.438/2006 Z.z. o nežiaducich látkach v znení neskorších predpisov. Na jednotlivé analýzy sa používajú skúšobné metódy uvedené v STN 462300-2. [26, 27, 28]

3.2 Metódy a realizácie pokusov

Stanovenie nečistôt v repke olejnej sa vykonáva z denného príjmu repky. Vzorku odoberá pracovník do určených vreciek a následne sa doručia do laboratória, kde sa vykoná analýza dvoma spôsobmi.

Na vstupnej kontrole zisťujeme kvalitu repky olejnej nasledovnými metódami:

- *METÓDA OBSAHU NEČISTÔT v repke olejnej*
- *METÓDA OBSAHU TUKU v repke olejnej*
- *METÓDA STANOVENIA MAKROPRVKOV v repke olejnej*

3.2.1 METÓDA OBSAHU NEČISTÔT v repke olejnej

PRINCÍP metódy

Metóda obsahu nečistôt v repke olejnej je určená na stanovenie obsahu nečistôt v semenách repky olejnej používanej na priemyselné spracovanie – výrobu surového oleja. Metóda mechanického oddelenia prímies a nečistôt sa vyjadruje v % čistote. Triedením na sitách sa ručne nečistoty oddelia zo skúšobnej vzorky.

Za nečistoty sa považujú:

- ✓ Anorganické nečistoty (piesok, zemina, sklo, kov);
- ✓ Organické nečistoty:
 - častice stebiel, klasov a pliev,
 - semená a zlomky semien všetkých kultúrnych a divorastúcich rastlín, okrem tých, ktoré sú považované za prímies,
 - zrná pšenice, raže, triticales, jačmeňa, kukurice s úplne narušeným jadrom, zrná zaparené, zhnité, zuhoľnatené a zrná bez jadra,
 - škodlivé nečistoty, ako 0,5 % hmotnosti, z toho najviac:
 - námeľ – 0,1 %
 - cesnak divý – 0,1 %
 - lipkavec obyčajný - 0,1 %,
 - mätonoh mámivý – 0,1 %
 - kúkoľ poľný – 0,1 %.

PRÍSTROJE A ZARIADENIA

váhy ($\pm 0,0001\text{g}$, váhy ($\pm 0,01\text{ g}$) , sitá s kruhovými otvormi 3,15 mm; 1,5 mm (v prípade potreby); 1 mm; 0,5 mm , pinzeta , preosievací prístroj alebo vibračný stôl , lupa , štetec , petriho miska , hodinové sklo

PRACOVNÝ POSTUP

Navážiť 10 g analytickej vzorky s presnosťou 0,01 g. Vzorku nasypať na 3 sitá s kruhovými otvormi: I.– 3,15 mm, II. – 1 mm, III. – 0,5 mm, preosiať na prístroji. Nečistoty, ktoré prepadajú sitami I., II., III., odvážiť s presnosťou 0,0001 g. Anorganické nečistoty, ktoré prepadnú sitom III., odvážiť s presnosťou 0,0001 g. Polámané semená repky, ktoré prepadnú sitom II. odvážiť s presnosťou 0,0001 g. Organické nečistoty, ktoré zostali na site I. a podiel vzorky, ktorý zostal na site II. pretriediť ručne pod lupou na semená burín; poškodené, nezrelé a naklíčené semená repky; plesnivé a naplesnené semená repky. Každú z pretriedených skupín odvážiť s presnosťou 0,0001 g. Výsledky sa zaokrúhlia na 0,1 % a vyhodnotia podľa:

STN EN ISO 658 – Olejnaté semená. Stanovenie obsahu nečistôt,

NV SR 439/2006 Z.z. o krmných surovinách. [29, 30]

3.2.2 METÓDA OBSAHU TUKU v repke olejnej

PRINCÍP metódy

Olej zo semien repky olejnej sa extrahuje na prístroji VELP SCIENTIFICA SER 148 za pomoci rozpúšťadla n-hexán p.a. Extrakčný prístroj používa dvojstupňový postup. V prvom kroku je patróna ponorená do vriaceho extrakčného činidla v extrakčnej banke. Po určitom definovanom čase je patróna z extrakčného činidla zdvihnutá a visí pod chladičom, z ktorého odkvapkáva kondenzované extrakčné činidlo a extrahuje vzorku. Po odstránení rozpúšťadla sa extrakt zväží.

PRÍSTROJE A ZARIADENIA

váhy ($\pm 0,001$ g), sušiareň (105 °C), exsikátor, laboratórny nožový mlyn GRINDOMIX GM 200, RETSCH, extrakčná patróna, extrakčná banka, extrakčný prístroj VELP SCIENTIFICA SER 148, laboratórna lyžička, varné kamienky, 250 ml kadička, štetec

CHEMIKÁLIE

n-hexán p.a.

PRACOVNÝ POSTUP

Množstvo vlhkosti v skúšobnej vzorke olejnatých semien musí byť pred začiatkom extrakcie oleja menšie ako 10 hm %.

Pracovný postup pre prípravu vzorky – mletie.

Do 250 ml kadičky navážiť 100 g reprezentatívnej vzorky, vysypať do laboratórneho mlyna a nastaviť dobu mletia 30 sec a rýchlosť mletia 7000 otáčok/min.

Pracovný postup pre extrakciu vzorky - extrakcia.

Navážiť do extrakčnej patróny 1 g namletej vzorky a vložiť extrakčnú patrónu s adaptérom do extrakčného prístroja VELP SCIENTIFICA SER 148. Do extrakčnej banky s varnými kamienkami pridať 70 ml n-hexánu. Vložiť extrakčné banky na varnú dosku a zaaretovať pomocou aretačnej páky. Zapnúť prístroj hlavným vypínačom na ovládacom paneli a otvoriť prívod chladiacej vody. Na displeji sa objaví P02 – program (180 °C, I=60 min, W=60 min, R=30 min); Stlačiť tlačidlo START, najprv svieti dióda ° C a po vyhriatí varnej dosky dióda I.

Koniec extrakcie v ponore oznámi zvukový signál, stlačiť tlačidlo ↗ a tiahlo presunúť do polohy Washing, svieti dióda W.

Koniec extrakcie parami (premývanie) oznámi zvukový signál, stlačiť tlačidlo ↗ a otočiť ventil na chladiči do vodorovnej polohy, svieti dióda R.

Koniec recyklácie rozpúšťadla oznámi zvukový signál, uvoľniť aretačnú páku. Extrakčné banky sušiť v sušiarňi pri 105 ° C 30 minút, nechať vychladnúť v exsikátore 1 hodinu, odvážiť – m_2 – prvá extrakcia v g.

Celý proces opakujeme s rovnakou vzorkou pri zachovaní rovnakého pracovného postupu a rozpúšťadla, m_4 - druhá extrakcia v g.

Sčítame obsah tuku z prvej a druhej extrakcie je výsledný hm % podiel tuku v semene repky olejnej.

3.2.3 METÓDA STANOVENIA MAKROELEMENTOV v repkovom oleji

PRINCÍP metódy

Na analytické stanovenie repkového oleja používam metódu infračerveného žiarenia s opticky spektrálnym detektorom indukčne viazanou plazmou (ICP).

PRÍSTROJE A ZARIADENIA

Prístroj Genneccis, váhy ($\pm 0,001$ g), 50 ml kadička

CHEMIKÁLIE

Technický petrolej

PRACOVNÝ POSTUP

Do 50 ml kadičky navážim 5 g homogénnej vzorky, následne pridám 5 g technického petroleja v pomere 1:1. Po zadaní parametrov do prístroja ICP mi vyhodnotí pomer nachádzajúcich sa makroprvkov v rastlinnom oleji. Tieto vyhodnotené parametre musia spĺňať požiadavky na rastlinný olej podľa normy STN 14538.

3.2.4 Vstupná kontrola repkového oleja

Rastlinný olej je hlavnou surovinou na výrobu biodieslu MERO (metylester mastných kyselín). Prednostne sa používa repkový olej, môže sa použiť aj iný rastlinný olej.

Organoleptické vlastnosti:

Vzhľad: kvapalina

Farba: žltohnedá

Vôňa: prirodzená, typická pre daný produkt, bez cudzieho zápachu.

Rastlinný olej musí vyhovovať požiadavkám na kvalitu, ktoré uvádza **Tab. 6.**

Tab. 6 Požiadavky na rastlinný olej podľa normy STN 14538 [31]

Parametre	Jednotka	Medzné hodnoty	Skúšobná metóda
Číslo kyslosti	mg KOH/g	max 5	EN 14 104
Obsah vody a nečistôt	% hmot	max 0,25	STN EN ISO 12937 EN12 662
Obsah fosforu	mg/kg	max 500	EN 14 107
Obsah vápnika	mg/kg	max 500	EN 14 107
Obsah horčíka	mg/kg	max 500	EN 14 107
Jódové číslo (len pre sójový a slnečnicový olej)		max 120	EN 14 111

Ak vstupná organická zmes nedosahuje parametre uvedené v **Tab. 6**, v procese výroby dochádza k úpravám chodu procesu výroby tzv. pomocným činnosťami procesu v rámci nastavenia kvality a výkonu celej technológie. Pomocné činnosti procesu predstavujú manuálne úkony so surovinou, pomocnými materiálmi, chemikáliami, živinami, ako aj činnosti neoddeliteľne späté so zabezpečením hygieny a sanitácie procesu, výrobných a nevýrobných priestorov tak, aby výstupný produkt vyhovoval požiadavkám na kvalitu bionafty podľa normy STN 14214 [32], ktoré uvádza **Tab. 7**.

Tab. 7 Požiadavky na kvalitu bionafty podľa normy STN 14214

Vlastnosť	Jednotky	Medzné hodnoty		Skúšobná metóda
		minimum	maximum	
Obsah metylesteru mastnej kyseliny	% (hm.)	96,5		EN 14103
Hustota pri 15 °C	kg/m³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozita pri 40 °C	mm²/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Bod vzplanutia	°C	101	–	EN ISO 2179

Vlastnosť	Jednotky	Medzné hodnoty		Skúšobná metóda
		minimu m	maximum	
				EN ISO 3679
Obsah síry	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Uhlíkový zvyšok (z 10 % destilačného zvyšku)	% (hm.)	–	0,30	EN ISO 10370
Cetánové číslo		51,0		EN ISO 5165
Obsah síranového popola	% (hm.)	–	0,02	ISO 3987
Obsah vody	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Obsah nečistôt	mg/kg	–	24	EN 12662
Korozívne pôsobenie na meď (3 h pri 50 °C)	odhad	trieda 1		EN ISO 2160
Oxidačná stálosť, 110 °C	h	6,0	–	prEN 15751 EN 14112
Číslo kyslosti	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Jódové číslo	g jódu/100 g		120	EN 14111
Metylester kyseliny linolénovej	% (hm.)		12,0	EN 14103
Polyolefinické (≥ 4 dvojité väzby) metylestery	% (hm.)		1	
Obsah metanolu	% (hm.)		0,20	EN 14110
Obsah	% (hm.)		0,80	EN 14105

Vlastnosť	Jednotky	Medzné hodnoty		Skúšobná metóda
		minimum	maximum	
monoacylglycerolov				
Obsah diacylglycerolov	% (hm.)		0,20	EN 14105
Obsah triacylglycerolov	% (hm.)		0,20	EN 14105
Voľný glycerol	% (hm.)		0,02	EN 14105ⁱ EN 14106
Kovy prvej skupiny (Na + K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Kovy druhej skupiny (Ca + Mg)	mg/kg		5,0	EN14538
Obsah fosforu	mg/kg		4,0	EN 14107

4 Výsledky a diskusia

Ako vidno z výsledkov tab. 8, nie každý druh repkového semena má rovnako kvalitatívne hodnoty. Na základe tohto vyhodnotenia si nákupca môže vybrať odrody repky olejnej, poprípade si dohodnúť zrážky z ceny.

Tab.8 Tabuľka výsledkov hm.% oleja extrakčnou metódou

Repkové semeno	Prvá extrakcia [g]	Druhá extrakcia [g]	Množstvo oleja hm v % pomocou vzťahu: $[(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)] * 100 / n$
Vzorka č.1	0,452	0,286	38,68
Vzorka č.2	0,335	0,221	35,11
Vzorka č.3	0,502	0,323	41,82
Vzorka č.4	0,498	0,278	39,26
Vzorka č.5	0,432	0,261	38,42

Zaznamenávame rôznorodosť výsledkov makrorvkov (tab.9) v intervale hodnôt: P (3,12-149,91 mg.kg⁻¹), Ca (0,62-85,91 mg.kg⁻¹), Mg (0,15-26,64 mg.kg⁻¹).

Tab.9 Tabuľka makroprvkov stanovených na prístroji ICP

Repkový olej	Navážka vzorky č.1	Navážka vzorky č.2 + petrolej	P [mg.kg ⁻¹]	Ca [mg.kg ⁻¹]	Mg [mg.kg ⁻¹]
Vzorka č.1	5,965	10,179	12,089	7,453	2,462
Vzorka č.2	5,841	10,077	3,12	0,62	0,15
Vzorka č.3	5,485	10,499	10,34	8,65	1,82
Vzorka č.4	5,109	10,616	28,16	16,36	11,93
Vzorka č.5	5,027	10,106	149,91	85,91	26,64

5 Návrh na využitie poznatkov

Výsledky môžem posúdiť na overenie kvalitatívnych hodnôt vstupných a výstupných produktov. Predstavujú udržanie chodu procesu v rámci nastavenia kvality a výkonu pre ďalšie spracovanie v technologickom procese.

6 Záver

Zat'azenie životného prostredia výfukovými plynmi motorov je obrovské a prináša stále väčšie a väčšie problémy. Svet očakáva zlepšenie. Rozšírením alternatívnych palív sa môžu výrazne zmeniť ekologické a technické ukazovatele. Bionafta patrí do kategórie palív vyrábaných z obnoviteľných zdrojov energie.

MERO je 100% prírodné palivo, ktoré sa používa ako náhrada za naftu vyrobenú z ropy a má perspektívu nahradiť naftu vyrábanú z ropy, ktorej zásoby sa stále znižujú.

Ako je popísané v práci z technického hľadiska ide o metylester repky olejnej (prípadne iného rastlinného oleja), ktorý sa tvorí transesterifikáciou.

Na Slovensku sa výrobou MERO zaoberá viacero spoločností, medzi ne patrí aj spoločnosť MEROCO, a.s. z Leopoldova, ktorá spustila výrobu v prvom štvrtroku 2008 a je najväčším výrobcom bionafty v regióne s ročnou produkciou 100 000 ton.

Výroba bionafty, ktorá sa primiešava do nafty jako zmesné palivo, má pre Slovensko viaceré pozitívne dôsledky. Medzi ne patrí aj zníženie závislosti Slovenska na dovoze ropy, rast slovenskej ekonomiky, zaangažovanosť väčšieho počtu ľudí v nadväzujúcich činnostiach, najmä v poľnohospodárstve a doprave a v neposlednej rade skvalitnenie životného prostredia, pretože v porovnaní s čistou naftou sa použitím bionafty znižujú emisie skleníkových plynov.

Ekonomický rozvoj si vyžaduje šetrný prístup aj k zdrojom energie. Uspokojovanie potrieb súčasnej generácie bez toho, aby bola výrazne ohrozená existencia budúcich generácií sa stáva prioritou ekologicky zmýšľajúceho človeka 21. storočia.

Použitá literatúra

- [1] PAHL, G.: *Biodiesel, Growing a New Energy Economy*, Published: Chelsea Green, ISBN 978-1-933392-96-7, 2008, 370
- [2] KYJOVSKÝ, M.: *Energie z biomasy VI.*: Sborník příspěvků ze semináře. Ostrava: Technická univerzita, 2007. 119 s.
- [3] CVENGROŠ J., KLEINOVÁ A.: *Fame z opotrebovaných fritovacích olejov*, 2009
- [4] CVENGROŠ J., LENGYEL J.: *Zložky neminerálnej povahy v mazacích olejoch* 2008
- [5] CVENGROŠ J., POVAŽANEC F.: *Production and Treatment of Rapeseed Oil Methyl Esters as Alternative Fuels for Diesel Engines*. 1996
- [6] MIKULEC J., CVENGROŠ J.: *Hodnotenie biozložiek pre výrobu motorových palív*, Štúdia pre MH SR, november 2006, Bratislava, 50 s.
- [7] CVENGROŠ J., MIKULEC J.: *FAME a možnosti ich produkčného a technologického rozvoja*, Zborník 8. medzinárodného seminára TECHAGRO 2008, Brno
- [8] KLEINOVÁ A., PALIGOVÁ J., et al: *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 72 (2007) 177-182.
- [9] *Rastlinné oleje*. [online], aktualizované 2010. [cit. 09.05.2010]. Dostupné na: <http://www.inforse.org/europe/fae/DOPRAVA/paliva/Bionafta.htm>
- [10] Projekt EÚ z Fondu INTERREG IIIA SK/AT, „Štúdia komplexného využitia technických odrôd repky olejnej na energetické účely s overením alternatívnych technológií.“ 14110200006, 2006 „Čiastková štúdia využitia technického oleja ako motorového paliva“
- [11] Projekt EÚ z Fondu INTERREG IIIA SK/AT, „Štúdia komplexného využitia technických odrôd repky olejnej na energetické účely s overením alternatívnych technológií.“ 14110200006, 2006 „Čiastková štúdia využitia technického oleja ako paliva pre kuchynské sporáky na olej“
- [12] MIKULÍK, M., MÜLLEROVÁ, J.: *Technológia výroby metylesterov repky olejnej*, Energia z biomasy VI. – odborný seminár, Ostrava 2007
- [13] *Příprava a charakterizace bionafty*, Laboratorné cvičenia, VŠ Chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie ropy a alternatívnych paliv
- [14] VAJER, L., SKOUMALOVÁ, L.: *Zpracování bionafty* [online]. 2001 [cit. 2009-03-10]. Dostupný z : <http://envi.upce.cz/pisprace/prezenci/2e_10_001.doc>.
- [15] DUBÉ, MARC, A., et al.: (2007). “Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions”. *Energy & Fuels* 21: 2450-2459. American Chemical Society. Retrieved on 2007-11-01.

- [16] SLÁBOVÁ, M.: *Ochrana a tvorba životního prostředí*, České Budějovice: 2006
- [17] PATOREK, Z. - KÁRA, J. - JEVIČ, P.: *Biomasa, obnovitelný zdroj energie*. Praha 8 : FCC Public, 2004. ISBN: 80-86534-06-5.
- [18] PEPICH, Š.: *Teplota tavitelnosti popola. s.l. : Technický a skúšobný ústav poľnohospodársky, Rovinka. Brno, 2010*
- [19] LOMEN, M.: *Indukčne viazaná plazma s optickým emisným spektrometrom*, 2010
- [20] LOMEN, M.: *Fyzikálno-chemické metódy používané v petrochémií, analýze olejov a mazív*, 2010
- [21] LOMEN, M.: *Použitie RTG spektrometra na analýzu síry v procese kontroly a výroby palív a mazacích látok*, 2010
- [22] MIKULEC J., CVENGROŠ J.: *Biopalivá vo svetle nových hodnotení a prístupov – súčasný stav a pokroky vo výskume, vývoji a využití v praxi*, 2009
- [23] MIKULEC J., CVENGROŠ J.: *Biopalivá vo svetle nových hodnotení a prístupov – súčasný stav a pokroky vo výskume, vývoji a využití v praxi*, GreenCar. Nitra 2009
- [24] *BH spoločnosť*. [online]. aktualizované 2009. [cit. 31.03.2011]. Dostupné na: <http://www.enviral.sk>
- [25] Zákon z 21. júna 2006 Potravinového kódexu SR, Nariadenia vlády SR č. 439/2006 Z.z. o krmných surovinách
- [26] Výnos z 15. marca 2004 č. 608/3/2004- 100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca kontaminanty v potravinách (oznámenie č. 241/2004 Z. z.)
- [27] Zákon z 21. júna 2006 Nariadenie vlády SR č.438/2006 Z.z. o nežiaducich látkach v znení neskorších predpisov.
- [28] STN 462300-2: 2007, *Olejnaté semená. Časť 2: Semeno repky olejky*
- [29] STN EN ISO 658: 2011, *Olejnaté semená. Stanovenie obsahu nečistôt*
- [30] Zákon z 21. júna 2006 Nariadenie vlády SR 439/2006 Z.z. o krmných surovinách
- [31] STN 14538:2010, *Deriváty tukov a olejov*
- [32] STN 14214: 2002, *Motorové palivá. Metylestery mastných kyselín (MERO) pre naftové motory. Požiadavky a skúšobné metódy*.