

سخنی چند درباره سلکتیویته روغن‌های ئیدرژنه

نوشته‌ی :

محمد امین - محمدی

مشاور شرکت سهامی کارخانجات اتکا

درصنعت تهیه روغن نباتی جامد از طریق هیدرژنه کردن روغن‌های نباتی مایع ، مسئله سلکتیویته بحث‌شایان اهمیتی را تشکیل میدهد .

میدانیم که بانساندن هیدرژن بر روی بند یا بندهای دوتائی روغنهای مایع (سیر نشده) بکمک کاتالیزور ، روغن مایع شکل جامد بخود میگیرد .

اینکه درجه شرایطی ئیدرژن روی بندهای دوگانه نشانده شود ، محصولاتی تولید خواهد شد که از نظر کیفیت تفاوت‌های اساسی خواهد داشت .

آنچه از نتیجه آزمایشات و تجربیات نتیجه گیری شده ، وقتی روغن مایع بطریق سلکتیوئیدرژنه خواهد شد که شرایط زیر در جریان ئیدرژنه کردن آن مراعات شود .

۱ - فشار ئیدرژن کم باشد (۳۰ تا ۲ اتمسفر)

۲ - سرعت بهم زدن روغن آهسته باشد (مثلاً ۱۰ دور در دقیقه)

۳ - کاتالیزور بمقدار بیشتری مصرف شود (۶٪ - ۰.۳٪)

۴ - حرارت بیشتر و حدود ۱۶۰ - ۲۰۰ درجه سانتیگراد باشد

اگر این شرایط مراعات شود ، اسید چرب نخست شیمی سوربه و سپس نیمه ئیدروژنه میگردد و محصول بدست آمده روغنی سلکتیو خواهد بود .

به بینیم شیمی سوربسیون Chimi Sorbtion چیست؟

طریقه نشستن ئیدروژن روی بندهای دوتائی روغن بدین نحو است که نخست بند دوتائی باز میشود و

ملکول اسید چرب بسطح نیکل (کاتالیزور) متصل میشود (اینعمل را شیمی سوربسیون می نامند) و این ملکول

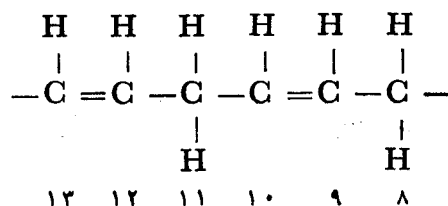
میتواند با اتم ئیدرژن در سطح نیکل ترکیب شود و تشکیل محصول نیمه ئیدرژنه بدهد که هنوز یک بند

کربن به کاتالیزور متصل است. سپس اتم دیگر با ملکول اسید چرب ترکیب و ارتباط کربن با کاتالیزور قطع میگردد.

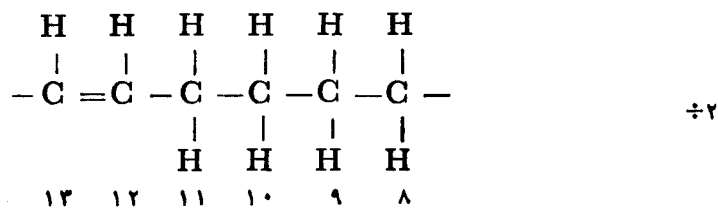
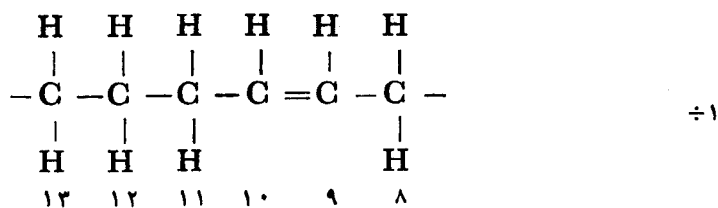
در هیدروژناسیون سلکتیو، اسیدهای ایزومر نیز بوجود میاید.

مثال - در جریان ئیدرژنه اسید لینولئیک Acide—Linoleique که دارای دو بند دوتائی روی

کربن های (۹ - ۱۰) و (۱۲ - ۱۳) هست بشکل زیر :



دو شکل اسید اولئیک Acide Qleique میتواند بوجود بیاید .



این دو شکل اسید اولئیک دارای وزن ملکولی مساوی هستند و فرمول خام آنها نیز $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ میباشد

معهدا یکی نیستند زیرا بند دوتائی آنها بین اتمهای مختلف کربن نشسته است و نقطه ذوب آنها یکی نیست

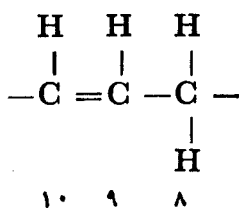
در فرم اول ئیدرژن بند ۱۲ - ۱۳ را پر کرده و در فرم دوم بند ۹ - ۱۰ را سیر نموده است.

۳ - ممکنست در جریان ئیدروژنه کردن ایزومر وضعی (Isomer—Position) بوجود بیاید و این

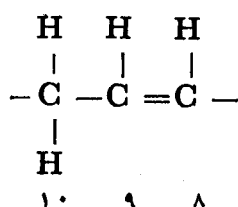
وقتی تحقق میپذیرد که ملکول نیمه ئیدرژنه، یک اتم ئیدرژن بخود گرفته ولی از کربن دیگر همان مولکول

یک اتم ئیدرژن جدا شود.

مثال - اگر بند ۹ - ۱۰ اسید لینولئیک را که دارای شکل زیر است در نظر بگیریم :

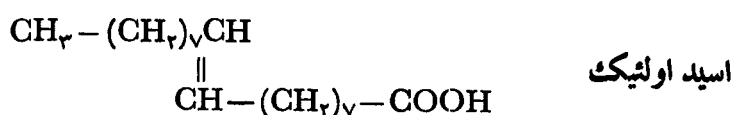


ایزومر اولئیک فرم وضعی بشکل زیر بوجود میآید :

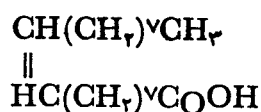


ε - اگر ملکول نیمه هیدرژنه . ۱۲ درجه دوریند خود بگردد و اتم هیدرژن را از دست بدهد سپس از کاتالیزور جدا شود ایزومر ترانس معروف به ایزومر هندسی تشکیل میگردد .

مثال : اسید اولئیک و اسید الائیڈیک (Acide Elaïdique)



اسید الائیڈیک ترانس « TRANS »



میدانیم که این دو اسید چرب علیرغم وزن ملکولی و فرمول خام یکسان $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ باهم تفاوت کلی دارند و از جمله اولی بحالت مایع و دومی جامد است . طبق آزمایشاتی که در Drew's. Chemical. CO. U. S. A با کاتالیزور ساخت آن کمپانی بعمل آمده اگر دو روغن مایع را که دارای مشخصات زیر باشند .

نمونه شماره ۲ (روغن مایع)	نمونه شماره ۱ (روغن مایع)	
٪۹۷۶	٪۹۷۶	اسید پالمیتیک
٪۳۷۵	٪۴۷۳	اسید استاریک
٪۲۴۷۴	٪۲۴	اسید اولئیک
٪۵۶۷۱	٪۵۵۷۶	اسید لینولئیک
٪۶۷۴	٪۶۷۵	اسید لینولنیک
۱۳۲۷۸	۱۲۶۷۴	اندیس ید
٪۰۷۱	٪۰۷۱۲	اسید چربی آزاد
۳۷۶	۵۶ میلی اکیوالان اکسیژن فعال در کیلو	اندیس پراکسید
٪۴۷۱	٪۳۷۸	ایزومر ترانس

بطریق سلکتیو با شرایط زیر هیدروژنه شوند روغنهای جامدی در حد مشخصات زیر بدست میآید.

نیکل بکار رفته ۰.۱۵٪ (بصورت کاتالیست ۰.۶ ر.ر.٪)

حرارت 160°C

فشار هیدروژن ۱ اتمسفر

زمان هیدروژنه کردن برای نمونه شماره یک ۱.۶ دقیقه و شماره ۲ ۵۵ دقیقه

نمونه شماره ۲ (جامد)

نمونه شماره ۱ (جامد)

اسید پالمیتیک	٪۹۷۸	٪۸۷۶
اسید استاریک	٪۹۷۷	٪۵
اسید اولئیک	٪۶۷	٪۷۳۷۲
اسید لینولئیک	٪۱۳۵	٪۱۳۷۲
اسید لینولنیک	٪-	٪-

موارد مهمی که از دو آزمایش بالا نتیجه گیری میشود عبارتست از:

۱ - اندیس پراکسید روغن شماره ۱ زیاد بوده و کاتالیزور را مسموم کرده و مدت ئیدروژنه شدن طولانی شده است.

۲ - مقدار ایزومرها بهمین علت بالا رفته و بعلاوه بر مقدار استارین ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) افزوده شده است.

۳ - ئیدروژناسیون بطریق سلکتیو انجام شده بدینمعنی که:

- جزء لینولنیک بکلی تغییر شکل یافته به لینولئیک و سپس قسمت اعظم آن به اولئیک تبدیل شده است.

- قسمت اعظم جزء لینولئیک به اولئیک تغییر شکل یافته است.

- قسمت لازم اسید لینولئیک (حدود ۱۳٪) باقیمانده است که برای بدن مفید است.

- تغییر شکل کلی اسید لینولنیک، و قسمت اعظم اسید لینولئیک پایداری روغن (*Stabilité*) را افزایش داده است.

- اسیدهای چرب سیر شده نسبت بنمونه اصلی (روغن مایع) افزایش مختصری را نشان میدهد.

- فاصله نقطه ذوب و انجماد که مشخصه یک روغن ئیدروژنه سلکتیو است کمتر از این فاصله در یک روغن ئیدروژنه غیر سلکتیو میباشد.

این بود اصولی از نحوه ئیدروژنه کردن سلکتیو روغنهای نباتی با این تفاوت که ئیدروژنه کردن روغنهای مختلف نباتی بحکم تجربیات و آزمایشات معموله کلاً یکسان نیست و میزان فشار و حرارت و مقدار کاتالیزور بخصوص در روش های مختلف تفاوتی دارد.

در ایران برای تهیه روغن نباتی جامد یا مارگارین از روغنهای تخم پنبه - آفتابگردان - سویا استفاده میشود.

نسبت اختلاط این روغنها نزد تولیدکنندگان متفاوت است مقدار روغن تخم پنبه مصرفی از ۱۰ تا ۱۰۰٪ است بعضی بنسبت ۵۰ - ۵۰٪ از روغن تخم پنبه و آفتابگردان یا سویا استفاده میکنند و بعضی روغن سویا با افزودن ۱۰ - ۲۰٪ روغن تخم پنبه بکار میبرند.

در بعضی از کارخانهای روغن نباتی ایران روغنها جداگانه هیدرژنه و مخلوط میشوند و بعضی دیگر مخلوط را یکجا ئیدرژنه میکنند که البته ئیدرژنه کردن جداگانه هر روغن و اختلاط بعدی آن بهتر است.

زیرا وجود بعضی ناخالصیها مانند فسفاتیدها یا پراکسید یا رنگ میتواند موجب مسموم کردن کاتالیزور و تأخیر در جامد ساختن روغن شود و در صورت جدا ئیدرژنه کردن هر روغن این تأخیر شامل روغنی که ناخالصی همراه داشته میشود نه هر دو روغن.

از طرفی کیفیت اسیدهای چرب متشکله هر روغن ایجاب میکند که بهترین که شرایط مناسب جامد کردن از نظر میزان حرارت، فشار ئیدرژن و مقدار کاتالیزور برای آن روغن انتخاب و اجرا شود که در دو روغن مخلوط اجرای این نظر مشکلتتر خواهد بود.

در مورد روغنهای تخم پنبه و سویا، کارخانهای روغن نباتی ایرانی تجربه بیشتری دارند زیرا سرو کار آنها با این روغنها بیشتر بوده است ولی در مورد روغن آفتابگردان این تجربه کمتر است.

حتی از نظر جنبه های نظری از تصفیه و جامد کردن روغن آفتابگردان اطلاعات کمتری در دست است زیرا منابع علمی غرب کمتر با این روغن آشنائی داشته اند ولی در کشورهای اروپای شرقی که آفتابگردان روغن اصلی آنها را تشکیل میدهد اطلاعات جامعتر و تجربیات عمیق تری موجود است.

اخیراً اطلاعاتی در زمینه ئیدروژنه کردن سلکتیو روغن آفتابگردان بمنظور تهیه شور تنینگ و مارگارین از طرف شعبه مواد چربی تحقیقات مواد غذائی بخارست انتشار یافته که حاوی اطلاعات جالبی در این زمینه است.

محققین این انستیتو نتایج تحقیقات عملی خود را در زمینه هیدروژناسیون سلکتیو روغن آفتابگردان تصفیه شده در کارخانه ای که ئیدروژناتور آن غیر مداوم و مجهز به پمپهای جریان برگشت روغن و ئیدرژن بوده است (Recyclage) بیان داشته و تأثیر حرارت - فشار هیدرژن و کاتالیزور و نیز اثر کاتالیزور نو مصرف شده مخلوط را بر روی سرعت کلی ئیدروژناسیون مورد بررسی دقیق قرار داده اند.

در این مطالعات مسلم شده است که در ئیدرژنه کردن با حرارت زیاد (۲۰۰ - ۱۶۰ °C) و فشار هیدرژن (۱ - ۲) اتمسفر بدون اینکه تغییر مهمی در سلکتیویته روغن داده شود عمل ئیدرژنه شدن تسریع می یابد.

در آزمایشات این انستیتو میزان اسیدلینولیک در روغن هیدرژنه تا ۰.۰٪ کاهش یافته و روغن بطریق سلکتیو هیدرژنه شده و بر میزان اسیدهای چرب جامد آن بوجه محسوسی افزوده نگردیده است.

درباره استفاده از کاتالیزور مصرف شده برای ئیدروژناسیون باین نتیجه رسیده اند که مصرف کاتالیزور کهنه (مصرف شده) با افزودن ۱.۰ ر.٪ نیکل تازه برحسب وزن روغن، موجب ثابت ماندن مختصات فیزیکی و شیمیائی روغن شده است.

در این آزمایشات مقدار ایزومرهای ترانس روغن هیدرژنه ۳۰ - ۴۰٪ و تری گلیسریدهای جامد ۲۸ - ۳۶٪ بدست آمده است.

قسمتهای مهم این تحقیقات و آزمایشات جالب بشرح زیر می باشد.

۱ - مقدمه

اکنون، در کشور رومانی، روغن نباتی جامد و مارگارین منحصراً از روغن آفتابگردان ئیدرژنه تهیه میگردد، مختصات فیزیکی و شیمیائی روغن هیدرژنه که بیان کننده خواص مکانیکی اساسی روغن میباشد و بمقیاس بزرگی روی مقاومت و پلاستیسیته مارگارین اثر دارد، بستگی تام با شرایط عمل هیدروژناسیون روغن دارد.

تجرباتی که شرح آن در زیر از نظر شما میگذرد مربوطست بمطالعه نفوذ عوامل تکنولوژیک (حرارت فشار هیدرژن - غلظت و درجه فعالیت کاتالیزور) روی نحوه هیدروژناسیون روغن آفتابگردان و انتخاب و اجرای بهترین شرایطی که میتواند روغن آفتابگردان هیدرژنه بطریق سلکتیو بما بدهد. البته علاوه بر عوامل فنی مؤثر در ئیدرژناسیون، نوع تأسیسات و طریقه عمل ماشین آلات ئیدروژن - ناسیون نیز در این بحث مورد توجه واقع شده است.

۲ - نحوه عمل و شرایط تجربیات انجام شده

تجرباتی که در این باره بعمل آمده بکمک هیدروژنا توری بوده که از نوع غیر مداوم است و در آن روغن بوسیله پمپی با بازده زیاد در جریان است و ئیدرژن نیز بوسیله یک کمپرسور با جریان برگشت (Recirculation) عمل میکند.

ئیدروژناتور مجهز بشبکه پخش هیدروژن است که در قسمت فوقانی آن نصب شده و تماس یکنواخت روغن و ئیدروژن را تأمین کرده است.

مشخصات روغن آفتابگردان که نخست بطریقه مداوم وسیله سانتریفوژهای نوع « شارپلس » و تصفیه خانه « دسمت » خنثی - شستشو - خشک و بی رنگ شده بشرح زیر بوده است.

اندیس ید ۱۲۷۷۰۰ - ۱۲۴۹۰۸

اندیس اسید ۰.۹۵ ر.٪

درصد اسیدهای چرب :

- اسیدپالمیتیک حدود ۶٪

- اسید استاریک حدود ۴٪

- اسید اولئیک حدود ۳٪

- اسید لینولئیک حدود ۶٪

کاتالیزور مصرفی درئیدروژناسیون ، نیکل ۲۱۹۶٪ با اکتیویته 675°C وئیدرژن مصرفی با

خلوص ۹۹۹۸٪ بوده است .

شرایط عمل تجربی ئیدروژناسیون بشرح زیر بوده است :

- حرارت ۱۶۰ - ۱۸۰ و 200°C

- فشار هیدرژن ۱ - ۱۴ و ۲ اتمسفر

- کاتالیزور مصرفی ۰.۶ - ۰.۸ و ۱.۰٪ نیکل

- فعالیت کاتالیزور - تازه مصرف شده مخلوط

- دوربهم زن هیدروژناتور - در تمام آزمایشات ثابت .

برای کنترل تغییرات روغن که از تغییر شرایط ئیدرژنه کردن ناشی شده مرتباً نمونه برداری بمنظور

تعیین مشخصات زیر بعمل آمده است .

- نقطه ذوب

- ضریب شکست (اندیس رفراکسیون)

- اندیس ید طبق روش هانوس

- اندازه گیری میزان تری گلسیریدهای جامد در 20°C بوسیله دیلاتومتری

- ترکیب اسیدهای چرب بوسیله کروماتوگرافی درفاز گازی

- اندازه گیری ایزومرهای ترانس بوسیله اسپکتروفتومتری مادون قرمز در 36.1 .

۳ - بررسی نتایج بدست آمده

الف - تأثیر حرارت

(۱) - تغییرات اندیس ید روغن آفتابگردان در حرارت‌های ۱۶۰ - ۱۸۰ و 200°C (فشار ئیدرژن

۲ اتمسفر و مقدار کالیزور ۰.۸٪ نیکل) .

در آزمایش شماره ۴۷۷ اندیس ید بیشتری بدست آمده در صورتیکه آزمایش ۴۷۹ برعکس اندیس

ید کمتری داده است .

در آزمایش شماره ۴۷۸ اندیس ید به ۷۹۶۷ رسیده .

بنابراین نتیجه گرفته میشود که بالا رفتن حرارت سرعت کلی نیدروژن را افزایش میدهد (جدول ۱)

جدول ۱ (تأثیر حرارت بر سرعت کلی جامد شدن)

شماره آزمایش	حرارت °C	مدت برحسب دقیقه	اندامس ید حاصله	کاهش اندامس ید نسبت بنمونه اصلی
۴۷۷	۱۶۰	۱۹۰	۸۸٫۶۱	۳۸٫۹۴
۴۷۸	۱۸۰	۱۹۰	۷۹٫۶۷	۴۷٫۸۸
۴۷۹	۲۰۰	۱۹۰	۷۶٫۱۳	۵۱٫۴۲

(۲) - تغییرات میزان اسیدهای چرب (لینولئیک - اولئیک و سیر شده) در زمان ثابت در حرارت‌های ۱۶۰ - ۱۸۰ و ۲۰۰ °C با ۰٫۰۸٪ نیکل و ۲ آتمسفر فشار ئیدرژن.

در آزمایش شماره ۴۷۷ میزان اسید لینولئیک بطور مداوم کاهش یافته به ۱۰۶٫۹٪ رسیده است و در آزمایش شماره ۴۷۸ به ۴۹٫۸٪ و در آزمایش شماره ۴۷۹ به ۱۰۶٫۷٪ رسیده است (جدول ۲)

(جدول ۲ تغییرات میزان اسیدهای چرب در حرارت‌های مختلف)

شماره آزمایش	حرارت °C	مدت برحسب دقیقه	میزان اسید لینولئیک حاصله	میزان اسید اولئیک حاصله	میزان اسید استاریک حاصله
۴۷۷	۱۶۰	۱۹۰	۱۰۶٫۶۹٪	۷۰٫۵۰٪	۱۳٫۷۸٪
۴۷۸	۱۸۰	۱۹۰	۴۹٫۸٪	۸۲٫۴۰٪	
۴۷۹	۲۰۰	۱۹۰	۱۰۶٫۷٪	۸۴٫۴۰٪	۱۳٫۹۳٪

بنابراین افزایش حرارت موجب کاهش سریعتر میزان اسید لینولئیک روغن شده است. مقدار اسید اولئیک در شروع ئیدروژناسیون بطور مداوم اضافه شده تا بحد اکثر رسیده که این ناشی از ئیدروژنه شدن سهمی یا سلکتیو اسید لینولئیک است و سپس مقدار اسید اولئیک کاهش پیدا کرده است. بعبارت دیگر افزایش حرارت ، سرعت تشکیل اسید اولئیک را اضافه کرده است.

در آزمایش ۴۷۷ میزان اسید اولئیک به ۱۰۶٫۷٪ رسیده ولی در آزمایش ۴۷۸ به ۴۹٫۸٪ و در آزمایش ۴۷۹ به ۱۰۶٫۷٪ رسیده است (جدول ۲)

در مورد تغییرات میزان اسیدهای چرب سیر شده این نتیجه بدست آمده که حرارت بطور محسوس در افزایش آن تأثیری ندارد.

میزان اسیدهای چرب سیر شده (اسید استاریک) در شارژ ۴۷۷ به ۱۳٫۷۸٪ و در شارژ ۴۷۹ به ۱۳٫۹۳٪ رسیده است.

(۳) - تأثیر حرارت روی سلکتیوتیه با توجه به تغییرات مختصات فیزیکوشیمیائی روغن هیدروژنه

برای نمونه‌هایی که از نظر میزان سیر نشدگی مشابه و قابل قیاس بوده‌اند، عبارت دیگر سنجش میزان اسیدهای لینولئیک و استاریک و ایزوسرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد این روغن‌ها با هم. در این آزمایشات میتوان تغییرات میزان اسیدهای چرب و ارتباط آنرا بدانند پس بداندیدس ید ملاحظه کرد.

جدول ۳ (تأثیر حرارت روی سلکتیویته)

شماره آزمایش	حرارت °C	میزان اسیدلینولئیک حاصله	میزان اسیدهای چرب اشباع شده	اندیس ید
۴۷۷	۱۶۰	٪۲۶۸	٪۱۶۹۵	۷۴۵۵
۴۷۸	۱۸۰	٪۱۶۵	٪۱۶۸۱	۷۴۶۳
۴۷۹	۲۰۰	٪۰۵۱	٪۱۴۶۹	۷۴۷۰

مشاهده میشود که برای اندیسهای ید مشابه در آزمایش ۴۷۷ با ۱۶۰ میزان اسید لینولئیک به ٪۲۶۸ و در آزمایش ۴۷۸ با ۱۸۰ ید ٪۱۶۵ و در آزمایش با ۲۰۰ به ٪۰۵۱ رسیده است در صورتیکه میزان اسیدهای چرب سیر شده به ترتیب آزمایش ۱۶۹۵٪ و شارژ ۴۷۸ به ۱۶۸۱٪ و شارژ ۴۷۹ به ۱۴۶۹٪ رسیده است (جدول ۳)

روغنهای ئیدرژنه مذکور دارای اندیس ید مشابهی بوده و فقط از جهت میزان اسید لینولئیک و اسیدهای چرب جامد تفاوت‌های کوچکی داشته‌اند معذالک مشاهده میشود که بالا رفتن حرارت، سلکتیو شدن ئیدروژناسیون را آسان کرده است که این جنبه را میتوان با توجه بکاهش میزان اسید لینولئیک و افزایش مختصر اسیدهای سیر شده توجیه کرد.

روغنی که در حرارت بالاتر ئیدرژنه شده بزرگترین رقم کاهش اسید لینولئیک و کمترین رقم افزایش اسیدهای سیر را بدست میدهد.

افزایش حرارت بخصوص در سرعت کلی ئیدروژناسیون اثر دارد و خیلی کمتر در سلکتیویته روغن ئیدرژنه اثر میگذارد.

در شرایط تجربی مذکور در بالا اثر بهم خوردن کافی روغن هنگام ئیدرژنه شدن نیز مشهود است و این نظر با تعبیه سیستم جریان برگشت روغن و کاتالیزور تأمین شده بنحوی که مواد بهترین وجهی با هم در تماس باشند.

حرارت ئیدرژنه کردن همچنین در میزان اسیدهای ایزومر ترانس که بر اثر ایزومریزاسیون اسیدهای چرب سیر نشده بوجود میاید تأثیر دارد.

میزان تری گلیسریدهای جامد نیز که میتواند برای ثبوت سلکتیویته قاضی و حکم باشد تحت تأثیر حرارت قرار میگیرد.

(ع) تغییرات میزان ایزومرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد در حرارت‌های مختلف

شماره آزمایش	حرارت °C	ایزومرهای ترانس	تری گلیسرید های جامد
۴۷۷	۱۶۰	٪۲۹٫۰۷	٪۲۲٫۳
۴۷۸	۱۸۰	٪۳۷٫۷۵	٪۲۸٫۳
۴۷۹	۲۰۰	٪۳۹٫۹۴	٪۳۱٫۷۶

مشاهده میشود که در آزمایش ۴۷۷ مقدار ایزومرهای ترانس به ۲۹٫۰۷٪ و تری گلیسریدهای جامد به ۲۲٫۳٪ و در آزمایش ۴۷۸ مقدار ایزومرهای ترانس به ۳۷٫۷۵٪ و تری گلیسریدهای جامد به ۲۸٫۳٪ و در آزمایش ۴۷۹ مقدار ایزومرهای ترانس به ۳۹٫۹۴٪ و تری گلیسریدهای جامد به ۳۱٫۷۶٪ رسیده است (جدول ع) پس میتوان چنین نتیجه گیری کرد:

- افزایش حرارت، سرعت کلی ئیدروژناسیون را تسریع میکند

- افزایش حرارت باعث بهم خوردن کافی مواد و تماس زیاد آنها با هم اثر کمتر در سلکتیویته

روغن دارد

- افزایش حرارت تشکیل ایزومرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد را تشدید میکند.

ب - فشار هیدروژن

نظیر همان تجربیاتی که در مورد تأثیر حرارت انجام شده بود در باره اثر فشار هیدروژن روی تسریع کلی ئیدروژنه شدن روغن، ترکیب اسیدهای چرب - سلکتیویته - میزان ایزومرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد نیز بعمل آمده است.

(۱) - تغییرات اندیس ید روغن آفتابگردان ئیدروژنه و سنجش آن با زمان ئیدروژنه شدن در شرایطی که فشار ئیدروژن ۱ - ۱٫۴ و ۲ اتمسفر بوده است.

در این آزمایشات مقدار کاتالیزور (۰٫۸٪ نیکل) و حرارت (۱۸۰ °C) ثابت بوده است.

جدول ه (نتیجه ناشی از تغییر فشار ئیدروژن)

شماره آزمایش	زمان ئیدروژنه شدن بر حسب دقیقه	فشار ئیدروژن بر حسب اتمسفر	اندیس ید حاصله	کاهش اندیس ید
۵۹۶	۱۹۰	۱	۹۴٫۴۵	۳۳٫۱۰
۴۷۸	۱۹۰	۲	۷۹٫۶۷	۴۷٫۸۸
۵۹۹	۱۹۰	۱٫۴	۸۹٫۸۶	۳۷٫۱۹

ملاحظه میشود که در آزمایش ۰۹۶ در زمان مساوی و مشخص ئیدروژناسیون با فشار یک آتمسفر اندیس ید بالاتری بدست آمده و این بدینمعنی است که اندیس ید اصلی روغن کمترین کاهش را داشته است در صورتیکه در آزمایش ۴۷۸ که با فشار ۲ آتمسفر عمل شده کمترین اندیس ید بدست آمده که معرف بزرگترین رقم کاهش اندیس ید اصلی در این آزمایشات میباشد.

در آزمایش ۰۹۹ که با فشار ۱٫۴ آتمسفر عمل شده نتیجه بینابین بوده است پس نتیجه گرفته میشود که افزایش فشار هیدروژن در قبال ثابت نگهداشتن سایر پارامترها، موجب تسریع کلی ئیدروژناسیون میشود (جدول ۵)

(۲) - تغییر ترکیبات اسیدهای چرب در فشارهای مختلف هیدروژن در قبال ثابت نگهداشتن سایر پارامترها.

جدول ۶

شماره آزمایش	زمان ئیدرژنه شدن بر حسب دقیقه	فشار ئیدرژن بر حسب آتمسفر	میزان اسیدلینولئیک حاصله	میزان اسیداولئیک حاصله	میزان اسیدهای چرب حاصله
۰۹۶	۱۹۰	۱	٪۲۱٫۵۹	٪۶۸٫۲۹	٪۱۰٫۱۲
۴۷۸	۱۹۰	۲	٪۴٫۹۸	٪۸۲٫۴۰	٪۱۲٫۶۲
۰۹۹	۱۹۰	۱٫۴	٪۱۶٫۰۴	٪۷۳٫۰۹	٪۱۰٫۸۷

با افزایش فشار ئیدرژن، سرعت تبدل اسید لینولئیک افزایش می یابد، بدینطریق که در آزمایش ۰۹۶ میزان اسید لینولئیک به ٪۲۱٫۵۹ و در آزمایش ۰۰۹ به ٪۱۶٫۰۴ و در آزمایش ۴۷۸ به ٪۴٫۹۸ کاهش یافته است (جدول ۶).

بنابراین بین تأثیر فشار هیدروژن و حرارت وجه تشابهی دیده میشود. بالا رفتن فشار ئیدرژن در هیدروژناسیون سهمی یا سلکتیو اسید لینولئیک موجب میشود که در آغاز عمل بر میزان اسید اولئیک افزوده میشود و سپس میزان آن کاهش می یابد.

در آزمایش ۰۹۶ مقدار اسید اولئیک به ٪۶۸٫۲۹ و در ۰۹۹ به ٪۷۳٫۰۹ و در ۴۷۸ به ٪۸۲٫۴۰ رسیده است.

در مورد تأثیر فشار هیدروژن روی میزان روی اسیدهای چرب جامد، ملاحظه میشود که افزایش فشار تأثیر قابل ملاحظه ای روی افزایش تشکیل اسیدهای چرب جامد نداشته است زیرا مقدار اسیدهای چرب جامد در آزمایش ۰۹۶ به ٪۱۰٫۱۲ و در ۰۹۹ به ٪۱۰٫۸۷ و در ۴۷۸ به ٪۱۲٫۶۲ رسیده است. (۳) - تأثیر فشار هیدروژن روی سلکتیویته روغن.

در این آزمایش تغییرات در ترکیب اسیدهای چرب با اندیس ید آنها مقایسه شده است حرارت و مقدار کاتالیزور ثابت بوده است.

جدول ۷

مقدار تری کلیرید های جامد	میزان اسیدهای جامد	میزان اسید لینولئیک	فشار هیدروژن	اندیس بد	شماره آزمایش
۳۰٫۱۷٪	۱۲٫۲۶٪	۳٫۲۴٪	۱	۷۷٫۸۲	۵۹۶
۲۸٫۳۰٪	۱۴٫۹۷٪	۲٫۲۴٪	۲	۷۷٫۳۶	۴۷۸

با توجه به مشابه بودن اندیس بد این دو نمونه ملاحظه میشود که بر اثر تغییر فشار هیدروژن در دو آزمایش اول میزان اسید لینولئیک به ۳٫۲۴ و اسیدهای چرب جامد به ۱۲٫۲۶٪ و در آزمایش دوم به ترتیب به ۲٫۲۴٪ و ۱۴٫۹۷٪ رسیده است و این نتایج بیان کننده آنستکه در شرایط مختلف فشار هیدروژن تغییراتی در میزان اسید لینولئیک و اسیدهای چرب جامد ایجاد میشود اما اثر زیادی بر سلکتیویته روغن هیدروژنه نخواهد داشت (جدول ۷).

اضافه شدن فشار هیدروژن، در حالیکه سایر عوامل ثابت باقی بماند (حرارت 200°C و نیکل ۰٫۸٪) موجب کاهش مقدار ایزومرهای ترانس در روغن هیدروژنه میشود و این واقعیت را از نتایج آزمایشات زیر میتوان استنباط کرد. (جدول ۸).

جدول ۸

مقدار ایزوترانس	مقدار نیکل	حرارت $^{\circ}\text{C}$	فشار هیدروژن بر حسب اتمسفر	شماره آزمایش
۴۷٫۸۱٪	۰٫۰۸٪	۲۰۰	۱	۵۹۵
۴۶٫۰۶٪	۰٫۰۸٪	۲۰۰	۱٫۳	۵۹۸
۴۲٫۴۳٪	۰٫۰۸٪	۲۰۰	۲	۴۷۹

پس نتیجه گیری میشود که فشار هیدروژن در شرایط تجربی مذکور بالا اثرات زیر را در بر دارد.

- افزایش فشار هیدروژن سرعت کلی هیدروژناسیون را افزایش میدهد.
- آثار و تغییرات ناشی از کم و زیاد بودن فشار هیدروژن روی سلکتیو بودن محصول در شرایط تجربیات انجام شده (فشار ۱ تا ۲ اتمسفر) قابل اغماض است.
- افزایش فشار هیدروژن فقط کاهش مختصری در میزان ایزومرهای ترانس و تری کلیریدهای جامد میدهد.

پ - کاتالیزور نیکل

برای تعیین تأثیر کاتالیزور در سرعت کلی ئیدروژناسیون - سلکتیویته - میزان اسیدهای چرب - ایزومرهای ترانس و تری کلیسریدهای جامد، آزمایشاتی بشرح زیر درباره اثرات مقدار کاتالیزور نو و کاتالیزور مستعمل بعمل آمده است.

(۱) - نتایج آزمایشات مربوط به هیدرژنه کردن روغن آفتابگردان با مقادیرهای مختلف کاتالیزور (۰.۶ - ۰.۸ - ۰.۱۰٪ نیکل).

جدول ۹

تأثیر مقدار کاتالیزور در عمل ئیدروژناسیون

شماره آزمایش	شرایط هیدروژناسیون			اندیس ید	اسیدهای ترانس درصد	تری کلیسرید جامد % ۲۰°C	اسیدهای چرب متشکله		
	حرارت °C	فشار ئیدرژن آتمسفر	درصد نیکل				لینولئیک درصد	اولئیک درصد	اشباع درصد
۸۸۳	۱۸۰	۲	۰.۱	۷۱۹۵	۴۱۴۰	۳۱۱۵	۱.۹۵	۸۲.۱۰	۱۵.۹۷
۴۷۸	۱۸۰	۲	۰.۰۸	۷۴۶۳	۴۰۷۳	۲۸۳۰	۱.۶۵	۸۱.۵۴	۱۶.۸۱
۳۶۹	۱۸۰	۲	۰.۰۶	۷۳۷۵	۳۵۹۲	۳۳۹۳	۱.۲۵	۸۰.۹۷	۱۷.۷۸
۱۲۹	۲۰۰	۲	۰.۱	۷۲۵۷	۴۶۴۶	۳۴۰۸	۱.۱۳	۸۲.۵۵	۱۶.۳۲
۹۷۸	۲۰۰	۲	۰.۰۸	۷۴۶۶	۴۴۵۲	۲۷۹۴	۱ -	۸۴.۳۲	۱۴.۶۷
۴۷۹	۲۰۰	۲	۰.۰۸	۷۴۷۰	۴۲۴۳	۳۱۷۵	۰.۵۱	۸۴.۸۰	۱۴.۶۹
۳۷۱	۲۰۰	۲	۰.۰۶	۷۳۵۳	۴۰۱۵	۳۴۱۵	۱.۸۸	۸۴.۹۷	۱۳.۱۵

از این آزمایشات نتیجه گیری میشود که با افزایش مقدار کاتالیزور در شرایط حرارت ۱۸۰ و °C ۲.۰ و فشار یک آتمسفر ئیدرژن، سلکتیویته و میزان تشکیل ایزومرهای ترانس بنحو محسوسی تغییر نکرده است.

در دو آزمایش که از کاتالیزور مصرف شده استفاده گردیده و حرارت و فشار ثابت بوده نست (حرارت °C ۱۸۰ - فشار ئیدرژن ۲ آتمسفر) نتایج بشرح زیر بوده است.

- در آزمایش اول، بمقدار کاتالیزور کهنه (مصرف شده) بعد از جدا و صاف کردن آن مقداری برابر ۰.۱٪ نیکل برحسب وزن روغن که برابر ۱.۲۵٪ مقدار نیکل مصرفی در آغاز کار است کاتالیزور نو مصرف شده است.

- در آزمایش دوم معادل ۱.۰٪ کاتالیزور نو جانشین ۱.۰٪ از کاتالیزور مصرف شده، گردیده است.

باید توجه داشت که در آزمایش اول افزایش مداوم مقدار کاتالیزور مطرح است حال آنکه در آزمایش دوم مقدار نیکل تقریباً ثابت باقی میماند.

در این آزمایشات، اثر استفاده از کاتالیزور مصرف شده با توجه به تغییراتی که در مختصات فیزیکی شیمیایی روغن هیدروژنه میدهد و عبارت دیگر از نقطه نظر سنجش مقدار اسیدهای لینولئیک و استاریک و ایزومرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد در نمونه‌هایی که دارای درجه سیر نبودن مشابه بوده اند بررسی شده است.

(۲) - در آزمایشات زیر نتیجه استفاده از کاتالیزور مصرف شده روی مقدار تری گلیسریدهای جامد و ایزومرهای ترانس نشان داده شده است.

از بررسی منحنی های مصرف تغییرات مقدار ایزومرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد ملاحظه میشود که در هر دو طریقه استفاده از کاتالیزور مصرف شده، مقدار ایزومرهای ترانس و تری گلیسریدهای جامد افزایش یافته است.

همچنین ملاحظه میشود که این افزایش در اولین بار استفاده از کاتالیزورهای مصرفی خیلی شدیدتر بوده و اثر خود را بوجه بارزی نشان میدهد.

این نکته نیز محرز گردیده که میزان تاثیر استفاده از کاتالیزور کهنه روی مقدار اسید لینولئیک و اسیدهای چرب سیر شده در دو طریقه آزمایش مختلف است.

نتیجه اینکه، در عین حال که با اجرای اولین روش (افزایش ۰.۱٪ نیکل « کاتالیزور نو» به کاتالیزور کهنه) مقدار اسید لینولئیک تقریباً ثابت و نزدیک بمقدار اصلی ۰.۷۱۵٪ باقی میماند.

در طریقه دوم (جانشین ساختن ۰.۱٪ کاتالیزور نو بجای کاتالیزور مصرف شده) مقدار اسید لینولئیک از ۰.۷۱۸۸٪ (نتیجه طریقه اول) به ۰.۷۴۵٪ (طریقه دوم) میرسد.

تغییرات در مقدار اسیدهای چرب جامد مشابه با تغییرات در مقدار اسید لینولئیک است و در طریقه دوم افزایش محسوسی در مقدار اسیدهای چرب جامد مشاهده میشود.

با توجه بموارد یاد شده در بالا میتوان نتیجه گیری کرد که سلکتیویته در هیدروژناسیون در آزمایش طریقه اول کمتر تحت تاثیر قرار گرفته است تا در طریقه دوم.

طریقه اول بما اجازه میدهد که روغن هیدروژنه بدون اینکه مختصات فیزیکی شیمیایی آن بعلت تکرار استفاده از کاتالیزور کهنه (مصرف شده) تغییر کند بدست آوریم.

برتریهای طریقه اول را میتوان بشرح زیر رده بندی کرد:

- سلکتیویته روغن هیدروژنه با استفاده از کاتالیزور مصرف شده که مقداری نو طبق طریقه آزمایشی اول به آن افزوده شده باشد کمتر تغییر پیدا میکند.

- مختصات فیزیکی شیمیایی روغنهای هیدروژنه بدون توجه بدفعات استفاده از کاتالیزور قبلا مصرف شده تقریباً ثابت باقی میماند.

- ظرفیت تولید هیدروژناتور بر اثر استفاده از کاتالیزور مصرف شده کاهش پیدا نمیکنند.

پایان

منابع

- REVUE FRANÇAISE DES CORPS GRAS . Mai 1967
- DREW' S CHEMICAL . CO. USA (Evaluation of Vegetable oil using Drew's Catalyst)
- BAILEY. INDU STRIAL OiL AND FAT PRODUCTS