

BADANIA WPŁYWU PARAMETRÓW TŁOCZENIA NA ZAWARTOŚĆ  
KWASÓW KARBOKSYLOWYCH ORAZ GLICEROLU W OLEJU  
RZEPAKOWYM

*Janusz Jakóbiec<sup>1</sup>, Cezary Bocheński<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institut Technologii Nafty, ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
e-mail: janusz.jakobiec@itn.com.pl

<sup>2</sup>SGGW Wydział Inżynierii Produkcji, ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa

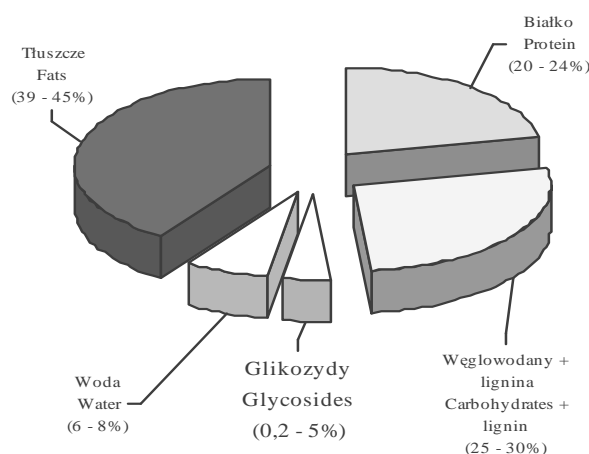
**Streszczenie.** W artykule zamieszczono informacje dotyczące podstawowych składników nasion rzepaku i średniego udziału kwasów tłuszczowych oraz wpływu parametrów tłoczenia oleju na rodzaj i ilość kwasów tłuszczowych. Ponadto przedstawiono wyniki badań laboratoryjno-chromatograficznych próbki oleju rzepakowego tłoczonego na zimno w zakresie oceny właściwości fizykochemicznych.

Słowa kluczowe: rzepak, tłoczenie, chromatografia

WSTĘP

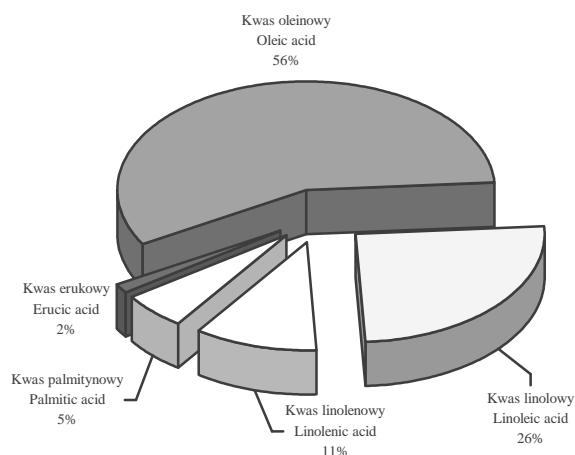
Właściwości paliw mineralnych i wytworzonych na bazie oleju rzepakowego różnią się w pewnym zakresie. Różnice te wynikają z odmiennych właściwości fizykochemicznych surowców, z których są wytwarzane oraz przyjętej technologii wytwarzania [1,2]. Ropa naftowa, podstawowy surowiec do wytwarzania paliw silnikowych, stanowi mieszaninę różnych węglowodorów o cechach zależnych od miejsca wydobycia. Natomiast podstawowymi składnikami nasion rzepaku są tłuszcze, węglowodany i białko – rysunek 1.

Olej rzepakowy jest produktem przetwarzania nasion rzepaku, przy czym dwie trzecie ciężaru w stanie wysuszonym stanowią olej i surowe proteiny. Nasiona rzepaku w stanie pełnej dojrzałości mają średnicę 1,5-3,0 mm. Masa tysiąca nasion (MTN) nasion rzepaku ozimego wynosi 4-6 g, a jarego 2,4-4,4 g. W stanie dojrzałości nasiona rzepaku składają się z 12-16% białka oraz 31-34% surowego włókna, co stanowi znaczącą wartość odżywczą w paszach. Jedną trzecią surowego włókna stanowi niestrawna lignina. Wysuszone nasiona rzepaku o małej wilgotności (6-8%) zawierają 39-45% oleju.



**Rys. 1.** Składniki nasion rzepaku  
**Fig. 1.** Ingredients of rape seeds

wodują nieprzydatność surowego oleju rzepakowego do bezpośredniego spalania w silnikach wysokoprężnych [3]. Poddanie oleju rzepakowego estryfikacji znacznie poprawia takie właściwości paliwa, jak skład frakcyjny, lepkość, liczbę cetanową, masę molową, temperaturę blokowania zimnego filtra (CFPP), zawartość siarki i inne.



**Rys. 2.** Średni udział kwasów tłuszczowych w nasionach rzepaku  
**Fig. 2.** Average percentage of fatty acids in rape seeds

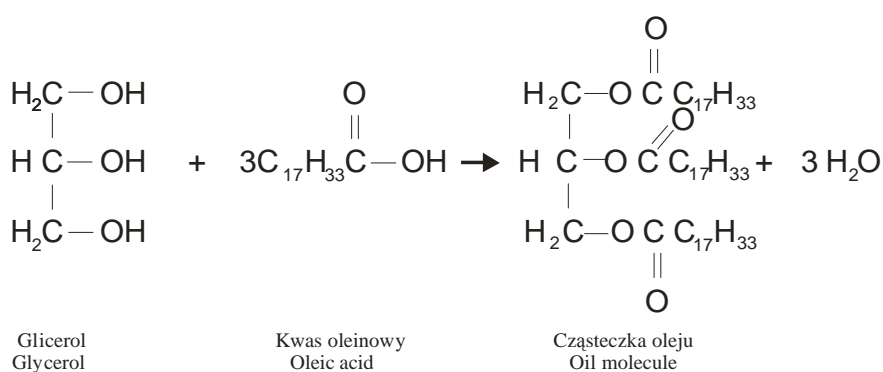
olej rzepakowy, jak wszystkie olej roślinne, powstaje z trihydroksylowego alkoholu (glicerolu) i jednego, dwóch lub trzech kwasów tłuszczowych. Triglicerydy stanowią 97% olejów roślinnych, tzn. wszystkie trzy grupy OH w glicer-

Wytłoczony z rzepaku olej jest surowcem wyjściowym do pozyskiwania estrów oleju rzepakowego. Głównymi składnikami oleju są nienasycone kwasy tłuszczowe. Triglicerydy oleju rzepakowego są bardzo dużymi cząsteczkami, a ich spalanie jest trudne. Olej rzepakowy posiada w stosunku do oleju napędowego znacznie większą masę molową, kilkakrotnie wyższą lepkość oraz wysoką temperaturę odparowania. Różnice te powodują

nieprzydatność surowego oleju rzepakowego do bezpośredniego spalania w silnikach wysokoprężnych [3]. Poddanie oleju rzepakowego estryfikacji znacznie poprawia takie właściwości paliwa, jak skład frakcyjny, lepkość, liczbę cetanową, masę molową, temperaturę blokowania zimnego filtra (CFPP), zawartość siarki i inne. Nowe odmiany rzepaku, wolne od kwasów erukowych, z dużą zawartością tłuszczów olejowych i wartościowym biologicznie białkiem, stanowiąc będą jeszcze cenniejszy surowiec wykorzystywany nie tylko do celów spożywczych, ale i technicznych. Średni udział kwasów tłuszczowych w nasionach rzepaku przedstawiono na rysunku 2 [4].

Olej rzepakowy, jak wszystkie olej roślinne, powstaje z trihydroksylo-

rolu są związane przez jednakowe lub różne reszty kwasów tłuszczowych. Mechanizm powstawania oleju przedstawiono na rysunku 3.



**Rys. 3.** Mechanizm powstawania oleju rzepakowego

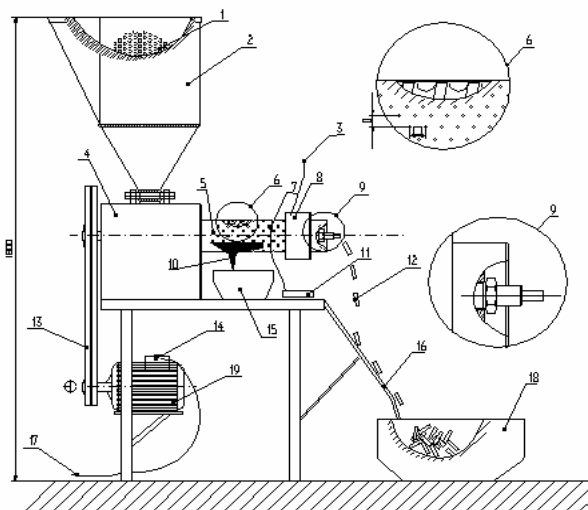
**Fig. 3.** Mechanism of rapeseed oil formation

Istotną różnicą, w stosunku do oleju mineralnego jest zawartość w oleju rzepakowym około 12% tlenu, który zmniejsza jego wartość opałową. Jeżeli wszystkie grupy OH glicerolu przereagują z kwasami tłuszczowymi to powstaje cząsteczka oleju rzepakowego o masie 800-1000 g·mol<sup>-1</sup> (wzór ogólny C<sub>54</sub>H<sub>114</sub>O<sub>6</sub>). Olej napędowy przy wzorze sumarycznym C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> ma znacznie mniejszą masę – około 226 g·mol<sup>-1</sup>. Są glicerydy, zawierające w cząsteczce trzy identyczne reszty kwasu tłuszczowego tzw. triacyloglicerole proste. Triglicerydy olejów naturalnych zawierają co najmniej dwie różne reszty kwasów tłuszczowych, określają chemiczno-fizyczne i biologiczne właściwości oleju oraz związane z tym możliwości stosowania ich. Średni skład pierwiastkowy oleju rzepakowego jest następujący: C – 77%, H – 10%, O – 10,5%. Wartość opałowa takiego oleju wynosi ok. 36,7 MJ·kg<sup>-1</sup>.

Na rodzaj i ilość kwasów tłuszczowych mają wpływ parametry technologii wyłaczania oleju. Celem badań była ocena zmiany zawartości kwasów w oleju rzepakowym w zależności od parametrów tłoczenia.

#### PROGRAM BADAŃ – STANOWISKO BADAWCZE

Program badań obejmował badania stanowiskowe i laboratoryjne. Celem badań stanowiskowych było określenie wpływu technologii tłoczenia oleju z nasion rzepaku przy zmiennej prędkości obrotowej śruby tłoczącej i średnicy dyszy roboczej na rodzaj oraz ilość estrów kwasów tłuszczowych [5]. Badania stanowiskowe przeprowadzono przy użyciu prasy ślimakowej firmy Fermet-Duo, którego schemat przedstawiono na rysunku 3.



**Rys. 3.** Schemat prasy ślimakowej firmy Fermet-Duo

(1 – nasiona rzepaku, 2 – kosz zasypowy, 3 – przewód zasilający grzałkę, 4 – korpus, 5 – głowica robocza, 6 – śruba tłocząca, 7 – termopara, 8 – grzałka, 9 – dysza końcowa, 10 – olej rzepakowy, 11 – miernik temperatury M 300D, 12 – wytlók rzepakowy, 13 – przekładnia pasowa, 14 – falownik SJ 100 030HFE, 15 – zbiornik na olej rzepakowy, 16 – pochylnia metalowa, 17 – przewód zasilający silnik elekt., 18 – pojemnik na wytlók, 19 – silnik elektryczny)

**Fig. 3.** Schematic of worm press made by Fermet-Duo Co

(1 – rape seeds, 2 – charging hopper, 3 – power connector heater, 4 – trunk, 5 – working head, 6 – pressing screw, 7 – thermocouple, 8 – heater, 9 – final snout, 10 – rapeseed oil, 11 – temperature sensor M 300D, 12 – rapeseed oil cake, 13 – belt transmission, 14 – inverter SJ 100 030 HFE, 15 – rapeseed oil reservoir, 16 – metal ramp, 17 – power supply to electric motor, 18 – container for oil cake, 19 – electric motor)

Badania laboratoryjne przedmiotowych próbek oleju rzepakowego dotyczyły określenia właściwości fizykochemicznych, w tym zawartości [6]:

- estrów metylowych kwasów tłuszczowych,
- kwasów karboksylowych,
- monoacylogliceroli,
- diacylogliceroli,
- triacylogliceroli,
- wolnego glicerolu,

przy zmiennych parametrach tłoczenia:

- prędkości śruby tłoczącej (20, 40 i 60 obr·min<sup>-1</sup>),
- średnicy dyszy roboczej (Φ6, Φ8 i Φ10 mm) kształtującej ciśnienie tłoczenia,
- temperatury głowicy roboczej.

Zmianę prędkości obrotowej silnika uzyskano poprzez dołączenie falownika, dzięki któremu możliwe było płynne regulowanie obrotów. Zmianę temperatury głowicy roboczej podczas procesu tłoczenia oleju zapewnia załączona grzałka.

Badania laboratoryjne przeprowadzono zgodnie z obowiązującą specyfikacją EN 14214 i wymaganymi metodami badań – tabela 1.

### WYNIKI BADAŃ

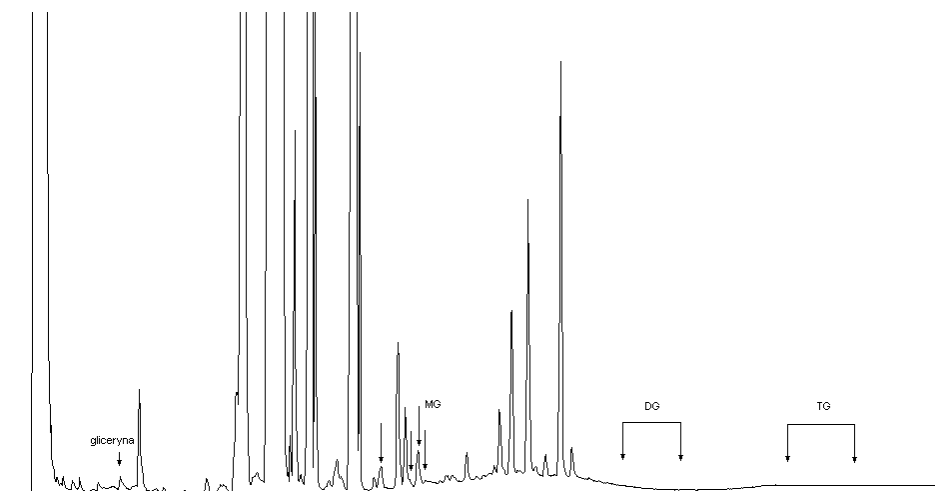
W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych próbki oleju rzepakowego pozyskanego podczas tłoczenia na zimno, przy prędkości obrotowej 40 obr·min<sup>-1</sup> i średnicy dyszy roboczej  $\Phi 6$  mm w zakresie zawartości kwasów karboksylowych.

**Tabela 1.** Badane właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego otrzymanego na stanowisku badawczym podczas tłoczenia na zimno

**Table 1.** Physicochemical properties of rapeseed oil obtained by pressing seeds at low temperature

Badana właściwość – Tested property	Jedn. Unit	Wynik pomiaru Result	Metody badania wg Test method according to
Zawartość kwasów karboksylowych:			
– C <sub>14:0</sub> (kwas mirystynowy - miristic acid)	% (m·m <sup>-1</sup> )	–	PN-EN ISO 5508
– C <sub>16:0</sub> (kwas palmitynowy – palmitic acid)		4,4	
– C <sub>16:1</sub> (kwas palmitooleinowy – palmitoleic acid)		0,2	
– C <sub>18:0</sub> (kwas stearynowy – stearic acid)		1,4	
– C <sub>18:1</sub> (kwas oleinowy – oleic acid)		52,6	
– C <sub>18:2</sub> (kwas linolowy – linoleic acid)		19,3	
– C <sub>18:3</sub> (kwas lineolenowy – linolenic acid)		9,7	
– C <sub>20:0</sub> (kwas arachidowy – arachidic acid)		0,5	
– C <sub>20:1</sub> (kwas eikozenowy – eicosenoic acid)		3,8	
– niezidentyfikowane nienasycone (unidentified unsaturated fatty acids) C <sub>20</sub>		0,1	
– C <sub>22:0</sub> (kwas behenowy – behenic acid)		0,4	
– C <sub>22:1</sub> (kwas erukowy – erucic acid)		7,0	
– niezidentyfikowane nienasycone (unidentified unsaturated fatty acids) C <sub>22</sub>		0,1	
– C <sub>24:0</sub> (kwas lignocerynowy – lignoceric acid)		0,7	
– C <sub>24:1</sub> (kwas nerwonowy - nervonic acid)		0,2	
– niezidentyfikowane (unidentified) C <sub>16</sub>		0,2	
– niezidentyfikowane (unidentified) C <sub>18</sub>	–		
Suma – Total		100,0	

Oznaczenia zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli przedstawiono na rysunku 4



**Rys. 4.** Chromatogram oznaczenia zawartości wolnego i ogólnego glicerolu oraz mono-, di- i triacylogliceroli w próbce oleju rzepakowego

**Fig. 4.** Chromatogram of the determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents in a sample of rapeseed oil

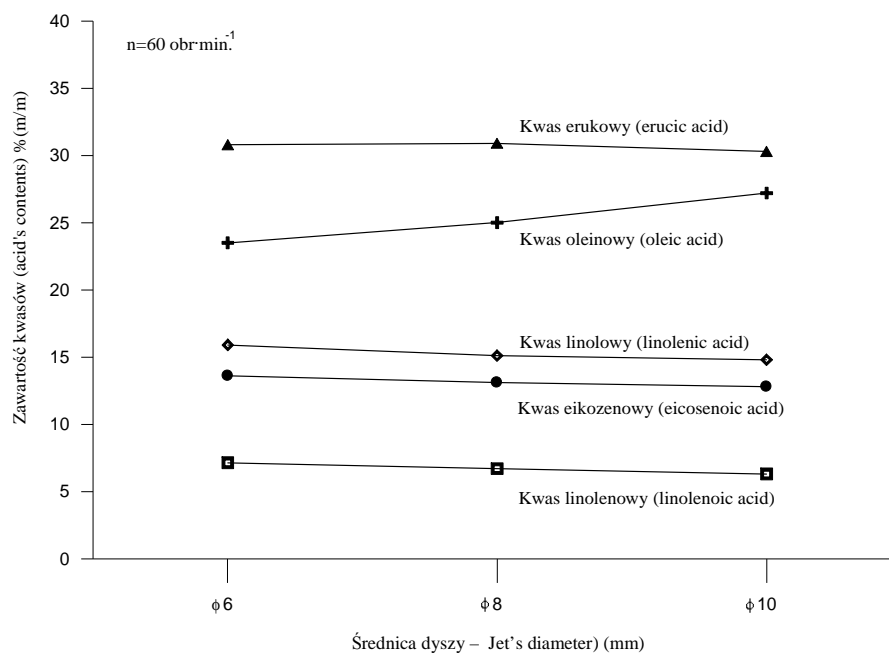
Zwiększenie średnicy dyszy przy takich samych obrotach tj. 40 obr.min.<sup>-1</sup> spowodowało zmianę zawartości poszczególnych kwasów, co przykładowo przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zmiana zawartości kwasów w zależności od średnicy dyszy i prędkości obrotowej

**Table 2.** Contents of fatty acids in the function of jet diameter and the rotation speed

Rodzaj kwasu – Type of acid %(m·m <sup>-1</sup> )	Średnica dyszy roboczej Working jet diameter (mm)		
	Φ 6	Φ 8	Φ 10
Kwas oleinowy – Oleic acid	35,8	24,6	25,9
Kwas linolowy – Linoleic acid	17,4	16,0	15,9
Kwas linolenowy – Linolenic acid	8,4	7,2	7,2
Kwas eikozenowy – Eicosenoic acid	8,4	13,2	12,6
Kwas erukowy – Erucic acid	22,4	29,7	29,5

Podobne zmiany otrzymano przy prędkości 20 obr·min<sup>-1</sup> i 60 obr·min<sup>-1</sup>. Na rysunku 5 przedstawiono graficznie zawartość %(m·m<sup>-1</sup>) kwasów oleinowego, linolowego, linolenowego, eikozenowego i erukowego w zależności od średnicy dyszy i obrotów.



**Rys. 5.** Zawartość kwasów oleinowego, linolowego, linolenowego, eikozenowego i erukowego w zależności od średnicy dyszy i obrotów

**Fig. 5.** Contents of oleic, linoleic, linolenic, eicosenoic and erucic acid in the function of jet diameter and the speed of rotation (rpm)

#### PODSUMOWANIE

Badania stanowiskowe próbek oleju rzepakowego pozyskanych podczas tłoczenia nasion rzepaku na zimno w tłoczni ślimakowej firmy Fermet-Duo upoważniają do stwierdzenia, że zwiększenie średnicy dyszy roboczej przy tych samych obrotach śruby tłoczni  $n = \text{obr} \cdot \text{min}^{-1}$  wpływa na zawartość (udział %(m·m<sup>-1</sup>)) poszczególnych kwasów (tab. 2). Badania laboratoryjne oleju rzepakowego w zakresie oceny właściwości fizykochemicznych wg obowiązującej specyfikacji PN-EN ISO 5508 wykazały największą zmianę zawartości %(m·m<sup>-1</sup>) kwasu oleinowego, linolowego, linolenowego, eikozynowego i erukowego. Wśród kwasów karboksylowych w próbkach oleju rzepakowego dominowały kwasy: erukowy i oleinowy. Reasumując można powiedzieć, że badania stanowiskowe w sposób istotny

wpływają na rodzaj i ilość kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym podczas tłoczenia na zimno, zaś badania laboratoryjne – chromatograficzne pozwoliły na wnikliwą ocenę ich właściwości fizykochemicznych.

#### PIŚMIENNICTWO

1. **Bocheński C. I.:** Biodiesel paliwo rolnicze. Wyd. SGGW, Warszawa, 2003
2. Praca zbiorowa: Wyniki badań niepublikowanych wykonanych w ramach projektu badawczego „Badania wpływu parametrów wtrysku i właściwości paliwa na proces spalania w silniku o ZS przy zastosowaniu układu paliwowego Common Rail”; Projekt badawczy 5 T12D01723. Kierownik projektu C. I. Bocheński.
3. **Reisner W.:** Ermittlung von Motor und verbrennungstechnischen Kenndaten an einem Dieselmotor mit Direkt einspritzung bei Betrieb mit unterschiedlich aufbereitetem Rapsöl; Forschrift VDI, 35-42, 316/1997.
4. **Podkówka W.:** Rzepak jako surowiec do produkcji biodiesla i pasz. Materiały konferencyjne : Nowoczesne technologie w rolnictwie. Biodiesel, 6–20, Łódź, 2002
5. **Wiechetek J.:** Wpływ wybranych parametrów tłoczenia na ilość oraz jakość uzyskanego oleju rzepakowego. XIV Konferencja Studentów. Problemy Inżynierii Rolniczej i Leśnej. Wyd. SGGW Warszawa, 15-44, 2005.
6. **Jakóbiec J.:** Raport z badań laboratoryjnych paliw silnikowych. Sprawozdanie Nr 71/BE/05 ITN 2005 z realizacji projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych Nr projektu badawczego 5 T12D 017 23 (kierownik projektu prof. dr hab. inż. Cezary I. Bocheński).

#### A STUDY ON THE INFLUENCE OF PRESSING PARAMETERS ON THE CONTENTS OF CARBOXYLIC ACIDS AND GLYCEROL IN RAPESEED OIL

*Janusz Jakóbiec<sup>1</sup>, Cezary Bocheński<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Petroleum Processing, ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
e-mail: janusz.jakobiec@itn.com.pl

<sup>2</sup>Warsaw Agricultural University, Department of Production Management and Engineering  
ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa

**Abstract.** The paper contains information about the composition of rape seeds, average percentage of fatty acids and the influence of pressing parameters on the type and the quantity of fatty acids. Moreover, it includes the results of laboratory-chromatographic analysis of a sample of rapeseed oil obtained by pressing seeds at low temperature; also there is an assessment of the physico-chemical properties.

**Key words:** rapeseeds, oil pressing at low temperature, chromatography